

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS DE OURO

MARONY GARCIA GUTIERRES¹; JACQUELINE FERREIRA²

¹Universidade Federal de Pelotas - UFPel – maronygutierrez@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas - UFPel – jacqueline.research@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Controlar o formato de nanoestruturas metálicas tem sido um assunto de intensa investigação nos últimos anos, pois fornece um meio eficaz para se controlar as propriedades ópticas destes materiais. (ZHANG, 2007). Nanopartículas (NPs) de metais como ouro e prata são particularmente interessantes por suportarem o efeito de ressonância de plasmons de superfície (SPR), que pode ser moldado durante o processo de síntese, uma vez que depende do tamanho e formato destas NPs. O SPR fundamenta-se nas oscilações dos elétrons da superfície do metal que é excitado pela radiação eletromagnética na interface metal/dielétrico, isto ocorre quando as constantes dielétricas possuem sinais opostos (STEWART, 2008).

Nanopartículas esféricas são facilmente sintetizadas e possuem boa aplicabilidade como biossensores. Neste tipo de nanoestrutura, a interação elétron e campo elétrico da radiação incidente ocorrem nos polos. Esta interação consiste no efeito de ressonância de plasmons de superfície e resulta em uma banda de absorção na região visível, podendo ser monitorada para estudar a interação de biomoléculas, como por exemplo, a interação antígeno-anticorpo, através do seu deslocamento (FREDERIX, 2003).

Neste trabalho, fizemos a caracterização das propriedades plasmônicas de NP de ouro, sintetizadas de acordo com o método de Enustun e Turkevich. (BAUER, 2003 e FRENZ, 1973) Visando a aplicação em biossensores, testamos a eficácia das NPs sintetizadas na detecção de mudanças do índice de refração (IR) próximas à superfície do metal para posterior aplicação em biossensores.

2. METODOLOGIA

As NPs foram preparadas baseadas no método de Enustun e Turkevich (BAUER, 2003). O tempo de síntese foi controlado em 40 minutos sob aquecimento a 120 °C em refluxo. As nanopartículas sintetizadas foram posteriormente centrifugadas durante 30 min, com rotação de 12.000 rpm, utilizando-se uma centrífuga (Eppendorf MiniSpin) e então depositadas na forma de filmes finos em um substrato de vidro (1 x 3) cm², através do método de monocamadas automontadas, onde utilizou-se como adesivo entre as camadas o 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) (Aldrich).

A caracterização espectroscópica das NPs foi realizada através de um espectrofotômetro UV-Vis SHIMADZU modelo UV mini-1240. Posteriormente, testou-se a sensibilidade das NPs frente mudanças no índice de refração, utilizando soluções de glicose em diferentes concentrações, (0,05 mol.L⁻¹, 0,25 mol.L⁻¹, 0,50 mol.L⁻¹, 0,75 mol.L⁻¹ e 1 mol.L⁻¹). O índice de refração destas soluções foram determinados através de um refratômetro ATAGO modelo Pocket PAL-RAI.

A morfologia dos filmes de NPs foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os filmes de nanopartículas foram cobertos com uma fina camada de carbono, possibilitando assim a obtenção de melhores

imagens. As análises foram realizadas em um microscópio MEV JSM 6060, utilizando-se um feixe de elétrons de 25 kV.

Os filmes de NPs foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica de bloqueio em um intervalo de potencial de $-0,2$ a $+0,5$ V a uma velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A solução eletrolítica utilizada foi constituída de $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ferricianeto de potássio em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em meio aquoso. Para esta caracterização foi utilizado um potenciostato 100N PGSTAT AUTOLAB 100.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A banda de absorção observada no espectro das NPs obtidas (Figura 1a), sugere que a solução coloidal resultante é homogênea, com uma pequena dispersão nos diâmetros das nanopartículas. A solução mais monodispersa faz com que grande parte das nanopartículas excitem o plasmão de superfície com uma mesma energia, resultando no estreitamento da banda de absorção. Observa-se ainda, que as nanopartículas apresentam propriedades plasmônicas na região visível do espectro eletromagnético, sendo portanto interessantes para a aplicação em biossensores, podendo ser utilizado luz branca como fonte incidente.

Embora sistemas coloidais apresentem boa sensibilidade (NATHI; CHILKO 2004), existem algumas desvantagens em se utilizar um meio coloidal como biossensor, como a dificuldade de manuseio e grande restrição quanto à fabricação de um dispositivo onde o transdutor esteja na fase líquida. Sendo assim fez-se a deposição da solução centrifugada de NpAu em substrato sólido (lâminas de vidro), utilizando-se o método de camadas automontadas. Os filmes de NPs obtidos foram caracterizados através de espectroscopia de absorção UV-Vis (Figura 1b), sendo coletados espectros para as camadas de NPs constituintes do filme depositado por monocamadas automontadas. De acordo com os espectros obtidos, pôde-se observar que somente a partir da sexta camada, a banda plasmônica típica de NpAu começa a ficar mais evidente, apresentando largura a meia altura do máximo de absorção (RAKOKUS, 2009) de ca. 160 nm e 127 nm para a décima e vigésima camada, respectivamente. Essa observação sugere que as nanopartículas estão de fato sendo depositadas em filmes finos em camadas, pois à medida que se aumenta o número de camadas aumenta-se a intensidade de absorção plasmônica e diminui-se a largura a meia altura de máxima absorção.

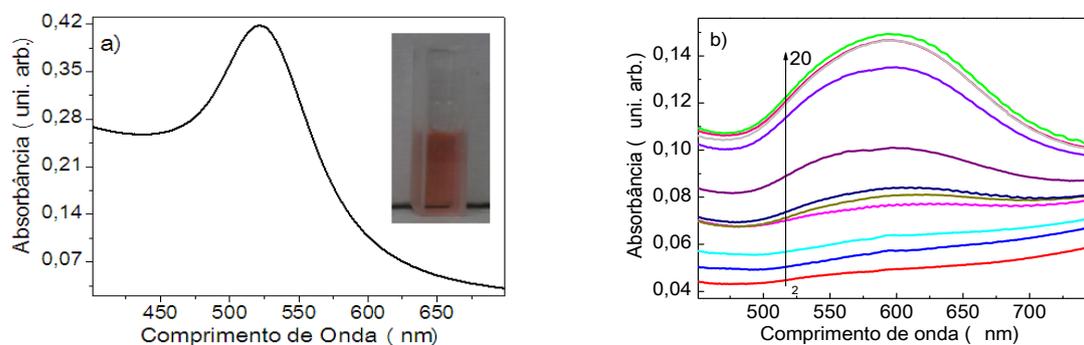


Figura 1: a) Espectro de absorção UV-Vis para amostra coloidal de NpAu. b) Espectros de absorção UV-Vis dos filmes de NpAu. De baixo para cima: 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 16, 17, 18, 20 camadas de NpAu depositadas em filmes, através de monocamadas automontadas.

Como o interesse nestas nanopartículas está voltado para sua aplicação como biossensores, é fundamental que estas possam ser depositadas de maneira organizada, sobre o substrato desejado, na forma de filme. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para obter imagens dos filmes obtidos com 10 e 20 camadas de deposição (Figura 2). De acordo com as imagens obtidas, os filmes depositados são bastante densos, homogêneos e formados por nanopartículas esféricas, como havia sugerido pelo espectros UV-Vis (Figura 1). Adicionalmente, é possível visualizar a formação de aglomerados. Este comportamento havia sido evidenciado pelo deslocamento batocrômico da banda plasmônica dos filmes de nanopartículas (Figura 1b).

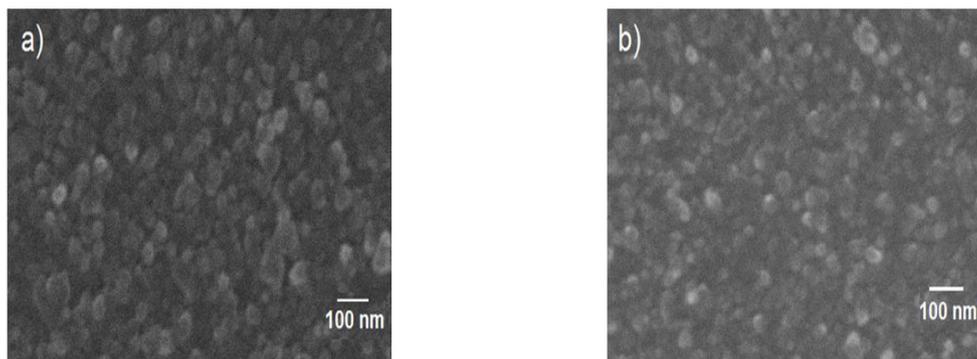


Figura 2: Imagens obtidas por MEV dos filmes de NpAu com (a) 10 camadas e (b) 20 camadas de deposição.

Através de análise eletroquímica, utilizando da voltametria cíclica de bloqueio (Figura 3), foi observada uma diminuição da corrente anódica e catódica com o aumento do número de camadas. Este resultado sugere a formação de uma densa camada de nanopartículas, corroborando com as imagens obtidas por MEV (Figura 2). Sendo que para um filme de 20 camadas a corrente é praticamente zero. Este resultado é interessante porque embora as nanopartículas de ouro sejam condutoras, o MPTMS funciona como um espaçador entre as camadas e a inserção de novas camadas, aumenta a resistência em série do substrato até impedir o fluxo de elétrons até o eletrodo coletor.

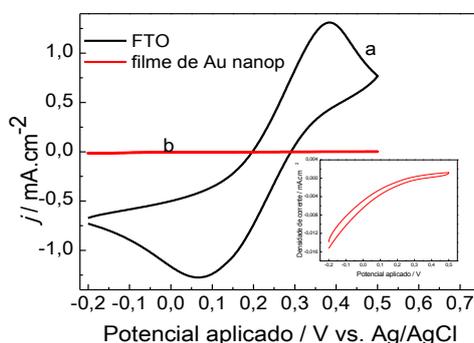


Figura 3: Voltametria cíclica em 1 mM de ferricianeto de potássio e 0,1 M de KCl utilizando como eletrodo de trabalho (a) um substrato de FTO e (b) FTO coberto com 20 camadas de NpAu, utilizando MPTMS como ligante.

O estudo da sensibilidade do substrato plasmônico obtido foi realizado através do monitoramento do deslocamento da banda plasmônica para maiores comprimentos de onda à medida que os índices de refração das soluções de

glicose aumentam (Figura 2a). De acordo com os resultados, obteve-se uma dependência, cujo coeficiente angular foi de 220 nm/RIU (unidade de índice de refração) (Figura 2b). Esta sensibilidade é comparável com resultados encontrados na literatura (SUN, 2002).

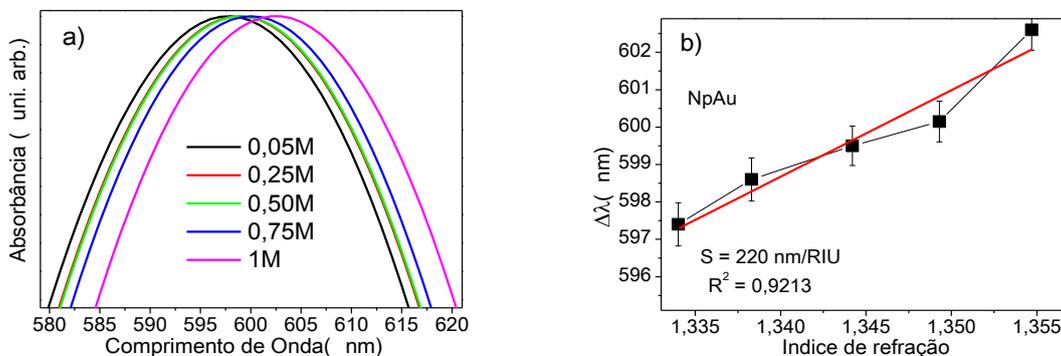


Figura 2: a) Medidas da sensibilidade de NpAu em filme de 20 camadas com diferentes concentrações de glicose. b) Deslocamento do máximo de absorção do filme de NpAu frente à variação de índice de refração de soluções de glicose.

4. CONCLUSÕES

Nesse trabalho fica comprovado que é possível fazer a síntese de nanopartículas através do método proposto. Fica evidente também que o meio coloidal da indícios de que seria possível aplicação em biossensores. Comprovasse com o substrato sólido que é possível sua futura aplicação em biossensores, pois não houve perda de suas propriedades plasmônicas. Diante disso os próximos passos será a aplicação em biossensor.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ZHANG, J. H.; LIU H. Y.; WANG Z. L.; MING N. B. **Advanced Functional Materials**, v.17, p.3295, 2007.
- STEWART, M. E.; ANDERTON, C. R.; THOMPSON, L. B.; MARIA, J.; GRAY, S. K.; ROGERS, J.A.e NUZZO R. G. ; **Chemical Reviews**, v. 108, p.494-521, 2008.
- FREDERIX,F.; FRIEDT, J.M.; CHOI K.H.; LAUREYN, W.; CAMPITELLI, A.; MONDELAERS, D.; MAES, G.; BORGHS,G.,**Analytical Chemistry**, v.75, p.6894-6900, 2003.
- BAUER, G.; HASSMANN, J.; WALTER, H.; HAGLMULLER, J.; MAYER, C.; SCHALKHAMMER, T.; **Nanotechnology**,v.14, p.1289, 2003.
- NATHI N., CHILKOT A.; **Analytical Chemistry** v.76, p.5370, 2004.
- RAKOKUS, T.; HOLDER, D.; GOOMANOVSKY, M.; VASKEVICH, A. e RUBINTEIN, I., **Chemistry of Materials**, v.21, p.5875-5885, 2009.
- SUN, Y. ; XIA, Y. **Analytical Chemistry**, v.74, p.5297-5305, 2002.
- FRENZ G., **Nature (Phys. Sci)**, v.20, p.241, 1973.