



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOBASTÕES DE OURO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS PLASMÔNICOS

RESUMO

Luara Wesley Candeu Ramos
luara@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Apucarana, Paraná,
Brasil

Johny Paulo Monteiro
johnypmonteiro@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Apucarana, Paraná,
Brasil

Nanopartículas de ouro (AuNPs) apresentam efeito de ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR), fenômeno gerado sobre o ouro nanoestruturado por meio da incidência de luz em uma interface metal/dielétrico. Por consequência disso as AuNPs vem sendo amplamente empregadas no desenvolvimento de biossensores as quais apresentam inúmeras vantagens quando comparados aos métodos convencionais de bionálise, como rapidez, simplicidade e portabilidade. É possível obter nanopartículas de ouro em diferentes formas geométricas as quais podem propiciar o desenvolvimento de biossensores com características distintas em termos de desempenho e aplicabilidade. Neste contexto, o presente trabalho visou a síntese e caracterização nanobastões de ouro (AuNRs) utilizando o método de crescimento mediado por sementes. Para isto aplicou-se diferentes volumes de soluções de AgNO_3 e ácido ascórbico (AA) durante a síntese, com o propósito de avaliar a influência destes nas características dos AuNRs produzidos. Além disso, foi realizada a imobilização de AuNRs sobre substrato de vidro por meio da ativação da sua superfície com (3mercaptopropil)trimetoxisilane. O intuito foi obter uma camada de nanobastões sobre um substrato plano e transparente para posterior aplicação como dispositivo plasmônico. Análises ópticas e microscópicas foram usadas a fim de avaliar os materiais obtidos. Espectros de absorção e imagens eletrônicas mostraram que o melhor material foi produzido com uma síntese utilizando 100 μL de solução 0,01 mol L^{-1} de AgNO_3 e 30 μL de solução 0,1 mol L^{-1} de AA. Nessas, foram obtidas morfologias de bastão mais homogênea e bandas de absorção melhores definidas (características requeridas para aplicação em dispositivos plasmônicos).

PALAVRAS-CHAVE: Nanobastões de ouro. Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado. Biossensores.

INTRODUÇÃO

O emprego das Nanopartículas de ouro (AuNPs) está presente em diversas áreas como na engenharia, permitindo a miniaturização de dispositivos eletrônicos e na medicina, com o desenvolvimento de biossensores, possibilitando, por exemplo, a detecção de moléculas biológicas e liberação de fármacos. Uma aplicação relevante na área biomédica é a utilização de AuNPs para a detecção de células cancerígenas (BALLESTEROS, 2012).

A forma geométrica de AuNPs interfere grandemente nas propriedades ópticas e plasmônicas do material. A síntese de AuNPs com formas de bastões e triângulos, por exemplo, se dá normalmente pelo método baseado no crescimento controlado mediado por semente (CMS). Para o crescimento, o metal é reduzido sobre as “sementes” (partículas muito pequenas, da ordem de 3 nm) na presença de um direcionador que permite o aumento anisotrópico do cristal ao ponto de serem obtidas formas finais como nanobastões e nanotriângulos metálico (SCARABELLI, 2014).

Diante ao que foi exposto sobre as importantes aplicações dos biossensores ópticos e do interesse crescente no estudo desses dispositivos, este trabalho avaliou a síntese e caracterização de nanobastões de ouro (AuNRs), assim como sua aplicação na construção de dispositivo plasmônico. A perspectiva futura é a sua utilização para aplicação em biossensores baseados em SPR e comparar o desempenho de sensores plasmônicos baseados em nanotriângulos e nanobastões de ouro.

METODOLOGIA

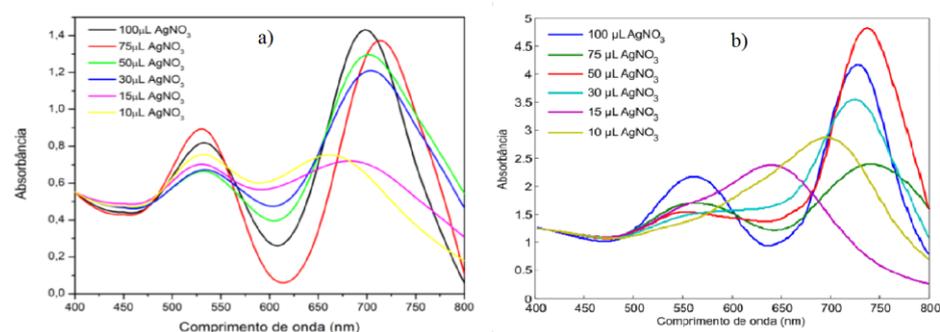
Para a síntese de AuNRs fez-se necessário três etapas. Na primeira foi realizada a preparação de semente, na sequência, a preparação da solução de crescimento, feito isto, adicionou diferentes volumes de uma solução de AgNO_3 $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ (30, 50, e $100 \mu\text{L}$). Para cada adição de AgNO_3 , testou-se, também, diferentes volumes (30 e $60 \mu\text{L}$) de uma solução de ácido ascórbico (AA), ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 99%, $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Após isto foi feita a caracterização do nanomaterial obtido via espectrofotometria visível.

Na sequência foi realizada imobilização de AuNRs sobre vidro ativado por MPTMS para produção de substrato plasmônicos (NIKOBAKHT, 2003; WANG, 20113). Para isso, lâminas de vidro (3 x 1 cm) foram imersas em uma “solução piranha” (H_2SO_4 concentrado e H_2O_2 30 volumes, em uma proporção 3:1), por 30 min. Na sequência as lâminas foram enxaguadas abundantemente com água e etanol e imersas em uma solução etanólica de MPTMS 1% (v/v) durante 24 horas. Posteriormente, os substratos foram enxaguados com etanol e levados para aquecimento à 100°C em estufa, durante 1 h. Por fim, os substratos foram imersos durante 24 horas em diferentes soluções de AuNRs as quais foram previamente centrifugadas duas vezes a 8500 rpm durante 30 min; o sobrenadante foi coletado e o precipitado gerado após cada centrifugação sendo re-disperso em água Mili-Q.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram sintetizados AuNRs utilizando volumes variáveis de AgNO_3 (além de AA). Este reagente tem o papel de agente direcionador de crescimento. A Figura 1 apresenta espectros de absorção para as AuNRs produzidas em volumes variáveis de solução de AgNO_3 considerando volumes constantes de solução de AA, os quais foram fixados em 30 (a) ou 60 μL (b), respectivamente. A melhor condição de síntese foi conseguida na síntese empregando maiores volumes de solução de Ag^+ (75 e 100 μL) e 30 μL de solução de AA. Bandas referentes aos plasmões de superfície longitudinal e transversal, característicos de AuNRs, ficaram melhores definidas nessas condições.

Figura 1 – Espectros de absorção UV-vis para AuNRs em diferentes volumes de solução de Ag^+ e AA.

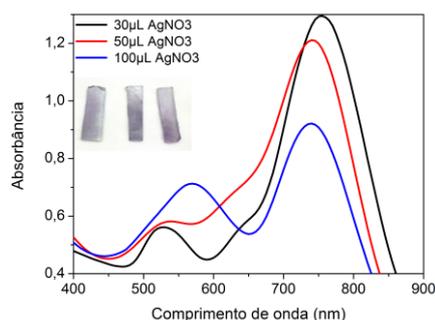


Fonte: Autoria própria (2017).

Na sequência substratos plasmônicos forma obtidos a partir da imobilização de AuNRs, das diferentes condições de síntese, sobre lâminas de vidro. Para isso, inicialmente procedeu-se a imersão das placas de vidro em “solução piranha”. Esse procedimento é realizado objetivando a retirada de resíduos orgânicos além de promover a hidroxilação da superfície do material. A presença de grupos hidroxila permite que uma camada de (3-Mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS) 99%, seja adsorvida por meio de reação de condensação. A presença de MPTMS na superfície do vidro permite então a adsorção de uma camada de nanopartículas por meio da formação de ligação covalente entre os grupos mercapto do MPTMS com ouro metálico.

A Figura 2 apresenta uma imagem fotográfica do filme de AuNRs recém obtidos sobre vidro (inserção nessa figura), junto aos espectros de absorção UV-Vis para AuNRs adsorvidas sobre o vidro.

Figura 2 –Espectro de absorção UV-vis para substrato e Imagem da lâmina de vidro.



Fonte: Autoria própria (2017).

A coloração observada sobre o vidro indica a presença de um filme de AuNRs adsorvidas na superfície, além disto como é possível ser observado, as bandas com melhor definição ocorreram para os substratos produzidos com o uso da suspensão de AuNRs sintetizada na condição de maior volume de solução de AgNO_3 , considerando volume fixado de 30 μL para solução de AA (melhor condição de síntese).

Os resultados referentes ao teste de sensibilidade não puderam ser apresentados neste trabalho devido ao fato que os AuNRs, quando adsorvidas na superfície do vidro, ficavam muito instáveis e com forte tendência em sofrer aglomeração rapidamente. Ajustes ainda precisarão ser realizados para superar esse problema.

CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar e caracterizar os nanobastões de ouro e com base nos experimentos realizados, sugere-se que a melhor condição de síntese ocorreu com volumes de 100 e 30 μL de solução de AgNO_3 e AA, respectivamente. Com o uso de lâminas previamente tratadas com MPTMS, uma camada de AuNRs pode ser obtida na superfície de vidro, porém elas se mostraram fortemente tendenciosas a sofrerem aglomeração. Isso indica que será necessária uma otimização do método de imobilização para que características de desempenho analítico possam ser determinados para os substratos plasmônicos.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GOLD NANORODS FOR APPLICATION IN PLASMONIC DEVICES

ABSTRACT

Gold nanoparticles (AuNPs) show a localized surface plasmon resonance effect (LSPR), a phenomenon generated on nanostructured gold by incidence of light in a metal/dielectric interface. As a consequence AuNPs have been widely used in the development of biosensors, which have many advantages when compared to conventional bionysis methods such as speed, simplicity and portability. It is possible to obtain gold nanoparticles in different geometric forms that can promote the development of biosensors with different characteristics in terms of performance and applicability. In this context, the present work aimed at the synthesis and characterization of gold nanorods (AuNRs) using the seed-mediated growth method. For this purpose, different volumes of AgNO_3 and ascorbic acid (AA) solutions were applied during the synthesis, in order to evaluate their influence on the characteristics of the produced AuNRs. In addition, AuNRs were immobilized on glass substrate by activating its surface with (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane. The aim was to obtain a layer of nanorods on a flat and transparent substrate for further application as a plasmon device. Optical and microscopic analyzes were used to evaluate the materials obtained. Absorption spectra and electronic images showed that the best material was produced with a synthesis using $100 \mu\text{L}$ of 0.01 mol L^{-1} AgNO_3 solution and $30 \mu\text{L}$ of 0.1 mol L^{-1} solution of AA. In these, more homogeneous rod morphologies and better defined absorption bands (characteristics required for application in plasmon devices) were obtained.

KEYWORDS: Gold nanorods. Localized Surface Plasmon Resonance. Biosensors.

REFERÊNCIAS

BALLESTEROS, Camilo A. S. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Fe₃O₄@Au e desenvolvimento de sensores para aplicações em nanomedicina.** 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

SCARABELLI, L.; CORONADO-PUCHAU, M.; GINER-CASARES, J. J.; LANGER, J.; LIZ-MARZÁN, L. M. **American Chemical Society Nano** 2014, 8, 5833-5842.

NIKOOBAKHT, B.; EL-SAYED, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 1957-1962, 2003.

WANG, Y.; TANG, L. Chemisorption assembly of Au nanorods on mercaptosilanized glass substrate for label-free nanoplasmon biochip. **Analytica Chimica Acta**, p.122-129, 2013.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

RAMOS, L. W. C.; MONTEIRO, J.P. Síntese e caracterização de nanobastões de ouro para aplicação em dispositivos plasmônicos. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em:

<<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>. Acesso em: xxx.

Correspondência:

Luara Wesley Candeu Ramos
Rua Marcílio Dias, 635, Apucarana, PR, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

