

# ESTUDO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA OBTIDAS POR REDUÇÃO QUÍMICA

E. M. F. de SÁ<sup>1</sup>, A. BOLZAN<sup>1</sup> e R. A. F. MACHADO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: esteladesa@gmail.com

**RESUMO** – Neste trabalho foi realizado um estudo do processo de nucleação e de crescimento das nanopartículas de prata (AgNPs) sintetizadas a partir da redução química. As nanopartículas de prata foram obtidas empregando-se o método de redução química em solução aquosa de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) e borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ). Diversas condições experimentais de sínteses para este tipo de nanopartícula são utilizadas, portanto, parâmetros como agitação, temperatura de síntese, vazão em massa, concentração de precursor e agente redutor, foram estudados empregando-se um planejamento central composto com superfície resposta. Os valores de Z-médio foram selecionados como resposta de tal planejamento, para determinação da melhor condição de síntese. A partir daí realizou-se o estudo de nucleação e crescimento da síntese, avaliando a forma de como ocorre o processo de formação das AgNPs, no processo de síntese obtido. Foi possível sintetizar partículas com 24 nm e índice de polidispersidade de 0,142.

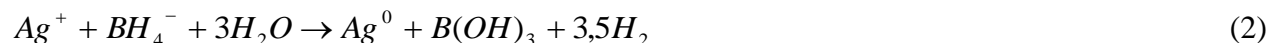
## 1. INTRODUÇÃO

Nanopartículas de prata (AgNPs) tem recebido grande atenção e sua aplicação tem ganhado impulso na atualidade pelo fato de possuírem propriedades biocidas, químicas, ópticas e mecânicas interessantes (Vaidyanathan *et al.*, 2010).

A banda de absorção plasmônica de superfície (SPR - *Surface Plasmon Resonance*) de nanopartículas de prata é diretamente afetada pelo tamanho e pela forma das nanopartículas (Melo Jr *et al.*, 2012; Solomon *et al.*, 2007). Durante a reação de redução da prata, pode-se observar a mudança de coloração da solução incolor de nitrato de prata para amarelo pela formação de AgNPs. O estado de agregação das nanopartículas pode ser determinado pela análise da coloração dos colóides. Pequenos agregados produzem mudanças desta coloração que podem variar de amarelado, passando por laranja, violáceo e, até elevados estados de agregação, com coloração cinzenta (Solomon *et al.*, 2007). Kapoor (1998) ao sintetizar nanopartículas de prata utilizando método de redução química por borohidreto e por fóton-redução relatou em seu trabalho e fundamentação teórica, que o espectro de absorção UV é muito sensível à formação de agregados. Trocas no pico de absorção plasmônica de superfície à longos comprimentos de onda reflete a presença de partículas maiores. A agregação de

partículas coloidais de prata causa um decréscimo na intensidade do pico de absorção plasmônica de superfície.

A redução química do nitrato de prata por borohidreto de sódio para obtenção de AgNPs é apresentada nas Equações 1 e 2.



Agentes fortemente redutores como o borohidreto de sódio, induzem a formação de centros de nucleação que crescem formando pequenos *clusters*, cujo tamanho final, depende de vários fatores, assim como o estado de agregação das nanopartículas, que variam com a troca do agente redutor, concentrações dos reagentes, temperatura, duração da reação (Solomon *et al.*, 2007).

Neste trabalho foi realizado um estudo do processo de nucleação e de crescimento das nanopartículas de prata a partir do processo de redução química em solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$  na presença de  $\text{NaBH}_4$  como agente redutor. As melhores condições de síntese foram determinadas empregando-se um planejamento experimental central composto.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiais

O  $\text{AgNO}_3$  e o  $\text{NaBH}_4$  empregados em qualidade *p.a.* A água destilada foi usada como solvente na síntese de nanopartículas e para a preparação das soluções.

### 2.2. Planejamento experimental

Este trabalho foi realizado a partir de um planejamento experimental central composto prévio, onde foi possível selecionar a rota de síntese para o estudo de nucleação e crescimento das AgNPs. Os parâmetros testados foram: agitação (rpm)( $x_1$ ), vazão em massa ( $\text{kg.s}^{-1}$ )( $x_2$ ), temperatura de síntese ( $^\circ\text{C}$ )( $x_3$ ) e concentração de  $\text{NaBH}_4$  (mM)( $x_4$ ). Um total de 26 experimentos foram realizados, incluindo  $2^4 = 16$  pontos do cubo, 2 pontos centrais e 8 pontos axiais. Para os cálculos dos pontos axiais das variáveis  $X_i$  foram codificadas como  $x_i$  de acordo com a Equação 3. Os dados experimentais foram analisados usando o *software* Statistics (versão 7.0).

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\delta X} \quad (3)$$

onde  $X_0$  é o valor de  $X_i$  no ponto central e  $\delta X$  apresenta o valor do passo (Khataee *et al.*, 2010).

A análise estatística dos valores médios obtidos nas caracterizações das rotas de sínteses na região de mínimo foi realizada por Análise de Variância (ANOVA). O teste de Tukey

foi aplicado quando verificada diferença significativa de 5% entre os valores, utilizando o *software* OriginLab® (versão 7.5).

### 2.3. Síntese e caracterização das nanopartículas de prata

As nanopartículas de prata foram sintetizadas a partir de redução química de soluções aquosas nitrato de prata (1 mM) com borohidreto de sódio, de acordo com as variáveis selecionadas no planejamento anterior.

A nucleação das nanopartículas, assim como a caracterização dos parâmetros de ressonância plasmônica de superfície, foram monitoradas por espectrofotômetro UV-Vis (Hitach U-1900), a partir de alíquotas (1 mL) de solução coloidal de AgNP retiradas periodicamente do sistema de titulação, utilizando modo de varredura em comprimentos de onda de 300 a 600 nm. A caracterização, em termos de Z-médio e PDI, das AgNPs foi realizada através de análise de espalhamento de luz (DLS), utilizando NanoSizer (Malvern Instruments Nano-S-ZEN 1600).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O parâmetro de Z-médio das nanopartículas de prata foi selecionado como resposta (Y) para obter-se a ideal rota de síntese, para o estudo da nucleação. Portanto, para estimar a resposta, um modelo empírico polinomial de segunda ordem foi obtido (Equação 4). Os fatores e os níveis dos mesmos são apresentados na Tabela 1.

$$Z - \text{médio} = 46,8 - 1,75A - 1,42V - 5,92T - 29C + 2,19AV + 4,98AT + 8,85AC + 8,56VT + 0,8VC + 5,65TC + 3,81A^2 - 8,58V^2 + 0,96T^2 + 5,45C^2 \quad (4)$$

onde *Z-médio* é o tamanho médio de partícula (nm), *A* é a velocidade de agitação (rpm), *V* é a vazão em massa ( $\text{kg.s}^{-1}$ ), *T* é a temperatura de síntese ( $^{\circ}\text{C}$ ) e *C* é a concentração de  $\text{NaBH}_4$  (mM).

Tabela 1 - Condições estabelecidas pelo planejamento experimental

Fatores	$-\alpha$ (-1,68)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1,68)
Velocidade de agitação (rpm)	500	800	1100	1400	1700
Vazão em massa ( $\text{kg.s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	6,2	13,2	19,4	25,6	31,7
Temperatura de síntese ( $^{\circ}\text{C}$ )	0	5	15	25	35
Concentração de $\text{NaBH}_4$ (mM)	1	2	3	4	5

No planejamento experimental fatorial foram investigados os efeitos principais de todos os fatores experimentais de interesse e os efeitos de interação destes fatores na resposta desejada. Através da análise de regressão e da análise de variância (ANOVA), foi possível observar a significância estatística ( $R^2 = 0,93$ )( $p < 0,05$ ), através do cálculo de coeficiente de variação (CV %) e erro percentual (Erro %), pelo fato de que os valores preditos se aproximaram dos valores experimentais demonstrando que o modelo foi aplicável (Tabela 2).

Tabela 2 - Condições de síntese das AgNPs por  $\text{NaBH}_4$ <sup>1</sup>

Experimentos	Fatores				Valores Respostas				
	Agitação (rpm)	Vazão ( $\text{kg.s}^{-1}$ )	Temperatura (°C)	Concentração $\text{NaBH}_4$ (mM)	Z-médio Experimental (nm)	CV (%)	Z-médio Predito (nm)	CV (%)	Erro (%)
1	800	13,2	5	2	171,0±2,8	1,7	191,1±2,2	1,1	11,7
2	800	13,2	5	4	23,1±2,01	8,7	28,9±1,65	5,7	25,1
3	800	13,2	25	2	31,4±1,89	6,0	37,4±1,98	5,3	19,1
4	800	25,6	25	4	16,1±1,55	9,6	11,3±2,03	18,0	29,8
5	800	25,6	5	2	69,8±1,67	2,4	91,6±2,11	2,3	31,2
6	800	25,6	5	4	14,2±2,05	14,4	16,2±1,79	11,0	14,1
7	800	25,6	25	2	83,0±2,11	2,5	75,6±1,88	2,5	8,9
8	800	25,6	25	4	13,4±1,46	10,9	12,8±1,95	15,2	4,5
9	1400	13,2	5	2	52,2±1,78	3,4	64,6±1,34	2,1	23,7
10	1400	13,2	5	4	26,5±1,84	6,9	28,8±1,65	5,7	8,7
11	1400	13,2	25	2	68,8±1,48	2,1	51,7±1,33	2,6	24,8
12	1400	13,2	25	4	13,7±1,82	13,3	16,2±1,92	11,8	18,2
13	1400	25,6	5	2	75,1±1,91	2,5	64,8±1,76	2,7	13,7
14	1400	25,6	5	4	41,5±2,07	5,0	44,8±1,43	3,2	7,9
15	1400	25,6	25	2	45,4±1,73	3,8	57,1±1,53	2,7	25,8
16	1400	25,6	25	4	43,0±1,49	3,5	41,4±1,95	4,7	3,7
17	500	19,4	15	3	63,2±1,54	2,4	65,5±1,79	2,7	3,6
18	1700	19,4	15	3	85,1±1,56	1,8	88,5±1,73	1,9	3,9
19	1100	6,2	15	3	11,3±1,67	14,8	15,3±1,92	12,5	35,4
20	1100	31,7	15	3	17,9±2,08	11,6	19,6±1,66	8,5	9,5
21	1100	19,4	0	3	51,1±1,94	3,8	62,5±2,05	3,3	22,3
22	1100	19,4	35	3	24,4±1,02	4,2	25,0±1,41	5,6	2,5
23	1100	19,4	15	1	126,2±2,3	1,8	134,5±1,4	1,0	6,6
24	1100	19,4	15	5	15,5±1,49	9,6	10,6±1,90	17,9	31,6
25	1100	19,4	15	3	32,5±1,98	6,1	43,5±2,15	4,9	33,8
26	1100	19,4	15	3	61,1±2,17	3,5	62,8±2,10	3,3	2,8

<sup>1</sup> Os valores obtidos para o Z-médio refere-se ao valor médio obtido das medidas em triplicata.

A resposta mínima para o planejamento experimental foi obtida considerando três faixas de tamanhos de partículas em diferentes condições (Tabela 3) e respectivas regiões do gráfico de superfície de resposta (A) e contorno (B) apresentado na Figura 1, minimizam a resposta do modelo empírico deste planejamento experimental. Considerando a região de mínimo (<35 nm), pode-se selecionar duas condições experimentais as quais foram caracterizadas em termos de índice de polidispersidade e parâmetros de ressonância plasmônica de superfície, como apresentado na Tabela 4. Das quais apresentaram como condições de idealidade, a velocidade de agitação de 1100 rpm, vazão em massa de  $19,5 \times 10^{-5} \text{ kg.s}^{-1}$ , e por fim, duas diferentes faixas de temperatura, 15 e 35 °C.

Tabela 3 - Características de tamanho de partícula com as respectivas condições otimizadas

Faixa de tamanho de partícula	Agitação (rpm)	Fatores		
		Vazão em massa ( $\cdot 10^{-5}$ )( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Temperatura para síntese ( $^{\circ}\text{C}$ )	Concentração de $\text{NaBH}_4$ (mM)
< 35 nm	1100	19,4	15 35	3
35 – 60 nm	1400	25,6	5 15	4
60 – 90 nm	500	31,7	25	2 3

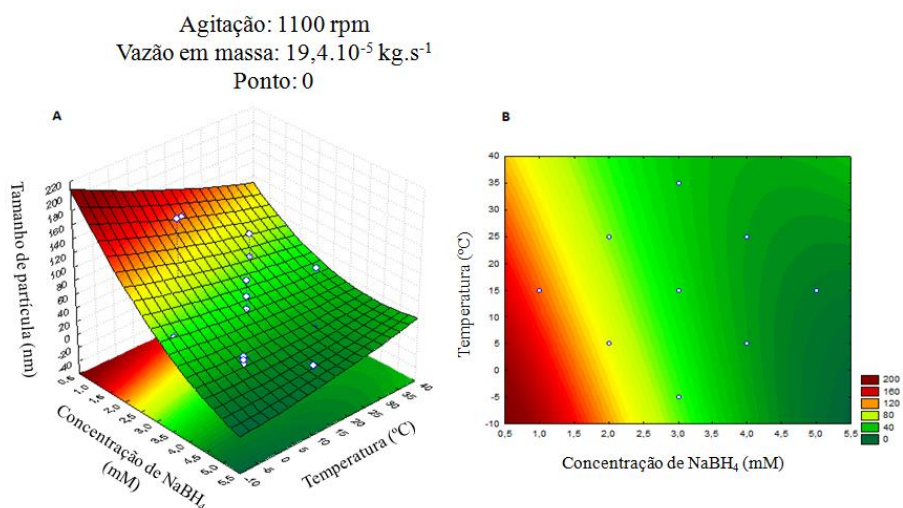


Figura 1 - Relação entre temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e concentração de  $\text{NaBH}_4$  (mM) referente ao ponto central para tamanho de partícula (nm).

Tabela 4 - Caracterizações das rotas de síntese de AgNPs selecionadas no planejamento experimental correspondente ao menor tamanho de partícula<sup>1</sup>

Experimentos	PDI <sup>2</sup>	Caracterizações		
		Ressonância Plasmônica de Superfície		
		$A_{\text{máx}}$ <sup>3</sup>	SPR <sup>4</sup> (nm)	FWHM <sup>5</sup> (nm)
22	$0,142 \pm 0,026^a$	$0,922 \pm 0,044^a$	$394 \pm 1,8^a$	$47,12 \pm 1,03^a$
26	$0,191 \pm 0,088^a$	$0,909 \pm 0,036^a$	$394 \pm 1,5^a$	$61,64 \pm 1,01^b$

<sup>1</sup>Valores dentro da coluna não distribuídos com mesma letra são significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ) por teste de separação de médias de Tukey, sendo a relação entre os experimentos. <sup>2</sup> índice de polidispersidade; <sup>3</sup> valor máximo de absorvância; <sup>4</sup> pico de ressonância plasmônica de superfície; <sup>5</sup> largura à meia-altura referente ao valor máximo de absorção óptica.

O pico SPR pode ser obtido através da oscilação coerente de elétrons, devido à densidade de carga presente na superfície das nanopartículas, observado na região do UV-Vis, na faixa de 380 a 420 nm. Neste caso, é possível acompanhar o processo de formação da nanopartícula, pelo aumento dos valores de densidade óptica e decréscimo da largura à meia altura (FWHM), finalizado pelo aumento do comprimento de onda, dando início ao processo de agregação (Van Hyning, Klemperer e Zukoski, 2001).

Dentre os experimentos selecionado pelo planejamento experimental com resposta mínima (menor tamanho de partícula)(Tabela 4), não houve diferença significativa entre ambos neste parâmetro. Assim como para o índice de polidispersidade e absorbância máxima. O que, diferentemente, aconteceu com o parâmetro de largura à meia altura (FWHM - *Full Width at Half Maximum*). Este último pode fornecer informações do grau de dispersão das nanopartículas de prata (Song *et al.*, 2009), que é a medida da largura da banda onde a absorbância é equivalente à metade da absorção máxima, indicando o grau de dispersão do tamanho de nanopartículas, ou seja, quanto menor a FWHM, mais estreito é o pico de absorção, e consequentemente mais estreita é a distribuição de tamanho das partículas, obtendo-se nanopartículas mais uniformes.

Portanto, para o estudo de nucleação das AgNPs a rota 22, que corresponde à temperatura de 35°C foi utilizada, por apresentar nanopartículas menos dispersas.

Na Figura 2 são apresentados os espectros que caracterizam o processo de nucleação das AgNPs sintetizadas a partir da rota de síntese selecionada no planejamento central composto. Pode-se observar que no início da adição do agente redutor no sistema ( $\text{NaBH}_4$ ), os picos apresentaram baixa intensidade, o que caracteriza reduzida formação de NP-Ag no sistema. Com o decorrer do tempo, à medida que o agente redutor é adicionado, a absorbância aumentou gradualmente de intensidade, a qual deve ser determinada ao aumento considerável na quantidade de prata reduzida. Com o decorrer do tempo, à medida que o agente redutor é adicionado, a absorbância aumentou gradualmente de intensidade, a qual deve ser determinada ao aumento considerável na quantidade de prata reduzida.

A intensidade da densidade óptica (Figura 2) foi induzida até um ponto máximo, onde a partir de um dado volume, esta intensidade diminui e o pico troca de posição para maiores comprimentos de onda.

Segundo Luo (2007), a mudança do pico de absorção plasmônica de superfície a altos comprimentos de onda podem ser atribuídos ao crescimento das partículas de prata. Para esses mesmos autores, com o tempo de reação decorrido, novos átomos de prata são gerados no sistema, e a nucleação ocorre com a concentração de átomos de prata reage a uma supersaturação crítica, resultando na formação de *nuclei*. O *nuclei* cresce até AgNPs anexando outros átomos de prata livre.



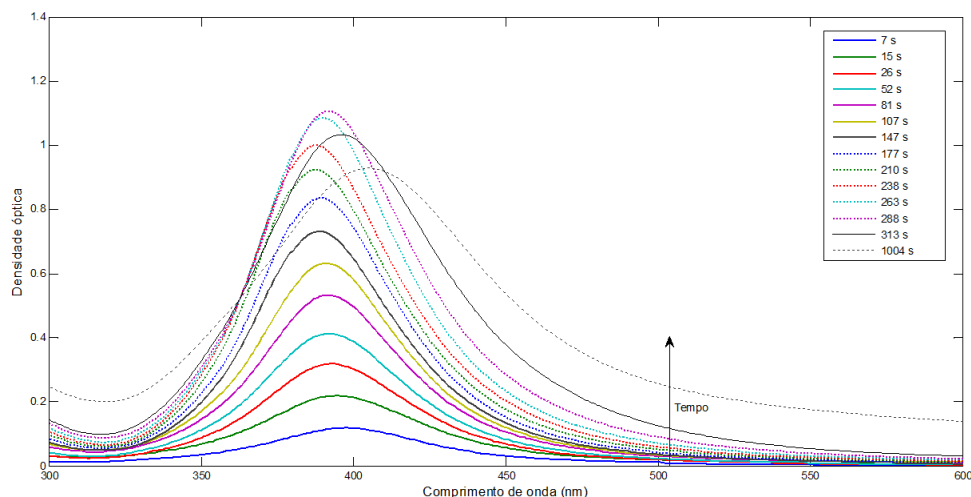


Figura 2 - Espectros UV-Vis durante a síntese das AgNPs a partir da rota de síntese selecionada no planejamento experimental (experimento 22)

Na Figura 3 são apresentadas as variações no pico de densidade óptica e largura à meia altura durante o período de tempo da nucleação. Com o decorrer do período de reação, as AgNPs apresentam pico SPR em maiores comprimentos de onda e com gradual aumento nos valores de densidade óptica (Figura 3, A). E, portanto, podendo indicar que o tamanho das partículas torna-se cada vez mais largo, como pode ser acompanhado também pelo aumento no parâmetro FWHM (Figura 3, B). Foi possível verificar o processo de formação das nanopartículas, através do decréscimo de FWHM (Figura 3, B), fundamentando que partículas largas formadas no início da reação são decompostas em partículas menores.

O período reacional característico de nucleação das nanopartículas foi obtido em 288 s, com valor máximo de densidade óptica de 1,106 u.a., ao comprimento de onda de 395 nm.

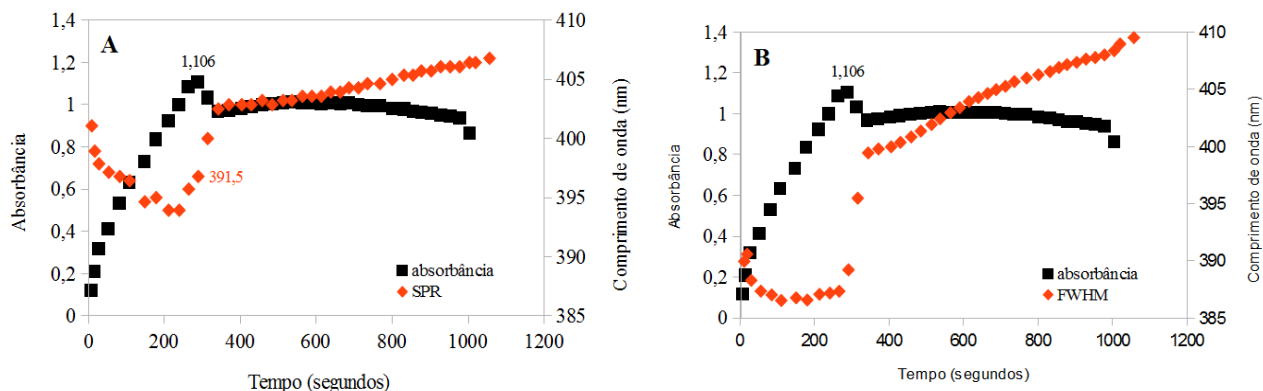


Figura 3 - Nucleação de AgNPs à 35 °C. A) Variação da absorbância e SPR e B) Variação da absorbância e FWHM através do tempo

## 4. CONCLUSÃO

Foi possível estabelecer uma condição de síntese de AgNPs ideal a partir da redução química por  $\text{NaBH}_4$ , diante de influência dos fatores envolvidos neste estudo. Foram obtidos valores mínimos de tamanho de partícula e índices de polidispersidade. O estudo de nucleação permitiu compreender o processo de formação das AgNPs durante a reação de síntese, no qual observou-se que as nanopartículas aumentam de tamanho para formar as sementes ou *nuclei*, apresentam tamanhos largos, mas com o decorrer da reação de redução química, as largas partículas são quebradas para a formação efetiva de tamanhos manométricos. A partir daí, o fenômeno de modificação da densidade superficial das AgNPs ocorre somente devido ao processo de agregação das partículas.

## 5. REFERÊNCIAS

- KAPOOR, S. Preparation, characterization, and surface modification of silver particles. *Langmuir*, v. 14, p. 1021-1025, 1998.
- KHATAEE, A. R.; FATHINIA, M.; ABER, S.; ZAREI, M. Optimization of photocatalytic treatment of dye solution on supported  $\text{TiO}_2$  nanoparticles by central composite design: intermediates identification. *J Hazard Mater*, v. 181(1-3), p. 886-897, 2010.
- LUO, Y. Preparation of silver nanoparticles by heating a quarternary ammonium polyelectrolyte- $\text{AgNO}_3$  aqueous solution in basic conditions. *Indian Journal of Chemistry*, vol. 46A, p. 1266-1269, 2007.
- MELO JR., M. A.; SANTOS, L. S. S.; GONÇALVES, M. c.; NOGUEIRA, A. F. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. *Química Nova*, v. 35, n. 9, p. 1872-1878, 2012.
- SOLOMON, S. D.; BAHADORY, M.; JEYARAJASINGAM, A.V.; RUTKOWSKY, S.A.; BORITZ, C. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. *Journal of Chemical Education*, v. 84, n. 2, p. 322-325, 2007.
- SONG, K.C.; LEE, S.M.; PARK, T.S.; LEE, B.S. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. *Korean J. Chem. Eng.*, v.26(1), p.153-155, 2009.
- VAIDYANATHAN, R., GOPALRAM, S., KALISHWARALAL, K., DEEPAK, V., PANDIAN, S. R. K., e GURUNATHAN, S. Enhanced silver nanoparticle synthesis by optimization of nitrate reductase activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 75(1), p. 335-341, 2010.
- VAN HYNING, D. L.; ZUKOSKI, C.F. Formation Mechanisms and Aggregation Behavior of Borohydride Reduced Silver Particles. *Langmuir*, v.14, p. 7034-7046, 1998.