

## Síntese de nanopartículas de ouro com forma anisotrópica

### Synthesis of gold nanoparticles with anisotropic shape

#### RESUMO

Nanopartículas de ouro (AuNPs) mostram boa estabilidade e absorções bem definidas no espectro visível. Modificando o tamanho e/ou forma da partícula, absorções em outras regiões são observadas e isso pode abrir novas perspectivas de aplicações. Desta forma, o objetivo da realização deste trabalho foi aperfeiçoar a síntese de nanopartículas de ouro com forma anisotrópica (tal como triângulos) através do crescimento mediado por sementes (CMS) utilizando uma etapa de crescimento segmentada e com adição iodeto de potássio (KI), como auxiliador no direcionamento do crescimento preferencial. Espectros UV-Vis indicaram a formação de AuNPs devido ao aparecimento de bandas plasmônicas características. Com a adição de KI, os espectros mostraram duas bandas, a qual pode sugerir a síntese de AuNPs com forma anisotrópica, já que nanoesferas mostram apenas uma absorção na região do visível. Espectros de DLS reforçam esse fato já que duas populações de diâmetros foram visualizadas, sendo um deles com raio ao redor de 5 nm a qual pode estar relacionada com a espessura de nanotriângulo de ouro. Contatou-se que o método CMS com crescimento segmentado e com o uso de KI parece mostrar eficiência na produção de AuNPs anisotrópicas, possivelmente com a obtenção de nanotriângulos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanopartículas de ouro. Crescimento mediado por sementes. Nanotriângulos de ouro.

#### ABSTRACT

Gold nanoparticles (AuNPs) show good stability and well-defined absorptions in the visible spectrum. By modifying the particle size and/or shape, absorptions in other regions are observed and this can open new perspectives for applications. Thus, the objective of this work was to improve the synthesis of gold nanoparticles with anisotropic shape (such as triangles) through seed-mediated growth (SMG) method using a segmented growth stage and with the addition of potassium iodide (KI), which assists in directing preferential growth. UV-Vis spectra indicated the formation of AuNPs due to the appearance of characteristic plasmonic bands. With the addition of KI, the spectra showed two bands, which may suggest the synthesis of AuNPs in an anisotropic form, since nanospheres show only an absorption in the visible region. DLS spectra reinforce this fact since two populations of diameters were visualized, one of them with a radius around 5 nm which may be related to the thickness of the gold nanotriangle. It was found that the SMG method with segmented growth and with the use of KI seems to show efficiency in the production of anisotropic AuNPs, possibly with the obtaining of nanotriangles.

**KEYWORDS:** Gold nanoparticles. Seed-mediated growth method. Gold nanotriangles.

**Breni Caroline Rinco**  
[brenirinco@hotmail.com](mailto:brenirinco@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil.

**Prof. Dr. Johnny Paulo Monteiro**  
[johnymonteiro@utfpr.edu.br](mailto:johnymonteiro@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil.

**Recebido:** 19 ago. 2020.

**Aprovado:** 01 out. 2020.

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



## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a nanociência e a nanotecnologia vêm crescendo em vários campos da ciência. Com elas cria-se uma expectativa de melhoria na qualidade de vida e na preservação do meio ambiente, com processos mais limpos e de maior eficiência energética (AUFFAN et al., 2009). Com isso as aplicações envolvendo nanopartículas de ouro (AuNPs) tem crescido nas últimas décadas.

A forma geométrica de AuNPs interfere grandemente nas propriedades óptica e plasmônica do material. O ouro pode ser obtido em diferentes formatos, tais como esferas, bastões e triângulos, dependendo do método de síntese escolhido (CASTRO, 2009; PEREIRA, 2009). As diferentes propriedades físicas habilitam a possibilidade de aumentar a gama de aplicações para o nanomaterial (CNPEM, 2016).

Os nanotriângulos de ouro (AuNTs) exibem propriedades plasmônicas e ópticas destacadas com relação as formas normalmente obtidas para ouro metálico (SCARABELLI et al., 2014). AuNTs, apresentam mais de uma oscilação de plasmon devido às ressonâncias que ocorrem de forma latitudinal e longitudinal, sendo a longitudinal muito sensível a pequenas variações do ambiente ao redor da nanopartícula, tornando AuNTs uma ótima ferramenta para a utilização em biossensores plasmônicos (CHEN et al., 2008), em arquiteturas de coberturas ópticas (SHANKAR et al., 2005) e hipertermia de câncer (SANGARU; BHARGAVA; SASTRY, 2005).

O método de crescimento mediado por sementes (CMS) ainda é o mais popular para síntese de nanopartículas com forma anisotrópica, tal como AuNTs. Isso se deve a sua metodologia simples e rendimento relativamente maior. Apesar do trabalho pioneiro na síntese de nanotriângulos de ouro baseado na metodologia CMS, muitos desafios ainda permanecem, incluindo a falta de uma compreensão clara do mecanismo de crescimento e a falha na obtenção de alto rendimento morfológico (normalmente é inferior a 70%), as quais impediram seriamente o desenvolvimento de AuNTs para aplicações práticas. Acredita-se que os íons iodeto possam promover a formação de nanoplacas de ouro por ligação seletiva nas faces do Au e ataque oxidativo para remover núcleos de ouro menos estáveis, deixando apenas núcleos estruturados planares dominantes e pode ser um auxílio importante na obtenção de AuNTs na síntese por CMS. Compreender o papel do ataque oxidativo é fundamental para obtenção de alto rendimento e morfologia uniforme na síntese de nanoestruturas de metais nobres (CHEN et al., 2014).

Aqui foi estudada a obtenção de AuNTs por CMS com modificações, sendo a etapa de crescimento fracionada em três partes. Foi avaliada ainda a adição de iodeto de potássio (KI) na etapa de crescimento para a otimização da obtenção de AuNTs. Estudos da estabilidade temporal das suspensões produzidas também foi avaliada.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS

Os reagentes utilizados para a síntese de AuNTs foram ácido ascórbico (Sigma-Aldrich, 99%), borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ , Sigma-Aldrich, 99%), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB, Sigma-Aldrich, 99%), citrato de sódio (Sigma-Aldrich, 99%), hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%), iodeto de Potássio (Sigma-Aldrich, 99%) e solução de ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ , Sigma-Aldrich, 30% m/v).

### MÉTODOS

O método empregado foi a síntese química baseada no crescimento mediado por sementes com o crescimento passo a passo das partículas por meio da fragmentação da etapa de crescimento. Foi avaliado também a adição de KI na etapa de crescimento no intuito de aprimorar a síntese de AuNTs.

Para a obtenção das soluções semente (AuNPs que servirão como núcleos de crescimento), utilizou-se 1 mL de solução de  $\text{HAuCl}_4$  10 mM em 36 mL de água destilada. Nessa solução foi adicionando 1 mL de solução de citrato de sódio 10 mM. Por fim, 1 mL de  $\text{NaBH}_4$  100 mM, pré resfriado em banho de gelo por aproximadamente 5 min, foi adicionado lentamente ao longo de 2 min sob agitação constante com barra magnética a 440 rpm. A solução semente preparada foi mantida em repouso por 4h. Então elas foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar, sob temperatura ambiente, e espectros UV-Vis e fotos foram obtidas ao longo dos dias.

A etapa de crescimento foi fracionada em três etapas conforme relatado por Millstone et al. (2005). Assim, foram utilizadas três soluções de crescimento, denominadas de A, B e C. As soluções A e B eram iguais e continham 0,25 mL de solução de  $\text{HAuCl}_4$  10 mM, 0,05 mL de NaOH 100 mM, 0,05 mL de ácido ascórbico 100 mM e 9 mL de solução saturada de CTAB. A solução de crescimento C foi preparada com concentrações dez vezes maiores do que aquelas empregadas em A e B, ou seja, 2,5 mL de 10 mM de  $\text{HAuCl}_4$ , 0,50 mL de NaOH 100 mM, 0,50 mL de ácido ascórbico 100 mM e 90 mL da solução saturada de CTAB.

Para a síntese dos AuNTs, inicialmente 1 mL da solução semente foi adicionada na solução de crescimento A. Na sequência, 1 mL da solução de crescimento A foi adicionada em B e todo conteúdo da mistura A+B foi adicionado em C. Entre cada adição, a mistura foi agitada por barra magnética por 1s e a 440 rpm.

O teste de adição de solução de KI 10 mM foi realizada em dois formatos para avaliar o melhor momento de inserção do sal na etapa de crescimento, sendo ele adicionado na solução de crescimento C: 1) antes da adição da mistura A+B e

2) após a adição da mistura A+B. Na primeira condição, foi adicionado 100 µL da solução de KI e na segunda condição foram testados três volumes diferentes em cada síntese, sendo eles de 50, 150 e 200 µL.

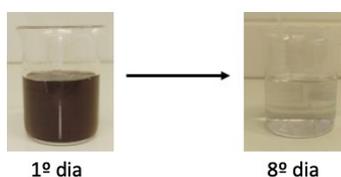
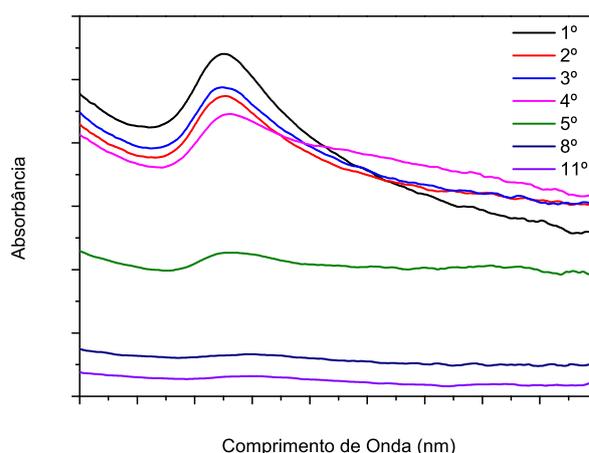
Caracterizações foram realizadas por espectrofotometria UV-Vis, utilizando cubeta de vidro com duas faces polidas. Foram selecionadas amostras para serem analisadas por dispersão de luz dinâmica (*Dynamic Light Scattering, DLS*).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### SÍNTESE E ANÁLISE DE ESTABILIDADE TEMPORAL DA SOLUÇÃO SEMENTE

A obtenção de AuNPs fica evidente após a síntese devido a obtenção de suspensões com uma coloração avermelhada característica. Então foi avaliada a estabilidade temporal das soluções sementes, uma vez que elas são formadas por partículas pequenas (ao redor de 3 nm) que apresentam forte tendência de agregação. Com intuito de determinar o prazo seguro de utilização das soluções sementes, espectros de absorção UV-Vis foram registrados ao longo 11 dias (diariamente até o 5º dia e depois a cada 3 dias). Os espectros para o período estão mostrados na Figura 1. Avaliando a progressão dos espectros ao longo dos dias é possível determinar que a sementes mantem aproximadamente as características iniciais até o terceiro dia após a síntese uma vez que a banda plasmônica mantem aproximadamente as mesmas largura e intensidade do primeiro dia. A suspensão fica visivelmente modificada a partir do 8º dia, onde foi observado que a solução perdeu totalmente a cor e passou a apresentar material particulado no fundo do recipiente (indica processos de agregação) conforme mostrado nas imagens da Figura 1.

Figura 1 – Espectros UV-Vis da solução semente ao longo de 11 dias.

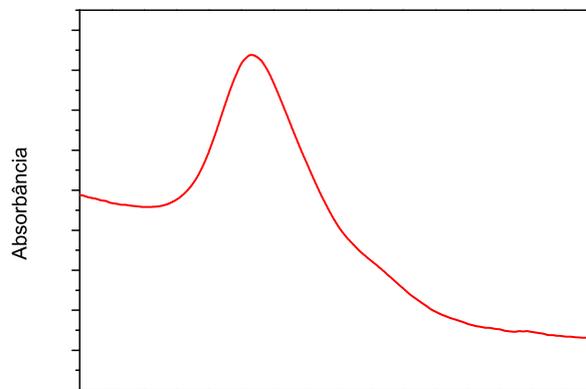


Fonte: Autoria Própria (2020).

### SÍNTESE DE AUNTS MEDIANTE A ADIÇÃO DE KI

Na primeira abordagem testada a solução de KI esteve misturada na solução de crescimento C antes da adição da solução A+B. Após a síntese completada, ao final de aproximadamente 30 min após a mistura final, a suspensão adquire uma coloração avermelhada turva indicando a produção de AuNPs. O espectro de absorção UV-Vis da suspensão obtida está mostrado na Figura 5. O espectro mostra uma única extinção com máximo ao redor de 525 nm, característico de nanopartículas de ouro em formato esférico. A obtenção de AuNPs anisotrópicas (tais como AuNTs) só pode ser sugerida em casos onde são observadas extinções com máximos acima de 600 nm, as quais ocorrem devido a ocorrência de ressonância de plasmon longitudinal (PASTORIZA-SANTOS; LIZ-MARZÁN, 2002; SOARES et al.,2014). A não eficiência em produzir nanopartículas com forma anisotrópica por meio da adição de KI nessa abordagem pode estar associada com o fato de que a solução de crescimento C é altamente concentrada em diversos reagentes e isso pode levar a blindagem de  $I^-$  por complexação. Com isso ele não atua eficientemente no direcionamento do crescimento.

Figura 2. Espectros para suspensões de AuNPs sintetizadas pelo método de crescimento mediado por semente com etapa de crescimento segmentada, com adição de KI na solução C antes da adição da mistura de A+B.

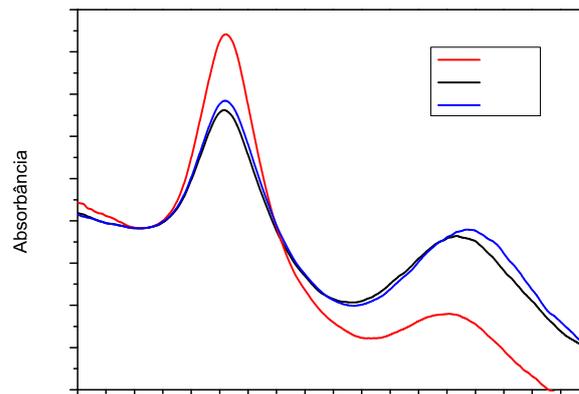


Fonte: Autoria Própria (2020).

O segundo método testado baseou-se na adição de KI no fim de toda a síntese (após a adição da mistura A+B em C). De acordo com Chen. et. al, os íons  $I^-$  tem dupla função no processo podendo atuar tanto pela adsorção seletivamente nas faces do cristal de Au que facilita o crescimento de nanoplacas, como removendo nanoestruturas relativamente instáveis, por meio da oxidação de ouro metálico. Ambos aspectos devem auxiliar na obtenção de AuNTs. Para essa abordagem foram testados a adição de três volumes de solução de KI para o estudo, sendo eles 50, 150 e 200 uL. Após cerca de 30 min após adição final de KI a mistura reacional, uma coloração avermelhada foi observada. Foram tomados

espectros de absorção UV-Vis para as suspensões preparadas e elas estão apresentadas na Figura 3.

Figura 3- Espectros UV-Vis para suspensões de AuNPs sintetizadas pelo método de crescimento mediado por semente com etapa de crescimento segmentada, com adição de KI na solução C após a adição da mistura de A+B.

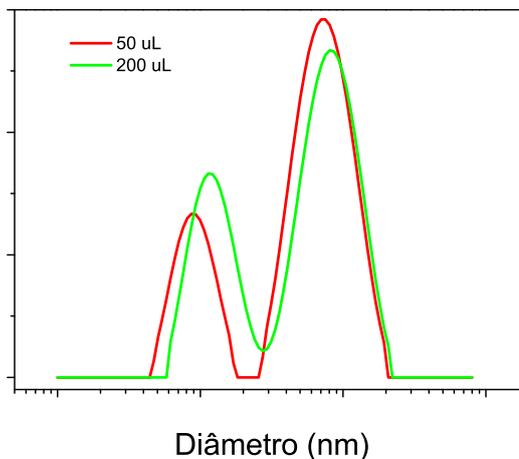


Fonte: Autoria Própria (2020).

Avaliando a os espectros das Figura 3 fica evidente o surgimento de dois modos plasmônicos, um deles ocorrendo em comprimentos de onda acima de 650 nm para todas condições testadas. Isso pode sugerir a obtenção de nanopartículas anisotrópicas tais como AuNTs. É possível notar ainda que as amostras obtidas com maiores volumes de solução de KI possuem uma intensidade maior para a banda ocorrida em comprimentos de onda maiores. Isso pode indicar a percentual maior de partículas anisotrópicas sintetizadas.

Espectros de DLS (Figura 4) obtidos para amostras produzidos com maior e menor volume de solução de KI (abordagem 2) mostram que há duas populações de diâmetros médios de partículas. Um ao redor de 10 nm e outro ao redor de 90 nm. Esse perfil de distribuição de tamanhos também sugere a obtenção de AuNPs anisotrópicas. A população com os diâmetros médios menor e maior pode corresponder as dimensões laterais (largura, o raio é muito pequeno ao redor de 5 nm) e da face, respectivamente, de AuNTs.

Figura 4 - Espectros de DLS para suspensões de AuNPs sintetizadas pelo método de crescimento mediado por semente com etapa de crescimento segmentada, com adição de 50 e 200 uL de solução de KI de na solução C após a adição da mistura de A+B.



Fonte: Autoria Própria (2020).

### AValiação DA ESTABILIDADE DAS SUSPENSÕES DE AuNPS

Espectros de absorção UV-Vis das suspensões de nanopartículas anisotrópicas (formato 2 de adição de solução de KI) foram registrados ao longo de 12 dias para avaliar a estabilidade temporal das suspensões produzidas nas diferentes condições de adição de volume de solução de KI. Os espectros mostraram que as duas bandas (característico de partículas anisotrópicas) permanecem mesmo após 12 dias de estocagem. Além disso foi possível notar que as bandas, principalmente a banda que ocorre em maiores comprimentos de onda, se torna melhor definida ao redor do 10º dia. Isso indica que reações continuam a ocorrer lentamente nesse período até alcançar a estabilização final para obtenção de um material mais homogêneo.

### CONCLUSÕES

A formação das AuNPs foi evidenciada pelas medidas UV-VIS através da formação de bandas plasmônicas características. Foi observado que as características da solução sementem muda significativamente a partir do terceiro dia, apresentando bandas alargadas e formação de material particulado. Por isso deve ser usada dentro de até 3 dias após a síntese. A síntese CMS com a adição de KI ao fim da síntese produziu suspensões que apresentaram duas bandas plasmônicas que podem indicar a obtenção de AuNTs. O maior volume (200 µL de KI) produziu uma suspensão com o segundo modo plasmônico mais intenso, a qual deve estar associado a síntese de um percentual maior de nanopartículas anisotrópicas e possivelmente com formato triangular. A obtenção de AuNTs ainda pode ser sugerida com base na obtenção de duas populações de tamanhos, sendo o menor deles com raio muito pequeno (ao redor de 5 nm) que pode corresponder a largura de AuNTs. A estabilidade temporal das nanopartículas mostrou que reações lentas continuam a ocorrer ao longo de 10 dias, as quais ajustam a forma e a polidispersividade das nanopartículas.

### AGRADECIMENTOS

Agradecimento primeiramente à Fundação Araucária pela bolsa concedida para a realização deste projeto e a UTFPR-AP por proporcionar condições para a realização da pesquisa. Agradeço ao Prof. Dr. Johnny P. Monteiro pela orientação e dedicação.

## REFERÊNCIAS

Auffan, M.; Rose, J.; Bottero, J. Y.; Lowry, G. V.; Jolivet, J. P.; Wiesner, M. R. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. **Nat. Nanotechnol.** 2009, 4, 634-641.

CASTRO, E. G. Nanopartículas de Platina e seus Nanocompósitos com Nanotubos e Outras formas de Carbono: Preparação, Caracterização e Propriedades. 2009. 181 f. **Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.**

Centro Nacional de Pesquisa em Energias e Materiais. **CNPEM**, 2016. Nanopartículas de ouro, forma e estabilidade. Disponível em: <https://cnpem.br/nanoparticulas-de-ouro-forma-e-estabilidade/> Acesso em: 03, agosto de 2020.

CHEN, H. et al. Shape-and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles. **Langmuir**, v. 24, n. 10, p. 5233-5237, 2008.

CHEN, L. et al. High-yield seedless synthesis of triangular gold nanoplates through oxidative etching. **Nano letters**, v. 14, n. 12, p. 7201-7206, 2014.

PASTORIZA-SANTOS, I.; LIZ-MARZÁN, L. M. Synthesis of silver nanoprisms in DMF. **Nano letters**, v. 2, n. 8, p. 903-905, 2002.

PEREIRA, M. K. Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e Espalhamento Raman em Soluções Coloidais de Ouro. 2009. 108 f. **Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.**

SANGARU, S. S.; BHARGAVA, S.; SASTRY, M. Synthesis of gold nanospheres and nanotriangles by the Turkevich approach. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 5, n. 10, p. 1721-1727, 2005.

SCARABELLI, L. et al. Monodisperse gold nanotriangles: size control, large-scale self-assembly, and performance in surface-enhanced Raman scattering. **ACS nano**, v. 8, n. 6, p. 5833-5842, 2014.

SHANKAR, S. S. et al. Controlling the optical properties of lemongrass extract synthesized gold nanotriangles and potential application in infrared-absorbing optical coatings. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 3, p. 566-572, 2005.

SOARES, L. et al. Localized surface plasmon resonance (LSPR) biosensing using gold nanotriangles: detection of DNA hybridization events at room temperature. *Analyst*, v. 139, n. 19, p. 4964-4973, 2014.