

NomeTurma

Experiência 8 – Nanopartículas Plasmônicas e Magnéticas

As nanopartículas vêm sendo exploradas com grande interesse pelo fato de apresentarem novas propriedades decorrentes de sua grande área superficial, ou provenientes de sua natureza, tais como os efeitos plasmônicos (Cu, Ag, Au), superparamagnéticos (Fe_3O_4) e de separação de cargas (TiO_2). Essas propriedades podem ser conjugadas com as das moléculas ancoradas em sua superfície, proporcionando aplicações que vão além de suas características individuais como partículas.

Quando colocadas em líquidos, podem formar soluções coloidais que muitas vezes escapam da nossa observação, contudo são facilmente reveladas pelo efeito Tyndall característico. Elas tendem a flocular, quando não estão estabilizadas adequadamente, formando aglomerados que acabam se agregando até gerar precipitados. A estabilização requer a modificação superficial, por meio da introdução de agentes carregados eletricamente, como os íons citrato, ou cadeias orgânicas como nos surfactantes, introduzindo um efeito estérico que dificulta a aproximação dos núcleos. Polímeros também são empregados na estabilização das nanopartículas em solução.

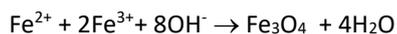
Suas aplicações nanotecnológicas são imensas e muito variadas, e estão evoluindo exponencialmente, em todas as áreas. Combinadas com polímeros, as nanopartículas formam nanocompósitos, agregando qualidade aos plásticos, em termos de dureza, resistência mecânica, condutividade, e propriedades anti-chama. Nanopartículas de prata introduzem propriedades antibacterianas muito importantes no setor têxtil e sanitário. Nanopartículas de TiO_2 conferem propriedades autolimpantes a vidros e cerâmicas, pela capacidade de degradar compostos adsorvidos em sua superfície, sob ação da luz. Dois tipos especiais de nanopartículas têm recebido especial atenção pelas suas propriedades e inovação: as nanopartículas plasmônicas, e as nanopartículas superparamagnéticas.

Nanopartículas Plasmônicas

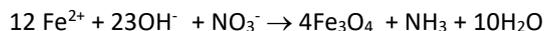
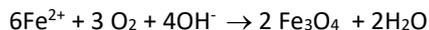
As nanopartículas plasmônicas referem-se ao conjunto de metais da família do cobre, prata e ouro, cuja configuração eletrônica da camada de valência é dada por $(n-1)d^{10} ns^1$. A separação energética desses dois níveis facilita a excitação dos elétrons pela luz visível, ao passo que o nível de valência ns^1 dá origem a uma banda eletrônica semi-preenchida, onde os elétrons circulam livremente, comportando-se como plásmons de superfície. A excitação dos elétrons para esse nível gera uma oscilação dos plásmons, e pode ser feita por uma radiação eletromagnética (luz), em função das constantes dielétricas do material (ϵ_{metal}) e do meio circundante (ϵ_{meio}). G. Mie mostrou em 1908, que quando $\epsilon_{\text{metal}} = -2\epsilon_{\text{meio}}$ a radiação eletromagnética entra em ressonância com a oscilação dos plasmons, gerando um máximo de absorção e de espalhamento da luz. Ambos contribuem para a extinção da luz, a qual pode ser medida em um espectrofotômetro convencional, sob a forma de um espectro. Da mesma a absorção e espalhamento ressonante da luz dão origem às cores típicas das soluções das nanopartículas plasmônicas.

As cores dependem do tamanho das nanopartículas e de suas formas. Partículas esféricas de ouro, menores que 100 nm, apresentam um único tipo de ressonância, dipolar, gerando uma única banda espectral geralmente em torno de 530 – 550 nm, conferindo uma cor avermelhada ou roxa às soluções. Partículas maiores, ou com formas anisotrópicas, como bastões, apresentam mais de uma banda, devido à ressonância dos elétrons em mais de uma direção, por exemplo transversal e longitudinal.

Outra propriedade importante é o acoplamento plasmônico entre as partículas. Isso pode ser observado quando elas floculam, na forma de aglomerados ou agregados. O acoplamento plasmônico gera uma nova banda, de baixa energia, envolvendo a ressonância entre duas nanopartículas próximas ou em contacto. Nas nanopartículas de ouro, a floculação dá origem a uma banda larga acima de 700 nm, conferindo uma cor azul intensa à solução originalmente vermelha. Essa mudança de tonalidade tem sido explorada para testes analíticos e clínicos, incorporando agentes seletivos que induzem o acoplamento entre as partículas. A ressonância dos plasmons também é responsável pela intensificação dos sinais Raman, dando origem ao efeito SERS (*surface enhanced Raman scattering*) que permite a



ou pela oxidação controlada de sais de Fe(II) pelo ar, ou por íons nitrato, ou ambos:



Esta última reação é pouco convencional, pois produz NH_3 em vez de N_2 , a qual pode ser constatada pelo odor característico durante a síntese.

O caráter magnético pode ser facilmente quantificado através de pesagem na presença de imã.

As aplicações das nanopartículas magnéticas exige a funcionalização com agentes químicos, por exemplo complexantes, para uso em nanohidrometalurgia e remediação ambiental, ou biomoléculas, para uso em medicina, no transporte de fármacos e imageamento por RNM. Sua utilização com enzimas, em geral melhora a atividade das mesmas, e permite sua reciclagem em processos biotecnológicos.

Procedimento

Síntese de nanopartículas de magnetita

1. Em um béquer (1) de 250 mL dissolva 50 mmol (13,9 g) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água destilada. Em seguida, aqueça até aproximadamente 90 °C com o auxílio da placa com agitador magnético, até a completa dissolução, e deixe esfriar lentamente.
2. Em outro béquer (2) dissolva 5 mmol de NaNO_3 (0,42 g) e 134 mmol (7,5 g) de KOH em 50 ml de água, e aqueça cuidadosamente até a ebulição.
3. Quando a temperatura do bequer 1 atingir 50 °C, retire o termômetro e o agitador magnético, e agite a solução com um bastão de vidro. Sem parar a agitação, adicione **rapidamente** a solução do béquer ($\text{N}^\circ 2$) (segurando com uma camada isolante de papel toalha) e continue agitando vigorosamente durante 5 minutos.
4. Colete uma gota com um bastão de vidro, e aplique sobre um papel de filtro com a fita indicadora de pH colocada no verso. Verifique o pH do meio.
5. **Com o máximo cuidado**, use o imã para verificar a formação da magnetita. Decante magneticamente o produto formado, até a visualização do sobrenadante límpido.
6. Mantendo o imã “preso” ao fundo do béquer e descarte vagarosamente no local indicado pelos técnicos/monitores. CUIDADO PARA NÃO PERDER MATERIAL. Lave o material confinado magneticamente, com um pouco de água, e repita o procedimento 2 vezes.
7. Por fim, lave com uma pequena quantidade de etanol, e coloque o sólido, depositado no béquer, na estufa (80 °C) por 30 min. Durante esse tempo de espera, execute a parte B do roteiro. Depois, calcule o rendimento.
8. Usando a balança analítica com dispositivo de pesagem externa, verifique o comportamento magnético do material preparado, fazendo uma pesagem na ausência e depois na presença do campo.

Síntese de nanopartículas de ouro

1. Primeiramente, lave toda a vidraria e a barra magnética (peixinho) que será utilizada na síntese com água régia (3HCl:1HNO₃), de forma a garantir que não haja qualquer substância que possa interferir na redução do ouro. MUITO CORROSIVO, UTILIZE LUVAS! (VERIFIQUE COM OS MONITORES SE AS VIDRARIAS JÁ FORAM LAVADAS COM ÁGUA RÉGIA)
2. Transfira 50,0 mL da solução estoque de cloreto de ouro (HAuCl₄) 0,01 % para um erlenmeyer de 200,0 mL e submeta a solução a uma agitação vigorosa e aqueça até ebulição.
3. Após a solução de ouro entrar em ebulição, adicione **rapidamente** e de uma só vez 1,0 mL da solução estoque de citrato de sódio 1% (Na₃C₆H₅O₇.2H₂O). Anote as mudanças das cores.
4. Desligue o aquecimento e mantenha agitação por mais 3 min. Transfira todo o material para um balão volumétrico de 50,0 mL e complete o seu volume com água destilada.

Referências:

- 1) H. E. Toma, V. M. Zamarion, Sergio H. Toma, K. Araki, The coordination chemistry of gold nanoparticles, J. Braz.Chem.Soc., 21, 1158-1176, 2009.
- 2) H. E. Toma, Nanotecnologia molecular – materiais e dispositivos – Volume 6 da coleção de química conceitual, Edit. Blucher, 2016, S. Paulo