



**Joana Lúcia Marto
dos Santos Lopes**

**Síntese e caracterização de nanopartículas
magnéticas para a remoção de metais nobres em
água**



Universidade de Aveiro Departamento de Química
Ano 2014

**Joana Lúcia Marto
dos Santos Lopes**

**Síntese e caracterização de nanopartículas
magnéticas para a remoção de metais nobres em
água**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química no Ramo de Química Inorgânica e Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Tito Trindade, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Maria Eduarda Pereira, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro da FCT (Fundação para a Ciência e a Tecnologia) através do projeto PTDC/CTM-NAN/120668/2010, via FEDER por intermédio do projeto COMPETE

o júri

presidente

Doutor Artur Manuel Soares da Silva

professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Vitor Brás de Sequeira Amaral

professor catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Doutor Tito da Silva Trindade

professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Eduarda Pereira

professora associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Doutor Tito Trindade pelo seu conhecimento, ajuda e disponibilidade, permitindo a minha evolução enquanto estudante de Química.

À Doutora Eduarda Pereira pela sua simpatia e disponibilidade para a realização dos ensaios de ICP.

À Doutora Violeta Girão pela sua amizade e ajuda essencial na realização das análises de microscopia eletrónica. O seu conhecimento e conselhos foram sem dúvida valiosos para a realização deste trabalho.

À Celeste pela ajuda incansável com os equipamentos de espectroscopia e disponibilidade no esclarecimento das minhas dúvidas.

Aos colegas do NanoLab, em particular à Daniela, à Sónia e à Karine pela simpatia, ajuda e esclarecimento de dúvidas. Agradeço ainda ao Rui e ao Fafe pelos momentos de discussão de ideias tão essenciais quando se faz investigação. Sem dúvida que a sua companhia durante as horas passadas em laboratório tornaram esta passagem mais divertida e enriquecedora. Um obrigado especial à minha ligação covalente Catarina, pela amizade, companheirismo, sinceridade e sarcasmo tão divertido e peculiar.

Às amigas de sempre da Margem Sul, Ana Cláudia, Inês e minha afilhada Catarina por estarem sempre comigo, estando eu longe ou perto. Por me lembrarem o quanto é bom voltar à nossa terra e reencontrar velhos amigos, mas por me ajudarem a compreender que quando a amizade é verdadeira, passe o tempo que passar, existem coisas que nunca mudam.

Aos amigos da FCT que nunca será esquecida, Cláudia, Luísa, Cláudia Martins e Ângelo Parvo por me lembrarem o quanto foram bons os primeiros anos desta vida, que Química Aplicada foi e sempre será o melhor curso que existiu e que deixou imensas saudades, e por me mostrarem que apesar dos diferentes rumos que tomámos, quando estamos juntos é possível regressar aos nossos primeiros anos outra vez.

Aos amigos de Aveiro, Nicole, Joana, Jordão e Diogo que na ausência da família se tornaram o meu apoio. Obrigada pela companhia, pelas gargalhadas e desabafos quando mais precisei, pelas histórias vividas na minha nova cidade e pelas conversas únicas no bloco 10.

Ao Miguel, pela sua cumplicidade, apoio, paciência e amizade.

Por fim, aos mais importantes, os meus pais, pela educação e valores que me transmitiram, por todos os sacrifícios que fizeram para me proporcionar esta oportunidade, pelo amor e apoio incondicional, pela fé que sempre tiveram em mim e por sempre exigirem o máximo, obrigando-me a acreditar que apesar de todos os obstáculos seria capaz, o meu muito obrigado.

palavras-chave

Nanopartículas de óxidos de ferro, nanopartículas de metais nobres, remoção magnética

resumo

As nanopartículas de magnetite são materiais tecnologicamente relevantes devido às suas características magnéticas, podendo ser usadas, por exemplo, na remoção de poluentes de águas por separação magnética. As nanopartículas de metais nobres têm um papel importantíssimo em nanotecnologia devido a propriedades dependentes do tamanho ou morfologia, tornando possível o desenvolvimento de um vasto conjunto de aplicações.

No âmbito deste trabalho, foram sintetizadas nanopartículas de magnetite para posteriormente serem usadas na remoção de nanopartículas coloidais de metais nobres, mais concretamente de paládio, platina, prata e ouro. As nanopartículas magnéticas foram revestidas por uma camada de sílica amorfa funcionalizada à superfície com grupos ditiocarbamato, visto a elevada afinidade deste ligando com metais nobres, procurando tornar este processo mais eficaz.

Demonstrou-se com esta investigação que a utilização de nanopartículas de magnetite funcionalizadas com grupos ditiocarbamato, em processos de separação magnética, é eficaz. Este resultado é de enorme importância no contexto atual da preparação de nanopartículas, dado que permite o reaproveitamento de metais nobres, nomeadamente em ambiente laboratorial e estações de tratamento de águas.

keywords

Iron oxide nanoparticles, noble metal nanoparticles, magnetic removal

abstract

Magnetite nanoparticles are technologically relevant materials due its magnetic characteristics that can be used, for example, in the magnetic removal of water pollutants. Noble metal nanoparticles have an important role in nanotechnology due to their properties size and morphology dependent, making the development of a huge variety of possible applications.

In this work, magnetite nanoparticles were synthesized to be used later in the removal of colloidal nanoparticles of noble metals, in particular palladium, platinum, silver and gold. The magnetic nanoparticles were coated with an amorphous silica layer functionalized with dithiocarbamate groups at the surface, since the high affinity of this ligand with noble metals, thus trying to make this process more effective.

It was demonstrated with this investigation that the use of magnetite nanoparticles functionalized with dithiocarbamate groups is effective in magnetic separation processes. This result is important in the current context of the preparation of nanoparticles, since it allows the reuse of noble metals, for example in laboratories and water treatment plants.

Índice Geral

ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABELAS	IX
ABREVIATURAS E SIGLAS	X
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.1. NANOMATERIAIS: ASPETOS FUNDAMENTAIS	3
1.1.1. ESTRATÉGIAS DE FABRICO	3
1.1.2. CLASSIFICAÇÃO DOS NANOMATERIAIS.....	4
1.1.3. POTENCIALIDADES DOS NANOMATERIAIS	5
1.2. NANOPARTÍCULAS: ASPETOS FUNDAMENTAIS E POTENCIALIDADES	7
1.2.1. MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DAS NANOPARTÍCULAS	9
1.2.2. NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO	10
1.2.2.1. Métodos de síntese de nanopartículas de óxidos de ferro	13
1.2.2.2. Aplicações das nanopartículas de óxidos de ferro.....	15
1.2.3. NANOPARTÍCULAS DE METAIS NOBRES	17
1.2.3.1. Nanopartículas de paládio	19
1.2.3.2. Nanopartículas de platina	21
1.2.3.3. Nanopartículas de prata.....	22
1.2.3.4. Nanopartículas de ouro.....	23
1.2.3.4.1. Métodos de síntese de nanopartículas de ouro	25
1.2.3.4.2. Aplicações das nanopartículas de ouro	28
1.3. ÓXIDOS DE FERRO E O SEU POTENCIAL NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES	32
1.4. CONTEXTO E OBJETIVOS	35
2. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	37
2.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITE FUNCIONALIZADAS – Fe₃O₄@SiO₂/SiDTC	39
2.2. SÍNTESE E CARATERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS COLOIDAIIS DE METAIS NOBRES	45
2.2.1. NANOPARTÍCULAS DE OURO.....	45

2.2.1.1. Redução química com boro-hidreto de sódio	45
2.2.1.2. Redução química com citrato de sódio.....	46
2.2.1.3. Crescimento mediado por sementes	48
2.2.2. NANOPARTÍCULAS DE PRATA	52
2.2.3. NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO.....	54
2.2.4. NANOPARTÍCULAS DE PLATINA	55
2.3. REMOÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS COLOIDAIS DE METAIS NOBRES	57
2.3.1. DEMONSTRAÇÃO DA PROVA DE CONCEITO	58
2.3.1.1. Nanopartículas de ouro – Redução química com citrato de sódio.....	58
2.3.1.2. Nanopartículas de ouro – Monitorização por ICP-OES	64
2.3.1.3. Nanopartículas de metais nobres (Au, Ag, Pd e Pt) – Redução com boro-hidreto de sódio70	
2.3.1.4. Nanopartículas de ouro de maiores dimensões – Crescimento mediado por sementes.....	75
2.3.2. ESTUDO DE DIFERENTES PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NA REMOÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO	79
2.3.2.1. Efeito da quantidade de adsorvente.....	79
2.3.2.2. Efeito do pH	80
2.3.2.3. Efeito da adição de eletrólito.....	83
3. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS DE TRABALHO FUTURO	89
4. EXPERIMENTAL	93
4.1. REAGENTES	95
4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	95
4.2.1. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE SAIS METÁLICOS PRECURSORES	95
4.2.2. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	95
4.2.2.1. Síntese de nanopartículas de magnetite – Fe ₃ O ₄	95
4.2.2.2. Síntese do precursor siloxiditiocarbamato – ligando SiDTC	96
4.2.2.3. Funcionalização superficial das nanopartículas de magnetite – Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC	96
4.2.3. NANOPARTÍCULAS DE METAIS NOBRES	96
4.2.3.1. Redução química por boro-hidreto de sódio	96
4.2.3.2. Redução química por citrato de sódio	97
4.2.3.3. Crescimento mediado por sementes	98
4.2.3.3.1. Nanopartículas de ouro sementes	98
4.2.3.3.2. Nanopartículas de ouro G1	98

4.2.3.3.3. Nanopartículas de ouro G2.....	99
4.2.4. ENSAIOS DE REMOÇÃO POR VIA MAGNÉTICA	99
4.2.4.1. Uso de agitador mecânico	100
4.2.4.1.1. Ensaio Au1-Au3	100
4.2.4.2. Uso do mini rotor	100
4.2.4.2.1. Ensaios Au4-Au5	100
4.2.4.2.2. Ensaios Au6 e Au7; Ag1 e Ag2; Pd1 e Pd2; Pt1 e Pt2.....	101
4.2.4.2.3. Ensaios Au8-Au13	101
4.2.4.2.4. Ensaios Au14-Au19	101
4.2.4.2.5. Ensaios Au20-Au29	101
4.2.4.2.6. Ensaios Au30-Au35	102
4.3. INSTRUMENTAÇÃO E MÉTODOS DE ANÁLISE.....	103
4.3.1. ESPETROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (ATR-FTIR)	103
4.3.2. ESPETROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV/VIS).....	103
4.3.3. MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO (SEM)	103
4.3.4. MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).....	103
4.3.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE PÓS	104
4.3.6. ANÁLISE ELEMENTAR	104
4.3.7. ESPETROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-OES)	104
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
6. ANEXOS.....	113
6.1. CÁLCULOS RELATIVOS À DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS PARTÍCULAS	115
6.2. FICHAS DE XRD	116
6.3. ENSAIO PRELIMINAR COM ADIÇÃO DE DIFERENTES NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	118
6.4. ENSAIO COM DIFERENTES NANOPARTÍCULAS DE METAIS NOBRES.....	120

Índice de figuras

Figura 1 - Representação esquemática das estratégias gerais de fabrico de nanomateriais: <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i>	3
Figura 2 - Classificação dos nanomateriais de acordo com a sua dimensão: a) OD, b) 1D, c) 2D, d) 3D, adaptado de (3).....	4
Figura 3 – Modelo LaMer que descreve os processos de nucleação e crescimento de nanopartículas coloidais a). Diagrama da variação da energia livre para o processo de nucleação b). (9)	8
Figura 4 - Esquema ilustrativo das curvas de magnetização de partículas ferromagnéticas, paramagnéticas e superparamagnéticas, adaptado de (14).....	10
Figura 5 - Esquema da interação da luz com uma nanopartícula metálica, adaptado de (27).....	18
Figura 6 - Esquema representativo da estabilização das nanopartículas de Pd através de diferentes grupos protetores: a) surfatante, b) polímero e c) ligando. (31)	19
Figura 7 - Esquema reacional para a síntese de nanopartículas de Pd através do método de Brust, adaptado de (31).....	20
Figura 8 - Esquema reacional para a formação de nanopartículas de Pd estabilizadas por ligandos TOP, adaptado de (31).....	20
Figura 9 - Influência do tamanho médio das nanopartículas de Au na cor resultante do coloide (da esquerda para a direita: 5 nm, 15 nm, 70 nm e 100 nm). (45).....	23
Figura 10 - Comparação entre os diferentes espectros óticos para nanopartículas de Au de diferentes tamanhos e morfologias. (26).....	24
Figura 11 - Comparação entre os espectros óticos para as duas amostras de nanopartículas de Au, dispersas (à esquerda) e aglomeradas (à direita), adaptado de (47).	24
Figura 12 - Esquema reacional para a síntese de nanopartículas de Au através do método de Brust-Schiffirin adaptado de (13).....	26
Figura 13 - Diferentes etapas deste fenómeno: a) O fármaco é revestido por uma camada de polímero que contém nanopartículas de Au e anticorpos para um processo específico; b) Os plasmões de superfície são excitados pela radiação incidente ao comprimento de onda da banda SPR; c) O fármaco é libertado na zona alvo provocando a destruição das células danificadas, adaptado de (27).....	30
Figura 14 - Imagem SEM da amostra de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ (à esquerda) e respetivo histograma para a distribuição de tamanhos (à direita).....	39
Figura 15 - Formação do composto SiDTC através da inserção do CS ₂ no composto APTES.	40
Figura 16 - Espectro ATR-FTIR do composto SiDTC.	40
Figura 17 - Funcionalização das nanopartículas de Fe ₃ O ₄ a partir da hidrólise alcalina de TEOS na presença do grupo SiDTC, formando nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC.....	41

Figura 18 - Espectros ATR-FTIR das amostras de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ e Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC.	42
Figura 19 - Imagem TEM da amostra de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC.	43
Figura 20 – Curvas de magnetização das nanopartículas de Fe ₃ O ₄ e Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC como função do campo magnético a 300 K, adaptado de (56)	44
Figura 21 – Espectro ótico da amostra de nanopartículas de bor-Au.	45
Figura 22 - Imagem TEM da amostra de nanopartículas de bor-Au (à esquerda) e respetivo histograma para a distribuição de tamanhos (à direita).	46
Figura 23 – Espectro ótico da amostra de nanopartículas de cit-Au.	47
Figura 24 - Imagem STEM da amostra de nanopartículas de cit-Au (à esquerda) e respetivo histograma para a distribuição de tamanhos.	48
Figura 25 - Imagens TEM da amostra de nanopartículas de Au sementes, uma com vista geral e outra mais aproximada (à esquerda) e respetivo histograma para a distribuição de tamanhos (à direita).	49
Figura 26 - Espectro ótico da amostra de nanopartículas de Au sementes.	49
Figura 27 - Espectro ótico da amostra de nanopartículas de Au G1.	50
Figura 28 - Imagens STEM da amostra de nanopartículas de Au G1, uma com uma vista geral e outra aproximada (à esquerda) e respetivo histograma para a distribuição de tamanhos (à direita).	51
Figura 29 - Espectro ótico da amostra de nanopartículas de Au G2.	51
Figura 30 - Imagens STEM da amostra de nanopartículas de Au G2, uma com vista mais geral e outra aproximada (à esquerda) e respetivo histograma para a distribuição de tamanhos (à direita).	52
Figura 31 - Imagem TEM da amostra de nanopartículas de bor-Ag (à esquerda) e respetivo histograma para a distribuição de tamanhos (à direita).	53
Figura 32 - Espectro ótico da amostra de nanopartículas de bor-Ag.	53
Figura 33 - Imagem TEM da amostra de nanopartículas de bor-Pd (à esquerda) e respetivo histograma para a distribuição de tamanhos (à direita).	54
Figura 34 - Espectro ótico da amostra de nanopartículas de bor-Pd.	55
Figura 35 - Imagem TEM da amostra de nanopartículas de bor-Pt (à esquerda) e respetivo histograma para a distribuição de tamanhos (à direita).	55
Figura 36 - Espectro ótico da amostra de nanopartículas de bor-Pt.	56
Figura 37 - Esquema representativo do processo de remoção por via magnética de nanopartículas de metais nobres com o uso de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC.	57
Figura 38 – Espectros óticos do coloide de cit-Au (ensaio Au1) para diferentes tempos de contato.	58

Figura 39 – Espectros óticos do coloide de cit-Au tratado com nanopartículas de Fe_3O_4 (ensaio Au2) para diferentes tempos de contato.	59
Figura 40 – Espectros óticos do coloide de cit-Au tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ (ensaio Au3) para diferentes tempos de contato.....	59
Figura 41 - Imagens SEM, uma com vista geral (à esquerda em cima) e outra mais aproximada (à esquerda em baixo) e imagem de HR-TEM (à direita) da amostra resultante do ensaio Au3 – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{cit-Au}$	60
Figura 42 – Representação esquemática do fenómeno de quimiossorção que ocorre entre o ligando SiDTC e as nanopartículas de Au.....	61
Figura 43 – Espectro EDX da amostra resultante do ensaio Au3 – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{cit-Au}$	62
Figura 44 - Imagem SEM da amostra resultante do ensaio Au2 com nanopartículas de cit-Au e Fe_3O_4	62
Figura 45 – Difratoograma de raios X da amostra de nanopartículas de Fe_3O_4	63
Figura 46 – Difratoograma de raios X da amostra resultante do ensaio Au3 – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{cit-Au}$. Os picos assinalados com * correspondem aos picos já indexados para as nanopartículas de Fe_3O_4	63
Figura 47 – Espectros óticos do coloide de Au sementes (ensaio Au4) para diferentes tempos de contato.	65
Figura 48 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ (ensaio Au5) para diferentes tempos de contato.....	66
Figura 49 – Fotografia das amostras coloidais resultantes dos ensaios Au4 (A) e Au5 (B) ao fim de 3 horas (t_5).	66
Figura 50 – Imagens SEM, uma com vista geral (à esquerda) e outra aproximada (à direita), da amostra resultante do ensaio Au5 – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{Au}$ sementes.	67
Figura 51 – Espectro EDX da amostra resultante do ensaio Au5 – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{Au}$ sementes.	67
Figura 52 – Espectros óticos do coloide de bor-Au tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ (ensaio Au7) para diferentes tempos de contato.....	71
Figura 53 – Espectros óticos do coloide de bor-Ag tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ (ensaio Ag2) para diferentes tempos de contato.....	71
Figura 54 – Espectros óticos do coloide de bor-Pd tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ (ensaio Pd2) para diferentes tempos de contato.	71
Figura 55 – Espectros óticos do coloide de bor-Pt tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ (ensaio Pt2) para diferentes tempos de contato.	72

Figura 56 - Imagens TEM, uma com vista geral (em cima à esquerda) e outra aproximada (em cima à direita), e espectro EDX da amostra resultante do ensaio Au7 –Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC/bor-Au.....	73
Figura 57 - Imagens TEM, uma com vista geral (em cima à esquerda) e outra aproximada (em cima à direita), e espectro EDX da amostra resultante do ensaio Ag2 – Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC/bor-Ag.....	73
Figura 58 - Imagens TEM, uma com vista geral (em cima à esquerda) e outra aproximada (em cima à direita), e espectro EDX da amostra resultante do ensaio Pd2 – Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC/bor-Pd. As setas indicam as nanopartículas de bor-Pd.....	74
Figura 59 - Imagens TEM, uma com vista geral (em cima à esquerda) e outra aproximada (em cima à direita), e espectro EDX da amostra resultante do ensaio Pt2 – Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC/bor-Pt.....	74
Figura 60 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC (ensaio Au9) para diferentes tempos de contato.	76
Figura 61 – Espectros óticos do coloide de Au G1 tratado com nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC (ensaio Au11) para diferentes tempos de contato.	76
Figura 62 – Espectros óticos do coloide de Au G2 tratado com nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC (ensaio Au13) para diferentes tempos de contato.	76
Figura 63 – Imagens SEM, uma com vista geral (à esquerda) e outra aproximada (à direita), da amostra resultante do ensaio Au11 – Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC/Au G1.....	77
Figura 64 – Imagens SEM, duas com vista geral (à esquerda) e outra aproximada (à direita em cima), e espectro EDX (à direita em baixo) da amostra resultante do ensaio Au13 – Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC/Au G2.....	77
Figura 65 – Mapeamento por EDX dos três elementos químicos, ouro, ferro e silício, que se encontram presentes na amostra resultante do ensaio Au11 – Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC/Au G1.	78
Figura 66 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com diferentes quantidades de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC (0.25 mg, 1 mg e 2 mg) para diferentes tempos de contato.	80
Figura 67 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC, a pH 2 (ensaio Au21) para diferentes tempos de contato.....	81
Figura 68 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC, a pH 4 (ensaio Au23) para diferentes tempos de contato.....	81
Figura 69 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC, a pH 6 (ensaio Au25) para diferentes tempos de contato.....	82
Figura 70 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC, a pH 8 (ensaio Au27) para diferentes tempos de contato.....	82
Figura 71 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC, a pH 10 (ensaio Au29) para diferentes tempos de contato.....	82

Figura 72 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com 125 µL de NaCl 2 M (ensaio Au30 e Au31) para diferentes tempos de contato.	84
Figura 73 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com 250 µL de NaCl 2 M (ensaio Au32 e Au33) para diferentes tempos de contato.	84
Figura 74 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com 500 µL de NaCl 2 M (ensaio Au34 e Au35) para diferentes tempos de contato.	84
Figura 75 – Fotografia A: ensaios controlo Au30, Au32 e Au 34 (da esquerda para a direita); Fotografia B: respetivos sobrenadantes após a separação magnética, Au31, Au33 e Au35 (da esquerda para a direita).....	85
Figura 76 – Imagens SEM, duas com vista geral (à esquerda) e outra aproximada (à direita em cima) e espectro EDX (à direita em baixo) da amostra resultante do ensaio Au33 – Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC/Au sementes.	86
Figura 77 – Agitadores usados nos ensaios de remoção magnética: agitador mecânico (à esquerda) e mini rotor (à direita).	100
Figura 78 – Espectro EDX da amostra resultante do ensaio com nanopartículas de Au sementes e Fe ₃ O ₄	118
Figura 79 – Imagem SEM da amostra resultante do ensaio com nanopartículas de Au sementes e Fe ₃ O ₄	118
Figura 80 – Espectro EDX da amostra resultante do ensaio com nanopartículas de Au sementes e Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	119
Figura 81 – Imagem SEM da amostra resultante do ensaio com nanopartículas de Au sementes e Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	119
Figura 82 – Espectro EDX da amostra de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC/bor-Au.	120
Figura 83 – Imagem SEM da amostra de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC/bor-Au.	120
Figura 84 – Espectro EDX da amostra de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC/bor-Ag.	121
Figura 85 – Imagem SEM da amostra de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC/bor-Ag.	121
Figura 86 – Espectro EDX da amostra de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC/bor-Pd.	122
Figura 87 – Imagem SEM da amostra de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC/bor-Pd.	122
Figura 88 – Espectro EDX da amostra de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC/bor-Pt.	123
Figura 89 – Imagem SEM da amostra de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC/bor-Pt.	123

Índice de tabelas

Tabela 1 - Resultados de AE para as amostras de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ e de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiDTC.	42
Tabela 2 - Resultados obtidos por ICP-OES para a concentração de ouro (mg/mL) relativa às amostras resultantes dos ensaios Au4 e Au5.....	68
Tabela 3 - Cálculo da concentração de ouro (mol NPs/L) para os ensaios Au4 e Au5 para os vários tempos através de cálculos teóricos. (43).....	69
Tabela 4 – Comparação entre os valores determinados para a concentração de ouro a partir do valor máximo de absorvância da banda SPR (C1) e os obtidos por ICP-OES (C2) para os ensaios Au4 e Au5.....	69
Tabela 5 - Tabela resumo dos vários ensaios de remoção magnética realizados em função dos diferentes parâmetros experimentais.	102
Tabela 6 – Tabela relativa à distribuição de tamanhos das nanopartículas sintetizadas.	115

Abreviaturas e siglas

Lista de Abreviaturas

AE – Análise Elementar

APTES – (3-aminopropil)trietoxissilano

ATR – Refletância Total Atenuada (do inglês *Attenuated Total Reflectance*)

EDX – Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (do inglês *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)

FTIR – Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês *Fourier Transform Infrared*)

HOMO – Orbital Molecular Ocupada de Maior Energia (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*)

HR-TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (do inglês *High Resolution Transmission Electron Microscopy*)

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

LUMO – Orbital Molecular Desocupada de Menor Energia (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

NIR – Infravermelho Próximo (do inglês *Near Infrared*)

NPs - Nanopartículas

SEM – Microscopia Eletrônica de Varrimento (do inglês *Scanning Electron Microscopy*)

SERS – Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície (do inglês *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*)

SiDTC – Ligando Ditiocarbamato

SPR – Ressonância do Plasmão de Superfície (do inglês *Surface Plasmon Resonance*)

STEM – Microscopia Eletrônica de Varrimento em Modo de Transmissão (do inglês *Scanning Transmission Electron Microscopy*)

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês *Transmission Electron Microscopy*)

TEOS – Tetraetilortosilano

UV/Vis – Ultravioleta Visível

XRD – Difração Raios-X de Pó (do inglês *X-ray Powder Diffraction*)

Lista de Símbolos

C – Constante de Curie

D – Diâmetro das nanopartículas calculado pelo Image J

M_R – Magnetização residual

M_S – Magnetização de saturação

N – Número total de átomos de ouro por nanopartícula

N_A – Número de Avogadro

N_{total} – Número total de átomos de ouro

r^* - Raio crítico

S – Sobressaturação

T – Temperatura

ΔG – Variação da energia livre total

ΔG_v – Variação da energia livre do sólido por unidade de volume

ϵ – Coeficiente de extinção molar

γ – Energia livre de superfície por unidade de área

χ – Suscetibilidade magnética

1. Revisão Bibliográfica

1.1. Nanomateriais: aspetos fundamentais

Os nanomateriais são definidos como materiais com pelo menos uma dimensão tipicamente entre 1-100 nm sendo considerados como a ponte entre materiais atômicos e materiais macrocristalinos, apresentando uma variedade de propriedades químicas, físicas e eletrônicas distintas dos materiais convencionais. Estas propriedades distintas devem-se a efeitos de tamanho e de superfície que se tornam evidentes à dimensão nanométrica. (1) Estes materiais possuem uma maior razão área superficial por volume e uma energia superficial superior, ao contrário do que se verifica nos materiais macrocristalinos. Existem inúmeros exemplos de estruturas de dimensões submicrométricas de origem natural cujas dimensões são comparáveis às dimensões de materiais fabricados pelo homem. Por exemplo, alguns sistemas biológicos apresentam uma organização sistemática de estruturas e processos à escala nanométrica.

1.1.1. Estratégias de fabrico

Existem duas estratégias gerais de fabrico de nanomateriais: *top-down* e *bottom-up*. Abordagens *top-down* são definidas como aquelas em que as nanopartículas são geradas a partir dos materiais na forma macrocristalina usando geralmente métodos físicos, como fotolitografia e técnicas mecânicas. Por outro lado, estratégias *bottom-up* envolvem componentes moleculares como materiais de partida para formar componentes mais complexos, normalmente a partir de reações químicas e processos de nucleação e crescimento. (2)

Na figura 1 encontram-se esquematizadas as duas abordagens gerais de síntese de nanopartículas.

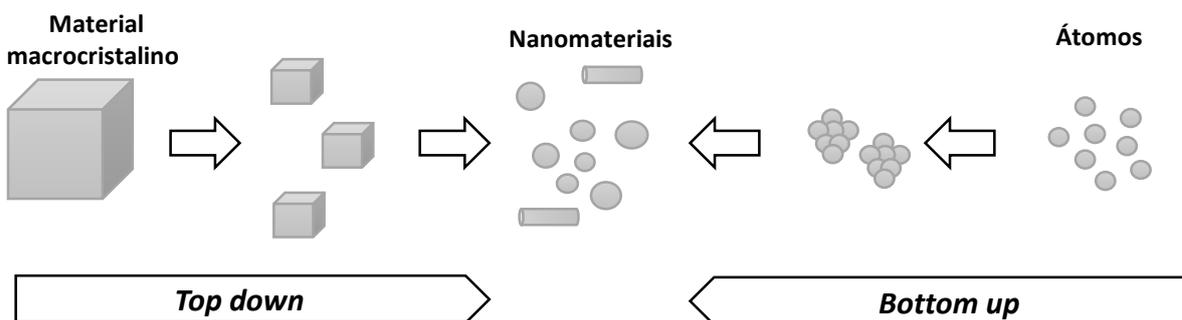


Figura 1 - Representação esquemática das estratégias gerais de fabrico de nanomateriais: *top-down* e *bottom-up*.

1.1.2. Classificação dos nanomateriais

De acordo com Siegel, é possível classificar os nanomateriais de acordo com a sua dimensão estrutural, isto é, a dimensão zero (0D) como as nanopartículas e os *clusters*, em que todas as suas dimensões se encontram à escala nano; a uma dimensão (1D) como os nanofios, nanotubos e nanobastonetes em que duas dimensões se encontram à escala nanométrica; a duas dimensões (2D) como as nanopelículas em que apenas uma dimensão se encontra à escala nanométrica; ou ainda a três dimensões (3D) como os materiais no estado macrocristalino, não se encontrando confinados à escala nano em nenhuma das suas dimensões (figura 2). (3)

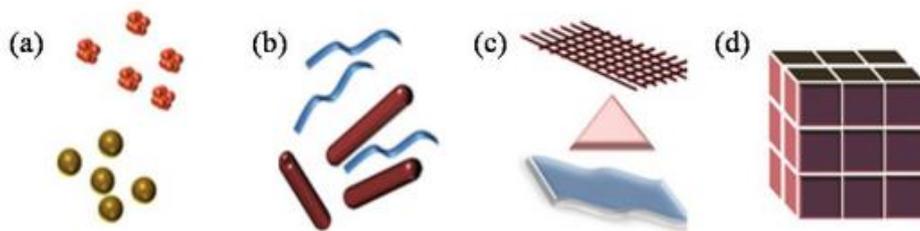


Figura 2 - Classificação dos nanomateriais de acordo com a sua dimensão: a) 0D, b) 1D, c) 2D, d) 3D, adaptado de (3).

Considerando a sua composição química, identificam-se 4 grandes grupos: materiais baseados em carbono, baseados em metais, dendrímeros e compósitos. (4)

i. Materiais baseados em carbono

Estes materiais são compostos essencialmente pelo elemento carbono, tomando a forma de esferas ocas, elipses, folhas ou tubos. Os materiais esféricos e elípticos denominam-se fulerenos e os cilíndricos são nanotubos. Este tipo de materiais possui um grande potencial para diversas aplicações incluindo filmes e revestimentos e ainda o fabrico de materiais mais leves, mas bastante fortes. (4)

Em 1985, foram descobertas novas estruturas de carbono molecular compostas por 60 átomos, sendo denominadas de fulerenos. Em 1991, nanotubos de carbono foram sintetizados tendo sido descoberto que estes eram 100 vezes mais fortes que aço. (5) Estes possuem propriedades térmicas, mecânicas, fotoquímicas e elétricas bastante apelativas, sendo bastante úteis industrialmente. São materiais muito robustos mas por outro lado bastante flexíveis, sendo apontados como os mais fortes de todas as fibras sintéticas. (2)

ii. Materiais baseados em metais

Este grupo inclui metais e suas ligas, pontos quânticos e óxidos metálicos. Os pontos quânticos são nanopartículas de semicondutores compostos por centenas de átomos, sendo que manipulando o seu tamanho é possível variar a sua estrutura eletrônica e conseqüentemente as suas propriedades óticas. Nos óxidos metálicos incluem-se, por exemplo, diferentes tipos de nanopartículas magnéticas, que exibem propriedades a nível magnético bastante úteis e interessantes. As nanopartículas metálicas na forma coloidal também exibem propriedades óticas únicas dependentes do seu tamanho e forma. (1,6)

iii. Dendrímeros

Estes nanomateriais são polímeros à escala nanométrica construídos a partir de unidades ramificadas. A sua superfície possui inúmeros finais de cadeia que podem ser funcionalizados por determinados grupos com reatividades químicas distintas. Esta propriedade revelou-se muito útil para catálise. As cavidades interiores permitem ainda que outras moléculas possam ser transportadas no seu interior. (4)

iv. Compósitos

Os compósitos são nanoestruturas nas quais pelo menos um dos seus componentes se encontra à escala nanométrica. Os componentes que formam o compósito são distintos e quando combinados não perdem a sua identidade química, fazendo assim com que as diferentes propriedades exibidas por cada componente isolado sejam combinadas e por isso melhoradas. Nestes materiais podem ainda surgir novas propriedades. (4)

1.1.3. Potencialidades dos nanomateriais

Uma das questões mais importantes acerca destes materiais relaciona-se com a sua relevância. Porque é que estes materiais são tão importantes?

Como já referido, estes materiais possuem uma área superficial por volume mais elevada quando comparando com os materiais convencionais, tendo gerado cada vez mais interesse ao longo dos últimos anos. Devido às suas propriedades únicas possuem características bastante interessantes como a sua elasticidade, magnetismo, reatividade química ou condutividade, criando a possibilidade de desenvolvimento de diversas aplicações, cujo número continua a crescer. Estima-se assim que centenas de produtos baseados em nanotecnologias e desenvolvidos a partir de nanomateriais serão colocados no mercado nos próximos anos. (5)

Em particular, as nanopartículas têm um papel fundamental, possuindo diversas aplicações, sendo algumas das mais relevantes no campo da biomedicina, neste caso, tornando-se essencial que sejam biocompatíveis e ainda que possuam um impacto reduzido no ambiente. (7,8) Ainda assim, apesar destes materiais possuírem inúmeras vantagens fazendo com que cada vez sejam mais estudados e utilizados, também levantam várias questões a nível ambiental e toxicológico, sendo essencial a investigação dos riscos associados à sua utilização e o desenvolvimento de métodos de síntese inovadores, gerando novos materiais, com novas e melhores propriedades. (5)

1.2. Nanopartículas: aspectos fundamentais e potencialidades

Como já foi referido, existem vários tipos de nanomateriais sendo que as nanopartículas têm um especial relevo devido ao seu enorme potencial. No contexto deste trabalho serão usadas nanopartículas coloidais de óxidos de ferro e de metais nobres, pelo que lhes será dada uma maior importância nos capítulos seguintes.

A síntese de nanopartículas coloidais ocorre em solução através de reações químicas formando núcleos estáveis com o conseqüente crescimento das partículas formadas. Nestas sínteses as várias variáveis experimentais, como concentração de reagentes, temperatura, pH, propriedades do solvente, adição de sementes de nucleação, podem ser ajustadas influenciando os processos de nucleação e crescimento que determinam o tamanho e morfologia das partículas. O processo de nucleação em solução homogénea resulta na formação de um núcleo de tamanho crítico. A variação da energia livre deste processo possui duas contribuições: uma contribuição positiva devido à formação de uma nova superfície (energia de superfície) e uma contribuição negativa devido à variação do potencial químico, que se encontra relacionada com a formação de uma fase sólida no meio líquido (energia de volume). A variação da energia livre pode ser traduzida pela equação 1. (1,9)

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (eq. 1)$$

Sendo γ a energia livre de superfície por unidade de área e ΔG_v a variação de energia livre do sólido por unidade de volume, desde que a solução se encontre em condições de sobresaturação, traduzida pela equação 2.

$$\Delta G_v = -RT \ln \frac{S}{V_m} \quad (eq. 2)$$

A variação da energia livre total ΔG atinge um máximo, ΔG^* , para um determinado valor de raio crítico, r^* . Para valores superiores a r^* , o crescimento das partículas é acompanhado por uma diminuição de ΔG , sendo este um processo espontâneo. Por outro lado, quando o núcleo formado tem um raio menor que r^* , o seu crescimento implica um aumento de ΔG , processo este não favorável e cujos núcleos têm tendência a dissolver-se. O valor para o raio crítico r^* pode ser calculado através da equação 3. (1)

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (eq. 3)$$

No processo de nucleação, a sobressaturação S deverá ser suficientemente elevada de forma que r^* seja menor do que o tamanho dos núcleos primários formados. Uma vez que os núcleos primários são muito pequenos, existe a possibilidade de ultrapassar a barreira de Gibbs, o que fará com que apenas alguns núcleos sobrevivam para o seu crescimento posterior. Enquanto a termodinâmica de nucleação determina o número de partículas formadas e o seu tamanho médio, a cinética de crescimento influencia a velocidade de consumo dos núcleos existentes e as condições de sobressaturação. Os mecanismos de precipitação de nanopartículas coloidais com uma distribuição estreita de tamanho datam dos anos 40, sendo que LaMer introduziu o conceito de nucleação instantânea, isto é, processo no qual se forma um número elevado de núcleos primários num tempo curto, crescendo seguidamente sem que ocorra de novo o processo de nucleação. (1) O modelo de nucleação clássico com a variação da energia livre ΔG e o modelo de LaMer que descreve os processos de nucleação e crescimento de nanopartículas coloidais encontram-se representados na figura 3. (9)

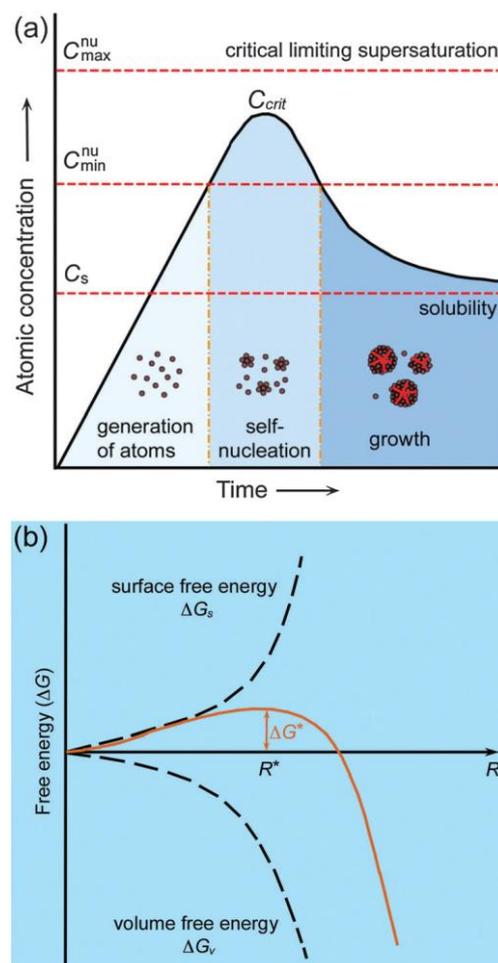


Figura 3 – Modelo LaMer que descreve os processos de nucleação e crescimento de nanopartículas coloidais a). Diagrama da variação da energia livre para o processo de nucleação b). (9)

1.2.1. Modificação superficial das nanopartículas

Para que as nanopartículas sejam funcionais e adequadas a um determinado fim, pode tornar-se necessário revesti-las com determinados grupos químicos de forma a melhorar o seu potencial para as diversas aplicações.

i. Ligandos hidrofílicos

Muitas vezes, as nanopartículas sintetizadas poderão possuir propriedades hidrofóbicas, sendo uma desvantagem no caso da sua utilização em sistemas aquosos. A transferência das nanopartículas hidrofóbicas para soluções aquosas pode ser feita através da modificação da superfície com ligandos hidrofílicos. Os coloides de ouro estabilizados por iões citrato são estáveis durante longos períodos de tempo, no entanto, são bastante sensíveis a possíveis alterações do meio, havendo a possibilidade de formação de agregados de uma forma irreversível. Assim, os grupos citrato podem ser substituídos por ligandos que confirmam uma estabilidade adicional, como por exemplo, ácidos mercaptocarboxílicos. (1)

O revestimento com sílica amorfa é um dos mais usados, podendo ser utilizado em diversas nanopartículas. O crescimento de camadas amorfas de sílica à superfície das nanopartículas é uma estratégia para lhes conferir características hidrofílicas, devendo-se o seu carácter hidrofílico à presença de grupos silanol à superfície. (10) Este processo ocorre através da hidrólise em meio básico de um alcóxido de silício, como é o caso do tetraetilortosilano (TEOS), de acordo com o método de Stöber. (1) Este tipo de revestimento é um dos mais apropriados devido à sua biocompatibilidade, estabilidade térmica e mecânica e ainda à possibilidade de funcionalização seguinte. (11) Diferentes camadas de sílica com diferentes espessuras possuem funções específicas distintas, sendo que o controlo deste fator é relevante consoante a aplicação em vista. O grau de espessura pode ser ajustado adequando a quantidade de nanopartículas e de alcóxido de silício. (12)

ii. Ligandos do tipo tiol e tiolatos

Estes ligandos têm uma elevada afinidade para metais nobres como ouro e prata. No revestimento destas nanopartículas metálicas a funcionalização pode ocorrer usando o mercaptopropiltrimetoxissilano, que se coordena à superfície do metal através do grupo tiol (grupo –S-H). (1) Vários grupos tiolatos funcionais podem ser incorporados em nanopartículas de ouro através de reações de substituição, reações essas que são dependentes de cadeias laterais e do efeito estérico. (13)

iii. Polímeros

A modificação superficial com macromoléculas orgânicas introduz toda uma nova variedade de propriedades em partículas compósitas. Este é um método bastante interessante, uma vez que para além das propriedades das nanopartículas inorgânicas, é explorado o efeito da sua combinação com uma matriz polimérica e a criação de novas propriedades sinérgicas daí resultantes. A encapsulação de diversas nanopartículas pode ser testada com polímeros como o poli(estireno), o poli(acrilato de butilo) e ainda copolímeros de poli(estireno) e poli(metacrilato de metilo). (1)

1.2.2. Nanopartículas de óxidos de ferro

As nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro investigadas neste trabalho são constituídas por um centro magnético, um revestimento superficial e um revestimento exterior funcionalizado. O comportamento magnético destas nanopartículas permite a sua separação na presença de um campo magnético exterior. Na figura 4 encontra-se um esquema que ilustra os vários tipos de comportamento magnético que estas partículas podem exibir.

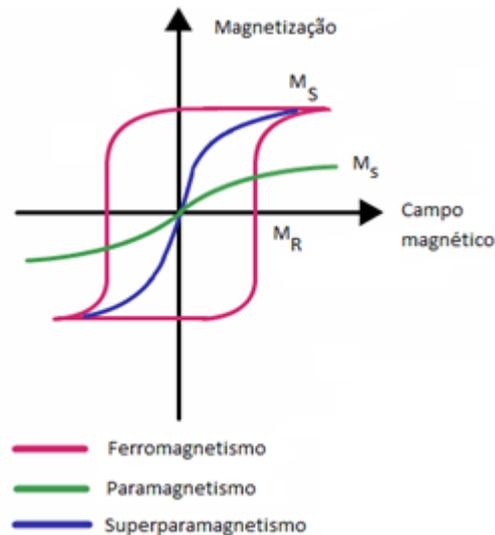


Figura 4 - Esquema ilustrativo das curvas de magnetização de partículas ferromagnéticas, paramagnéticas e superparamagnéticas, adaptado de (14).

Assim, o comportamento dos materiais magnéticos pode ser classificado de acordo com a sua suscetibilidade magnética, χ que mede a resposta da magnetização induzida no material através da

aplicação de um campo magnético. (15) Descrevem-se seguidamente os aspetos fundamentais característicos de materiais com diferentes comportamentos magnéticos.

i. Diamagnetismo

Os materiais diamagnéticos não possuem dipolos magnéticos na ausência de um campo magnético externo, mas com a sua aplicação apresentam χ negativas e relativamente reduzidas (-10^{-3} a -10^{-6}), como é o caso da maioria dos polímeros orgânicos e da água. Nestes materiais a magnetização ocorre na direção oposta à do campo aplicado, resultando numa força repulsiva fraca. (1,15)

ii. Paramagnetismo

Nos materiais paramagnéticos, os momentos magnéticos não interagem fortemente uns com os outros, encontrando-se orientados aleatoriamente na ausência de um campo magnético. Na presença de um campo magnético aplicado têm tendência a alinhar-se com o mesmo, resultando numa χ ligeiramente positiva ($\sim 10^{-6}$) como consequência da fraca interação entre os dipolos. A dependência da temperatura (T) para muitos destes materiais segue a lei de Curie dada pela equação 4.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (eq. 4)$$

Onde C representa a constante de Curie, dependente das propriedades do material. (1)

Entre alguns destes materiais encontram-se os metais alcalinos, alcalino terrosos e alguns de transição. (1)

iii. Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos encontram-se divididos em áreas conhecidas como domínios magnéticos. Na ausência de um campo magnético externo, os momentos magnéticos destes domínios encontram-se alinhados aleatoriamente, exibindo espontaneamente um momento magnético permanente. No entanto, na presença de um campo magnético aplicado, os dipolos magnéticos alinham-se num único momento magnético resultante com uma χ elevada (até 10^6). A curva de magnetização encontra-se sempre desfasada do campo magnético aplicado, o que origina um ciclo de histerese devido à presença de domínios magnéticos nestes materiais. Exemplos destes materiais incluem metais de transição como ferro, cobalto e níquel, tal como as suas ligas. (1,15,16)

iv. Ferrimagnetismo

Nestes materiais existem sempre dipolos magnéticos mais fracos alinhados antiparalelamente com os dipolos magnéticos mais fortes, ainda que na ausência de um campo magnético externo, mantendo

uma magnetização total. Os materiais ferrimagnéticos, à semelhança dos ferromagnéticos, também possuem uma elevada χ . Alguns exemplos destes materiais são os óxidos de ferro como a magnetite (Fe_3O_4), maguemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e ainda algumas ferrites MFe_2O_3 , em que $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$. (1)

v. Superparamagnetismo

Partículas superparamagnéticas apresentam magnetização apenas na presença de um campo magnético externo, não possuindo memória de magnetização. Este fenómeno é bastante vantajoso, uma vez que estes materiais, quando em estado coloidal, não agregam irreversivelmente após a aplicação de um campo magnético externo. (17) Este efeito é muito observado em materiais à escala nanométrica, encontrando-se esta propriedade diretamente relacionada com o tamanho das partículas. Materiais que exibam um comportamento ferromagnético ou ferrimagnético, quando de dimensão nanométrica inferior a um determinado valor crítico, tornam-se superparamagnéticos. (18) Com a diminuição do tamanho de partícula, a formação de domínios torna-se energeticamente desfavorável e o domínio magnético pode coincidir com a nanopartícula magnética. (1) O tamanho crítico é característico de cada material, sendo que a diminuição de tamanho permite a redução da energia de anisotropia que é responsável por manter os momentos magnéticos ao longo de certas direções, tornando-a comparável à energia térmica. As flutuações térmicas tornam aleatórios os momentos magnéticos, a menos que um campo magnético exterior seja aplicado, adquirindo assim o material um comportamento superparamagnético. (1,16,19) Em particular as nanopartículas de Fe_3O_4 , geralmente de tamanho inferior a 15 nm, possuem um comportamento superparamagnético. (15)

Assim, partículas paramagnéticas possuem uma magnetização de saturação (M_S) bastante inferior às partículas ferromagnéticas que apresentam um momento magnético permanente, ou seja, ainda na ausência de um campo aplicado exibem uma magnetização residual (M_R). Por outro lado, partículas superparamagnéticas têm uma M_S elevada, mas na ausência de campo magnético não possuem memória magnética.

Algumas nanopartículas de óxidos de ferro possuem aplicações bastante relevantes devido à biocompatibilidade do ferro, como é o caso da Fe_3O_4 e da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sendo considerados como materiais magnéticos não tóxicos. As partículas cujo núcleo é constituído por elementos como cobalto ou níquel oferecem características magnéticas interessantes, no entanto, estes materiais possuem uma maior toxicidade. (16) O grau de estabilidade coloidal depende das moléculas estabilizadoras e da polaridade do solvente usado, sendo que, de forma a assegurar a estabilidade e prevenir a aglomeração poderá ser necessário um revestimento superficial. (2,16) De seguida são apresentados alguns exemplos de métodos de síntese para estas nanopartículas.

1.2.2.1. Métodos de síntese de nanopartículas de óxidos de ferro

Durante os últimos anos tem crescido o número de publicações que descrevem métodos sintéticos eficientes de nanopartículas de óxidos de ferro monodispersas, de elevada estabilidade e forma controlada. (20) Na síntese de nanopartículas para aplicações específicas, a uniformidade a nível de tamanho e morfologia, a reprodutibilidade do método de síntese e o controlo das várias variáveis experimentais são fatores determinantes. Idealmente, todos estes parâmetros deveriam ser controlados, no entanto, experimentalmente não é possível obter uma amostra de partículas totalmente monodispersa. As técnicas de síntese química revelam um grande potencial na produção de nanopartículas de elevada qualidade para futuras aplicações, devido à homogeneidade que se verifica a nível molecular, ao controlo mais preciso do tamanho e distribuição das partículas, da sua morfologia e da manipulação dos parâmetros que controlam os processos de nucleação e crescimento. (15,19) Existem várias vias de síntese química de coloides de óxidos de ferro, sendo algumas descritas de seguida.

i. Precipitação

Esta é uma das técnicas mais antigas, fáceis e convenientes de síntese de nanopartículas de óxidos de ferro. (1,18–20) Várias nanopartículas magnéticas podem ser sintetizadas através de reações de precipitação em água usando sais de ferro, no entanto podem ser geradas partículas com uma morfologia irregular. Agentes quelantes com múltiplos locais disponíveis para ligação podem ser usados, controlando o tamanho das partículas formadas e gerando nanopartículas com um grau cristalino bastante definido, ainda que a morfologia não seja totalmente controlada. O tamanho e morfologia das partículas podem também ser adaptados através do controlo de parâmetros sintéticos como o pH, concentração de catiões metálicos e o tipo de agente de precipitação. A concentração das espécies de metal presentes na mistura reacional inicial influencia o tamanho das partículas que se formam. No caso de a concentração ser baixa o crescimento é limitado, no entanto, são geradas partículas de tamanho mais uniforme. À medida que a concentração das espécies metálicas aumenta, o crescimento das partículas aumenta com a consequente perda de uniformidade do seu tamanho. (19)

A primeira síntese controlada usando esta técnica foi efetuada por Massart. Nanopartículas de Fe_3O_4 foram precipitadas a partir de sais de cloreto de ferro, FeCl_3 e FeCl_2 , ao pH de 8.2, sendo obtidas com uma forma aproximadamente esférica e com 10 nm de diâmetro, no entanto com uma distribuição de tamanho bastante alargada. Mais tarde, este tipo de síntese foi aplicado também para a formação de ferrites (MFe_2O_4) de diversos metais, Co, Mn, (Mn,Zn) e (Ni,Zn).

ii. Reações hidrotérmicas

Este tipo de reações ocorre em meio aquoso usando autoclaves ou reatores de alta pressão, podendo atingir valores superiores a 2000 psi (1psi = 0.068948 bar), sendo que a estas condições a água acelera a cinética das reações de hidrólise. O tamanho e morfologia são controlados através do controle do tempo e temperatura. Por exemplo, nanopartículas de hexaferrite de bário têm sido sintetizadas hidrotermicamente sob condições supercríticas usando um sistema de fluxo de calor rápido. Este método permite a formação de partículas em tempos curtos (30 minutos). (2,19)

iii. Micelas

Moléculas surfatantes em solução formam espontaneamente agregados esféricos denominados micelas ou microemulsões. A diferença entre estes dois tipos de agregados relaciona-se com o seu tamanho, as micelas têm um tamanho entre 1 e 10 nm de diâmetro enquanto as microemulsões têm entre 10 a 100 nm. (19) As micelas podem atuar como nanoreatores promovendo um ambiente confinado, sendo controlados os processos de nucleação e crescimento. (19,21) Uma das suas principais vantagens relaciona-se com a variedade de nanopartículas que podem ser obtidas através deste método, variando o tipo e concentração de surfatante e as condições da reação. (18)

O primeiro e mais caracterizado sistema de surfatante é o dioctilsulfonossucinato de sódio que foi usado na síntese de nanopartículas magnéticas. Outros sistemas, como o brometo de cetiltrimetilamônio, o dodecilsulfato de sódio e os polietoxilatos têm sido desenvolvidos de forma a otimizar a morfologia e os parâmetros químicos. As primeiras nanopartículas magnéticas formadas em micelas foram as de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sendo geradas nanopartículas esféricas com uma distribuição de tamanho surpreendentemente estreita (menor que 10%). (19)

iv. Termólise de precursores

A decomposição térmica de precursores de ferro em solventes orgânicos de elevado ponto de ebulição é um dos métodos usados para preparar nanopartículas de óxidos de ferro com uma distribuição estreita de tamanho. Condições experimentais tais como o solvente, temperatura e tempo de reação podem ser ajustadas com vista as propriedades finais das nanopartículas. Alguns exemplos de precursores usados neste método são o pentacarbonilo de ferro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), acetilacetato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) ou acetato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$). (21)

1.2.2.2. Aplicações das nanopartículas de óxidos de ferro

Uma das grandes vantagens do uso de nanopartículas magnéticas é a forma como podem ser atraídas para a zona alvo com a simples presença de um campo magnético aplicado. No entanto, possuem algumas desvantagens em relação ao seu uso, uma vez que podem sofrer oxidação quando diretamente expostas a condições ambientais e agregam com facilidade quando se encontram em sistemas aquosos. (11,18) Ainda assim a tecnologia que envolve o desenvolvimento de nanopartículas magnéticas é cada vez mais avançada, pois estas partículas são de grande interesse para investigadores devido ao enorme potencial para um elevado número de aplicações, desde em ciência de materiais, química, biologia, biomedicina e indústria alimentar. (2,20)

Por norma, os métodos de síntese em soluções aquosas geram nanopartículas com algum grau de polidispersidade, sendo por isso essencial o controlo máximo das condições reacionais. No caso de as sínteses serem efetuadas em meios não aquosos, as nanopartículas são monodispersas e de elevada qualidade, no entanto exibem caráter hidrofóbico. Assim, de forma a tornarem-se adequadas para diversas aplicações, nomeadamente biológicas e médicas, é necessária a sua transferência para meio aquoso, requerendo a modificação superficial das mesmas através de métodos de funcionalização. (12) Para a maioria das aplicações, as partículas possuem um maior potencial quando o seu tamanho se encontra abaixo de um valor crítico, que tipicamente se encontra na ordem dos 10 a 20 nm, exibindo um comportamento superparamagnético. (20)

i. Biomedicina

As nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro têm uma grande utilidade em aplicações biomédicas, uma vez que podem ser usadas de forma simples e eficaz na separação magnética e captura de proteínas específicas ou outras biomoléculas. Estas nanopartículas são ainda biocompatíveis. Um dos tipos de nanopartículas de óxidos de ferro mais usadas em aplicações biomédicas são as nanopartículas de Fe_3O_4 modificadas com sílica, pois constituem partículas muito estáveis em soluções aquosas e numa alargada gama de pH. Estas possuem excelentes propriedades a nível de tamanho, biodegradabilidade e biocompatibilidade, baixa citotoxicidade e facilidade de conjugação com diversos grupos funcionais. (20)

- **Testes terapêuticos e de diagnóstico**

O uso de nanopartículas magnéticas neste campo tem um enorme potencial em testes terapêuticos e diagnósticos *in vivo* e *in vitro*. Inicialmente, apenas era usada Fe_3O_4 ou pó de ferro diretamente em métodos de tratamento, no entanto, as partículas facilmente eram reconhecidas pelos macrófagos do sistema fagocítico, sendo de seguida eliminadas. Assim, de forma a melhorar a sua

biocompatibilidade e reduzir a toxicidade, o seu encapsulamento constitui uma boa estratégia, podendo recorrer-se a macromoléculas biocompatíveis como quitosano, dextrano, ácido polilático ou proteínas. (16)

Uma aplicação bastante promissora deste tipo de nanopartículas relaciona-se com a libertação controlada de fármacos, primeiramente sugerida nos anos 70 por Widder. Este conceito baseia-se na injeção destas partículas às quais os fármacos se encontram ligados. (20) Esta forma de administração de fármacos é vantajosa, uma vez que um local específico no organismo pode funcionar como alvo através do gradiente de campo magnético aplicado. (16) As nanopartículas magnéticas funcionam como transportadores de fármacos evitando a toxicidade e outros possíveis efeitos secundários derivados de elevadas concentrações em outras partes do organismo. (20)

- **Hipertermia**

O tratamento por hipertermia é considerado como um tratamento adicional à quimioterapia ou radioterapia. Quando as nanopartículas de óxidos de ferro se encontram expostas a um campo magnético oscilante, o calor é gerado pela dissipação de energia devido à histerese magnética. (20) Assim, quando o fluido magnético é exposto a um campo magnético, estas partículas tornam-se fontes de calor bastante fortes provocando a destruição das células cancerígenas, uma vez que estas são mais sensíveis a temperaturas elevadas do que células saudáveis. (16,17,20)

- ii. **Catálise**

As nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro com uma elevada estabilidade possuem um grande potencial para aplicações catalíticas, podendo ser bastante úteis na separação eficaz dos catalisadores, sendo possível a sua recuperação. Assim, catalisadores de tamanho reduzido com propriedades magnéticas podem combinar as vantagens de elevada dispersão e reatividade com a sua fácil separação. Nanopartículas magnéticas com uma estrutura núcleo-camada (*core-shell*) contribuíram significativamente para o desenvolvimento de um novo tipo de catalisador. A camada consiste em espécies ativas cataliticamente e o núcleo magnético age como âncora de forma a separar e reciclar o catalisador. (20)

- iii. **Remoção de espécies metálicas**

O uso de nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro, em particular nanopartículas de Fe_3O_4 , como adsorventes para o tratamento de águas, constitui uma abordagem conveniente para a separação e remoção de espécies que possam ser contaminantes, tendo sido reportados inúmeros casos na literatura acerca da remoção dos mais variados cátions metálicos, na sua maioria cobre, cromo, mercúrio e arsénio. (18)

De forma a estas nanopartículas serem o mais seletivas possível para a remoção das espécies alvo recorre-se à sua modificação superficial. Por exemplo, Yantasee *et al.* reportou a síntese de nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas com ácido dimercaptossuccínico que atuam como adsorventes efetivos para espécies metálicas tóxicas como Hg(II) , Ag(I) , Pb(II) , Cd(II) . (22) Singh *et al.* descreveu a preparação de nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas com grupos carboxílicos (ácido succínico), amínicos (etilenodiamina) e tiolatos (ácido 2,3-dimercaptossuccínico). Estas nanopartículas provaram ser bastante eficazes na remoção de metais como Cr(III) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) , As(III) e ainda de agentes patogénicos como *Escherichia coli*. (23)

Em capítulos seguintes, a remoção de potenciais contaminantes através do uso de nanopartículas de óxidos de ferro, em particular nanopartículas de Fe_3O_4 , será abordada mais detalhadamente.

1.2.3. Nanopartículas de metais nobres

As nanopartículas coloidais de metais nobres podem ser encontradas em várias áreas desde física, química, ciência dos materiais ou nanotecnologia. (24) Estas nanopartículas tornaram-se bastante atraentes devido às propriedades que exibem dependentes do seu tamanho e forma. (6) Nos últimos anos tem crescido o interesse nestas nanopartículas pois atualmente existe a possibilidade de controlar o seu tamanho e forma, o que permite o seu uso em diversas aplicações desde em eletrónica, sensores, catálise, SERS ou até mesmo em áreas tão fundamentais como a medicina. (24,25)

Nas nanopartículas metálicas os eletrões encontram-se confinados nas 3 dimensões, sendo que os eletrões d que se encontram na banda de condução são livres para se deslocar. Na presença de um campo eletromagnético oscilante da radiação incidente, os eletrões livres sofrem uma oscilação coletiva coerente. As energias destas oscilações encontram-se quantizadas e os respetivos quanta de energia designam-se plasmões de superfície. Quando o diâmetro destas nanopartículas é muito inferior ao comprimento de onda da radiação incidente, o campo elétrico induz a polarização de cargas sendo os eletrões deslocados relativamente à rede catiónica. A diferença na distribuição de cargas superficiais origina uma força restauradora, sendo este processo ressonante quando a oscilação dos eletrões livres se encontra em fase com a frequência da radiação, ou seja à frequência da chamada banda de ressonância do plasmão de superfície (banda SPR do inglês *Surface Plasmon Resonance*) que é originada. (6,17,26–29) Este fenómeno encontra-se representado na figura 5.

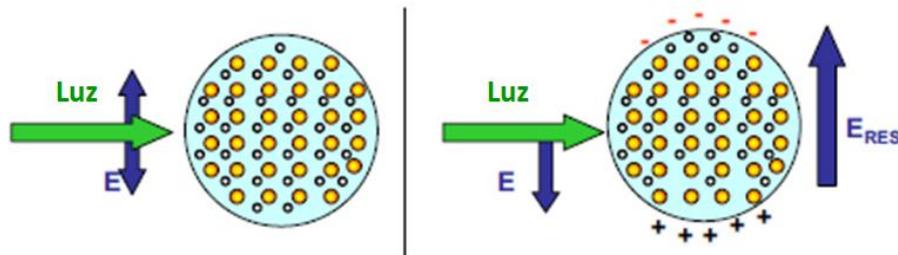


Figura 5 - Esquema da interação da luz com uma nanopartícula metálica, adaptado de (27)

Em 1908, a natureza desta banda foi explicada por Mie através da resolução das equações de Maxwell para partículas esféricas quando interagindo com um campo eletromagnético. (13,26,30) Este modelo foi desenvolvido assumindo que a distância entre as nanopartículas era elevada o suficiente, de forma que o campo elétrico criado por uma nanopartícula não afetava as restantes. (27) A análise desta banda fornece informações acerca do tamanho, forma, estrutura e estado de agregação das nanopartículas. (6,26) Esta banda é a razão da existência das propriedades óticas únicas que se verificam neste tipo de nanopartículas e é um excelente exemplo de como à escala nanométrica as propriedades podem alterar-se completamente. (27) Alguns colóides, como por exemplo de Au e Ag, possuem uma banda SPR na região visível do espectro eletromagnético. Quando radiação UV/Vis incide nestas nanopartículas é originada uma banda de absorção devido ao confinamento dos elétrons na banda de condução. A frequência de oscilação dos plasmões de superfície torna-se assim restrita a uma gama de frequências estreita, localizada na região visível.

As nanopartículas são termodinamicamente instáveis podendo ocorrer processos de aglomeração. A estabilização das mesmas pode ser conseguida através da introdução de moléculas estabilizadoras no processo de síntese das nanopartículas coloidais. A interação entre as nanopartículas e estas moléculas é muito dinâmica, sendo que a natureza e a força desta interação influenciam o tempo de estabilidade do coloide formado. Esta interação pode ser de diferentes naturezas, seja uma interação covalente como a observada no caso de o estabilizador ser um tiol, seja através de um par de elétrons não partilhado de um heteroátomo através de fenómenos de quimiossorção, ou através de uma interação eletrostática como a existente na interação de uma camada de aniões com um núcleo metálico. (31)

Existem vários tipos de nanopartículas coloidais de metais nobres, sendo que neste capítulo serão abordadas resumidamente as nanopartículas de paládio, platina, prata e mais detalhadamente as nanopartículas de ouro.

1.2.3.1. Nanopartículas de paládio

As nanopartículas de Pd têm demonstrado ser dos catalisadores mais eficientes em diferentes reações químicas, tais como hidrogenações, oxidações, reações de formação de ligações C-C e reações eletroquímicas em células de combustível. (31)

Estas nanopartículas podem ser estabilizadas essencialmente por ligandos orgânicos, surfatantes ou polímeros, sendo que um dos métodos mais comuns é através da adição de um ligando orgânico que tipicamente contém um heteroátomo com um par de elétrons não compartilhado. A cadeia orgânica do ligando previne a aglomeração enquanto o heteroátomo liga fortemente à superfície do metal. (31) Na figura 6 encontra-se representado um esquema ilustrativo dos diferentes grupos protetores para estas nanopartículas.

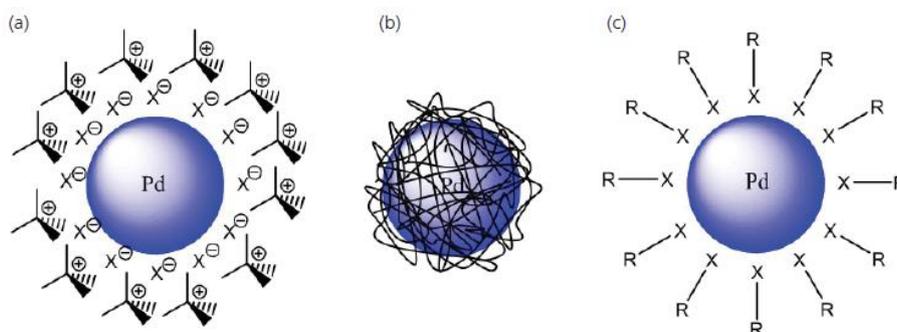


Figura 6 - Esquema representativo da estabilização das nanopartículas de Pd através de diferentes grupos protetores: a) surfatante, b) polímero e c) ligando. (31)

Ligandos com enxofre são dos mais utilizados devido à interação bastante forte entre este elemento e nanopartículas de metais nobres. Brust provou que ligandos tiolatos constituíam excelentes estabilizadores de nanopartículas de Au, descrevendo a síntese de nanopartículas de tamanho médio de 1 a 3 nm estabilizadas por uma monocamada destes ligandos. (32,33) Este método começou então a ser usado na síntese de outras nanopartículas metálicas, incluindo as de paládio. Este método consiste na transferência da fase aquosa para a fase orgânica do sal de paládio tetraclorado, em solventes como tolueno ou diclorometano, através da adição de um sal de amónio de cadeia longa, que funciona como agente de transferência de fase. O ligando estabilizador é então adicionado na fase orgânica antes de ocorrer reação de redução com uma solução aquosa de boro-hidreto de sódio (NaBH_4). (31) Na figura 7 encontra-se representado o esquema reacional referente a esta síntese.

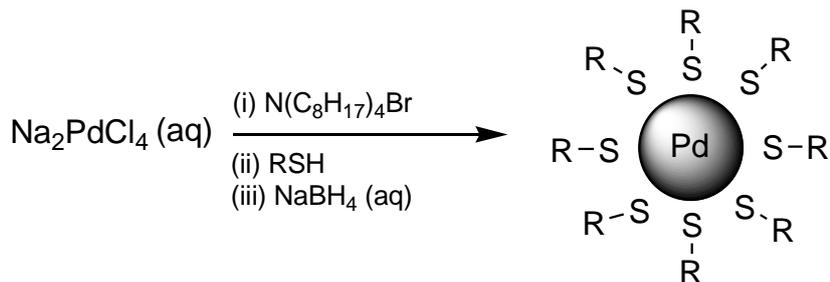


Figura 7 - Esquema reacional para a síntese de nanopartículas de Pd através do método de Brust, adaptado de (31).

O tamanho e morfologia das nanopartículas formadas é sensível a várias condições reacionais, tais como, o agente redutor e estabilizador e a proporção entre o precursor metálico e os outros reagentes, sendo benéfico o uso em excesso do ligando tiolato e do redutor em comparação ao sal de paládio. No entanto, também os ligandos com fósforo como átomo dador têm provado serem bons estabilizadores de nanopartículas de Pd, podendo ser usados para a síntese de nanopartículas bastante monodispersas. Heyon *et al.* descreveu a síntese de nanopartículas de Pd de tamanhos 3.5, 5 e 7 nm através da decomposição térmica de um complexo precursor de paládio. (31) Esta síntese encontra-se representada no esquema reacional da figura 8.

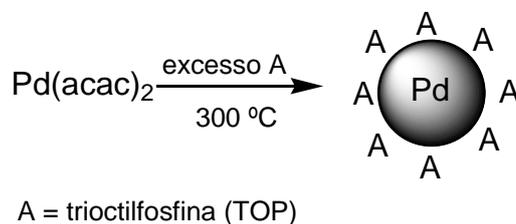


Figura 8 - Esquema reacional para a formação de nanopartículas de Pd estabilizadas por ligandos TOP, adaptado de (31).

Estas nanopartículas são formadas em atmosfera de argon em que primeiramente é formado um complexo Pd-TOP através da reação entre $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (acac = acetilacetona) com o ligando trioctilfosfina (TOP). De seguida, o complexo formado é aquecido até 300°C gerando uma solução coloidal. As moléculas de monóxido de carbono (CO) libertadas durante a decomposição térmica atuam como agentes redutores permitindo assim a formação das nanopartículas de Pd. (31,34) Uma vez que a ligação do estabilizador TOP à superfície das nanopartículas é relativamente fraca é possível a ocorrência de reação de troca de ligandos. Son *et al.* descreveu o uso de várias fosfinas mono e bidentadas na síntese de nanopartículas de Pd através deste método de troca de ligandos. Esta

metodologia é bastante útil pois permite a solubilização das nanopartículas resultantes, no caso de serem introduzidas fosfinas hidrofílicas. Nestas reações é ainda possível manter o tamanho e monodispersidade das partículas formadas. (31,35)

Polímeros e surfatantes podem ainda ser usados para estabilizar nanopartículas de Pd, sendo que devido a interações estéricas bastante comuns com este tipo de moléculas, o processo de aglomeração das nanopartículas é mais facilmente prevenido. (31)

As propriedades óticas destas nanopartículas encontram-se ainda por explorar, pois ao contrário de outras nanopartículas de metais nobres como as nanopartículas de Au ou Ag, as nanopartículas de Pd possuem uma banda SPR que ocorre na região ultravioleta do espectro eletromagnético. No entanto, alterando a forma destas nanopartículas através do controlo da razão de aspeto de nanobastonetes, a banda SPR pode ser desviada em direção à zona NIR. (36) Também outros parâmetros, tais como as propriedades dielétricas do meio ou o revestimento das próprias nanopartículas, podem influenciar a posição desta banda. (37)

1.2.3.2. Nanopartículas de platina

À semelhança das nanopartículas de Pd, as de Pt também são usadas em processos catalíticos. Estas nanopartículas são muito usadas na produção de hidrogénio através da eletrólise da água, na redução de substratos orgânicos, na hidrogenação de ligações múltiplas C-C, formação de ligações C-C, e ainda em reações de oxidação e hidratação. (25,38) Estas nanopartículas podem ainda ser utilizadas no campo da medicina, em terapias contra o cancro e para sensores de glicose. (39) De uma forma particular, quando estas nanopartículas se encontram suportadas por nanotubos de carbono ou por matrizes de óxidos de alumínio, silício ou titânio possuem um enorme potencial na sua utilização como catalisadores, baterias e células de combustível, tendo sido estudado o seu comportamento eletrocatalítico e a capacidade para aumentar e melhorar o processo catalítico, quando comparando com as nanopartículas de Pt isoladas. Por exemplo, nas células de combustível as nanopartículas de Pt combinam hidrogénio e oxigénio gerando água e eletricidade. (25,39)

Atualmente, investigadores têm focado o seu estudo no controlo da morfologia e do tamanho das nanopartículas entre 2 a 10 nm, de forma a sintetizarem partículas mais efetivas para fins catalíticos. O controlo destes parâmetros permitiu explorar estas nanopartículas como catalisadores em reações de catálise homogénea e heterogénea, sendo que várias morfologias já foram exploradas, desde esferas, prismas, bastonetes, anéis, discos ou cubos. (25) Atualmente existem vários métodos

sintéticos para a formação destas nanopartículas, sendo alguns deles através de redução química, micelas reversas, microemulsões ou métodos eletroquímicos. (39)

Tal como as nanopartículas de Pd, estas nanopartículas também possuem uma banda SPR na região ultravioleta do espectro. (36)

1.2.3.3. Nanopartículas de prata

As nanopartículas de Ag são bastante conhecidas pelas suas propriedades antibacterianas, sendo que estas nanopartículas aumentam a atividade bacteriana de alguns antibióticos. O tamanho e morfologia das nanopartículas influenciam diretamente as propriedades observadas, sendo que partículas mais pequenas possuem um maior efeito. (2)

De uma forma geral, estas nanopartículas exibem uma banda SPR na região visível, em torno dos 400 nm. No entanto, este valor característico pode sofrer alguns desvios em relação ao seu comprimento de onda conforme o tamanho ou morfologia das partículas. Também o número de bandas pode aumentar no caso de nanopartículas de morfologia não esférica sendo que, por exemplo, nanopartículas cúbicas apresentam três picos, tipicamente localizados a 350, 400 e 470 nm. (40) O número de bandas SPR observadas depende assim dos vários modos de oscilação dos eletrões, tal como previsto pela teoria de Mie.

Existem vários métodos para a síntese destas nanopartículas, tais como, o crescimento mediado por sementes, síntese mediada por luz ou através de reações de redução química. Este último é considerado como o método mais comum, consistindo na redução química de um precursor de prata e sendo necessário um agente redutor e um agente estabilizador do coloide. (41) Um dos precursores mais usados é o nitrato de prata (AgNO_3), no entanto atualmente demonstrou-se que o uso de trifluoroacetato de prata (CF_3COOAg) poderá ser mais vantajoso uma vez que requer uma menor temperatura reacional. Tipicamente os agentes redutores mais usados são o NaBH_4 , citrato de sódio (Na_3Cit) ou álcoois. (41) Polímeros e surfatantes são comumente usados como agentes estabilizadores podendo ainda direcionar o crescimento das partículas com vista à formação de morfologias desejadas. (42)

1.2.3.4. Nanopartículas de ouro

As nanopartículas coloidais de ouro são conhecidas desde há muito tempo, sendo que o seu uso pode ser seguido até ao século V a.C., no Egipto e na China. (1) A partir do século XX, têm sido desenvolvidos vários métodos de preparação para estas nanopartículas. (13,43,44)

Nas nanopartículas de Au (tamanho médio cerca de 15 nm) a banda SPR localiza-se na região visível, tipicamente entre 510-530 nm, sendo responsável pelo tom vermelho que as soluções coloidais de ouro adquirem e pelas propriedades óticas exibidas. (26) No entanto a cor do coloide de ouro, quando as nanopartículas são esféricas, pode ir desde o azul passando por vários tons de vermelho até ao laranja quando o tamanho da partícula é reduzido até 3 nm. (1) Estas alterações na cor dos coloides de acordo com o tamanho das nanopartículas de Au podem ser observadas na figura 9.



Figura 9 - Influência do tamanho médio das nanopartículas de Au na cor resultante do coloide (da esquerda para a direita: 5 nm, 15 nm, 70 nm e 100 nm). (45)

Assim, o tamanho médio das nanopartículas de Au tem uma influência direta no comprimento de onda a que se encontra localizada a banda SPR, sendo que com o aumento do tamanho verifica-se um desvio batocrómico, isto é, em direção a maiores valores de comprimento de onda. Também a morfologia das partículas influencia o desvio da banda SPR. O modelo teórico de Mie foi desenvolvido para nanopartículas esféricas, que possuem assim uma única banda SPR. No caso de nanopartículas alongadas, como as elípticas ou bastonetes, é necessário uma adaptação deste modelo introduzindo efeitos quânticos de dimensão devido à distribuição anisotrópica dos plasmões de superfície, sendo visíveis no espectro de absorção no visível duas bandas plasmónicas, correspondentes aos modos de oscilação longitudinal e transversal. (13,46) Nestes casos, enquanto a banda localizada a menor comprimento de onda, responsável pelo modo de oscilação transversal, não sofre um desvio significativo, a banda observada a maiores comprimentos de onda, referente ao modo de oscilação longitudinal, apresenta um desvio batocrómico significativo. (17,27) Na figura 10 encontra-se representada a influência que parâmetros como o tamanho e a forma de diferentes nanopartículas possuem a nível das propriedades óticas observadas.

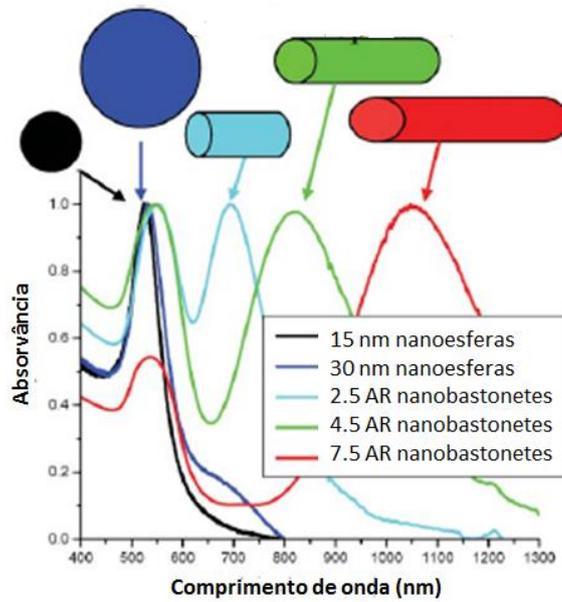


Figura 10 - Comparação entre os diferentes espectros óticos para nanopartículas de Au de diferentes tamanhos e morfologias. (26)

Também o grau de agregação das nanopartículas influencia a posição e forma da banda SPR. Visualmente, verifica-se uma mudança irreversível de cor, do vermelho característico do estado coloidal para violeta/azul, devido ao fenómeno de acoplamento plasmónico. (13) A posição típica da banda SPR varia sofrendo um ligeiro desvio para maiores comprimentos de onda, diminuindo a sua intensidade. Surge ainda uma segunda banda mais larga a aproximadamente 700 nm bastante característica do estado de agregação das nanopartículas, como se pode observar na figura 11. (47)

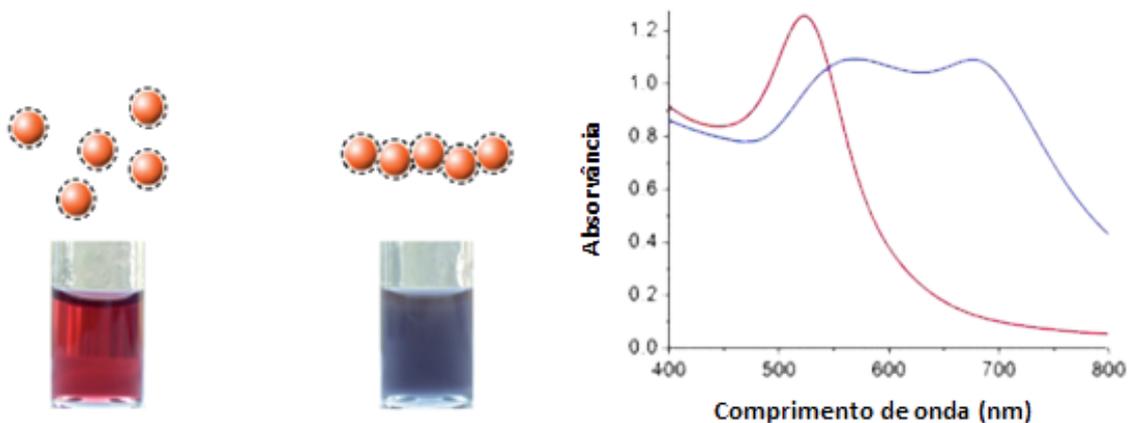


Figura 11 - Comparação entre os espectros óticos para as duas amostras de nanopartículas de Au, dispersas (à esquerda) e aglomeradas (à direita), adaptado de (47).

A mudança da constante dielétrica do meio tem efeito na frequência de oscilação devido à variação da capacidade da superfície para acomodar a densidade de carga elétrica das nanopartículas. (26) O índice de refração do meio também é um parâmetro a considerar, sendo demonstrado que este induz o desvio da banda SPR, tal como previsto pela teoria de Mie. Os ligandos alteram o índice de refração causando o desvio do comprimento de onda, tornando-se estes desvios mais significativos com ligandos tiolatos que são responsáveis pela forte interação observada entre o ligando e a superfície da nuvem eletrônica. (13,17)

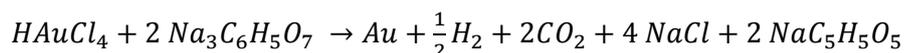
Das várias nanopartículas de metais nobres, os coloides de ouro são talvez os que atraem mais atenção devido à sua biocompatibilidade, estabilidade química, propriedades óticas, diversidade de métodos sintéticos originando partículas de diversos tamanhos e morfologias, e ainda possibilidade de funcionalização que pode ser conseguida com uma grande variedade de moléculas. (48)

1.2.3.4.1. Métodos de síntese de nanopartículas de ouro

As várias aplicações que as nanopartículas de Au possuem, requerem nanopartículas de tamanho e formas bem definidos, o que tem contribuído para a procura e desenvolvimento de novas vias sintéticas. (26,49) Atualmente, já se encontram documentadas vários métodos sintéticos que geram diferentes nanopartículas. (49)

i. Método de Turkevich – Redução com citrato

De entre uma enorme variedade de métodos de síntese a partir da redução de derivados de Au(III), este é um dos métodos mais famosos, tendo sido primeiramente introduzido por Turkevich em 1951. (7,13,49,50) Este método gera nanopartículas esféricas, podendo facilmente adaptar-se para a síntese de diferentes tamanhos, entre 10 e 100 nm. Esta síntese consiste na redução de um sal de ouro, tipicamente o tetracloroaurato de hidrogénio (HAuCl_4), com um sal de citrato em solução aquosa e com aquecimento a 100 °C. (13,49) Quimicamente, ocorre uma redução de Au^{3+} a Au^0 de acordo com a seguinte reação de oxidação redução:



Por norma, este método conduz à formação de coloides de ouro estáveis, uma vez que o citrato para além de agir como agente redutor funciona ainda como estabilizador do coloide, por intermédio de repulsões electroestáticas entre as várias nanopartículas. (7) De forma a sintetizar nanopartículas de maiores dimensões, uma das estratégias que pode ser usada constitui no uso de menores quantidades do sal de citrato. Assim, não existirão iões citrato suficientes para reduzir todo o precursor de ouro e

estabilizar as nanopartículas resultantes, o que conduzirá à agregação de partículas mais pequenas em maiores, processo que decorrerá até que a área superficial das partículas se torne reduzida o suficiente de forma a ser coberta pelos aniões citrato existentes. (49)

ii. Método de Brust-Schiffrin – Redução com NaBH_4 e estabilização por grupos tióis

Este método foi publicado em 1994, consistindo numa via sintética fácil para a síntese de nanopartículas de tamanho controlado, estáveis ao ar e à variação de temperatura. (13,32) Neste método faz-se uso de NaBH_4 como agente redutor do sal de ouro (HAuCl_4) num sistema de duas fases: tolueno/água. (1) Usando o brometo de tetraoctilamónio (TOAB) como agente de transferência de fase, o AuCl_4^- é transferido para a fase orgânica, tolueno, sendo reduzido posteriormente pelo NaBH_4 . (13) A ligação do TOAB à superfície das nanopartículas de Au não é suficientemente forte para promover a estabilidade coloidal a longo prazo, por isso, são então adicionados tióis, que devido à afinidade do ouro para com o enxofre, que se comporta como uma base mole, coordenam fortemente à superfície das nanopartículas. (1) Na figura 12 encontra-se representado o esquema reacional referente ao método sintético descrito acima.

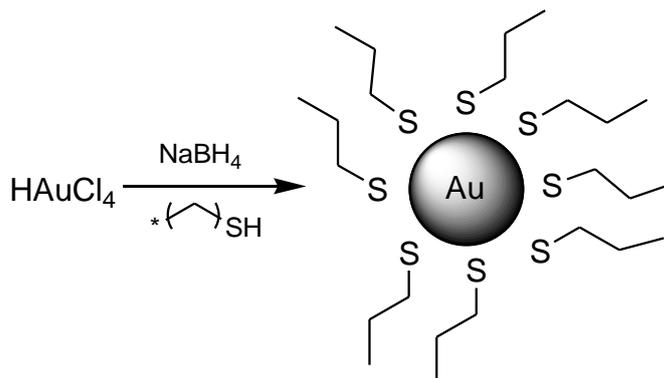


Figura 12 - Esquema reacional para a síntese de nanopartículas de Au através do método de Brust-Schiffrin adaptado de (13).

Através de técnicas de microscopia eletrónica determinou-se que as nanopartículas formadas possuíam um tamanho entre 1-3 nm, sendo que o máximo da sua distribuição de tamanho se encontrava entre 2 e 2.5 nm. A proporção tiol: AuCl_4^- será responsável pelo tamanho das partículas formadas. (13)

iii. Método de Perrault

Esta abordagem foi descoberta em 2009 usando a hidroquinona como agente redutor mais suave do HAuCl_4 em solução aquosa, contendo sementes de Au. A presença de um estabilizador como o citrato permite o crescimento controlado das partículas, sendo que tipicamente as sementes são produzidas usando o método de redução química com citrato. O crescimento posterior é garantido pela ação catalítica da hidroquinona à superfície das sementes previamente formadas. Este método revela-se assim bastante adequado para a síntese de nanopartículas de maiores dimensões, entre 50 a 200 nm. (1,51)

iv. Método de Navarro

O controlo preciso do tamanho das nanopartículas de Au esféricas apresenta algumas dificuldades quando o seu tamanho é superior a 30 nm. Navarro *et al* descreveu um método sintético adaptado a partir do método descrito por Turkevich, que consiste na adição de acetilacetato de sódio (Na(acac)), permitindo a complexação e redução de Au^{3+} a Au^+ . De seguida, com a adição de Na_3Cit , a redução a Au^0 é completada. O tamanho das nanopartículas formadas pode ser ajustado de acordo com o volume de Na(acac) adicionado, sendo que a sua concentração é bastante importante pois tem impacto direto no número de núcleos formados, influenciando a evolução do seu tamanho, com uma distribuição estreita de tamanho. Através de imagens TEM revelou-se a presença de nanopartículas esféricas monodispersas com tamanhos 13 ± 3 nm, 50 ± 6 nm e 90 ± 8 nm. (48)

v. Crescimento de sementes

Este é um método bastante popular para a síntese de partículas não esféricas, como é o caso de nanobastonetes de ouro. (13,26) Na síntese de nanopartículas de Au mediada por sementes é adicionado um agente redutor formando primeiramente nanopartículas esféricas pequenas, as denominadas sementes. De seguida, são adicionadas a uma solução de crescimento com mais íões metálicos e um surfatante de forma a induzir o crescimento anisotrópico das partículas. As sementes são geralmente formadas com um agente redutor forte, como o NaBH_4 , por outro lado, a solução de crescimento já implica o uso de um agente redutor mais fraco, como por exemplo o ácido ascórbico. (26) O crescimento deve-se a condições cinéticas que limitam o controlo sobre o tamanho e morfologia, sendo que a quantidade de sementes, sais e estabilizador são fatores determinantes. Assim, é possível a formação de nanopartículas não esféricas com tamanhos que variam entre os 5 e 40 nm. (13)

Este método é ainda adequado para a formação de nanopartículas esféricas de vários tamanhos. De novo, são formadas primeiramente as sementes a partir da reação entre o precursor metálico e uma

solução redutora de ácido cítrico e citrato de sódio. De seguida, o crescimento é efetuado a partir das nanopartículas de Au sementes, adicionando-se uma solução de crescimento com iões precursores e uma solução redutora de ácido cítrico e ácido ascórbico, sendo formadas nanopartículas uniformes e de longa estabilidade, com um tamanho entre 15 e 300 nm e uma distribuição estreita de tamanho. (52)

1.2.3.4.2. Aplicações das nanopartículas de ouro

As nanopartículas de Au são um dos nanomateriais com uma maior diversidade de aplicações, devido às suas propriedades bastante atrativas, como a sua absorção na região visível, a sua variedade de tamanho e morfologia, a sua biocompatibilidade e estabilidade química, que influenciam assim muitas das suas potenciais aplicações. (48,49)

i. Biomedicina

As nanopartículas de Au têm sido muito investigadas em diversas áreas que incluem ensaios *in vitro*, imagens de diagnóstico *in vivo* e *in vitro*, terapias médicas e libertação controlada de fármacos no organismo. (49) Estas nanopartículas possuem um tamanho da mesma ordem de grandeza de sistemas biológicos, como vírus, bactérias, células e até mesmo de cadeias de ácido desoxirribonucleico (ADN). Estas partículas são ainda biocompatíveis o que torna possível a interação com estes organismos, aumentando a eficiência e especificidade de tratamentos médicos e de estudos biológicos, como por exemplo a sequenciação do ADN. (27)

As nanopartículas de Au esféricas possuem uma gama bastante estreita onde é observável o pico da banda SPR. (7) Para aplicações *in vivo*, é aconselhável efetuar os estudos na região NIR do espetro eletromagnético, uma vez que entre 650 a 900 nm, os tecidos biológicos, o sangue e a água são transparentes. Assim é necessário ajustar o comprimento de onda da banda SPR, sendo que o método para o conseguir é usar nanopartículas de Au de outras morfologias, nomeadamente os nanobastonetes de ouro. Estas nanopartículas possuem dois modos distintos de ressonância, uma devido à interação com a radiação de forma longitudinal e outra de forma transversal, o que depende fortemente da razão de aspeto dos nanobastonetes, ou seja da razão comprimento:largura. À medida que a razão de aspeto aumenta ocorre o desejado desvio do comprimento de onda em direção à região NIR. (28)

- **Testes terapêuticos e diagnósticos**

Devido à banda SPR de forte absorção, estas partículas são bastante promissoras para o uso em estudos de imagem, sendo a maior parte efetuados em culturas de células. As suas propriedades óticas muito versáteis permitem a obtenção de imagens de células com uma grande variedade de mecanismos de contraste. As nanopartículas de Au são observadas como pontos brilhantes com a cor correspondente ao comprimento de onda da sua banda SPR num fundo negro. Existe ainda a possibilidade de conjugar corantes fluorescentes a nanopartículas de Au de forma a obter imagens fluorescentes das células. (7,28)

- **Hipertermia**

As estratégias convencionais de intervenção médica em cancros incluem cirurgia, quimioterapia e radioterapia. (7) A hipertermia consiste num método alternativo não invasivo para o tratamento do cancro que ocorre quando as nanopartículas são irradiadas por um feixe de laser ao comprimento de onda da banda SPR, conseguindo converter eficientemente a energia do fóton para energia térmica, o que conduz à destruição das células e tecidos alvo. (27,43) As nanopartículas de Au quando conjugadas com anticorpos ligam seletivamente às células e tecidos cancerígenos e não a células saudáveis, sendo promovida a renovação das células cancerígenas enquanto as células saudáveis permanecem sem serem afetadas. (27,28)

- **Libertação controlada de fármacos**

O seu tamanho à escala nanométrica torna possível a incorporação das nanopartículas de Au em sistemas biológicos podendo ser conjugadas com pequenas moléculas ou ligandos, possibilitando um reconhecimento biomolecular de diversos alvos, sendo este um método altamente específico. (28) Para este tipo de aplicações torna-se essencial a seletividade e especificidade das nanopartículas em relação ao alvo.

Atualmente, o tipo de nanopartículas de Au mais adequado para a libertação controlada de fármacos ainda é discutível, pois concluiu-se que a captação intracelular de nanopartículas de diferentes tamanhos e formas é altamente dependente das suas dimensões físicas. (7) Estas estratégias baseiam-se em revestir o fármaco com o revestimento adequado para que não interaja com as células saudáveis. Uma vez que o fármaco atinge a zona alvo, é libertado enquanto o revestimento é removido. Quando os plasmões de superfície das nanopartículas de Au são excitados pela radiação incidente à frequência da banda SPR, a energia resultante é usada na libertação do fármaco na zona alvo e no aquecimento das células danificadas provocando a sua destruição. Este fenómeno pode ser observado na figura 13. Neste caso, o fármaco é revestido por uma camada de polímero

funcionalizado por nanopartículas de Au e anticorpos para uma libertação mais específica nas células alvo. (27)

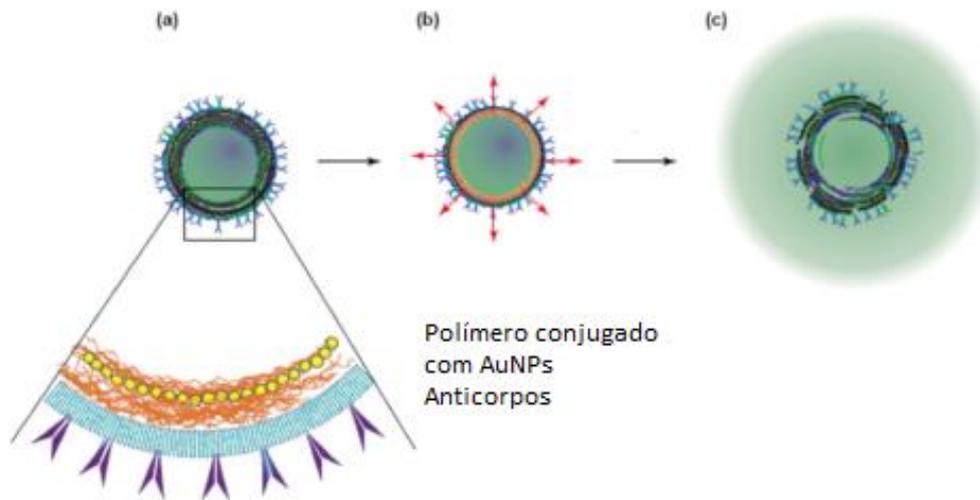


Figura 13 - Diferentes etapas deste fenómeno: a) O fármaco é revestido por uma camada de polímero que contém nanopartículas de Au e anticorpos para um processo específico; b) Os plasmões de superfície são excitados pela radiação incidente ao comprimento de onda da banda SPR; c) O fármaco é libertado na zona alvo provocando a destruição das células danificadas, adaptado de (27)

ii. Sensores

O comprimento de onda da banda SPR depende do índice de refração do meio que rodeia a partícula, sendo que com o aumento do índice de refração observa-se um desvio batocrómico da banda. Assim, é possível através de técnicas espectroscópicas verificar a ocorrência de mudanças no meio. De forma a espécies químicas ou biológicas poderem ser reconhecidas, as nanopartículas podem ser conjugadas com moléculas específicas que ligam ao analito alvo, sendo que um revestimento adequado facilita este reconhecimento e minimiza ligações não específicas. A ligação do analito à molécula de reconhecimento é a causa do desvio da banda SPR, servindo assim como sensor ótico. A intensidade desta banda necessita de ser o mais elevada possível, ainda que ocorram pequenas variações do índice de refração, possibilitando uma maior sensibilidade e uma diminuição do número de moléculas que ligam por cada nanopartícula. Uma das formas de ajustar a sensibilidade é através da manipulação da morfologia das nanopartículas de Au o que contribui para o ajuste da banda SPR, sendo que os nanobastonetes de ouro constituem algumas das partículas mais adequadas para este efeito. (28)

iii. Catálise

A possibilidade de utilização de uma menor quantidade de material e conseguir obter diferentes propriedades para diferentes formas de nanopartículas torna-se bastante atrativa. As nanopartículas de metais nobres têm sido investigadas tanto para catálise homogénea como para catálise heterogénea, sendo que diferentes formas e estruturas cristalinas conduzem a diferentes velocidades catalíticas. Ao contrário do material macrocristalino, as nanopartículas possuem uma elevada razão área superficial por volume, o que contribui para uma maior atividade catalítica fazendo delas materiais tão usados para este tipo de aplicações. (26)

Ainda que o ouro na forma macrocristalina seja inerte, as nanopartículas de Au por outro lado, constituem catalisadores bastante ativos em reações catalíticas como a oxidação de CO e H₂, a redução de NO, a hidrogenação de CO₂ e ainda na combustão catalítica do metanol. (13)

1.3. Óxidos de ferro e o seu potencial na remoção de contaminantes

Atualmente, o mundo depara-se com verdadeiros desafios em atender às necessidades de água potável à medida que as fontes naturais de água doce diminuem devido a períodos de seca prolongados, crescimento da população e regulamentos de saúde mais rigorosos. (53,54)

Um dos metais mais tóxicos existentes no ambiente é o mercúrio. (11) No entanto, outros metais são libertados para o ambiente, podendo encontrar-se na atmosfera ou em águas. A contaminação de águas por metais tóxicos como Pb(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II), Au(III), Ag(I), As(V) e As(III), poluentes orgânicos, agentes patogénicos ou até mesmo por nanopartículas está a tornar-se um grave problema ambiental, pondo em risco a saúde pública e o ambiente. (2,18,22,55) Devido às propriedades que estes metais exibem, o seu uso em diversas aplicações é cada vez maior, aumentando assim os seus níveis no ambiente. Por essa razão, a remoção destes contaminantes constitui um dos grandes desafios atuais.

Atualmente, um grande número de técnicas são usadas no tratamento de águas, como luz ultravioleta, irradiação ultrassónica de frequências baixas, osmose reversa, destilação, filtros, carbono ativado, adsorção, troca de iões, precipitação química e muitas outras. (18,54) No entanto, a Nanociência e os nanomateriais podem ser a chave para fornecer opções bastante acessíveis para a purificação de águas, mas o conhecimento acerca do destino ambiental, transporte e toxicidade dos nanomateriais torna-se essencial. (5,53,54) O desenvolvimento de novos métodos de modificação superficial abre novas possibilidades para a captura seletiva de contaminantes a partir de sistemas aquosos. (56) Vários materiais já foram explorados para este fim, como nanotubos de carbono, zeólitos, sílicas porosas e nanopartículas inorgânicas. (17) Em particular, as nanopartículas possuem duas características chave que as tornam bastante apelativas na remoção de metais, a sua elevada área superficial e a possibilidade de funcionalização com vários grupos químicos de forma a aumentar a sua afinidade para os contaminantes alvos. (18,53)

A remoção de contaminantes com o uso de nanopartículas magnéticas apresenta-se como um dos meios mais atrativos e convenientes, uma vez que oferece a possibilidade de remoção de poluentes através da simples aplicação de um campo magnético externo. (56) Após as nanopartículas ligarem com a espécie a remover, devido ao seu carácter magnético, a sua extração da solução é facilitada quando comparando com outras técnicas de separação. (11,57) As nanopartículas magnéticas têm sido intensamente exploradas para aplicações no campo da biotecnologia e medicina para separar células e isolar proteínas ou enzimas. No entanto, nos últimos anos têm sido muito usadas na quantificação analítica e remoção de metais, que mesmo a concentrações vestigiais podem ser tóxicos. Uma vez magnetizadas, estas partículas comportam-se como pequenos magnetes

permanentes, formando agregados ou redes devido a interações magnéticas. No caso de nanopartículas ferromagnéticas, estas possuem uma magnetização permanente e a remoção do campo aplicado resulta na formação de uma rede, por outro lado, nanopartículas superparamagnéticas são atraídas para um campo magnético mas não possuem memória magnética após a remoção do mesmo. Estas nanopartículas podem possuir uma elevada gama de tamanho, sendo que algumas propriedades físico-químicas são essenciais, tais como a elevada área superficial, dispersibilidade e capacidade de adsorção. (57)

Em particular, as nanopartículas de óxidos de ferro, como nanopartículas de Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, têm a capacidade de dispersar-se muito bem em solução, e devido ao seu tamanho reduzido e à sua elevada área superficial possuem excelentes e únicas propriedades de adsorção, fazendo destas nanopartículas, nanomateriais extremamente úteis em processos de remoção magnética de espécies metálicas. (54) A área superficial do adsorvente é o fator principal que influencia a capacidade de adsorção.

No entanto, sem a funcionalização adequada estas nanopartículas podem não ser suficientemente seletivas, o que constitui um problema no caso de amostras com matrizes mais complexas, não sendo possível a remoção do analito de interesse. Assim, o revestimento do núcleo magnético é um processo essencial, seja recorrendo a componentes inorgânicos (como sílica) ou orgânicos (como polímeros ou surfatantes). A funcionalização destas nanopartículas aumenta a sua estabilidade química, previne a oxidação e ainda permite a captura seletiva de espécies. (57)

Por exemplo, a funcionalização de nanopartículas de Fe_3O_4 com grupos hidrofílicos melhora a sua solubilidade em água, conduzindo a um aumento de cargas superficiais. Assim, a atração eletrostática é a chave do mecanismo de adsorção, uma vez que as cargas negativas na superfície da Fe_3O_4 participam na captura dos iões metálicos positivos. Ainda assim não existe uma conclusão definitiva acerca do tipo de mecanismo que ocorre permitindo a remoção de espécies metálicas por via magnética, no entanto tudo indica que as ligações ocorram através de fenómenos de quimiossorção. (55) As nanopartículas de Fe_3O_4 revestidas com sílica mesoporosa são umas das partículas mais populares usadas na captura de iões metálicos. (5) Este tipo de nanopartículas, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, consiste num núcleo de Fe_3O_4 magnético que se encontra envolto por sílica amorfa. Estas partículas podem ainda ser funcionalizadas à superfície com diversos grupos, por exemplo, com grupos mercaptopropiltrimetóxidosilano, sendo aplicadas com sucesso na extração dos iões metálicos Cd(II) , Cu(II) , Hg(II) e Pb(II) numa gama de pH alargada. (56,58) A funcionalização com grupos carboxílicos, aminas ou tióis é adequada para a remoção de iões metálicos tóxicos tais como Cr(III) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) e As(III) , e também de organismos patogénicos como bactérias. (18) O ligando ditiocarbamato (SiDTC) é um outro exemplo de possível funcionalização destas

partículas, tirando proveito da sua elevada afinidade para cátions metálicos pesados. Este ligando tem uma base mole (enxofre) que possui elevada afinidade e seletividade para cátions igualmente moles, como por exemplo Hg(II). (56,59)

Assim, com a funcionalização adequada das nanopartículas de óxidos de ferro é possível a remoção de uma grande diversidade de espécies iônicas de soluções aquosas de forma prática, conveniente e seletiva. (55)

1.4. Contexto e objetivos

A crescente utilização de nanopartículas de metais nobres, em virtude das suas propriedades únicas, coloca o desafio atual de desenvolver soluções em relação à recuperação e reaproveitamento destes materiais, tanto a nível laboratorial como em estações de tratamento de águas, de forma a evitar desperdícios.

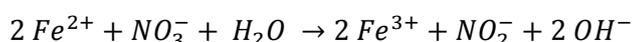
Na literatura encontram-se documentados inúmeros exemplos do uso de nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro, em particular de nanopartículas de Fe_3O_4 , para a remoção das mais variadas espécies metálicas na forma iónica. O uso de partículas de óxidos de ferro constitui uma alternativa viável devido às suas propriedades magnéticas e mecanismo de ação bastante prático e conveniente. No entanto, não existem estudos ainda efetuados reportando o uso destas nanopartículas para a remoção por via magnética de nanopartículas de metais nobres, e dada a sua crescente utilização, este fim ganha então especial importância.

Pelo que, no âmbito deste trabalho de investigação foram sintetizadas nanopartículas de Fe_3O_4 para posteriormente serem usadas na captura de nanopartículas coloidais de metais nobres, mais concretamente de ouro, prata, paládio e platina, de sistemas aquosos. As nanopartículas magnéticas foram revestidas por sílica amorfa funcionalizada à superfície por grupos SiDTC, visto a elevada afinidade deste ligando com metais nobres, procurando tornar o processo de remoção magnética mais eficaz. As nanopartículas coloidais de metais nobres foram sintetizadas a partir de três métodos sintéticos diferentes, como redução química através de NaBH_4 , redução química através de Na_3Cit ou através do crescimento mediado por sementes.

2. Discussão dos Resultados

2.1. Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetite funcionalizadas – Fe₃O₄@SiO₂/SiDTC

O primeiro passo para a síntese de nanopartículas de magnetite revestidas por sílica amorfa funcionalizada com ligandos ditiocarbamato (Fe₃O₄@SiO₂/SiDTC) consistiu na preparação de nanopartículas de Fe₃O₄ a partir da reação de hidrólise alcalina do sal de ferro (II), FeSO₄.7H₂O. A Fe₃O₄ contém íons de ferro numa proporção entre Fe²⁺:Fe³⁺ de 1:2. Assim, nesta reação, o nitrato de potássio (KNO₃) atua como um agente oxidante suave, permitindo a oxidação parcial de Fe(II) a Fe(III). De seguida ocorre a co-precipitação em meio alcalino de íons Fe(II) e Fe(III), formando assim a Fe₃O₄ sob atmosfera de azoto. (58)



Nesta reação adicionou-se gota a gota a solução aquosa de KNO₃ e KOH à solução aquosa do sal de ferro (II), sendo que de imediato se observou a formação de uma suspensão de cor preta. Fazendo um teste simples com um ímã NdFeB verificou-se que as partículas formadas possuíam propriedades magnéticas. Esta amostra foi analisada através de imagens SEM podendo observar-se uma morfologia cúbica para estas nanopartículas. Com recurso ao *software* Image J foi estimado um tamanho médio de aresta de 71.2 ± 1.9 nm, encontrando-se também o respetivo histograma na figura 14. Todos os cálculos relativos aos histogramas para a distribuição de tamanhos de todas as partículas sintetizadas encontram-se no anexo 6.1.

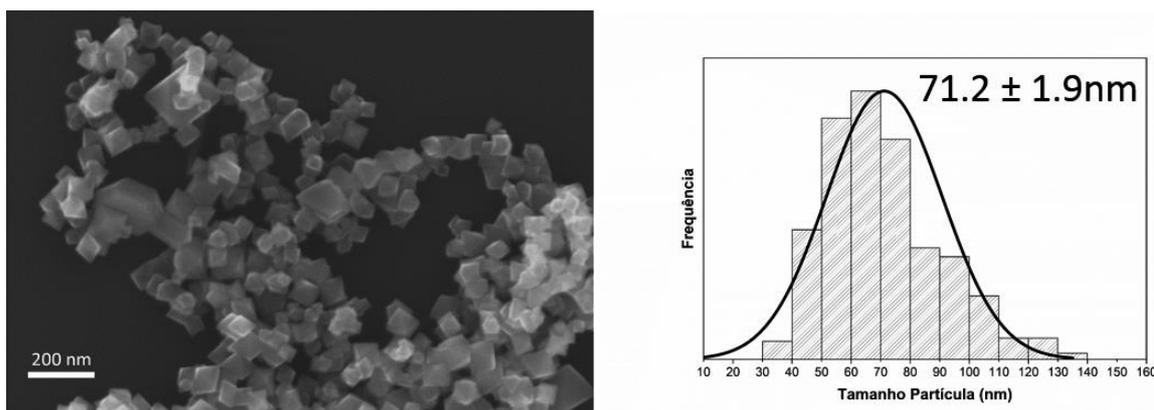


Figura 14 - Imagem SEM da amostra de nanopartículas de Fe₃O₄ (à esquerda) e respetivo histograma para a distribuição de tamanhos (à direita).

Analisando o histograma anterior, verifica-se que a amostra de nanopartículas obtidas possui uma distribuição relativamente estreita de tamanhos, revelando-se esta síntese bastante adequada para a formação de nanopartículas de Fe_3O_4 monodispersas.

O passo seguinte consistiu na síntese de um precursor do tipo siloxidiotiocarbamato (SiDTC) para funcionalizar posteriormente a superfície das nanopartículas de Fe_3O_4 . Este composto foi obtido através da inserção do dissulfeto de carbono (CS_2) no composto (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES) e usando etóxido de sódio como base ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$), sob atmosfera de azoto (figura 15). Nesta reação não foi necessária a presença de um catalisador, pois o grupo amino da APTES tem carácter básico, autocatalisando a reação. (56,58)

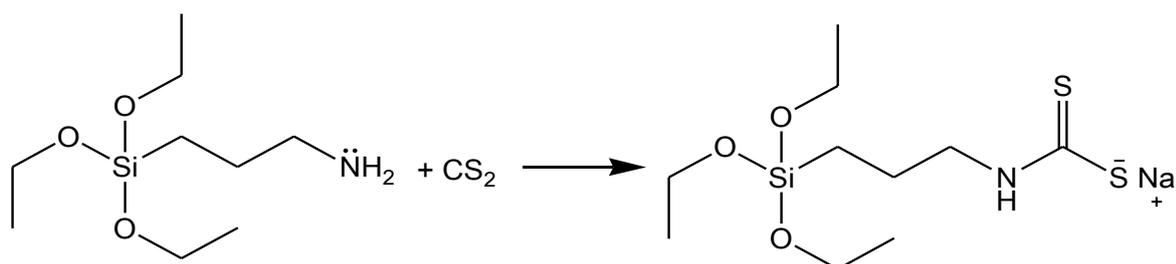


Figura 15 - Formação do composto SiDTC através da inserção do CS_2 no composto APTES.

O composto obtido foi caracterizado através de espectroscopia ATR-FTIR, encontrando-se o respetivo espetro na figura 16.

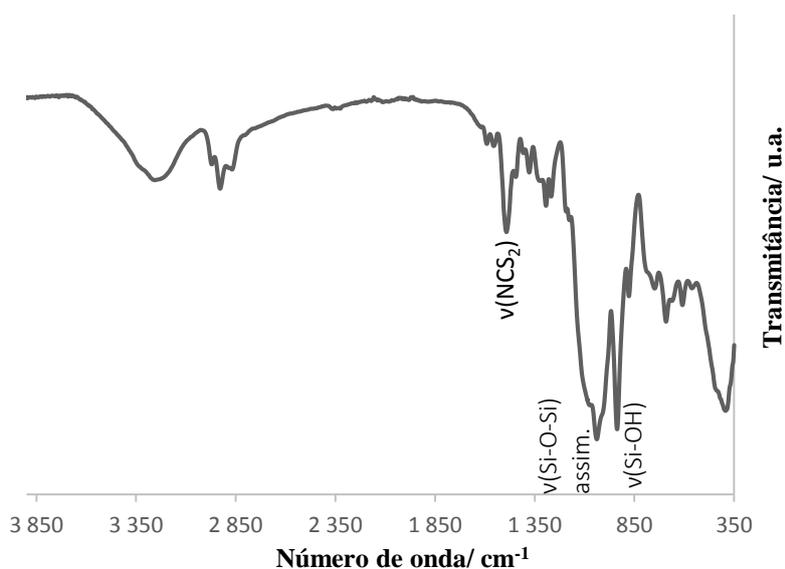


Figura 16 - Espetro ATR-FTIR do composto SiDTC.

As bandas características deste composto foram observadas a 1491 cm^{-1} , 1038 cm^{-1} e 936 cm^{-1} . Estas bandas dizem respeito, respetivamente, ao modo de vibração de alongação do grupo NCS_2 , grupo funcional ditiocarbamato, ao modo de vibração de alongação assimétrica Si-O-Si e ao modo de vibração de alongação Si-OH , que se deve provavelmente à hidrólise parcial deste composto. A 3255.6 cm^{-1} é ainda visível uma banda característica do modo de vibração de alongação da ligação N-H . Os valores obtidos foram comparados com dados obtidos na literatura. (56)

O último passo para a formação das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ consistiu na funcionalização superficial das nanopartículas de Fe_3O_4 . O processo de funcionalização das nanopartículas foi efetuado num único passo, por condensação hidrolítica de TEOS na presença do composto SiDTC , em etanol e em meio alcalino. Este método permitiu a encapsulação das nanopartículas de Fe_3O_4 nas camadas de sílica amorfa funcionalizada com grupos SiDTC à sua superfície. (56,58) Na figura 17 encontra-se o esquema reacional da síntese descrita.

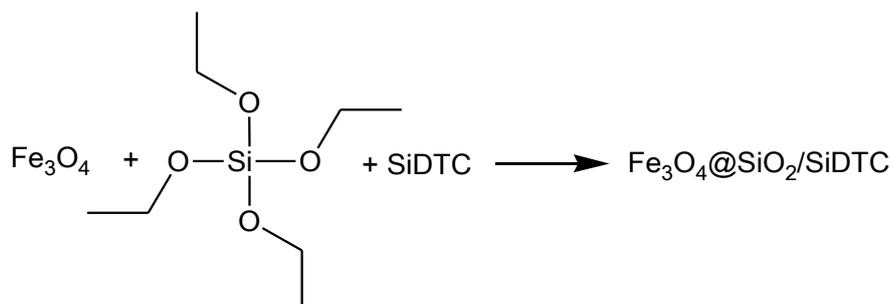


Figura 17 - Funcionalização das nanopartículas de Fe_3O_4 a partir da hidrólise alcalina de TEOS na presença do grupo SiDTC , formando nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$.

Os espectros ATR-FTIR das amostras de nanopartículas de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ foram registados de modo a avaliar a funcionalização efetiva das nanopartículas, encontrando-se na figura 18.

No espectro referente à amostra das nanopartículas funcionalizadas, são visíveis as bandas correspondentes aos modos de vibração de alongação assimétrica da ligação Si-O-Si e de alongação da ligação Si-OH , respetivamente a 1034 cm^{-1} e 935 cm^{-1} , indicativas da presença de uma rede siliciosa neste material e coincidentes com as bandas observadas para o composto SiDTC . Em particular, a banda a 1491 cm^{-1} referente ao modo de vibração de alongação do grupo funcional ditiocarbamato NCS_2 , mostra que o processo de funcionalização foi bem sucedido. No espectro relativo às nanopartículas de Fe_3O_4 é visível uma única banda vibracional a 550 cm^{-1} referente ao

modo de vibração Fe-O, que coincide com a banda observada a 556 cm^{-1} no espectro das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$, tal como descrito na literatura (58)

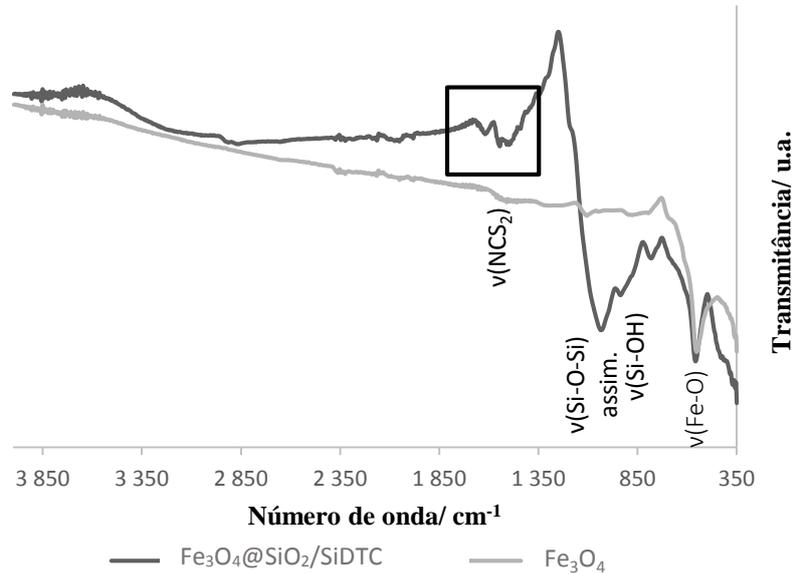


Figura 18 - Espectros ATR-FTIR das amostras de nanopartículas de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$.

Apenas recorrendo à informação fornecida pelos espectros ATR-FTIR das duas amostras não seria possível afirmar com certeza se o processo de funcionalização das nanopartículas teria sido efetivo, uma vez que a banda relativa à presença do grupo SiDTC na amostra de nanopartículas funcionalizadas possui uma intensidade relativa relativamente baixa. Assim, as amostras de nanopartículas de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ foram ainda caracterizadas por AE, encontrando-se os resultados na tabela 1.

Tabela 1 - Resultados de AE para as amostras de nanopartículas de Fe_3O_4 e de $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$.

Amostra	Massa (mg)	% C	% H	% N	% S
Fe_3O_4 (1)	2.18	0.012	0.103	0	0
Fe_3O_4 (2)	2.79	0.018	0.088	0	0
$\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ (1)	1.79	4.288	1.124	1.433	2.281
$\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ (2)	1.71	4.349	1.145	1.471	2.473

Pelos resultados obtidos confirma-se a presença de azoto e enxofre apenas na amostra de nanopartículas de magnetite funcionalizadas, com a proporção esperada de aproximadamente 1:2 e uma percentagem média de 1.45% e 2.38%, respetivamente. Esta análise não fornece dados

quantitativos acerca dos elementos analisados, mas é possível retirar informações qualitativas acerca das amostras, confirmando-se a ocorrência do processo de funcionalização.

As características morfológicas das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ foram investigadas por TEM. Foram observadas diferenças significativas relativamente às nanopartículas de Fe_3O_4 , observando-se claramente o revestimento de sílica amorfa que envolve estas nanopartículas. Verificou-se ainda que o processo de funcionalização não afetou a morfologia das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$, mantendo-se a sua morfologia cúbica (figura 19).

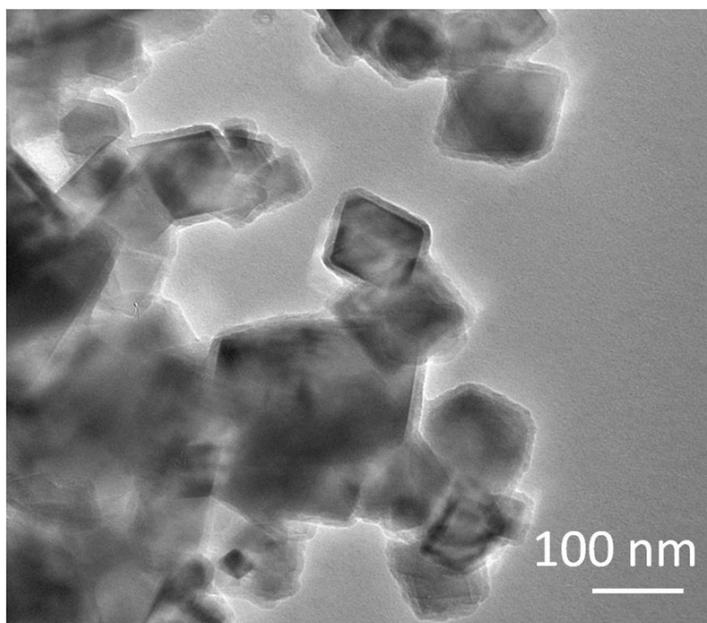


Figura 19 - Imagem TEM da amostra de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$.

As medidas de magnetização efetuadas nas amostras de nanopartículas de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ demonstram que estes materiais possuem, tal como esperado, uma elevada suscetibilidade magnética, o que constitui um fator chave para a resposta destas nanopartículas na aplicação de um campo magnético externo. As curvas de magnetização para ambas as amostras encontram-se na figura 20. Observa-se assim, um decréscimo da M_s , isto é, o valor máximo de magnetização observado, relativamente à amostra de nanopartículas funcionalizadas, o que se encontra associado com a presença de uma camada diamagnética de sílica amorfa em redor dos núcleos magnéticos. (56)

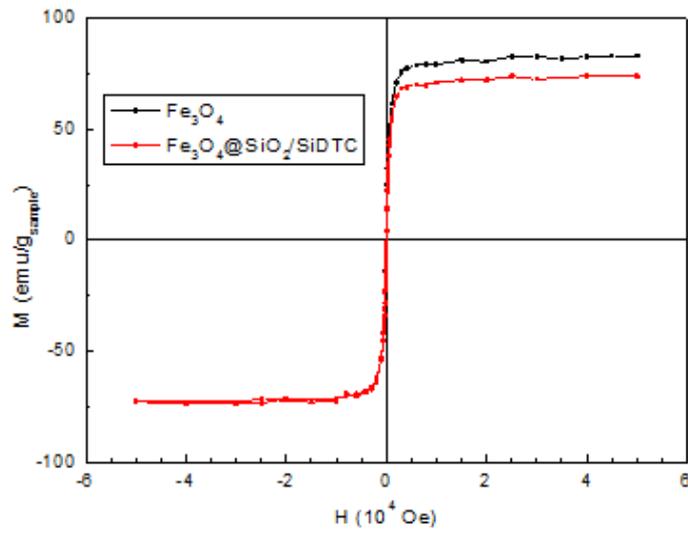


Figura 20 – Curvas de magnetização das nanopartículas de Fe_3O_4 e $Fe_3O_4@SiO_2/SiDTC$ como função do campo magnético a 300 K, adaptado de (56)

2.2. Síntese e caracterização de nanopartículas coloidais de metais nobres

Foram preparados coloides contendo nanopartículas metálicas de ouro, prata, paládio e platina, através de métodos de redução química e de crescimento através de sementes. Os coloides foram caracterizados por espectroscopia UV/Vis e microscopia eletrônica. No entanto, foi dado um maior destaque às nanopartículas de Au, sendo estas sintetizadas através de três métodos distintos, redução de Au(III) usando NaBH_4 , Na_3Cit ou através do crescimento por sementes de Au previamente obtidas.

2.2.1. Nanopartículas de ouro

2.2.1.1. Redução química com boro-hidreto de sódio

Este método de redução consistiu no uso de NaBH_4 como agente redutor, para reduzir iões Au(III) a Au. Este é um método bastante simples e rápido para sintetizar nanopartículas de Au de pequenas dimensões. (60)

Como referido anteriormente, à frequência da banda SPR, as nanopartículas de Au exibem uma banda de forte absorvância, sendo que o seu valor depende do tamanho ou forma das nanopartículas. Assim, através de espectroscopia UV/Vis é possível fazer uma primeira análise acerca do tamanho, forma, uniformidade das partículas formadas ou ainda relativamente ao seu estado de agregação. No espectro UV/Vis deste coloide, presente na figura 21, observa-se a banda SPR característica destas nanopartículas (bor-Au) localizada a 518 nm.

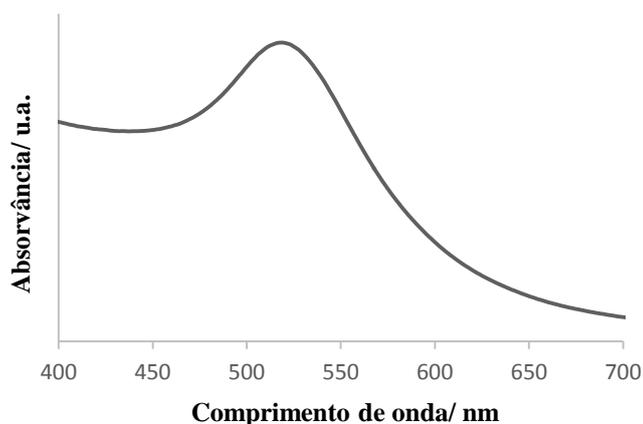


Figura 21 – Espectro óptico da amostra de nanopartículas de bor-Au.

Observando o espectro ótico anterior verifica-se que a banda SPR destas nanopartículas se encontra bastante estreita, sugerindo uma distribuição de tamanhos uniforme. Analisando por microscopia eletrónica a amostra confirma-se o tamanho e morfologia das nanopartículas formadas, assim como a uniformidade da amostra relativamente a estas características. Assim, na figura 22 encontra-se uma imagem TEM do coloide sintetizado, bem como o respetivo histograma de distribuição de tamanhos para as nanopartículas, estimando-se o tamanho médio de 4.5 ± 0.1 nm.

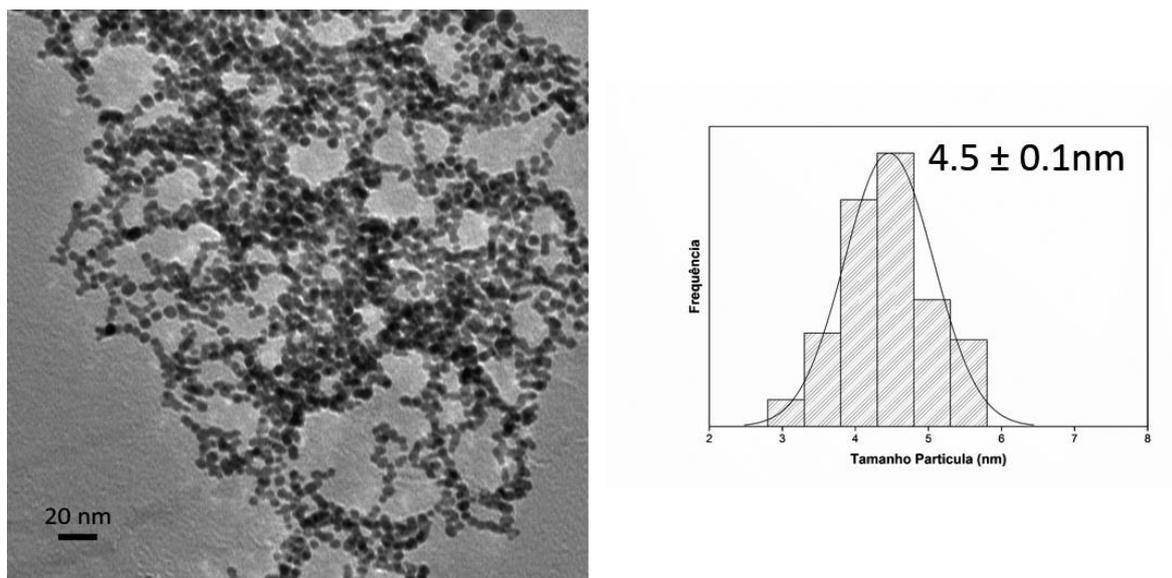


Figura 22 - Imagem TEM da amostra de nanopartículas de bor-Au (à esquerda) e respetivo histograma para a distribuição de tamanhos (à direita).

Analisando a imagem de microscopia eletrónica e o respetivo histograma referente a esta amostra, observa-se que as partículas se encontram monodispersas com uma morfologia esférica, indicando que este método de síntese é adequado para a formação de nanopartículas de pequenas dimensões.

2.2.1.2. Redução química com citrato de sódio

À semelhança do método anterior, este método também consiste numa reação de redução química, desta vez usando o Na_3Cit não só como agente redutor dos iões de ouro mas também como agente estabilizador do coloide, através de repulsões eletrostáticas. (61) Os aniões citrato ligam fortemente à superfície dos átomos de ouro durante o processo de crescimento das nanopartículas. (2) Estes aniões contribuem para a formação da chamada camada de Stern que, numa primeira aproximação, determina a estabilidade coloidal. (62)

Apesar de vários estudos a este respeito, a natureza da interação entre os aniões citrato e a superfície metálica ainda não se encontra totalmente compreendida, supondo-se que deverão existir junto à superfície das nanopartículas de Au cargas residuais positivas (Au^+), de forma que a interação com os aniões se encontra favorecida. No entanto, chegou-se à conclusão que os aniões citrato coordenam à superfície através de grupos carboxílicos. A razão de concentrações entre íons de ouro e íons citrato é um fator crucial para a formação das nanopartículas, controlando o tamanho das mesmas. (63)

Estas nanopartículas foram sintetizadas através de uma adaptação ao conhecido método de Turkevich introduzido em 1951 (49,50), sendo que as nanopartículas cit-Au possuem uma banda SPR com uma absorvância máxima localizada a 523 nm, que pode ser observada no espectro ótico da figura 23. Este é um valor típico para o comprimento de onda destas nanopartículas coloidais, sendo o valor referido em literatura, 520 nm. (49)

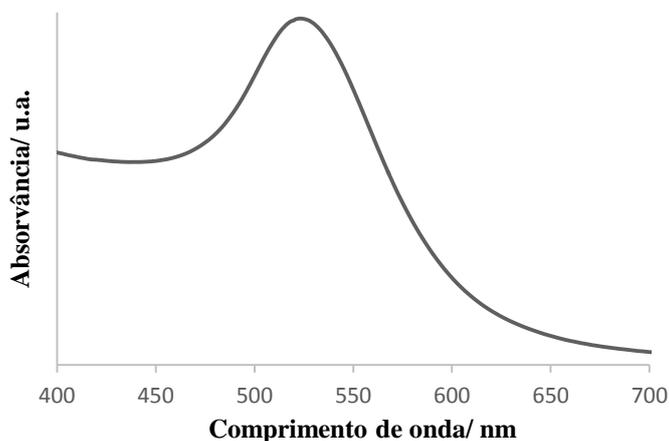


Figura 23 – Espectro ótico da amostra de nanopartículas de cit-Au.

Analisando a amostra das nanopartículas cit-Au através de STEM observou-se que estas partículas possuem uma morfologia esférica, estimando-se ainda um tamanho médio de 12.9 ± 0.4 nm. Na figura 24 encontra-se uma imagem STEM da amostra de nanopartículas cit-Au e o respetivo histograma para a distribuição de tamanhos desta amostra coloidal.

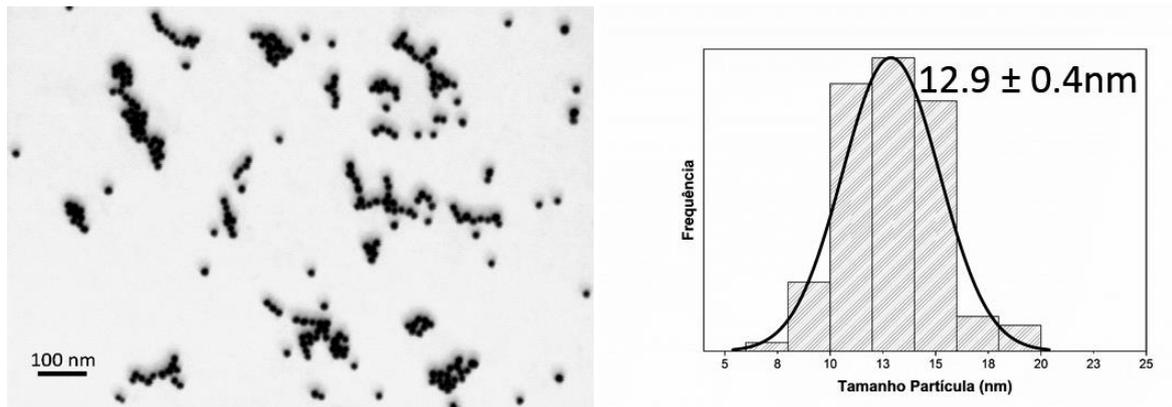


Figura 24 - Imagem STEM da amostra de nanopartículas de cit-Au (à esquerda) e respectivo histograma para a distribuição de tamanhos.

2.2.1.3. Crescimento mediado por sementes

O primeiro passo deste método consistiu na síntese de nanopartículas de ouro de tamanho médio aproximadamente 15 nm (Au sementes), a partir da reação de redução do sal HAuCl_4 . Neste passo é requerido o uso de um agente redutor forte, como o NaBH_4 ou Na_3Cit . (52) Como o nome indica, estas partículas constituem as sementes que darão origem a nanopartículas de maiores dimensões (Au G1 e Au G2) através de processos de crescimento, sendo que nesta fase é requerido um agente redutor mais suave, como por exemplo o ácido ascórbico. A fase de crescimento é limitada por condições cinéticas onde o tamanho e morfologia são controlados, assim, a concentração de sal de ouro de partida, agente redutor e de sementes terão de ser apropriadas. (26) Desta forma, foi possível sintetizar nanopartículas de três tamanhos diferentes, exibindo estas diferentes propriedades óticas dependentes do tamanho.

i. Síntese de nanopartículas Au sementes

Estas nanopartículas foram sintetizadas através da reação de redução dos íons Au(III) presentes no sal de ouro por meio de uma solução de ácido cítrico e Na_3Cit . As nanopartículas sintetizadas possuem uma morfologia esférica e um tamanho médio de $15.1 \pm 0.4 \text{ nm}$, comparável às sintetizadas a partir do método Turkevich. Na figura 25 encontram-se imagens TEM das nanopartículas formadas e o respectivo histograma para a sua distribuição de tamanhos.

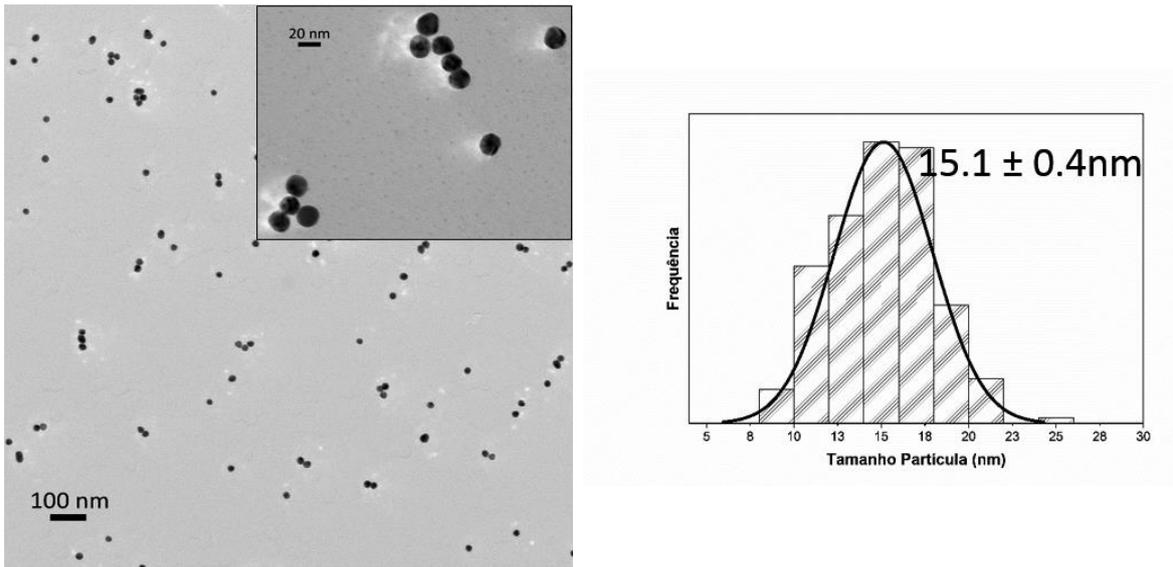


Figura 25 - Imagens TEM da amostra de nanopartículas de Au sementes, uma com vista geral e outra mais aproximada (à esquerda) e respetivo histograma para a distribuição de tamanhos (à direita).

Tal como esperado para nanopartículas de Au desta dimensão, esta amostra apresenta uma banda SPR característica com o seu máximo de absorção situado a 520 nm (49), como se pode observar no espetro ótico da figura 26.

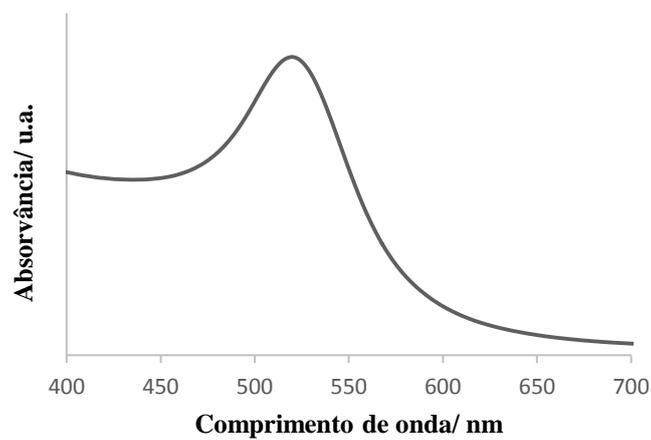


Figura 26 - Espetro ótico da amostra de nanopartículas de Au sementes.

ii. Síntese de nanopartículas Au G1

Estas nanopartículas foram sintetizadas a partir das nanopartículas Au sementes através de processos de crescimento. Este processo realizou-se com recurso a uma bomba peristáltica, devido à

necessidade de adicionar lentamente e de forma controlada incrementos volúmicos de uma solução de crescimento contendo iões Au(III) e de uma solução de Na₃Cit e ácido ascórbico, que atua como agente redutor e contribui para a estabilidade coloidal. A velocidade do caudal foi de 0.22 mL/min, sendo que a forma de injeção destas soluções constitui um fator determinante para o tamanho e morfologia das partículas formadas. Injeções rápidas e diretas tendem a formar partículas de diferentes formas com uma distribuição alargada de tamanho. Após a adição das duas soluções é adequado o coloide formado permanecer em refluxo durante 30 minutos, de forma a evitar a rápida coalescência entre as nanopartículas.(52)

Cálculos teóricos a partir da teoria de Mie apontam um comprimento de onda da banda SPR de 526 nm para nanopartículas de Au esféricas de tamanho médio aproximadamente 30 nm, ocorrendo então um ligeiro desvio batocrômico do comprimento de onda devido ao aumento do tamanho das nanopartículas. (52) No caso do coloide sintetizado, a banda SPR característica encontra-se centrada em torno dos 527 nm, tal como se pode observar no espectro ótico da figura 27. Próximo dos 300 nm é ainda visível uma banda de forte absorção devida ao ácido ascórbico presente em solução e que não terá reagido.

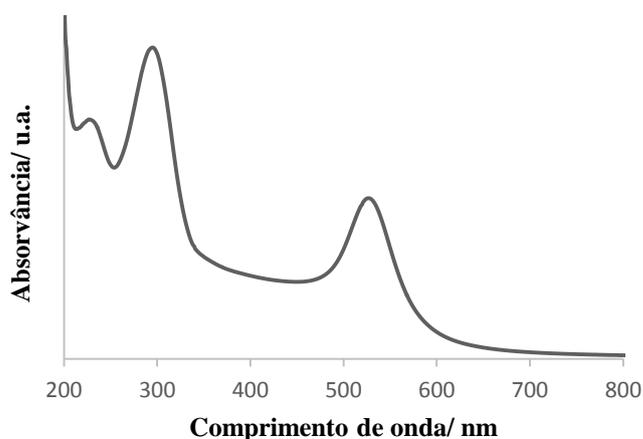


Figura 27 - Espectro ótico da amostra de nanopartículas de Au G1.

Foi estimado um tamanho médio de 35.8 ± 0.7 nm para estas nanopartículas, encontrando-se de acordo com o tamanho esperado, confirmado por dados na literatura. (52) Na figura 28 encontram-se imagens STEM do coloide formado e o respetivo histograma referente à distribuição de tamanhos da amostra.

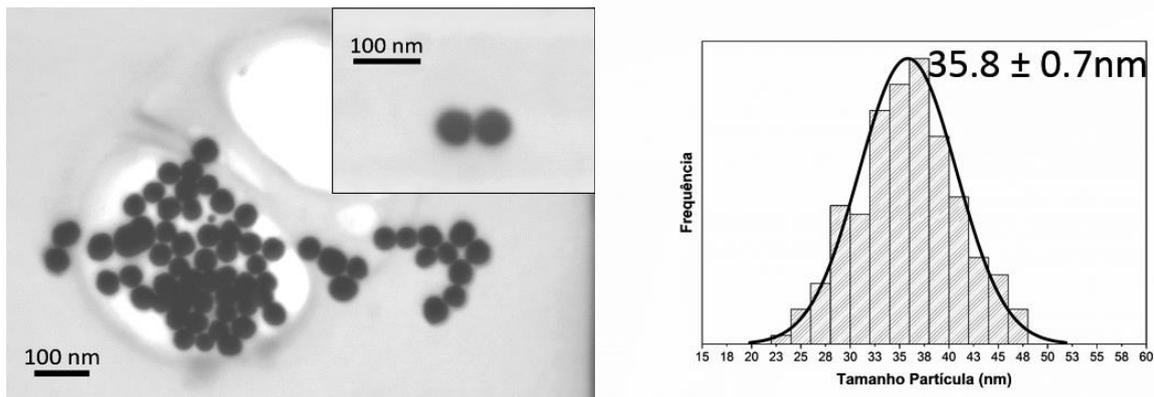


Figura 28 - Imagens STEM da amostra de nanopartículas de Au G1, uma com uma vista geral e outra aproximada (à esquerda) e respetivo histograma para a distribuição de tamanhos (à direita).

Analisando as imagens de microscopia eletrônica e o respetivo histograma observa-se que de uma forma geral as nanopartículas formadas possuem uma distribuição estreita de tamanho, dando origem a uma amostra monodispersa de partículas com uma morfologia esférica.

iii. Síntese de nanopartículas de Au G2

Estas nanopartículas foram sintetizadas a partir das nanopartículas anteriores (Au G1), também com recurso a uma bomba peristáltica, sendo em tudo o processo idêntico. Estas possuem um tamanho superior às nanopartículas Au G1 observando-se, tal como esperado, um desvio batocrômico do comprimento de onda da banda SPR, que neste caso possui uma absorvância máxima situada em torno dos 568 nm. No espectro ótico da figura 29 observa-se, de novo, a banda de absorção do ácido ascórbico.

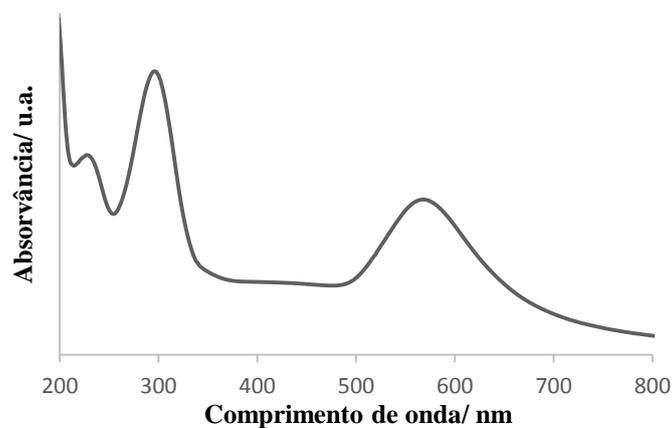


Figura 29 - Espectro ótico da amostra de nanopartículas de Au G2.

A banda SPR deste coloide encontra-se ligeiramente mais alargada, quando comparando com as nanopartículas de Au de menor tamanho, indicando algum grau de polidispersidade das nanopartículas formadas, tal como se previa através de dados descritos na literatura. (27) Este facto confirma-se pela análise das imagens STEM obtidas para este coloide, verificando-se a presença de nanopartículas de diferentes dimensões. No histograma relativo à distribuição de tamanhos destas partículas é visível a presença de duas populações distintas, uma centrada a 47.4 ± 1.9 nm e outra a 89.2 ± 3.0 nm, o que justifica a distribuição alargada de tamanho. Estes valores tão distintos devem-se provavelmente a um processo de crescimento das nanopartículas desigual, não tendo sido gerada uma amostra com uma distribuição de tamanho mais uniforme. Pelas imagens de microscopia eletrónica, observa-se ainda que as nanopartículas não possuem uma morfologia perfeitamente esférica, encontrando-se algumas partículas com uma forma um pouco irregular, podendo ser consequência de um processo de aquecimento pouco consistente. Na figura 30 encontram-se imagens STEM para esta amostra e o respetivo histograma de distribuição de tamanhos.

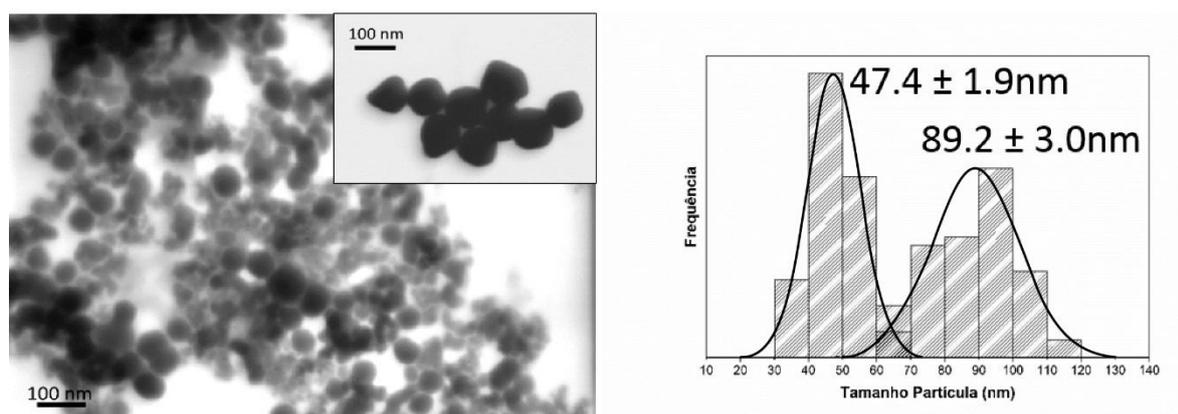


Figura 30 - Imagens STEM da amostra de nanopartículas de Au G2, uma com vista mais geral e outra aproximada (à esquerda) e respetivo histograma para a distribuição de tamanhos (à direita).

2.2.2. Nanopartículas de prata

Estas nanopartículas foram sintetizadas a partir da reação de redução do sal precursor de prata, AgNO_3 , usando NaBH_4 , formando nanopartículas de morfologia esférica com uma distribuição de tamanhos bastante estreita. A amostra de nanopartículas de bor-Ag foi caracterizada através de TEM, sendo obtida a imagem presente na figura 31 e o respetivo histograma de distribuição de tamanhos, sendo estimado um tamanho médio de 4.7 ± 0.1 nm.

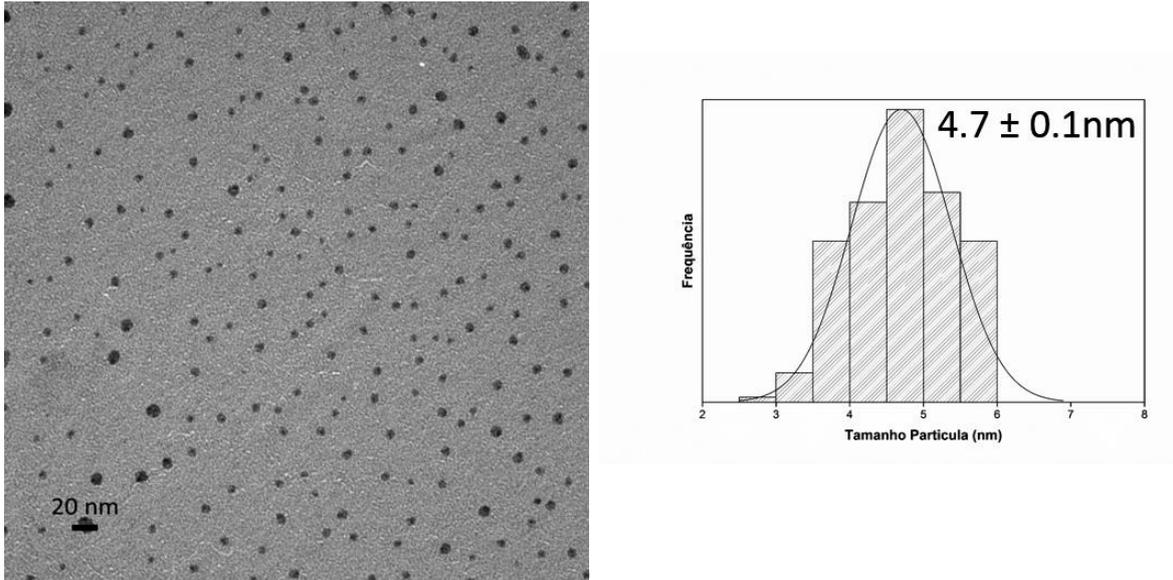


Figura 31 - Imagem TEM da amostra de nanopartículas de bor-Ag (à esquerda) e respectivo histograma para a distribuição de tamanhos (à direita).

Tal como as nanopartículas de Au, as de Ag também possuem uma banda SPR observável na região visível do espectro eletromagnético, neste caso situada em torno dos 400 nm (40), tal como se pode observar no espectro ótico presente na figura 32.

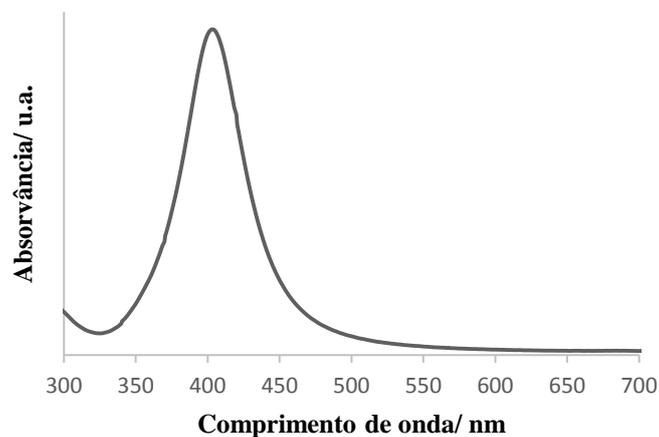


Figura 32 - Espectro ótico da amostra de nanopartículas de bor-Ag.

No caso das nanopartículas de Ag, o pico de absorção máximo é mais intenso e estreito, quando comparando com as nanopartículas de Au. Este fenómeno deve-se às diferentes propriedades dielétricas originadas pela pequena sobreposição entre a banda SPR e as transições interbanda, que começam a cerca de 320 nm. No caso das nanopartículas de Au, as transições interbanda encontram-

se sobrepostas parcialmente com a banda SPR, o que resulta numa diminuição da intensidade desta banda e no aumento da sua largura. (64)

2.2.3. Nanopartículas de paládio

Estas nanopartículas foram sintetizadas de forma semelhante às anteriores, a partir da reação de redução do sal precursor de paládio, K_2PdCl_4 usando $NaBH_4$, sendo obtidas nanopartículas de morfologia esférica com um tamanho médio de 2.3 ± 0.1 nm e uma distribuição estreita de tamanho. As nanopartículas de bor-Pd foram analisadas através de TEM, sendo obtida a imagem presente na figura 33 com o respetivo histograma de distribuição de tamanhos.

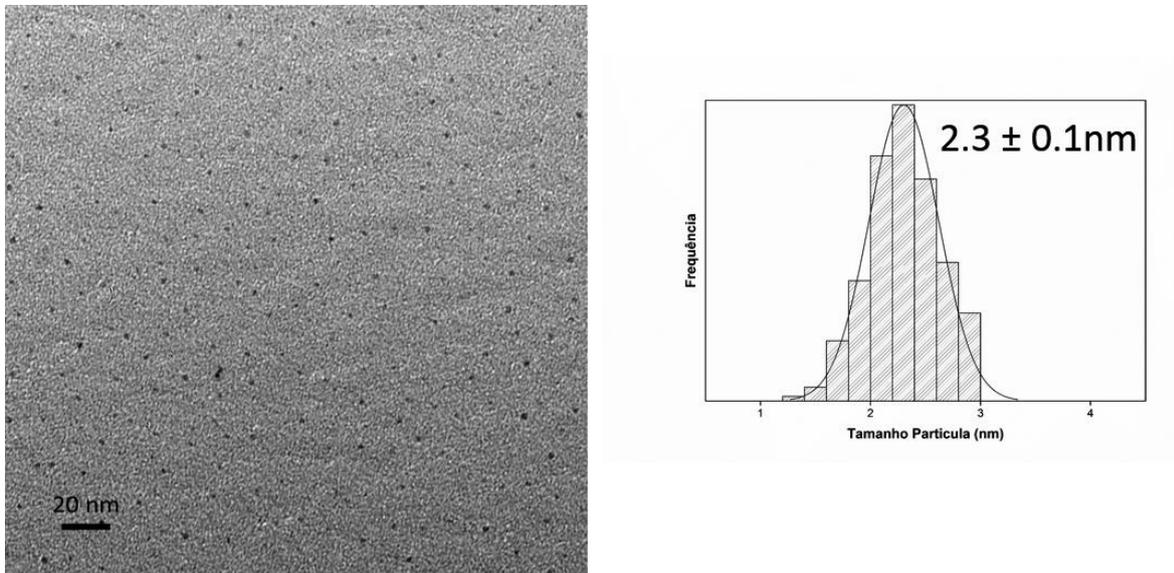


Figura 33 - Imagem TEM da amostra de nanopartículas de bor-Pd (à esquerda) e respetivo histograma para a distribuição de tamanhos (à direita).

Ao contrário das nanopartículas de Au e Ag, as nanopartículas de Pd não possuem uma banda SPR observável na região visível, encontrando-se na zona ultravioleta do espectro eletromagnético.(36,65,66) Através da teoria de Mie foi calculado o valor máximo da banda SPR, encontrando-se descrito na literatura que para nanopartículas de Pd menores que 10 nm, este se situa abaixo dos 250 nm. (37) O espectro ótico deste coloide encontra-se na figura 34.

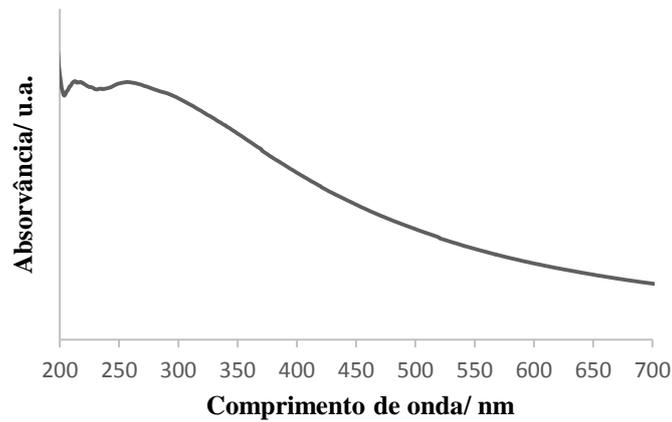


Figura 34 - Espectro óptico da amostra de nanopartículas de bor-Pd.

2.2.4. Nanopartículas de platina

Este coloide foi sintetizado a partir da reação de redução com NaBH_4 , do sal precursor de platina H_2PtCl_6 . As nanopartículas de bor-Pt foram analisadas através de TEM, sendo obtida a imagem presente na figura 35 onde se observa a morfologia esférica destas nanopartículas. Foi ainda estimado um tamanho médio de 2.1 ± 0.1 nm para estas partículas com uma distribuição estreita de tamanho, podendo confirmar-se pelo respetivo histograma de distribuição de tamanhos também presente na figura 35.

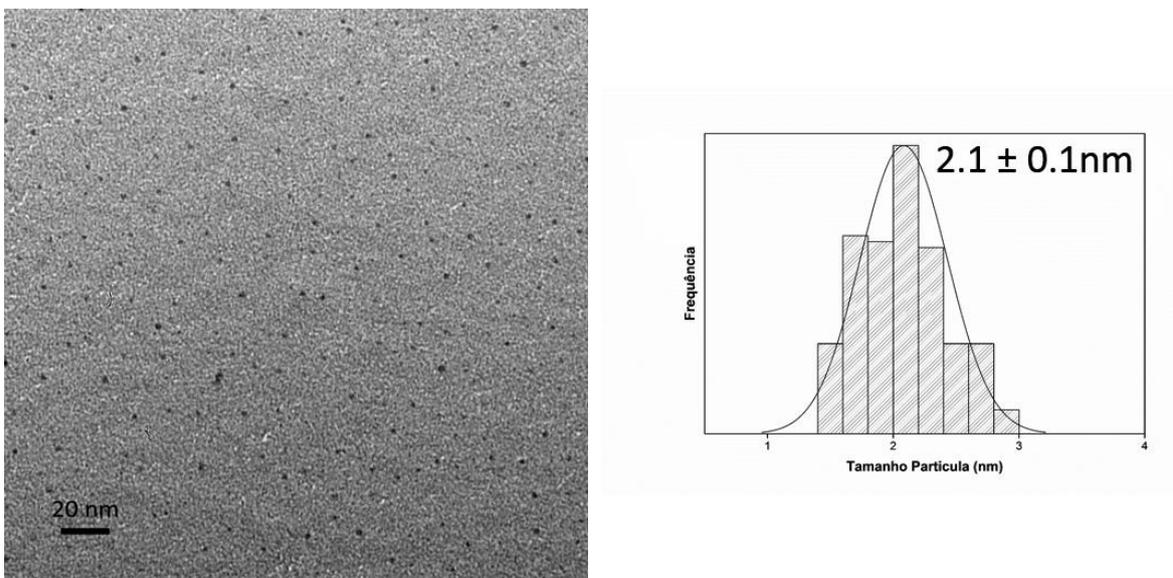


Figura 35 - Imagem TEM da amostra de nanopartículas de bor-Pt (à esquerda) e respetivo histograma para a distribuição de tamanhos (à direita).

Tal como as nanopartículas de bor-Pd, estas nanopartículas também possuem uma banda SPR na região ultravioleta do espectro eletromagnético. O espectro ótico para este coloide encontra-se na figura 36.

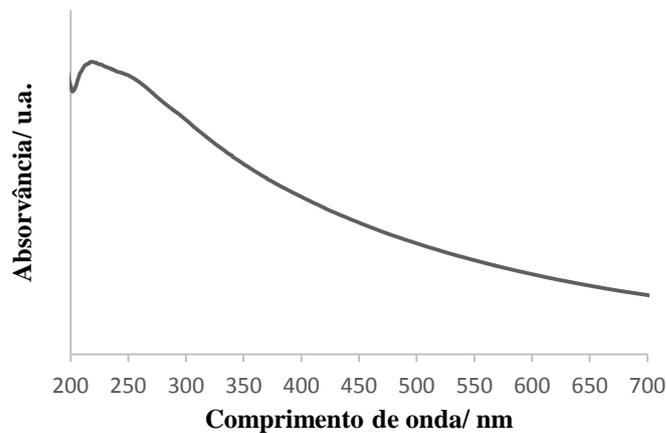


Figura 36 - Espectro ótico da amostra de nanopartículas de bor-Pt.

De uma forma geral, o método de síntese a partir da redução química usando NaBH_4 permite, de uma forma simples, a formação de nanopartículas de pequenas dimensões, de tamanho médio entre 2 e 5 nm e uma distribuição bastante estreita de tamanhos gerando amostras de partículas monodispersas.

As nanopartículas coloidais de metais nobres sintetizadas foram então estudadas em ensaios de remoção por via magnética que se encontram descritos de seguida.

2.3. Remoção magnética de nanopartículas coloidais de metais nobres

Existem vários estudos reportados na literatura acerca da utilização de sistemas de nanopartículas magnéticas para a remoção de diversas espécies metálicas na forma iônica, no entanto, não foram encontrados dados acerca do uso deste tipo de nanopartículas para a remoção de metais nobres na forma de nanopartículas coloidais. Neste trabalho, foi investigada a hipótese de remoção de nanopartículas coloidais de metais nobres como ouro, prata, paládio e platina, fazendo uso de nanopartículas de magnetite revestidas por sílica funcionalizada com ligandos ditiocarbamato ($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/SiDTC$) como adsorventes.

Os ligandos do tipo ditiocarbamato (SiDTC) são conhecidos por formar complexos com diversos elementos e por estabilizar vários metais em diferentes estados de oxidação, possuindo uma especial afinidade para ácidos moles devido ao carácter mole doador do enxofre. (59) O enxofre é um elemento relativamente polarizável cujos elétrons de valência não se encontram muito atraídos ao núcleo, assim a partilha de elétrons por parte deste elemento ocorre facilmente. Desta forma, é esperado que este grupo possua afinidade com as nanopartículas de metais nobres estudadas, de forma que a interação entre os dois sistemas seja favorecida. Na figura 37 encontra-se um esquema representativo do processo de remoção por via magnética de nanopartículas de metais nobres com recurso às nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/SiDTC$.

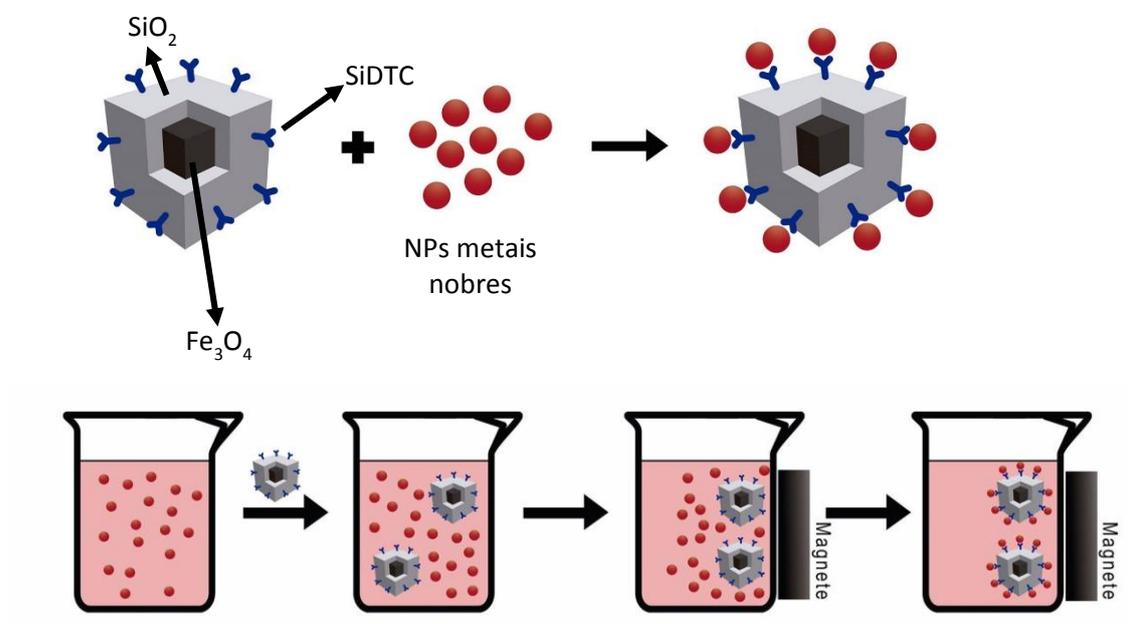


Figura 37 - Esquema representativo do processo de remoção por via magnética de nanopartículas de metais nobres com o uso de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/SiDTC$.

2.3.1. Demonstração da prova de conceito

Os ensaios de remoção por via magnética detalhados em seguida foram efetuados com recurso a dois equipamentos diferentes, sendo que o primeiro ensaio descrito foi realizado sob agitação mecânica num agitador mecânico e os ensaios seguintes foram efetuados num mini rotor.

2.3.1.1. Nanopartículas de ouro – Redução química com citrato de sódio

Primeiramente foi testada a viabilidade do método de remoção proposto utilizando como amostra as nanopartículas de Au sintetizadas através da redução química com citrato, conhecido como método de Turkevich. A evolução do processo de remoção por via magnética foi monitorizada via espectroscopia de UV/Vis. De forma a assegurar que os resultados obtidos se deviam unicamente à funcionalização das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ (ensaio Au3), foi necessária a realização paralela de ensaios controlo. Assim realizou-se um ensaio com adição de nanopartículas de Fe_3O_4 (ensaio Au2) e outro no qual não foram adicionadas nanopartículas magnéticas (ensaio Au1).

Neste primeiro estudo foram retiradas alíquotas de 2 mL a um volume total de 40 mL de coloide de ouro, durante 48 horas para os três ensaios. De seguida foi efetuada a separação magnética das alíquotas, recolhendo-se as nanopartículas magnéticas e analisando o sobrenadante através de espectroscopia de UV/Vis. Marcou-se o tempo zero (t_0) como o momento imediatamente antes da adição das nanopartículas magnéticas (2 mg) aos respetivos ensaios (Au2 e Au3). As amostras foram recolhidas após 15 minutos (t_1), 1 hora (t_2), 2 horas (t_3), 4 horas (t_4), 8 horas (t_5), 24 horas (t_6), 32 horas (t_7) e por fim às 48 horas (t_8). Os espectros óticos para os três ensaios podem ser observados nas figuras 38-40.

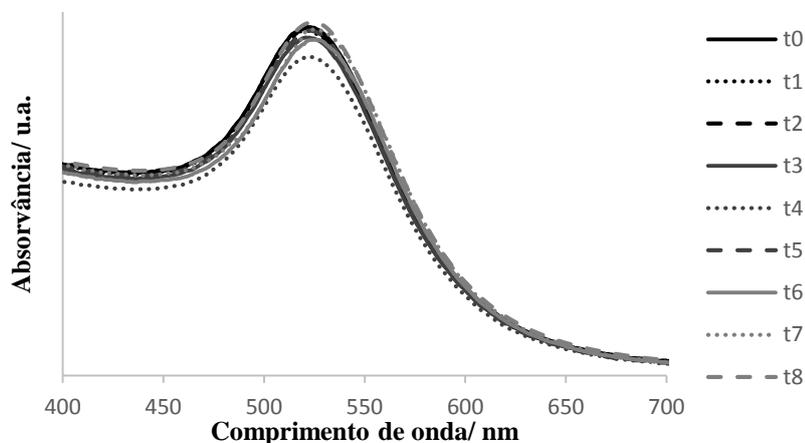


Figura 38 – Espectros óticos do coloide de cit-Au (ensaio Au1) para diferentes tempos de contato.

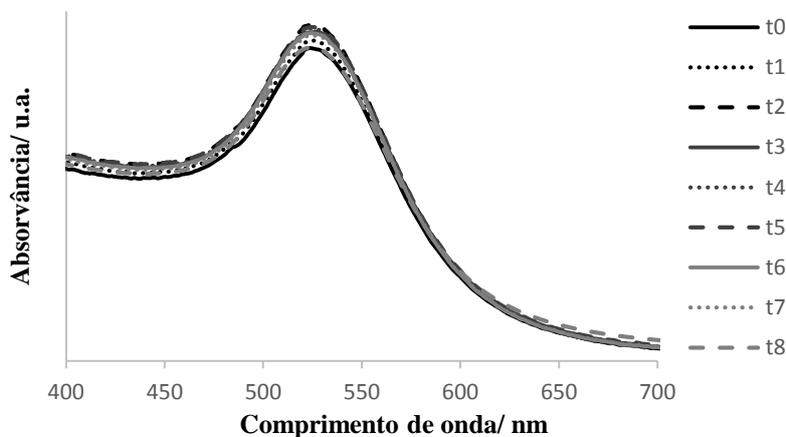


Figura 39 – Espectros óticos do colóide de cit-Au tratado com nanopartículas de Fe_3O_4 (ensaio Au2) para diferentes tempos de contato.

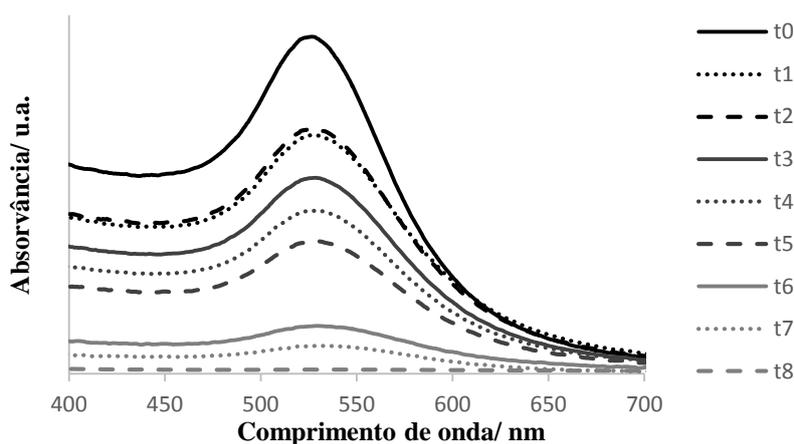


Figura 40 – Espectros óticos do colóide de cit-Au tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/SiDTC$ (ensaio Au3) para diferentes tempos de contato.

Analisando os espectros óticos das figuras anteriores, verifica-se que apenas no ensaio ao qual foram adicionadas nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/SiDTC$ (Au3) ocorreu uma diminuição progressiva ao longo do tempo da intensidade relativa da banda SPR das nanopartículas de Au, chegando a aproximar-se do zero ao fim de 48 horas. Apenas com os dados obtidos por espectroscopia de UV/Vis não é possível afirmar com certeza que a remoção por via magnética das nanopartículas de Au seja totalmente efetiva, uma vez que o processo de agitação mecânica ao qual se encontra o colóide de ouro poderá promover a aglomeração parcial das nanopartículas, provocando a diminuição da intensidade relativa de absorvância da banda SPR. No entanto, estes dados constituem um bom

indício que as nanopartículas de Au se encontram, de facto, a ser removidas magneticamente. Quanto aos ensaios Au1 e Au2, à parte de alguns desvios ligeiros não se verificou a diminuição da intensidade relativa da absorvância da banda SPR. Assim, o processo de remoção por via magnética, a ter ocorrido, deve-se unicamente à própria funcionalização das nanopartículas magnéticas. O valor máximo de absorvância da banda SPR manteve-se aproximadamente sempre ao mesmo comprimento de onda, entre 520-525 nm em todos os espectros óticos para os três ensaios, sendo este o intervalo típico verificado para nanopartículas de Au com esta dimensão. (13)

A afinidade das nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas com estes ligandos, em relação às nanopartículas de ouro pode ser confirmada por imagens SEM. Nestas imagens é possível observar a presença de nanopartículas de Au de morfologia esférica adsorvidas à superfície das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/SiDTC$. Esta amostra foi ainda analisada por HR-TEM, encontrando-se uma das imagens na figura 41.

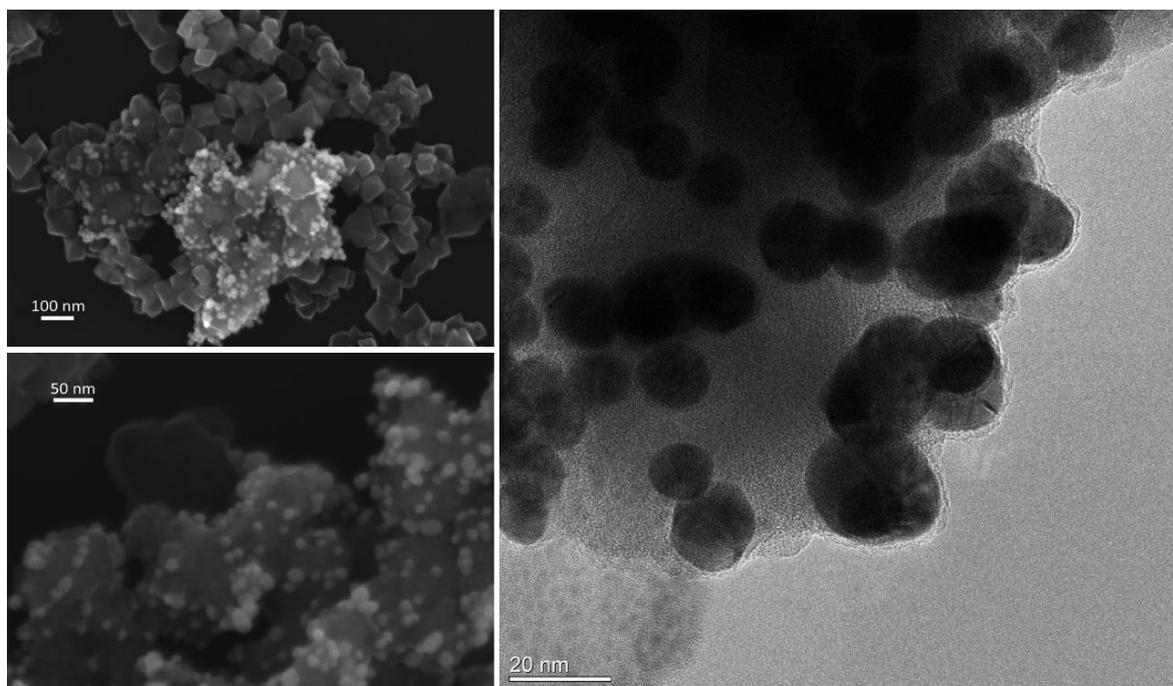


Figura 41 - Imagens SEM, uma com vista geral (à esquerda em cima) e outra mais aproximada (à esquerda em baixo) e imagem de HR-TEM (à direita) da amostra resultante do ensaio Au3 – $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/SiDTC/cit-Au$.

Nas imagens de microscopia eletrónica observa-se claramente a morfologia cúbica das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/SiDTC$ e a presença do revestimento de sílica amorfa que envolve as partículas magnéticas. Observa-se ainda que as nanopartículas de Au têm preferência para zonas

específicas à superfície das nanopartículas magnéticas, talvez devido a uma maior funcionalização por grupos ditiocarbamato nessas zonas.

Ainda não existem estudos conclusivos acerca da interação estabelecida entre os grupos SiDTC e as nanopartículas de Au, mas crê-se que os fenômenos estabelecidos sejam de quimiossorção. Os aniões citrato não se distribuem igualmente pela superfície das nanopartículas de ouro, podendo existir algumas zonas com uma carga ligeiramente positiva devido ao fenômeno de polarização de cargas que se verifica em nanopartículas metálicas. Assim, em algumas zonas a coordenação ao ligando SiDTC é favorecida. O SiDTC é um ligando bidentado, por isso, a coordenação ao ouro poderá ocorrer através da formação de duas ligações coordenadas de natureza covalente dativa. Neste caso, o enxofre atuará como base de Lewis, doando pares eletrônicos aos locais catiônicos à superfície das nanopartículas de Au, que se comportam como ácidos de Lewis, sendo que a formação das ligações ocorre entre a orbital HOMO do enxofre com a orbital LUMO do ouro. Na figura 42 encontra-se representada esquematicamente este tipo de interação.

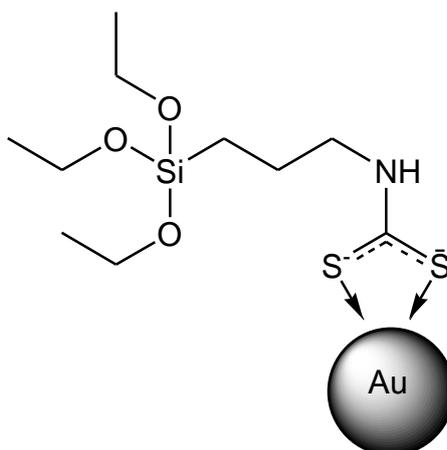


Figura 42 – Representação esquemática do fenômeno de quimiossorção que ocorre entre o ligando SiDTC e as nanopartículas de Au.

Esta amostra foi ainda caracterizada qualitativamente através de EDX, sendo identificados os picos correspondentes aos três elementos principais para esta amostra, ouro, ferro e silício (figura 43).

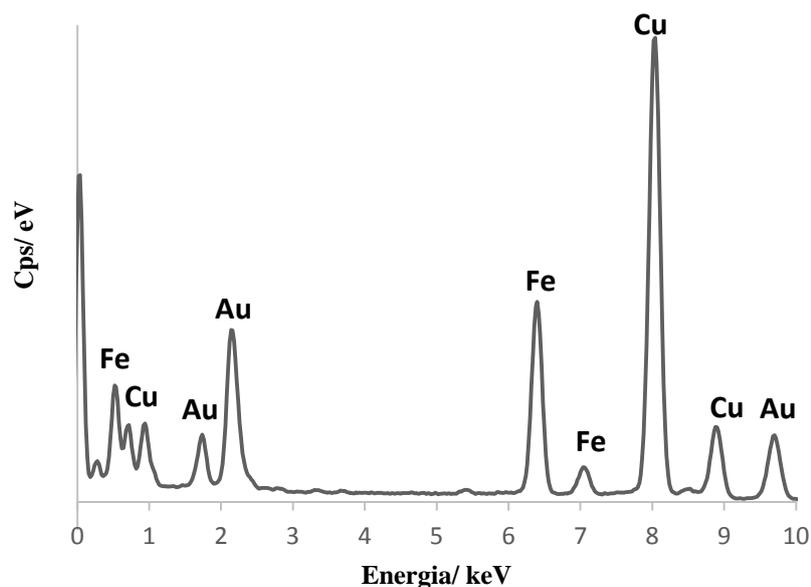


Figura 43 – Espectro EDX da amostra resultante do ensaio Au3 – Fe₃O₄@SiO₂/SiDTC/cit-Au.

De forma a confirmar os dados obtidos através de espectroscopia de UV/Vis para o ensaio Au2, a amostra resultante foi caracterizada através de SEM. Na imagem presente na figura 44, é possível observar a ausência de nanopartículas de Au adsorvidas à superfície das nanopartículas de Fe₃O₄, evidenciando a conclusão que a remoção observada no ensaio Au3 deve-se, de facto, à funcionalização das nanopartículas magnéticas com grupos ditiocarbamato.

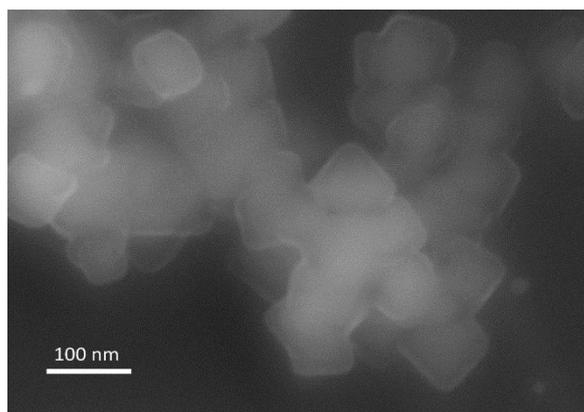


Figura 44 - Imagem SEM da amostra resultante do ensaio Au2 com nanopartículas de cit-Au e Fe₃O₄.

A fase cristalina das nanopartículas resultantes do ensaio Au3 (Fe₃O₄@SiO₂/SiDTC/cit-Au) e das nanopartículas Fe₃O₄ foi identificada através de XRD. Os difratogramas das duas amostras encontram-se nas figuras 45 e 46.

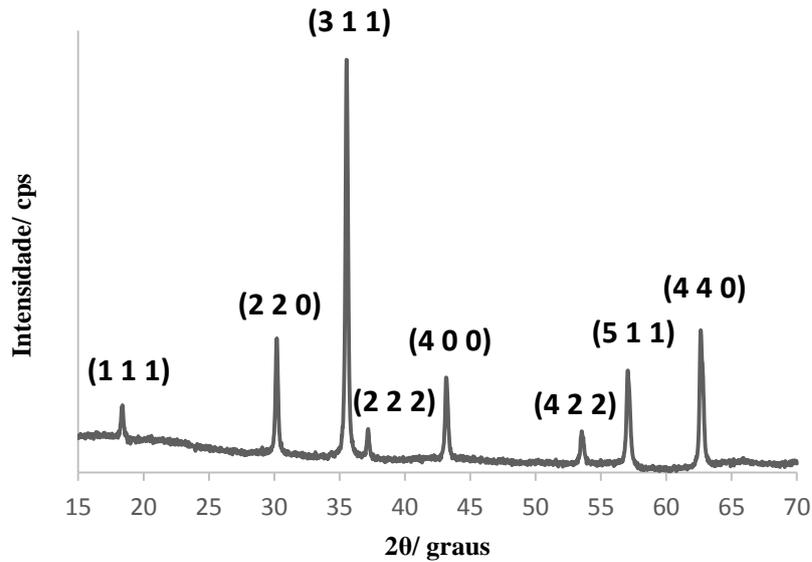


Figura 45 – Difratoograma de raios X da amostra de nanopartículas de Fe₃O₄.

No difratograma anterior são indexados os picos correspondentes aos planos cristalinos (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0), característicos a 2θ igual a 18.3, 30.1, 35.4, 37.1, 43.1, 53.4, 56.9 e 62.5. (55) Os dados obtidos foram comparados com o padrão disponível no anexo 6.2 A, referente à ficha XRD da Fe₃O₄. Estes dados experimentais foram ainda confirmados a partir de outros resultados disponíveis na literatura. (58)

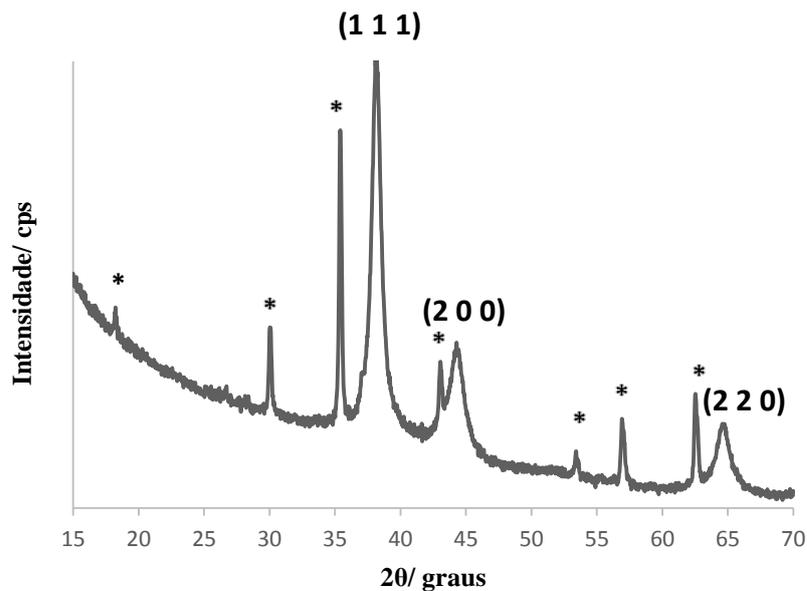


Figura 46 – Difratoograma de raios X da amostra resultante do ensaio Au₃ – Fe₃O₄@SiO₂/SiDTC/cit-Au. Os picos assinalados com * correspondem aos picos já indexados para as nanopartículas de Fe₃O₄.

No difratograma relativo à amostra de nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{cit-Au}$ resultante do ensaio Au3, para além dos picos já observados no difratograma da figura 45 correspondentes às fases cristalinas dos planos presentes nas nanopartículas magnéticas, encontram-se ainda os picos relativos aos planos cristalinos do ouro. Assim, através da ficha disponível no anexo 6.2 B com o padrão XRD relativo ao ouro, é possível indexar os picos dos planos cristalinos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0) a 2θ igual a 38.3, 44.5 e 64.9.

2.3.1.2. Nanopartículas de ouro – Monitorização por ICP-OES

As nanopartículas Au sementes possuem um tamanho médio comparável às nanopartículas sintetizadas pelo método Turkevich, assim, foi efetuado um ensaio com este coloide, cujas amostras relativas a cada tempo de recolha foram monitorizadas não só por espectroscopia de UV/Vis mas também por ICP-OES, de forma a verificar se os valores obtidos pelas duas técnicas para a concentração de ouro em cada amostra seriam semelhantes.

Primeiramente foi efetuado um estudo para averiguar que seguramente, apenas com a adição das nanopartículas magnéticas sintetizadas ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$), o processo de remoção por via magnética ocorria, devendo-se este facto à funcionalização adequada destas partículas. Desta forma, foram testadas diferentes nanopartículas magnéticas como adsorventes de nanopartículas de Au. Assim foram realizados 4 ensaios em paralelo, um ensaio controlo e 3 ensaios com adição de diferentes nanopartículas magnéticas, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$. As nanopartículas recuperadas através de separação magnética foram analisadas e caracterizadas por SEM e EDX. Com os resultados concluiu-se que apenas no ensaio com a adição das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ ocorreu a captura das nanopartículas de Au, sendo possível observá-las adsorvidas à superfície das nanopartículas magnéticas, como será demonstrado em imagens de microscopia eletrónica mais adiante neste capítulo. Quanto aos ensaios com as outras nanopartículas magnéticas não se verificou adsorção superficial das nanopartículas de Au, podendo confirmar-se este dado tanto através da análise das imagens SEM como através do espectro EDX, onde não se observa o pico relativo ao ouro, sendo apenas identificáveis os picos referentes ao ferro e ao silício. As imagens SEM para estes ensaios e o respetivo espectro EDX encontram-se disponíveis nos anexos 6.3 A e 6.3 B. Assim, os ensaios seguintes foram realizados tendo como base as nanopartículas de Au sementes e as apenas as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$.

Como referido no capítulo 2.3.1.1., o ensaio descrito foi realizado com um recurso a um agitador mecânico. No entanto, verificou-se que parte das nanopartículas de Au aderiam à superfície do vidro do balão onde se efetuaram os ensaios. Verificou-se ainda que este fenómeno apenas ocorria nos

ensaios onde se adicionavam nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$, deduzindo-se que a funcionalização das nanopartículas, sendo à base de sílica, seria a razão para que tal ocorresse. Assim, ponderou-se a mudança do método de agitação como tentativa de contornar este problema, passando a usar-se um mini rotor.

A mudança de equipamento de agitação levou que fossem efetuadas ligeiras alterações a nível da preparação das amostras para os ensaios seguintes. Assim, foi reduzido o volume total das amostras preparadas de coloide de ouro de 40 mL para 10 mL, e de forma a manter a proporção de nanopartículas magnéticas adicionadas relativamente ao ensaio descrito anteriormente, foi reduzida a quantidade de 2 mg para 0.5 mg. De novo, definiu-se t_0 como o momento imediatamente antes da adição das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$, sendo de seguida analisadas as amostras recolhidas a 15 minutos (t_1), 30 minutos (t_2), 1 horas (t_3), 2 horas (t_4) e 3 horas (t_5). Paralelamente a este ensaio (Au5) foi efetuado o ensaio controlo (Au4) ao qual não foram adicionadas nanopartículas magnéticas. Após as recolhas das amostras referentes a cada tempo foi efetuada a separação magnética e analisados os sobrenadantes. Nas figuras 47 e 48 encontram-se os espectros referentes à monitorização do processo de remoção realizada através de espectroscopia de UV/Vis.

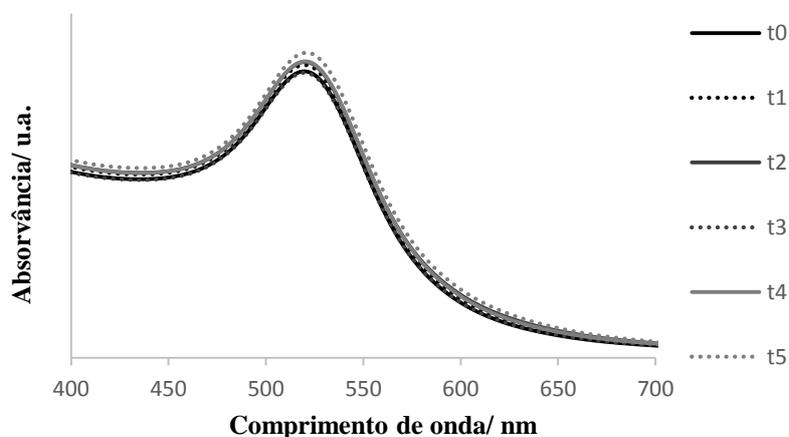


Figura 47 – Espectros óticos do coloide de Au sementes (ensaio Au4) para diferentes tempos de contato.

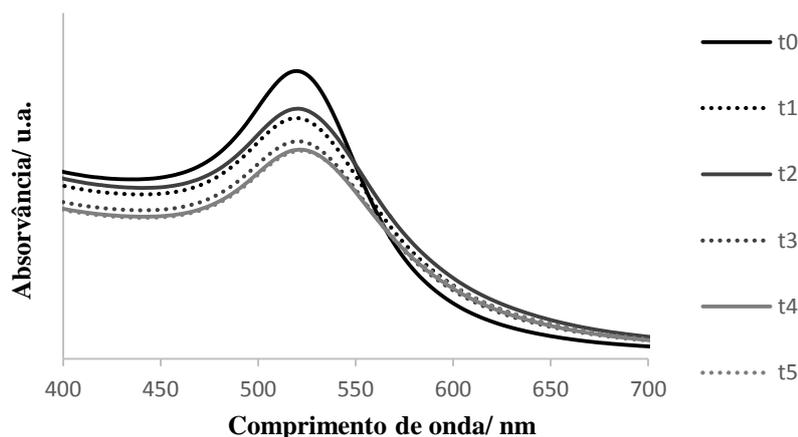


Figura 48 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ (ensaio Au5) para diferentes tempos de contato.

Como se verifica pelos espectros óticos, relativamente ao ensaio controlo não ocorreram alterações significativas a nível da intensidade relativa de absorvância da banda SPR. Por outro lado, no ensaio ao qual foram adicionadas nanopartículas magnéticas ocorreu uma diminuição da intensidade da banda SPR ao longo do tempo, indicando numa primeira análise que o processo de remoção das Au sementes teria ocorrido. Visualmente também se verificaram alterações, observando-se uma mudança da cor vermelha típica destes coloides de Au para um tom mais rosado, presente na amostra à qual também foram adicionadas nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$. As duas amostras dizem respeito ao tempo t5 para os ensaios Au4 (amostra A) e Au5 (amostra B) (figura 49).

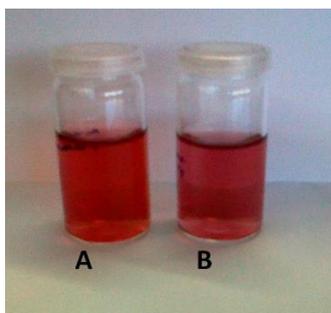


Figura 49 – Fotografia das amostras coloidais resultantes dos ensaios Au4 (A) e Au5 (B) ao fim de 3 horas (t5).

A amostra resultante do ensaio Au5 foi caracterizada por SEM, observando-se a presença das nanopartículas de Au adsorvidas à superfície das nanopartículas magnéticas. Tal como se esperava após a análise dos resultados obtidos por espectroscopia de UV/Vis, os resultados de microscopia eletrónica confirmam o processo de remoção de nanopartículas de Au pelas nanopartículas de Fe_3O_4

funcionalizadas. As nanopartículas resultantes do ensaio foram ainda caracterizadas por EDX, identificando-se os picos relativos aos elementos ferro, silício e ouro. Nas figuras 50 e 51 encontram-se, respetivamente, as referidas imagens e o espetro EDX para esta amostra.

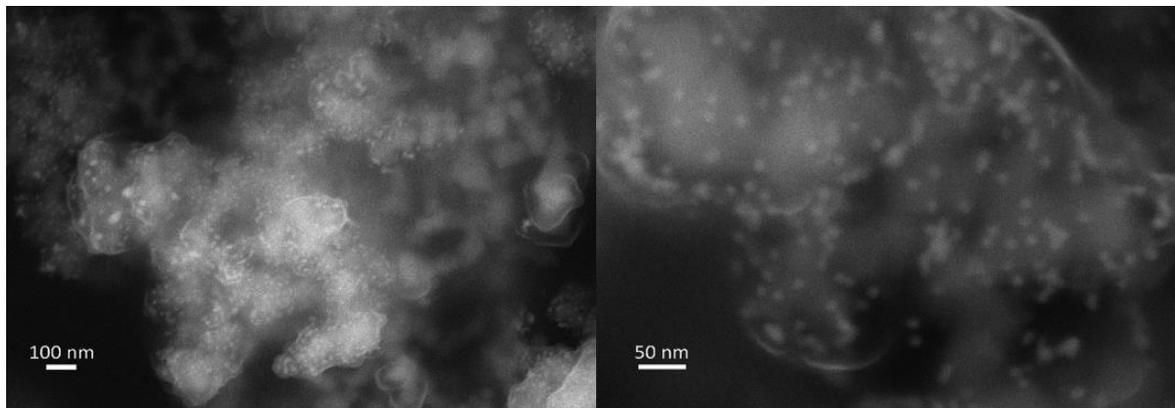


Figura 50 – Imagens SEM, uma com vista geral (à esquerda) e outra aproximada (à direita), da amostra resultante do ensaio Au5 – Fe₃O₄@SiO₂/SiDTC/Au sementes.

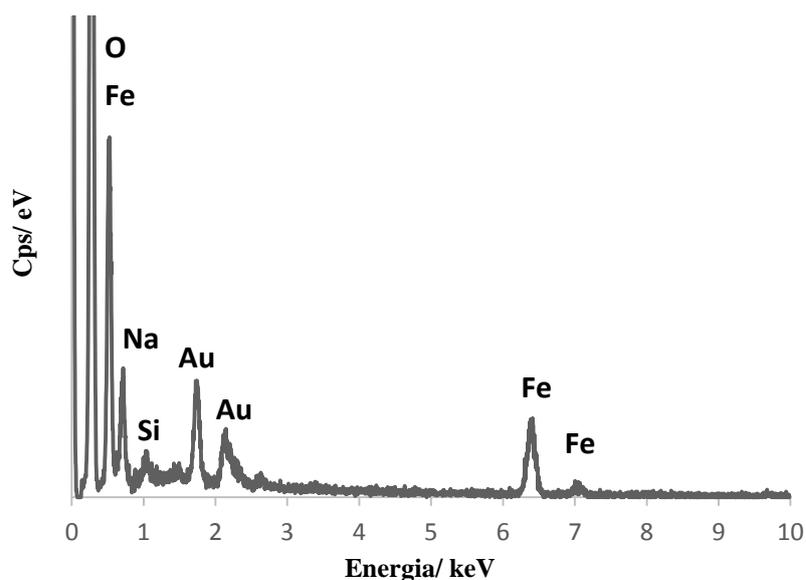


Figura 51 – Espetro EDX da amostra resultante do ensaio Au5 – Fe₃O₄@SiO₂/SiDTC/Au sementes.

Os coloides sobrenadantes resultantes dos ensaios Au4 e Au5 foram analisados por ICP-OES de forma a ser possível proceder à quantificação do ouro presente nas amostras. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 2.

Tabela 2 - Resultados obtidos por ICP-OES para a concentração de ouro (mg/mL) relativa às amostras resultantes dos ensaios Au4 e Au5.

Tempo	Au4 - mg/L	Au5 - mg/L
t0	44.4	44.4
t1	46.0	40.3
t2	46.4	43.5
t3	45.3	37.9
t4	44.3	35.4
t5	41.8	34.8

Analisando os resultados anteriores verificamos que no ensaio Au4 os valores obtidos para a concentração de ouro presente nas amostras mantêm-se bastante próximos uns dos outros, não sendo os desvios significativos. Por outro lado, no ensaio Au5 observa-se uma ligeira diminuição na concentração de ouro ao longo do tempo, concordante com a diminuição de intensidade relativa da absorvância da banda SPR observada nos espectros óticos da figura 48. Estes dados vêm confirmar a remoção parcial das Au sementes apenas no ensaio em que foram adicionadas nanopartículas magnéticas funcionalizadas.

Na literatura encontram-se descritos cálculos baseados em métodos teóricos para determinar a concentração de ouro, tendo como base os valores de absorvância no pico máximo (banda SPR) e o diâmetro das partículas. (43) O número médio de átomos de ouro por nanopartícula (N) pode ser calculado através da equação 5 usando o diâmetro médio da partícula, calculado a partir das medições efetuadas com recurso ao Image J. Esta equação é válida assumindo uma morfologia esférica para as nanopartículas de Au e uma estrutura cristalina fcc uniforme, sendo assim ρ a densidade para o ouro fcc (19.3 gcm^{-3}) e M a massa molecular (197 gmol^{-1}).

$$N = \frac{\pi \rho D^3}{6 M} = 30.9 D^3 \quad (eq.5)$$

A concentração molar dos coloides pode ser calculada dividindo o número total de átomos de ouro (N_{total} – equivalente à quantidade inicial de sal de ouro na reação de redução) pelo número médio de átomos de ouro na nanopartícula (N), de acordo com a equação 6. Assim, V é o volume da solução da mistura reacional (L) e N_A o número de Avogadro. Nesta equação assume-se que a redução dos íons Au(III) a átomos de ouro é completa.

$$C = \frac{N_{total}}{N V N_A} \quad (eq.6)$$

O coeficiente de extinção molar ($M^{-1}cm^{-1}$) de cada amostra de coloide relaciona-se com o diâmetro das nanopartículas através da equação 7, onde $k = 3.32111$ e $a = 10.80505$.

$$\ln \varepsilon = k \ln D + a \quad (eq.7)$$

Com base nestas equações foi calculada a concentração de ouro nas amostras dos ensaios Au4 e Au5. O diâmetro médio das nanopartículas é de 15.1 ± 0.4 nm e o pico de absorção máximo que corresponde à banda SPR localiza-se a 520 nm.

O valor de ε foi calculado a partir da eq. 7, sendo igual a $405588582.7 M^{-1}cm^{-1}$. Aplicando a lei de Lambert-Beer, $A = \varepsilon b c$, e sendo $b = 1$, é possível calcular a concentração de ouro nos vários tempos, considerando o valor de absorvância máxima da banda SPR. Os resultados encontram-se na tabela 3.

Tabela 3 - Cálculo da concentração de ouro (mol NPs/L) para os ensaios Au4 e Au5 para os vários tempos através de cálculos teóricos. (43)

		t0	t1	t2	t3	t4	t5
Au4	A	0.833	0.851	0.860	0.829	0.862	0.886
	C (mol NPs/L)	2.05E-9	2.1E-9	2.12E-9	2.04E-9	2.12E-9	2.19E-9
Au5	A	0.833	0.697	0.724	0.629	0.604	0.601
	C (mol NPs/L)	2.053E-9	1.72E-9	1.78E-9	1.55E-9	1.49E-9	1.48E-9

Sabendo pela eq. 5 que $N = 106373.83$ átomos Au/NP, e que 1 NP tem $3.48E-17$ g, então 1 mol NPs tem $2.096E7$ g por cada litro (L). Assim, determinou-se a concentração em ouro (g/L) para cada amostra recolhida nos dois ensaios, sendo comparada com os valores obtidos por ICP-OES. Os resultados encontram-se sumariados na tabela 4.

Tabela 4 – Comparação entre os valores determinados para a concentração de ouro a partir do valor máximo de absorvância da banda SPR (C1) e os obtidos por ICP-OES (C2) para os ensaios Au4 e Au5.

		t0	t1	t2	t3	t4	t5
Au4	C1x10 ² (g/L)	4.30	4.40	4.44	4.28	4.45	4.58
	C2x10 ² (g/L)	4.44	4.60	4.64	4.53	4.43	4.18
Au5	C1x10 ² (g/L)	4.30	3.60	3.74	3.25	3.12	3.10
	C2x10 ² (g/L)	4.44	4.00	4.35	3.79	3.54	3.48

Comparando os resultados obtidos por ICP-OES com o valor teórico para ambos os ensaios, verifica-se que se encontram bastante próximos, observando-se uns ligeiros desvios mas mantendo-se a ordem de grandeza, que se relacionam provavelmente com o limite de deteção do próprio aparelho. Através da técnica de ICP-OES todas as espécies de ouro são quantificadas, encontrando-se na forma de nanopartículas ou estando dissolvidas na solução na forma iónica. Por outro lado, os valores

obtidos através dos cálculos teóricos tendo como base resultados de espectroscopia ótica, apenas contabilizam o ouro na forma de nanopartícula, uma vez que dependem do valor de absorvância da banda SPR, propriedade ótica única do estado coloidal destas partículas. Assim, tal como esperado, a concentração obtida por ICP-OES é ligeiramente superior à determinada através dos cálculos teóricos.

Relacionando os resultados obtidos pelas várias técnicas, espectroscopia de UV/Vis, análise por ICP dos coloides sobrenadantes e caracterização das nanopartículas recuperadas após separação magnética por microscopia eletrónica e EDX, verifica-se que estes são bastante concordantes uns com os outros, concluindo-se que o processo de remoção por via magnética das nanopartículas de Au é possível e foi efetivo.

2.3.1.3. Nanopartículas de metais nobres (Au, Ag, Pd e Pt) – Redução com boro-hidreto de sódio

Com base nos resultados obtidos através das várias técnicas para as nanopartículas de Au, foi testado este método de remoção por via magnética para outras nanopartículas de metais nobres, mais propriamente, Ag, Pd e Pt. Assim, foram usadas as nanopartículas sintetizadas através do método de redução por NaBH_4 , (bor-Au, bor-Ag, bor-Pd e bor-Pt).

Os ensaios seguintes foram efetuados com recurso a um mini rotor ao longo de apenas 1 hora (t_1), e monitorizados através de espectroscopia de UV/Vis, com o objetivo de concluir se após esse tempo se observavam diferenças significativas ao nível da intensidade da banda SPR das nanopartículas de Au e Ag e da absorção para as nanopartículas de Pd e Pt.

Os ensaios efetuados com estas nanopartículas foram denominados Au6, Ag1, Pd1 e Pt1 para os ensaios controlo e Au7, Ag2, Pd2 e Pt2 para os ensaios aos quais foram adicionadas nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/SiDTC$. Foi apenas traçado o espectro ótico para os coloides no momento t_0 e depois passado 1 hora (t_1), sendo efetuada a separação magnética e registado o espectro do sobrenadante. Relativamente aos ensaios controlo não se observaram alterações significativas relativamente à intensidade relativa de absorvância passado 1 hora. Por outro lado, nos ensaios com adição de nanopartículas magnéticas, a intensidade relativa de absorvância da banda SPR diminuiu ligeiramente, no caso das nanopartículas de bor-Au (507 nm) e bor-Ag (400 nm). Relativamente às nanopartículas de bor-Pd e bor-Pt os resultados não são tão claros uma vez que a absorção ocorre numa gama de comprimentos de onda mais larga. Estes resultados podem ser confirmados, respetivamente, nas figuras 52-55.

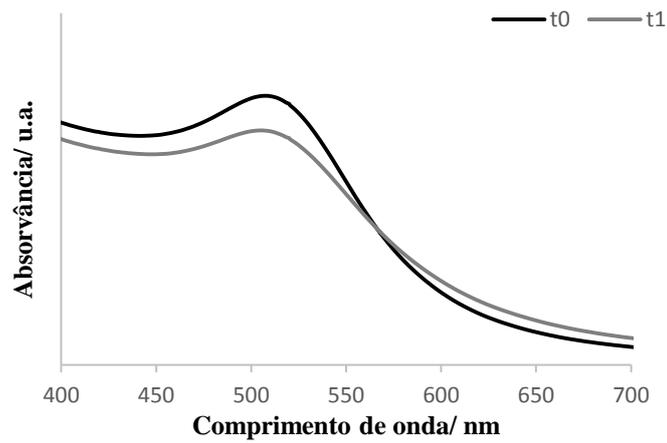


Figura 52 – Espectros óticos do colóide de bor-Au tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/SiDTC$ (ensaio Au7) para diferentes tempos de contato.

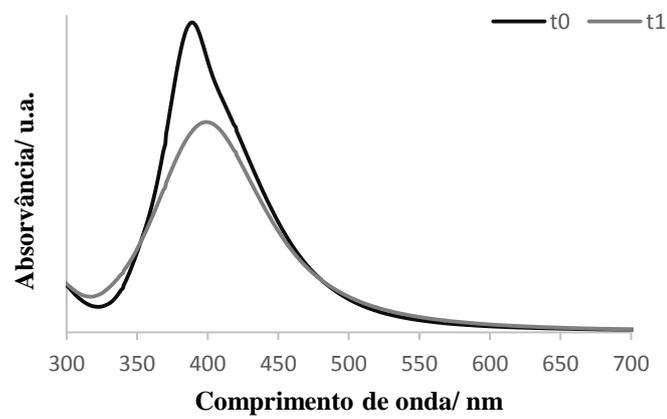


Figura 53 – Espectros óticos do colóide de bor-Ag tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/SiDTC$ (ensaio Ag2) para diferentes tempos de contato.

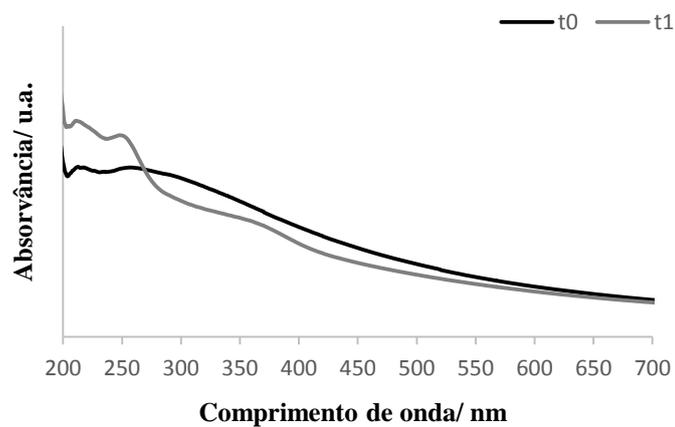


Figura 54 – Espectros óticos do colóide de bor-Pd tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/SiDTC$ (ensaio Pd2) para diferentes tempos de contato.

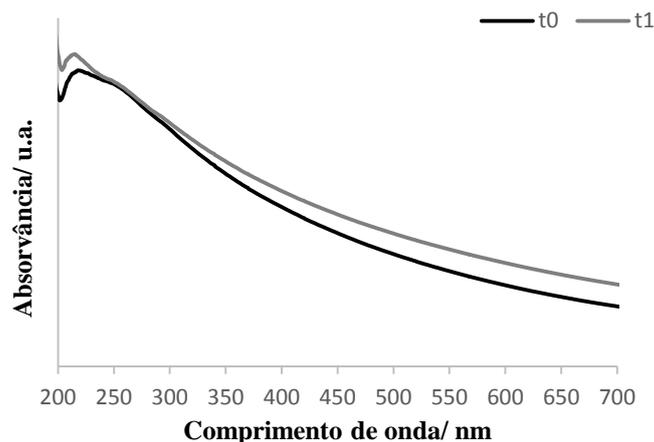


Figura 55 – Espectros óticos do colóide de bor-Pt tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ (ensaio Pt2) para diferentes tempos de contato.

Tendo como base apenas os resultados obtidos através de espectroscopia de UV/Vis, não seria possível concluir acerca do processo de remoção magnética destas partículas. Assim, as nanopartículas magnéticas recuperadas dos ensaios Au7, Ag2, Pd2 e Pt2 foram analisadas por SEM e EDX. Apesar de não ser claramente visível a presença das nanopartículas de metais nobres adsorvidas à superfície das nanopartículas magnéticas (anexos 6.4 A, 6.4 B, 6.4 C e 6.4 D), os espectros EDX evidenciam a presença dos picos relativos aos diferentes elementos metálicos. Assim, as mesmas amostras foram analisadas através de TEM, de forma a tentar obter imagens onde se observasse definitivamente a presença das nanopartículas metálicas adsorvidas. Foram ainda adquiridos os espectros EDX para cada amostra, onde se identificaram, de novo, os picos relativos ao ferro, silício e ao respetivo metal. Os resultados obtidos para as amostras com nanopartículas de bor-Au, bor-Ag, bor-Pd e bor-Pt, encontram-se nas figuras 56-59.

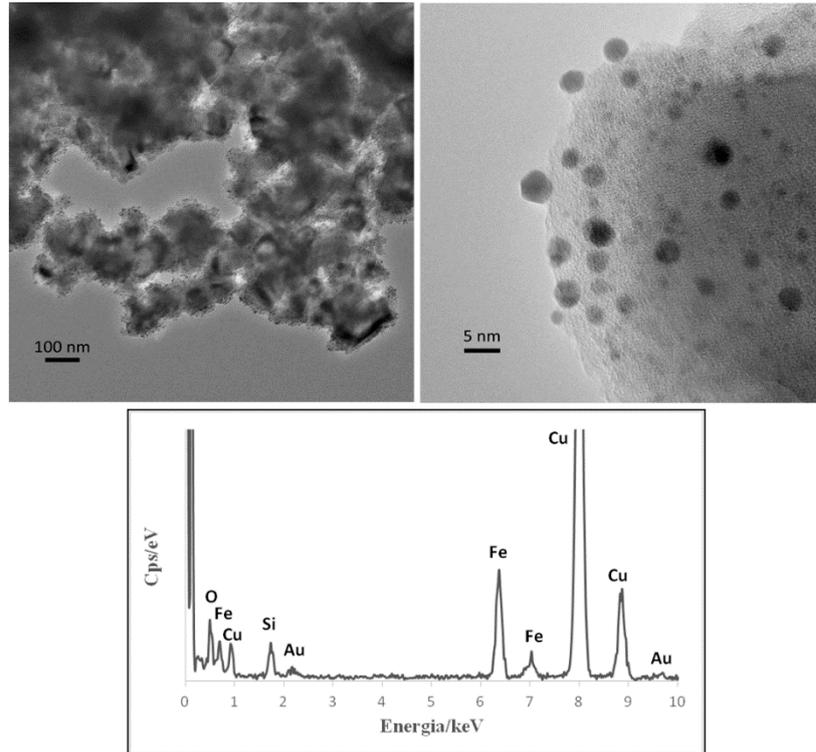


Figura 56 - Imagens TEM, uma com vista geral (em cima à esquerda) e outra aproximada (em cima à direita), e espectro EDX da amostra resultante do ensaio Au7 -Fe₃O₄@SiO₂/SiDTC/bor-Au.

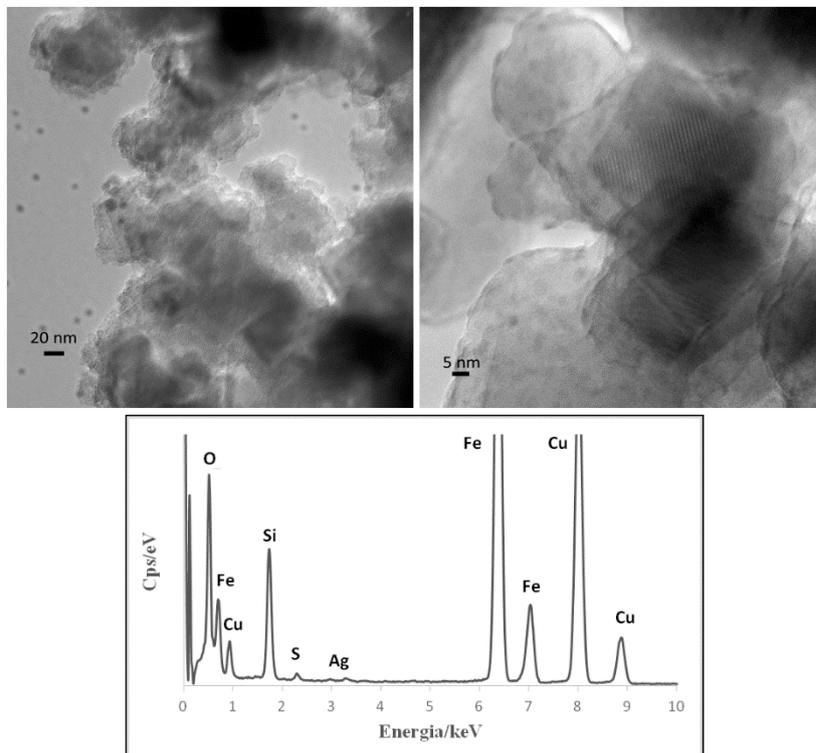


Figura 57 - Imagens TEM, uma com vista geral (em cima à esquerda) e outra aproximada (em cima à direita), e espectro EDX da amostra resultante do ensaio Ag2 - Fe₃O₄@SiO₂/SiDTC/bor-Ag.

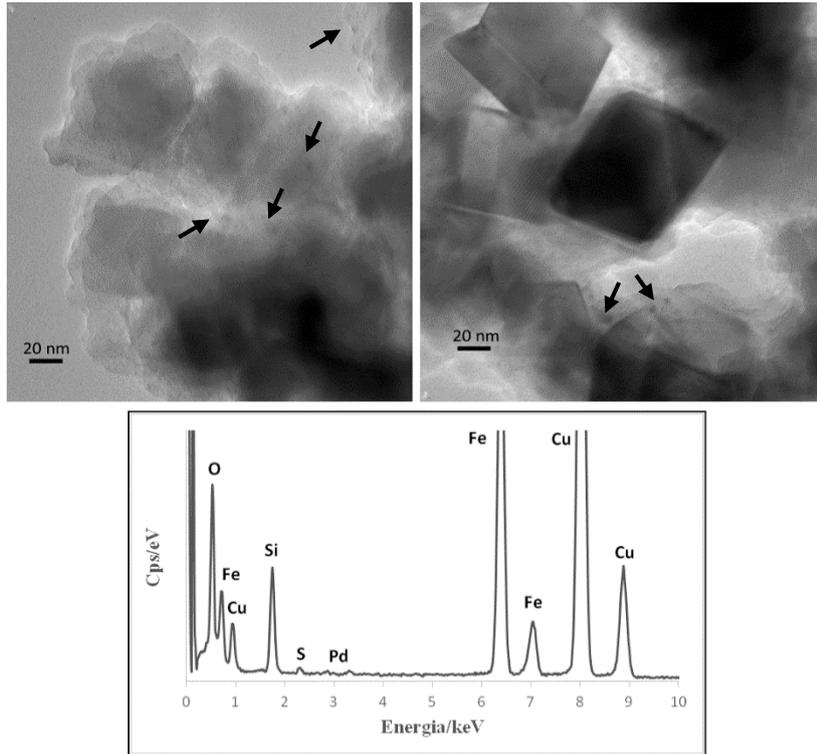


Figura 58 - Imagens TEM, uma com vista geral (em cima à esquerda) e outra aproximada (em cima à direita), e espectro EDX da amostra resultante do ensaio Pd2 – Fe₃O₄@SiO₂/SiDTC/bor-Pd. As setas indicam as nanopartículas de bor-Pd.

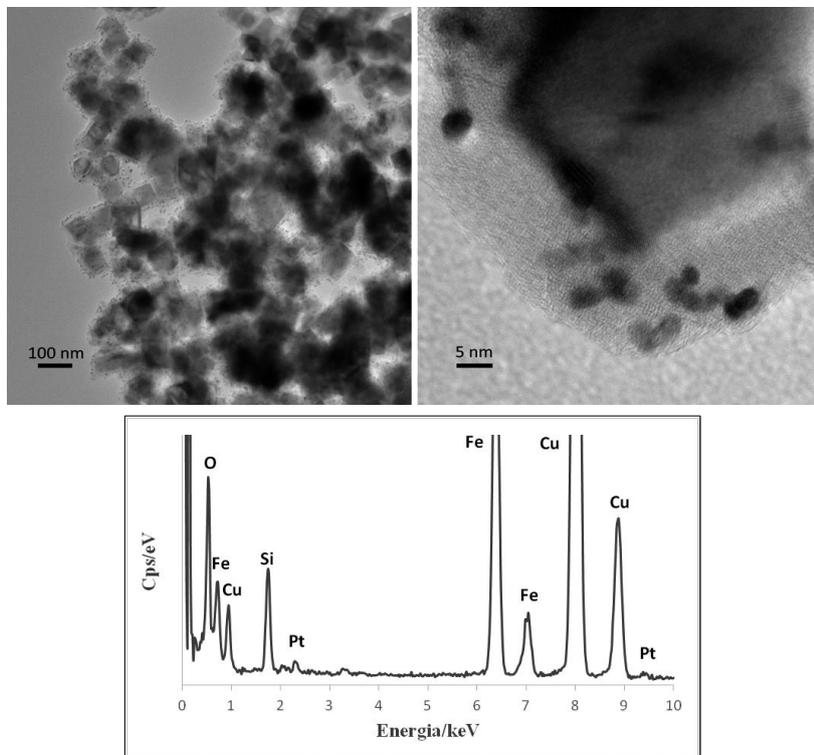


Figura 59 - Imagens TEM, uma com vista geral (em cima à esquerda) e outra aproximada (em cima à direita), e espectro EDX da amostra resultante do ensaio Pt2 – Fe₃O₄@SiO₂/SiDTC/bor-Pt.

Pela análise das imagens TEM para as diferentes amostras é possível observar que em todos os casos ocorreu adsorção das nanopartículas de metais nobres à superfície das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$. No entanto, pela maior quantidade de nanopartículas adsorvidas, verifica-se que as nanopartículas de Au são as que possuem uma maior afinidade com as nanopartículas funcionalizadas. Estas dispõem-se à superfície das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ de uma forma irregular, podendo este facto ser justificado por uma funcionalização não uniforme das nanopartículas magnéticas. Observou-se ainda que a quantidade de nanopartículas de Pt e Ag adsorvidas à superfície das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ era relativamente superior à de Pd. No entanto, observando a amostra resultante do ensaio efetuado com o coloide de prata, verificou-se para além das nanopartículas adsorvidas à superfície, a presença de algumas fora do revestimento. Ainda assim, pode afirmar-se que os adsorventes utilizados possuem a afinidade desejada para com nanopartículas coloidais de diferentes metais nobres, sendo possível a sua captura magnética

2.3.1.4. Nanopartículas de ouro de maiores dimensões – Crescimento mediado por sementes

Foram ainda realizados ensaios de forma a verificar se este método de remoção magnética também se poderia aplicar a nanopartículas de Au de maiores dimensões. As nanopartículas usadas para este estudo foram sintetizadas a partir do método descrito na seção 4.2.3.3. Como referido anteriormente, as nanopartículas de Au sintetizadas possuem diferentes tamanhos, sendo as mais pequenas, com aproximadamente 15 nm, as denominadas sementes para o crescimento de partículas maiores, Au G1 e Au G2. A preparação das amostras de coloide para os vários ensaios é em tudo semelhante às do ensaio anterior, sendo recolhidas e analisadas passado 1 hora (t1), 2 horas (t2) e 3 horas (t3). Os ensaios controlo para os três tamanhos, Au sementes, Au G1 e Au G2, foram denominados Au8, Au10 e Au12, respetivamente. Os ensaios aos quais se adicionou 0.5 mg de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ foram denominados Au9, Au11 e Au13, pela mesma ordem.

Analisando os espectros óticos resultantes observou-se que, ao longo do tempo, os ensaios controlo não sofreram alterações relevantes ao nível da absorvância da banda SPR, por outro, nos ensaios com adição de nanopartículas magnéticas verificou-se uma diminuição da intensidade relativa de absorvância da banda SPR, gradualmente ao longo de tempo, parecendo mais acentuada no ensaio com nanopartículas Au G2. Nas figuras 60-62 encontram-se os espectros óticos referentes à monitorização do processo de remoção por via magnética, para os diferentes tamanhos de nanopartículas de Au.

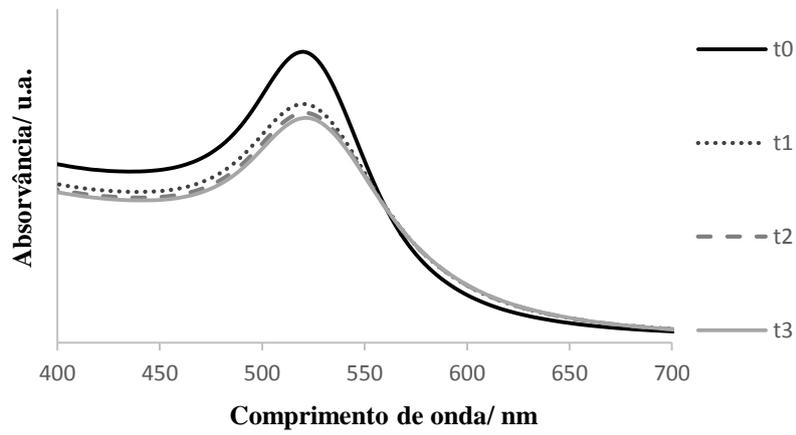


Figura 60 – Espectros óticos do colóide de Au sementes tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ (ensaio Au9) para diferentes tempos de contato.

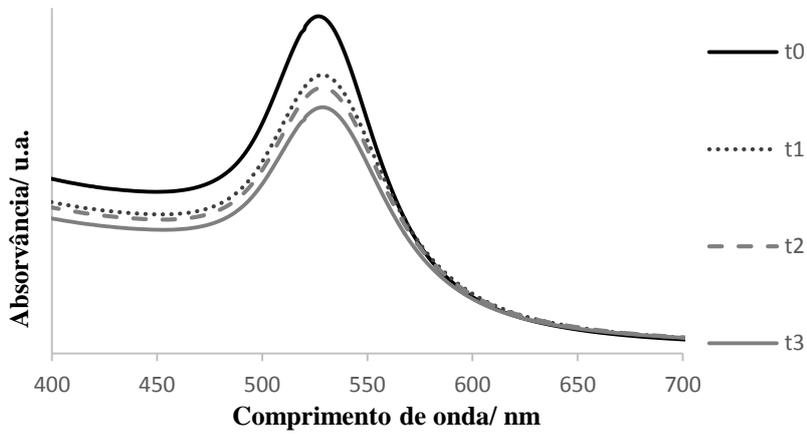


Figura 61 – Espectros óticos do colóide de Au G1 tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ (ensaio Au11) para diferentes tempos de contato.

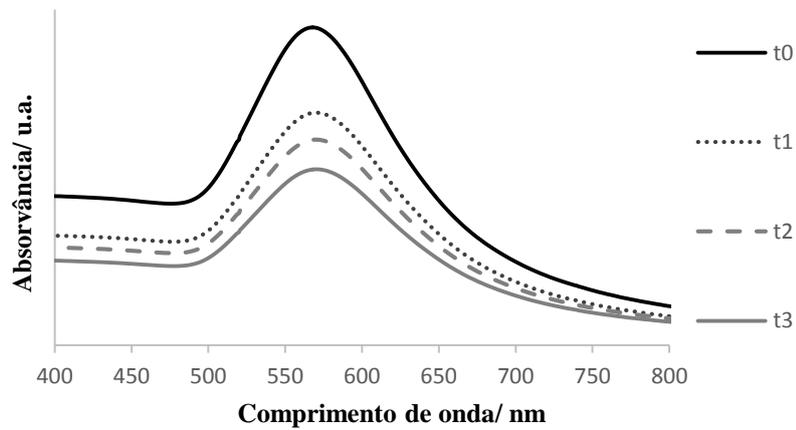


Figura 62 – Espectros óticos do colóide de Au G2 tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ (ensaio Au13) para diferentes tempos de contato.

As nanopartículas resultantes dos ensaios Au11 e Au13, após a separação magnética, foram caracterizadas através de SEM e EDX, apresentando-se os resultados nas figuras 63-65. Relativamente às nanopartículas resultantes do ensaio Au9 não são apresentadas imagens de microscopia eletrônica neste capítulo uma vez que já foram discutidas anteriormente, no capítulo 2.3.1.2..

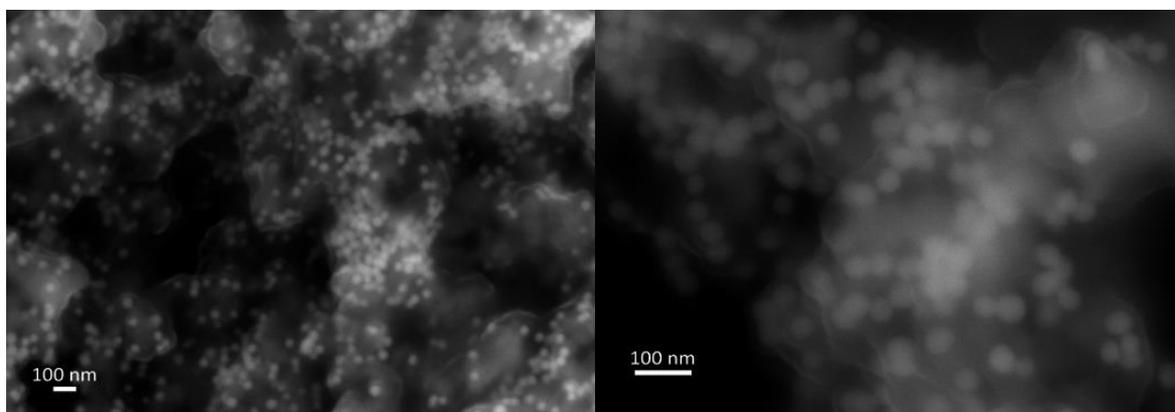


Figura 63 – Imagens SEM, uma com vista geral (à esquerda) e outra aproximada (à direita), da amostra resultante do ensaio Au11 – $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{Au}$ G1.

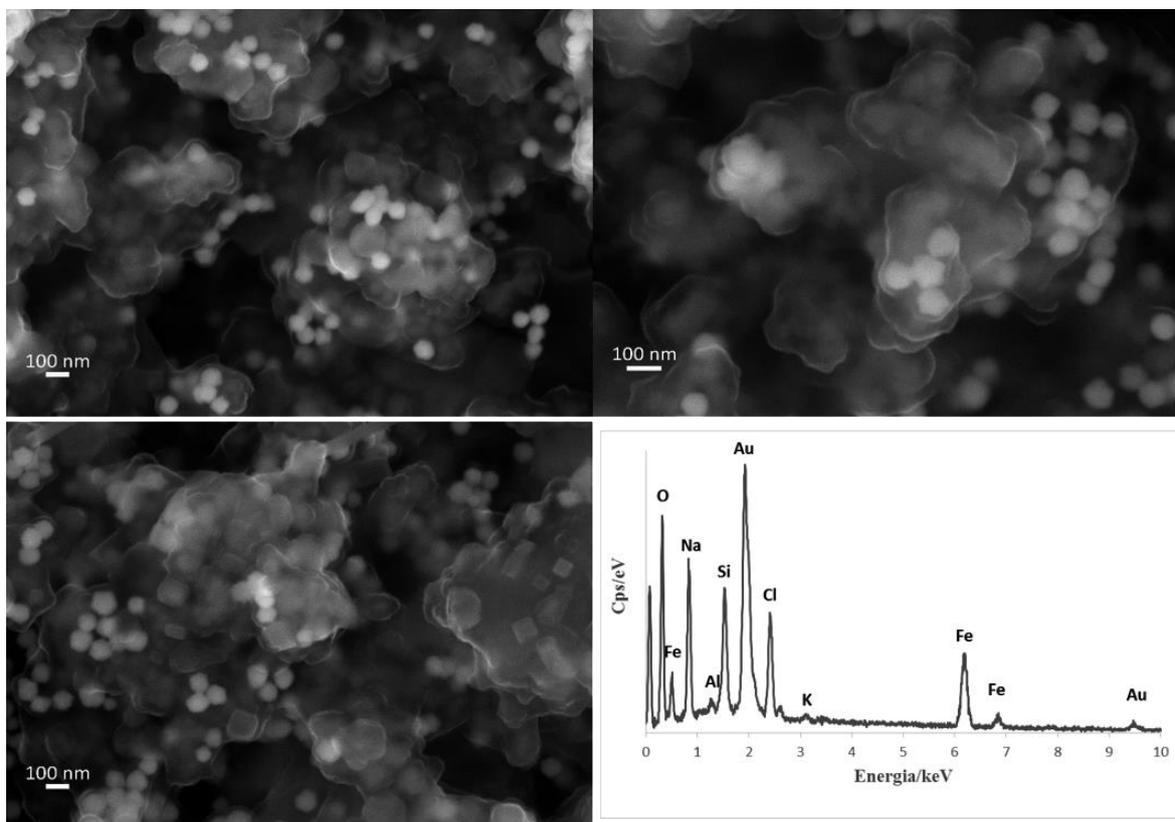


Figura 64 – Imagens SEM, duas com vista geral (à esquerda) e outra aproximada (à direita em cima), e espectro EDX (à direita em baixo) da amostra resultante do ensaio Au13 – $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{Au}$ G2.

Foi ainda efetuado o mapeamento por EDX dos três elementos principais, ouro, ferro, e silício que se encontram presentes na amostra de nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{Au}$ G1, encontrando-se as imagens obtidas na figura 65.

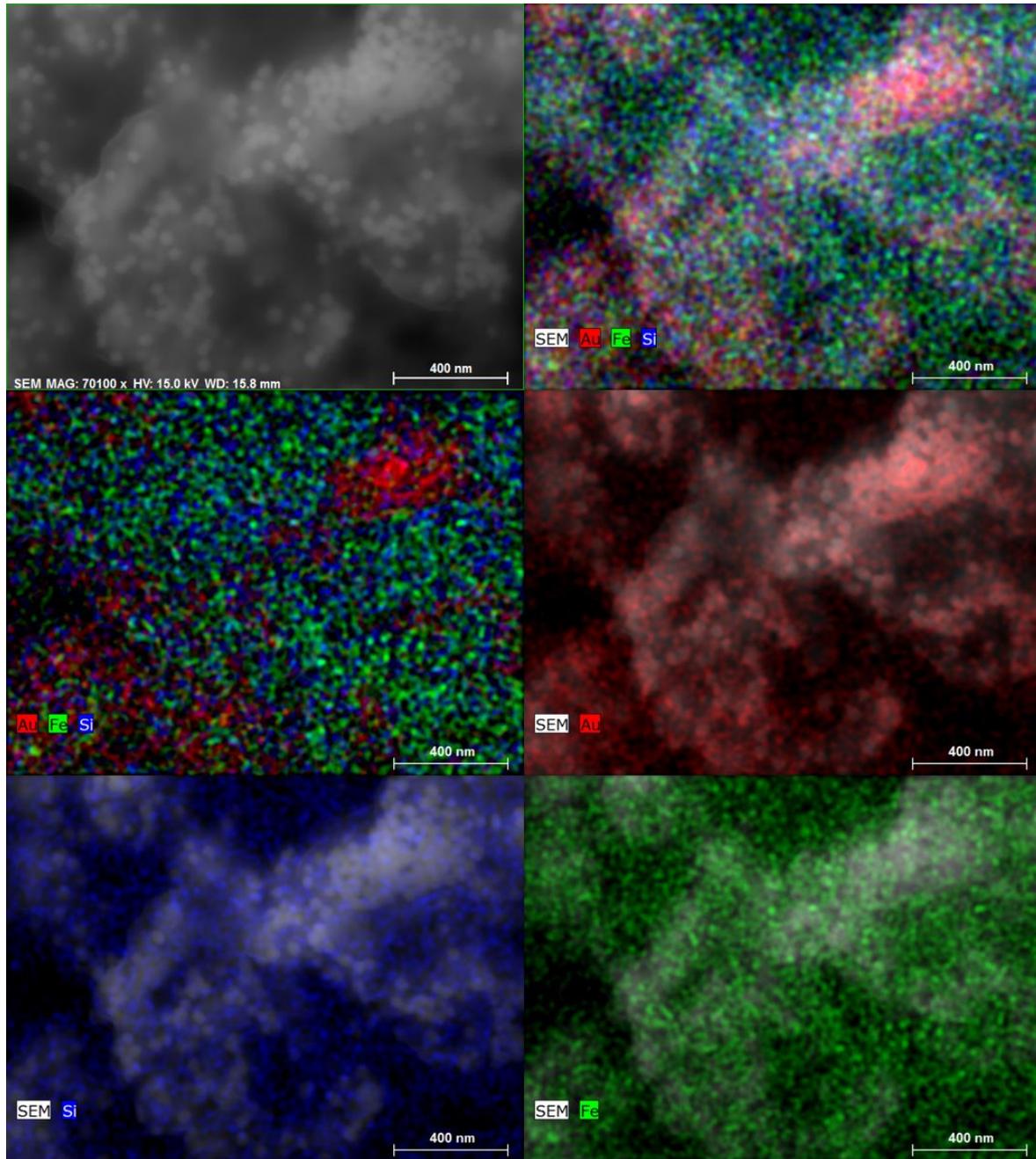


Figura 65 – Mapeamento por EDX dos três elementos químicos, ouro, ferro e silício, que se encontram presentes na amostra resultante do ensaio Au11 – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{Au}$ G1.

Nas imagens de microscopia eletrônica das figuras 63 e 64, observa-se claramente o revestimento de sílica amorfa que envolve o núcleo magnético, sendo visível a presença das nanopartículas esféricas Au G1 e Au G2, respetivamente, adsorvidas à superfície. Relativamente ao espetro EDX do ensaio realizado com coloide Au G2, também se encontram visíveis os picos característicos do ferro, silício e ouro.

Assim, de uma forma simplificada é possível afirmar que a técnica de separação magnética realizada, utilizando as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ como adsorventes de nanopartículas de Au, também se aplica à remoção de nanopartículas de maiores dimensões.

2.3.2. Estudo de diferentes parâmetros experimentais na remoção de nanopartículas de ouro

De forma a compreender melhor o processo de remoção por via magnética das nanopartículas de Au, foram estudados alguns parâmetros que poderiam ser determinantes para este processo, tais como o efeito da quantidade de adsorvente, o efeito do pH e o efeito da adição de eletrólito induzindo o estado de agregação das nanopartículas de Au.

2.3.2.1. Efeito da quantidade de adsorvente

No ensaio seguinte variou-se a quantidade de nanopartículas magnéticas adicionadas. O coloide de ouro usado nestes ensaios foi sintetizado a partir do método descrito na secção 4.2.3.3.1., tendo sido recolhidas as amostras passado 15 minutos (t_1) e 1 hora (t_2). A preparação das amostras é semelhante, tendo sido preparadas 6 amostras de 10 mL de coloide. As amostras denominadas Au15, Au17 e Au19 correspondem aos ensaios aos quais se adicionou diferentes quantidades de adsorvente ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$), 0,25 mg, 1 mg e 2 mg, respetivamente. As amostras Au14, Au16 e Au18 dizem respeito aos respetivos ensaios controlo. Os resultados das várias amostras analisadas através de espectroscopia de UV/Vis, encontram-se na figura 66.

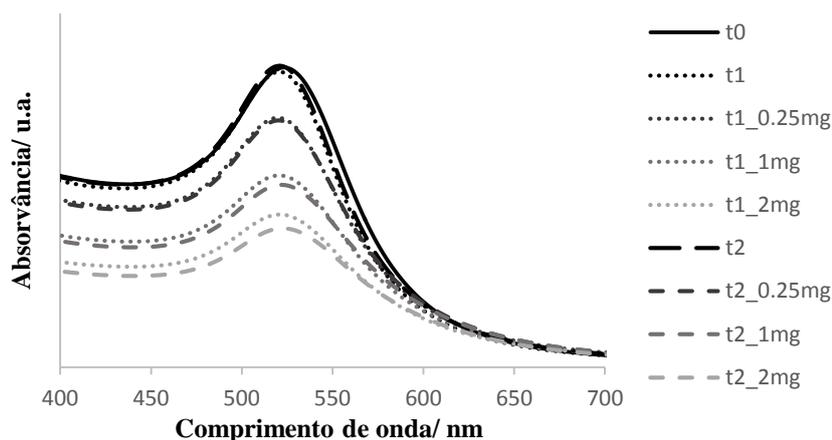


Figura 66 – Espectros óticos do colóide de Au sementes tratado com diferentes quantidades de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ (0.25 mg, 1 mg e 2 mg) para diferentes tempos de contato.

Analisando os espectros óticos resultantes dos ensaios controlo observou-se, mais uma vez, que não ocorreram alterações relativamente à intensidade da banda SPR. Em contrapartida, nos ensaios com adição de adsorvente observou-se uma diminuição da intensidade relativa de absorvância da banda SPR. Verificou-se ainda que a quantidade de adsorvente adicionado possui uma influência direta nestes ensaios, sendo que o decréscimo da intensidade da banda SPR dos colóides foi mais acentuado quanto maior a quantidade de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ adicionada, sugerindo uma maior remoção de nanopartículas de Au.

2.3.2.2. Efeito do pH

Foi testada a influência do pH no processo de remoção magnética, sendo efetuados ensaios a pH 2, 4, 6, 8 e 10. Primeiramente foi medido o pH do colóide Au sementes, sendo registado o valor de 5.9. Com a adição de soluções HCl 0.1 M e NaOH 0.1 M, foi acertado o pH do colóide até 2.3, 4.1, 7.9 e 9.9, realizando-se os ensaios de seguida. Os ensaios Au20, Au22, Au24, Au26 e Au28 referem-se aos ensaios controlo respetivamente a pH 2, 4, 6, 8 e 10. Os ensaios Au21, Au23, Au25, Au27 e Au29 correspondem aos ensaios aos quais foi adicionado 0.5 mg de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ aos mesmos valores de pH. De uma forma geral, as amostras foram recolhidas aos 15 minutos (t1) e após 1 hora (t2) com exceção dos ensaios efetuados a pH 2, os quais só se registou o espectro UV/Vis aos 15 minutos, uma vez que o colóide a este pH se tornou extremamente instável. Com adição de HCl, o colóide de ouro ajustado a pH 2 mudou de cor, do seu vermelho característico para um tom azulado, indicando que parte das nanopartículas de Au aglomeraram. Ao fim dos 15 minutos encontrava-se completamente cinzento e desta forma tornou impossível a

continuação da monitorização do processo de remoção através de espectroscopia de UV/Vis. Para as restantes amostras, após o acerto de pH, o ensaio controlo manteve-se inalterado durante o tempo de 1 hora. As únicas variações ao nível da intensidade relativa de absorvância da banda SPR das nanopartículas de Au, ocorreram nos ensaios com adição de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$. Os espectros resultantes destes ensaios encontram-se nas figuras 67-71.

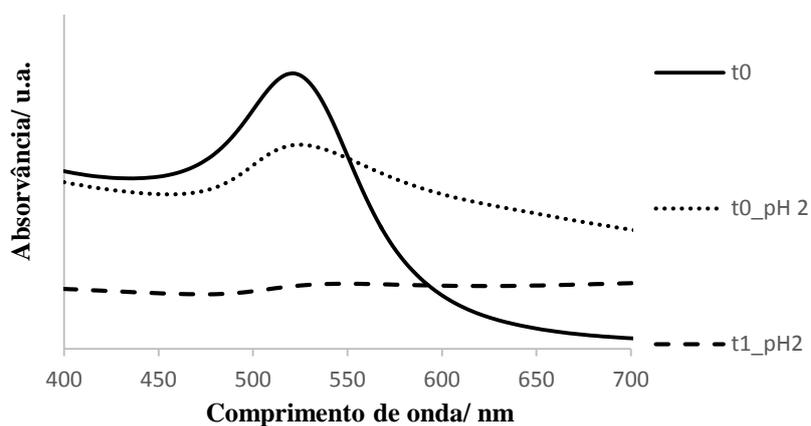


Figura 67 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$, a pH 2 (ensaio Au21) para diferentes tempos de contato.

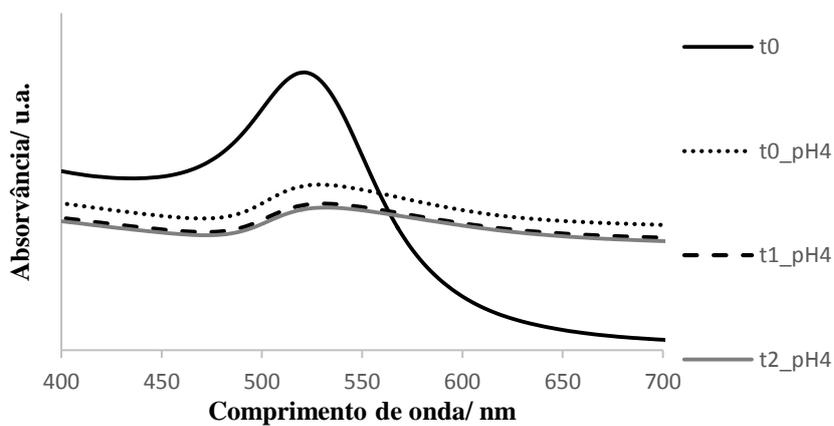


Figura 68 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$, a pH 4 (ensaio Au23) para diferentes tempos de contato.

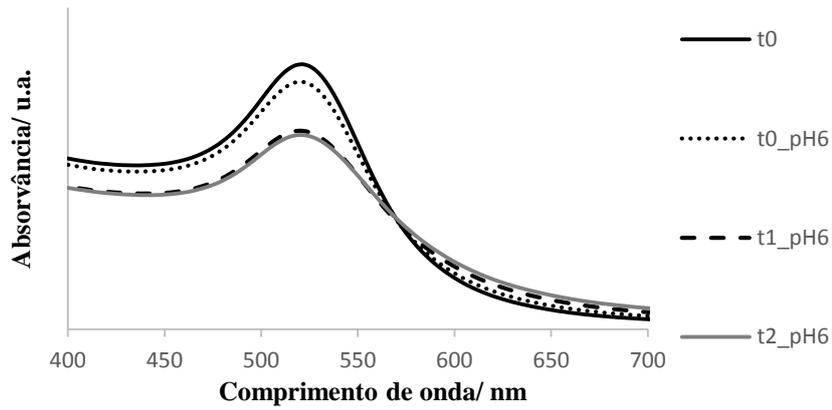


Figura 69 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/SiDTC$, a pH 6 (ensaio Au25) para diferentes tempos de contato.

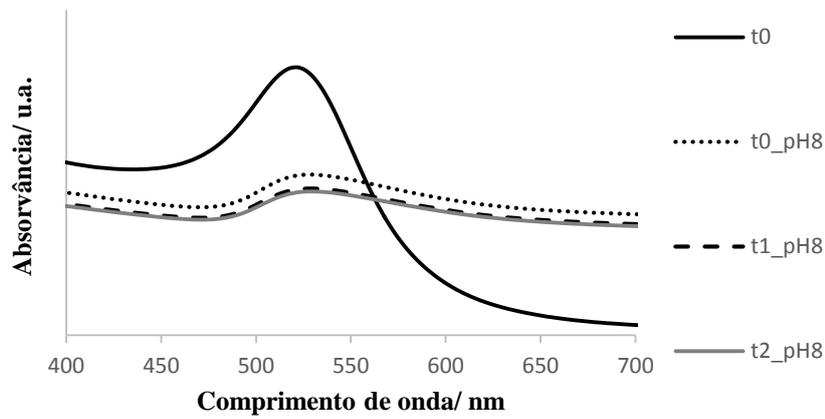


Figura 70 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/SiDTC$, a pH 8 (ensaio Au27) para diferentes tempos de contato.

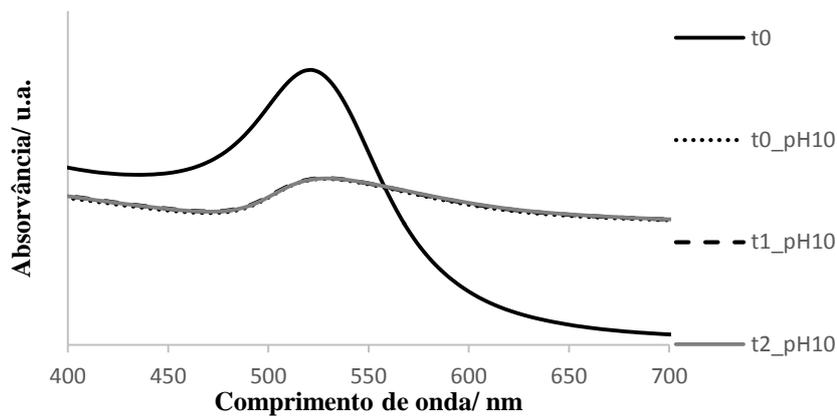


Figura 71 – Espectros óticos do coloide de Au sementes tratado com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/SiDTC$, a pH 10 (ensaio Au29) para diferentes tempos de contato.

Analisando os espectros óticos anteriores, verifica-se que a pH 6, ou seja ao pH a que o coloide se encontra, se obtém os melhores resultados relativamente à remoção das nanopartículas de Au. Qualquer variação do pH, ácido ou básico, é suficiente para provocar a aglomeração das nanopartículas de Au, uma vez que coloides estabilizados por aniões citrato são muito sensíveis a alterações do pH do meio, observando-se de imediato um alargamento da banda SPR característica do coloide de ouro, indicativo da sua aglomeração parcial. (1) A pH mais ácido (pH 2), o coloide agrega facilmente não sendo possível o registo dos espectros óticos para além de t1, por outro lado, a pH mais básico (pH 10) não se observa, pelo menos numa primeira análise, qualquer alteração a nível da intensidade relativa de absorvância da banda SPR. Ao longo do tempo, a pH 4 e pH 8 observou-se a diminuição da intensidade da banda SPR situada a 520 nm, no entanto menos pronunciada do que a diminuição observada a pH 6.

Assim sendo, com o estudo realizado tendo apenas como base os espectros óticos, não foi possível retirar informações conclusivas acerca do processo de remoção por via magnética das nanopartículas de Au a outros valores de pH, uma vez que ocorreu a aglomeração do coloide de ouro.

2.3.2.3. Efeito da adição de eletrólito

Por fim, foi testada a possibilidade de remoção de agregados de nanopartículas de Au por via magnética. Assim, foi induzido o estado de agregação do coloide através da adição de eletrólito, neste caso adicionando-se diferentes quantidades de NaCl 2 M. Em estudos anteriores, verificou-se que com a adição de pequenos volumes de NaCl a esta concentração o coloide ouro agregava facilmente.

Assim, realizaram-se ensaios com adição de 125 μL de NaCl + 875 μL de H_2O (ensaios Au30 e Au31), de 250 μL de NaCl + 750 μL de H_2O (ensaios Au32 e Au33) e de 500 μL de NaCl + 500 μL de H_2O (ensaios Au34 e Au35). As amostras foram preparadas com 10 mL de coloide de Au sementes, sendo então adicionada a respetiva solução de NaCl sob agitação. Os ensaios Au30, Au32 e Au34 foram denominados de ensaios controlo, enquanto aos ensaios Au31, Au33 e Au35 foi adicionado 0.5 mg de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$. As amostras foram recolhidas ao fim de 15 minutos (t1) e ao fim de 1 hora (t2), com exceção dos ensaios Au34 e Au35. Os espectros óticos encontram-se nas figuras 72-74.

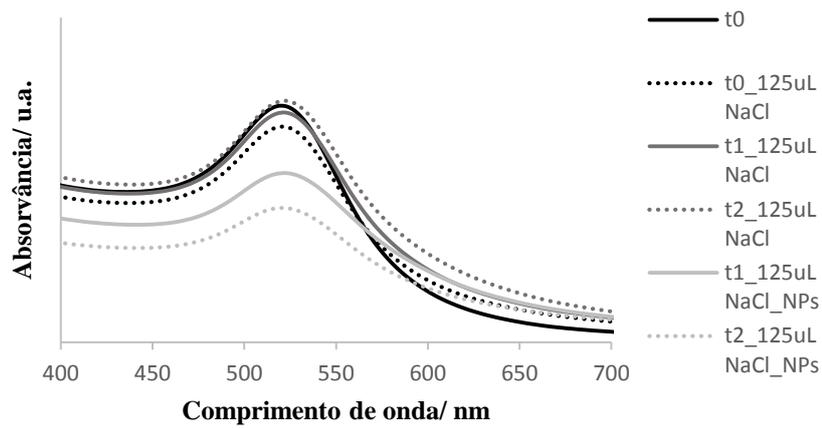


Figura 72 – Espectros óticos do colóide de Au sementes tratado com 125 µL de NaCl 2 M (ensaio Au30 e Au31) para diferentes tempos de contato.

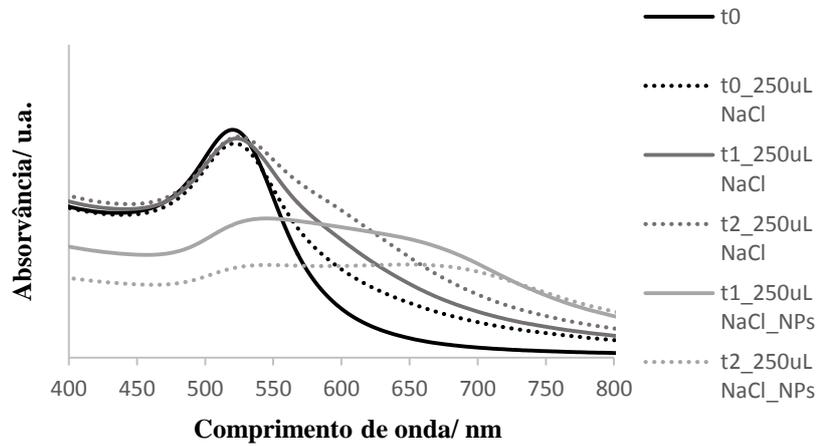


Figura 73 – Espectros óticos do colóide de Au sementes tratado com 250 µL de NaCl 2 M (ensaio Au32 e Au33) para diferentes tempos de contato.

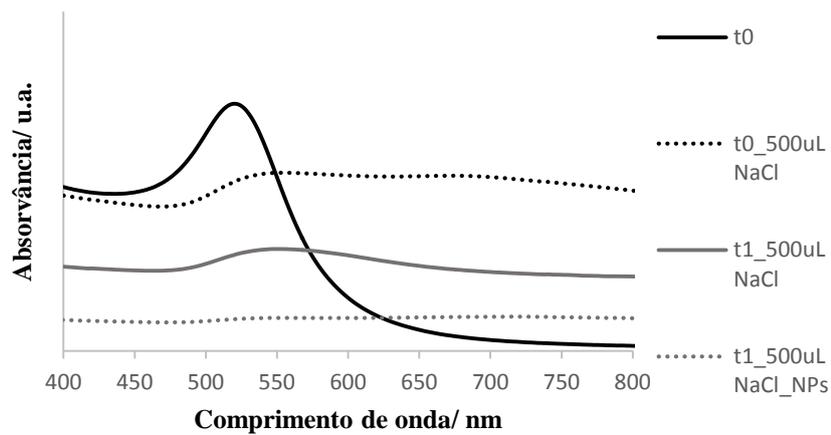


Figura 74 – Espectros óticos do colóide de Au sementes tratado com 500 µL de NaCl 2 M (ensaio Au34 e Au35) para diferentes tempos de contato.

Visualmente, observou-se que com adição de 250 μL e 500 μL de NaCl 2 M, ocorreu mudança da cor do coloide de ouro, do seu vermelho típico para azul violeta, característico de um processo de aglomeração das nanopartículas e devendo-se esta mudança ao acoplamento plasmônico. (13) No entanto, as amostras Au34 e Au35 não se revelaram estáveis, sendo que as nanopartículas de Au agregaram de forma irreversível passados poucos minutos tornando a suspensão cinzenta, e como tal não sendo possível o registo do espectro ótico ao tempo t2. Na figura 75 encontram-se as amostras dos coloides de Au sementes com adição dos diferentes volumes de NaCl 2 M, sendo a imagem A referente aos ensaios controlo e a imagem B correspondente aos sobrenadantes resultantes após a separação magnética. Nas imagens é claramente visível a variação de cor das várias amostras de coloide com a adição das diferentes quantidades de NaCl, refletindo diferentes graus de agregação, e ainda a influência da adição das nanopartículas magnéticas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$.

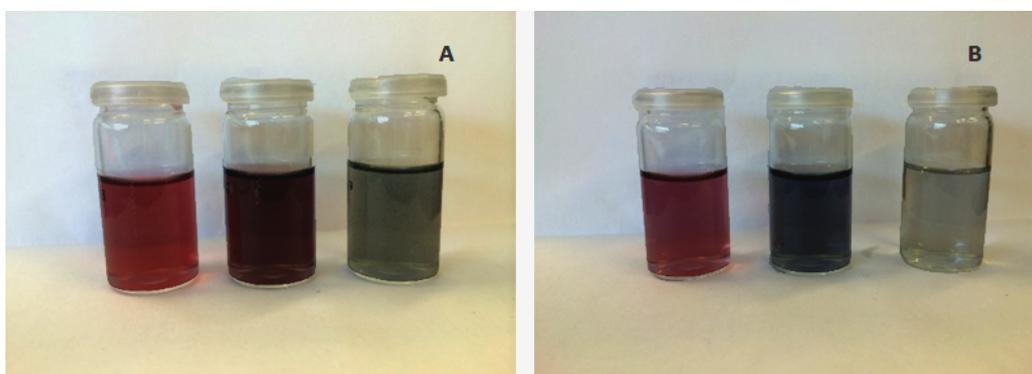


Figura 75 – Fotografia A: ensaios controlo Au30, Au32 e Au 34 (da esquerda para a direita); Fotografia B: respectivos sobrenadantes após a separação magnética, Au31, Au33 e Au35 (da esquerda para a direita).

Com a adição de apenas 125 μL de NaCl 2 M não foi induzido o estado de agregação do coloide de forma significativa, mantendo-se a banda SPR destas nanopartículas com o seu perfil característico e uma absorvância máxima localizada a 520 nm. Tal como já observado para ensaios semelhantes com este coloide, com a adição de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ verificou-se uma diminuição da intensidade relativa de absorvância da banda SPR, indicando a remoção parcial das nanopartículas por via magnética ao longo do tempo. Por outro lado, com a adição de 250 μL de NaCl 2 M ocorreu um alargamento notório da banda SPR característico de um estado de aglomeração das nanopartículas de Au, mantendo-se no entanto, a mesma intensidade relativa de absorvância. Em contrapartida, com a adição de nanopartículas magnéticas, a diminuição de intensidade da banda SPR ao longo do tempo torna-se evidente, sugerindo a remoção parcial de aglomerados de nanopartículas de Au. Relativamente à banda SPR observa-se não só o seu alargamento mas também o aparecimento de um “ombro” que se estende até comprimentos de onda superiores, aproximadamente até 700 nm.

Por último, com a adição de 500 μL de NaCl 2 M, o estado de agregação das nanopartículas torna-se ainda mais evidente. Com a adição de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$, a diminuição da intensidade relativa de absorvância da banda SPR ainda é maior, sugerindo a adsorção das nanopartículas de Au aglomeradas à superfície. No entanto, em poucos minutos ocorreu a aglomeração total do coloide de forma irreversível, não sendo possível o registo de espectros óticos para além de t1.

As nanopartículas resultantes do ensaio Au33 foram analisadas por SEM e EDX, cujos resultados se encontram na figura 76.

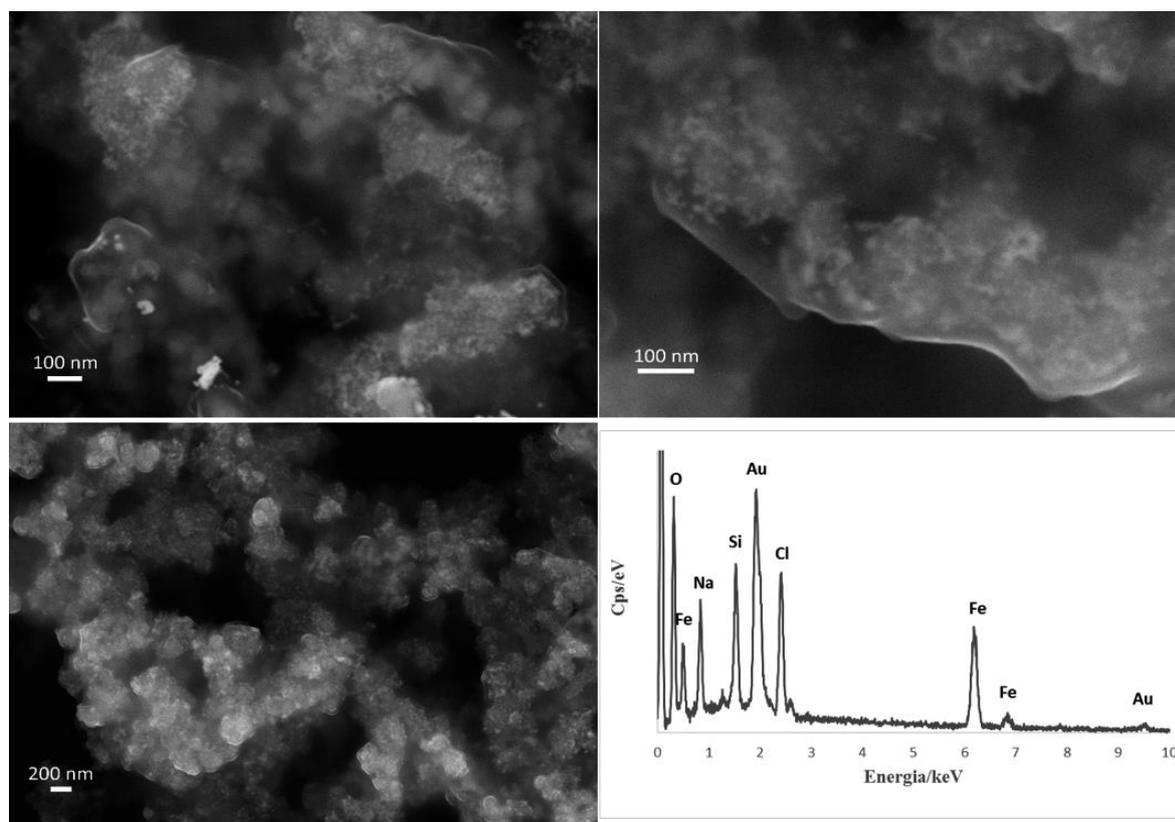


Figura 76 – Imagens SEM, duas com vista geral (à esquerda) e outra aproximada (à direita em cima) e espectro EDX (à direita em baixo) da amostra resultante do ensaio Au33 – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{Au}$ sementes.

Analisando as imagens SEM, verifica-se que as nanopartículas de Au de morfologia esférica encontram-se adsorvidas à superfície das nanopartículas magnéticas, tal como seria esperado. Comparando com imagens de microscopia eletrónica obtidas em ensaios semelhantes, no entanto sem adição de eletrólito (por exemplo o ensaio descrito no capítulo 2.3.1.2.), na amostra deste ensaio observa-se algum grau de agregação das nanopartículas de Au, existindo algumas zonas na amostra

onde estas parecem encontrar-se mais concentradas. Relativamente ao espectro EDX foram identificados, mais uma vez, os picos relativos ao ferro, silício e ouro.

Assim, com base nestes resultados conclui-se que a utilização destes adsorventes também poderá ser aplicada em técnicas de remoção magnética de aglomerados de nanopartículas de Au.

3. Conclusões e Perspetivas de Trabalho Futuro

No âmbito deste trabalho, procedeu-se à síntese e caracterização de diferentes nanopartículas inorgânicas. Foram sintetizadas nanopartículas de Fe_3O_4 com morfologia cúbica, que posteriormente foram revestidas por sílica amorfa funcionalizada à superfície com grupos ditiocarbamato, obtendo-se nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ com aproximadamente 71.2 ± 1.9 nm. Foram também sintetizadas nanopartículas coloidais de metais nobres nomeadamente de ouro, prata, paládio e platina. As nanopartículas de Au foram sintetizadas através de três métodos sintéticos distintos. Pelo método de redução por NaBH_4 formando nanopartículas de bor-Au com um tamanho médio de 4.5 ± 0.1 nm, pelo método de redução por Na_3Cit , formando nanopartículas de cit-Au de 12.9 ± 0.4 nm, e ainda através do crescimento mediado por sementes permitindo a formação de nanopartículas de maiores dimensões, com três distribuições de tamanhos, Au sementes de 15.1 ± 0.4 nm, Au G1 de 35.8 ± 0.7 nm e por fim Au G2. Foram ainda sintetizadas através do método de redução por NaBH_4 , nanopartículas de bor-Ag, bor-Pd e bor-Pt de tamanho médio 4.3 ± 0.1 nm, 2.3 ± 0.1 nm e 2.1 ± 0.1 nm, respetivamente. Estas nanopartículas exibem propriedades óticas dependentes do tamanho, o que constitui um fator determinante nos ensaios que foram realizados.

As nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ foram usadas como adsorventes de nanopartículas de metais nobres e testadas em ensaios de remoção por via magnética. Nestes ensaios foi demonstrado por espectroscopia de UV/Vis, ICP-OES, XRD e microscopia eletrónica que foi possível adsorver nanopartículas de Au, de vários tamanhos, à superfície das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$. Este método de separação magnética também foi aplicável a outras nanopartículas de metais nobres, como as nanopartículas de Ag, Pd e Pt. Foram ainda efetuados ensaios onde foi estudada a influência de parâmetros experimentais que poderiam afetar diretamente o processo de remoção por via magnética das nanopartículas de Au, sendo assim estudada a influência da quantidade de adsorvente, do pH e da adição de eletrólito, neste caso NaCl, induzindo-se o estado de aglomeração do coloide de ouro.

De uma forma geral, os dados obtidos por este trabalho de investigação demonstram pela primeira vez, a possibilidade de utilizar nanopartículas de magnetite funcionalizadas como adsorventes eficientes para capturar nanopartículas de metais nobres. Este trabalho sugere que a eficiência de captura está associada à presença de grupos ditiocarbamato à superfície das nanopartículas, visto que, na sua ausência não ocorreu adsorção dos metais nobres. O processo de remoção estudado com este tipo de adsorventes parece ser especialmente eficiente no caso das nanopartículas de Au. Neste caso, a remoção foi mais eficaz quando os ensaios foram realizados ao pH do coloide (pH 6) e com maior quantidade de adsorvente.

Esta investigação permite colocar em contexto a aplicação destes novos adsorventes magnéticos na remoção de nanopartículas de metais nobres. Este assunto é cada vez mais relevante devido ao

3. Conclusões e Perspetivas de Trabalho Futuro

crecente interesse nestes materiais, em particular as nanopartículas coloidais de metais nobres são bastante interessantes devido às suas propriedades únicas a nível ótico e catalítico. Tratando-se de metais particularmente dispendiosos, esta abordagem pode ser relevante para a recuperação dos mesmos e desenvolvimento de aplicações funcionais. Estes materiais combinarão as propriedades únicas das nanopartículas de metais nobres com as propriedades magnéticas, fazendo com que o posterior processo de separação e recuperação das mesmas seja bastante facilitado. Por exemplo, seria interessante explorar futuramente a atividade catalítica dos materiais contendo Pd ou Pt ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{Pd}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{Pt}$) enquanto os materiais contendo Au e Ag ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{Au}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{Ag}$) poderão ser explorados como substratos para SERS.

Outras vertentes de trabalho futuro compreendem os estudos de quantificação e estudos cinéticos do processo de remoção por via magnética, tendo em vista a otimização do processo a nível experimental, bem como a investigação do efeito das nanofases metálicas nas propriedades magnéticas das nanopartículas de Fe_3O_4 .

4. Experimental

4.1. Reagentes

Todos os solventes e reagentes químicos foram usados sem qualquer purificação prévia. Todas as reações em solução aquosa foram efetuadas usando água ultrapura (UP).

Reagentes: 3-Aminopropiltrióxissilano ($C_9H_{23}NO_3Si$, APTES, >98%, Sigma-Aldrich), Ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$, 99.7%, Riedel-de-Haën), Ácido cítrico hidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, 99.5%, Panreac), Amónio (25% NH_3 , Riedel-de-Haën), Boro-hidreto de sódio ($NaBH_4$, 95%, Riedel-de-Haën), Citrato de sódio tribásico dihidratado ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, 99%, Sigma-Aldrich), Dissulfeto de carbono (CS_2 , 99.9%, Panreac), Etanol (CH_3CH_2OH , >99%, Panreac), Hidróxido de potássio (KOH, >98%, Pronolab), Hidróxido de sódio (NaOH, >98%, Pronolab), Nitrato de prata ($AgNO_3$, 99%, Sigma-Aldrich), Nitrato de potássio (KNO_3 , >99%, Sigma-Aldrich), Sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, >99%, Panreac), Tetracloroaurato de hidrogénio trihidratado ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, 99.9%, Sigma-Aldrich), Tetraclororopaladato de potássio hidratado ($K_2PdCl_4 \cdot xH_2O$, 99.9%, Sigma-Aldrich), Hexacloroplatinato de hidrogénio (H_2PtCl_6 , 99.9%, Sigma-Aldrich), Tetraetilortossilano ($C_8H_{20}O_4Si$, TEOS, >99%, Sigma-Aldrich).

4.2. Procedimento experimental

4.2.1. Preparação das soluções de sais metálicos precursores

Foram preparadas soluções aquosas de 100 mL dos sais precursores $HAuCl_4$, $AgNO_3$, K_2PdCl_4 e H_2PtCl_6 com uma concentração 1 mM, sendo pesado 39 mg (1×10^{-4} mol), 17 mg (1×10^{-4} mol), 33 mg (1×10^{-4} mol) e 41 mg (1×10^{-4} mol), respetivamente, para cada sal metálico.

4.2.2. Nanopartículas magnéticas

4.2.2.1. Síntese de nanopartículas de magnetite – Fe_3O_4

Sob atmosfera de azoto, uma solução aquosa de 140 mL com 20 g (0.072 mol) de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ foi colocada num banho de parafina a 90 °C sendo adicionado, gota a gota, uma solução de 1.62 g (0.016 mol) de KNO_3 e 11.23 g (0.20 mol) de KOH. As partículas formadas imediatamente foram obtidas sob agitação mecânica, a 90 °C durante 1 hora, deixando-as *overnight* à temperatura ambiente. Foram efetuadas três lavagens com água e uma final com etanol, sendo por fim separadas magneticamente

e guardadas num frasco num exsiccador. Esta síntese foi efetuada de acordo com o método descrito em (58).

Tamanho médio das nanopartículas: 71.2 ± 1.9 nm

4.2.2.2. Síntese do precursor siloxiditiocarbamato – ligando SiDTC

Sob atmosfera de azoto, uma solução de 0.2 g (5.0×10^{-3} mol) de NaOH em 25 mL de etanol absoluto foi mantida a 40 °C durante 6h, sendo de seguida arrefecida num banho de gelo ainda sob agitação. Em seguida, 0.3 mL (3.11×10^{-3} mol) de CS₂ e 1.17 mL (5.0×10^{-3} mol) de APTES foram adicionados gota a gota, sendo deixada a mistura reacional 30 minutos sob agitação. Por fim, aqueceu-se de novo a 40 °C e deixou-se sob agitação vigorosa *overnight*. Após a mistura ter sido arrefecida até à temperatura ambiente, foi evaporado o solvente no evaporador rotativo e deixado o produto resultante sob vácuo. Esta síntese foi efetuada de acordo com o método descrito em (56)

4.2.2.3. Funcionalização superficial das nanopartículas de magnetite – Fe₃O₄@SiO₂/SiDTC

Uma dispersão de 0.2 g (8.64×10^{-4} mol) de Fe₃O₄ em 150 mL de etanol absoluto foi mantida durante 15 minutos na sonda ultrassónica. De seguida, foram adicionados 12 mL (0.54 mol) de amónio e 0.332 mL (1.49×10^{-3}) de TEOS em etanol com 0.148 g (4.63×10^{-4} mol) de SiDTC, sendo deixada a dispersão durante 2 horas sobre sonicação. As nanopartículas de Fe₃O₄@SiO₂/SiDTC formadas foram lavadas 4 vezes com etanol, separadas magneticamente e guardadas num frasco no exsiccador. Esta síntese foi efetuada de acordo com o método descrito em (56)

4.2.3. Nanopartículas de metais nobres

4.2.3.1. Redução química por boro-hidreto de sódio

A uma solução aquosa de 30 mL (6×10^{-5} mol) de NaBH₄ 2 mM foi adicionado gota a gota e sob agitação, uma solução aquosa de 10 mL (1×10^{-5} mol) do sal precursor, HAuCl₄, AgNO₃, K₂PdCl₄ ou H₂PtCl₆ de concentração 1 mM, formando nanopartículas de ouro (bor-Au), prata (bor-Ag), paládio (bor-Pd) e platina (bor-Pt), respetivamente. Estas reações foram efetuadas em banho de gelo. Os

coloides formados foram armazenados num frasco limpo e ao abrigo da luz. Estas sínteses foram efetuadas de acordo com o método descrito em (60)

bor-Au

Tamanho médio das nanopartículas: 4.5 ± 0.1 nm

$$\lambda_{\text{SPR}} = 518 \text{ nm}$$

bor-Ag

Tamanho médio das nanopartículas: 4.7 ± 0.1 nm

$$\lambda_{\text{SPR}} = 400 \text{ nm}$$

bor-Pd

Tamanho médio das nanopartículas: 2.3 ± 0.1 nm

bor-Pt

Tamanho médio das nanopartículas: 2.1 ± 0.1 nm

4.2.3.2. Redução química por citrato de sódio

A uma solução de 100 mL (1×10^{-4} mol) de sal HAuCl_4 1 mM, quando a refluxo, foi adicionado rapidamente uma solução de 10 mL (3.88×10^{-4} mol) de Na_3Cit 38.8 mM, sendo mantida durante 1 hora a refluxo. Em seguida, foi deixado o coloide arrefecer até à temperatura ambiente ainda sob agitação. O coloide formado foi armazenado num frasco limpo e ao abrigo da luz. Esta síntese foi adaptada de acordo com o método descrito em (50,62).

cit-Au

Tamanho médio das nanopartículas: 12.9 ± 0.4 nm

$$\lambda_{\text{SPR}} = 520 \text{ nm}$$

4.2.3.3. Crescimento mediado por sementes

Previamente são preparadas as seguintes soluções:

Solução 1: 25 mL (2.5×10^{-4} mol) HAuCl_4 10 mM em 50 mL

Solução 2: 200 mg (6.8×10^{-4} mol) Na_3Cit 1% w/v + 10 mg (4.75×10^{-5} mol) ácido cítrico 0.05% w/v em 20 mL

Solução 3: 50 mg (2.84×10^{-4} mol) ácido ascórbico 1% w/v em 5 mL

Solução 4: 50 mg (1.7×10^{-4} mol) Na_3Cit 1% w/v em 5 mL

Solução 5: 2.25 mL (2.25×10^{-5} mol) HAuCl_4 10 mM em 25 mL

Solução 6: 1.25 mL (7.1×10^{-5} mol) ácido ascórbico 1% w/v + 0.625 mL (2.13×10^{-5} mol) Na_3Cit 1% w/v em 25 mL

As sínteses que se seguem foram efetuadas de acordo com o método descrito em (52). Todos os coloides formados foram guardados num frasco e ao abrigo da luz.

4.2.3.3.1. Nanopartículas de ouro sementes

Para a síntese das nanopartículas Au sementes, à solução (1) foram adicionados 2 mL da solução (2) quando a primeira se encontrava em refluxo, deixando-se sob agitação durante 5 minutos e de seguida deixando-se o coloide formado arrefecer pelo menos 30 minutos.

Au sementes

Tamanho médio das nanopartículas: 15.1 ± 0.4 nm

$\lambda_{\text{SPR}} = 520$ nm

4.2.3.3.2. Nanopartículas de ouro G1

Para a síntese das nanopartículas com o tamanho seguinte (G1) é efetuada a adição de 10 mL das soluções (5) e (6), com recurso a uma bomba peristáltica, a uma solução de 3 mL de sementes num total de 20 mL. Esta adição é controlada, ocorrendo durante 45 minutos com um caudal de 0.22

mL/min. De seguida, as nanopartículas formadas são levadas ao aquecimento, permanecendo em refluxo durante 30 minutos.

Au G1

Tamanho médio das nanopartículas: 35.8 ± 0.4 nm

$$\lambda_{\text{SPR}} = 526 \text{ nm}$$

4.2.3.3. Nanopartículas de ouro G2

Para a síntese das nanopartículas com o tamanho seguinte (G2) é efetuada a adição de 10 mL das soluções (5) e (6), com recurso a uma bomba peristáltica, a uma solução de 4.5 mL de nanopartículas G1 num total de 20 mL. Esta adição é controlada, ocorrendo durante 45 minutos com um caudal de 0.22 mL/min. De seguida, as nanopartículas formadas são levadas ao aquecimento, permanecendo em refluxo durante 30 minutos.

Au G2

Tamanho médio das nanopartículas: 47.4 ± 1.9 nm e 89.2 ± 3.0 nm

$$\lambda_{\text{SPR}} = 568 \text{ nm}$$

4.2.4. Ensaio de remoção por via magnética

De uma forma geral, todos os ensaios de remoção de nanopartículas de metais nobres por via magnética foram efetuados de forma similar, sendo em paralelo realizado sempre um ensaio controlo, isto é, sem a adição das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$. Foram recolhidas as amostras dos vários coloides aos vários tempos previamente definidos para cada ensaio. Posteriormente, efetuou-se a separação magnética e a monitorização do processo de remoção através da realização de espetros óticos UV/Vis de cada sobrenadante e da respetiva amostra controlo. Para todos os ensaios efetuaram-se os espetros UV/Vis do respetivo coloide antes da adição das nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$, definido como ensaio t0. As nanopartículas recuperadas após os ensaios foram deixadas a secar e de seguida guardadas, e as amostras de coloide foram armazenadas em frascos limpos e ao abrigo da luz.

Os ensaios de remoção magnética foram efetuados em dois tipos de agitadores (figura 77).



Figura 77 – Agitadores usados nos ensaios de remoção magnética: agitador mecânico (à esquerda) e mini rotor (à direita).

4.2.4.1. Uso de agitador mecânico

4.2.4.1.1. Ensaio Au1-Au3

Estes ensaios foram realizados com o coloide resultante da síntese descrita no subcapítulo 4.2.3.2. tendo sido efetuados três ensaios em paralelo, Au1 (controle), Au2 (adição de 2 mg de nanopartículas de Fe_3O_4) e Au3 (adição de 2 mg de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$). Cada ensaio foi realizado com um total de 40 mL de coloide, com uma diluição em água UP 1:3 do coloide original. Em todos os ensaios foram recolhidas alíquotas de 2 mL após 15 minutos (t1), 1 hora (t2), 2 horas (t3), 4 horas (t4), 8 horas (t5), 24 horas (t6), 32 horas (t7) e 48 horas (t8).

4.2.4.2. Uso do mini rotor

4.2.4.2.1. Ensaio Au4-Au5

Estes ensaios foram realizados com o coloide resultante da síntese descrita no subcapítulo 4.2.3.3.1., tendo sido efetuados dois ensaios em paralelo, Au4 (controle) e Au5 (adição de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$). Foram preparadas amostras de 10 mL para cada ensaio com o tempo previamente definido, sendo adicionado 0.5 mg de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ às amostras referentes ao ensaio Au5. As amostras foram recolhidas a 15 minutos (t1), 30 minutos (t2), 1 hora (t3), 2 horas (t4) e 3 horas (t5). As amostras dos ensaios controle e os sobrenadantes dos ensaios aos quais se adicionaram nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ foram enviados para análise por ICP-OES.

4.2.4.2.2. Ensaios Au6 e Au7; Ag1 e Ag2; Pd1 e Pd2; Pt1 e Pt2

Estes ensaios foram realizados com os coloides resultantes das sínteses descritas no subcapítulo 4.2.3.1. Foram preparadas amostras de 10 mL de cada coloide para cada ensaio com o tempo definido, tendo sido efetuados os ensaios controlo Au6, Ag1, Pd1 e Pt1, e os ensaios aos quais se adicionaram 0.5 mg de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$, Au7, Ag2, Pd2 e Pt2. As amostras foram recolhidas passado 1 hora (t1).

4.2.4.2.3. Ensaios Au8-Au13

Estes ensaios foram realizados com os coloides sintetizados pelo método descrito no subcapítulo 4.2.3.3. tendo sido efetuados os ensaios controlo denominados Au8, Au10 e Au 12 com as nanopartículas Au sementes, Au G1 e Au G2, respetivamente. Aos ensaios com os mesmos coloides, seguindo a mesma ordem e denominados Au9, Au11 e Au13, foi adicionado 0.5 mg de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$. As amostras preparadas de 10 mL de coloide para cada ensaio foram recolhidas aos tempos de 1 hora (t1), 2 horas (t2) e 3 horas (t3).

4.2.4.2.4. Ensaios Au14-Au19

Estes ensaios foram realizados com o coloide sintetizado através do método descrito no subcapítulo 4.2.3.3.1. Foram preparadas amostras de 10 mL de coloide para cada ensaio, sendo recolhidas aos 15 minutos (t1) e 1 hora (t2). Os ensaios de controlo foram denominados Au14, Au16 e Au18, correspondendo pela mesma ordem, aos ensaios Au15, Au17 e Au19, aos quais se adicionou 0.25 mg, 1 mg e 2 mg de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$, respetivamente.

4.2.4.2.5. Ensaios Au20-Au29

Estes ensaios também foram realizados com o coloide sintetizado pelo método detalhado em 4.2.3.3.1., sendo preparadas amostras de 10 mL do coloide para cada ensaio, sendo recolhidas aos 15 minutos (t1) e 1 hora (t2). A solução de coloide foi acertada aos vários pH (pH 2, 4, 6, 8 e 10) através da adição de gotas de HCl 0.1 M ou NaOH 0.1 M. Os ensaios controlo foram denominados Au20, Au22, Au24, Au26 e Au28, cada um respetivamente a pH 2, pH 4, pH 6, pH 8 e pH 10. Aos ensaios Au21, Au23, Au25, Au27 e Au29, respetivamente a pH2, pH 4, pH 6, pH 8 e pH 10, foi adicionado 0.5 mg de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$.

4.2.4.2.6. Ensaio Au30-Au35

À semelhança dos ensaios anteriores, estes também foram efetuados com o coloide sintetizado pelo método descrito em 4.2.3.3.1., sendo preparadas amostras de 10 mL para cada ensaio, sendo recolhidas aos 15 minutos (t1) e 1 hora (t2). A cada par de ensaios foram adicionadas, sob agitação, diferentes proporções de NaCl 2 M e H₂O UP. Assim, aos ensaios Au30 e Au31 foi adicionado 125 µL de NaCl 2 M + 875 µL de H₂O, aos ensaios Au32 e Au33 foi adicionado 250 µL de NaCl + 750 µL de H₂O, e por fim aos ensaios Au34 e Au35 foi adicionado 500 µL de NaCl + 500 µL de H₂O. Aos ensaios Au31, Au33 e Au35 foi ainda adicionado 0.5 mg de nanopartículas de Fe₃O₄@SiO₂/SiDTC; os ensaios Au30, Au32 e Au34 são os respectivos ensaios controlo.

Os ensaios realizados e os parâmetros experimentais usados encontram-se resumidos na tabela 5.

Tabela 5 - Tabela resumo dos vários ensaios de remoção magnética realizados em função dos diferentes parâmetros experimentais.

Ensaio realizado	Coloide (volume por amostra/ mL)	NPs magnéticas (massa por amostra/ mg)	Tipo de agitação	Observações
Au1-Au3	cit-Au 40 mL	2 mg	agitador mecânico	t0-t8 Prova de conceito: nanopartículas de Au
Au4, Au5	Au sementes 10 mL	0.5 mg	mini rotor	t0-t5 Prova de conceito: Monitorização por ICP-OES
Au6, Au7 Ag1, Ag2 Pd1, Pd2 Pt1, Pt2	bor-Au bor-Ag bor-Pd bor-Pt 10 mL	0.5 mg	mini rotor	t0, t1 Prova de conceito: Diferentes metais nobres
Au8-Au13	Au sementes Au G1 Au G2 10 mL	0.5 mg	mini rotor	t0-t3 Prova de conceito: nanopartículas de Au de maiores dimensões
Au14-Au19	Au sementes 10 mL	0.5 mg/1 mg/2 mg	mini rotor	t0-t2 Estudo de parâmetros: quantidade de adsorvente
A20-Au29	Au sementes 10 mL	0.5 mg	mini rotor	t0-t2 Estudo de parâmetros: pH
Au30-Au35	Au sementes 10 mL	0.5 mg	mini rotor	t0-t2 Estudo de parâmetros: adição de eletrólito

4.3. Instrumentação e métodos de análise

4.3.1. Espectroscopia de Infravermelho (ATR-FTIR)

As amostras foram diretamente colocadas sobre o cristal de diamante da unidade de Refletância Total Atenuada (ATR). Os espectros foram registados em modo de transmitância de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), recorrendo a um espectrofotómetro Bruker Tensor 27, após 200 scans, entre 4000 a 350 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.2. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV/Vis)

As amostras dos coloides foram analisadas diretamente em *cuvettes* de quartzo, utilizando água destilada como referência. Os espectros óticos foram registados recorrendo a um espectrofotómetro Jasco V-560, entre 900 a 190 nm a uma velocidade de 200 nm/min.

4.3.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

As amostras foram preparadas através da deposição de uma gota da dispersão das nanopartículas em água UP diretamente sobre a fita-cola de carbono de dupla face. Um filme fino de carbono foi depositado sobre as mesmas usando um evaporador de carbono Emtech K950X de modo a criar condução elétrica. Os suportes adequados ao microscópio contendo as amostras foram armazenados num exsiccador até à data de observação das mesmas. As imagens de SEM em modo eletrões secundários e em modo de transmissão foram obtidas usando um microscópio eletrónico Hitachi SU-70 operado a uma voltagem de aceleração de 15kV. A análise química qualitativa das amostras foi efetuada através da aquisição de espectros entre 0-15 keV utilizando um detetor de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) Bruker AXS Esprit.

4.3.4. Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM)

As amostras foram preparadas por deposição direta de uma gota das dispersões das nanopartículas em água UP, evaporando à temperatura ambiente sobre uma grelha de cobre revestida por um filme de carbono contínuo. As grelhas foram armazenadas numa caixa de vácuo até à sua observação no microscópio. As imagens de TEM de campo brilhante foram obtidas usando um microscópio eletrónico Hitachi H-9000 operado a uma voltagem de aceleração de 300 kV. A análise química

qualitativa das amostras foi, uma vez mais, efetuada através da aquisição de espetros entre 0-70 keV utilizando um detetor de EDX Bruker X-Flash 5030.

4.3.5. Difração de Raios-X de Pós

As amostras a analisar foram dispersas em etanol e depositadas gota a gota, com uma pipeta de Pasteur, num suporte de silício. Foi escolhido este suporte devido à sua natureza e pouca quantidade disponível das amostras. O solvente foi deixado evaporar completamente e o suporte foi colocado no difratómetro de Raios-X PANalytical Empyrean equipado com uma fonte de radiação monocromática Cu-K α ($\lambda = 0.154\text{nm}$). O registo dos difratogramas foi efetuado com um tempo por pulso de 350 s e um tamanho de pulso de 0.026 graus.

4.3.6. Análise Elementar

A análise elementar de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre foi efetuada depositando as amostras a analisar, com uma massa até 2 mg, diretamente na cápsula de estanho e introduzidas de seguida no reator de combustão. Os resultados foram obtidos com recurso a um equipamento Truspec 630-200-200, com um tempo de análise de 4 minutos.

4.3.7. Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

A quantificação de ouro das amostras resultantes dos ensaios Au4 e Au5, para cada um dos tempos (t_0 - t_5), foi realizada através da injeção direta, sem qualquer diluição ou processo de digestão ácida, das mesmas no espectrofotómetro Jobin-Yvon JY70 Plus. Para cada amostra foram efetuadas três leituras, sendo apresentada a médias das mesmas.

5. Referências Bibliográficas

1. Martins MA, Trindade T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. *Quim Nova*. 2012;35(7):1434–46.
2. Ju-Nam Y, Lead JR. Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. *Sci Total Environ*. 2008;400(1-3):396–414.
3. Sajanalal PR, Sreeprasad TS, Samal AK, Pradeep T. Anisotropic nanomaterials: Structure, growth, assembly, and functions. *Nano Rev*. 2011;2:1-62.
4. Classification of Nanomaterials, The Four Main Types of Intentionally Produced Nanomaterials. 2014; Available from: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1872>
5. Bystrzejewska-Piotrowska G, Golimowski J, Urban PL. Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste Manag*. 2009;29(9):2587–95.
6. Liz-Marzán LM. Nanometals: Formation and Color. *Mater Today*. 2004;7(2):26–31.
7. Cai W, Gao T, Hong H, Sun J. Applications of gold nanoparticles in cancer nanotechnology. *Nanotechnol Sci Appl*. 2008;1:17–32.
8. Nowack B, Bucheli TD. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environ Pollut*. 2007;150(1):5–22.
9. Sun Y. Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions: empirical rules for nucleation engineering. *Chem Soc Rev*. 2013;42(7):2497–511.
10. Ahangaran F, Hassanzadeh A, Nouri S. Surface modification of Fe₃O₄@SiO₂ microsphere by silane coupling agent. *Int Nano Lett*. 2013;3(1):1-5.
11. Xu Y, Zhou Y, Ma W, Wang S, Li S. Functionalized magnetic core-shell Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles for sensitive detection and removal of Hg²⁺. *J Nanoparticle Res*. 2013;15(6):1-9.
12. Ding HL, Zhang YX, Wang S, Xu JM, Xu SC, Li GH. Fe₃O₄@SiO₂ core/shell nanoparticles: The silica coating regulations with a single core for different core sizes and shell thicknesses. *Chem Mater*. 2012;24(23):4572–80.
13. Daniel M-C, Astruc D. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem Rev*. 2004;104(1):293–346.
14. Superparamagnetic nanoparticles and the separation problem | Materials | Mapping Ignorance. 2014; Available from: <http://mappingignorance.org/2014/03/05/superparamagnetic-nanoparticles-and-the-separation-problem/>
15. Silva NJO, Trindade T, Gil AM. Biocomposites containing magnetic nanoparticles. In: Daniel da Silva A, Trindade T, editors. *Nanocomposite Particles for Bio-Applications*. Aveiro: Pan Stanford Publishing; 2011. p. 165–86.

16. Vatta LL, Sanderson RD, Koch KR. Magnetic nanoparticles : Properties and potential applications. *Pure Appl Chem.* 2006;78(9):1793–801.
17. Trindade T, Thomas PJ. Defining and using very small crystals. In: Reedijk J, Poepelmeier KR, editors. *Comprehensive Inorganic Chemistry II: from elements to applications.* 2nd ed. Elsevier; 2013. p. 343–69.
18. Carlos L, Einschlag FSG, González MC, Mártire DO. Applications of magnetite nanoparticles for heavy metal removal from wastewater. In: Garca Einschlag FS, editor. *Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developments.* InTech; 2013. p. 63–77.
19. Willard MA., Kurihara LK, Carpenter EE, Calvin S, Harris VG. Chemically prepared magnetic nanoparticles. *Int Mater Rev.* 2004;49(3-4):125–70.
20. Lu A-H, Salabas EL, Schüth F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2007;46(8):1222–44.
21. Sousa FL, Silva NJO, Trindade T. Bionanocomposites for the magnetic removal of water pollutants. p. 1–51.
22. Yantasee W, Warner CL, Sangvanich T, Addleman RS, Carter TG, Wiacek RJ, et al. Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol functionalized superparamagnetic nanoparticles. *Environ Sci Technol.* 2007;41(14):5114–9.
23. Singh S, Barick KC, Bahadur D. Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens. *J Hazard Mater.* 2011;192(3):1539–47.
24. Viñes F, Gomes JRB, Illas F. Understanding the reactivity of metallic nanoparticles: beyond the extended surface model for catalysis. *Chem Soc Rev.* 2014;43(14):4922–39.
25. Long NV, Chien ND, Hayakawa T, Hirata H, Lakshminarayana G, Nogami M. The synthesis and characterization of platinum nanoparticles: a method of controlling the size and morphology. *Nanotechnology.* 2010;21(3):1-16.
26. Eustis S, El-Sayed M A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem Soc Rev.* 2006;35(3):209–17.
27. Garcia MA. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *J Phys D Appl Phys.* 2012;45(38):1-20.
28. Jain PK, Huang X, El-Sayed IH, El-Sayed M a. Noble metals on the nanoscale: Optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine. *Acc Chem Res.* 2008;41(12):1578–86.
29. Chhatre A, Solasa P, Sakle S, Thaokar R, Mehra A. Color and surface plasmon effects in nanoparticle systems: Case of silver nanoparticles prepared by microemulsion route. *Colloids Surfaces A.* 2012;404:83–92.

30. Kelly KL, Coronado E, Zhao LL, Schatz GC. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape and dielectric environment. *J Phys Chem B*. 2003;107:668–77.
31. Cookson J. The preparation of palladium nanoparticles. *Platin Met Rev*. 2012;56(2):83–98.
32. Brust M, Walker M, Bethell D, Schiffrin DJ, Whyman R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *J Chem Soc Chem Commun*. 1994;(7):801-2.
33. Corthey G, Rubert AA, Picone AL, Casillas G, Giovanetti LJ, Ramallo-López JM, et al. New insights into the chemistry of thiolate-protected palladium nanoparticles. *J Phys Chem C*. 2012;116(17):9830–7.
34. Kim S-W, Park J, Jang Y, Chung Y, Hwang S, Hyeon T, et al. Synthesis of monodisperse palladium nanoparticles. *Nano Lett*. 2003;3(9):1289–91.
35. Son SU, Jang Y, Yoon KY, Kang E, Hyeon T. Facile synthesis of various phosphine-stabilized monodisperse palladium nanoparticles through the understanding of coordination chemistry of the nanoparticles. *Nano Lett*. 2004;4(6):1147–51.
36. Jung S, Shuford KL, Park S. Optical property of a colloidal solution of platinum and palladium nanorods: Localized surface plasmon resonance. *J Phys Chem C*. 2011;115(39):19049–53.
37. Cong-Wen X, Cheng-Min S, Zhi-Chuan X, Tian-Zhong Y, Hong-Jun G. Anomalous aggregation growth of palladium nanosphere with spr band in visible range. *Chinese Phys B*. 2008;17(6):2066–71.
38. Shah M a. Growth of uniform nanoparticles of platinum by an economical approach at relatively low temperature. *Sci Iran*. Elsevier B.V. 2012;19(3):964–6.
39. Gharibshahi E, Saion E. Influence of dose on particle size and optical properties of colloidal platinum nanoparticles. *Int J Mol Sci*. 2012;13(11):14723–41.
40. Wiley B, Sun Y, Mayers B, Xia Y. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver. *Chemistry (Easton)*. 2005;11(2):454–63.
41. Rycenga M, Cogley CM, Zeng J, Li W, Moran CH, Zhang Q, et al. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chem Rev*. 2011;111(6):3669–712.
42. Permyakova NM, Zheltonozhskaya TB, Klymchuk DO. Micelle encapsulation of silver nanoparticles at borohydride reduction. *Mol Cryst Liq Cryst*. 2014;590(1):149–57.
43. Liu X, Atwater M, Wang J, Huo Q. Extinction coefficient of gold nanoparticles with different sizes and different capping ligands. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2007;58(1):3–7.
44. Haiss W, Thanh NTK, Aveyard J, Fernig DG. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-vis spectra. *Anal Chem*. 2007;79(11):4215–21.

45. Aqueous Gold Spheres. 2014; Available from: <http://nanocomposix.eu/collections/gold-spheres>
46. Csáki A, Steinbrück A, Schröter S, Fritzsche W. Combination of nanoholes with metal nanoparticles—fabrication and characterization of novel plasmonic nanostructures. *Plasmonics*. 2006;1(2-4):147–55.
47. Liu Y, Han X, He L, Yin Y. Thermoresponsive assembly of charged gold nanoparticles and their reversible tuning of plasmon coupling. *Angew Chem Int Ed Engl*. 2012;51(26):6373–7.
48. Navarro JRG, Lerouge F, Cepraga C, Micouin G, Favier A, Chateau D, et al. Nanocarriers with ultrahigh chromophore loading for fluorescence bio-imaging and photodynamic therapy. *Biomaterials*. 2013;34(33):8344–51.
49. Kimling J, Maier M, Okenve B, Kotaidis V, Ballot H, Plech A. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. *J Phys Chem B*. 2006;110(32):15700–7.
50. Turkevich J, Stevenson PC, Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss Faraday Soc*. 1951;11:55–75.
51. Perrault SD, Chan WCW. Synthesis and surface modification of highly monodispersed, spherical gold nanoparticles of 50-200 nm. *J Am Chem Soc. American Chemical Society*; 2009;131(47):17042–3.
52. Ziegler C, Eychmüller A. Seeded growth synthesis of uniform gold nanoparticles with diameters of 15–300 nm. *J Phys Chem C*. 2011;115(11):4502–6.
53. Savage N, Diallo MS. Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges. *J Nanoparticle Res*. 2005;7(4-5):331–42.
54. Tiwari DK, Behari J, Sen P. Application of nanoparticles in wastewater treatment. *World Appl Sci J*. 2008;3(3):417–33.
55. Wang L, Li J, Jiang Q, Zhao L. Water-soluble Fe₃O₄ nanoparticles with high solubility for removal of heavy-metal ions from waste water. *Dalt Trans*. 2012;41(15):4544–51.
56. Tavares DS, Daniel-da-Silva AL, Lopes CB, Silva NJO, Amaral VS, Rocha J, et al. Efficient sorbents based on magnetite coated with siliceous hybrid shells for removal of mercury ions. *J Mater Chem A*. 2013;1(28):8134–43.
57. Giakisikli G, Anthemidis AN. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. *Anal Chim Acta*. 2013;789:1–16.
58. Girginova PI, Daniel-da-Silva AL, Lopes CB, Figueira P, Otero M, Amaral VS, et al. Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg²⁺ from water. *J Colloid Interface Sci*. 2010;345(2):234–40.
59. Nabipour H, Ghammamy S, Ashuri S, Aghbolagh S. Synthesis of a new dithiocarbamate compound and study of its biological properties. *Org Chem J*. 2010;2:75–80.

60. Fang Y. Optical absorption of nanoscale colloidal silver: Aggregate band and adsorbate-silver surface band. *J Chem Phys.* 1998;108(10):4315-8.
61. Turkevich J. Colloidal gold. Part II. *Gold Bull.* 1985;18(4):125–31.
62. Turkevich J. Colloidal gold. Part I. *Gold Bull.* 1985;18(3):86–91.
63. Park J-W, Shumaker-Parry JS. Structural study of citrate layers on gold nanoparticles: role of intermolecular interactions in stabilizing nanoparticles. *J Am Chem Soc.* 2014;136(5):1907–21.
64. Amendola V, Bakr OM, Stellacci F. A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discret dipole approximation method: Effect of shape, size, structure, and assembly. *Plasmonics.* 2010;5(1):85–97.
65. Xiong Y, Wiley B, Chen J, Li Z-Y, Yin Y, Xia Y. Corrosion-based synthesis of single-crystal Pd nanoboxes and nanocages and their surface plasmon properties. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2005;44(48):7913–7.
66. Xiong Y, McLellan JM, Chen J, Yin Y, Li Z-Y, Xia Y. Kinetically controlled synthesis of triangular and hexagonal nanoplates of palladium and their SPR/SERS properties. *J Am Chem Soc.* 2005;127(48):17118–27.

6. Anexos

6.1. Cálculos relativos à distribuição de tamanhos das partículas

$$\bar{x} \pm \frac{zs}{\sqrt{n}} \quad (eq.8)$$

Nota: equação dada para populações de $n > 50$, sendo que :

\bar{x} : tamanho médio das partículas, calculado com recurso ao *software* Image J

s: desvio padrão para a distribuição de tamanho médio, obtido através do *software* Image J

n: número de medições efetuadas

$z = 1.96$ (intervalo de confiança 95%)

Tabela 6 – Tabela relativa à distribuição de tamanhos das nanopartículas sintetizadas.

Amostra	z (95%)	\bar{x} (nm)	s	n	Tamanho médio (nm)
Fe₃O₄	1.96	71.2	19.62	399	71.2 ± 1.9
bor-Au		4.5	0.61	125	4.5 ± 0.1
bor-Ag		4.7	0.67	217	4.7 ± 0.1
bor-Pd		2.3	0.32	257	2.3 ± 0.1
bor-Pt		2.1	0.35	193	2.1 ± 0.1
cit-Au		12.9	2.30	110	12.9 ± 0.4
Au sementes		15.1	2.82	200	15.1 0.4
Au G1		35.8	4.92	196	35.8 ± 0.7
Au G2		47.4	7.74	66	47.4 ± 1.9
		89.2	12.60	67	89.2 ± 3.0

6.2. Fichas de XRD

ANEXO A – Ficha de XRD da magnetite

Status Primary		QM: Star	Pressure/Temperature: Ambient		Chemical Formula: Fe +2 Fe2 +3 O4								
Empirical Formula: Fe3 O4		Weight %: Fe72.36 O27.64	Atomic %: Fe42.86 O57.14										
Compound Name: Iron Oxide		Mineral Name: Magnetite, syn											
Radiation: CuK α		λ : 1.5406Å	Filter: Ni Beta	Intensity: Diffractometer	I/Ic: 4.9								
SYS: Cubic SPGR: Fd-3m (227)													
Author's Cell [AuthCell a: 8.396Å		AuthCell Vol: 591.86Å ³	AuthCell Z: 8.00	AuthCell MolVol: 73.98]									
Density [Dcalc: 5.197g/cm ³		Dmeas: 5.176g/cm ³]	SS/FOM: F(26) = 59.2(0.0129, 34)										
Temp: 298.000K (Author provided temperature)													
Space Group: Fd-3m (227)		Molecular Weight: 231.54											
Crystal Data [XtlCell a: 8.396Å		XtlCell b: 8.396Å	XtlCell c: 8.396Å	XtlCell α : 90.00°	XtlCell β : 90.00°								
XtlCell γ : 90.00°		XtlCell Vol: 591.86Å ³	XtlCell Z: 8.00]										
Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000		c/b: 1.000]											
Reduced Cell [RedCell a: 5.937Å		RedCell b: 5.937Å	RedCell c: 5.937Å	RedCell α : 60.00°									
RedCell β : 60.00°		RedCell γ : 60.00°	RedCell Vol: 147.96Å ³]										
$\pi\omega\beta$: =2.42													
Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-008-8145			ADP Type: B	Origin: O2									
Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric													
SG Symmetry Operators:													
Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator						
1	x,y,z	11	z,-x+1/4,-y+1/4	21	-y+1/4,z,-x+1/4	31	-x+1/4,-z+1/4,y						
2	-x,-y,-z	12	-z,x+3/4,y+3/4	22	y+3/4,-z,x+3/4	32	x+3/4,z+3/4,-y						
3	x,-y+1/4,-z+1/4	13	-z+1/4,x,-y+1/4	23	-y+1/4,-z+1/4,x	33	y,x,z						
4	-x,y+3/4,z+3/4	14	z+3/4,-x,y+3/4	24	y+3/4,z+3/4,-x	34	-y,-x,-z						
5	-x+1/4,y,-z+1/4	15	-z+1/4,-x+1/4,y	25	x,z,y	35	-y,-x+1/4,-z+1/4						
6	x+3/4,-y,z+3/4	16	z+3/4,x+3/4,-y	26	-x,-z,-y	36	-y,x+3/4,z+3/4						
7	-x+1/4,-y+1/4,z	17	y,z,x	27	x,-z+1/4,-y+1/4	37	-y+1/4,x,-z+1/4						
8	x+3/4,y+3/4,-z	18	-y,-z,-x	28	-x,z+3/4,y+3/4	38	y+3/4,-x,z+3/4						
9	z,x,y	19	y,-z+1/4,-x+1/4	29	-x+1/4,z,-y+1/4	39	-y+1/4,-x+1/4,z						
10	-z,-x,-y	20	-y,z+3/4,x+3/4	30	x+3/4,-z,y+3/4	40	y+3/4,x+3/4,-z						
Atomic Coordinates:													
Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	Biso	AET				
Fe	1	8a	-43m	0.125	0.125	0.125	1.0	0.61765	4-a				
Fe	2	16d	-3m	0.5	0.5	0.5	1.0	0.70188	6-a				
O	3	32e	3m	0.255	0.255	0.255	1.0	0.72995	4-a				
Anisotropic Displacement Parameters:													
Atom	Num	Bani11	Bani22	Bani33	Bani12	Bani13	Bani23						
Fe	1	0.617656	0.617656	0.617656	0.0	0.0	0.0						
Fe	2	0.701882	0.701882	0.701882	0.0280753	0.0280753	0.0280753						
O	3	0.729958	0.729958	0.729958	0.0280753	0.0280753	0.0280753						
Pearson: cF56.00 Prototype Structure: Mg Al2 O4 Prototype Structure (Alpha Order): Al2 Mg O4													
Mineral Classification: Spinel (Supergroup), 1C-oxide (Group)													
Subfile(s): Primary Pattern, Forensic, Inorganic, Common Phase, Mineral Related (Mineral , Synthetic), NBS Pattern, Educational Pattern, Metals & Alloys, Pigment/Dye													
References:													
Type	DOI	Reference											
Primary Reference		Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25 5, 31 (1967).											
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.											
Optical Data		Dana's System of Mineralogy, 7th Ed. I, 698.											
Additional Patterns: To replace 00-011-0614. See 00-026-1136. See 20596 (PDF 01-072-2303); 27898 (PDF 01-074-1909); 29129 (PDF 01-075-0449); 31157 (PDF 01-075-1610); 36314 (PDF 01-076-1849); 30860 (PDF 01-075-1372); 65338 (PDF 01-079-0416); 65339 (PDF 01-079-0417); 65340 (PDF 01-079-0418); 65341 (PDF 01-079-0419); 68181 (PDF 01-080-0389); 68182 (PDF 01-080-0390) and 75627 (PDF 01-082-1533). Analysis: Spectrographic analysis showed the following													
Database Comments: major impurities: 0.01 to 0.1% Co, 0.001 to 0.01% Ag, Al, Mg, Mn, Mo, Ni, Si, Ti and Zn. Color: Black. General Comments: Other data 00-025-1376. Opaque Optical Data: Opaque mineral optical data on specimen from Braastad, Norway: RR2Re=20.1, Disp.=16, VHN100=592, Color values= 311, 314. Sample Source or Locality: Sample obtained from the Columbian Carbon Co., New York, NY, USA. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit Cell: a=8.3967 refined in 1975. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.													
d-Spacings (2 θ) - 00-019-0629 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056Å													
2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
18.2693	4.852000	8	1	1	1		70.9238	1.327700	4	6	2	0	
30.0945	2.967000	30	2	2	0		73.9480	1.260700	10	5	3	3	
35.4222	2.532000	100	3	1	1		74.9599	1.265900	4	6	2	2	
37.0518	2.424300	8	2	2	2		78.9286	1.211900	2	4	4	4	
43.0519	2.099300	20	4	0	0		86.7015	1.122100	4	6	4	2	
53.3908	1.714600	10	4	2	2		89.6170	1.093000	12	7	3	1	
56.9425	1.615800	30	5	1	1		94.4253	1.049600	6	8	0	0	
62.5145	1.484500	40	4	4	0		102.2241	0.989600	2	6	6	0	
65.7430	1.419200	2	5	3	1		105.2185	0.969500	6	7	5	1	

ANEXO B – Ficha XRD do ouro

Status Alternate	QM: Indexed	Pressure/Temperature: Ambient	Chemical Formula: Au																	
Empirical Formula: Au	Weight %: Au100.00	Atomic %: Au100.00	Compound Name: Gold																	
Radiation: CuK α λ : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated Ilc: 25.3																				
SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)																				
Author's Cell [AuthCell a: 4.072Å AuthCell Vol: 67.52Å ³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 16.88]																				
Density [Dcalc: 19.377g/cm ³ Dstruc: 19.37g/cm ³] SSIFOM: F(9) = 999.9(0.0004, 9)																				
Temp: 293.000K (Author provided temperature)																				
Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 196.97																				
Crystal Data [XtlCell a: 4.072Å XtlCell b: 4.072Å XtlCell c: 4.072Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00° XtlCell γ : 90.00° XtlCell Vol: 67.52Å ³ XtlCell Z: 4.00]																				
Crystal Data Axial Ratio [alb: 1.000 clb: 1.000]																				
Reduced Cell [RedCell a: 2.879Å RedCell b: 2.879Å RedCell c: 2.879Å RedCell α : 60.00° RedCell β : 60.00° RedCell γ : 60.00° RedCell Vol: 16.88Å ³]																				
Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric																				
SG Symmetry Operators:																				
Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator							
1	x,y,z	8	-x,-z,-y	15	z,-x,-y	22	-y,x,z	29	-y,z,-x	36	z,-y,x	43	-x,-z,y							
2	-x,-y,-z	9	y,x,z	16	-z,x,y	23	z,-y,-x	30	y,-z,x	37	-x,-y,z	44	x,z,-y							
3	z,x,y	10	-y,-x,-z	17	y,-z,-x	24	-z,y,x	31	-x,z,-y	38	x,y,-z	45	-y,-x,z							
4	-z,-x,-y	11	z,y,x	18	-y,z,x	25	-x,y,-z	32	x,-z,y	39	-z,-x,y	46	y,x,-z							
5	y,z,x	12	-z,-y,-x	19	x,-z,-y	26	x,-y,z	33	-y,x,-z	40	z,x,-y	47	-z,-y,x							
6	-y,-z,-x	13	x,-y,-z	20	-x,z,y	27	-z,x,-y	34	y,-x,z	41	-y,-z,x	48	z,y,-x							
7	x,z,y	14	-x,y,z	21	y,-x,-z	28	z,-x,y	35	-z,y,-x	42	y,z,-x									
Atomic Coordinates:																				
Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET											
Au	1			0.0	0.0	0.0	1.0													
Pearson: cF4.00 Prototype Structure: Cu Prototype Structure (Alpha Order): Cu																				
LPF Prototype Structure: Cu,cF4,225 LPF Prototype Structure (Alpha Order): Cu,cF4,225																				
Subfile(s): Metals & Alloys, Alternate Pattern, Common Phase, Forensic, NIST Pattern, Inorganic																				
References:																				
Type	DOI	Reference																		
Primary Reference		Calculated from NIST using POWD-12++.																		
Structure		"High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction". Suh, I.-K., Ohta, H., Waseda, Y. J. Mater. Sci. 23, 757 (1988).																		
Database Comments: NIST M&A collection code: A 7123 53929 15. Temperature Factor: TF TF was not given, B set to 1.000 for calc. Temperature of Data Collection: 293 K. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No Rfactor reported/abstracted. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.																				
d-Spacings (9) - 03-065-8601 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1.54056Å																				
2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
38.2516	2.350970	999	1	1	1		77.7159	1.227750	243	3	1	1		111.0860	0.934181	88	3	3	1	
44.4806	2.036000	461	2	0	0		81.8824	1.175490	67	2	2	2		115.5524	0.910527	83	4	2	0	
64.6932	1.439670	238	2	2	0		98.3413	1.018000	29	4	0	0		135.8568	0.831194	71	4	2	2	

6.3. Ensaio preliminar com adição de diferentes nanopartículas magnéticas

ANEXO A – Ensaio de remoção magnética com nanopartículas de Au sementes e Fe_3O_4

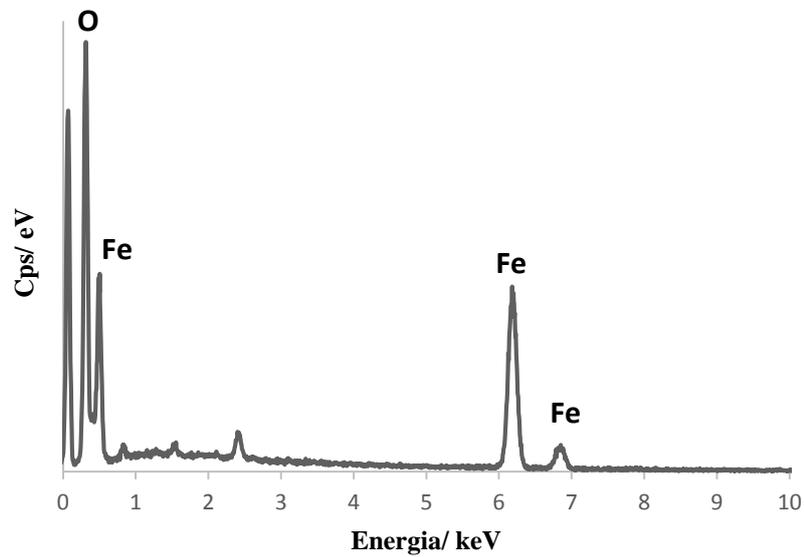


Figura 78 – Espectro EDX da amostra resultante do ensaio com nanopartículas de Au sementes e Fe_3O_4 .

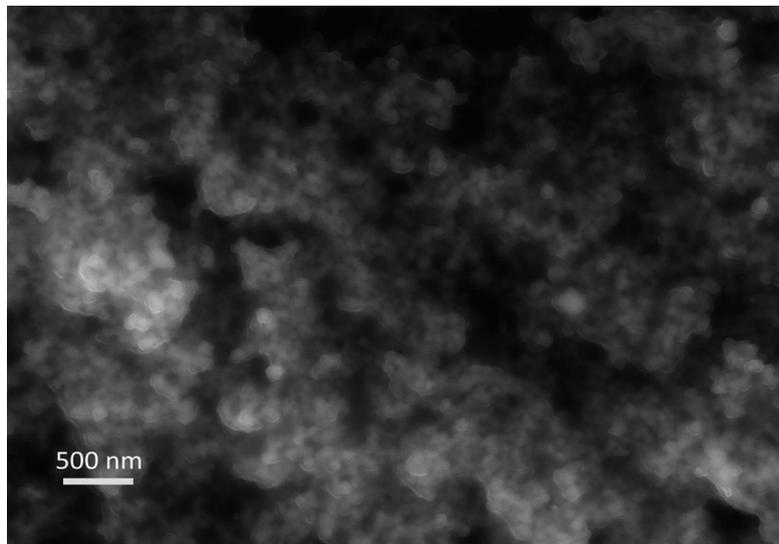


Figura 79 – Imagem SEM da amostra resultante do ensaio com nanopartículas de Au sementes e Fe_3O_4 .

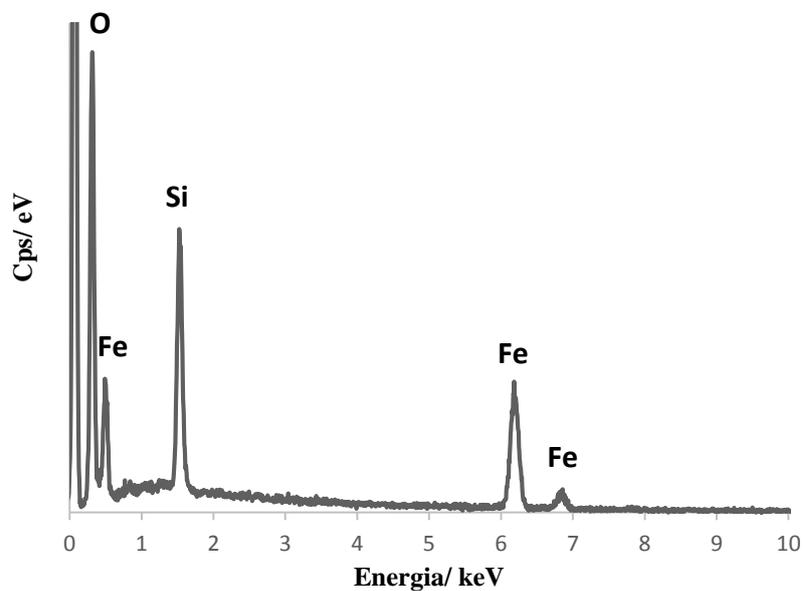
ANEXO B – Ensaio de remoção magnética com nanopartículas de Au sementes e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 

Figura 80 – Espectro EDX da amostra resultante do ensaio com nanopartículas de Au sementes e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

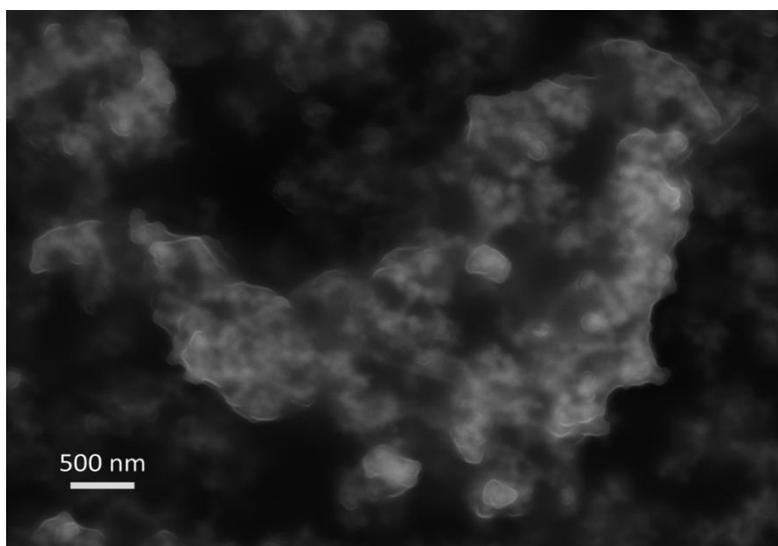


Figura 81 – Imagem SEM da amostra resultante do ensaio com nanopartículas de Au sementes e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

6.4. Ensaio com diferentes nanopartículas de metais nobres

ANEXO A – Ensaio de remoção magnética com nanopartículas de bor-Au e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$

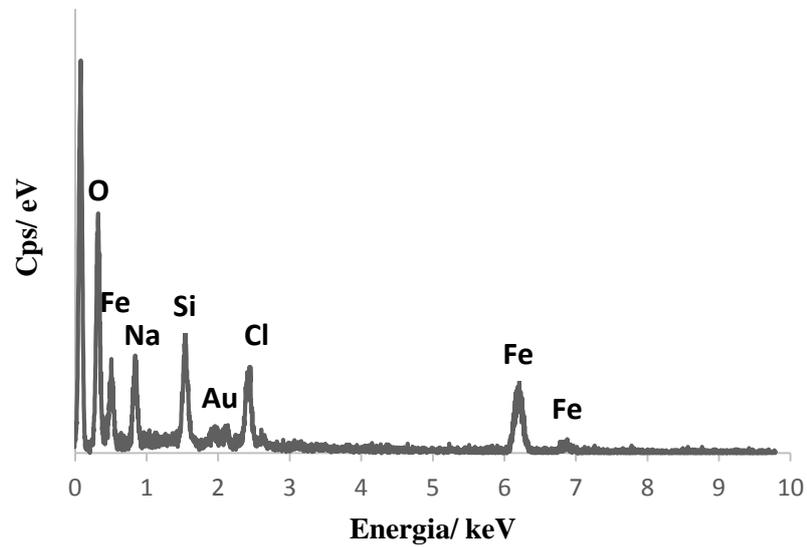


Figura 82 – Espectro EDX da amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{bor-Au}$.

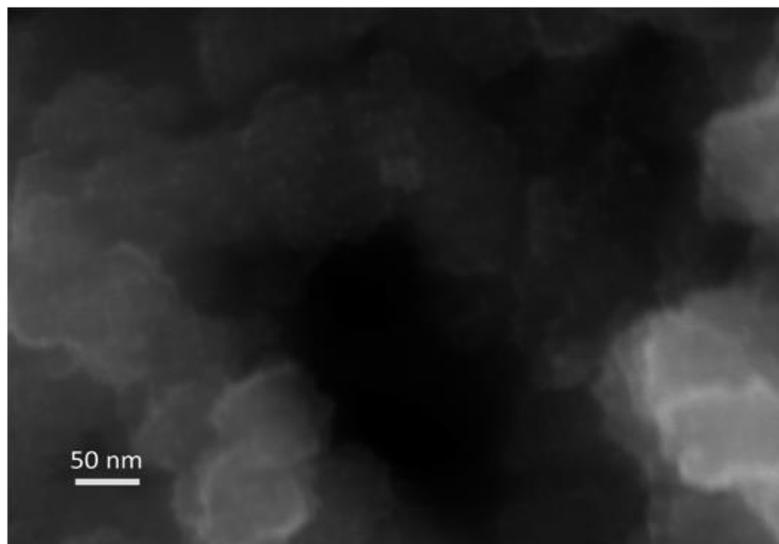


Figura 83 – Imagem SEM da amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{bor-Au}$.

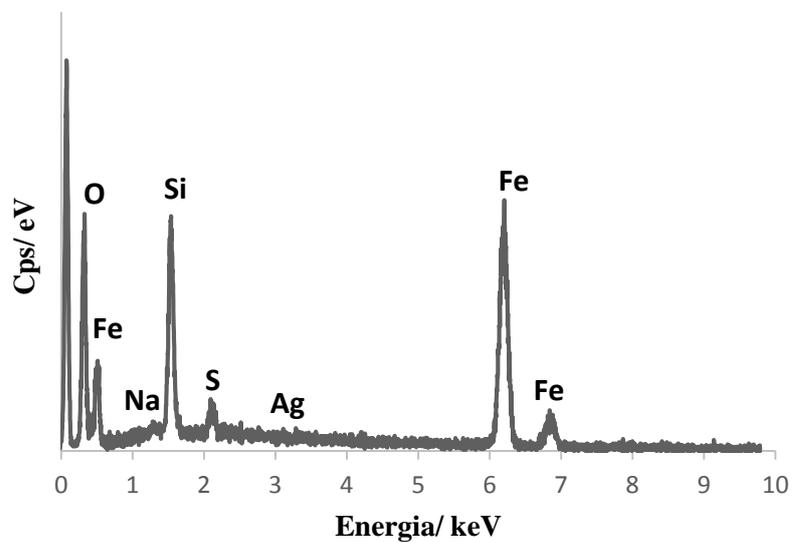
ANEXO B – Ensaio de remoção magnética com nanopartículas de bor-Ag e $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ 

Figura 84 – Espectro EDX da amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{bor-Ag}$.

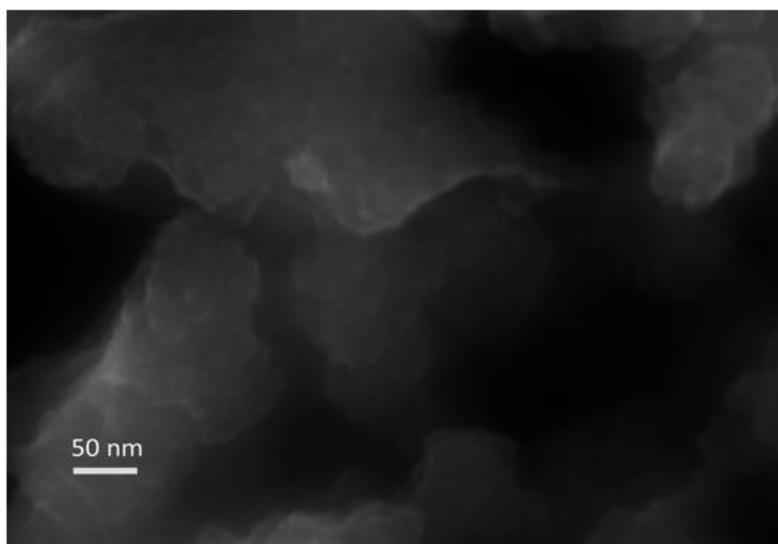


Figura 85 – Imagem SEM da amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{bor-Ag}$.

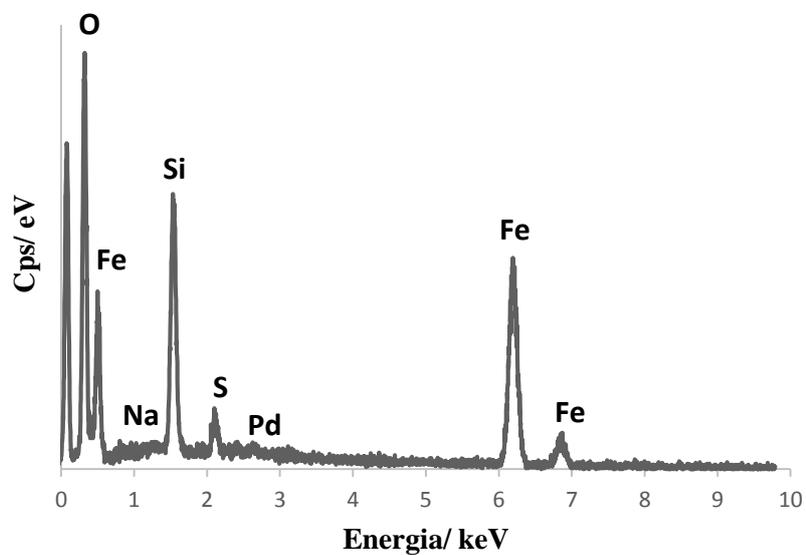
ANEXO C – Ensaio de remoção magnética com nanopartículas de bor-Pd e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ 

Figura 86 – Espectro EDX da amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{bor-Pd}$.

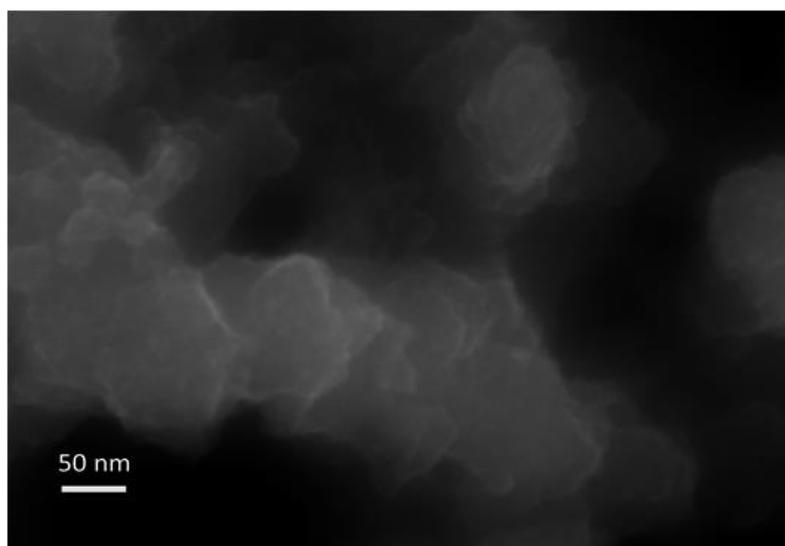


Figura 87 – Imagem SEM da amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{bor-Pd}$.

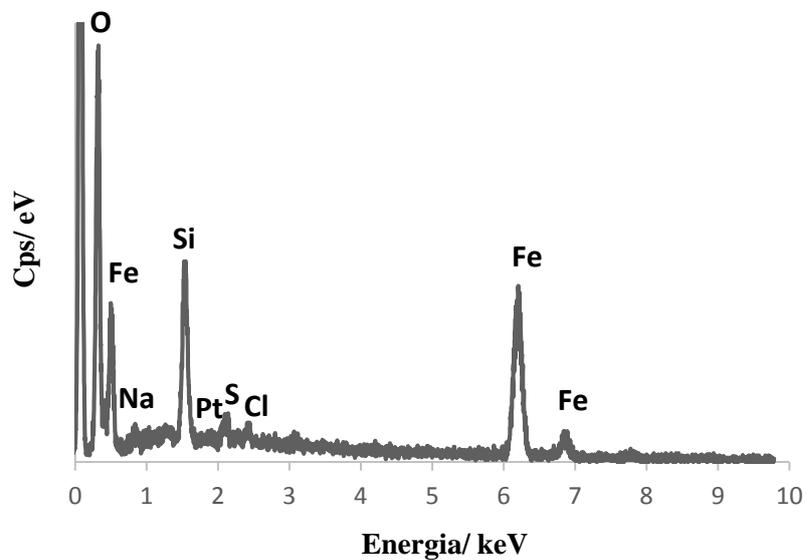
ANEXO D – Ensaio de remoção magnética com nanopartículas de bor-Pt e $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}$ 

Figura 88 – Espetro EDX da amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{bor-Pt}$.

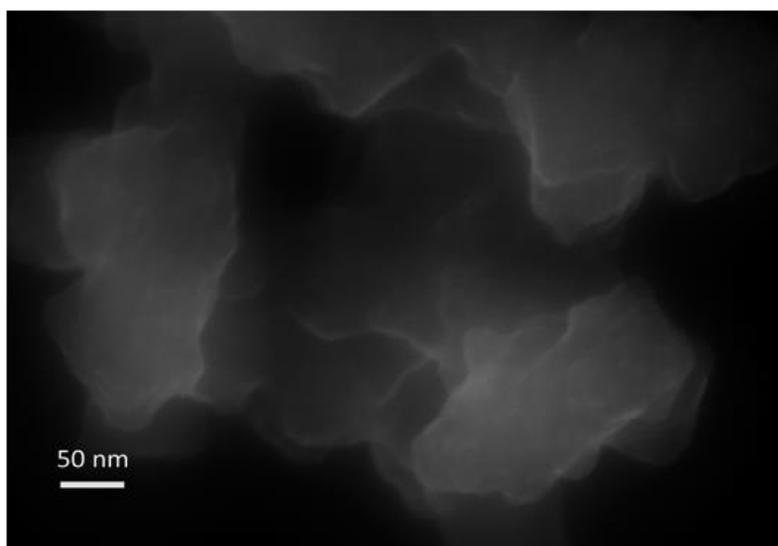


Figura 89 – Imagem SEM da amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiDTC}/\text{bor-Pt}$.