

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
MESTRADO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

JOSÉ ADRIANO DA SILVA

**ESTUDO DO MECANISMO DE CRESCIMENTO DE NANOBASTÕES DE OURO
EM SISTEMAS COLOIDAIIS ATRAVÉS DE CÁLCULOS DE DINÂMICA
MOLECULAR**

**Maceió – AL
2016**

JOSÉ ADRIANO DA SILVA

ESTUDO DO MECANISMO DE CRESCIMENTO DE NANOBASTÕES DE OURO EM
SISTEMAS COLOIDAIIS ATRAVÉS DE CÁLCULOS DE DINÂMICA MOLECULAR

Dissertação de mestrado apresentado ao programa de pós-graduação em Química e Biotecnologia (PPGQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Thereza Amélia Soares

Maceió – AL
2016

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

S586e Silva, José Adriano da.
Estudo do mecanismo de crescimento de nanobastões de ouro em sistemas colidais através de cálculos de dinâmica molecular / José Adriano da Silva. – 2016. 73 f. : il., grafs., tabs.

Orientador: Mario Roberto Meneghetti.

Coorientadora: Thereza Amélia Soares.

Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2016.

Bibliografia: f. 70-73.

1. Dinâmica molecular. 2. Micelas. 3. Nanobastões de ouro - Mecanismo de crescimento. 4. Nanopartículas. Título.

CDU:544.77.022.532



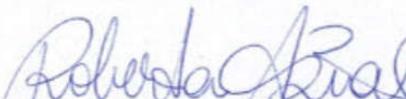
FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da comissão julgadora da defesa de dissertação de mestrado de **José Adriano da Silva** intitulada: “**Estudo do mecanismo de crescimento de nanobastões de ouro em sistemas coloidais através de cálculos de dinâmica molecular**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 29 de março de 2016, às 14h, na Sala de reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
Orientador (PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dra. Thereza Amélia Soares da Silva
Coorientadora (DQF/UFPE)


Prof. Dra. Roberta Pereira Dias
(UFPE – Campus Agreste)


Prof. Dra. Adriana Santos Ribeiro
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Ítalo Marcos Nunes de Oliveira
(IF/UFAL).

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sua infinita bondade e por ter abençoado o meu caminho até aqui;

Aos meus pais (Cícero Afonso da Silva e Josefa Dalva da Silva), por todo apoio em todas as horas;

Ao Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti, por ter aceitado ser meu orientador e por tudo que me ensinou;

À Prof^a. Dr^a. Thereza Amélia Soares, coorientadora, por ter colaborado com o desenvolvimento deste trabalho a por sempre está disponível em compartilhar de seu conhecimento em modelagem molecular;

À Prof^a. Dr^a. Roberta Pereira Dias pela grande contribuição no desenvolvimento deste estudo;

Ao Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (PPGQB/IQB/UFAL), pela oportunidade de realização do mestrado;

Aos professores do PPGQB/IQB/UFAL, por contribuírem com minha formação acadêmica;

A Welber, pela ajuda com os artigos;

A todos os componentes do GCaR e do BIOMAT, pela ajuda que me forneceram durante o período de realização do mestrado;

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Olhai agora para os céus, e conta as estrelas,
se as podes contar.

Gênesis 15.5

RESUMO

Foram feitos estudos de simulações de dinâmica molecular, no intuito de ajudar a elucidar o mecanismo de síntese coloidal de nanobastões de ouro (AuNRs), mais precisamente usando os dados de simulação para complementar o modelo de mecanismo de crescimento proposto para essas nanopartículas (*soft template* e *zipping*). Nas etapas de execução, foram selecionados parâmetros de íons brometo para escolher o melhor modelo de contraíon, pela interação com o cátion cetiltrimetilamônio (CTA⁺) na formação de micelas esféricas. Em seguida, foram construídos sistemas de adsorção de surfactantes sobre a superfície de ouro (100), em um meio semelhante ao que se encontra sobre a superfície no nanobastão de ouro em crescimento. O estudo de adsorção de surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), mostra que o modelo gerado produziu um padrão de adsorção na forma de micelas cilíndricas muito próximas umas às outras. Essa tendência se confirmou mesmo empregando diferentes concentrações de surfactante na simulação. Os resultados obtidos permitem fazer estimativas sobre a validade do mecanismo proposto e suas consequências na interpretação, embora ainda seja necessário obter os dados das simulações nas outras facetas presentes em AuNRs.

Palavras-chave: Dinâmica molecular. Micelas. Nanobastões de ouro. Mecanismo de crescimento de nanopartículas.

ABSTRACT

Molecular dynamics simulations were carried out in order to help to elucidate the mechanism of the colloidal synthesis of gold nanorods (AuNRs) using the computational simulation data to complement to the growth mechanism proposed to these kinds of nanoparticles (soft template and zipping). In the stages of implementation, parameters of bromide ions were selected to choose the best interaction model for the interaction with cetyltrimethylammonium cation (CTA⁺) for the formation of spherical micelles. Then, it was built adsorption surfactant systems on the gold surface (100) in a similar medium found on the surface of the growing gold nanorods. The studies related to the adsorption of the cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surfactant shows that the model obtained, produced a pattern of adsorption with cylindrical micelles very close to each other. This trend was also observed when different surfactant concentrations were employed. The results allow estimating the occurrence of the proposed mechanism and its consequences in interpretation, although it is still necessary to collect data from simulations in other facets also present in AuNRs.

Keywords: Molecular dynamics. Micelles. Gold nanorods. Nanoparticle growth mechanism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Diversas morfologias de Nanopartículas de ouro.....	25
Figura 3.2 - Resumo dos métodos de síntese de AuNR pelo método de síntese mediado por sementes	26
Figura 3.3 - LSPR para uma NS (A), gráfico característico de absorção (B), LSPR para um NR (C) e respectivo gráfico característico de absorção.....	27
Figura 3.4 - Preparação das sementes	29
Figura 3.5 - Preparação da solução crescimento	29
Figura 3.6 - Etapas de crescimento das Nanopartículas de ouro	30
Figura 3.7 - Disposição dos átomos em (A) estrutura cristalográfica CFC, (B) Disposição de planos de átomos, (C) Padrão apresentando um <i>twin plane</i>	32
Figura 3.8 - Planos mostrando a posição de algumas facetas de um cristal CFC	32
Figura 3.9 - Aspecto de facetas de NR tipo pentageminados.....	33
Figura 3.10 - Aspecto de facetas de NR tipo cristal simples.....	33
Figura 3.11 - Aspecto das estruturas das sementes (A) Cuboctahédrica (B) Decaédrica (C) seção transversal da semente decaédrica.....	34
Figura 3.12 - Variedades de formas obtidas na ausência (I) e na presença (II) de prata com de diferentes tipos de haletos	35
Figura 3.13 - Comportamento de surfactantes em interface óleo-água. Na figura a estrutura de surfactante	37
Figura 3.14 - Comportamento de surfactantes em interface óleo-água. Na figura, a estrutura de surfactante é representada como círculo-retângulo, onde círculo representa a região polar e o retângulo à porção apolar	38
Figura 3.15 - Variação da tensão superficial com a adição de surfactante	38
Figura 3.16 - Variáveis da equação de Israelachvili na estrutura do surfactante	39
Figura 3.17 - Possíveis estruturas micelas obtidas acima de CMC	39
Figura 3.18 - Ilustração do mecanismo de crescimento por <i>soft template</i>	42
Figura 3.19 - Ilustração do mecanismo de crescimento por <i>zipping</i>	43
Figura 3.20 - Ilustração do mecanismo de crescimento por <i>zipping</i> com adição de salicilato. 44	
Figura 3.21 - Modelos de adsorção de CTAB em superfície de AuNR e em sílica.....	45
Figura 3.22 - (A) Modelos de mecanismo <i>zipping</i> com recobrimento de facetas específicas por íons brometo, (B) Legenda.....	46
Figura 3.23 - Padrão de adsorção de CTAB em uma superfície de ouro. Em azul, fragmento CTA^+ , em magenta, superfície e ouro. Visão frontal (A) e visão lateral (B).....	48
Figura 4.1 - Estruturas e cargas atômicas das moléculas de A) lipídeos DPPC proveniente do campo de força gromos54a7, B) Fragmento de CTA^+	51
Figura 4.2 - Cargas usadas na topologia do surfactante CTA^+	52

Figura 4.3 - Configuração inicial dos surfactantes em bicamada. Em amarelo os contraíons de brometo e em azul os fragmentos de CTA^+ , azul claro região apolar e azul escuro o grupo polar	53
Figura 4.4 - Arranjo das coordenada de uma bicamada de surfactante adsorvido em um modelo de superfície de ouro. Em azul as moléculas de surfactante. Em magenta, a camada de ouro, (A) com 9, (B) com 45 e (C) com 60 grupos polares adsorvidos.....	55
Figura 5.1 - Gráfico de RMSD das simulações com as estruturas de bicamada de CTA^+ contraíon, em agua.....	57
Figura 5.2 - A) Gráfico de distribuição radial da micela de CTAC B) Micela de CTAC. Em azul escuro para o nitrogênio, e em verde para o cloro.....	58
Figura 5.3 - A) Gráfico de distribuição radial da micela de CTAB modelo H. B) Micela de CTAB. Em azul escuro para o nitrogênio, e em marrom para o bromo.	58
Figura 5.4 - A) Gráfico de distribuição radial da micela de CTAB modelo N. B) Micela de CTAB. Em azul escuro para o nitrogênio, e em marrom para o bromo.	59
Figura 5.5 - A) Gráfico de distribuição radial da micela de CTAB modelo R. B) Micela de CTAB. Em azul escuro para o nitrogênio, e em marrom para o bromo.	59
Figura 5.6 - Gráfico de número de contraíons até 0,68 nm de distância da superfície da micela	61
Figura 5.7 - Padrão de adsorção de uma bicamada com 9 monômeros sobre a superfície Au(111). Em magenta, a superfície de ouro, em azul, fragmento de CTA^+	62
Figura 5.8 - Padrão de adsorção de uma bicamada com 45 monômeros sobre a superfície Au(111). Em A, vista lateral e em B, vista superior. Em magenta, a superfície de ouro, em azul, fragmento de CTA^+	63
Figura 5.9 - Padrão de adsorção de uma bicamada com 60 monômeros sobre a superfície Au(111). Visão lateral (A), visão frontal (B). Em magenta, a superfície de ouro, em azul, fragmento de CTA^+	64
Figura 5.10 - Evolução das facetas cristalográficas do AuNR, durante o crescimento.....	65
Figura 5.11 - Modelos de facetas de alto (A, B e C) e baixo (D e E) índice.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A.C.	Antes de Cristo
AR	<i>Aspect ratio</i>
AuNR	Nanobastão de ouro (<i>gold nanorods</i>)
AuNS	Nanoesfera de ouro (<i>gold nanospheres</i>)
BIOMAT	<i>Biomaterial Modeling Group</i>
CENAPAD	Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho
CFC	Cúbica de face centrada
CMC	Concentração micelar crítica
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio (<i>cetyltrimethylammonium bromide</i>)
CTAC	Cloreto de cetiltrimetilamônio (<i>cetyltrimethylammonium chloride</i>)
CTA_H	Cloreto de cetiltrimetilamônio com contraíon de brometo de Hasse
CTA_N	Cloreto de cetiltrimetilamônio com contraíon de brometo de Netz
CTA_R	Cloreto de cetiltrimetilamônio com contraíon de brometo de Reiser
DBAC	Cloreto de alquil Dimetil Benzil Amônio
DM	Dinâmica Molecular
DPPC	<i>Dipalmitoylphosphatidylcholine</i>
<i>e</i>	Carga elétrica elementar
GCaR	Grupo de Catálise e Reatividade Química
LSPR	<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>
M	Molar
NPs	Nanopartícula
ns	Nanossegundo
NR	Nanobastão
NS	Nanoesfera

ps	Picossegundo
RMSD	<i>Root Mean Square Deviation</i>
SANS	<i>Small-angle neutron scattering</i>
SAXS	<i>Small-angle X-ray scattering</i>
SERS	<i>Surface-enhanced Raman spectroscopy</i>
SPC	<i>Simple point charge</i>
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UV-vis	Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	21
2	OBJETIVOS	23
2.1	Geral	23
2.2	Específicos	23
3	INTRODUÇÃO	24
3.1	Aspectos Históricos Sobre Desenvolvimento de Nanobastões de Ouro	24
3.2	Propriedades e Aplicações das Nanopartículas de Ouro	26
3.3	O Método de Síntese Mediada por Sementes	29
3.4	A Influência das Estruturas Cristalográficas das Sementes	31
3.5	A Influência de Contraíons e da Prata	34
3.6	Estrutura e Propriedades dos Surfactantes	37
3.7	O papel dos Surfactantes na Síntese dos Nanobastões de Ouro	40
3.8	O Estudo do Mecanismo de Síntese	45
4	METODOLOGIA	49
4.1	Dinâmica Molecular	49
4.2	Construção da Topologia do Fragmento de Surfactante CTA⁺	51
4.3	Compatibilidade de Parâmetros para o Íon Brometo	52
4.4	Simulação Para Formação de Micelas	53
4.5	Seleção da Topologia do Ouro	54
4.6	Simulação da Adsorção de Surfactante sobre as Superfície de Ouro	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1	Simulação com Micelas	57
5.2	Micelas de CTAC	57
5.2.1	Micelas de CTAB.....	57
5.2.2	Medida do Grau de Adsorção dos Contraíons.....	61
5.3	Adsorção de CTAB na Superfície de Ouro	61
5.3.1	Adsorção de uma Bicamada de 9 Monômeros.....	62
5.3.2	Adsorção de uma Bicamada de 45 Monômeros.....	63
5.3.3	Adsorção de uma Bicamada de 60 Monômeros.....	63
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	69
	REFERÊNCIAS	70

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Nanopartículas (NP) são materiais que se encontram numa escala de tamanho intermediária entre moléculas e o material massivo, compreendendo, geralmente, materiais com dimensões entre 1 e 100 nm. Caracterizam-se por apresentar uma série de propriedades únicas que têm origem em efeitos de superfície ou de confinamento de elétrons. Em particular, os nanobastões de ouro (AuNR) apresentam propriedades notáveis e de promissora aplicabilidade [1].

Mesmo muito estudado, o mecanismo de síntese de AuNR em meio aquoso mediada por sementes (método mais usado) ainda apresenta lacunas e, por consequência, diferentes hipóteses são apresentadas e discutidas. De fato, todavia não está definido o papel de alguns componentes do sistema e a suas possíveis implicações no processo de formação da nanopartícula [2].

A Dinâmica Molecular possibilita gerar informações valiosas em nível molecular, através da construção de modelos de arranjo atômico que tem como base dados experimentais, fornecendo, como resultado, uma trajetória que simula o comportamento dos átomos em uma escala de tempo que deve ser da mesma ordem de duração do fenômeno em estudo [3].

Raros são os trabalhos em que técnicas de Dinâmica Molecular foram empregadas para auxiliar na elucidação do mecanismo de crescimento de AuNR, principalmente com relação ao acesso dos íons ouro(I) na superfície das nanopartículas, etapa essa crucial para o crescimento da partícula [4].

A construção do sistema que representa a etapa no crescimento de AuNR, começa pela obtenção dos parâmetros moleculares adequados para a descrição das moléculas de surfactantes, os sais e as diferentes superfícies de ouro presentes no meio em que as NPs são geradas [5]. Esses parâmetros foram, então, escolhidos e desenvolvidos para este trabalho e testados sob condições conhecidas para que o modelo proposto possa ser utilizado na investigação do fenômeno alvo.

Os cálculos foram executados utilizando o programa GROMACS versão 5.4, usando o cluster de computação do CENAPAD (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho) da UNICAMP.

REFERÊNCIAS

- [1] HUANJUN, C.; *Chem. Soc. Rev.*, 42, 2679- 2724, 2013.
- [2] LORSE, E. S. et al.; *J. Chem. Mater.*, 25, 1250 -1261, 2013.
- [3] LEACH, A. R. *Molecular Modelling: principles and applications*. Second Edition. Pearson education, 2001.
- [4] MEENA. S. K. et al.; *Langmuir*, 29, 14954-14961, 2013.
- [5] SPOEL, V. Der et al.; *J. Comput. Chem.*, 26, 1701-1718, 2005.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Estudar, por meio de simulações de Dinâmica Molecular, o papel do surfactante na síntese de AuNR mediada por semente, sua interação e organização em torno da superfície das AuNR em formação.

2.2 Específicos

- Construir os parâmetros de campo de força do fragmento catiônico de surfactante CTA^+ e dos contraíons brometo e cloreto que, posteriormente, foram usados nas simulações de formação de estruturas micelares de CTAB e CTAC;
- Obter os modelos de superfície de ouro para distintas facetas (simetria (001), (010), (111));
- Simular as estruturas micelares de CTAB na superfície (100);
- Relacionar os resultados de simulação com o comportamento de adsorção previsto na literatura.

3 INTRODUÇÃO

3.1 Aspectos Históricos Sobre Desenvolvimento de Nanobastões de Ouro

Nanopartículas de ouro (AuNP) já foram conhecidas como **ouro coloidal** antes do desenvolvimento da química moderna. Seu uso remonta ao tempo em que foi usado como um corante para fazer vidro rubi e cerâmica no século 5 A.C. [1].

Entretanto, foi o cientista inglês Michael Faraday o primeiro a reconhecer que a cor brilhante da solução contendo AuNP é devido à presença de Au metálico na forma coloidal em 1857 [2]. No século XX, vários métodos de preparação de Au coloidal foram descritos [3,4]. Por um longo tempo, um dos mais populares foi o por via de redução do ácido tetracloráurico (HAuCl_4) com citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) em água, introduzido por Turkevitch (1951) [5].

De fato, os métodos de síntese de materiais nanoestruturados, podem ser divididos em dois tipos gerais: os métodos *top-down* (normalmente físicos) e *bottom-up* (normalmente químicos). Os métodos *top-down* consistem da obtenção das nanoestruturas partindo-se do material em escala maior, sendo que este é diminuído até que seja atingida à escala de tamanho desejada. Por outro lado, nos métodos *bottom-up*, os materiais são crescidos átomo a átomo e a reação é formalmente interrompida quando a partícula atinge o tamanho desejado.

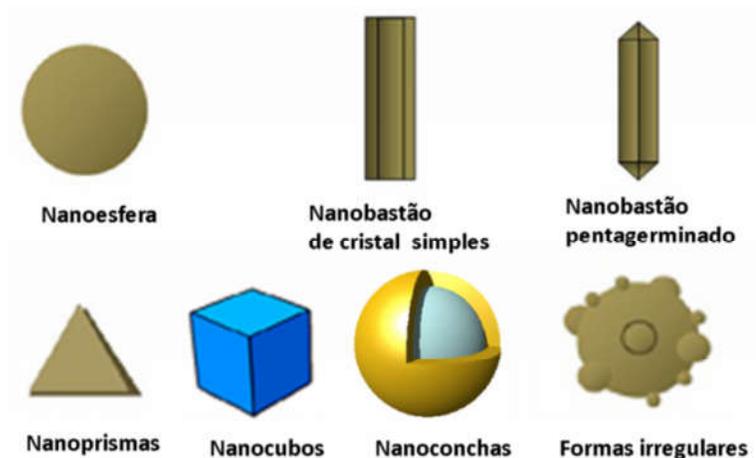
Durante os últimos anos, muitos progressos foram feitos no controle das formas e tamanhos das AuNP e a maior parte deles baseada nos métodos de síntese *bottom-up*. Tal controle ocorre em escalas de dezenas de nanômetros (ou menos), o que está abaixo do limite de resolução da maioria das técnicas *top-down* [6].

Para técnicas *bottom-up*, diferentes abordagens são disponíveis para a síntese de AuNP. Uma delas, chamada de *hard template*, utiliza moldes fixos para confinar e concentrar fisicamente íons Au que são reduzidos em um molde que pode ser feito de membranas anódicas de óxido de alumínio [7].

De fato, muito progresso tem sido feito na síntese de NPs nas últimas décadas e um grande número de métodos está sendo desenvolvido para a preparação de nanocristais de vários metais nobres, entre eles cobre, prata e ouro, sendo o último o mais comum. As NP feitas de Au podem ser obtidas por redução química [8], redução eletroquímica [9], redução fotoquímica [10] e diferentes métodos físicos.

As diferentes AuNP obtidas incluem nanoesferas (NS) [11], nanobastões (NR) [12], nanoprismas [13], nanocubos [14], nanoconchas [15] e outras nanoestruturas anisotrópicas com bastante irregulares [16] e formas poliédricas [17] (figura 3.1).

Figura 3.1 - Morfologias comuns em AuNPs.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Desde que nanobastões de ouro (AuNR) foram observados como subproduto da síntese de NP esféricas (NS) em 1992 [18], muito esforço tem sido feito na direção de atingir um controle sobre sua síntese. Entre as várias abordagens sintéticas para os AuNR, o método de **síntese mediado por semente** (ou método de síntese por semeadura) provou ser o mais versátil, com bons rendimentos e baixa dispersão, por isso, é o método mais usado na obtenção de NR [12]. Muitas variantes deste método foram publicadas e o acúmulo de dados experimentais tem servido como guia na busca do entendimento do mecanismo de geração dos NR.

A técnica de síntese de AuNR recebeu grande impulso com a introdução do método de **síntese mediado por semente** em 2001, pelo trabalho de Catherine Murphy, que tem por base a síntese coloidal (que será posteriormente discutido na seção 3.3) que separa as etapas de produção de “sementes” da etapa de crescimento e formação do AuNR [19]. Em 2003, El-sayed et al., introduziram modificações neste método, como a adição de nitrato de prata na “solução crescimento”, o que levava a NRs menores, mas com maior rendimento na formação de bastões do que na proposta original [20,21,22,23 e 24]. Em 2005, Jana et al. [25] introduziram uma variação no método de síntese, na qual as “sementes” eram geradas na própria solução crescimento (Figura 3.2).

Figura 3.2 - Resumo dos métodos de síntese de AuNR pelo método de síntese mediado por semente.

Ano	Semente	Solução Crescimento	Estrutura	Notas
2001	 3,5 Citrato AuNP	H _{AuCl} ₄ , CTAB, Ácido Ascórbico		Rendimento da síntese de Nanobastões: 5 % Cristais Penageminados Aspect ratio: 6-20
2003	 1,5 CTAB AuNP	H _{AuCl} ₄ , CTAB, AgNO ₃ , Ácido Ascórbico		Rendimento da síntese de Nanobastões: 95 % Cristais Simples Aspect ratio: 1,5-5,0
2005	----- Sem sementes Adição de BH ₄ ⁻	H _{AuCl} ₄ , CTAB, AgNO ₃ , Ácido Ascórbico		Rendimento da síntese de Nanobastões: 5 % Cristais Simples Aspect ratio: 1,5-5,0

Fonte: Adaptado de *Chem. Mater.*, 25, 1250-1261, 2013.

Na **síntese mediada por semente** (um método *bottom-up*), os íons Au(I) são reduzidos na presença de surfactantes, que se ligam à superfície da NP em crescimento. A presença de surfactante é essencial para sua estabilização e posterior manipulação, uma vez que NP em solução tendem a se aglomerar facilmente devido às interações de London. Neste caso, a repulsão pelas moléculas dos surfactantes na superfície das NP que evitam sua coalescência [26].

Como o estudo desta dissertação está direcionado para o mecanismo de formação de AuNR na **síntese mediada por sementes**, sempre que se falar de **síntese** está implicitamente se referindo a este método, ao menos que se expresse explicitamente que se está falando de outro método.

3.2 Propriedades e Aplicações das Nanopartículas de Ouro

As AuNP estão sendo empregadas em uma variedade de aplicações como sensores óticos e em dispositivos de amplificação espectroscópica [28], catálise [29], energia [30] e interação com moléculas em meio biológico [31].

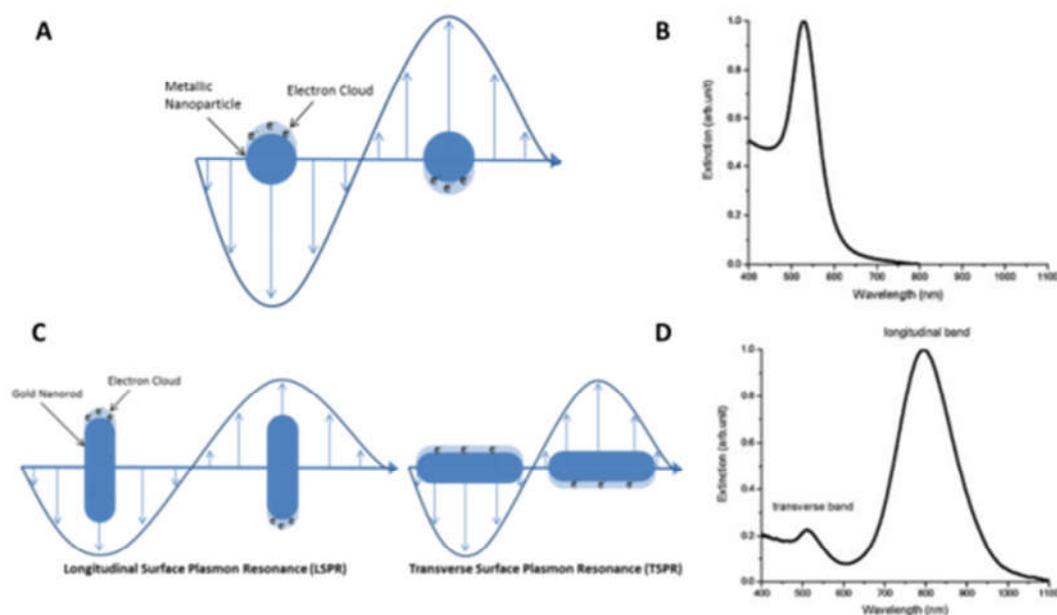
Um dos principais responsáveis por suas propriedades está diretamente relacionado ao comportamento dos átomos de superfície de AuNP (os átomos da superfície sempre têm menor número de átomos vizinhos coordenados). Como consequência direta, temos que esses

átomos são menos estáveis termodinamicamente, apresentando elevada energia, e com isso são susceptíveis a formar ligações [27].

Também importantes são as propriedades ópticas das AuNP e de outros metais nobres, que tem origem no chamado **efeito de superfície plasmônica**. Este fenômeno ocorre quando um campo eletromagnético incidente sobre a NP interage com a banda eletrônica de condução do material e induz uma oscilação coerente dos elétrons livres. Como resultado, uma intensa banda de adsorção aparece em algumas regiões do espectro eletromagnético referente à amostra contendo as AuNP. Esta banda de adsorção depende do tamanho da partícula, do formato e do meio circundante [32]. Esta absorção plasmônica é um efeito particular para NP, sendo ausente para átomos individuais ou para materiais de dimensões microscópicas ou maiores.

Estas absorções são conhecidas como LSPRs (*localized surface plasmon resonances*) e podem ser moduladas pelo controle sobre as formas e tamanhos das nanoestruturas. Neste sentido os AuNR tem se destacado, pois comparado com nanocristais com outras formas, como as AuNS (figura 3.3 A-B), os AuNR apresentam dois diferentes tipos de LSPR (Figura 3.3 C-D), um está associado ao LSPR longitudinal, oscilação de elétrons ao longo do eixo maior do NR, e o outro associado ao LSPR transversal, presente devido a oscilação ao longo da direção do eixo menor do NR [33].

Figura 3.3 - (A) LSPR para uma NS, (B) Espectro característico de absorção na NS, (C) LSPR para um NR e (D) Espectro característico de absorção em um NR.



Fonte: Adaptado de *Chem. Mater.*, 25, 1250-1261, 2013.

O LSPR transversal do NR é identificado pela ressonância por volta de 520 nm (figura 3C-D), enquanto que a ressonância longitudinal depende fortemente da proporção entre o comprimento e a largura do NR, chamado de *aspect ratio* (AR). Quando o AR aumenta, o pico correspondente à oscilação longitudinal se desloca para a região do vermelho (menores comprimentos de onda). De fato, a posição do LSPR longitudinal pode ser ajustada desde a metade da região do visível do espectro eletromagnético (~600 nm) até a região do infravermelho (~ 1800 nm), simplesmente pela mudança do AR do AuNR. Enquanto isso, as AuNS com diâmetro entre ~3-20 nm mostram uma LSPR (Figura 3.3 A-B) com intensidade máxima centrada em aproximadamente 520 nm. NSs maiores de 20 nm absorvem em comprimentos ainda próximos a 520 nm [34].

Essas propriedades de absorção em diferentes regiões do espectro eletromagnético são aplicadas em terapias de combate ao câncer, por exemplo. Anticorpos podem ser facilmente ligados a AuNP [35] e quando associados seletivamente a células cancerígenas, sem significativa ligação a células saudáveis, a irradiação com LASER de comprimento de onda igual ao máximo de adsorção do LSPR, leva à destruição das células como o resultado do aquecimento da NP (hipertermia) [36]. Para que o processo seja aplicável, usa-se uma intensidade de LASER muito menor do que aquelas usadas para destruir células saudáveis [37] e, para penetrar profundo nos tecidos, uma radiação do infravermelho próximo é necessária [38]. Deste modo, a aplicação de AuNR no lugar de AuNS é essencial para que a adsorção seja feita pela banda transversal só presente nos AuNRs. Os avanços feitos através dessa abordagem têm se mostrado uma das técnicas mais promissoras no tratamento do câncer.

A agregação de AuNR em estruturas ordenadas pode proporcionar várias propriedades interessantes que podem levar a diversas aplicações. Essas propriedades são tão interessantes quanto são os AuNR individualmente, pois as contribuições simultâneas de componentes individuais e coletivos dos LSPR são alteradas e potencializadas quando nanocristais metálicos são colocados adjacentes a outros e seus LSPR são acoplados através de interações eletrostáticas [39].

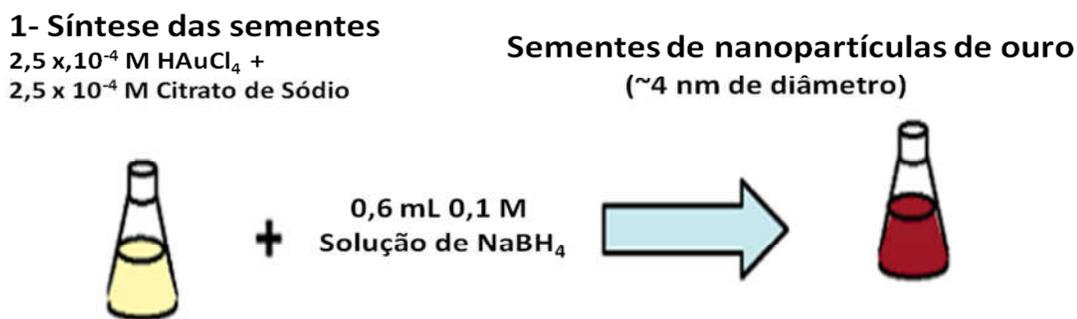
Com o aperfeiçoamento da tecnologia na escala nanoscópica (nanotecnologia), as nanoestruturas metálicas de vários elementos têm ocupado um papel importante no campo de técnicas avançadas de interação entre a óptica e eletrônica [40]. Entre as vantagens da utilização de materiais nanoestruturados, está a possibilidade de miniaturização de componentes eletrônicos em dispositivos diversos, aproveitando-se da alteração nas

propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas desses materiais nanoestruturados sem alteração da composição química [41].

3.3 O Método de Síntese Mediada por Sementes

Em um típico procedimento, de **síntese mediada por sementes**, introduzido por MURPHY em 2001, a primeira etapa é a geração de agregados de Au metálico (“sementes”) com diâmetro em torno de 4,0 nm, preparados pela redução de ácido tetracloráurico (HAuCl_4) com tetra-hidrobórato de sódio (NaBH_4) em uma solução aquosa de citrato de sódio (figura 3.4).

Figura 3.4 - Preparação das sementes.



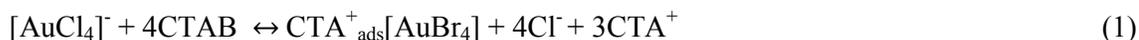
Fonte: Adaptada de *J. Phys. Chem. B*, 109, 29-54, 2005.

Na etapa seguinte do protocolo de síntese, a partir de uma solução aquosa contendo CTAB, HAuCl_4 e ácido ascórbico, denominada **solução crescimento** (figura 3.5), gera-se os íons Au(I) . Nessa solução, inicialmente, temos a produção do $[\text{CTA}][\text{AuBr}_4]$ (equação 1) que em seguida, devido à presença do agente redutor, ácido ascórbico, os íons Au(III) são reduzidos a íons Au(I) (equação 2) [42].

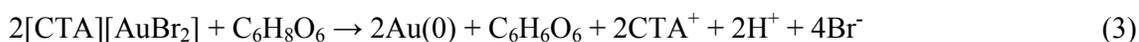
Figura 3.5 - Preparação da solução crescimento.



Fonte: Adaptada de *J. Phys. Chem. B*, 109, 29-54, 2005.



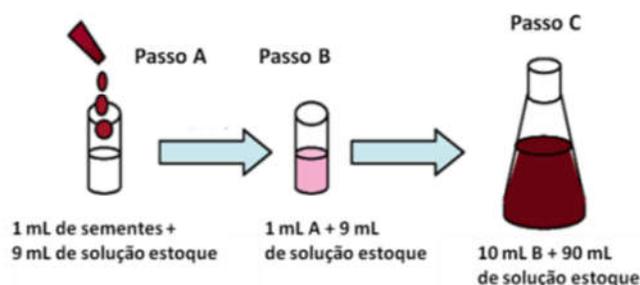
Posteriormente, adiciona-se algumas gotas da **solução semente** na **solução crescimento**. As pequenas nanopartículas de Au da solução semente catalisam a redução das espécies de Au(I), presente como $[\text{CTA}][\text{AuBr}_2]$, para Au(0) na superfície das partículas sementes (equação 3), permitindo o crescimento da partícula e, devido a presença de agentes direcionadores de crescimento, à formação de AuNR [43].



A presença de íons cloreto, pois a fonte de ouro é HAuCl_4 tem um efeito pequeno sobre a variação da concentração e composição majoritária de íons brometo no meio, pois a proporção na solução crescimento entre brometo e cloreto é bastante elevada (ca. 400 para 1). De fato, temos a formação de $[\text{CTA}][\text{AuBr}_4]$ e na construção do sistema de simulação a concentração de íons cloreto pode ser negligenciada.

Os passos A, B e C mostrados na figura 3.6 ilustram as etapas de transferência de um pequeno volume de **solução semente** para a **solução crescimento** A, para que possa haver os primeiros estágios de crescimento das sementes. Depois uma pequena quantidade de solução contendo semente crescida em A, é adicionada na **solução crescimento** B para posterior crescimento. Por fim ocorre a transferência de uma pequena quantidade da solução B para a **solução crescimento** C para que seja finalizada as etapas de formação dos AuNR, sendo este procedimento conhecido como **Método de crescimento em três etapas** [19].

Figura 3.6 - Etapas de crescimento das AuNPs.



Fonte: Adaptada de *J. Phys. Chem. B*, 109, 29-54, 2005.

No procedimento introduzido por El-Sayed et al. em 2003, as sementes são geradas em solução de CTAB e apresentam maior diâmetro que as sementes obtidas em citrato de sódio. A **solução crescimento** contém nitrato de prata (AgNO_3), o que leva à melhores rendimentos na produção dos AuNR. Neste método ocorre apenas **uma** transferência das sementes para a **solução crescimento**, então é geralmente referido como **Método de crescimento em uma etapa** [44].

Em ambas as abordagens, muitos parâmetros de síntese foram analisados, como a influência do pH [45], a concentração das sementes [46,47], natureza e concentração do surfactante [48,49], natureza e concentração de impurezas e aditivos [50,51], temperatura de crescimento [52], tamanho e estrutura das sementes [53,54].

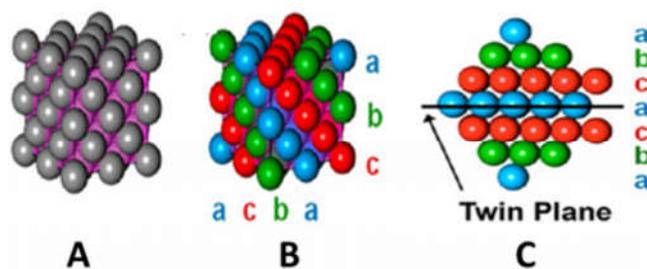
Deve-se mencionar que a síntese, com o uso de sementes maiores do que as que são obtidas por citrato de sódio ou CTAB, formadas com uso de diferentes agente redutores, leva a uma grande variedade de morfologias que podem ser controladas por variações na concentração de haletos ou de Ag [55].

Dado a dependência das propriedades dos AuNR com relação ao controle sobre sua forma, o entendimento do mecanismo de crescimento anisotrópico e de quebra de simetria das sementes é essencial para a otimização das condições de síntese, aumentar o rendimento, uniformizar o produto e facilitar usos posteriores em etapas de separação e funcionalização com outras estruturas moleculares.

3.4 A Influência das Estruturas Cristalográficas das Sementes

O estudo das estruturas cristalográfica das sementes e das nanopartículas de ouro resultantes da síntese é essencial para entender o mecanismo de crescimento. O arranjo cristalino de AuNP é do tipo cristalino **Cúbico de Face Centrada** (CFC) (figura 3.7A) [56]. Para diferentes arranjos de átomos, dependendo do ângulo da superfície exposta em relação à estrutura global da célula unitária do metal, podem ser definidos vários planos que interceptam as facetas do cristal (figura 3.7B). Estas facetas podem ser descritas por um conjunto de números inteiros, conhecidos como **índices de Miller**, que indicam a orientação do plano da faceta em relação à célula unitária.

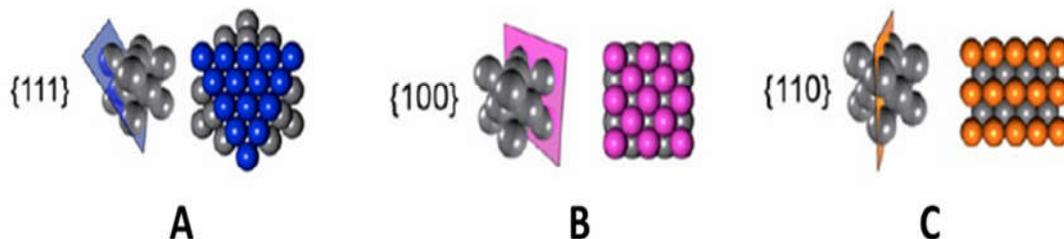
Figura 3.7 - Disposição dos átomos em (A) estrutura cristalográfica CFC, (B) Disposição de planos de átomos, (C) Padrão apresentando um *twin plane*.



Fonte: *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 18238-18247, 2013.

De fato, a disposição espacial dos átomos de cada faceta, define as energias de superfície relativas de estabilização e de interação com os componentes do sistema durante a síntese. Facetas onde todos os índices de Miller têm os valores 1 ou 0, (figura 3.8A, B e C), são referidas como facetas de baixo índice e representam superfícies de baixa energia [57].

Figura 3.8 - Planos mostrando a posição de algumas facetas de um cristal CFC.



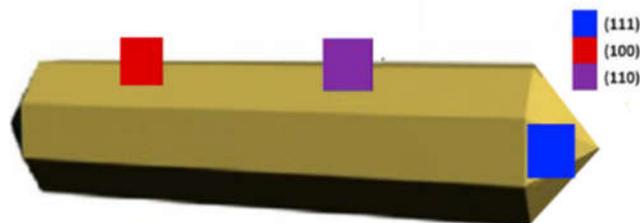
Fonte: *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 18238-18247, 2013.

Os AuNR podem ter duas estruturas cristalográficas principais. Os AuNR resultantes do procedimento de síntese introduzida por Murphy et al. em 2001, chamados pentageminados (no original *penta-twinned*), obtidos na ausência de nitrato de prata, tiveram sua estrutura cristalográfica estudada por Johnson *et al.*[58]. Eles verificaram que os AuNR apresentam uma estrutura com cinco facetas (111) arranjadas radialmente na direção [110] e facetas laterais que podem ser de tipo (110) ou (100), como aparece na figura 3.9.

Os NRs preparados com a adição de nitrato de prata tiveram sua estrutura cristalográfica estudada por Katz-Boon et al., sendo verificado que possuem uma distribuição de facetas como mostrada na figura 3.10, em que B corresponde a um estágio avançado do AuNR em formação e C corresponde ao estágio final [59]. Neste modelo, a estrutura do AuNR resultante possui cristalografia de um cristal simples bem definido, sem planos

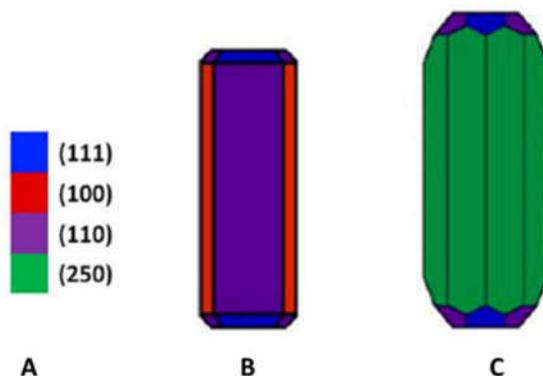
geminados e seção transversal octogonal compostos de facetas (250) e extremidades que se alteram entre facetas do tipo (111) e (110).

Figura 3.9 - Aspecto de facetas de AuNR tipo pentageminados.



Fonte: Adaptado de *Langmuir*, 29, 14954-14961, 2013.

Figura 3.10 - Aspecto de facetas de AuNR tipo cristal simples.



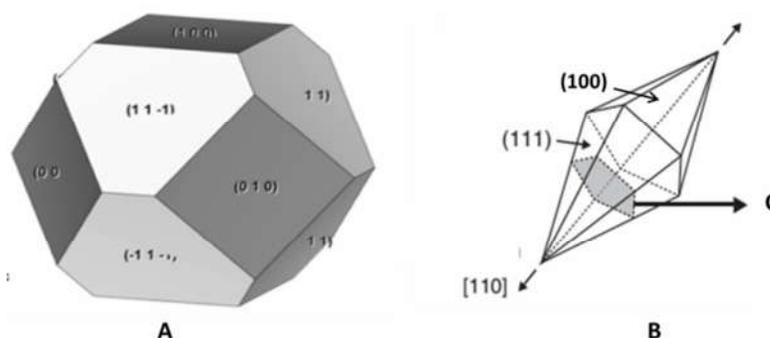
Fonte: Adaptado de *Chem. Mater.*, 25, 555-563, 2013.

No caso dos NRs pentageminados (o termo “pentageminado” refere-se à existência de cinco linhas nas extremidades do AuNR (figura 3.8 C) que delimitam planos de átomos (em que os átomos adjacentes possuem disposição simétrica em relação a estes planos) e são definidos como *Twin plane*.

As sementes estabilizadas por CTAB possuem geralmente 4,0 nm de diâmetro e aparentam ser aproximadamente esféricas sobre o microscópio eletrônico. Estas sementes, possuem uma estrutura cubo-octaédrica convencional de um cristal simples ligado por 8 facetas (111) e 6 facetas (100) arranjadas simetricamente, de modo a não haver uma razão óbvia para o crescimento assimétrico que leve à formação de AuNR (figura 3.16 A). Se o crescimento é inibido nas superfícies (100), mas permitida nas facetas (111), a morfologia resultante deveria ser um cubo de superfícies (100), como é comumente observado como subproduto da síntese [60].

Liu et al. mostraram que as sementes estabilizadas por citrato de sódio são geminadas, e os AuNR crescidos são **geminados** (apresenta *twin planes*) por conta das sementes que são **geminadas** da mesma maneira [60]. Estas sementes possuem uma forma decaédrica, sendo ligeiramente esféricas e circundadas por facetas de baixo índice, como (111) e (100) (Figura 3.11 B), e com seção transversal pentagonal (Figura 3.11 C). As facetas (111) possuem a menor energia de superfície (é a faceta mais estável). Entre os três tipos de facetas de baixo índice, as facetas (110) tem a mais alta energia de superfície e, desde já, não são preferencialmente expostas nas partículas quase esféricas [61].

Figura 3.11 - Aspecto das estruturas das sementes (A) Cuboctahédrica (B) Decaédrica (C) seção transversal da semente decaédrica.



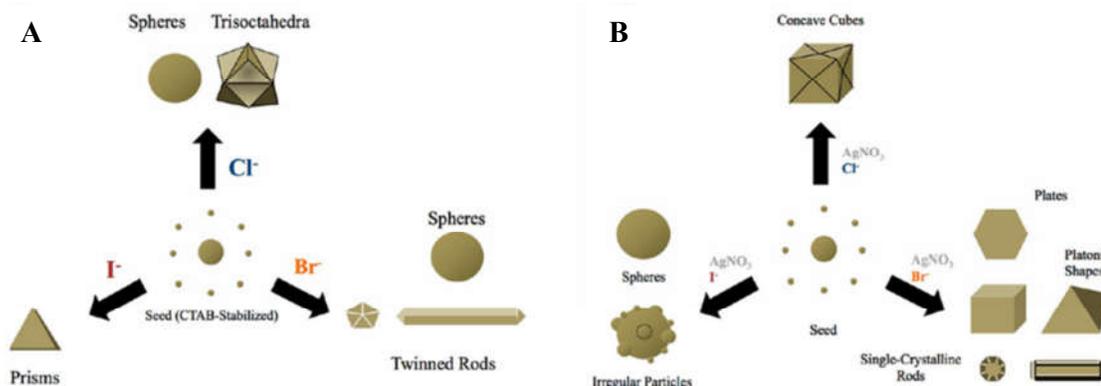
Fonte: (A) Adaptado de *ACS Nano*, 9, 715-724, 2015. (B) Adaptado de Lee, J. H. et al. *Nat. Commun.*, 6, 7571, 2015.

Um dos principais pontos na discussão do mecanismo de síntese de AuNR é a quebra de simetria a partir das sementes em direção a uma forma anisotrópica. Recentemente, Walsh et al. [62] mostraram que na síntese utilizando sementes produzidas na presença de CTAB, a quebra de simetria que leva a AuNRs é resultado da interação da Ag com as facetas das sementes entre 4-6 nm. E isso só ocorre quando estas sementes apresentam estrutura de cristal simples, por outro lado, as sementes contendo planos geminados evoluem para AuNS e outros subprodutos.

3.5 A Influência de Contraíons e da Prata

Quando a síntese é feita com alteração da natureza e da concentração do haleto de CTA^+ presente na **solução crescimento**, bem como, na presença ou ausência de Ag seus efeitos podem levar a produtos bem diversificados (figura 3.12).

Figura 3.12 - Variedades de formas obtidas na ausência (A) e na presença (B) de prata e diferentes tipos de haletos.



Fonte: *Chem. Mater.*, 26, 34-43, 2014.

Magnussen et al. mostraram que haletos, em solução aquosa, se adsorvem à superfície de Au com diferentes energias de ligação e intensidade na ordem: $I^- > Br^- > Cl^-$; e afinidade pelas facetas cristalinas na ordem: $((110) > (100) > (111))$ [63]. Entre os haletos, os íons F⁻ e Cl⁻ se adsorvem de forma não específica e fraca em todas as diferentes facetas sem uma diferenciação significativa [63].

Hubert et al. verificou que na síntese (sem Ag), quando o iodeto está presente, leva a formação de nanoprismas, uma NP que tem todas as facetas do tipo (111) (Figura 3.12A), enquanto que amostras de produtos de síntese contendo apenas NR e NS não apresentam sinais detectáveis de iodeto [64].

Foi mostrado por Duchene et al. [65], que na adição de iodeto ao surfactante CTAC na **solução crescimento**, (sem Ag) nanoprismas triangulares foram produzidos, assim como é produzido na solução crescimento com CTAB e iodeto. A quantidade de iodeto requerido para o crescimento de nanoprismas em CTAC (50 μM NaI) foi aproximadamente 5 vezes maior do que quando foi usado o CTAB (10 μM NaI), sugerindo que o brometo e o iodeto cooperativamente estabilizam as facetas (111) mais efetivamente que cloreto e iodeto juntos.

Os papéis atribuídos aos haletos na síntese são (i) Adsorver-se nas superfícies de acordo com as tendências de afinidade (citadas acima), (ii) Formar um complexo com Au ou Ag, alterando seus potenciais de redução, e (iii) Alterar a afinidade da Ag (quando presente) depositada na superfície da NP [66]. O resultado geral para estes três parâmetros é que a adição de concentrações maiores de íons haleto de maior massa leva, progressivamente, a desaceleração da taxa de redução de Au(I), então favorecendo a formação de NP com superfícies de baixa energia [67].

O potencial de redução de Au(I) é fortemente afetado pela presença de haletos na **solução crescimento** e, esta mudança no potencial de redução pode modular sua taxa de redução. A presença de íons cloreto resulta no complexo Au-haleto com o mais alto potencial de redução relativo, enquanto a presença de íons brometo ou iodeto levam a formação dos complexos Au-haleto com os mais baixos potenciais de redução [68].

Esta desaceleração da taxa de redução pode ser compensada pela adição de um grande excesso de agente redutor, o ácido ascórbico, ou pelo aumento do pH da solução crescimento, aumentando o potencial de redução do ácido ascórbico. Junto, este balanço entre o potencial de redução do complexo Au-haleto e a força do agente redutor é o maior contribuinte para a determinação da cinética de redução dos íons Au(I) [69].

O potencial de redução não é o único fator que controla o crescimento das NP. A quantidade de íons metálicos disponíveis afeta também a taxa de redução de Au(I) pela mudança de concentração de Au(I) na solução e, conseqüentemente, a quantidade de Au(I) disponível para a redução [67,70].

O efeito dos haletos no crescimento das partículas é mais complicado quando íons de Ag(I) são introduzidos na reação. Isso por conta da interação de haletos não apenas com os íons de Au na solução e na superfície da AuNP, mas também, com os íons de Ag em solução e com a Ag adsorvida na superfície das NPs (Ag_{UPD} , prata em **deposição sobrepotencial**). Íons brometo e iodeto ligam-se muito fortemente às superfícies de Au e como resultado estes íons competem com a Ag pelos sítios de ligação, então bloqueando ou deslocando a Ag e desestabilizando a Ag_{UPD} . Foi observado que a presença de íons cloreto adsorvido na camada de Ag_{UPD} resulta na formação de uma camada mais estável de Ag_{UPD} em comparação com brometo e iodeto e que a camada de brometo e iodeto resulta na camada de Ag_{UPD} com menor estabilidade [71].

Na ausência de íons Ag(I), a adição de brometo desacelera o crescimento da partícula, enquanto a presença de Ag(I), a adição de brometo aumenta a taxa de crescimento da partícula. A razão para estas tendências opostas é que, na ausência de Ag, o papel dominante do brometo é controlar a taxa de redução de Au(I) pela mudança do potencial de redução do Au(I) e pela ligação na superfície da AuNP. Por outro lado, na presença de íons Ag(I), a desestabilização da camada de Ag_{UPD} causada pelo brometo faz a superfície da AuNP mais acessível para a catálise de redução de Au(I) e subsequente deposição de Au, deste modo aumentando a taxa do crescimento da NP [71].

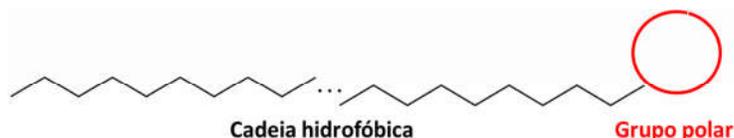
A solubilidade do complexo Ag-haleto diminui na ordem $Cl > Br > I$ e a solubilidade mais baixa diminui a quantidade de Ag(I) disponível para a redução, desacelerando a taxa de

deposição de Ag, levando a uma cobertura mais baixa de Ag na superfície da AuNP e estabilizando as facetas de menor energia [71].

3.6 Estrutura e Propriedades dos Surfactantes

As moléculas classificadas como surfactantes são caracterizadas por sua estrutura anfifílica, ou seja, apresentam uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica (Figura 3.13). Diferentes tipos de surfactantes são encontrados com variação no comprimento da cadeia hidrofóbica (ou mais de uma cadeia hidrofóbica) e diferentes tipos de grupos polares, que quando carregados, podem ser formados com diferentes contraíons.

Figura 3.13 - Modelo geral para a estrutura de uma molécula de surfactante.



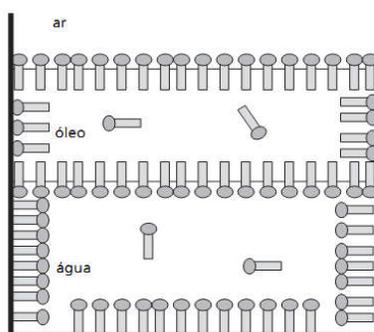
Fonte: Elaborada pelo autor.

A origem do termo surfactante (*Surfact: Surface Active Agent*) está relacionada com a sua principal propriedade: a adsorção em interfaces, como está ilustrada na figura 3.14. Observa-se que, por razões termodinâmicas, em uma solução bifásica de óleo e água, a porção hidrofóbica da molécula de surfactante está voltada para o óleo ou para a superfície do recipiente, enquanto que a região hidrofílica está voltada para a água, ou para a interface óleo-ar [72].

Uma das propriedades mais relevantes dos surfactantes é a sua capacidade de diminuir a tensão superficial das soluções em que são adicionados [73]. Tensão superficial pode ser definida como a energia necessária para perturbar, distender ou perfurar uma superfície [73]. O gráfico da figura 3.15 ilustra o comportamento da tensão superficial com a adição de surfactante. Em (A) aparece o valor da tensão superficial sem a adição de surfactante; em (B) observa-se a diminuição do valor de tensão superficial com o aumento da concentração de surfactantes em solução; em (C) temos a adição de surfactante em uma concentração que leva a saturação de todas as interfaces da solução, esta importante concentração é chamada de Concentração Micelar Crítica (CMC) [73] e é característica de cada surfactante; em (D) temos a adição de surfactante em concentração acima de CMC, observa-se, portanto, que o valor da tensão superficial não diminui em concentrações acima da CMC e simultaneamente surge em

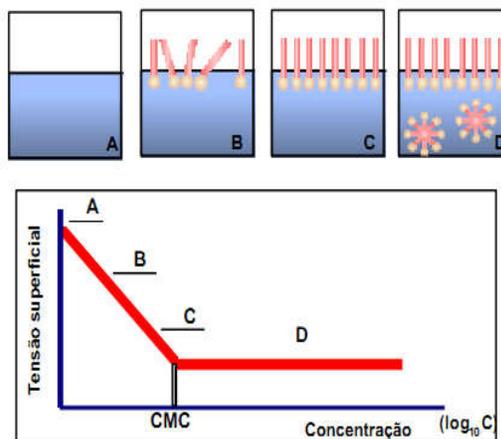
solução estruturas das interações dos surfactantes entre si quando as interfaces estão saturadas.

Figura 3.14 - Comportamento de surfactantes em interface óleo-água. Na figura, a estrutura de surfactante é representada como círculo-retângulo, onde círculo representa a região polar e o retângulo à porção apolar.



Fonte - Adaptado de ROSEN, M. J.; Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd ed., Wiley, New York, 1989.

Figura 3.15 - Variação da tensão superficial com a adição de surfactante.

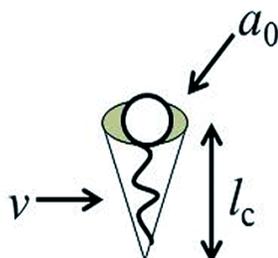


Fonte: Adaptado de ROSEN, M. J.; Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd ed., Wiley, New York, 1989.

As primeiras estruturas micelares formadas em solução para os surfactantes com concentração acima da CMC são aproximadamente esféricas. À medida que a concentração aumenta, estruturas elipsoidais e, posteriormente, cilíndricas são obtidas. A concentração em que isso ocorre é denominada Segunda Concentração Micelar Crítica (2ª CMC) [73]. As outras estruturas formadas por surfactantes podem ser classificadas de acordo com o padrão descrito por J. N. Israelachvili [73], chamado CPP (*critical packing parameter*), dado por:

$CPP = v / a_0 l$; cujas variáveis são: comprimento da cauda (l), área do grupo polar (a_0) e volume da molécula de surfactante (v), conforme apresentado na figura 3.16.

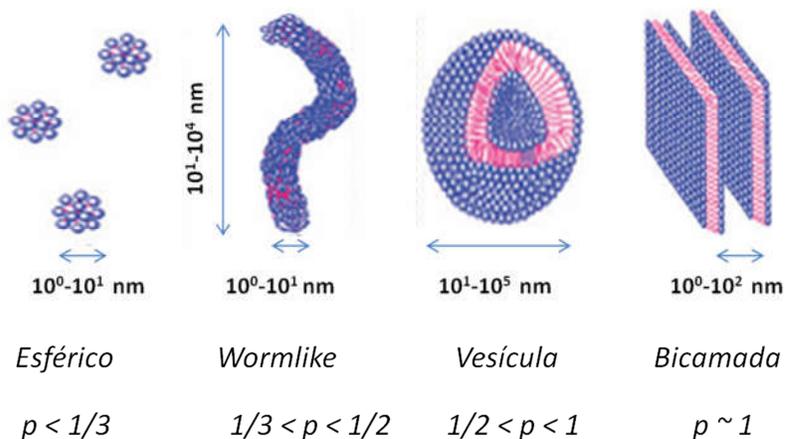
Figura 3.16 - Variáveis da equação de Israelachvili na estrutura do surfactante.



Fonte: Adaptado de Rosen, M. J.; Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd ed., Wiley, New York, 1989.

As estruturas que se obtém em solução, dependem do valor obtido do CPP, de acordo com o padrão mostrado na figura 3.17.

Figura 3.17 - Possíveis estruturas micelares obtidas acima da CMC.



Fonte: Adaptado de ROSEN, M. J.; Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd ed., Wiley, New York, 1989.

A estrutura da micela (forma e tamanho) depende de vários fatores como a arquitetura molecular do surfactante, presença de aditivos e condições da solução, como temperatura e concentração. As micelas são formadas pelo delicado balanço entre forças opostas: as forças hidrofóbicas atrativas cauda-cauda, que geram a força diretora para a agregação das moléculas de surfactante, enquanto que repulsões eletrostáticas entre as cabeças polares limita o tamanho que a micela pode atingir. Deste modo, um mesmo agrupamento de surfactantes pode transitar por mais de um tipo de estrutura, dependendo das condições em que se encontram na solução [74].

Para surfactantes com grupo polar catiônico, em uma solução aquosa, a condensação do contraíon exerce um papel muito importante para decidir a carga efetiva na micela e desde já sua formação, estrutura e interações entre micelas. Por exemplo, enquanto que o surfactante iônico CTAB ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$) mostra transição micelar de micela esférica para a forma de micela cilíndrica com o aumento da concentração de surfactante, as micelas de CTAC ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$) permanecem esféricas mesmo em concentrações de surfactantes muito elevadas [75].

Quanto ao comportamento de adsorção de CTAB em interfaces, o posicionamento de surfactante na interface entre água e uma superfície sólida é resultado de uma minimização de energia para o surfactante, a água e a superfície, podendo resultar em uma variedade de padrões de adsorção [76].

Lee et al. [77] estudaram o comportamento de adsorção CTAB na interface entre a solução aquosa e uma superfície de sílica. Foi observado que abaixo da CMC do CTAB, o padrão de adsorção apresenta a forma que pode ser característica de vários modelos estruturais, como monocamada de CTAB, micelas esférica ou cilíndricas. Enquanto que acima da CMC, a adsorção apresenta estrutura de bicamada.

Speranza et al. [78], estudaram a adsorção da série $C_n\text{TAB}$ em superfície de mica em interface aquosa, observaram que a estrutura resultante em concentração abaixo de cada CMC característica, poderia ser descritas por agregados tais como micelas cilíndricas ou esféricas e em concentrações acima da CMC, foi observada uma estrutura de bicamada. O valor preciso da CMC da variação do padrão de adsorção é dependente do comprimento da cadeia de hidrocarbonetos.

3.7 O Papel dos Surfactantes na Síntese dos Nanobastões de Ouro

O surfactante brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) é largamente usado na síntese de NPs em várias reações em que ocorre um processo de redução, embora possa haver protocolos de síntese com surfactantes de estrutura variantes do CTAB ou a combinação deste com outros surfactantes [79]. Como o produto da síntese é geralmente monodisperso, é sugerido a existência de uma interação específica entre os surfactantes, superfície da AuNP e outros reagentes (nitrato de prata, ácido ascórbico etc).

Com relação ao comportamento do CTAB em solução aquosa, a transição de micelas esféricas para micelas cilíndricas em CTAB não ocorre nas condições de concentração

comumente empregadas na **síntese mediada por semente** (0,1 M), pois apenas em concentrações mais elevadas (acima de 0,27 M), surgem agregados de micelas cilíndricas [80]. No protocolo de síntese em que é empregada uma concentração de CTAB acima de 0,5 M, AuNR não são formados [81].

Quando os AuNR são sintetizados (no procedimento padrão), apenas uma fração do presente em solução de CTAB interage com a superfície da AuNP. Se ocorrer, durante o processo de formação/crescimento do AuNR, uma transferência da solução para uma solução de baixa concentração de CTAB (entre 0,1 e 1 mM), os NR podem agrega-se rapidamente. Esta constatação é atribuída ao efeito resultante da fraca ligação do CTAB a superfície da NP e sendo constantemente trocado com CTAB em agregados micelares na solução [82].

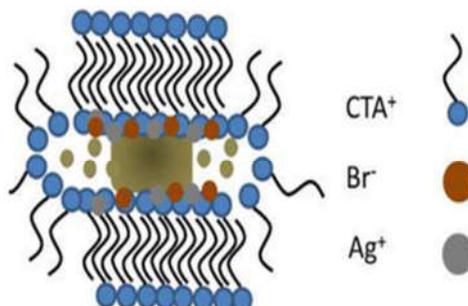
Por outro lado, Hore et al. [83] em um procedimento de síntese padrão (na presença de Ag), usando CTAB deuterado na síntese das sementes e CTAB não deuterado, na solução crescimento, constatou que a quantidade de CTAB deuterado presente no AuNR formado é muito próximo ao que estavam ligados nas sementes. Deste modo, foi constatado que a ligação CTAB-superfície da AuNP é bastante intensa.

Entre os modelos de mecanismo de quebra de simetria e crescimento anisotrópico propostos na literatura, aparece o modelos de *soft template*, idealizado por Jana et al. [84]. Neste modelo, as micelas alongadas de CTAB, na solução crescimento, geram um molde no qual as sementes, com diâmetro entre 1-3 nm, estão inseridas e desenvolvem a anisotropia inicial (figura 3.18). Deste modo, explica-se porque a alteração no alongamento das micelas, como a presença de aditivos, capazes de promover o alongamento da micela de CTAB, geram AuNR com AR maiores. Também, foi apontado a condição de existência de micelas cilíndricas, por conta da concentração e temperatura, como essencial na geração dos AuNRs. A observação de que sementes de 3,5 nm de diâmetro, ou maiores, são ineficientes na geração de AuNR, é explicado pelo fato de estas excederem o tamanho do molde e portanto não poderem sofrer o processo de quebra de simetria.

Estudos específico sobre o padrão de adsorção da estrutura de surfactantes adsorvidos na superfície no AuNR, presentes na literatura, aparecem, na quase totalidade, em AuNR sintetizados na presença de Ag. A exceção é Nikoobakht et al. [85], que usando TGA, TEM e FTIR, concluíram que existe pelo menos dois modos distintos de adsorção de CTAB na superfície do AuNR pentageminado. A comparação dos sinais de FTIR e TGA nos picos liberados nas amostras de AuNR, foi explicada em termos das afinidades dos modos de ligação nas diferentes facetas, onde uma estrutura de bicamada no AuNR estaria ligada na superfície (110). A precisão das técnicas usadas torna os resultados ainda especulativos

quanto a presença de uma bicamada e outros trabalhos em AuNR pentageminados estão em falta.

Figura 3.18 - Ilustração do mecanismo de crescimento por *soft template*.



Fonte: *Chem. Mater.*, 25, 1250-1261, 2013.

Gomez-Graña et al. [86] usando experimentos de TEM, SAXS e SANS para o estudo da camada de surfactante CTAB obteve informações sobre a camada de surfactante na superfície do AuNRs, sintetizado na presença de prata. A estrutura detectada corresponde a uma bicamada com espessura de $3,2 \pm 0,2$ nm dentro da acurácia experimental, o que aponta para a existência de ligação lateral entre as cadeias hidrofóbica do CTA^+ , pois este valor é menor do que o comprimento de duas cadeias hidrofóbicas estendidas.

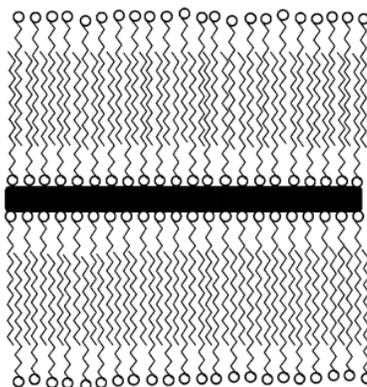
Já o estudo de adsorção de CTAB em superfície de Mica, usando reflexão de nêutrons, recentemente relatado por Griffin et al. [87], apontou que “o sistema foi estudado *in situ* de uma maneira não invasiva e indica a formação de uma bicamada completa adsorvida, com poucas evidências de defeitos” e a medida da espessura da bicamada foi estimada em $3,2 \pm 2$ nm, semelhante a espessura obtida por Gomez-Graña et al. [86].

Murphy et al. já haviam proposto, em 2003 [88], um mecanismo para o crescimento dos AuNRs em que surfactantes de CTAB poderiam se adsorver em facetas específicas. Eles afirmaram que quando o AuNR começa a desenvolver a anisotropia uma bicamada nas faceta laterais de CTAB é formada, dificultando o acesso de espécies $[\text{AuBr}_2]^-$ nestas facetas, ao mesmo tempo que favorece o crescimento nas facetas terminais. Esta proposta de mecanismo ficou conhecida como mecanismo *zipping* (figura 3.19), e tem sido adotada como principal referencia para o mecanismo.

Gao et al. [89], mostraram que o uso de surfactantes análogos ao CTAB (C_nTAB , $10 \leq n \leq 16$), com caldas hidrofóbicas menores, leva a formação de AuNRs com AR menores. Os autores propuseram uma adaptação do mecanismo de *zipping*, afirmando que diferentes AuNP são obtidas se os surfactantes empregados, com cadeias hidrofóbicas de tamanhos diferentes, tivessem diferentes capacidades de se estabilizar sobre a superfície na forma de uma estrutura

em bicamada, verificando que cadeias maiores, fornecem uma maior estabilização e seriam os responsáveis por gerar AuNRs com AR maiores.

Figura 3.19 - Ilustração do mecanismo de crescimento por “*zipping*”.



Fonte: *Langmuir*, 19, 9065-9070, 2003.

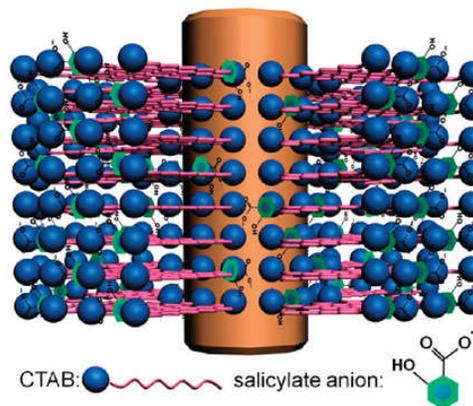
Ye et al. [90] mostraram que a síntese (na presença de Ag) com a adição de sais de salicilato levou a produção de AuNRs com AR maiores do que no procedimento padrão. Usando espectroscopia de RMN, foi mostrado que os anéis aromáticos do salicilato foram intercalados junto à camada de íons CTA^+ . A Intercalação de salicilato entre as estruturas de CTA^+ impõe novas restrições eletrostáticas e geométricas de empacotamento que afetam a micelização, morfologia micelar e finalmente o comportamento de adsorção do agregado na superfície da AuNP. Os autores propuseram um mecanismo adaptado do *zipping*, em que o salicilato media a ligação entre a bicamada de CTAB e facetas laterais do AuNRs, permitindo assim um maior crescimento nas facetas terminais (figura 3.20).

Silva et al. [91] obtiveram AuNR usando surfactantes de estrutura modificada do CTAB com a presença de grupos hidroxilados, acoplados ao grupo amino catiônico. O mecanismo proposto pelos autores sugere a formação de uma bicamada mais compacta sobre as facetas laterais, promovendo um crescimento mais acentuado nas facetas terminais e assim explica a capacidade do surfactante gerar AuNR com maiores AR.

A capacidade dos surfactantes CTAB ligar-se a facetas do AuNR de forma seletiva, foi explicada com uma hipótese que relaciona o tamanho do grupo polar do CTAB com os espaçamentos dos átomos nas facetas laterais [88,92], e nos surfactantes de Silva *et al.* altera-se o tamanho do grupo polar, mas ainda verifica-se que o surfactante mantém a afinidade relativa pelas facetas laterais, esse resultado atua como contraexemplo da hipótese de ligação

preferencial do CTAB por complementaridade entre o tamanho da cabeça polar e a disposição espacial dos átomos nas facetas.

Figura 3.20 - Ilustração do mecanismo de crescimento por *zipping* com adição de salicilato.

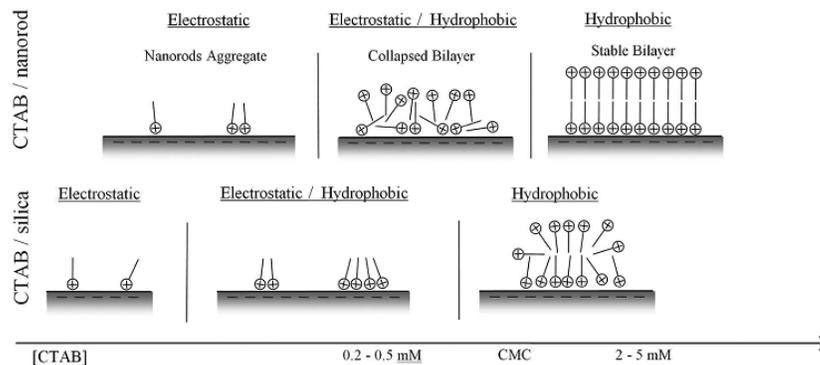


Fonte: YE et al.; *ACS Nano*, 6, 2804-2817, 2012.

Lee et al. [93], estudando a transição estrutural da camada de surfactante que envolve os AuNRs, sintetizado na presença de prata, usando a técnica de SERS (*Analytical Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*), forneceram vários dados importantes sobre o comportamento do CTAB adsorvido na superfície do AuNR já formado. Verificou-se que ocorre a adsorção de brometo na superfície, com a detecção do pico correspondente a ligação Au-Br⁻. Também foi constatada a existência de diferentes estruturas adsorvidas na superfície dependendo da concentração usada. Em concentrações relativamente baixas (figura 3.21), a adsorção apresenta um padrão de “bicamada colapsada”, onde é detectado um forte sinal de interação entre as cadeias apolares do CTA⁺ e a superfície do AuNR, que parece se comportar como uma superfície hidrofóbica, análogo a adsorção de CTAB em sílica (figura 3.21). Nesse mesmo trabalho, a estrutura de adsorção de CTAB, a uma maior concentração, leva a adsorção em um padrão característico de uma bicamada.

Huang et al. [94], estudaram o espectro de adsorção de AuNR recoberto em CTAB e mediram a condutividade térmica e capacidade térmica da camada de CTAB adsorvida. Foi constatado que o CTAB forma uma bicamada sobre o AuNR quando a concentração está acima da sua CMC. A condutividade térmica da bicamada de CTAB foi medida em $\sim 0,24 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para amostras a concentrações $< 1 \text{ mM}$, e diminui a $\sim 0,18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para concentrações maiores que $> 1 \text{ mM}$. A capacidade térmica volumétrica da bicamada de CTAB é constante e de valor $2,0 \text{ J cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Figura 3.21 - Modelos de adsorção de CTAB em superfície de AuNR e em sílica.



Fonte: LEE et al.; *Langmuir*, 27, 14748-14756, 2011.

A consistência da presença de uma bicamada no padrão de adsorção de CTAB, também foi constatada recentemente por Matthews et al.[95], estudando a adoção de lipídeos DOPC e CTAB na superfície do AuNR, sintetizado na presença de prata, usando a técnica de SERS, verifica-se que a estrutura de DOPC é perfeitamente coerente com uma estrutura de bicamada semelhante a que existe em estruturas biológicas. Também se evidenciou que a semelhança de sinal correspondente às regiões apolares do CTAB e do DOPC, como mais uma forte sugestão de que o CTAB pode formar uma bicamada perfeita na superfície do AuNR.

Recentemente Marialore et al. [96], usando simulação de Dinâmica Molecular (DM), estudaram o comportamento de um modelo de bicamada de surfactante CTAB em solução, posicionada sobre modelos de superfícies nas facetas (111), (110) e (100), e foi observado que a estrutura inicial de bicamada não se estabiliza como tal, e ocorre a transição desta para formas de micelas cilíndricas adsorvendo sobre a superfície de Au. Ao mesmo tempo em que a estrutura de micelas cilíndricas apresenta canais intramicelares, sendo proposto um mecanismo em que estes canais, poderiam servir como meio pelo qual as espécies de AuBr_2^- alcançariam a superfície da AuNP para ser reduzida a Au(0) aderindo-se a superfície metálica.

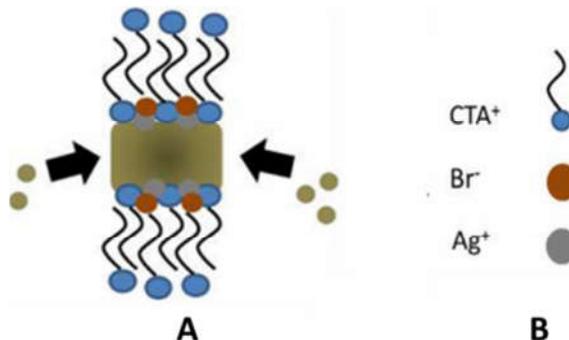
3.8 O Estudo do Mecanismo de Síntese

São várias as hipóteses e sugestões que existem para explicar a quebra de simetria das sementes e o crescimento anisotrópico que geram os AuNR.

No procedimento de síntese (com adição de Ag), foi proposto por Guyot-Sionnest et al. [53] que os íons de Ag(I) se adsorvem em facetas específicas do AuNR em formação

(anteriormente citada como Ag_{UPD}), inibindo a deposição de Au nestas superfícies. Como existe uma maior afinidade de adsorção de Ag nas facetas laterais (100) e (110), a faceta (111) poderiam crescer e levar a formação do AuNR por dificultar a redução de Au nas facetas laterais, onde já existe uma bicamada (figura 3.22).

Figura 3.22 – (A) Modelos de mecanismo *zipping* com recobrimento de facetas específicas por íons brometo, (B) Legenda.



Fonte: *Chem. Mater.*, 25, 1250-1261, 2013.

Pérez-Juste et al. [97] defenderam que na síntese de AuNR, a espécie AuCl_2^- estaria complexada com CTA^+ (formando CTA-AuCl_2) e este complexo seria adsorvido nas micelas da solução crescimento. Deste modo, seria a colisão das micelas com a superfície de Au que impulsionaria o evento de redução do Au(I). Ainda, segundo os autores, tal taxa de colisão é tão baixa que poderia ser favorecida nas extremidades do AuNR, onde o campo elétrico é mais intenso, promovendo o crescimento anisotrópico. No entanto este modelo não explica a quebra inicial da simetria das sementes.

Recentemente, Park et al. [98] verificaram experimentalmente, os estágios de crescimento de AuNR formados na presença de Ag. Em suas análises, Park e colaboradores identificaram cinco estágios distintos de crescimento subsequente à adição de sementes na **solução crescimento**. Os Estágio I (0-2 min) e II (2-5 min) de crescimento do AuNR são caracterizados pelo seguinte: *Estágio I*, crescimento isotrópico da semente cristalina, primeiramente contendo facetas (100), (110), e (111), até um raio crítico (raio crítico sendo definido como o tamanho do cristal contendo facetas longas o suficiente para suportar a adsorção micelar); e *Estágio II*, ocorre adsorção micelar preferencial e passivação das facetas (100) e (110) e rápido crescimento anisotrópico. Enquanto os *Estágios I e II* do AuNR são dominados pela adsorção micelar e crescimento das facetas, os estágios III-V são

caracterizados pelo refinamentos na forma dos cristais anisotrópicos como consequência dos *Estágios I e II*.

Em outro trabalho, Park et al. [99], estudaram a alteração do AuNR na síntese (presença de Ag), comparando o efeito da adição de BDAC (Cloreto de alquil Dimetil Benzil Amônio), CTAC e CTAB, em diferentes estágios. Segundo seus resultados, quando CTAC ou BDAC foi adicionado (0,125 M) na **solução crescimento**, durante os estágios iniciais de crescimento (2-10 min), verificou-se um efeito mais significativo em relação à capacidade de alterar o AR do AuNR, enquanto que a adição em estágios posteriores praticamente não modificou o AR dos NR obtidos. Já a adição de CTAB não tem efeito significativo em qualquer estágio de crescimento que seja feita a adição.

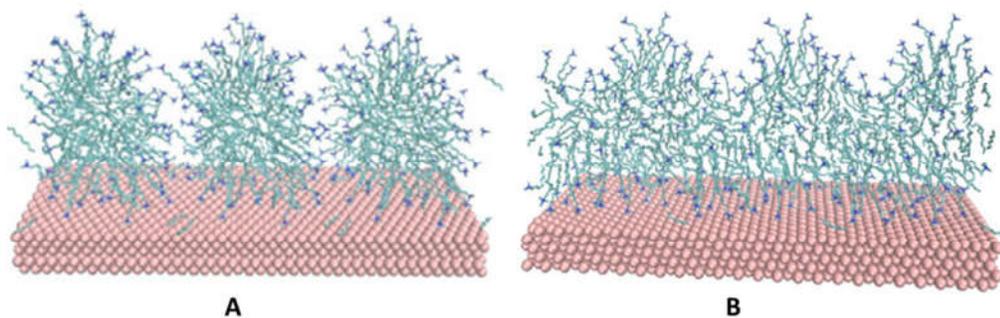
Assim, Park et al., propuseram um mecanismo de crescimento anisotrópico, observando que a quebra de simetria inicia apenas depois que as sementes exibem facetas largas o suficiente para acomodar a adsorção de micelas de CTAB. Esta transição ocorre para partículas de ~5 nm em diâmetro, que corresponde ao tamanho das micelas de CTAB. Deste modo, na solução binária de CTAB/BDAC, formaria micelas menores do que na solução de CTAB [100] e menores micelas adsorveriam nas facetas cristalinas (100) e (110) dos AuNR nascentes, restringindo seu crescimento transversal e consequentemente promovendo o crescimento longitudinal, o que explica o AR resultante ser maior do que aquele obtido com o uso apenas de CTAB. Nota-se também que a taxa de crescimento é muito mais lenta quando BDAC é adicionado à **solução crescimento**, por conta da difusão lenta do precursor de Au ao sítio de redução, este efeito é observado também quando a concentração de CTAB tornou-se mais alta na solução crescimento. Finalmente, quando BDAC foi usado sem CTAB na **solução crescimento**, NPs isotrópicas de formas irregulares foram formadas, indicando que a formação do complexo precursor CTAB-Au na solução crescimento, assim como o padrão de adsorção do CTAB na superfície de Au é essencial na formação de NR.

Marialore et al. [96], através de um estudo teórico de dinâmica molecular, criaram um sistema com a presença dos componentes básicos de síntese (sem Ag): CTA^+ , Br^- , água e a superfície de Au presentes no modelo de cristal pentageminado (facetas (111), (110) e (100)). A simulação aponta que a estrutura formada é de micelas cilíndricas nas superfícies laterais ((110), (100)) e na extremidade ((111)).

Este arranjo permite a formação de canais de água-íons entre duas micelas adjacentes, fornecendo um possível espaço para a difusão de AuCl_2^- em direção a superfície de Au, o que causaria o crescimento no AuNR, atentando ao fato que a área de seção transversal do canal água-íons é maior na superfície (111) que em (110) e (100) (figura 3.23). A inovação presente

neste trabalho, é a tentativa de explicar o mecanismo com um padrão de adsorção diferente do padrão de bicamada (mesmo com várias evidências de que a bicamada existe), como aparece constantemente nas interpretações por *zipping*.

Figura 3.23 - Padrão de adsorção de CTAB em uma superfície de ouro. Em azul, fragmento CTA⁺, em magenta, superfície e ouro. Visão frontal (A) e visão lateral (B).



Fonte: Adaptado de *Langmuir*, 29, 14954-14961, 2013.

Verificaram ainda que a colocação de íons AuCl_2^- a uma certa distância da superfície, acarretou no movimento de difusão em direção as superfícies de Au, sendo que as diferentes facetas não levaram a resultados distintos que justifiquem o maior crescimento da faceta (111) [96].

Finalmente, o modelo de simulação usado por Marialore não pode explicar os eventos da quebra de simetria, uma vez que, como mencionado antes, este evento ocorre quando as facetas estão o suficientemente grandes para o tamanho de adsorção de uma micela de CTAB, enquanto que as condições periódicas aplicadas ao modelo de simulação representa uma superfície plana, sem bordas. Assim, está em aberto a simulação de um modelo que represente as condições atuantes na superfície de Au na forma do poliedro visto nas sementes, bem como, de verificar a mudança do padrão de adsorção do surfactante quando ocorre a quebra de simetria.

Dentro de todo esse contexto, este trabalho procurou avaliar e comparar os mecanismos *zipping*, *soft template* e de micelas ancoradas [96] a partir de cálculos de Dinâmica Molecular, cujas propostas de refinamento poderão trazer novos parâmetros que auxiliem no entendimento do mecanismo de geração de nanobastões de ouro em presença de CTAB.

4 METODOLOGIA

4.1 Dinâmica Molecular

Simulações de Dinâmica Molecular (DM) estão entre as técnicas computacionais mais versáteis para o estudo de mecanismos de interação com moléculas biológicas e materiais. A metodologia da DM é fundamentada nos princípios da Mecânica Clássica e fornece informações sobre o comportamento dinâmico microscópico, dependente do tempo, dos átomos individuais que compõem o sistema [101].

Com base na Mecânica Molecular, as moléculas são tratadas como uma coleção de átomos que pode ser descrita por forças newtonianas. Um conjunto completo dos potenciais de interação entre as partículas é referido como “campo de força” [102]. O campo de força empírico é conhecido como uma função energia potencial e permite que a energia potencial total do sistema, $V(\mathbf{r})$, seja calculada a partir da estrutura tridimensional. $V(\mathbf{r})$ é descrito como a soma de vários termos de energia, incluindo os termos para átomos ligados (comprimentos e ângulos de ligação, ângulos diedros) e os termos para átomos não ligados (interações de van der Waals e de Coulomb). Um típico campo de força é representado pela Equação 4:

$$V(\mathbf{r}) = \sum V_l + \sum V_\theta + \sum V_\phi + \sum V_{vdW} + \sum V_{elec} \quad (4)$$

onde, V_l é a energia de estiramento da ligação em relação a seu valor de equilíbrio (ou ideal), V_θ é a energia de deformação do ângulo de ligação em relação a seu valor de equilíbrio, V_ϕ é a energia devido à torção em torno de uma ligação, V_{vdW} representa a energia das interações de van der Waals e V_{elec} representa as energias de atração ou repulsão eletrostática entre duas cargas q_i e q_j . A forma padrão para representar os potenciais harmônicos devido às oscilações dos comprimentos e ângulos de ligação com relação aos valores de equilíbrio é dado pela utilização da Lei de Hooke, mostrada nas equações 5 e 6:

$$V_l = k_l (l - l_0)^2 \quad (5)$$

$$V_\theta = k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (6)$$

onde l e θ são os comprimentos e ângulos de ligação, respectivamente, l_0 e θ_0 são os correspondentes valores de equilíbrio e k_l e k_θ as constantes de força para a restituição aos respectivos valores de equilíbrio. A aproximação harmônica é válida somente para pequenas

distorções com relação aos valores de equilíbrio. A forma funcional padrão para representar o potencial de energia para uma torção está mostrada na Equação 7.

$$V_{\phi} = \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\phi - \gamma)) \quad (7)$$

onde V_n é a barreira de energia para a torção, n é o número de máximos (ou mínimos) de energia em uma torção completa, ϕ é o ângulo diedro e γ é o ângulo de fase (defasagem no ângulo diedro que pode gerar um ponto de mínimo ou de máximo na posição $\phi = 0$) [101].

As interações entre pares de átomos não ligados covalentemente (i, j) são descritas por potenciais compostos pelos termos de van der Waals e eletrostático, representados respectivamente pelos potenciais de Lennard-Jones (Equação 8) e de Coulomb (Equação 9).

$$V_{\text{vdW}} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (8)$$

$$V_{\text{elet}} = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_r r_{ij}} \quad (9)$$

Na Equação 8, ε_{ij} é a profundidade do poço potencial entre a barreira atrativa e a repulsiva, e σ_{ij} é a distância finita na qual o potencial interpartícula é zero. Ambos são parâmetros ajustados experimentalmente ou por cálculos teóricos. No caso das interações eletrostáticas (Equação 9), q_i e q_j correspondem à magnitude das cargas pontuais de cada átomo, r_{ij} a distância entre as cargas, ε_0 a permissividade do vácuo e ε_r a constante dielétrica relativa do meio. A simulação de DM [102] consiste da solução numérica, passo a passo, da Equação de movimento, que pode ser descrita para um sistema atômico simples pela Equação 10:

$$F_i(t) = m_i a_i \quad (10)$$

$$F_i(t) = -\frac{\partial V(r_i)}{\partial \vec{r}_i} \quad (11)$$

onde F_i é a força que atua sobre cada partícula do sistema em um instante de tempo t , e a_i é a aceleração do átomo i de massa m_i . Uma vez definido o campo de força, é possível calcular as forças que atuam sobre cada átomo, calculando-se a derivada primeira da energia potencial, obtida do campo de força escolhido, em relação às posições desses átomos (Equação 11). A

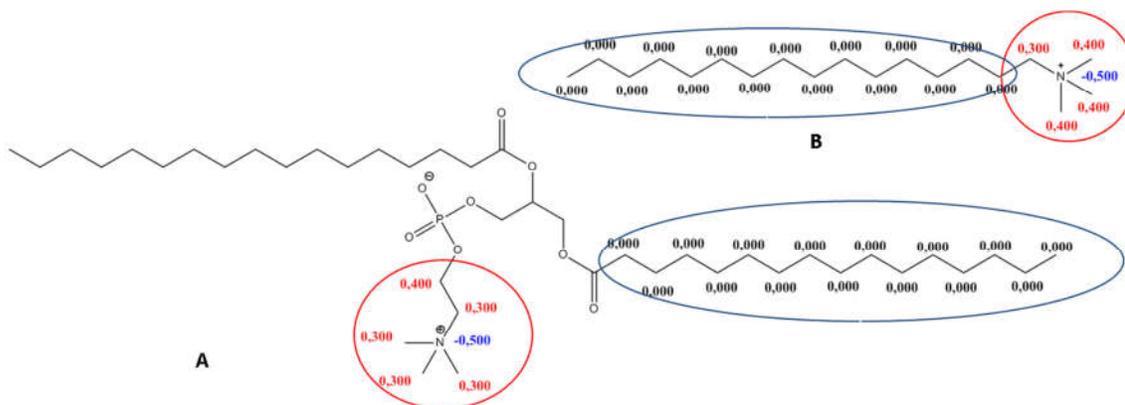
Equação 11 gera diretamente a aceleração da partícula. A partir desta, integrando-se as equações de movimento, pode se obter as velocidades, cuja integral, por sua vez, proporciona a mudança de posição do átomo. Com as novas posições e velocidades de cada partícula, obtêm-se as energias potencial e cinética do sistema. Aplicando-se sucessivamente esse procedimento, obtêm-se o que se denomina de “trajetória”, que nada mais é do que o conjunto de posições e velocidades de cada partícula ao longo do tempo o seja, as mudanças conformacionais do sistema ao longo do tempo.

Atualmente existe um considerável número de códigos computacionais que permitem a realização de simulações de DM. Nesta dissertação, todos os cálculos foram realizados utilizando o programa GROMACS [103].

4.2 Construção da Topologia do fragmento de surfactante CTA⁺

Nesse trabalho, foi utilizado o campo de força gromos54a7 [104], modificado pelo grupo BioMat com representação átomos-unidos para os hidrogênios apolares. Sendo assim, a topologia do fragmento do surfactante CTA⁺ foi construída através de parâmetros atômicos do campo gromos54a7. Como ponto de partida, foram utilizados parâmetros e cargas presentes no lipídeo DPPC, considerados adequados devido à semelhança estrutural com a estrutura do fragmento CTA⁺ (figura 4.1).

Figura 4.1 - Estruturas e cargas atômicas das moléculas de A) lipídeos DPPC proveniente do campo de força gromos54a7, B) Fragmento de CTA⁺.

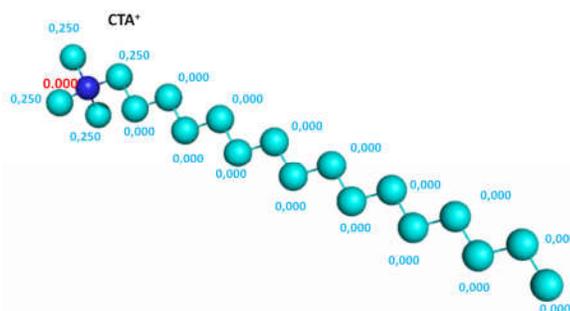


Fonte: Elaborada pelo autor.

A topologia foi inicialmente construída para o CTA⁺ utilizando as cargas presentes no grupo amina do lipídeo DPPC. Porém, durante a etapa de validação dos parâmetros, a

simulação de formação de estrutura micelar com agregados de surfactante mostrou um comportamento inadequado com formação de uma bicamada com as caudas hidrofóbicas entrelaçadas. Desta forma, foram empregadas as cargas para o grupo polar, validadas por Wang et al. [105], onde o átomo de nitrogênio tem carga zero e o grupo amino tem carga +0,25e (figura 4.2).

**Figura 4.2 - Cargas usadas na topologia do surfactante CTA⁺.
Átomos de carbono em azul claro e nitrogênio em azul escuro.**



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Compatibilidade de Parâmetros para o Íon Brometo

Foi realizada uma comparação de parâmetros atômicos disponíveis na literatura científica de íons brometo em relação a sua compatibilidade com o campo de força gromos54a7. Isto é necessário, para serem empregados como contraíon do fragmento de CTA⁺. Foi utilizando os parâmetros de Lennard-Jones, propostos nos trabalhos de Hasse et al. [106], Netz et al. [107] e Reiser et al. [108], empregados em nossas simulações. Estes sistemas serão citados como CTA_H, CTA_N ou CTA_R, quando se refere aos parâmetros de Hasse, Netz e Reiser, respectivamente. Os parâmetros do íon cloreto já estavam disponíveis no campo de força gromos54a7 (tabela 1).

Tabela 1 - Valores das constantes dos parâmetros C₆ e C₁₂ nos contraíons de cloreto e brometo.

Contraíon	C ₆ (kJ. mol ⁻¹ .nm ⁶)	C ₆ (kJ. mol ⁻¹ .nm ⁶)
Cloreto	0,01380625	0,0001069156
CTA_H	0,02765569	6,5480464 x 10 ⁻⁰⁵
CTA_N	1,61558 x 10 ⁻⁰²	1,59153 x 10 ⁻⁰⁴
CTA_R	0,058243749	5,10031 x 10 ⁻⁰⁴

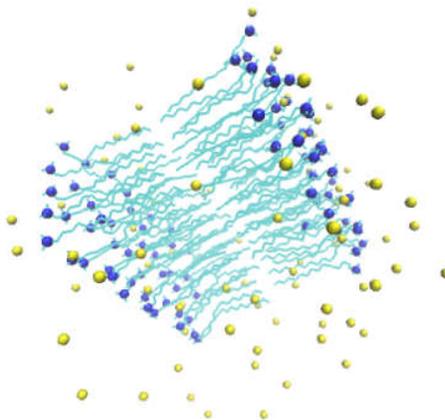
Fonte: Elaborada pelo autor

Os parâmetros destes modelos de brometo foram obtidos por investigações em solução aquosa com relação a uma variedade de propriedades termodinâmicas, como o coeficiente de autodifusão, **Função de distribuição radial** das moléculas de água em volta dos íons, condutividade elétrica, dinâmica de hidratação e a entalpia de hidratação. O coeficiente de autodifusão dos haletos na solução aquosa e a **Função de distribuição radial** das moléculas de água em volta dos íons foram usados para especificar os parâmetros de energia de Lennard-Jones para os modelos de íons. Assim, os valores apontados nos citados artigos formam convertidos para unidades usadas no campo de força gromos54a7 para serem testados em interação com agregados do fragmento CTA^+ .

4.4 Simulação para Formação de Micelas

As micelas foram obtidas através de uma configuração inicial em forma de bicamada com 90 monômeros de CTAB ou CTAC (figura 4.3). A caixa de simulação é cúbica de aresta 5,85 nm, sendo preenchida com moléculas de água tipo SPC. Em cada sistema o número de moléculas de água é respectivamente de 4985 para **CTA_H**, 4988 para **CTA_N**, 4983 para **CTA_R** e 4974 para o contraíon Cloreto. Na figura 4.3 as moléculas de água foram omitidas para facilitar a visualização. O número de agregação, isto é, o número de surfactantes presentes na micela, foram escolhidos em 90 unidades, pois está entre os valores experimentais do CTAB e CTAC [109].

Figura 4.3 - Configuração inicial dos surfactantes em arranjo de bicamada. Em amarelo são contraíons e em azul os fragmentos de CTA^+ , azul claro região apolar e azul escuro o grupo polar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Todos os sistemas tiveram configurações iniciais submetidas a uma minimização de energia antes do processo de simulação de DM. Foi empregado o algoritmo *Steepest Descent* com a execução de 5000 passos (com $dt = 1\text{fs}$) para a minimização de energia e finalmente a simulação de DM com 100 ns foi efetuada para cada sistema.

É sabido por meio de dados experimentais, que nas mesmas condições, as micelas de CTAB devem ter um número de agregação maior do que as de CTAC, deste modo, o uso de sistemas similares para simular CTAB e CTAC não permite uma comparação direta da ação dos contraíons no tamanho das micelas, uma vez que o número de agregação maior também leva a um raio de micela maior [110].

A seleção do melhor conjunto de parâmetros para esse íon, na presença de agregados CTA^+ , foi feita com base na capacidade destes parâmetros reproduzirem propriedades do comportamento da estrutura micelar de CTAB e de afinidade ânion-cátion em comparação com a estrutura da micela de CTA^+ em presença de íons Cl^- .

4.5 Seleção da Topologia do Ouro

O modelo de superfície de ouro, usado nesta simulação, tem a disposição espacial dos átomos do tipo cristalino CFC e foi construído a partir de dados cristalográficos. A superfície têm dimensões x, y, z de: 4,10 x 4,10 x 1,43 nm e representa a faceta (100). Os parâmetros para as superfícies de Au foram elaboradas seguindo o trabalho de Heinz et al. [111], usando os valores de interação de Lennard-Jones $C_6 = 2,92057 \times 10^{-02} \text{kJ mol}^{-1} \text{nm}^6$ e $C_{12} = 9,64326 \times 10^{-06} \text{kJ mol}^{-1} \text{nm}^{12}$, que foram usados por fornecerem uma descrição adequada da superfície em contato com líquidos e por demonstrarem serem muito acurados para reproduzir energias de adsorção [112].

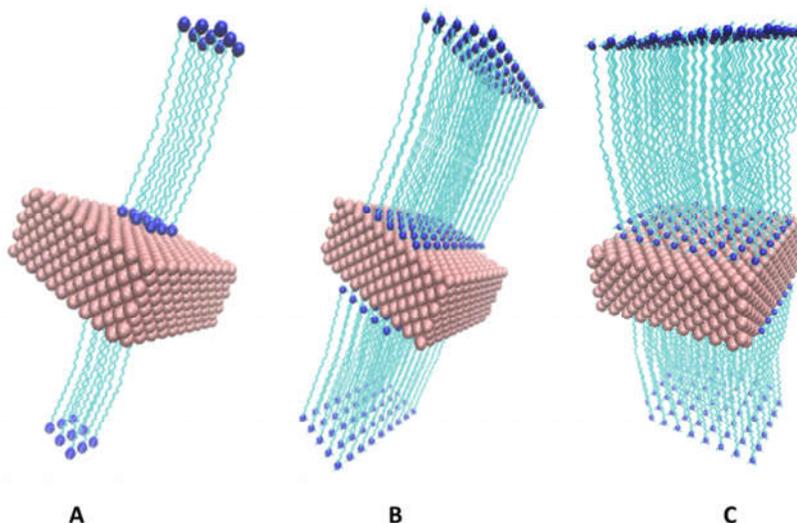
Neste trabalho, não foi incluído os efeitos de polarização ou, em particular, a polarização da superfície de metal como o resultado de um ambiente iônico criado por solventes e surfactantes. Tal contribuição tem sido estimada no caso de pequenos peptídeos ou mesmo superfícies de metal por simulações de DM [113].

4.6 Simulação da Adsorção de Surfactante sobre a Superfície de Ouro

O sistema de simulação de adsorção de surfactantes na superfície de AuNR tem configuração inicial em bicamada adsorvida sobre a superfície da faceta de Au, devido a

sugestões experimentais [86,93,95]. No sistema de simulação, a bicamada está circundada por moléculas de água, tipo SPC, dentro de uma caixa de formato de paralelepípedo. Deste modo a simulação pretende alcançar o comportamento de adsorção de surfactante quando as facetas do AuNR já estão formadas e crescendo (figura 4.4 A, B e C).

Figura 4.4 - Arranjo das coordenada em bicamada de surfactante adsorvido em um modelo de superfície de ouro. Em azul as estruturas de surfactante, em magenta a camada de ouro, com 9 (A), com 45 (B) e com 60 (C) grupos polares adsorvidos.



Fonte: Elaborada pelo autor

Para a escolha do número de surfactantes presentes na bicamada, foram adotadas três situações diferentes. Na primeira situação, o número de surfactantes é igual ao valor aproximado da área da superfície de Au dividido pela área de densidade de moléculas de CTAB adsorvida por nm^2 . No caso do dado de haver 1 CTAB para cada $1,90 \text{ nm}^2$ [93], o número de monômeros é dado por:

$$N(100) = (4,10 \times 4,10 \text{ nm}^2) / (1,90 \text{ nm}^2/\text{CTAB}) = 8,84 \text{ CTAB}.$$

Então foi construído uma camada com 9 monômeros voltados para a superfície de Au e 18 monômeros formando uma bicamada (figura 4.4 A)

Seguindo a sugestão de Marialore et al. [96], em que a área ocupada por cada monômero é de $0,37 \text{ nm}^2$, o número de monômeros na superfície:

$$N(100) = (4,10 \times 4,10 \text{ nm}^2) / (0,37 \text{ nm}^2/\text{CTAB}) = 45,38 \text{ CTAB}.$$

Dessa forma, foi construída uma camada de 45 monômeros voltados para a superfície de Au e uma bicamada com 90 monômeros (figura 4.4 B).

No último caso, foi feito um cálculo de concentração de CTAB de acordo com o volume de CTAB que existe na formação de uma possível bicamada [83]. Sabe-se que o volume de uma única molécula de CTA^+ em solução é de $0,45 \text{ nm}^3$ [73] e a espessura da camada de surfactante é de $3,20 \text{ nm}$ [83,86,87], então, para cada placa, o número de surfactantes deve ser o volume total dividido pelo volume de um único monômero:

$$N(100) = (4,10 \times 4,10 \times 3,20) \text{ nm}^3 / (0,45 \text{ nm}^3/\text{CTAB}) = 117,40 \text{ CTAB.}$$

Então será construída uma camada com 60 monômeros voltados para a superfície de Au e 120 monômeros formando uma bicamada (figura 4.4 C).

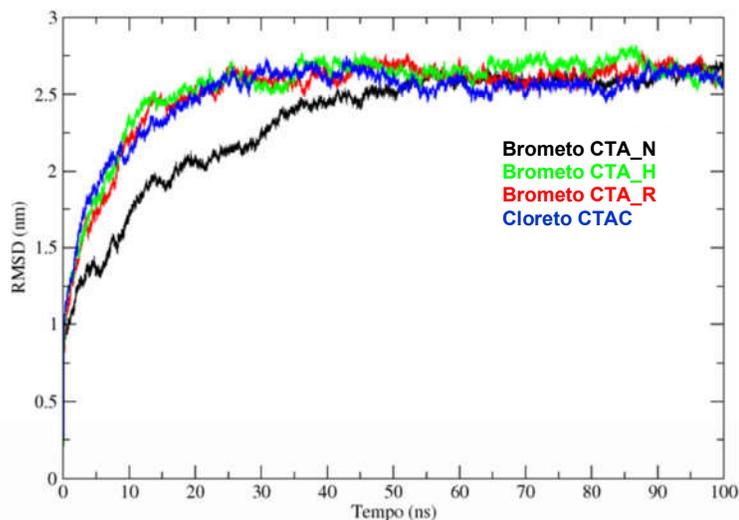
Durante a preparação do sistema, duas estruturas de bicamadas foram posicionadas abaixo e acima da superfície de Au para manter as condições periódicas de contorno (figura 4.4). Em cada sistema foi adicionado moléculas de água tipo SPC em quantidade de 6942 na figura 4.4A, 4766 em 4.4B e com 3493 para 4.4C, respectivamente. Em seguida, foi feita a adição de contraíons brometo no modelo **CTA_R** (selecionado nas simulações com micelas) para neutralizar o sistema. O sistema passou novamente por uma etapa de minimização de energia de 5000 passos com o algoritmo *Steepest descendente*, que foi seguido de uma DM de 50 ns e posteriormente foi avaliada a trajetória para verificar de adsorção de CTAB em superfícies de AuNR.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Simulação com Micelas

O Gráfico de RMSD (*Root Mean Square Deviation*) mede a variação das coordenadas, durante a trajetória, em relação a sua posição inicial. Quando ocorre estabilização do gráfico na horizontal, indica que estrutura está mantendo um aspecto global sem estável. Segundo o gráfico de RMSD (Figura 5.1) as simulações para os contraíons de cloreto e brometo nos modelos CTA_H e CTA_R alcançam a conformação de micela esférica em aproximadamente 30 ns de simulação, mantendo-se estáveis durante todo o restante do tempo, até completar os 100 ns. Já o modelo CTA_N só alcança a estabilidade estrutural a partir dos 50 ns.

Figura 5.1 - Gráfico de RMSD das simulações com as estruturas de bicamada de CTA⁺ contraíon, em água.



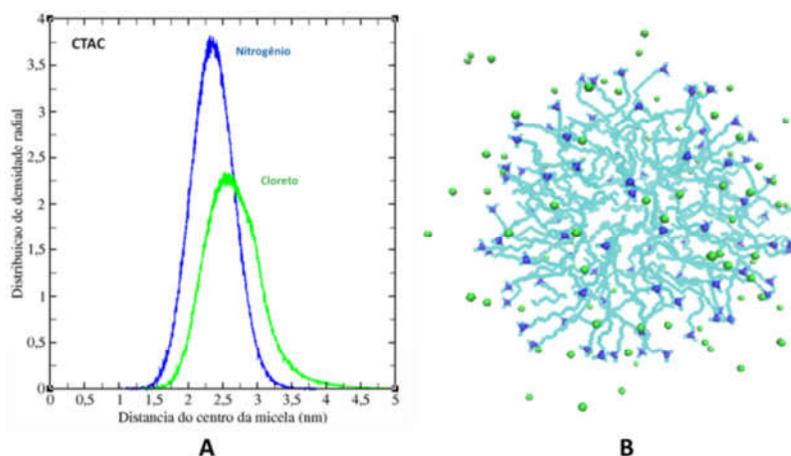
Fonte: Elaborada pelo autor

5.2 Micelas de CTAC

O raio da micela foi calculado pela medida da **Distribuição de densidade radial**. Esta medida pode estimar o raio da micela, contando a frequência em que aparecem átomos de nitrogênio, presentes no grupo amino, quando aumenta a distância do centro da micela. Então o raio da micela é a distância em que o pico de átomos de Nitrogênio é máximo. O cálculo do raio da camada de contraíon foi feito de modo análogo, mas tendo como referência a posição

dos contraíons em relação ao centro da micela. De acordo com o gráfico da Figura 5.2A, o raio da micela esférica de CTAC, medido no pico da curva, é de 2,33 nm e o valor do raio da camada de íons cloreto é de 2,57 nm.

Figura 5.2 - A) Gráfico de distribuição radial da micela de CTAC;
B) Micela de CTAC, sendo azul escuro o nitrogênio e verde o cloreto.

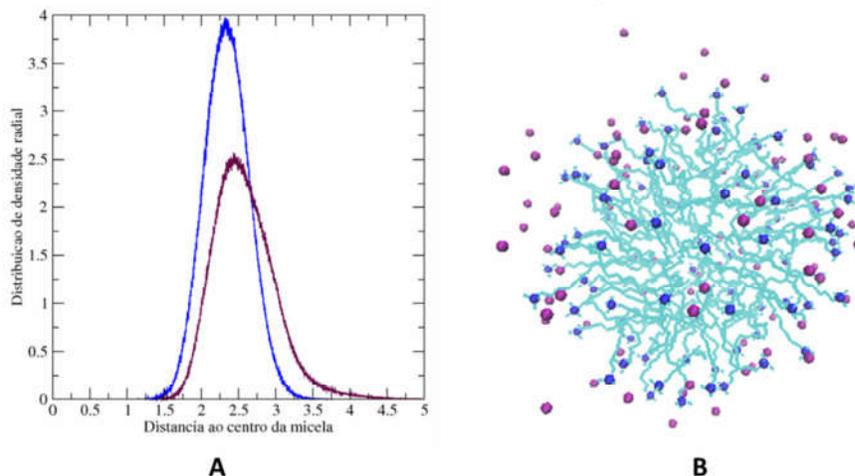


Fonte: Elaborada pelo autor

5.2.1 Micelas de CTAB

No modelo de brometo **CTA_H**, obteve-se um raio da micela esférica de 2,35 nm, um raio de camada de brometo de 2,55 nm e a distância de interação do contraíon com o grupo amino catiônico de 0,20 nm (figura 5.3).

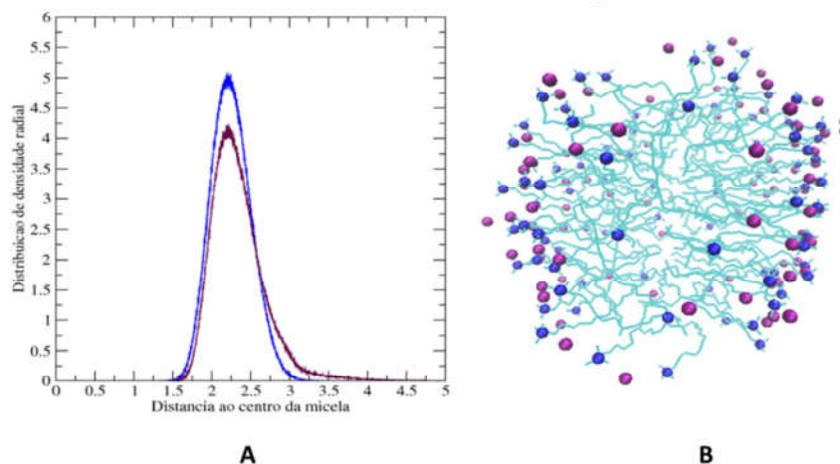
Figura 5.3 - A) Gráfico de distribuição radial da micela de CTAB, modelo CTA_H.
B) Micela de CTAB, sendo azul escuro o nitrogênio e roxo o bromo.



Fonte: Elaborada pelo autor

No modelo de brometo **CTA_N**, a estrutura não evoluiu muito além da configuração inicial de bicamada (figura 5.4 B). A aplicação da medida de distribuição radial apontou um raio do agregado micelar de 2,19 nm, um raio da camada de brometo de 2,20 nm e a distância de interação contraíon pelo grupo amino catiônico de 0,01 nm (figura 5.4 A).

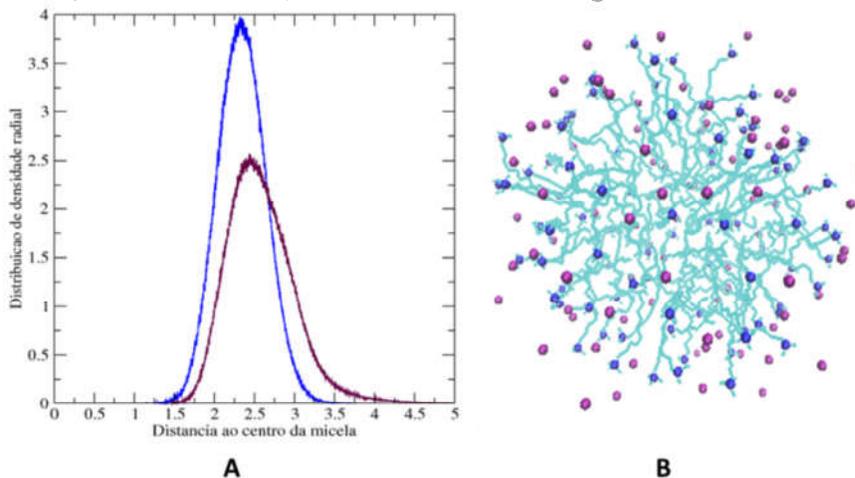
Figura 5.4 - A) Gráfico de distribuição radial da micela de CTAB, modelo CTA_N.
B) Micela de CTAB, sendo azul escuro o nitrogênio e roxo o bromo.



Fonte: Elaborada pelo autor

Com a modelo de brometo **CTA_R**, o raio da micela esférica foi de 2,31 nm, o raio da camada de brometo de 2,44 nm e a distância de interação contraíon e grupo amino de 0,13 nm (figura 5.5).

Figura 5.5 - A) Gráfico de distribuição radial da micela de CTAB, modelo CTA_R.
B) Micela de CTAB, sendo azul escuro o nitrogênio e roxo o bromo.



Fonte: Elaborada pelo autor

O raio da micela foi comparado com a média dos semieixos a , b e c de medidas experimentais em condições onde os valores de número de agregação são similares (tabela 2).

Tabela 2 - Medida do tamanho dos raios micelares nas simulações e nos dados experimentais.

Contraíón	a) Raio da micela	b) Raio da camada de contraíón	Diferença $b-a$	Valor do raio (experimental)
Cloreto	2,33 nm	2,57 nm	0,24 nm	2,43 nm [115]
CTA_H	2,35 nm	2,55 nm	0,20 nm	2,35 nm [114]
CTA_N	2,19 nm	2,20 nm	0,01 nm	2,35 nm [114]
CTA_R	2,31 nm	2,44 nm	0,13 nm	2,35 nm [114]

Fonte: Elaborada pelo autor.

Bergstrom et al. [114] determinaram experimentalmente os semieixos de micelas de CTAB em solução aquosa e na concentração próxima da cmc (~ 1 mM), obtendo $a = 2,00$ nm, $b = 2,47$ nm e $c = 2,59$ nm, logo o valor médio do raio da micela é de 2,35 nm. Portanto, os modelos de brometo **CTA_R** e **CTA_H** estão se comportando próximo a esta medida. No caso do CTAC, o raio medido por Aswal et al. [115] em uma condição de concentração de 5 mM, obtiveram-se as seguintes medidas: $a = 2,71$ nm, $b = 2,30$ nm e $c = 2,30$ nm, com média de 2,43 nm, o que está ligeiramente acima do raio de nossa simulação (2,33 nm).

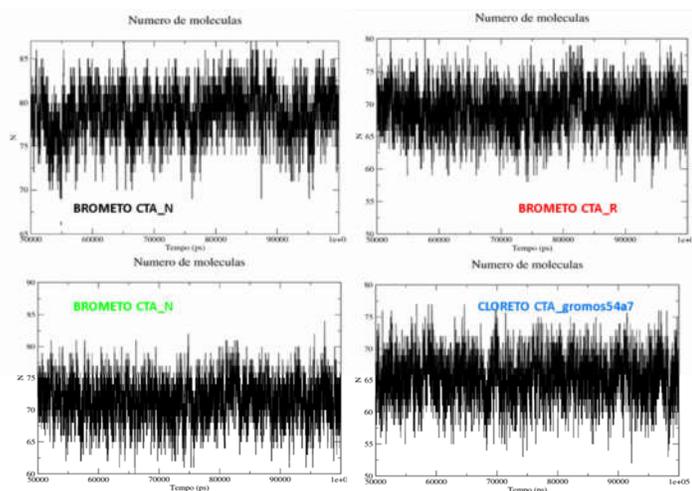
Sabe-se que a diferença de afinidade entre os contraíons nos agregados de CTAB e CTAC influencia fortemente seu comportamento [115]. Assim, a comparação dos modelos de cloreto com os modelos de brometo, pela distância de interação contraíón e grupo amino, observa-se que no caso do brometo **CTA_H**, não há muita diferença de afinidade entre os contraíons brometo e cloreto. Enquanto que o sistema de **CTA_N**, na comparação como no cloreto, o valor da distância do contraíón cloreto com o grupo amino é por volta de 24 vezes maior do que a distancia se o contraíón for o **CTA_N** (0,24 nm e 0,01 nm, respectivamente) e este valor (0,01 nm) é tal que impede a formação de uma micela esférica para com contraíons **CTA_N**. Por outro lado, o sistema **CTA_R**, a distância contraíón cloreto pelo grupo amino é cerca de 2 vezes maior em relação a mesma para o brometo **CTA_R** (0,24 nm e 0,13 nm, respectivamente). Esta diferença poderia estar correlacionada pela seletividade relativa entre os contraíons pelo grupo amino catiônico, pois medidas experimentais mostram que constante de troca iônica entre brometo e cloreto ($K_{Br/Cl}$) é de $2,65 \pm 0,40$ [105].

5.2.2 Medida do Grau de Dissociação do Contraíon

O grau de dissociação do contraíon, α , fornece uma descrição quantitativa da ligação de contraíons na superfície micelar. O valor de α pode ser estimado pelo número médio de contraíons ligados (n_{ligado}) ao grupo polar do surfactante em relação ao valor total de cargas positivas, equivalente ao número de agregação (n) da micela. Assim, pode ser equacionado como $\alpha = 1 - (n_{\text{ligados}} / n)$ [116]. O critério para decidir se um contraíon está ligado ao grupo amino catiônico é que este esteja a uma distância menor ou igual a 0,68 nm do grupo polar, segundo os cálculos de Wang et al. [105].

Então os gráficos obtidos para o número de contraíons ligados em cada sistema, nos últimos 50 ns de simulação foi calculado e aparece na figura 5.6.

Figura 5.6 - Gráfico de número de contraíons até 0,68 nm de distância da superfície da micela.



Fonte: Elaborado pelo autor

O número médio de contraíons ligados, em cada caso, é: 59,67 para o cloreto; 82,00 para o brometo **CTA_N**; 59,86 para o brometo **CTA_H** e 67,74 para o brometo **CTA_R**. Segundo a definição, o valor de grau de dissociação tem-se: Brometo **CTA_N** = $1 - (82,00 / 90) = 0,08$; Brometo **CTA_R** = $1 - (67,74 / 90) = 0,24$; Brometo **CTA_H** = $1 - (59,86 / 90) = 0,33$ e Cloreto = $1 - (59,67 / 90) = 0,33$.

Por determinação experimental, Cuccovia et al. [117], o valor do grau de dissociação é de 0,29 para o cloreto (solução aquosa com 9 mM), de modo que o modelo de cloreto do campo de força gromos54a7 apresenta um valor de grau de dissociação (0,33), que é ligeiramente próximo do obtido experimentalmente (0,29). Para o brometo, foi medido um

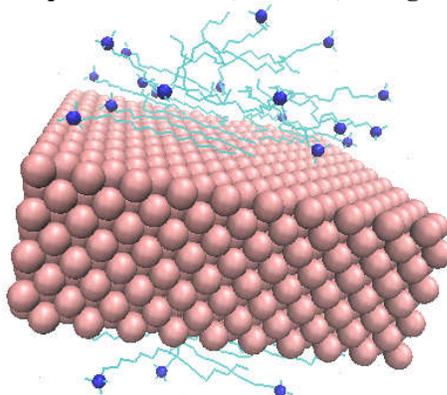
grau de dissociação de 0,25 [117]. A comparação dos resultados para os três modelos de brometo, evidencia que o comportamento de modelo **CTA_N** é incompatível com o valor medido, pois apresenta apenas o valor de 0,08; enquanto que a medida com o modelo **CTA_H** é idêntica ao obtido para o cloreto (0,33 e 0,33). Por fim, o valor de grau de dissociação de 0,24 para o brometo **CTA_R** é satisfatório em relação ao medido em experimento (0,25) em micelas de CTAB em condições experimentais.

A comparação dos dados de simulação com os que foram obtidos experimentalmente demonstrou a grande influencia da escolha dos parâmetros do brometo nos agregados micelares. Além disso, entre os modelos de íons testados, foi possível averiguar qual deles se comporta melhor como contraíon de um grupo amino catiônico no campo de força gromos54a7. Deste modo, fica claro que nos modelo de micelas no campo de força gromos54a7 usando o modelo brometo **CTA_R**, reproduzem as propriedades para agregados micelares e, por isso, foram empregados na simulação de adsorção de CTAB na superfície de Au, como segue.

5.3.1 Adsorção de uma Bicamada de 9 Monômeros

A simulação de 50 ns da estrutura inicial de bicamada com 9 monômeros (figura 5.7) foi completada e verificada a trajetória. Pode-se observar que a estrutura inicial transita para uma estrutura de agregados, em que os surfactantes estão com suas caldas interagindo fortemente com a superfície. Comportamento semelhante de adsorção de surfactante já foi detectado experimentalmente por Lee et al. [93] nas facetas do AuNR, o que denota uma intensa atração CTAB-superfície de Au como verificado por Hore et al. [83].

Figura 5.7 - Padrão de adsorção de uma bicamada com 9 monômeros sobre a superfície Au(100). Em magenta, a superfície de ouro, em azul, o fragmento de CTA⁺.

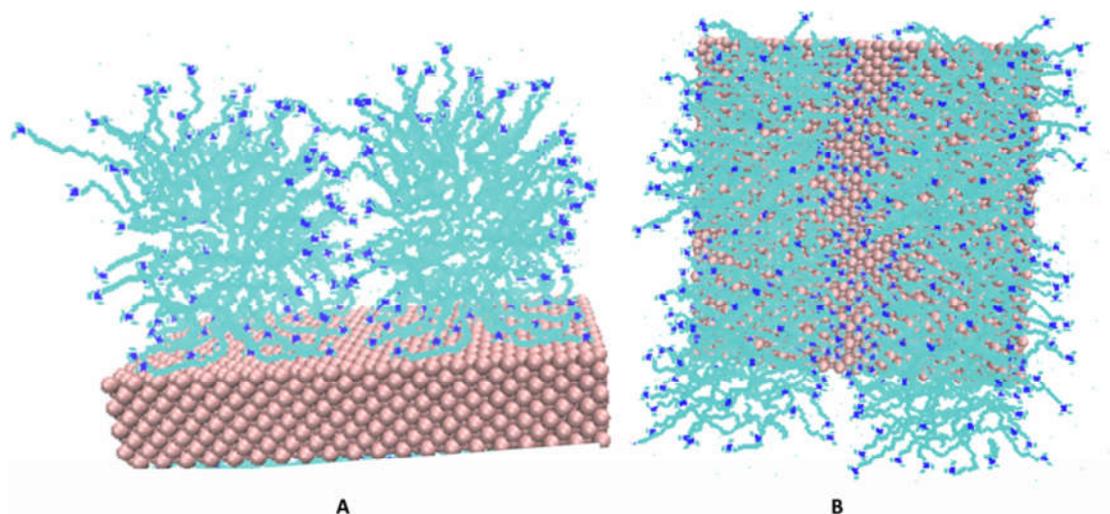


Fonte: Elaborada pelo autor

5.3.2 Adsorção de uma Bicamada de 45 Monômeros

A simulação de 50 ns da estrutura com uma bicamada de 45 monômeros voltados para a superfície de Au (100) foi avaliada, tendo um quadro representativo na figura 5.8. Foi detectado que o padrão de adsorção apresenta estruturas de micelas cilíndricas adjacentes. Este padrão, já apareceu no trabalho de Marialore et al. [96], mas pela primeira vez, com a interação das cadeia hidrofóbicas do CTAB com a superfície de Au, como detectado por Lee et al. [93], e deste modo, poderia ser reconhecido com uma estrutura de “bicamada colapsada” identificada no referido trabalho.

Figura 5.8 - Padrão de adsorção de uma bicamada com 45 monômeros sobre a superfície Au(100). Em A, vista lateral e em B, vista superior. Em magenta, a superfície de ouro, em azul, fragmento de CTA⁺.



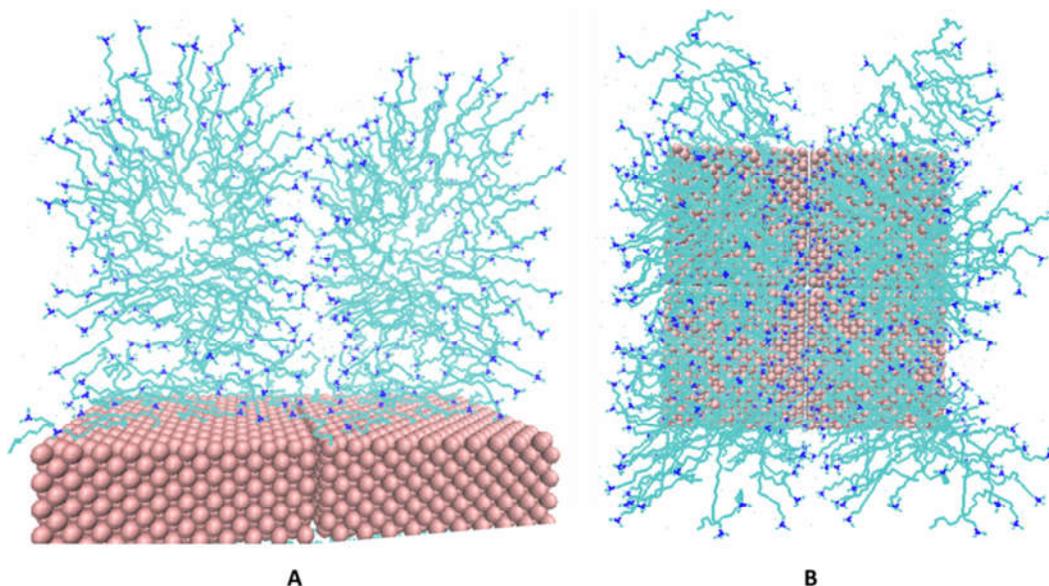
Fonte: Elaborada pelo autor

5.3.3 Adsorção de uma Bicamada de 60 Monômeros

Na simulação com adsorção de uma bicamada de 60 surfactantes, sabe-se se este número de surfactantes adsorvidos na faceta está acima da compactação de CTAB, que aparece em uma estrutura de bicamada compacta, conforme o cálculo de Hore et al. [83]. Verifica-se que a estrutura formada apresenta as cadeias apolares do fragmento CTA⁺ interagindo na superfície de Au, formando um “tapete” sobre o qual aparecem estruturas de micelares ligeiramente cilíndricas e adjacentes (figura 5.9). Assim, ou a atração da cadeia apolar do fragmento CTA⁺ com a superfície de Au é excessiva, a ponto de impedir que seja formada

uma estrutura de bicamada ou a bicamada verificada em experimento deve aparecer apenas em outras facetas.

Figura 5.9 - Padrão de adsorção de uma bicamada com 60 monômeros sobre a superfície Au(100). Visão lateral (A), visão frontal (B). Em magenta, a superfície de ouro, em azul, fragmento de CTA⁺.



Fonte: Elaborada pelo autor

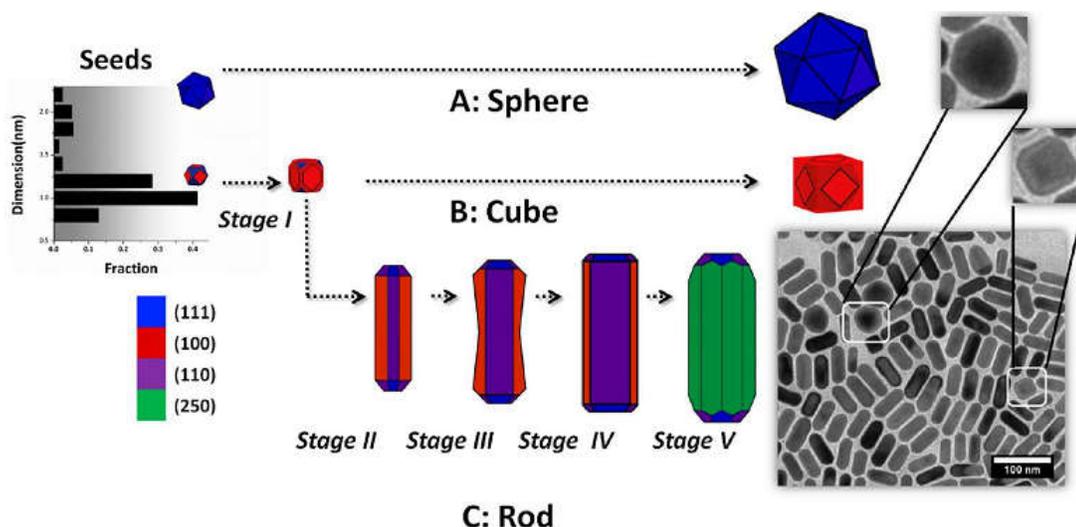
Diante dos dados de levantamento bibliográfico e do resultado de simulação na faceta (100), pode-se avaliar a viabilidade dos modelos propostos na literatura, apontando suas falhas e propondo um novo modelo de interpretação mais coerente com os dados experimentais. Mas, sem deixar de salientar a necessidade de completar as simulações nas facetas (111), (110) e (250).

Com relação ao mecanismo de *soft template*, sabe-se que no protocolo de síntese padrão, usa-se uma concentração de CTAB de 0,1 M, enquanto que a segunda concentração micelar crítica do CTAB em solução aquosa é de 0,27 M [84]. Portanto, não há micelas cilíndricas na solução crescimento na condição de síntese padrão. Logo, na solução crescimento, a estruturas dos agregados existem na forma de micelas elipsoidais [115]. Walsh et al. [62] mostraram que no procedimento de síntese padrão, na presença de prata, a quebra de simetria só ocorre em sementes a partir de 4-6 nm e apenas com sementes de estrutura tipo cristalina simples. Como na concentração de CTAB usada na síntese padrão é de 0,1 M, as micelas de CTAB apresentam formas elipsoidais com número de agregação de 163 e é estimado, que a medida do tamanho dos semieixos sendo $a = 3,78$ nm e $b = c = 2,4$ nm [115].

Então o tamanho da micela em solução, na condição de síntese padrão, é praticamente o mesmo do tamanho das sementes e, portanto não poderia funcionar como molde, e por isso o mecanismo de *soft template* é inviável.

Já o mecanismo de crescimento *zipping*, supõe que a bicamada perfeita detectada no AuNR já formado [88,90,93], tipo cristal simples, existe durante todo o processo de crescimento, sem que isso tenha suporte experimental, já que todos os trabalhos que detectam uma bicamada são realizados em AuNR já formados. A suposição da existência de uma bicamada compacta durante todo o processo de crescimento é contraditório, uma vez que segundo Park et al. [98], no *Stage III* (figura 5.10) há também crescimento das facetas laterais, embora, menos intenso que nas facetas terminais. Mas isso não poderia ocorrer, quando existe uma bicamada compacta, nestas facetas, pois seria um evento desfavorável, que a espécie carregada $[\text{AuBr}_2]^-$ se deslocasse da proximidade da carga positiva do grupo polar do CTAB para ultrapassar a estrutura hidrofóbica da bicamada e posteriormente alcançar a faceta de Au e ser reduzido a Au metálico.

Figura 5.10 - Evolução das facetas cristalográficas do AuNR, durante o crescimento.



Fonte: *Chem. Mater.*, 25, 555-563, 2013.

No estudo realizado por Jackson et al.[118], usando EDS, determinou-se um mapa com a localização de átomos de prata dentro e na superfície de uma série de AuNRs. Foi observado que a deposição de prata não mostra preferência por facetas específicas ou eixos. Este resultado contrasta com a seletividade da deposição de prata requerida para o funcionamento do mecanismo *zipping*.

Marialore et al. [96] propuseram um modelo de interação de surfactantes CTAB na superfície de AuNRs pentageminados através de cálculos de Dinâmica Molecular. Nesse trabalho, verificaram a que os surfactantes de CTAB se dispõem na forma de micelas cilíndricas adjacentes sobre as facetas deste tipo de AuNR. Cabe ressaltar que esse sistema pentageminado é observado durante seu crescimento. Dessa forma, deve-se chamar atenção para a falta de informações na literatura que caracteriza o padrão de adsorção do CTAB neste tipo de AuNR. Contudo essa disposição em micelas na superfície de AuNR não é observada em AuNR já crescidos e isolados, em que apontam para a formação de uma bicamada perfeita, salientando que esses AuNR não apresentam facetas laterais do tipo (250) [86,87,93,95].

Observando a evolução das facetas cristalográficas durante o crescimento do AuNR, na presença de Ag (figura 5.10), observa-se que a bicamada detectada na superfície do AuNR deve ocorrer em (250), uma vez que a medida experimental sempre é realizada em um AuNR já formado, sendo que a faceta (250) não está presente durante os estágios iniciais de crescimento. Assim, a presença de estruturas micelares nas facetas (111), (110) e (100), com a presença de canais entre essas micelas, estaria de acordo com a existência de deposição de Au nas facetas laterais durante os primeiros estágios de crescimento. Além disso, foi verificado, também no trabalho de Marialore [96], uma maior compactação das micelas de CTAB nas facetas laterais em relação as micelas presentes nas facetas terminais. De fato, as estruturas com canais intramicelares seriam menores nas laterais e, conseqüentemente, menores taxas de fluxo da espécie $[AuBr_2]^-$ para a superfície da nanopartícula durante o *Stage II* (figura 5.10).

No *Stage V*, quando ocorre a formação das facetas (250), a estrutura de adsorção micelar passaria de estruturas micelares com canais para uma bicamada, que é detectada nos AuNR já formados.

A viabilidade de diferentes padrões de adsorção entre facetas de baixo e alto índice podem ser esperado segundo resultados relatados na literatura. Um estudos relacionados à diferença de energia na interação de CTAB nas facetas de baixo índice ((111), (110) e (100)) e na faceta (250) realizados por Almora-Barrios et al.[119], usando cálculos de DFT, verificou que a energia de interação para a superfície de faceta (250) é expressivamente maior em comparação com as superfícies de facetas de baixo índice.

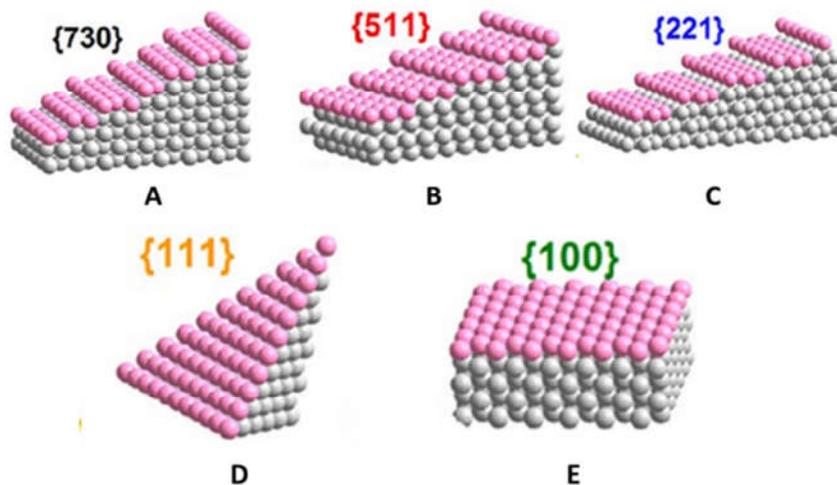
Ye et al.[120] obtiveram AuNR usando CTAC e Oleato de sódio na solução crescimento, cujo estudo cristalográfico mostrou que os AuNRs formados possuem facetas laterais (310). Hore et al. [83] investigaram a estrutura de CTAC e oleato de sódio adsorvida sobre a superfície destes AuNR e observaram dados que mostram a presença de uma estrutura

em bicamada sobre a faceta (310), com características similares a bicamada que é formada por CTAB sobre a faceta (250).

Recentemente Zhang et al.[121] obtiveram o controle sobre a obtenção de facetas com baixo e alto índice através de sobrecrescimento de AuNR, tipo cristalino simples, controlando a variação de íons Cu^+ e de CTAB presentes na solução de sobrecrescimento. O estudo de densidade de empacotamento de CTAB nas diferentes facetas (figura 5.11) mostrou que a densidade de empacotamento de CTAB nas facetas de alto índice é significativamente maior que nas facetas de baixo índice.

Para comprovação da hipótese de diferença de comportamento de adsorção entre as facetas de baixo índice ((111), (110) e (100)) e de alto índice como (250), são necessários dados de simulação de adsorção de CTAB também sobre a na faceta (250) para verificar se há de fato uma bicamada como observado experimentalmente. Com isso, verificar a confiabilidade dos parâmetros empregados, e depois devem ser realizados cálculos análogos para as facetas de baixo índice ((111), (110) e (100)) e com isto verificar se ocorre uma mudança de padrão de adsorção na evolução dos AuNR para facetas de alto índice. Em outras palavras, é necessário verificar se a parametrização das superfícies de Au, usada no presente trabalho, é capaz de gerar uma bicamada sobre (250) durante a simulação, ou do contrário, se for constatado uma forte e excessiva interação entre a calda apolar do CTA^+ e a faceta (250) (como observado em (100)), será preciso alterações nos parâmetros da superfície na direção de incluir os efeitos de polarização, como relatado recentemente por Li et al. [122].

Figura 5.11 - Modelos de facetas de alto (A,B,C) e baixo (D,E) índices.



Fonte: Adaptado de Zhang, Q. et al., *ACS Nano*, 16, 230-240, 2016.

A presente proposta de mecanismo é coerente com os dados experimentais e tem potencial de reinterpretar dados de variantes da síntese padrão, na presença de prata, deslocando a explicação do efeito de aditivos na solução crescimento como vem sendo proposto nos modelos *soft template* ou *zipping*, e salientando o modo como os aditivos afetam as micelas adsorvidas nas facetas durante o processo de crescimento. De fato, este um campo que requer ainda muitos estudos com verificações experimentais e com modelos de simulação que levem a um acúmulo de evidências para uma proposta de mecanismo de crescimento de AuNR mais robusto e consistente.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os parâmetros do íon brometo selecionados foram capazes de reproduzir as propriedades estruturais observadas experimentalmente nas micelas de CTAB. A comparação dos dados de simulação com os resultados experimentais do comportamento das micelas de CTAB permitirá completar a lacuna existente na literatura sobre parâmetros para modelos de micelas brometo para grupos amino catiônicos que sejam compatíveis com o campo de força GROMOS54a7.

Os cálculos de Dinâmica Molecular, da simulação da adsorção de CTAB na superfície de ouro (100), foram realizados em três diferentes graus de compactação, mostrando que o CTAB adsorve na forma de micelas cilíndricas adjacentes e não forma bicamada nos sistemas mais concentrados, como verificado experimentalmente para a faceta (250).

Deste modo, é preciso completar as simulações para as outras facetas e verificar se os dados experimentais, mais abundantes com AuNR com facetas laterais do tipo (250), são reproduzidos com os parâmetros adotados. Ao mesmo tempo, o estudo dos mecanismos relatados na literatura, inspirou a proposta de um novo modelo, que é coerente com os dados experimentais e pode abarcar novas interpretações para procedimentos variantes da síntese. Mas requer ainda muitos esforços para comprovar sua validade.

Com esses resultados, esperamos contribuir para o avanço na elucidação do mecanismo de crescimento de AuNR, como análises no nível molecular e validação das mesmas através da comparação com medidas experimentais e hipóteses existentes sobre o papel dos surfactantes no crescimento anisotrópico dos AuNR.

REFERÊNCIAS

- 1- POLLARD, A. P.; *Archaeological Chemistry*, Royal Society of Chemistry, 1996; capítulo 5.
- 2- FARADAY, M.; *Philos. Trans.*, 147, 145-181, 1857.
- 3- TURKEVITCH, J.; *Discussions of the Faraday Society*, 11, 47-55, 1951.
- 4- FRENS, G. et al.; *Nature: Phys. Sci.*, 241, 20-22, 1973.
- 5- PELLEGRINO, T.; *Small*, 1, 48-63, 2005.
- 6- MURPHY, C. J. et al.; *Chem. Mater*, 16, 3633-3640, 2004.
- 7- MARTIN, C. R. et al.; *J. Phys. Chem. B*, 102, 9985-9990, 1998.
- 8- JANA, N. R. et al.; *J. Phys. Chem. B*, 105, 4065-4067, 2001.
- 9- YU, Y. et al.; *J. Phys. Chem. B*, 101, 6661-6664, 1997.
- 10- KIM, F. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 14316-14317, 2002.
- 11- MURPHY, C. J. et al.; *Chem. Mater.*, 16, 3633-3640, 2004.
- 12- NIKOOBAKHT, B. et al.; *Chem. Mater.*, 15, 1957-1962, 2003.
- 13- SHAO, Y. et al.; *Chem. Commun.*, 52, 1104-1105, 2004.
- 14- MURPHY, C. J. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 8648-8649, 2004.
- 15- PRODAN, E. et al.; *Science*, 302, 419-422, 2003.
- 16- NEHL, C. L. et al.; *Nano Lett.*, 6, 683-688, 2006.
- 17- EL-SAYED, M. A. et al.; *Chem. Rev.*, 105, 1025-1102, 2005.
- 18- BOLHUIS, P. et al.; *J. Chem. Phys.*, 106, 666-687, 1997.
- 19- JANA, N. R. et al.; *J. Adv. Mater.*, 13, 1389-1393, 2001.
- 20- HUANG, X. et al.; *Acc. Chem. Res.*, 41, 1578-1586, 2008.
- 21- MURPHY, C. J. et al.; *Chem. Soc. Rev.*, 41, 2740-2779, 2012.
- 22- EL-SAYED, M. A. et al.; *Chem. Soc. Rev.*, 35, 209-217, 2006.
- 23- HULTEEN, J.C.; *J. Mater. Chem.*, 7, 1075-1087, 1997.
- 24- MURPHY, C. J. et al.; *J. Phys. Chem. B.*, 109, 13857-13870, 2005.
- 25- JANA, N. R. et al.; *Small*, 1, 875-882, 2005.
- 26- KAH, J. C. Y. et al.; *Langmuir*, 28, 8834-8844, 2012.
- 27- HUANG, X. H. et al.; *Adv. Mater.*, 21, 4880-4910, 2009.
- 28- KELLY, K. L. et al.; *J. Phys. Chem. B*, 107, 668-677, 2003.
- 29- TIAN, N. et al.; *Science*, 316, 732-735, 2007.
- 30- SOMORJAI, G. A. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 16589-16605, 2009.

- 31- GILJOHANN, D. A. et al.; *Chem., Int. Ed.*, 49, 3280-3294, 2010.
- 32- PEREZ-JUSTE, J. et al.; *Coord. Chem. Rev.*, 249, 1870-1901, 2005.
- 33- SAU, T. K.; *Adv. Mater.*, 22, 1805-1825, 2010.
- 34- MURPHY, C. J. et al.; *Chem. Mater.*, 16, 3633-3640, 2004.
- 35- CHU, Y. Z.; *Appl. Phys. Lett.*, 93, 181-208, 2008.
- 36- Huanjun, C. et al.; *Chem. Soc. Rev.*, 42, 2679-2724, 2013.
- 37- O'NEAL, D. P. et al.; *Cancer Lett.*, 209, 171-176, 2004.
- 38- MURRAY, C. B. et al.; *ACS Nano*, 6, 2804-2817, 2012.
- 39- AUGUIE, et al.; *Phys. Rev. Lett.*, 101, 143902, 2008.
- 40- MIRKIN, C. A. et al.; *Science*, 277, 1078-1081, 1997.
- 41- SHAO, L. et al.; *Langmuir*, 28, 8979-8984, 2012.
- 42- PUDDEPHATT, R. J.; *The Chemistry of Gold*, Elsevier, New York, 1978.
- 43- MURPHY, C. J. et al.; *Adv. Mater.*, 13, 1389-1393, 2001.
- 44- MURPHY, C. J. et al.; *Chem. Mater.*, 25, 1250-1261, 2013.
- 45- WEI, Q. et al.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 5708-5714, 2008.
- 46- MURPHY, C. J. et al.; *Adv. Mater.*, 15, 414-416, 2003.
- 47- BHATTACHARYA, S. et al.; *Nanoscale*, 3, 2924-2930, 2011.
- 48- ZHOU, G. et al.; *J. Cryst. Growth*, 289, 255-259, 2006.
- 49- SARKAR, P. et al.; *Nanoscale Res. Lett.*, 5, 1611-1618, 2010.
- 50- KORGEL, B. A. et al.; *Langmuir*, 24, 644-649, 2008.
- 51- GARG, N. et al.; *Langmuir*, 26, 10271-10276, 2010.
- 52- PARK, H. J. et al.; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 24, 1323-1326, 2006.
- 53- GUYOT-SIONNEST, P. et al.; *J. Phys. Chem. B*, 109, 22192-22200, 2005.
- 54- ORENDORFF, C. J. et al.; *J. Phys. Chem. B*, 110, 3990-3994, 2006.
- 55- GOLE, A. et al.; *J. Chem. Mater.*, 16, 3633-3640, 2004.
- 56- LANGILLE, M. R. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 14542-14554, 2012.
- 57- WANG, Z. L. et al.; *J. Phys. Chem. B*, 104, 1153-1175, 2000.
- 58- JOHNSON, C. J. et al.; *Journal of Materials Chemistry*, 12, 1765-1770, 2002.
- 59- KATZ-BOON, H. et al.; *J. Nano Lett.*, 11, 273-278, 2011.
- 60- GUYOT-SIONNEST, P. et al.; *J. Phys. Chem. B*, 109, 22192-22200, 2005.
- 61- BARNARD, A. S. et al.; *Rep. Prog. Phys.*, 73, 86502-86515, 2010.
- 62- WALSH, W. et al.; *ACS Nano*, 9, 715-724, 2015.
- 63- MAGNUSSEN, O. M. et al.; *Chem. Rev.*, 102, 679-726, 2002.
- 64- HUBERT, F. et al.; *Langmuir*, 26, 6887-6891, 2010.

- 65- DU CHENE, F. et al.; *Chem. Mater.*, 25, 1392-1399, 2013.
- 66- MIRKIN, C. A. et al.; *Nano Lett.*, 11, 3394-3401, 2011.
- 67- MIRKIN, C. A. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 14542-14554, 2012.
- 68- EGUCHI, M. et al.; *Langmuir*, 28, 9021-9026, 2012.
- 69- EGUCHI, M. et al.; *Langmuir*, 28, 9021-9026, 2012.
- 70- BROWN, L. and HOLME, T. *Chemistry for Engineering Students*; Brooks/Cole: Belmont, 2011.
- 71- HERRERO, E. et al.; *Chem. Rev.*, 101, 1897-1930, 2001.
- 72- ZAKIN, J. L. et al.; *Rev. Chem. Eng.*, 14, 253-320, 1998.
- 73- ISRAELACHVILI, J.; *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, San Diego, CA. 1992.
- 74- ROSEN, M. J.; *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd ed., Wiley, New York, 1989.
- 75- REISS-HUSSON, F. et al.; *J. Phys. Chem.*, 68, 3504-3511, 1964.
- 76- DUCKER, W. A. et al.; *Langmuir*, 15, 160-168, 1999.
- 77- LEE, E. M. et al.; *Langmuir*, 6, 1031-1034, 1990.
- 78- SPERANZA, F. et al.; *Soft Matter*, 9, 7028, 2013.
- 79- MURPHY, C. J. et al.; *Langmuir*, 17, 6782-6786, 2001.
- 80- GOYAL, K. et al.; *Physica B*, 174, 196-199, 1991.
- 81- KOEPPL, S. et al.; *Journal of Nanomaterials*, 4, 2011-2024, 2011.
- 82- ROSTRO-KOHANLOO, B. C.; *Nanotechnology*, 20, 434-445, 2009.
- 83- HORE, M. J. A. et al.; *Nano Lett.*, 15, 5730-5738, 2015.
- 84- JANA, N. R. et al.; *Small*, 1, 875-882, 2005.
- 85- EL-SAYED, M. A. et al.; *Langmuir*, 17, 6368-6374, 2001.
- 86- GOMEZ-GRANA, S. et al.; *Langmuir*, 28, 1453-1459, 2012.
- 87- GRIFFIN, L. R. et al.; *J. Phys. Chem. B*, 119, 6457-6461, 2015.
- 88- PEREZ-JUSTE, J.; *Chem. Soc. Rev.*, 37, 1783-1791, 2008.
- 89- GAO, J. X. et al.; *Langmuir*, 19, 9065-9070, 2003.
- 90- YE, H. et al.; *ACS Nano*, 6, 2804-2817, 2012,.
- 91- SILVA, M. G. A. et al.; *RSC Adv.*, 3, 18292-18295, 2013.
- 92- PRATIBHA, L. G. et al.; *Nano Letters*, 2, 771-774, 2002.
- 93- LEE, S. et al.; *Langmuir*, 27, 14748-14756, 2011.
- 94- HUANG, J. et al.; *ACS nano*, 7, 589-597, 2013.
- 95- MATTHEWS, J. R. et al.; *Langmuir*, 31, 9893-9900, 2015.
- 96- MEENA, S. K. et al.; *Langmuir*, 29, 14954-14961, 2013.

- 97- PEREZ-JUSTE, J. et al.; *Coord. Chem. Rev.*, 249, 1870-1901, 2005.
- 98 - PARK, K. et al.; *Chem. Mater.*, 25, 555-563, 2013.
- 99- PARK, K. et al.; *Chem. Mater.*, 25, 4772-4780, 2013.
- 100- PARK, K. et al.; *Nano Lett.*, 10, 1433-1439, 2010.
- 101- BURKERT, N. L. Allinger Molecular Mechanics, Molecular Mechanics, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington, D.C., 1982, 64-72.
- 102- D. FRENKEL, B. SMIT, Understanding Molecular Simulations: from Algorithms to Applications, Academic Press, London, 2nd ed., 2002.
- 103- SPOEL, V. D. et al.; *J. Comput. Chem.*, 26, 1701-1718, 2005.
- 104- WINGER, M. S. et al.; *European biophysics journal: EBJ*, 40, 843-856, 2011.
- 105- LARSON, R. G. et al.; *J. Phys. Chem. B*, 113, 13697-13710, 2009.
- 106- HESSE, H. et al.; *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 136, 501-517, 2012.
- 107- NETZ, R. R. et al.; *J. Chem. Phys.*, 138, 505-515, 2013.
- 108- REISER, S. et al.; *J. Chem. Phys.*, 140, 504-516, 2014.
- 109- IMAE, T. et al.; *Colloid Polym. Sci.*, 265, 1090-1098, 1987.
- 110- JOHNSON, S. J. Jr. et al.; *J. Phys. Chem.*, 96, 5611-5614, 1992.
- 111- HEINZ, H. et al.; *J. Phys. Chem. C*, 112, 17281-17290, 2008.
- 112- FENG, J. et al.; *Soft Matter*, 7, 2113-2120, 2011.
- 113- HEINZ, H. et al.; *J. R. Soc. Interface*, 8, 220-232, 2011.
- 114- BERGSTRÖM, L. M. et al.; *Soft Matter*, 10, 9362-9372, 2014.
- 115- ASWAL, V. K. et al.; *Chemical Physics Letters* 368, 59-65, 2003.
- 116- EKWALL, P. et al.; *J. Colloid Interface Sci.*, 35, 4, 519-528, 1971.
- 117- CUCCOVIA, I. M. et al.; *Langmuir*, 13, 647-652, 1997.
- 118 - JACKSON, S. R. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 5261-5263, 2014.
- 119- ALMORA-BARRIOS, N.; *Nano Lett.*, 14, 871-875, 2014.
- 120- YE, X. et al.; *Nano Lett.*, 13, 2163-2171, 2013.
- 121- ZANG, Q. et al.; *ACS Nano*, 10, 2960-2974, 2016.
- 122 - LI, X. et al.; *J. Phys. Chem. C*, 119, 19430-19437, 2015.