

## Síntese e caracterização de nanopartículas de Prata anisotrópicas em solução aquosa para aplicação em optoeletrônica

## Synthesis and characterization of anisotropic Silver nanoparticles in aqueous solution for application in optoelectronics

### RESUMO

Eduardo Fonseca Maia  
[eduardom@alunos.utfpr.edu.br](mailto:eduardom@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Marcela Mohallem Oliveira  
[marcelam@utfpr.edu.br](mailto:marcelam@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasi

Os nanomateriais fazem parte de uma classe recente de materiais que exploram características diferentes dos mesmos já pertencentes ao cotidiano tecnológico, porém apresentando novas propriedades proporcionadas pelo seu tamanho em escala nanométrica. Dentre todos os nanomateriais, as nanopartículas metálicas tem tido destaque por apresentarem características óticas alteradas e melhoradas quando comparadas aquelas dos seus sólidos estendidos. O controle das propriedades óticas dessas nanopartículas é dependente tanto do controle do seu tamanho quanto também do seu formato, podendo assim influenciar em como as propriedades podem ser utilizadas. Tem-se como objetivo a síntese e a caracterização de nanopartículas de Prata anisotrópicas, em solução aquosa, de modo a se estudar a modificação das propriedades da nanopartículas de Prata com a modificação do seu formato. A rota escolhida para a síntese das nanopartículas de Prata será a com íon Prata, agitado com Ácido L-Ascórbico e Solução Estabilizante (Citrato de Sódio, Acetato de Sódio e Polietilenoglicol) durante 10 minutos em solução aquosa. Serão feitas modificações nesta rota para avaliar o efeito de cada uma na formação de partículas anisotrópicas. As nanopartículas resultantes poderão ser utilizadas tanto em dispersão líquida ou ainda depositadas em substrato de sílica, formando um sistema para aplicação potencial em dispositivos óticos.

**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.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ressonância *plasmon*. Nanopartículas anisotrópicas. Nanomateriais.

### ABSTRACT

Nanomaterials are part of a recent class of materials that explore different characteristics from those already belonging to technological everyday life, but presenting new properties provided by their size on nanometric scale. Among all nanomaterials, metallic nanoparticles, has been highlighted for presenting altered and improved optical characteristics when compared to those of its extended solids. The control of the nanoparticles optical properties is dependent both on the control of





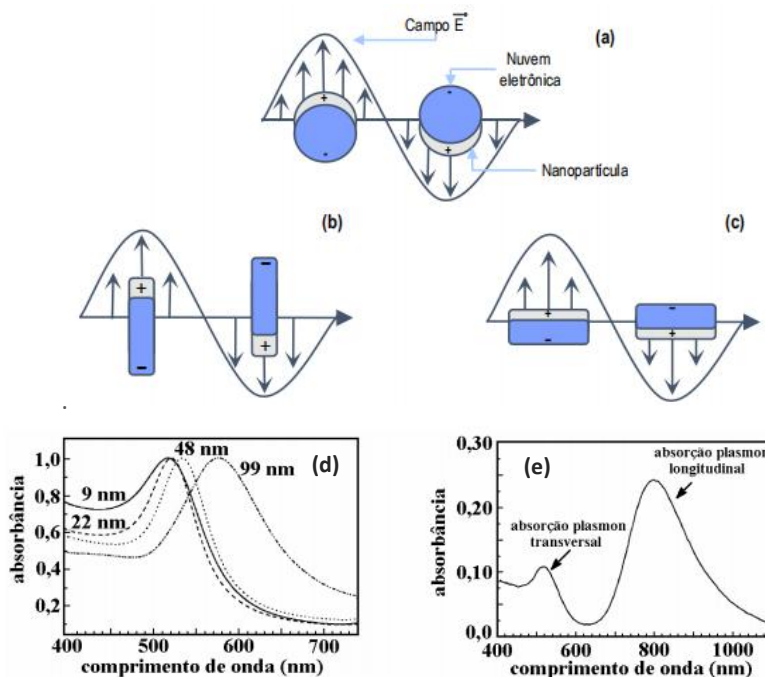
Nota-se então que, a partir de materiais considerados tradicionais, pode-se sugerir diversas modificações a fim de alterar seus tamanhos e morfologias, onde uma das propostas seria a utilização e a exploração da escala nanométrica (nm), em função de suas propriedades serem dependentes de seu tamanho nessa escala. O tamanho crítico de uma partícula pode mudar totalmente sua interação com a luz, indicando uma mudança em sua absorção e conseqüentemente na sua coloração (Zarbin, p. 1472-1473).

Com o tempo e o aprimoramento das técnicas, o físico Michael Faraday pode apresentar um estudo sobre como a luz, ou uma radiação eletromagnética, interagia com a matéria que encontrasse em seu percurso, podendo ser refratada, refletida, defletida, transmitida ou absorvida, dependendo das características do próprio material encontrado, tendo o Ouro coloidal, onde cada tamanho diferente apresentado por suas partículas apresentariam diferentes interações com o fóton da luz. Posteriormente a este estudo, trabalhos apresentando nanopartículas e sua interação com a luz ganharam destaque, pois quando as mesmas apresentam tamanho crítico, sua absorção de luz difere da de seu sólido comum (ou *bulk*), apresentando absorções distintas no espectro eletromagnético e bem definidas, caracterizadas como banda *plasmon*. Este efeito ocorre devido a oscilação de elétrons de condução que respondem a uma excitação óptica quando aplicado um campo magnético externo a este (OLIVEIRA, p. 36, 50-51).

Isto se dá a oscilação da nuvem eletrônica de uma partícula metálica, onde ao interagir com um campo elétrico de radiação incidente, leva a formação de um dipolo magnético na partícula, que tenta compensar e restaurar a sua configuração original, correspondido como ressonância *plasmon*, onde há uma resposta em um determinado comprimento de onda. Este efeito tem relação direta com o tamanho médio, forma e meio que a NP se apresenta (OLIVEIRA, p. 36-39; ROCHA, p. 38-39).

Quanto a classificação de formatos de nanopartículas frente a uma energia de ressonância, podemos definir dois tipos de nanopartículas. É considerado como uma nanopartícula isotrópica quando uma banda de absorção plasmônica aparecer no espectro. Já para uma nanopartícula anisotrópica, duas ou mais bandas podem aparecer neste espectro, mesmo sendo de um mesmo composto ou elemento. Isso se dá devido aos diversos tipos de ressonância que o material pode apresentar (ROCHA, p. 40). Tome como exemplo um nanobastão (Figura 2), o mesmo pode apresentar dois tipos de ressonância da banda plasmon, tanto na horizontal, quanto na vertical, devido ao seu menor número de planos de simetria (OLIVEIRA, p. 37).

Figura 2: Representação esquemática do SPR para nanopartículas isotrópicas (a), anisotrópicas transversal (b) e anisotrópicas longitudinal (c) e seus diagramas esquemático para nanopartículas isotrópicas de diferentes tamanhos (d), e anisotrópicas (e)



Fonte: LINK, EL-SAYED , p. 8414-8415 (Adaptado)

A possibilidade de controle de tamanho e formato possibilita a obtenção de diferentes propriedades dos materiais sem que haja alteração química do material. Cada nanopartícula de determinado material possui um tamanho onde abaixo deste tamanho, sua diferenciação de propriedades acontece e acompanhado de o seu formato, são importantes pontos para a formação de seu grupo de propriedades (CASANOVA, p. 17-19; OLIVEIRA, p. 27-28; ZARBIN, p. 1472-1473).

As aplicações mais conhecidas de nanopartículas anisotrópicas geralmente são em funções biológicas, como marcadores de exames, bioconjugações, biosensores e imagens de celular cancerígenas, bem como aplicações em SERS, Absorção de Infravermelho, Guia de onda Plasmônica e em dispositivo fotovoltaico também são visadas, assim como sua aplicação em optoeletrônica geral (OLIVEIRA, p. 45; SAJANLAL et al., p. 45-46).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Conforme a literatura de base (YANG ET AL., p. 6), a síntese apresentada é composta por uma solução estabilizante de três componentes (Polietilenoglicol (PEG), citrato de sódio e acetato de sódio), adicionando esse estabilizador, junto íons de Prata provindos da solução de Nitrato de Prata ( $AgNO_3$ ), água deionizada e o agente passivante (Ácido L-Ascórbico), nesta exata ordem. Posteriormente, deixa-se as amostras em repouso durante 10 minutos, onde a coloração azul indicará a formação do precursor de nanoflores (NFs) de prata. Finalizando a preparação, serão feitos dois ciclos de centrifuga, onde o primeiro será feito para



separação do líquido com as NFs, seguida da lavagem com Citrato de Sódio 0,005 mol/L, seguindo da sua dispersão em Citrato de Sódio 0,005 mol.L<sup>-1</sup>.

Também foram propostas as alterações de concentrações e componentes do agente estabilizante (troca de PEG por EG (etilenoglicol)), passivante e de íons de Prata, assim como alterar ordem e velocidade de adição de reagentes (Tabela 1), visando verificar a alterações de estrutura, tamanho, estabilidade, entre outros fatores.

Tabela 1 – Amostras a serem preparadas

Amostra	Composição
1	Ag 5,84.10 <sup>-3</sup> mol/L, Citrato 0,05 mol/L, PEG
2	Ag 5,84.10 <sup>-3</sup> mol/L, Citrato 0,005 mol/L, PEG
3	Ag 5,84.10 <sup>-3</sup> mol/L, Citrato 0,0005 mol/L, PEG
4	Ag 5,84.10 <sup>-3</sup> mol/L, Citrato 0,05 mol/L, EG
5	Ag 5,84.10 <sup>-3</sup> mol/L, Citrato 0,005 mol/L, EG
6	Ag 5,84.10 <sup>-3</sup> mol/L, Citrato 0,0005 mol/L, EG
7	Ag 5,84.10 <sup>-4</sup> mol/L, Citrato 0,05 mol/L, PEG
8	Ag 5,84.10 <sup>-4</sup> mol/L, Citrato 0,005 mol/L, PEG
9	Ag 5,84.10 <sup>-4</sup> mol/L, Citrato 0,0005 mol/L, PEG
10	Ag 5,84.10 <sup>-4</sup> mol/L, Citrato 0,0005 mol/L, PEG com alteração na ordem de adição de reagente
11	Ag 5,84.10 <sup>-4</sup> mol/L, Citrato 0,05 mol/L, EG
12	Ag 5,84.10 <sup>-4</sup> mol/L, Citrato 0,005 mol/L, EG
13	Ag 5,84.10 <sup>-4</sup> mol/L, Citrato 0,0005 mol/L, EG
14	Ag 5,84.10 <sup>-5</sup> mol/L, Citrato 0,05 mol/L, PEG
15	Ag 5,84.10 <sup>-5</sup> mol/L, Citrato 0,05 mol/L, PEG
16	Ag 5,84.10 <sup>-5</sup> mol/L, Citrato 0,05 mol/L, PEG
17	Ag 5,84.10 <sup>-5</sup> mol/L, Citrato 0,05 mol/L, EG
18	Ag 5,84.10 <sup>-5</sup> mol/L, Citrato 0,05 mol/L, EG
19	Ag 5,84.10 <sup>-5</sup> mol/L, Citrato 0,05 mol/L, EG

Fonte: O Autor (2020).

Posteriormente, para a avaliação de alterações de morfologias e estabilidades foram utilizadas técnicas como:

- Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região Uv-Visível: investigar qualitativamente a ocorrência de NPs, juntamente de seu tamanho médio e distribuição de tamanho;
- Difractometria de raios X: fornece a estrutura do cristal, tamanho do cristalito, orientação, entre outros;

- Espectroscopia Raman: avaliação de seu uso como substrato SERS;
- Microscopia Eletrônica de Transmissão: Permite a observação da forma e tamanho médio das NPs e as amostras serão preparadas através do gotejamento e secagem das dispersões das NPs em grades de Cobre recobertas com filmes de Carbono.

Posteriormente a estas caracterizações, é possível realizar a deposição das nanopartículas sintetizadas em substrato de sílica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na alteração da ordem de adição de reagentes, apresentou-se uma coloração da solução final de síntese diferente da esperada pelo artigo de base, onde a rota proposta no artigo apresentou solução de coloração azul e turva, e, na alteração, apresentou-se uma coloração amarela e transparente, sendo um indício inicial de que houve alteração de formato com a variável sintética, assim como a alteração de um dos componentes da solução estabilizante, que provocou uma coloração azul-acinzentada em vez de apenas azulada.

Este trabalho ainda está em desenvolvimento, onde a próxima etapa seria a realização das caracterizações destas duas sínteses realizadas, bem como a alteração de concentrações e reagentes, conforme descrito anteriormente, porém em função do isolamento social imposto pela pandemia da covid19, esperamos realizar as caracterizações propostas assim que voltarmos às atividades presenciais no laboratório de pesquisa.

## CONCLUSÕES

A diferença apresentada nas colorações das soluções conforme a proposta, apresentam a possibilidade de alteração da banda plasmon destas sínteses, devido a esta alteração apresentar efeito de absorção ou espalhamento de radiação eletromagnética e reafirmando o efeito de superfície. Ainda serão realizadas as caracterizações iniciais destes materiais, como a Difratomia de raios X para comprovar a obtenção de NPs metálicas, Espectroscopia Eletrônica Raman para verificar se apresenta resíduos do meio reacional adsorvido, assim como a possibilidade de intensificação do sinal Raman, devido ao efeito SERS, Microscopia Eletrônica de Transmissão da dispersão aquosa de NPs para confirmar as modificações de formato e Microscopia Eletrônica de Varredura para posterior à deposição em substrato de sílica para confirmação da formação do filme de NPs

## REFERÊNCIAS

CASANOVA, M. C. R. **Síntese , caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis Síntese, caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis.** *Dissertação, IQ-USP*, 1–87, 2010. Acesso em: 2 set.2020.

LINK, S., EL-SAYED, M. A., **Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods**", *J. Phys. Chem. B*, v. 103 (40), 1999. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp9917648>. Acesso em 8 out. 2020.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. **Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico**. *Química Nova*, 35(7), 1434–1446. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000700026>, 2012. Acesso em: 2 set.2020.

OLIVEIRA, M. M. **Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: Síntese, caracterização e propriedades**. *Tese de Doutorado, UNICAMP*, 2005. Acesso em: 2 set.2020.

ROCHA, T. C. R. **Nanopartículas Metálicas Anisotrópicas: Mecanismo de Formação e Aplicações Ópticas**. *Tese de Doutorado, UNICAMP*. Disponível em <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:No+Title#0>. Acesso em: 2 set. 2020.

SAJANLAL, P. R., SREEPRASAD, T. S., SAMAL, A. K., PRADEEP, T. **Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions**. *Nano Reviews*, 2(1), 5883, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.3402/nano.v2i0.5883>. Acesso em: 2 set. 2020.

YANG, Z., CHIU, T.-C.; CHANG, H.-T. (2007). **Preparation and Characterization of Different Shapes of Silver Nanostructures in Aqueous Solution**. *The Open Nanoscience Journal*, 1(1), 5–12. Disponível em: <https://doi.org/10.2174/1874140100701010005>. Acesso em: 2 set. 2020.

ZARBIN, A. J G. (2007). **Química De (Nano)Materiais**. *Química Nova*, 30(6), 1469–1479. Disponível em: [http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol30No6\\_1469\\_15-S07432.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol30No6_1469_15-S07432.pdf) Acesso em: 2 set. 2020