

# Efeito do pH na síntese de uma dispersão coloidal de nanopartículas de prata utilizando o ácido cítrico como agente redutor.

Emerson Rodrigues de Camargo<sup>1</sup> (PQ)\*, Edson Roberto Leite<sup>1</sup> (PQ), Cauê Ribeiro<sup>2</sup> (PQ).

(1) LIEC-Departamento de Química, UFSCar. Rodovia Washington Luiz km 235, CP 676, São Carlos SP. CEP 13565-90. (2) EMPRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária CNPDIA. Rua XY de Novembro, 1452, São Carlos SP 13560-970. camargo@liec.ufscar.br

Palavras Chave: nanopartículas de prata, ácido cítrico, colóides, UV-visível, microscopia de transmissão.

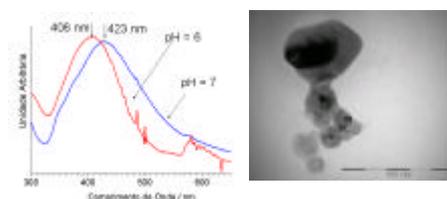
## Introdução

Íons citrato têm sido utilizados há bastante tempo como agentes redutores na síntese de colóides de prata para diversas aplicações.<sup>1</sup> Normalmente as dispersões coloidais são preparadas com o auxílio de “templates” moleculares ou pela adição de surfactantes para se estabilizar as nanopartículas em suspensão. Considerando que o citrato pode atuar tanto como agente redutor quanto como estabilizador da dispersão coloidal,<sup>2</sup> a maioria dos trabalhos dedicados à síntese de colóides de prata empregam o citrato de sódio como reagente, resultando em soluções com pH um pouco maiores do que 7. Neste trabalho foi usado o ácido cítrico e o pH foi ajustado pela adição de hidróxido de potássio. Com o rigoroso controle do pH e da temperatura de reação, controlou-se a velocidade de reação para a formação de dispersões coloidais aquosas de nanopartículas de prata a partir da desprotonização seletiva do ácido cítrico.<sup>3</sup>

## Resultados e Discussão

As dispersões coloidais foram sintetizadas a partir da dissolução de  $\text{AgNO}_3$  em água deionizada sob forte agitação. Após a estabilização da temperatura, uma segunda solução de ácido cítrico e KOH foi rapidamente adicionada à solução de  $\text{Ag}^+$ , observando-se que a solução se tornou levemente amarelada devido à formação das nanopartículas de prata em suspensão. As suspensões foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do UV-visível (Shimadzu Multispec 1501) e por microscopia eletrônica de transmissão (Philips CM200). A figura 01 mostra dois espectros de absorção no UV-visível de suspensões preparadas em pH = 7 e pH = 6. Os picos observados (não presentes em soluções iônicas de  $\text{Ag}^+$ ) centrados próximos a 400 nm são uma evidência da formação de nanopartículas de prata. Já o deslocamento do pico para o azul em função da redução do pH de 7 para 6 resulta da diferença de tamanho das nanopartículas formadas. A partir de imagens de microscopia de transmissão foi verificado que as nanopartículas obtidas em meio mais ácido são menores do que as obtidas em meio alcalino. A imagem de microscopia

sugere também que o crescimento ocorreu por meio de um mecanismo de Ostwald-ripening,<sup>4</sup> Soluções em pH = 4 não evoluíram para a formação de nanopartículas, enquanto que para pH = 12 a reação foi imediata, inclusive precipitando prata micrométrica, indicando que a velocidade de formação das nanopartículas é influenciada pelo estado de desprotonação do ácido cítrico. O uso do ácido cítrico combinado com uma base forte proporcionou maior flexibilidade no controle do pH e na desprotonização seletiva dos sítios carboxílicos do ácido cítrico. Como apenas as carboxilas desprotonadas podem atuar na redução da prata, foi possível controlar a velocidade de reação por meio do pH e assim influir diretamente no tamanho das nanopartículas de prata sem a necessidade do uso de surfactantes ou templates



**Figura 1.** Os picos nos espectros de UV-visível indicam a formação de suspensões coloidais de prata e o deslocamento para o azul em função do menor pH indica que foram obtidas partículas de menor tamanho (20 nm para pH = 6 e 60 nm para pH = 7). A imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostra um aglomerado de nanopartículas de prata sintetizadas com pH inicial de 7.

## Conclusões

Preparou-se suspensões coloidais estáveis de nanopartículas de prata a partir da redução do  $\text{AgNO}_3$  com ácido cítrico sem a necessidade de se utilizar surfactantes ou “templates”, sendo que a velocidade de reação pôde ser controlada pelo grau de desprotonação do ácido cítrico.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Yves Maniette, à Fapesp, CMDMC/Cepid e ao CNPq no âmbito dos Projetos 555644/2006-5 e 555689/2006-9.

<sup>1</sup> Pillai, Z.S. e Kamat, P.V. *J. Phys.Chem.B* **2004**, *108*, 945.

<sup>2</sup> Kim, D.; Jeong, S. e Moon, J.. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4019.

<sup>3</sup> Gu, X.; Nie, C.; Lai, Y. e Lin, C. *Mat.ChemPhys.* **2006**, *96*, 217.

<sup>4</sup> Hoang, T.K.; La, V.B., Deriemeker, I. e Finsky, R. *Langmuir* **2002**, *18*, 10086.