

## SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES PLASMÔNICAS DE NANOPARTÍCULAS

**GUTIERRES, Marony Garcia<sup>1</sup>; FERREIRA, Jacqueline<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas, Química Industrial; <sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos. maronygarcia@yahoo.com.br

### 1 INTRODUÇÃO

Recentemente nanopartículas (NP) metálicas têm atraído muita atenção de pesquisadores por possuírem propriedades únicas, como o efeito de ressonância de plasmons de superfície (SPR), e também uma grande variabilidade de aplicações, como por exemplo, na determinação biológica seletiva em biossensores.<sup>1</sup> Dentre as possibilidades de biossensores fabricados utilizando nanopartículas metálicas, destacamos aqueles baseados em SPR, onde o meio de transdução é geralmente formado através de uma matriz ou camada de biomoléculas adsorvidas sobre a superfície metálica, que são capazes de se ligar às moléculas de analito. Estes tipos de interações biomoleculares (interações do tipo receptor-ligante) usadas em biossensores SPR, têm sido exploradas em análises do tipo antígeno-anticorpo para detecção de doenças como o câncer.<sup>2</sup>

No biossensor baseado em SPR, ondas de plasmons de superfície (OPS), que são ondas eletromagnéticas, se propagam na interface entre um metal e um dielétrico. A ressonância de plasmon de superfície ocorre quando a radiação incidente oscila em ressonância com os elétrons em movimento oscilantes do metal. As alterações na interface metal/ambiente mudam as condições de ressonância da superfície e como resultado, há mudança na frequência de interação da luz com as nanopartículas, que pode ser determinado com espectrofotometria UV-Vis.<sup>3</sup>

Neste trabalho, estudamos as propriedades plasmônicas de nanopartículas de ouro sintetizadas através da redução química do sal do metal, utilizando espectrofotometria UV-Vis.

### 2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

As nanopartículas foram preparadas baseadas no método de Enustun e Turkevich,<sup>4</sup> diluindo-se 3,5 µL de HAuCl<sub>4</sub> em 10 ml de água ultra pura (**solução 1**) e 40 µL do composto em 40 µL de metanol (**solução 2**). As soluções **1** e **2** foram misturadas e aquecidas em refluxo a 120°C. O tempo de síntese foi controlado em 10 e 40 minutos. O pH da solução 2 foi medido com um pHmetro de precisão PHTEK, modelo PHS-3B. As nanopartículas sintetizadas foram posteriormente centrifugadas (NOVATÉCNICA- NT 800) a 10.000 rpm durante 30 min e então depositadas na forma de filmes finos em um substrato de vidro (2,5 x 0,9 cm<sup>2</sup>).

A caracterização espectroscópica das nanopartículas foi realizada através de um espectrofotômetro UV-Vis SHIMADZU modelo UV mini-1240. Posteriormente, testou-se a sensibilidade das nanopartículas (NP) frente mudanças no índice de refração, utilizando soluções de glicose. O índice de refração destas soluções foram medidos em um refratômetro ATAGO modelo Pocket PAL-RAI.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Buscando-se estudar a influência do tempo de síntese nas propriedades plasmônicas das nanopartículas, controlou-se o tempo de síntese em 10 e 40

minutos (Figura 1). A amostra sintetizada em 10 min. (A) possui uma coloração lilás, enquanto que a amostra (B), cujo tempo de síntese foi de 40 min, possui uma coloração vermelha, sugerindo que ocorreram mudanças na energia de ressonância dos plasmons, uma vez que as oscilações coletivas dos elétrons na superfície das nanopartículas são responsáveis pela diferença de coloração.<sup>2</sup>

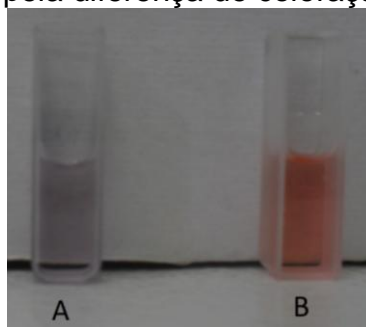


Figura 1: Fotografia das soluções coloidais de nanopartículas de ouro obtidas com A) 10 minutos e B) 40 minutos de síntese.

Na tentativa de se descobrir o formato das NP recorreu-se à literatura e de acordo com a mesma, descobriu-se que as propriedades das nanopartículas podem ser controladas pela variação da concentração e do pH do agente estabilizante.<sup>4</sup> No procedimento apresentado neste trabalho, utilizamos solução do agente estabilizante, citrato de sódio  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , com pH em torno de 7,84, sugerindo que foram sintetizadas nanopartículas esféricas com diâmetro aproximado de 15 nm.<sup>4</sup>

Na Figura 2, encontram-se os espectros UV-Vis das amostras sintetizadas. É nítida a diferença entre suas propriedades ópticas. Além da mudança na intensidade, observamos também mudanças nos valores de largura a meia altura (FWHM), sendo aproximadamente 80 nm para a amostra sintetizada em 10 min e 40 nm para a amostra obtida em 40 min. O estreitamento da banda no caso das amostras sintetizadas com um tempo maior de síntese, sugere que a solução tenha ficado mais homogênea, com uma dispersão menor nos valores dos diâmetros das nanopartículas. Esta solução mais monodispersa faz com que grande parte das nanopartículas excitem o plasmon de superfície com uma mesma energia, resultando no estreitamento da banda de absorção.

A mudança na intensidade pode estar relacionada com a concentração de nanopartículas sintetizadas no meio, devido aos diferentes tempos de síntese em banho de glicerina.

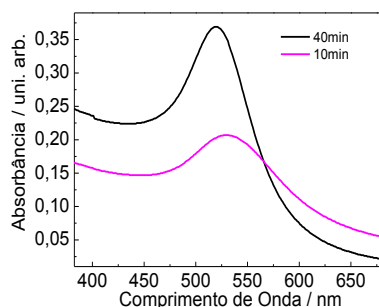


Figura 2 – Espectro de absorção UV-Vis para amostras das soluções coloidais de nanopartículas de ouro com diferentes tempos de síntese.

Verificou-se ainda, que as nanopartículas sintetizadas, apresentam propriedades plasmônicas na região do visível do espectro eletromagnético, sendo

portanto, interessantes para a aplicação em biossensores, pois podemos utilizar esta propriedade como o transdutor no desenvolvimento de biossensores.

Através de um refratômetro podemos obter valores diretos dos índices de refração à partir dos ângulos de difração da luz. Para demonstrar isto, analisou-se as soluções com diferentes concentrações de glicose através de medidas do índice de refração. Notou-se que à medida que aumenta a concentração de glicose, aumenta-se também o índice de refração, pelo fato das partículas em suspensão estarem em maior número à medida que a concentração da amostra é maior. Esse resultado, expresso na Figura 3a, indica que de fato, as análises de sensibilidade serão realizadas com soluções que apresentam diferentes índices de refração.

O teste de sensibilidade foi realizado misturando-se a solução coloidal de NPAu com as soluções de glicose (1:1, v:v). A sensibilidade foi então avaliada através de medidas de absorbância em um comprimento de onda constante em 525 nm, pois foi o comprimento de onda onde se registrou maior absorbância das nanopartículas puras (Figura 2). A Figura 3b mostra os resultados obtidos, onde a absorbância aumenta à medida que a concentração de glicose aumenta, para um mesmo volume de nanopartículas e comprimento de onda.

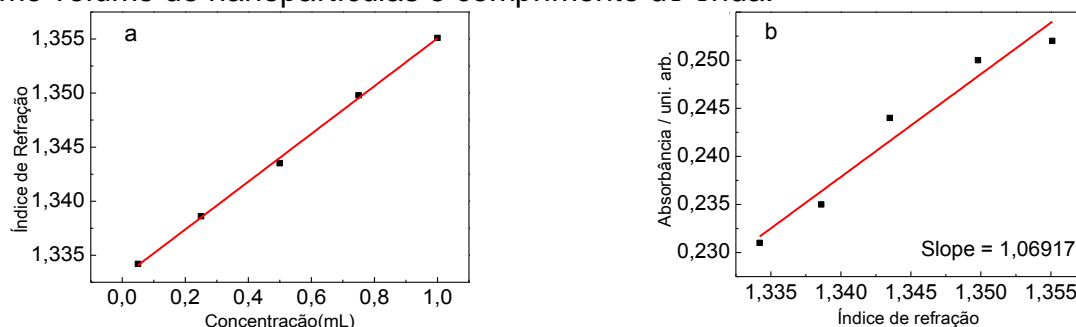


Figura 3 – (a) Gráfico das diferentes concentrações de glicose e seus respectivos índices de refração. (b) Sensibilidade das nanopartículas frente à variação no índice de refração. Slope=coeficiente angular da reta.

A sensibilidade das nanopartículas aos diferentes índices de refração, nos mostra a potencialidade que este tipo de material tem na aplicação de biossensores, já que podem ser explorados no monitoramento de interações entre moléculas com capacidade seletiva, que ocorram próximo da superfície metálica.<sup>5</sup>

Apesar da boa aplicabilidade em biossensores que se comprovou pelos dados acima, há desvantagens em se utilizar o meio coloidal, pois seria possível a contaminação do meio por um interferente, além do difícil manuseio. Pensando nisso, filmes de nanopartículas de ouro foram depositados em substrato de vidro, buscando aumentar a sensibilidade do biossensor e também possibilitar a análise de diferentes tipos de amostra, minimizando erros.<sup>6</sup>

O máximo de absorção em 550 nm (Figura 4) sugere que não ocorreram perdas das propriedades plasmônicas das NP em filme, uma vez que este comprimento de onda na região visível do espectro eletromagnético pode ser relacionado com a energia de ressonância do plasmon de superfície. Este é um resultado interessante, pois viabiliza a aplicação deste substrato em biossensores.

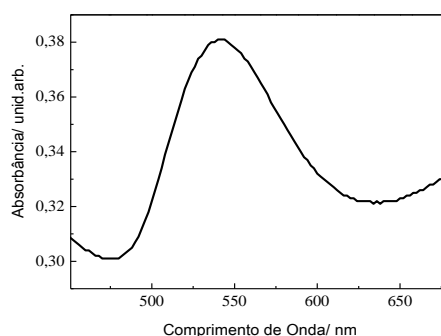


Figura 4 – Espectro de absorção UV-vis para amostras de filme de nanopartículas de ouro depositadas em substrato de vidro.

#### 4 CONCLUSÃO

Nesse trabalho fica comprovado que é possível realizar a síntese de nanopartículas através do método proposto. Através da caracterização espectrofotométrica do meio coloidal, concluímos que o maior tempo de síntese leva à formação de uma maior quantidade de nanopartículas (intensidade da banda), e estas, com menor dispersão de tamanho (FWHD), sendo mais interessante para a aplicação em biossensores. Isso contribui para a diminuição do limite de detecção, uma vez que quanto mais estreita a banda, mais fácil é a visualização de suas mudanças. Adicionalmente, foi possível depositar filmes finos destas nanopartículas em substrato de vidro, viabilizando sua aplicação como biossensor, pois não houve perdas de suas propriedades plasmônicas.

#### 5- AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos recursos do PROAP, do Projeto Casadinho (CNPq/552197/2011-4), do projeto ARD/FAPERGS (11/0497-0) e à bolsa de iniciação científica PIBIC/CNPQ.

#### 6- REFERÊNCIAS

- 1 - PETKOV, Valeri; PENG, Yong; WILLIAMS, Geoff; TOMALIA, Donald; REN Yang. Structure of gold nanoparticles suspended in water studied by x-ray diffraction and computer simulations. **Physical Review B**, Estados Unidos, v. 72, 2005.
- 2 – HOMOLA, Jiri; YEE, S., Sinclair; GAUGLITZ, Gunter. Surface Plasmon resonance sensors: review. **Sensors and actuators B**, Estados Unidos, v. 54, p. 3 - 15, 1999.
- 3 – CARVALHO, Rosângela M. De; RATH, Sussane; KUBOTA, Lauro T. SPR - Uma nova ferramenta para biossensores. **Química Nova**, Brasil, v. 26, n. 1, p. 97 – 104, 2007.
- 4 – PATUNGWASA, Wissanu; HODAK, José H. pH tunable morphology of the gold nanoparticles produced by citrate reduction. **Materials Chemistry and Physics**, Holanda, v. 108, p. 45 - 54, 2008.
- 5 - FURTADO, Roselayne F.; DUTRA, Rosa A. F.; ALVES, Carlucio R.; PIMENTA, Maria G. R.; GUEDES, Maria I. F. Aplicações de Biossensores na Análise da Qualidade de Alimentos, Embrapa Agroindústria Tropical, Embrapa, Fortaleza CE, v. 1, p. 117, 2008.
- 6 - FREIRE, Renato S.; PESSOA, Christina A.; KUBOTA, Lauro T. Emprego de auto-camadas organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, Brasil, v.26, n. 3, p. 381-389, 2003.