



“SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA E OURO PARA MODIFICAÇÃO DE SENSORES BASEADOS EM GRAFENO”.

Palavras-Chave: NANOPARTÍCULAS, ESPECTROSCOPIA, DLS

Autores(as):

MARCOS FELIPE DO NASCIMENTO LOPES, IQ – UNICAMP

PROF(º). DR(º). JAVIER ERICK LOBATÓN VILLA (ORIENTADOR), IQ - UNICAMP

1. INTRODUÇÃO:

A nanotecnologia revolucionou muitas áreas da ciência, incluindo a produção de materiais com propriedades únicas que não existem em escala macroscópica. Dentre esses materiais, as nanopartículas de prata e ouro têm sido amplamente estudadas devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas.

O grafeno é um dos materiais mais promissores para aplicações em sensores devido às suas propriedades excepcionais, como alta condutividade elétrica e térmica, grande área de superfície, resistência mecânica e alta sensibilidade. Ademais, suas grades cristalinas de alta qualidade e baixo ruído elétrico os tornam excelentes para dispositivos eletrônicos flexíveis. Contudo, nanomateriais envolvendo o carbono ainda apresentam desvantagens em aplicações de sensores, como o longo tempo de recuperação, baixa seletividade e fraca interação com moléculas de gás.

Como o grafeno melhora a seletividade e sensibilidade do sensor, projetar substratos híbridos com nanopartículas de prata e ouro, é uma maneira eficaz de aumentar a qualidade dos nanomateriais envolvendo o carbono. Portanto, combinar nanopartículas de metais com grafeno pode levar a novos avanços em sensores. Disto, este estudo visa analisar a sintetização de nanopartículas de prata e ouro, assim como o controle de tamanho e sua caracterização utilizando os equipamentos espectroscópicos UV-VIS e DLS, para futuramente projetar substratos híbridos que auxiliem na modificação de sensores baseados em grafeno.

2. METODOLOGIA:

Existem várias rotas de síntese de nanopartículas de prata (AgNPs) e de nanopartículas de ouro (AuNPs). O método químico é um dos mais comuns e envolve a redução de um sal de prata ou ouro em uma solução contendo um agente redutor. A forma e o tamanho das nanopartículas podem ser ajustados variando-se as condições de síntese, como a concentração do agente redutor e a temperatura da reação.

2.1. SÍNTESE DE AuNPS

As AuNPs foram preparadas de acordo com o método de Turkevich. Comumente, através de um processo monofásico em meio aquoso, usando citrato de sódio (CtNa) como agente redutor e estabilizante, em meio controlado. Primeiro, foi preparada a solução de CtNa (40 mg, 2 mL). Em seguida, sob aquecimento (100 °C), uma agitação (450 rpm) constante, em água Milli-Q (100 mL), foram adicionadas a solução de 30% de HAuCl₄ (0.040 mL) e após 30s a solução de CtNa (1.4 mL). Após 35 min de reação, o produto é coletado em forma de coloides.

growth step	diameter (nm)	SD (%)	concentration (NPs/mL)	SRP peak (dipolar) (nm)	SRP peak (quadrupolar) (nm)	expected diameter (nm)
seeds	8.4 ± 1.0	11.9	3.0 × 10 ¹²	518		
1st	17.6 ± 1.2	6.8	1.9 × 10 ¹²	521.5		18.2
2nd	22.3 ± 2.2	9.8	1.2 × 10 ¹²	523.5		24.5
3rd	31.1 ± 2.8	9.0	7.6 × 10 ¹¹	525.5		30.4
4th	36.0 ± 2.4	6.6	4.8 × 10 ¹¹	527.5		36.7
5th	42.2 ± 2.3	7.8	3.1 × 10 ¹¹	530.5		43.7
6th	54.4 ± 3.3	6.1	1.9 × 10 ¹¹	535		51.5
7th	64.8 ± 3.4	5.2	1.2 × 10 ¹¹	540		60.5
8th	69.3 ± 4.5	6.5	7.8 × 10 ¹⁰	542.5		70.7
9th	80.1 ± 5.4	6.7	4.9 × 10 ¹⁰	546.5		82.6
10th	96.1 ± 5.6	5.8	3.1 × 10 ¹⁰	555.5		96.4
11th	109.2 ± 7.6	6.9	2.0 × 10 ¹⁰	574.5		112.4
12th	123.6 ± 10.6	8.6	1.2 × 10 ¹⁰	606		131.0
13th	150.0 ± 9.9	6.6	7.9 × 10 ⁹	649	545	152.6
14th	180.5 ± 10.7	5.9	5.0 × 10 ⁹	720	560	177.8

Tabela 1: Resumo dos tamanhos, concentrações e propriedades ópticas das AuNPS obtidas após diferentes etapas de crescimento.

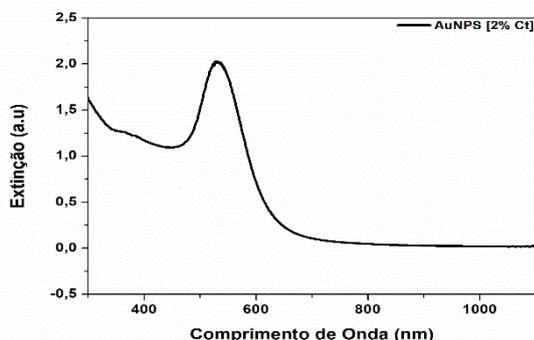
Fonte: Bastus et. al. 2011

2.2. SÍNTESE DE AgNPS

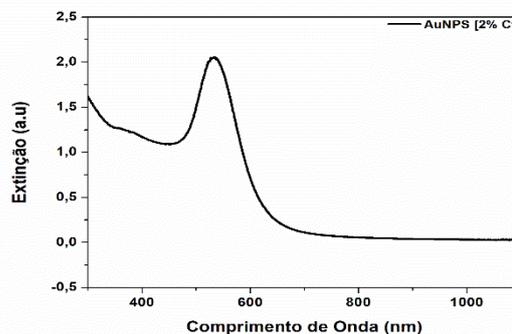
As AgNPs foram preparadas de acordo com o método de Turkevich. Comumente, através de um processo monofásico em meio aquoso, usando citrato de sódio [CtNa] como agente redutor e estabilizante. Primeiro, foram preparadas as soluções de 0.125 M de CtNa (74 mg, 2 mL) e 0.1 M de nitrato de prata [AgNO₃] (34 mg, 2 mL). Em seguida, coberto por papel alumínio, sob aquecimento (100 °C), uma agitação (450 rpm) constante, em água Milli-Q (150 mL), foram adicionadas a solução de 0.125 M de CtNa (1.8 mL) e após 30s a solução de 0.1 M de AgNO₃ (1 mL). Após 45 min de reação, o produto é coletado em forma de coloides.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1. Caracterização de AuNPS



A

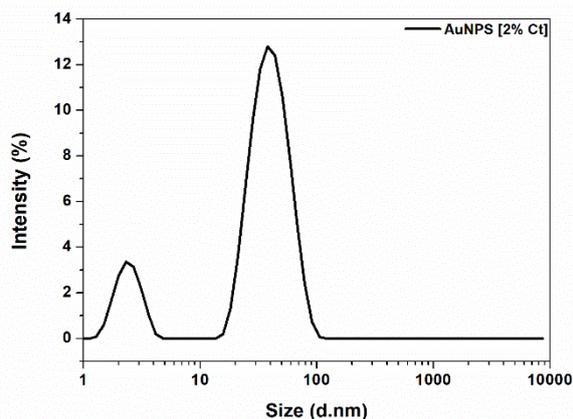


B

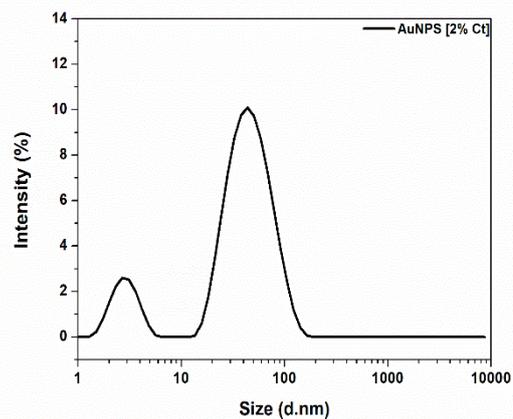
Figura 1: Espectros UV-VIS das nanopartículas de Ouro a 2% de Citrato de sódio (Ct). (A) com uma extinção de 2,031 a.u., comprimento de onda de 531 nm e um tamanho entre 43,7~51,5 d.nm. (B) com uma extinção de 2,055 a.u., comprimento de onda de 534 nm e um tamanho entre 43,7~51,5 d.nm.

Após a síntese das nanopartículas, seguindo o método já citado, foram levadas para à análise no aparelho de espectroscopia no ultravioleta visível (UV-VIS). De modo que, A e B foram sintetizados em dias distintos. De acordo com os espectros apresentados na **Figura 1**, a amostra apresenta um ótimo perfil de plasmon, pois não apresenta nenhuma banda anterior a banda característica para as nanopartículas de ouro com um tamanho de 50 nm. Desta forma, indicando apenas a existência das nanopartículas de tamanho específico e esperado com base no método utilizado para estas sínteses.

Ademais, o método revisto com 2% de Citrato de Sódio (Ct) permanece estável, visto que, as sínteses continuam apresentando um perfil igual ou parecido entre os espectros. Sendo a mudança, não muito significativa, na faixa de extinção.



A



B

Figura 2: Espectro DLS das nanopartículas de Ouro a 2% de Citrato de sódio (Ct). (A) com um pico de 41,81 d.nm e 85,0% de intensidade. (B) com um pico de 50,03 d.nm e 86,4% de intensidade.

Após a síntese das nanopartículas, foram levadas para à análise no aparelho de espectroscopia de espalhamento dinâmico de luz (DLS). De modo que, ao se observar na figura 2, é possível verificar que cada amostra, sintetizadas em dias distintos, apresentam um espectro com dois picos característicos. No entanto, em ambos os casos, foram feitas passagens pelo ultrassom durante 10 minutos para que se possa desfazer possíveis aglomerados, os quais podem acabar se formando após a síntese. antes de serem caracterizadas através do DLS, contudo, mesmo assim não foi possível remover os picos de menor intensidade. Sugerindo a formação de duas populações de nanopartículas.

3.2. Caracterização de AgNPS

A amostra na figura 3, apresenta uma banda característica de AgNPS de tamanho 161,7 d.nm. Obtida após o procedimento de lavagem, que consiste na centrifugação da solução, seguido da remoção do sobrenadante, completado com água Milli-Q a um novo volume, levado ao ultrassom e então, novamente centrifugado para se obter a lavagem das nanopartículas. Todo o processo foi realizado antes de serem caracterizados através do DLS.

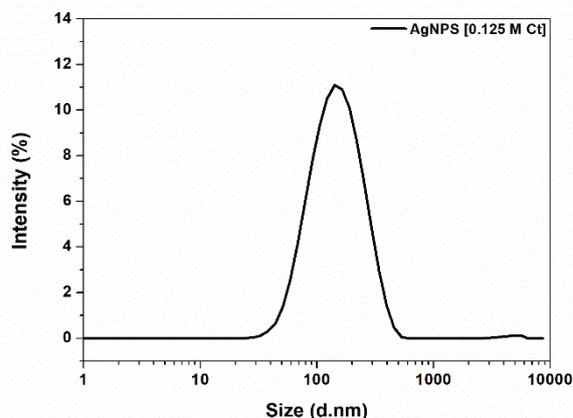


Figura 3: Espectro DLS das nanopartículas de Prata a 0,125M de Citrato de sódio. Sendo o maior pico com 161,7 d.nm, 99,6% de intensidade.

CONCLUSÕES:

A síntese de AuNPs apresentou uma reprodutibilidade consistente, demonstrada pelos espectros UV-vis com formato bem definido. Por outro lado, o DLS mostrou sementes de nanopartículas remanescentes no coloide. Em contraste, o método de síntese de AgNPs apresentou resultados mais consistentes por DLS, embora o seu maior tamanho. Essas nanopartículas serão utilizadas como modificadores de grafeno para a fabricação de sensores.

BIBLIOGRAFIA

BASTÚS, Neus G. Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening. **Langmuir**, v. 27, p. 11098–11105, 2011.

HUANG, Jiaoling. Ag/Au nanoparticles coated graphene electrochemical sensor for ultrasensitive analysis of carcinoembryonic antigen in clinical immunoassay. **Sensors and Actuators B**, v. 206, p. 570–576, 2015.

JI, Xiaohui. Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate. **J. AM. CHEM. SOC.**, v. 129, p. 13939-13948, 2007.

MERCADAL, Pablo A. A Plasmonic Approach to Study Protein Interaction Kinetics through the Dimerization of Functionalized Ag Nanoparticles. **Scientific Reports**, v. 9, 2019.

SANGILI, Arumugam. Label-free electrochemical immunosensor based on L-cysteine-functionalized AuNP on reduced graphene oxide for the detection of dengue virus E-protein in dengue blood serum. **Composites Part B**, v. 238, 2022.