

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS DE OURO

**GUTIERRES, Marony Garcia<sup>1</sup>; THESING, Anderson<sup>1</sup>; SILVA, Antonio Luiz Corrêa Mirapalmete da<sup>2</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

Nanopartículas metálicas têm atraído muito o interesse na comunidade científica devido às suas propriedades não usuais. Estas propriedades podem ser moldadas através do controle do tamanho das nanopartículas pelo processo de síntese. Esse processo permite, por exemplo, o controle da energia de ressonância de plasmons de superfície destas nanopartículas.

A utilização de biossensores que unem nanotecnologia e biologia, tem bons resultados no diagnóstico molecular<sup>1</sup>. O funcionamento destes biossensores baseia-se no conceito de interação de superfícies, com a finalidade de detectar a presença de moléculas biológicas no meio de análise. A resposta gerada por este biossensor, dependerá do meio transdutor em questão, podendo ser, por exemplo, a resposta condutivimétrica ou baseada no efeito de ressonância de plasmon de superfície (SPR).<sup>1</sup>

O efeito SPR ocorre em superfícies metálicas. Neste efeito, ondas de plasmons de superfície (OPS), que são ondas eletromagnéticas, propagam-se entre um metal e um dielétrico.<sup>2</sup> A técnica sensorial, baseada na SPR, explora a irradiação dessas ondas e a propagação das mesmas pela interface. Para que a radiação incidente entre em ressonância com as OPS, é preciso que elas oscilem com a mesma frequência e que os vetores de onda sejam de igual magnitude. Quando a radiação chega até as OPS, há integração com os elétrons do metal, que estão em movimentos oscilantes, de forma que as alterações na interface metal/ambiente mudam as condições de ressonância da superfície. Como resultado, há mudança na frequência de interação da luz com as nanopartículas, que pode ser determinado com o espectro UV-Vis.<sup>3</sup> Esta propriedade é explorada especialmente em metais como cobre, prata e ouro.<sup>2</sup> Dentre eles, o ouro é o elemento químico que apresenta maior inércia química e resistência às oxidações da superfície.<sup>1</sup>

Neste trabalho, nanopartículas de ouro foram sintetizadas através da redução química do sal de ouro, com o citrato como agente estabilizante. As nanopartículas foram sintetizadas com diferentes tempos de imersão em banho térmico de 120°C.

### 2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

As nanopartículas foram preparadas baseadas no método denominado Enustun e Turkevich.<sup>4</sup> Preparou-se uma solução aquosa de 0,01% de cloreto de ouro (III) (Aldrich) (**solução 1**). Em seguida, preparou-se uma solução aquosa de 1% de citrato de sódio (Aldrich) (**solução 2**). Para o preparo das soluções utilizou-se água ultra-pura. O pH da solução **2** foi medido com um pHmetro de precisão PHTEK, modelo PHS-3B. Feito isto, misturou-se as soluções.

Em banho de glicerina previamente aquecido a 120°C, colocou-se a mistura contendo as soluções 1 e 2 em um sistema de refluxo, sob aquecimento constante de 120°C. O tempo de síntese foi controlado em 10 e 40 minutos, coletando-se alíquotas nos tempos determinados.

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 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

A síntese das nanopartículas realizadas com diferentes tempos de aquecimento, levou à formação de soluções coloidais com diferentes colorações (Figura 1). A amostra (A) possui uma coloração lilás, sendo sintetizada com 10min de aquecimento, enquanto que a amostra (B) possui uma coloração vermelha, cujo tempo de aquecimento foi de 40min. Esta diferença na coloração está relacionada com as oscilações coletivas dos elétrons da superfície das nanopartículas.<sup>1</sup>

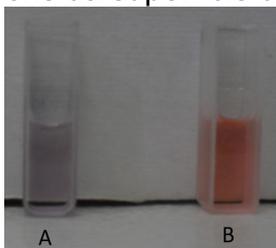


Figura 1: Fotografia das soluções coloidais de nanopartículas de ouro sintetizadas com A) 10 minutos e B) 40 minutos de aquecimento.

De acordo com a literatura, as propriedades das nanopartículas podem ser controladas pela variação da concentração e do pH do agente estabilizante.<sup>5-4</sup> No procedimento apresentado neste trabalho, foi utilizada a solução do agente estabilizante com pH em torno de 7,84, o que sugere que nanopartículas esféricas com diâmetro aproximado de 15nm foram sintetizadas.<sup>4</sup>

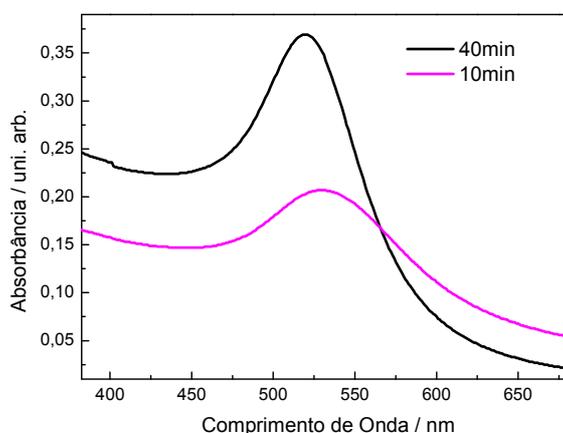


Figura 2 – Espectro UV-Vis para amostras de nanopartículas de ouro com diferentes tempos de aquecimento.

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, também foram observadas mudanças nos valores de largura a meia altura (FWHM), sendo aproximadamente 80nm para 10 min e 40nm para 40 min.

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

O estreitamento da banda no caso das amostras sintetizadas com um tempo maior de aquecimento, sugere que a solução tenha ficado mais homogênea, com uma dispersão menor nos valores dos diâmetros das nanopartículas.

Visando a potencialidade das nanopartículas para aplicação em biossensores, realizou-se experimentos de sensibilidade frente às mudanças no índice de refração. A refração é um fenômeno causado pela mudança de trajetória da luz ao penetrar em um líquido. O raio refratado possui um ângulo de refração  $\theta_2$  que está relacionado com o ângulo de incidência  $\theta_1$ , pela equação (1), onde  $n_1$  e  $n_2$  são constantes adimensionais denominadas índices de refração.<sup>6</sup>

$$n_2 \cdot \text{sen} \theta_2 = n_1 \text{ sen } \theta_1 \quad (1)$$

Através de um refratômetro podem ser obtidos valores diretos de índice de refração à partir dos ângulos de mudança na direção da luz. Para demonstrar isso, soluções aquosas com diferentes concentrações de glicose foram analisadas. Notou-se que à medida que aumenta a concentração de glicose, aumenta também o índice de refração, pelo fato das partículas em suspensão estarem em maior número. Esse resultado, expresso na Figura 3a, indica que de fato, as análises de sensibilidade (Figura 3b) foram realizadas com soluções que apresentam diferentes índices de refração.

Assim, o teste de sensibilidade foi realizado misturando-se 1000 $\mu$ L da solução de nanopartículas com 1000 $\mu$ L de soluções de glicose, com os diferentes índices de refração. A sensibilidade foi então avaliada através de medidas de absorvância em um comprimento de onda constante em 525nm, pois foi o comprimento de onda onde se registrou maior absorvância das nanopartículas puras (Figura 2). A Figura 3b mostra os resultados obtidos, onde a absorvância aumenta à medida que a concentração de glicose aumenta, para um mesmo volume de nanopartículas e comprimento de onda.

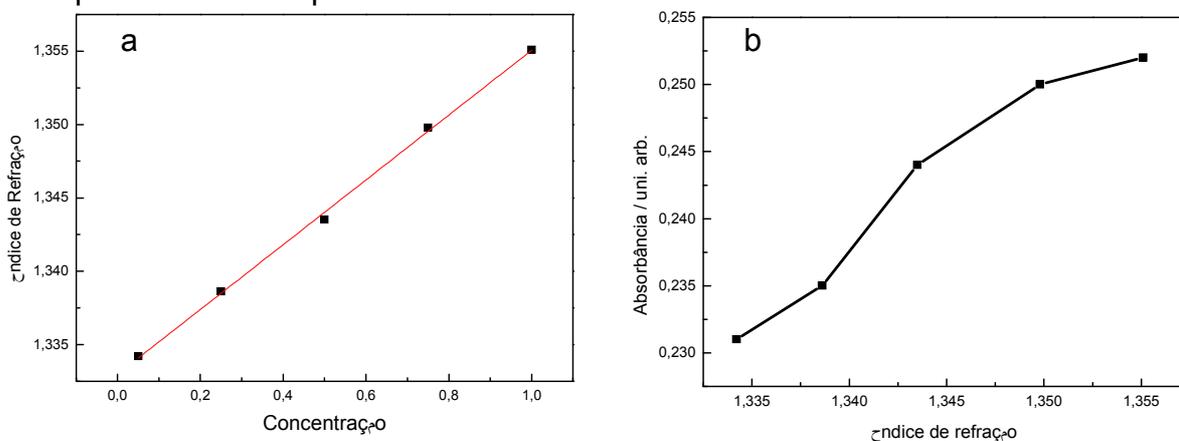


Figura 3 – (a) Gráfico das diferentes concentrações de glicose e seus respectivos índices de refração. (b) Sensibilidade das nanopartículas frente à variação no índice de refração.

A sensibilidade das nanopartículas, aos diferentes índices de refração, mostra sua potencialidade de aplicação em biossensores, já que podem ser exploradas no monitoramento seletivo de interações entre moléculas com capacidade seletiva, que ocorram próximas da superfície metálica.<sup>7</sup>

#### 4 CONCLUSÃO

Neste trabalho demonstrou-se que é possível a síntese de nanopartículas baseado no método proposto. Além disso, demonstrou-se que o tempo de síntese influencia nas propriedades plasmônicas das nanopartículas, caracterizadas através de espectrofotometria UV-Vis. Verificou-se ainda, que as nanopartículas apresentam sensibilidade frente às mudanças nos índices de refração. Esta sensibilidade baseada no efeito de SPR será posteriormente explorada na aplicação em biossensores.

#### 5 REFERÊNCIAS

- 1 – PERREIRA, Francisco Claudece; ZANONI, Maria Valnice Boldrin; UGO, Paolo; MORETTO, Ligia Maria. Características ópticas e morfológicas de nanoestruturas de ouro, **Química Nova**, Brasil, v. 30, n. 7, p. 1550 - 1554, 2007.
- 2 – CARVALHO, Rosangela M. De; RATH, Sussane; KUBOTA, Lauro T. SPR - Uma nova ferramenta para biossensores, **Química Nova**, Brasil, v. 26, n. 1, p. 97 – 104, 2007.
- 3 – DAMOS, Flávio Santos; MENDES, Kelly Renata; KUBOTA, Tatsuo Lauro. Aplicações de CQM, EIS e SPR na investigação de Superfícies e Interfaces para o Desenvolvimento de (Bio)ssensores, **Química Nova**, Brasil, v. 27, n. 6, p. 970 – 979, 2004.
- 4 – PATUNGWASA, Wissanu; HODAK H., José. pH tunable morphology of the gold nanoparticles produced by citrate reduction, **Materials Chemistry and Physics**, Holanda, v. 108, p. 45 - 54, 2008.
- 5 – VOLKERT A., Anna; SUBRAMANIAM, Varuni; HAES J., Amanda. Implications of citrate concentration during the seeded growth synthesis of gold nanoparticles, **Chem. Commun.**, London, v. 47, p. 478 - 480, 2011.
- 6 – HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. **Fundamentos de Física, Óptica e Física Moderna**, Rio de Janeiro, LTC editora, 2007.
- 7 – FURTADO, Roselayne Ferro; DUTRA, Rosa Amália Fireman; ALVES, Carlucio Roberto; PIMENTA, Maria Gardenny Ribeiro; GUEDES, Maria Izabel Florindo. Aplicações de Biossensores na Análise da Qualidade de Alimentos, **Documentos 117**, Embrapa Agroindústria Tropical, Embrapa, Fortaleza CE, v. 1, p. 117, 2008.