

Síntese, funcionalização e caracterização de nanopartículas de ouro dispersas em meio aquoso e matrizes orgânicas visando aplicações ópticas e sistemas biomédicos

Synthesis, functionalization and characterization of gold nanoparticles dispersed in aqueous medium and organic matrices for optical applications and biomedical systems

RESUMO

Atualmente os nanomateriais apresentam grande potencial para o desenvolvimento tecnológico, com possíveis aplicações em múltiplas áreas. Com destaque para as nanopartículas de ouro, que possuem propriedades ópticas e estruturais peculiares que são de grande interesse para a desenvolvimento científica. Este trabalho teve como propósito sintetizar nanoesferas e nanobastões de ouro, identificar a estabilidade de tais quando expostos a ambientes distintos (vácuo, sistema refrigerado e ambiente externo), caracterizar as amostras obtidas e funcionalizar o material visando aplicações em sistemas biomédicos e sistemas ópticos. De acordo com o estudo realizado, infere-se que o meio ao qual as amostras serão armazenadas ou aplicadas, alterará o comportamento cinético devido a exposição a luz e a variação de temperatura. A funcionalização das nanopartículas apresentaram resultados quando presente o grupo tiol. Através da presença deste grupo, foi possível deslocar parte do CTAB da superfície, substituindo-o por pequenas moléculas tioladas.

PALAVRAS-CHAVE: Nanoesferas. Nanobastões. Ouro.

ABSTRACT

Nowadays nanomaterials have great potential for technological development, with possible applications in multiple areas. Gold nanoparticles, which have peculiar optical and structural properties, are of great interest to scientific development. This work aimed to synthesize gold nanospheres and nanorods, identify the stability of such when exposed to different environments (vacuum, refrigerated system and external environment), characterize the obtained samples and functionalize the material for applications in biomedical and optical systems. According to the study, it is inferred that the medium in which the samples will be stored or applied will change the kinetic behavior due to light exposure and temperature variation. The functionalization of nanoparticles showed results when the thiol group was present. Through the presence of this group, it was possible to displace part of the CTAB from the surface, replacing it with small thiolated molecules.

KEYWORDS: Nanospheres. Nanorods. Ouro.

Roberta Caroline dos Santos
robertasantos@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Sidney Alves Lourenço
lourenco-sidney@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Neusmar Junior Artico Cordeiro
neusmar.jr@gmail.com
Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

A área da nanotecnologia se expandiu consideravelmente nos últimos anos se tornando um grande foco de estudo para o desenvolvimento tecnológico. Atuante em quase todos os principais setores de estudos, os nanomateriais constituem matéria-prima para sistemas multifuncionais aplicados em diversos produtos e processos industriais, tais como no setor alimentício, sistemas de energia renovável, bioinformática e na medicina.

Um dos nanomateriais com grande potencial para avanços científicos são as nanopartículas de ouro. Tais estruturas podem apresentar diversas morfologias, sendo as principais nanoesferas e nanobastões de ouro. Isto se deve a uma peculiaridade do material chamada ressonância plasmônica de superfície (SPR). De acordo com Ferreira (2017, p.1) o efeito pode ser compreendido como “a oscilação coletiva dos elétrons de condução em ressonância com a radiação eletromagnética incidente”. Assim, a razão de aspecto (comprimento/diâmetro) das nanopartículas influenciará diretamente no comportamento óptico, alterando a oscilação de elétrons no modo longitudinal. A síntese das nanopartículas é relativamente econômica mesmo que demande de reagentes caros, isto se a deve a utilização destes materiais em baixas concentrações.

Este projeto teve por objetivo sintetizar os nanomateriais, identificar a estabilidade de tais quando expostos a ambientes distintos, caracterizar as amostras obtidas e funcionalizar o material visando aplicações em sistemas biomédicos e sistemas ópticos.

MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas de ouro, nanoesferas e nanobastões, foram sintetizadas pelo método de crescimento através da nucleação por sementes utilizando os processos indicados por Sau e Murphy (2004). As sementes de ouro foram preparadas através da mistura de 9,75 μL de brometo de cetiltrometilamonio (CTAB) ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com 250 μL de ácido tetracloreáurico (HAuCl_4) ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e 600 μL NaBH_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) previamente resfriado, sob agitação contínua durante 10 min, seguindo de um tempo mínimo de estabilização de 2 horas. Para etapa de crescimento, misturou-se, sob agitação contínua, 9,5 μL de CTAB ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com 500 μL de HAuCl_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), 20/ 55/ 125 μL de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e 55 μL de ácido ascórbico, que será atuante como reagente redutor e irá alterar a coloração da solução para transparente, em temperatura ambiente. Finalizando o processo, foram acrescidos 12 μL da solução de sementes previamente preparada.

Durante as primeiras 2 horas, houve alteração na coloração da solução, em que, modificando a razão de aspecto das nanopartículas apresenta tonalidades arroxeadas. Após 48 horas em repouso, mantendo a temperatura constante no intuito de atingir a estabilidade da solução, as amostras foram lavadas e os nanomateriais foram redispersos em água deionizada. Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água deionizada e as vidrarias foram limpas exaustivamente com ácido nítrico e álcool isopropílico.

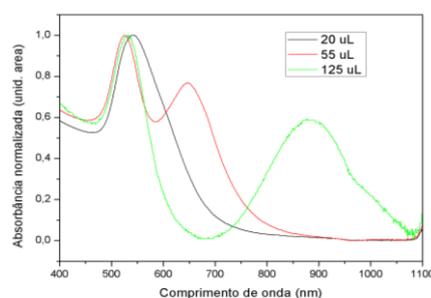
As amostras foram classificadas em três tamanhos distintos controlados pelo acréscimo de 20, 55 e 125 μL AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) na solução durante o processo de síntese. Uma amostra de cada tamanho foi implantada em um ambiente controlado, sendo eles: vácuo, sistema refrigerado e ambiente externo. No sistema a vácuo, foi acoplado uma bomba a um dessecador, mantendo o sistema interno a vácuo constante, sendo interrompido apenas para as medições de absorvância. Para o sistema refrigerado, as amostras foram armazenadas em um ambiente com luz intensa e temperatura média de 12°C . No terceiro sistema adotado, as amostras ficaram expostas às intempéries do ambiente, variando temperatura, umidade e exposição a luz. O intuito do processo foi averiguar a estabilidade das nanopartículas após a síntese durante um período de 30 dias.

O processo de funcionalização iniciou com a preparação do TGA (ácido tioglicólico), obtendo $1 \mu\text{M}$ diluído em acetonitrila. Para funcionalizar as nanopartículas, utilizou-se taxas de acréscimos diferentes da solução no intuito de analisar a cinética da reação do processo. Um equipamento foi estruturado no laboratório de análise DFMNano, com a finalidade de captar as interações instantâneas do processo de funcionalização através da absorvância (UV/vis). As caracterizações das amostras ocorreram através do espectrofotômetro de varredura UV/Vis (Biochrom S60) com alcance de 400 a 1100 nm e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

RESULTADO E DISCUSSÃO

Através das sínteses propostas, foram obtidas soluções contendo nanopartículas de ouro dispersas em água deionizada. A figura abaixo apresenta os espectros obtidos através da análise em um espectrofotômetro de varredura UV/Vis. As amostras foram avaliadas em uma faixa de comprimento de onda de 400-1100 nm. Pela metodologia adotada as nanopartículas assumem um crescimento assimétrico de nanoesferas, morfologia das sementes, em uma única direção. Obtendo assim, nanobastões de ouro. A adição AgNO_3 irá controlar a razão de aspecto das nanopartículas restringindo o tamanho dos nanobastões de ouro (AuNRs).

Figura 1 – Espectros de absorvância normalizada das nanopartículas de ouro, sendo 20 μL nanoesferas e 55 e 125 nanobastões de ouro



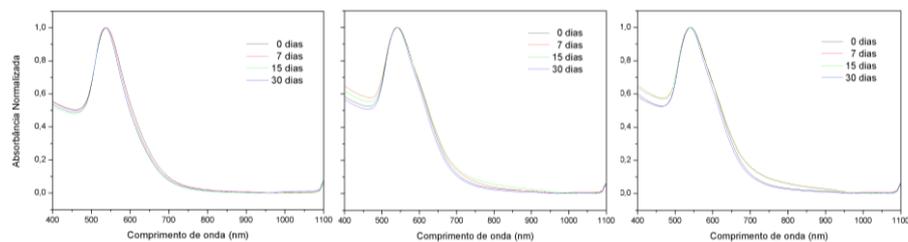
Fonte: Autoria própria (2019).

As amostras contendo 20 μL apresentaram aspectos de nanoesferas de ouro devido a presença de apenas um pico em 550 nm. Isto se deve a baixa presença de

íons Ag^+ na solução e o acréscimo quase instantâneo do ácido ascórbico no meio, sendo este um agente redutor fraco, interrompendo o processo de crescimento longitudinal. Diferente dos casos em que se adicionou a síntese 55 μL e 125 μL de $AgNO_3$. Nestas amostras, os espectros apresentaram dois picos, sendo o primeiro (525-550 nm) referente ao tamanho transversal, referentes aos elétrons oscilando no eixo do diâmetro dos nanobastões de ouro. E o segundo pico associado ao modo longitudinal, apresentando uma banda com elétrons oscilando ao longo do seu eixo de comprimento. Este modo está diretamente ligado com a razão de aspecto (comprimento/diâmetro) dos nanobastões de ouro. Nas amostras contendo 55 μL , tem-se, teoricamente, nanobastões menores, devido ao menor comprimento de onda da segunda banda quando comparado com as amostras utilizando 125 μL de $AgNO_3$. Após as sínteses, as amostras foram ambientadas e armazenadas em cada meio proposto.

De acordo com cada ambiente as amostras apresentaram um comportamento característico. Como apresentado na figura 2, as nanoesferas de ouro mantiveram a estabilidade química e estrutural após os 30 dias, em todos sistemas analisados.

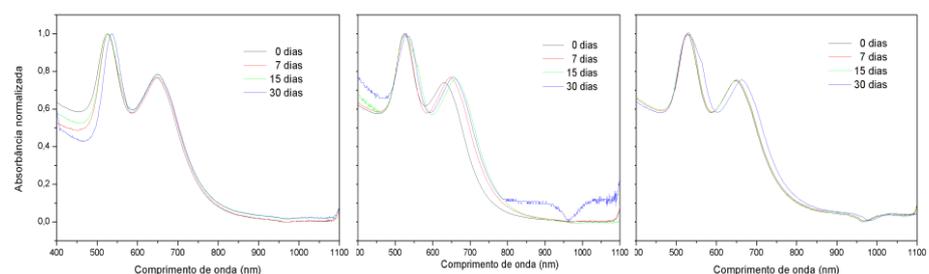
Figura 2 – Espectros de absorvância normalizada das nanoesferas de ouro ambientadas, respectivamente, no vácuo, sistema refrigerado e temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo a figura 3, observa-se que as amostras permanentes no ambiente a vácuo mantiveram seu comportamento pós síntese, não alterando razão de aspecto ou similares. Em contrapartida, as amostras ambientadas no sistema refrigerado e em ambiente externo apresentaram variação na sua conformação. A alteração da temperatura durante o tempo de exposição pode ser um dos fatores atrelados a essa variação, já que em ambos é um fator em comum. A estabilidade de ambos também foi alterada devido a presença de luz. Isto se deve ao efeito de SPR em que com a incidência de energia na forma de luz, os picos se deslocam no sentido da região do infravermelho, como visto na figura abaixo.

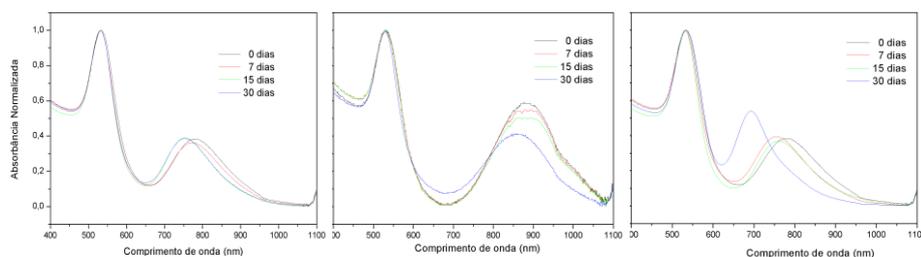
Figura 3 – Espectros de absorvância normalizada das AuNRs (55 μL) ambientadas, respectivamente, no vácuo, sistema refrigerado e temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria (2019).

Para os nanobastões sintetizados de maior comprimento, 125 μL de AgNO_3 , houve alterações na segunda banda (800-950 nm) associado a oscilações de elétrons no comprimento das nanopartículas, de acordo com a figura 4. Este fato está diretamente correlacionado com a razão de aspecto dos nanobastões, sendo indicativos de que a estabilidade de AuNRs é alterada conforme o lugar de armazenamento, temperatura e quantidade de exposição de luz no meio.

Figura 4 – Espectros de absorbância normalizada dos AuNRs (125 μL) ambientadas, respectivamente, no vácuo, sistema refrigerado e temperatura ambiente.



Fonte: A autoria própria (2019)

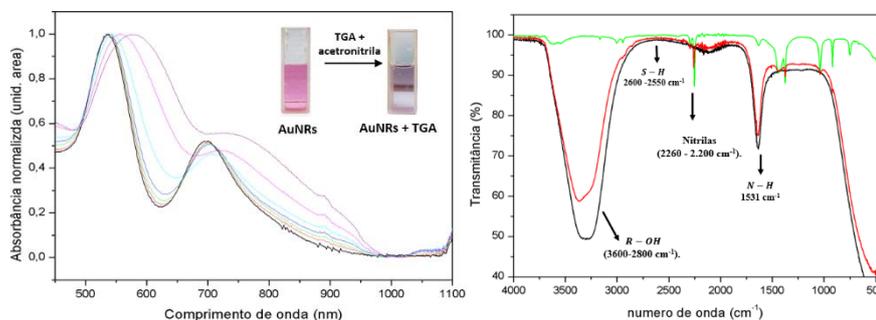
Nas etapas de funcionalização, as amostras passaram por um processo de lavagem e retirada do excesso de CTAB presentes na solução. O CTAB é um surfactante utilizado no processo de síntese que estabiliza as nanopartículas de ouro, interagindo com a energia de superfície dos nanomateriais. A presença deste reagente dificulta o processo de funcionalização com diversas substâncias orgânicas, extinguindo a formação de quimioadsorção ou fisioadsorção com os grupos funcionais.

Entre as substâncias que deslocam o CTAB da superfície, está o grupo tiol (-S-H), reconhecido por adotar essa interação tiol-ouro, havendo assim uma troca de ligantes, onde o CTAB é comutado por pequenas moléculas tioladas. Utilizando destes princípios os AuNRs foram funcionalizadas com o acréscimo de TGA, adicionando 25 μL de solução até 500 μL de TGA.

Na figura abaixo, está representado o processo de absorbância durante a etapa de funcionalização. O espectro é de uma amostra de AuNRs formado por 55 μL de AgNO_3 . A visualização desse deslocamento na banda de absorção plasmônica longitudinal indica a efetividade do processo de funcionalização, confirmado posteriormente pela caracterização através FTIR.

Através dos espectros de infravermelho, observa-se uma banda em destaque ($3600\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$), referente as hidroxilas livres e associadas na solução. Nesta região há uma sobreposição de bandas, indicando a presença de C-H alifáticos (CH , CH_2 , CH_3) na solução. Pela análise das soluções funcionalizadas (linha vermelha), em comparação com as não funcionalizadas (linha preta), observa-se um pequeno pico aparente em $\sim 2260\text{ cm}^{-1}$ referentes as nitrilas presentes nas amostras indicando assim a efetividade da funcionalização.

Figura 4 – Os espectros abaixo representam, respectivamente, a absorbância UV/vis e o espectro infravermelho realizados na amostra AuNRs funcionalizada.



Fonte: Autoria própria (2019).

CONCLUSÃO

Através deste projeto foi possível sintetizar, funcionalizar e caracterizar nanoesferas e nanobastões de ouro. De acordo com o estudo realizado, infere-se que o meio ao qual as amostras serão armazenadas ou aplicadas, alterará o comportamento cinético devido a exposição a luz e a variação de temperatura. Dentre os três tamanhos e morfologias analisados, há uma tendência de desestabilização das nanopartículas com o aumento da sua razão de aspecto, e o aumento da sua área superficial. Influenciando em possíveis aplicações ópticas para estes nanomateriais. A funcionalização das nanopartículas apresentaram resultados quando presente o grupo tiol. Através da presença deste grupo, foi possível deslocar parte do CTAB da superfície, substituindo-o por pequenas moléculas tioladas. A pesquisa seguirá no intuito de aplicar os seguintes resultados na construção de biosensores e sistemas ópticos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço, pela orientação em todas as etapas deste projeto de pesquisa. Ao Me. Neusmar Jr. Artico Cordeiro pela coorientação junto a este trabalho. Aos laboratórios Multiusuários e DFMNano da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela disponibilidade de recursos. A CNPq e a CAPES pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

SAU, Tapan K.; MURPHY, Catherine J.. Room Temperature, High-Yield Synthesis of Multiple Shapes of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution. **Journal Of The American Chemical Society**, Columbia, v. 28, n. 126, p.8648-8649, jun. 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja047846d>. Acesso em: 5 jun. 2019.

FERREIRA, Cyntia Silva et al. Uso de nanobastões de ouro para o desenvolvimento de aulas práticas de nanotecnologia. **Química Nova**, [s.l.], p.594-601, 14 fev. 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170021>. Acesso em: 5 jun. 2019.