

SIMULAÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO E PRATA ATRAVÉS DA TEORIA DE MIE

Maiara Lima Castilho, Joyce Ramos, Maria Angélica Cardoso, Renata Ganevari, Airtón A. Martín, Leandro Raniero

Universidade do Vale do Paraíba – UNIVAP/Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica – IP&D,
Av. Shishima Hifumi, 2911 – São José dos Campos/SP – CEP: 12244-000,
maiara.engbiomedica@gmail.com

Resumo: Neste trabalho, nanopartículas de ouro e prata foram obtidas por meio da redução do cloreto de ouro e nitrato de prata utilizando o citrato de sódio, respectivamente. A solução coloidal foi caracterizada através da espectroscopia UV-visível (400 nm a 700 nm), onde os espectros de absorção foram adquiridos em sete diluições em água destilada (10:0; 10:1; 10:2; 10:3; 10:4; 10:5; e, 10:6). O tamanho das nanopartículas foram aferidos através da simulação do espectro de absorção utilizando a teoria de MIE, onde foi considerado nanopartículas perfeitamente esféricas dispersas em água. A comparação entre os resultados teóricos e experimentais possibilitou o cálculo da concentração das nanopartículas na solução coloidal.

Palavras-chave: Nanopartículas, UV-VIS, Teoria de MIE

Área do Conhecimento: Engenharia Biomédica

Introdução

As propriedades únicas de nanopartículas metálicas acenderam a sua aplicação numa ampla gama de áreas onde nos últimos dez anos foram intensamente estudadas. Particularmente, nanopartículas anisotrópicas de metais nobres (ouro e prata) vêm recebendo muita atenção devida suas propriedades ópticas. Suas aplicações baseiam-se em três características fundamentais da resposta óptica de nanoestruturas metálicas: a alta sensibilidade a mudanças na vizinhança química local; a localização dos campos eletromagnéticos da radiação incidente abaixo do limite de difração e a subsequente geração de campos próximos de alta intensidade (TÚLIO COSTA, 2008).

Neste trabalho o espectro de absorção de nanopartículas de ouro e prata, simulados por meio da teoria de MIE serão confrontados com os resultados obtidos através da espectroscopia no ultravioleta visível (UV-VIS).

Metodologia

A síntese de nanopartículas de ouro e prata baseou-se na metodologia de Lee e Meisel (1982).

Para a síntese de nanopartícula de ouro foi utilizada uma solução de cloreto de Ouro (HAuCl_4) obtida através da diluição de 240 mg de HAuCl_4 em 500ml de água ultra pura (figura 1a), aquecendo até borbulhar ($\sim 98^\circ\text{C}$). Em seguida, acrescentou-se 0,5051g de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), (figura 1b), possibilitando a obtenção de nanopartículas de ouro (figura 1c).

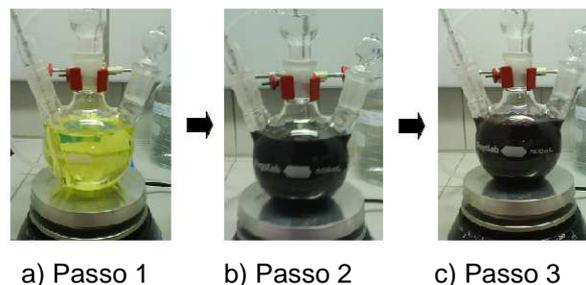


Figura 1: a) Cloreto de Ouro diluído em água ultra pura; b) Solução de cloreto de Ouro misturado com citrato de sódio; c) Formação final de nanopartículas de Ouro.

As nanopartícula de prata foram obtidas por meio de uma solução de Nitrato de prata (AgNO_3) reduzida através da diluição de 90 mg de AgNO_3 em 500ml de água ultra pura (figura 2a). Em seguida, acrescentou-se 0,1010g de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) (figura 2b), formando as nanopartículas de prata (figura 2c).

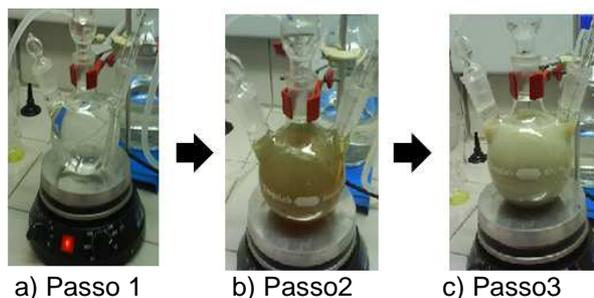


Figura 2: a) Nitrato de Prata diluído em água ultra pura; b) Solução de nitrato de Prata misturado com citrato de sódio; c) Formação final de nanopartículas de Prata.

A caracterização das nanopartículas foi feita pela Espectroscopia ultravioleta-visível, UV-VIS (NanoDrop®, modelo ND-1000) entre os comprimentos de onda de 400 nm a 700 nm.

O espectro de absorção para as nanopartículas de ouro e prata foram obtidos por meio da teoria de Mie (equações 1, 2 e 3).

$$\sigma_{ext} = (2\pi/k^2) \sum_{n=1}^{\infty} (2n + 1) \text{Re} \{a_n + b_n\} \quad (1)$$

$$\sigma_{esp} = (2\pi/k^2) \sum_{n=1}^{\infty} (2n + 1) [|a_n|^2 + |b_n|^2] \quad (2)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{esp} \quad (3)$$

A resposta óptica das nanopartículas metálicas pode ser descrita por uma soma de ondas parciais. O índice do somatório indica a ordem de onda parcial descrita pelo harmônico esférico vetorial correspondente para o campo elétrico ou magnético e também refere-se a ordem da excitação multipolar na nanopartícula. Desta forma, n=1 corresponde a campos de dipolo, n=2 quadrupolo, n=3 octupolo e assim sucessivamente, com as respectivas excitações coletivas multipolares nas partículas. Nessas equações a e b são constantes.

Resultados

Nanopartículas de Ouro

A solução coloidal foi diluída em água ultra pura em seis concentrações: 10:1; 10: 2; 10:3; 10:4; 10:5; 10:6. Sendo 10:0 a solução concentrada, como mostrado na figura 3. A posição do pico máximo de absorção, a 524,60 nm, foi utilizado para quantificar o tamanho médio das nanopartículas pela teoria de Mie. No gráfico é possível notar que a diluição diminui a intensidade deste pico, mas a posição permanece constante. Este resultado era esperado uma vez que a diluição não interfere na distribuição do tamanho das nanopartículas.

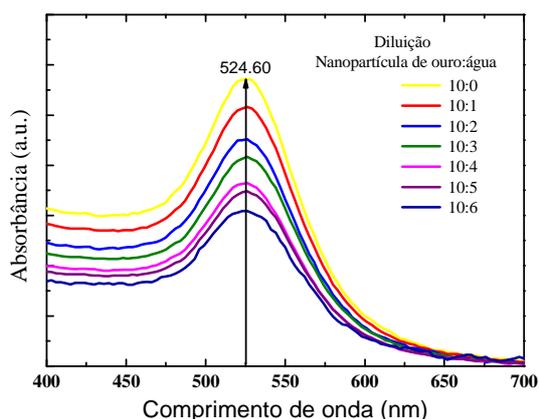


Figura 3 - Influência da diluição nos espectros de absorção.

A figura 4 mostra os resultados da simulação teórica. Vários diâmetros de nanopartículas de ouro, dispersa em água, foram utilizados, conforme mostrado na legenda.

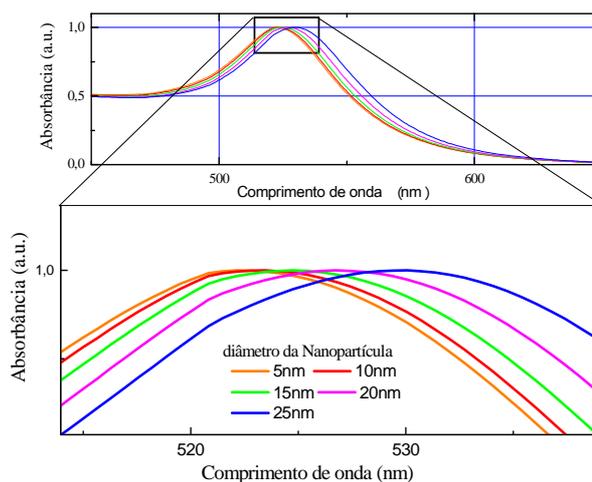


Figura 4 - Influência do diâmetro das nanopartículas no espectros de absorção.

Portanto o diâmetro foi quantificado através da correlação entre as posições dos picos de absorção das figuras 3 e 4. Este método é bastante simples e possibilita fazer os cálculos de concentração apenas utilizando as curvas de absorção.

Nanopartículas de Prata

De forma similar ao procedimento experimental utilizado nas nanopartículas de ouro. A solução coloidal de prata foi diluída em água ultra pura em seis concentrações: 10:1; 10: 2; 10:3; 10:4; 10:5; 10:6. Sendo 10:0 a solução concentrada, como mostrado na figura 5.

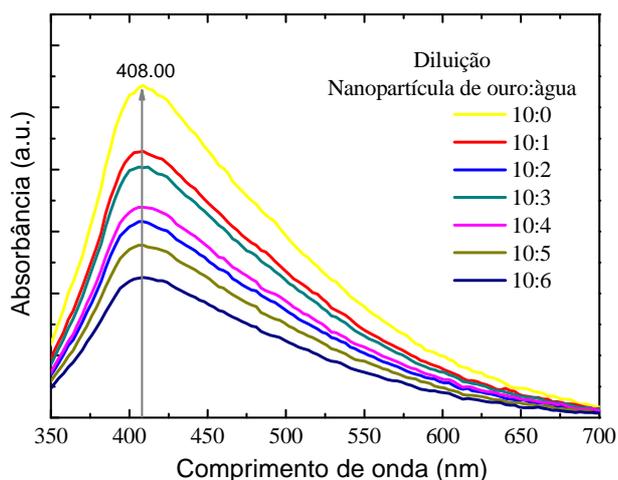


Figura 5 - Gráfico mostrando as concentrações obtidas através do UV-VIS.

A figura 6 mostra os resultados da simulação teórica.

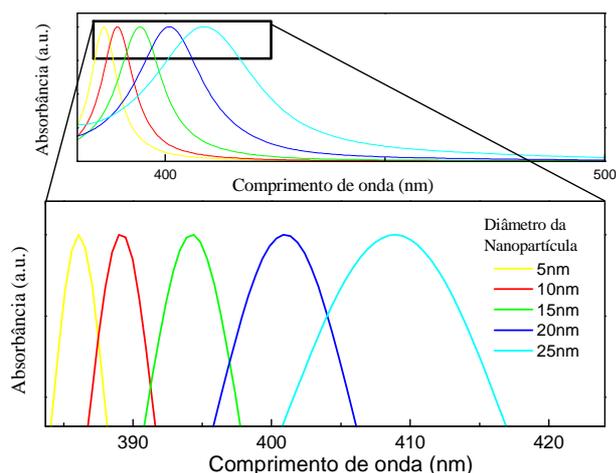


Figura 6 - Influência do diâmetro das nanopartículas no espectros de absorção.

Novamente, a variação do diâmetro das nanopartículas causa um deslocamento no eixo x. O diâmetro médio foi calculado através da correção da posição do pico máximo entre os dados experimentais e teóricos.

Cálculo da Concentração de nanopartículas

O tamanho médio das nanopartículas, com base nos resultados das figuras 4 e 6 foi de 15,0 nm para ouro e 25,0 nm para prata. O cálculo da concentração foi feito através das equações 4 e 5 como mostra na tabela 1.

$$N = \frac{\pi}{6} \cdot \frac{\rho D^3}{M} \quad (4)$$

Onde N é o número médio de átomos de ouro, D é o diâmetro médio dos núcleos das partículas, ρ é a densidade do ouro e M é o peso atômico do ouro.

$$C = \frac{N_{Total}}{N \cdot V \cdot N_A} \quad (5)$$

Tabela 1: Concentrações das diluições

Diluição	Concentração Prata (mol/L)	Concentração Ouro (mol/L)
10:0	$2,167 \times 10^{-6}$	$1,17 \times 10^{-5}$
10:1	$1,970 \times 10^{-6}$	$1,064 \times 10^{-5}$
10:2	$1,806 \times 10^{-6}$	$9,753 \times 10^{-6}$
10:3	$1,667 \times 10^{-6}$	$9,003 \times 10^{-6}$
10:4	$1,548 \times 10^{-6}$	$8,360 \times 10^{-6}$
10:5	$1,445 \times 10^{-6}$	$7,803 \times 10^{-6}$
10:6	$1,355 \times 10^{-6}$	$7,315 \times 10^{-6}$

Discussão

O resultados de experimentais mostraram espectros característicos de nanopartículas de ouro e prata, quando confrontados com os dados da literatura. As nanopartículas de ouro com o pico de ressonancia plasmonica por volta dos 524 nm. Enquanto que as nanopartículas de prata apresentaram este pico por volta dos 408 nm. Com base nestes resultados e os dados da simulação teórica estima-se que os diâmetros médios das nano de prata e ouro são, 25 nm e 15 nm respectivamente. Entretanto, para comparação e validação destes diâmetros será necessário analisar estas nanopartículas através da Microscopia eletrônica de transmissão (MET), pois as nanopartículas podem não ser totalmente esféricas e ter uma distribuição de tamanhos. Portanto, os valores apresentados são aproximados, e futuranente serão confrontados com análises de MET.

Conclusão

A síntese das nanopartículas foi obtida com sucesso, a simulação dos espectros de absorção mostraram que a solução coloidal possui nanopartículas na escala nanométrica. Esta solução também mostrou estável ao longo do tempo. Os espectros obtidos pelo UV-VIS mostraram a distribuição dos diâmetros das mesmas e com a teoria de Mie foi possível calcular suas concentrações.

A próxima etapa deste trabalho é a confirmação deste resultados por meio das análises de MET.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ pela bolsa PIBIC e também pelo apoio financeiro da FAPESP (2009/09559-5)/CNPQ(301066/2009-4)

Referências

- P.C. LEE, D. MEISEL, "Adsorption and surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols", J.Phys. Chem. 1982, 86, 3391-3395.
- TULIO COSTA RIZUTI DA ROCHA, tese de doutorado: "Nanopartículas metálicas anisotrópicas: Mecanismo de formação e aplicação ópticas", Universidade Estadual de Campinas, Campinas – São Paulo, 2008.