

PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA E OURO: UM MÉTODO SIMPLES PARA A INTRODUÇÃO DA NANOCIÊNCIA EM LABORATÓRIO DE ENSINO

Maurício Alves Melo Jr., Lucas Samuel Soares Santos, Maria do Carmo Gonçalves e Ana Flávia Nogueira*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP, Brasil

Recebido em 12/10/11; aceito em 27/4/12; publicado na web em 27/7/12

PREPARATION OF SILVER AND GOLD NANOPARTICLES: A SIMPLE METHOD TO INTRODUCE NANOTECHNOLOGY INTO TEACHING LABORATORIES. A new practical experiment involving silver and gold nanoparticle syntheses was introduced in an inorganic chemistry laboratory course for undergraduate students at the Institute of Chemistry, UNICAMP. The nanoparticles were synthesized by the reduction of silver nitrate and tetrachloroauric acid with sodium borohydride and sodium citrate in an aqueous medium. Stabilities of the suspensions were tested using several different reactants including sodium chloride, polyvinylpyrrolidone, polyvinyl alcohol and cystamine. Changes in optical properties were observed by electronic spectra and also by transmission electronic microscopy, which also yielded data for estimating particle size.

Keywords: nanoscience; gold and silver nanoparticles; undergraduate experiment.

INTRODUÇÃO

Desde a década passada é notável o crescente interesse da comunidade científica a respeito do ramo da nanociência no que se refere às intrigantes mudanças nas propriedades físicas de determinados sólidos, quando suas dimensões são reduzidas à escala nanométrica e, também, à possibilidade de controle sobre os componentes estruturais de materiais e dispositivos em escalas de tamanho bem inferiores às aquelas convencionais.^{1,2} Parte do fascínio que permeia o assunto é atribuído às inúmeras aplicações dadas a nanopartículas metálicas, como construção de sensores, microeletrônica, catálise, ação bactericida, células fotovoltaicas,³ entre outras, devido às suas intrínsecas propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas.⁴⁻⁷

Neste sentido, torna-se cada vez mais importante e fundamental a abordagem da nanociência em cursos de graduação no Brasil que formam, periodicamente, profissionais da área de Química. A nanociência e o resultado dela, a nanotecnologia, já são temas muito explorados e discutidos em vários cursos de graduação em outros países.⁸⁻¹⁰ As aulas experimentais de Química Inorgânica ou Físico-Química são, portanto, um caminho bastante adequado para a introdução dos conceitos de nanociência para alunos de graduação do último ano de curso. Isso se deve, não apenas pelo interesse tecnológico em torno do assunto, mas também pelo fato de que um experimento simples como esse que será apresentado aqui resgata e coloca em prática conceitos básicos de Química, como teorias de ligação metálica, estrutura atômica, reações de oxidação-redução e espectroscopia, ao mesmo tempo em que introduz novos conceitos, muitos deles não vistos em sala de aula, como o efeito de confinamento quântico e a ressonância de plasmões de superfície.

Soluções coloidais de metais como prata e ouro são sistemas em nanoescala particularmente interessantes, devido à facilidade com que podem ser preparadas e modificadas quimicamente. Os primeiros relatos de sistemas similares a este datam de épocas bem anteriores à ciência moderna, onde nanopartículas metálicas eram usadas para produzir efeitos coloridos a vidros e cerâmicas, como, por exemplo, aqueles gerados pela combinação de nanopartículas de ouro e prata que conferem ao vidro do famoso Cálice de Licurgo (*Lycurgus Cup*), confeccionado na Roma do século IV A.C., a cor esverdeada

quando visualizado por reflexão e avermelhada quando observado por transmissão da luz.^{11,12}

O devido controle sobre a morfologia de partículas na escala nano, compreendida na faixa de 1 e 1000 nm, é, no mínimo, um tópico intrigante devido aos efeitos impressionantes que pequenas modificações no tamanho e nas formas das nanopartículas podem provocar nas propriedades físicas e reatividade de determinado composto. Em particular, nanopartículas metálicas exibem propriedades óticas extremamente interessantes. A diversidade de cores observada para esses materiais está relacionada às oscilações dos elétrons de condução, em ressonância com a luz incidente, denominada ressonância dos plasmões de superfície (RPS),^{12,13} e tem sido devidamente explicada pela teoria de Maxwell-Garnet.¹⁴ Os efeitos visuais observados nestes sistemas coloidais os tornam objetos de estudo interessantes para experimentos direcionados ao ensino, abordando o tema nanociência. Entretanto, é importante ressaltar que este fenômeno de ressonância dos plasmões de superfície não ocorre com qualquer nanopartícula, uma vez que há a necessidade da existência de elétrons livres de condução em sua superfície, como é o caso de nanopartículas de ouro e prata.¹⁵

O presente trabalho descreve a preparação e caracterização de nanopartículas de prata e ouro a partir da redução dos íons Ag^+ e Au^{3+} em meio aquoso, desenvolvidas em uma aula prática de 6 h em laboratório de ensino de Química Inorgânica para a Graduação, em 2010. Diversas são as estratégias já descritas para sínteses e preparação destes sistemas coloidais, como, por exemplo, formações fotoquímicas,¹⁶ radiolíticas¹⁷ e biogênicas,⁷ sendo que, para garantir a perfeita reprodutibilidade e manter a simplicidade e elegância do experimento, foram utilizados os métodos clássicos de redução dos íons prata e ouro pela ação dos agentes redutores boroidreto de sódio e citrato de sódio, utilizando nitrato de prata e ácido tetrachloroáurico como fontes de íons prata e ouro, respectivamente.^{11,18}

Uma das principais dificuldades na realização do experimento de síntese de nanopartículas metálicas é a obtenção de suspensões coloidais estáveis, já que nanopartículas metálicas possuem uma alta energia superficial, favorecendo termodinamicamente a imediata agregação destas para a formação de ligações metal-metal.¹⁹

Para evitar a agregação das nanopartículas, a preparação de sistemas coloidais geralmente é efetuada em presença de espécies denominadas estabilizadores, que se adsorvem sobre as superfícies

*e-mail: anaflavia@iqm.unicamp.br

das nanopartículas, formando uma camada auto-organizada que impede a coalescência. Para este fim, alguns dos estabilizadores mais eficazes são os poliméricos, como, por exemplo, poli(vinilpirrolidona) (PVP),²⁰ poli(álcool vinílico) (PVA)²¹ e ácido poliacrílico (PAA),²² que possuem, em suas estruturas, sítios básicos de Lewis com alta afinidade pelas nanopartículas, e cadeias orgânicas suficientemente compridas que criam um impedimento estérico, evitando interações entre as mesmas.

No início do experimento, tanto as nanopartículas de prata quanto de ouro foram preparadas sem a adição de estabilizadores poliméricos. A estabilidade destas suspensões foi garantida pela presença de íons boroidreto e citrato que se adsorvem nas superfícies das nanopartículas, gerando repulsões eletrostáticas entre estas. Portanto, para se atingir tal condição, é necessária a adição em excesso dos agentes redutores boroidreto de sódio e citrato de sódio na síntese das nanopartículas em questão.^{9,23}

A estabilidade das suspensões resultantes é de extrema importância para a observação de fenômenos físicos relacionados à presença de partículas, em escala nano, de ouro e prata no meio. Nesta direção, foram realizados testes de estabilidade com as suspensões coloidais obtidas inicialmente, adicionando ao meio reacional espécies que podem provocar a diminuição desta estabilidade em presença ou não de estabilizadores. A adição de eletrólitos como o sal cloreto de sódio na solução coloidal de nanopartículas de prata, por exemplo, provoca uma mudança na força iônica do meio reacional, minimizando as forças eletrostáticas repulsivas criadas pela camada de íons boroidreto e, conseqüentemente, possibilitando a agregação das nanopartículas.²⁴ Já a cistamina possui centros básicos de Lewis posicionados em diferentes extremidades da molécula, criando uma espécie de ponte que favorece a coalescência das nanopartículas de ouro.²⁵

Todas as suspensões coloidais de nanopartículas obtidas nos diferentes ensaios propostos foram devidamente caracterizadas pelos alunos da disciplina Química Inorgânica Experimental. Imediatamente após a preparação e a adição de certos reagentes, as soluções foram caracterizadas por espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-vis), permitindo a determinação dos comprimentos de onda referentes às ressonâncias dos plasmons de superfície em cada caso. No estudo das nanopartículas de prata, a maioria dos grupos obteve um “espectro” de soluções com cores diferentes, evidenciando o efeito de confinamento quântico das mesmas. A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada com algumas amostras de alguns grupos, posteriormente à aula experimental. Essa é uma ferramenta bastante útil para a avaliação dos tamanhos das nanopartículas formadas, ao mesmo tempo em que não está disponível para muitos cursos de Graduação. Entretanto, os espectros eletrônicos obtidos pela técnica UV-vis e a literatura, que é muito vasta nesse assunto, já foram suficientes para sustentar o entendimento e garantir o sucesso do experimento. Além do mais, como uma alternativa à falta de um microscópio eletrônico de transmissão, a técnica de difração de raios X, que é mais acessível, pode ser utilizada para uma estimativa da distribuição de diâmetros das nanopartículas.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Para a síntese das nanopartículas de prata foram utilizados os reagentes nitrato de prata P. A. (Synth) e boroidreto de sódio 98+% (Acros) em pó. As nanopartículas de ouro foram preparadas a partir de ácido tetracloroáurico 99% (Aldrich) e citrato de sódio P. A. (Synth). Os testes de estabilidade das nanopartículas foram realizados com soluções preparadas a partir de cloreto de sódio (Vetec) com pureza

mínima de 99%. Poli(vinilpirrolidona) (PVP, Aldrich) e poli(álcool vinílico) (PVA, Aldrich) foram utilizados em dias alternados para a estabilização das nanopartículas. Foi utilizada cistamina 98% (Aldrich) nos testes de estabilidade das nanopartículas de ouro. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água destilada.

A solução de potassa alcoólica para limpeza das vidrarias foi preparada com 1,0 L de etanol 95%, 120 g de hidróxido de potássio 85% (Synth) e 120 mL de água destilada.

O PVA não é tão solúvel em água à temperatura ambiente quanto a PVP, portanto, na preparação da solução de PVA 0,3%, misturou-se a quantidade de 0,3 g de PVA com 100 mL de água destilada em uma autoclave de aço inox e o conjunto final foi mantido em estufa a 120 °C pelo período de 25 min.¹⁷

Síntese das nanopartículas de prata

Antes do início dos experimentos, toda a vidraria utilizada foi devidamente lavada com a solução de potassa alcoólica e água destilada. Qualquer impureza presente no meio pode servir como sítio de nucleação e promover a agregação das nanopartículas em solução. Nessa etapa, é extremamente importante que o(s) docente(s) seja(m) bastante exigente(s) com a limpeza da vidraria.

Em um Erlenmeyer de 250 mL, adicionaram-se 75 mL de uma solução $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de boroidreto de sódio. O frasco foi então colocado em um banho de gelo durante 10 a 15 min. Em seguida, colocou-se uma barra magnética de agitação no frasco e levou-se o conjunto a uma placa de agitação.

Com o auxílio de uma bureta, adicionaram-se, gota a gota, 25 mL de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de nitrato de prata. Essa adição ocorreu num período de aproximadamente 4 min e com taxa de adição de 1 gota s⁻¹. Obteve-se uma solução padrão de cor amarela que imediatamente teve seu espectro eletrônico obtido. Anotou-se o comprimento de onda de máxima absorção e estimou-se o valor da largura a meia altura da banda plasmons de superfície.⁹

Testes de estabilidade das nanopartículas de prata

Após o término da adição da solução de nitrato de prata à solução de boroidreto de sódio, metade da solução resultante foi separada e dividida em 5 tubos de ensaio (2 a 2,5 mL em cada) e rotulados de A até E.

A solução contida no Tubo A não foi alterada, com a finalidade de servir como comparação das mudanças ocorridas nos demais tubos. Denominou-se essa solução como solução padrão de nanopartículas de prata.

Após a adição dos reagentes aos tubos B até E, foram anotadas mudanças de cor e/ou precipitação do sistema.

Ao Tubo B adicionaram-se 5 gotas da solução de NaCl $1,5$ mol L⁻¹. Ao Tubo C foram adicionadas 5 gotas de uma solução 0,3% de PVP ou PVA. Os polímeros estabilizadores PVP e PVA foram utilizados nas práticas em dias alternados. A seguir, a mesma quantidade de solução de NaCl $1,5$ mol L⁻¹ foi adicionada.

Ao Tubo D foi adicionada uma ponta de espátula de AgNO₃ sólido.

Já ao Tubo E adicionou-se, gota a gota, solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de AgNO₃, sendo que, desta maneira, foi possível a observação de diferentes etapas do processo de agregação das nanopartículas através das mudanças de coloração das soluções. As soluções representadas de diferentes estágios de agregação das nanopartículas foram estocadas em tubos de ensaio diferentes e foram obtidos seus espectros eletrônicos. A maioria dos grupos obteve êxito nessa etapa, que deve ser feita com muita cautela para obter um “espectro” de solução com diversas cores.

Síntese das nanopartículas de ouro

Aqueceu-se até a ebulição 100,0 mL de uma solução $2,5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de $H AuCl_4$ em um Erlenmeyer, com agitação. Adicionou-se rapidamente 5,0 mL de solução 1% de citrato de sódio e manteve-se a solução em ebulição, tampada com um vidro de relógio, por 10 min, mantendo-se a agitação. Decorrido esse tempo, o aquecimento do sistema foi suspenso e a agitação mantida por mais 15 min em outra placa de agitação, porém sem aquecimento. A barra magnética foi, então, removida e a solução foi resfriada à temperatura ambiente sem a utilização de banho de gelo.²⁶ Obteve-se imediatamente o espectro eletrônico da suspensão resultante.

Testes de estabilidade das nanopartículas de ouro

Assim como foi realizado com as nanopartículas de prata, as nanopartículas de ouro foram submetidas a testes de estabilidade pela adição de reagentes que provocaram ou desfavoreceram a agregação destas. Desta vez, a suspensão obtida foi dividida em 4 tubos de ensaio, nomeados de F até I.

No Tubo F foram adicionados de 2 a 2,5 mL da solução recém-preparada para futuras comparações. Essa solução recebeu o nome de solução padrão de nanopartículas de ouro.

Ao Tubo G adicionou-se uma ponta de espátula de cistamina e o resultado foi anotado.

Cinco gotas da solução $1,5 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de NaCl foram adicionadas ao Tubo H.

Por fim, ao Tubo I, adicionaram-se, primeiramente, 5 gotas da solução 0,3% de PVP ou PVA e, na sequência, as mesmas 5 gotas da solução $1,5 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de NaCl.

Instrumentação

Os espectros eletrônicos das soluções coloidais foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1601, utilizando-se celas de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

As nanopartículas foram examinadas em um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902, com filtro de energia do tipo Castaing-Henry, operando a 80 kV. Suspensões das amostras em isopropanol foram gotejadas sobre grades de cobre de 400 mesh, contendo filme suporte de parlódio/carbono, e secas ao ar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nanopartículas de prata

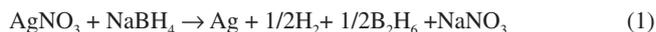
O procedimento descrito possibilitou a obtenção de uma solução coloidal de nanopartículas de prata, de coloração amarela bastante estável. A estabilidade do sistema provém do fato que as nanopartículas formadas permanecem em suspensão e não se agregam para a formação de partículas maiores.

O boroidreto de sódio é adicionado em excesso em relação ao nitrato de prata durante a síntese, uma vez que esse reagente atua simultaneamente como agente redutor dos íons prata e é também responsável pela estabilização das nanopartículas que se formam. Isso ocorre pois os íons boroidreto se adsorvem nas superfícies das nanopartículas, envolvendo-as e gerando cargas nestas superfícies. Estas cargas que se formam criam uma repulsão eletrostática entre as nanopartículas, evitando a agregação das mesmas. Uma ilustração da formação das camadas de íons boroidreto ao redor das nanopartículas de prata, evitando que se agreguem, é mostrada na Figura 1S, material suplementar. Por este motivo, é importante lembrar que as condições de reação, incluindo tempo de agitação e quantidades relativas de

reagentes, devem ser rigorosamente controladas para a obtenção de prata coloidal amarela estável. A concentração de boroidreto de sódio deve ser o dobro do nitrato de prata e se esta relação for modificada, a agregação das nanopartículas pode ocorrer em menos de 1 h. Deve-se tomar cuidado, porém, pois a adição de um excesso ainda maior de boroidreto de sódio pode aumentar a força iônica do meio, facilitando a agregação das partículas.²⁴

A pureza dos reagentes utilizados na síntese também é um fator de extrema importância, pois a presença de impurezas em quaisquer destes reagentes pode servir como sítio de nucleação das nanopartículas. Muitas referências descrevem que a pureza do nitrato de prata e do boroidreto de sódio deve ser maior que 99%,^{8,9,27} porém, como descrito na Parte Experimental, o valor de pureza destes mesmos reagentes utilizados foi de 98%. Isso é um ponto muito importante, pois além da redução de custos com reagentes em relação a trabalhos anteriores, muitas vezes reagentes desse grau de pureza são mais acessíveis para aquisição. Cuidado, porém, com a utilização de reagentes de purzas inferiores, que podem prejudicar a síntese das nanopartículas e sua estabilidade em meio aquoso.

A reação que governa a redução de íons prata em prata metálica pela ação do boroidreto de sódio é descrita pela Equação 1:^{9,28}



É importante destacar que o boroidreto de sódio é um agente redutor forte na presença de íons prata e, desta maneira, é necessário o resfriamento prévio da solução do redutor e a adição gota a gota da solução de nitrato de prata. De acordo com Solomon *et al.*,⁹ observa-se a formação de nanopartículas com diâmetros próximos a 12 nm. Em geral, uma energia favorável para o crescimento das partículas é fornecida pela formação do material em escala macroscópica; desta maneira, a remoção desta energia de ativação, pela diminuição da temperatura do sistema, interrompe o crescimento, permitindo um controle cinético mais preciso do tamanho destas partículas.

A cor amarela característica observada na prata coloidal é resultado da absorção da radiação eletromagnética em ressonância com os plasmons de superfície. Com o aumento das partículas de prata, a cor amarela característica da solução padrão passa para laranja e, posteriormente, violeta até atingir a coloração característica da prata em escala macroscópica.

Os comportamentos ótico, eletrônico e magnético das nanopartículas metálicas e semicondutoras são estritamente dependentes do seu tamanho e formato. As propriedades dos metais em escala macroscópica são governadas por suas bandas de energia, porém desviam do comportamento habitual quando seu tamanho é reduzido à escala nanométrica, de maneira que o caminho livre médio dos elétrons excede o raio da partícula em questão. Neste caso, os elétrons são excitados pela luz visível e a interação com a radiação eletromagnética causa a oscilação coletiva dos elétrons de condução, induzindo a formação de momentos de dipolo pelo carregamento da superfície. Uma força de restauração das nanopartículas tenta compensar este efeito, resultando em um comprimento de onda ressonante único, gerando a banda plasmons de superfície.^{15,29}

Testes de estabilidade

A adição de cloreto de sódio à suspensão estável de nanopartículas de prata amarela contida no Tubo B favoreceu a agregação das nanopartículas, formando partículas maiores devido ao aumento da força iônica do meio decorrente da adição de NaCl. Como resultado visível, houve a precipitação de partículas de prata metálica de coloração cinza.

Foi observado um aumento da estabilidade da suspensão inicial após a adição de poli(vinilpirrolidona) ou poli(álcool vinílico) ao Tubo

C. Estes polímeros contêm átomos de oxigênio em suas estruturas, que atuam como centros básicos de Lewis, favorecendo a interação ácido-base entre os polímeros e as nanopartículas. A adsorção dos polímeros nas superfícies das nanopartículas presentes no meio reacional, por sua vez, cria um impedimento estérico entre estas, evitando ou mesmo minimizando a agregação.³⁰ Desta maneira, em ambos os casos, a suspensão se mantém estável mesmo com a adição da solução de NaCl. A agregação das partículas só ocorreu com a adição de uma quantidade de sal bem superior àquela introduzida ao Tubo B. Na maioria dos grupos, a quantidade de solução de NaCl chegou a ser o dobro da anterior.

Com a adição de pequena quantidade do sal AgNO_3 sólido ao Tubo D, pôde-se observar, novamente, a agregação das nanopartículas, já que nesta etapa, houve um aumento significativo da concentração de íons Ag^+ no meio. A quantidade adicional de íons prata reage com os íons boroidreto em excesso que estavam adsorvidos nas nanopartículas, desestabilizando a solução coloidal. Os alunos também podem verificar visualmente a agregação das nanopartículas de prata, deixando a solução recém-preparada sob agitação constante até o final do experimento ou mesmo após alguns dias.

Com a adição gradativa e lenta de solução diluída de nitrato de prata ao sistema (Tubo E), observou-se a transição para quatro fases de diferentes cores, indicando o aumento de tamanho das nanopartículas. A Figura 1 mostra as quatro diferentes colorações obtidas para a suspensão coloidal de prata com a adição de solução diluída de nitrato de prata.

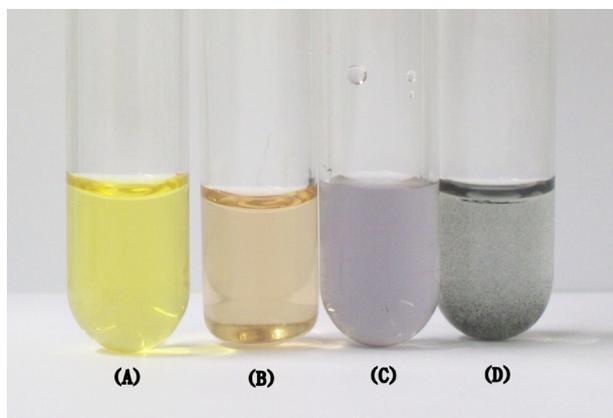


Figura 1. Prata coloidal em vários estágios de agregação, amarelo claro (a), cor de laranja (b), violeta (c) e cinza (d), conforme ocorre a agregação da solução inicial

Esse fenômeno pode ser explicado pela adição de solução de nitrato de prata, que faz com que as partículas se aglomerem e se tornem maiores. Mais precisamente, para as nanopartículas, existe um *gap* entre a banda de valência e a banda de condução, diferente da estrutura de bandas do material em escala macroscópica. Essa mudança de característica de metal para isolante é observada se as partículas metálicas se tornam pequenas o suficiente para que efeitos de quantização ocorram. A energia da radiação eletromagnética necessária para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução torna-se maior, ou seja, desloca-se para valores menores de comprimento de onda. No caso do tubo E, a adição de excesso de íons Ag^+ conduz a um aumento de tamanho dessas nanopartículas, consequentemente, para valores maiores de comprimento de onda. Esse efeito é conhecido como efeito de confinamento quântico e é responsável pela mudança de cor do sistema, como observado na coloração amarela das nanopartículas de prata, diferente da cor prateada observada quando esse metal possui dimensões macroscópicas.⁹

Foram obtidos os espectros eletrônicos das soluções e suspensão (Figura 2d), mostrados na Figura 2. O espectro eletrônico da solução recém-preparada, também denominada como padrão, de cor amarela (Figura 2a) exibe uma banda com máximo de absorvância em 396 ± 5 nm e largura a meia altura de 61 ± 5 nm, referente à banda de ressonância dos plasmons de superfície dessas nanopartículas. Os valores obtidos foram muito próximos entre os grupos de alunos e são condizentes com os descritos na literatura para nanopartículas esféricas.⁹

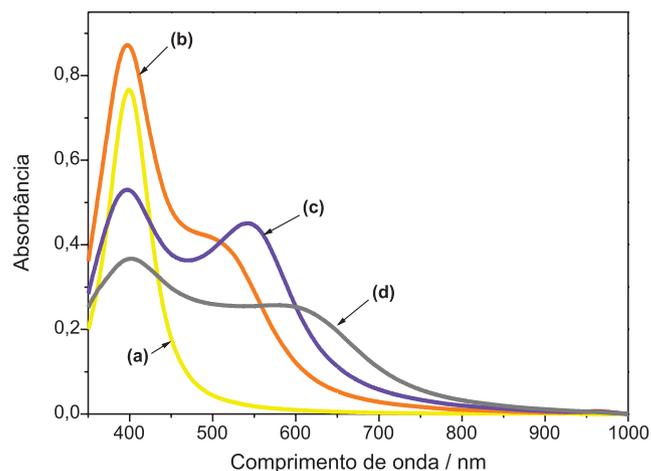


Figura 2. Espectros eletrônicos das soluções nos quatro estágios de agregação visualizados: solução amarela clara (a), cor de laranja (b), violeta (c) e cinza (d)

Com o aumento do tamanho das partículas, a banda de plasmon de superfície situada em aproximadamente 396 nm torna-se mais larga e desloca-se para comprimentos de onda maiores. Além disso, uma nova banda, mais alargada, surge em comprimentos de onda maiores. Quanto maior a agregação das nanopartículas de prata e, portanto, maior o seu tamanho, essa segunda banda se torna cada vez mais larga e com o máximo de absorção deslocado para maiores comprimentos de onda. Nanopartículas alongadas são, então, formadas, apresentando anisotropia de forma (elipsóides e nanobastões), gerando duas bandas de plasmons diferentes relacionadas às oscilações transversais e longitudinais dos elétrons. A oscilação longitudinal é bastante sensível às razões entre as dimensões das partículas; desta maneira, pequenas variações da geometria esférica podem produzir mudanças expressivas nas cores.^{13,31,32}

Foi possível estimar o diâmetro médio das nanopartículas de prata em cada caso. Trabalhos anteriores relatam as relações existentes entre os tamanhos das nanopartículas e os dados de largura a meia altura e comprimento de onda máximo das bandas de absorção exibidos pelos espectros eletrônicos.⁹ A Tabela 1 mostra os diâmetros médios estimados das nanopartículas sintetizadas, de acordo com a largura a meia altura e comprimento de onda da banda de absorção de maior energia.

Foram selecionadas amostras de alguns grupos e obtiveram-se imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para as nanopartículas de prata, em duas situações: recém-preparada (solução padrão amarela) e para a solução laranja. As imagens são mostradas na Figura 3. A Figura 3a mostra nanopartículas de prata recém-preparadas com diâmetro médio de 20 nm, valor pouco maior que o descrito por Solomons *et al.*⁹ Já a micrografia da solução laranja (Figura 3b) apresentou nanopartículas com tamanho médio de 30 nm com uma maior variação de diâmetro, o que explica a alteração da cor da solução.

Observando os valores na Tabela 1 é possível comparar os diâmetros estimados para as nanopartículas pelas técnicas de UV-Vis

Tabela 1. Tamanho das nanopartículas de prata estimado pelo valor da largura a meia altura da banda de plasmons mais energética e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), além dos valores de comprimento de onda de máxima absorção da banda de plasmons

Cor da solução	Diâmetro estimado pela largura a meia altura/nm	Comprimento de onda máximo/nm	Diâmetro estimado por TEM/nm
amarela	62 ± 5	396 ± 5	20 ± 5
laranja	71 ± 8	401 ± 4	30 ± 13
violeta	93 ± 6	404 ± 2	---
cinza	111 ± 3	423 ± 8	---

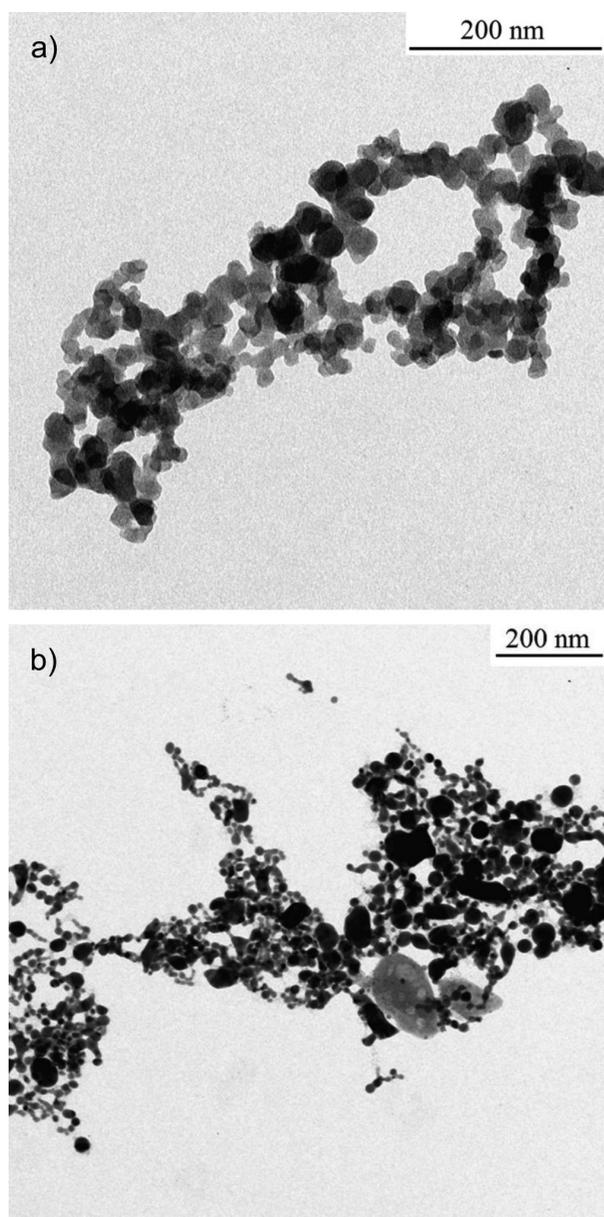


Figura 3. Micrografias das nanopartículas de prata obtidas por microscopia eletrônica de transmissão: solução amarela (a) e solução de cor laranja (b)

e TEM. Os diâmetros médios encontrados por TEM são de 20 e 30 nm para as nanopartículas de prata das soluções amarela e laranja, respectivamente. Os valores são um pouco maiores que os descritos na literatura e bem inferiores ao estimado pela técnica de UV-Vis.

Isso mostra que a espectroscopia permite apenas uma estimativa do diâmetro das nanopartículas, podendo ser empregada para fins de comparação, já que é uma técnica mais acessível que o TEM.

Como nem todas as Instituições de Ensino e Pesquisa que oferecem cursos de Graduação em Química no Brasil possuem um microscópio eletrônico de transmissão, uma alternativa simples para se obter valores aproximados dos diâmetros das nanopartículas seria usar a difratometria de raios X, uma técnica bem mais acessível, sendo que a largura a meia altura de um pico de difração gerado é relacionada ao diâmetro da partícula esférica através da fórmula de Scherrer:³³

$$D = 0,9\lambda/\beta\cos\theta$$

em que D é o diâmetro da nanopartícula, λ é o comprimento de onda incidente, β é a largura a meia altura do pico e θ é o ângulo de difração.

Nanopartículas de ouro

As mesmas observações obtidas anteriormente foram verificadas na preparação de nanopartículas de ouro. Foi obtida uma solução coloidal vermelha altamente estável de nanopartículas de ouro, sendo que, neste caso, a estabilidade desta suspensão é devida à presença de íons citrato que estão adsorvidos às superfícies das nanopartículas.²³

A formação da suspensão de ouro coloidal envolve a redução de Au^{3+} para Au^0 pela ação do citrato de sódio como agente redutor, resultando na formação de nanopartículas que possuem rede cúbica de face centrada, com tamanho de partículas definido pela concentração de citrato de sódio presente no meio. Os íons Au^{3+} são introduzidos ao meio reacional a partir do ácido tetracloroáurico, que é a forma ácida do cloreto de ouro (III) e cuja estrutura é mostrada na Figura 2S, material suplementar, juntamente com as estruturas químicas do citrato de sódio e cistamina.⁸

Neste caso, não houve resfriamento, visto que o citrato é um agente redutor mais brando para o ouro que o boroidreto é para a prata. Ao contrário, houve aquecimento da solução até a ebulição de modo a favorecer a redução do ouro, sendo que não houve a necessidade de adição lenta do agente redutor, como no procedimento das nanopartículas de prata.³⁴ Neste processo de formação, observaram-se mudanças de coloração do meio reacional de incolor para lilás e, então, para vermelho, que se intensificou até o final da síntese. Após aproximadamente 5 min, a solução resultante apresentou uma coloração vermelha intensa.^{26,35}

Testes de estabilidade

Foram realizados testes para a avaliação da estabilidade da suspensão de nanopartículas de ouro obtida, através da adição ao meio reacional de espécies que afetam esta estabilidade.

A cistamina foi adicionada ao Tubo G, promovendo a agregação das partículas de ouro devido à criação de uma espécie de ligação cruzada entre as mesmas.³⁶ Este fenômeno é resultado da presença de quatro centros básicos de Lewis em diferentes posições na molécula de cistamina, o que pode levar à interação ácido-base desta molécula com mais de uma nanopartícula de ouro, favorecendo sua agregação. A agregação das nanopartículas de ouro é instantaneamente evidenciada pela mudança de cor da solução de vermelho intenso para azul escuro.³⁶ O processo de agregação das nanopartículas pela ação da cistamina é esquematizado na Figura 3S, material suplementar.

A adição de solução de cloreto de sódio ao Tubo H também promoveu a agregação das partículas devido ao aumento da força iônica do meio, sendo que a estabilidade desta solução inicial foi aumentada quando a solução aquosa de PVP ou PVA foi adicionada

ao meio reacional (Tubo I), de maneira análoga ao ocorrido com as nanopartículas de prata.³²

A Figura 4 apresenta os espectros de absorção na região do UV-Vis para os dois estados de agregação das nanopartículas de ouro observados no experimento, antes e depois da adição de cistamina, e também uma pequena imagem das soluções coloidais obtidas no experimento.

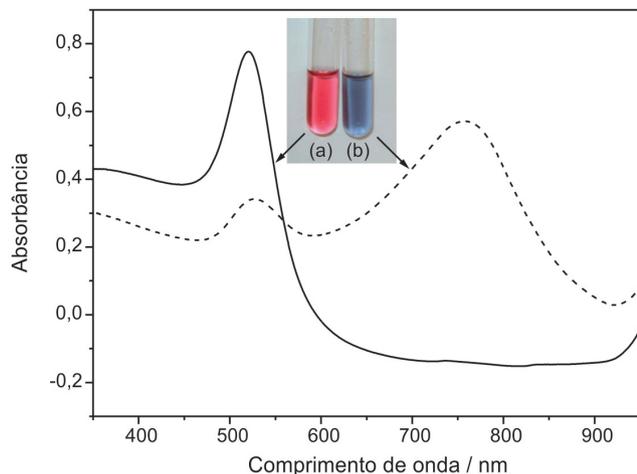


Figura 4. Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível para as duas soluções coloidais de ouro antes (a) e depois (b) da adição de cistamina

A banda referente aos plasmões de superfície para a amostra recém-preparada ocorre em 519 nm (Tubo F). De acordo com a literatura,^{12,37} esse é o valor esperado para nanopartículas de diâmetros próximos a 12 nm. Essa solução coloidal de ouro vermelho também foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão, antes e após a adição de agentes aglutinantes e as micrografias são mostradas na Figura 5. As nanopartículas de ouro recém-preparadas (Figura 5a) possuem diâmetro médio de 21 nm, como previsto na literatura³² e muito próximo do valor calculado pelo espectro UV-vis.

Ao adicionar cistamina, houve a mudança da cor da solução para uma coloração azul escura, cujo espectro UV-vis é mostrado na Figura 4b. Nesse caso, a banda de absorção dos plasmões de superfície é deslocada para 528 nm, juntamente com o surgimento de uma nova banda mais larga, centrada em 758 nm, também devido ao aumento de anisotropia das nanopartículas.^{15,32} Essa mudança no perfil do espectro eletrônico é condizente com a agregação das nanopartículas de ouro, como evidenciado por imagens de TEM. A Figura 5b mostra a imagem obtida após a adição de cistamina, onde é possível observar que não houve o crescimento significativo das partículas, com diâmetro médio de 22 nm, no entanto, observou-se uma forte agregação das mesmas.³⁷⁻³⁹

CONCLUSÕES

O experimento de preparação de nanopartículas de ouro e prata, aplicado a alunos da Graduação do último ano de Química, possibilitou o primeiro contato destes com conceitos relacionados à nanociência e nanotecnologia, um dos assuntos mais discutidos em textos científicos na atualidade e muito divulgados na mídia. Como esses alunos pertenciam ao último ano de Graduação em Química, pôde-se avançar e introduzir novos conceitos ainda não investigados, mas extremamente importantes, como a diversidade de cores das nanopartículas metálicas em função do tamanho, explicada pelo efeito de confinamento quântico e a própria origem dessas cores, devido à ressonância de plasmões de superfície. A prática é muito simples de ser executada, porém devem ser tomados muita atenção e cuidado

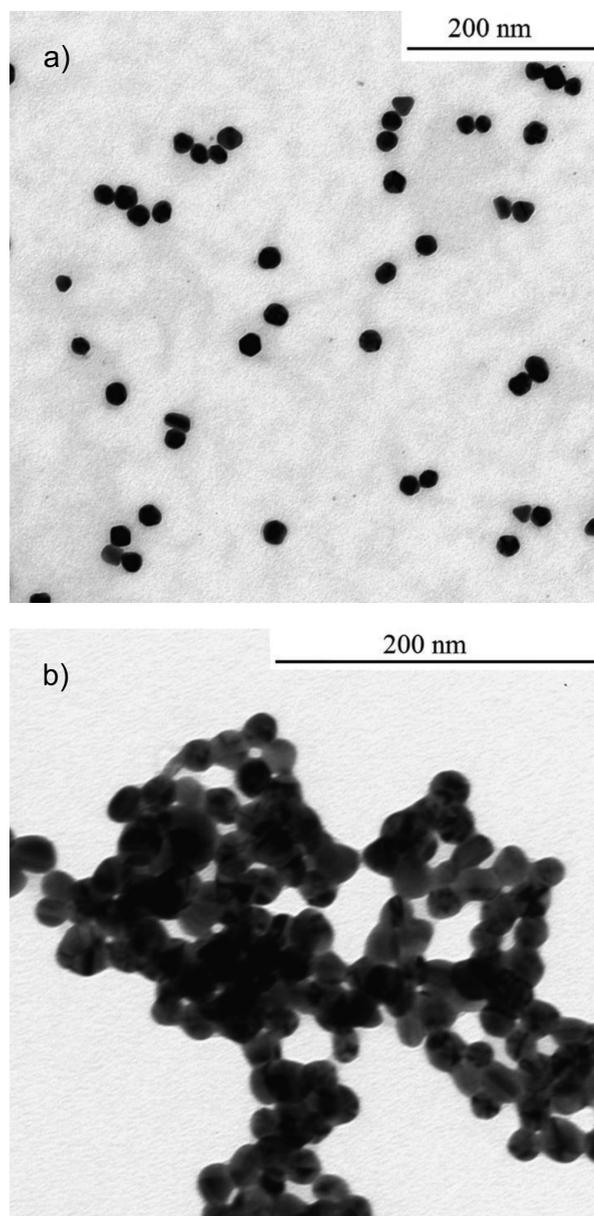


Figura 5. Micrografias das nanopartículas de ouro obtidas por microscopia eletrônica de transmissão: (a) antes da adição de cistamina e (b) após a adição de cistamina

na limpeza da vidraria. Reduzimos o grau de pureza dos reagentes a 98%, sem interferir nos resultados obtidos. O reagente mais caro é o sal de ouro, HAuCl_4 , entretanto a quantidade a ser utilizada é muito pouca. Para evitar gastos de reagentes, nessa etapa foi preparada uma solução de sal de ouro para cada 3 grupos de 2 membros.

Seria muito interessante se cada grupo de alunos obtivesse suas próprias imagens das nanopartículas através da microscopia eletrônica de transmissão, mas sabemos que isso é impraticável para os cursos de Graduação. Porém, de maneira alguma a prática foi prejudicada. É interessante, porém, introduzir alguns conceitos sobre essa importante ferramenta de caracterização.

A prática em si é bastante ilustrativa devido aos efeitos visuais imediatos provocados pela formação das nanopartículas de ouro e prata, característica que despertou prontamente o interesse dos alunos em desvendar os fenômenos que ocorriam em escala nanométrica. Como resultado do efeito que a prática provocou nos alunos, foram redigidos relatórios bem elaborados e bastante aprofundados conceitualmente. Os resultados coerentes gerados pelos métodos de síntese

aplicados, confirmados pelas técnicas de caracterização utilizadas, também contribuíram para que a prática fosse bem sucedida e agregasse conhecimento a respeito dos fenômenos relacionados a sistemas em escala nano para os alunos.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Apresenta esquemas ilustrativos das sínteses das nanopartículas de prata e ouro com íons boroidreto e citrato atuando na estabilização destas, assim como fórmulas estruturais dos reagentes utilizados na síntese e testes de estabilidade das nanopartículas de ouro. Este material encontra-se disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Aos estudantes de graduação da disciplina QI-542 do curso de Química da UNICAMP, ministrada no 1º semestre de 2010, que foram parte fundamental para o desenvolvimento deste trabalho. M. A. Melo Jr e L. S. S. dos Santos agradecem à Pró-Reitoria de Pós-graduação (PRPG) pelas bolsas de estágio de capacitação docente e também à FAPESP e CAPES pelas bolsas de Doutorado e Mestrado concedidas. A. F. Nogueira e M. C. Gonçalves agradecem à FAPESP e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

- Huang, T.; Xu, X. N.; *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9867.
- Jeon, S.; Xu, P.; Mack, N. H.; Chiang, L. Y.; Brown, L.; Wang, H.; *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 36.
- Wang, D. H.; Kim, D. Y.; Choi, K. W.; Seo, J. H.; Im, S. H.; Park, J. H.; Park, O. O.; Heeger, A. J.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5519.
- Wang, C. C.; Luconi, M. O.; Masí, A. N.; Fernández, L. P.; *Talanta* **2009**, *77*, 1238.
- Tee, D. I.; Mariatti, M.; Azizan, A.; See, C. H.; Chong, K. F.; *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 2584.
- Manesh, K. M.; Gopalan, A. I.; Lee, K.; Komathi, S.; *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 913.
- Lukman, A. I.; Gong, B.; Marjo, C. E.; Roessner, U.; Harris, A. T.; *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *353*, 433.
- Oliver-Hoyo, M.; Geber, R. W.; *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 1174.
- Solomon, S. D.; Bahadory, M.; Jeyarajasingam, A. V.; Rutkowsky, S. A.; Boritz, C.; *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 322.
- Frank, A. J.; Cathcart, N.; Maly, K. E.; Kitaev, V.; *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 1098.
- Feldheim, D. L.; Foss Jr, C. A.; *Metal Nanoparticles – Synthesis, Characterization, and Applications*, Marcel Dekker, Inc.: New York, 2002.
- Daniel, M.; Astruc, D.; *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.
- Carbó-Argibay, E.; Rodríguez-González, B.; Pacifico, J.; Pastoriza-Santos, I.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8983.
- Pereira, F. C.; Zaroni, M. V. B.; Moretto, L. M.; Ugo, P.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1550.
- Liz-Marzán, L. M.; *Mater. Today* **2004**, 26.
- Huang, H. H.; Ni, X. P.; Loy, G. L.; Chew, C. H.; Tan, K. L.; Loh, F. C.; Deng, J. F.; Xu, G. Q.; *Langmuir* **1996**, *12*, 909.
- Shin, J.; Kim, Y.; Lee, K.; Lim, Y. M.; Nho, Y. C.; *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, *77*, 871.
- Rotello, V.; *Nanoparticles – Building Blocks for Nanotechnology*, Springer: New York, 2004.
- Klabunde, K. J.; *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley Interscience: New York, 2001.
- Zhang, Z.; Zhao, B.; Hu, L.; *J. Solid State Chem.* **1996**, *121*, 105.
- Kumar, M.; Varshney, L.; Francis, S.; *Radiat. Phys. Chem.* **2005**, *73*, 21.
- Xu, X.; Yin, Y.; Ge, X.; Wu, H.; Zhang, Z.; *Mater. Lett.* **1998**, *37*, 354.
- Balasubramanian, S. K.; Yang, L.; Yung, L. L.; Ong, C.; Ong, W.; Yu, L. E.; *Biomaterials* **2010**, *31*, 9023.
- van Hyning, D. L.; Klemperer, W. G.; Zukoski, C. F.; *Langmuir* **2001**, *17*, 3120.
- Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J.; *Langmuir* **1994**, *10*, 3315.
- Link, S.; El-Sayed, M. A.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4212.
- Polte, J.; Erler, R.; Thünemann, A. F.; Sokolov, S.; Ahner, T. T.; Rademann, K.; Emmerling, F.; Kraehnert, R.; *ACS Nano* **2010**, *4*, 1076.
- van Hyning, D. L.; Klemperer, W. G.; Zukoski, C. F.; *Langmuir* **2001**, *17*, 3128.
- Rao, C. N. R.; Kukarni, G. U.; Thomas, P. J.; Edwards, P. P.; *Chem. -Eur. J.* **2002**, *8*, 30; Shin, H. S.; Yang, H. J.; Kim, S. B.; Lee, M. S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *274*, 31; Maroneze, C. M.; da Costa, L. P.; Sigoli, F. A.; Gushikem, Y.; Mazali, I. O.; *Synth. Met.* **2010**, *160*, 2099.
- Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 679.
- Hall, B. D.; Zanchet, D.; Ugarte, D.; *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 1335.
- Kamat, P. V.; Flumiani, M.; Hartland, G. V.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3123.
- McFarland, A. D.; Haynes, C. L.; Mirkin, C. A.; van Duyne, R. P.; Godwin, H. A.; *J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 544A.
- Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J.; *Langmuir* **1994**, *10*, 3315.
- Keating, C. D.; Musick, M. D.; Keefe, M. H.; Natan, M. J.; *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 949.
- Fang, Y.; *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4315.
- Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P.; *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870.

PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA E OURO: UM MÉTODO SIMPLES PARA A INTRODUÇÃO DA NANOCIÊNCIA EM LABORATÓRIO DE ENSINO

Maurício Alves Melo Jr., Lucas Samuel Soares Santos, Maria do Carmo Gonçalves e Ana Flávia Nogueira*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP, Brasil

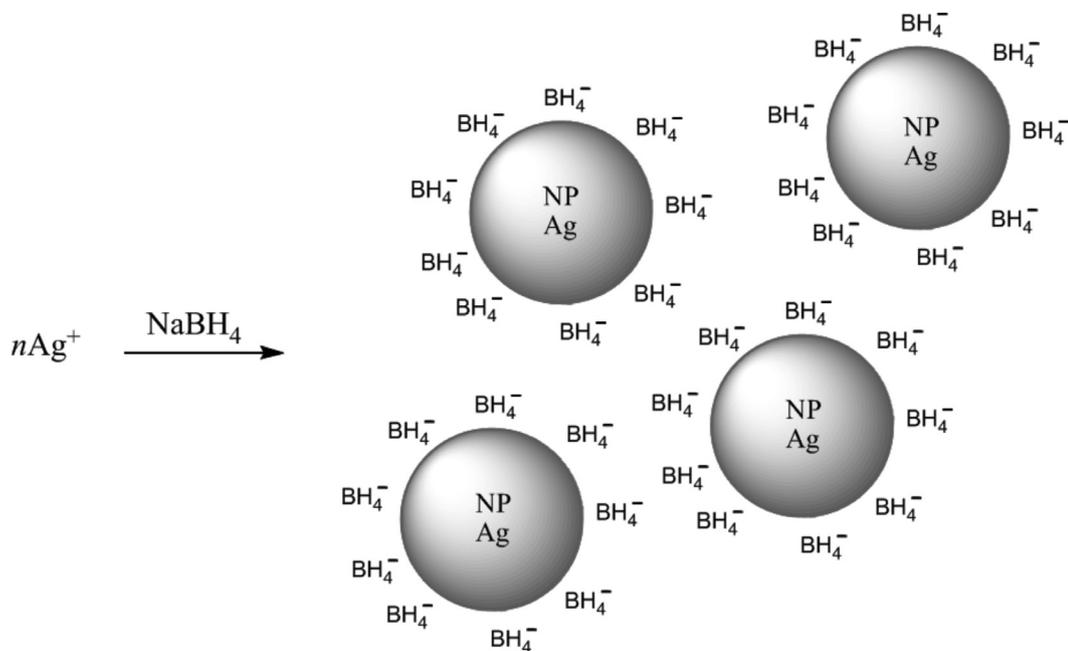


Figura 1S. Esquema mostrando a preparação de nanopartículas de prata (NP Ag) contendo ions boroidreto adsorvidos, que criam forças repulsivas capazes de estabilizar a solução coloidal

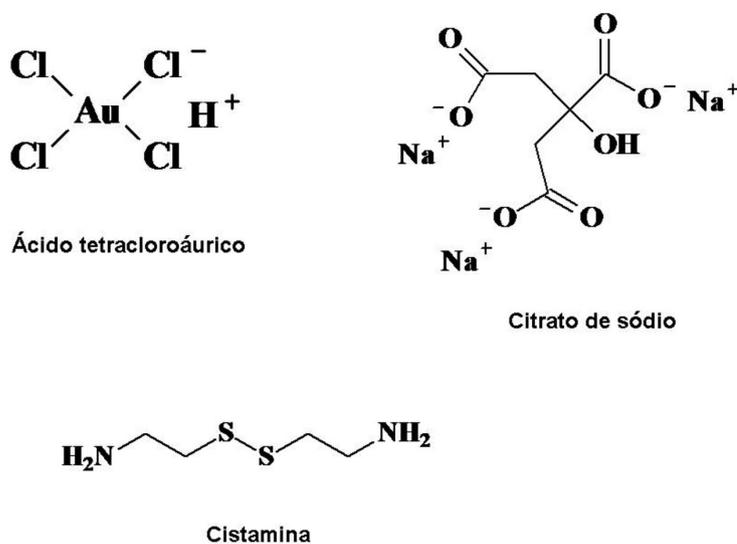


Figura 2S. Fórmulas estruturais do ácido tetraclooroáurico e citrato de sódio, utilizados na síntese das nanopartículas de ouro e da cistamina, responsável pelo favorecimento da agregação das partículas em solução

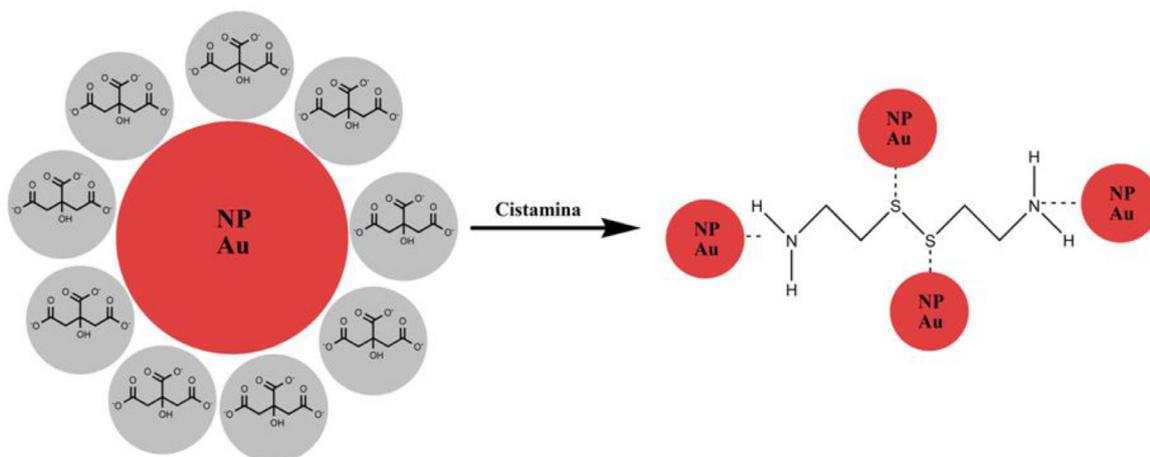


Figura 3S. Esquema da interação entre as nanopartículas de ouro provocada pela adição de cistamina ao meio reacional