



Thamires Idalino da Silva

**Síntese e caracterização de nanopartículas
de ouro e resposta SERS do ácido etileno-
diaminotetraacético e seu complexo de
cromo(III) adsorvidos em sua superfície**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Nicolás Adrián Rey
Co-orientador: Prof. Tommaso Del Rosso

Rio de Janeiro
Agosto de 2013



Thamires Idalino da Silva

**Síntese e caracterização de nanopartículas
de ouro e resposta SERS do ácido etileno-
diaminotetraacético e seu complexo de
cromo(III) adsorvidos em sua superfície**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química do Centro Técnico Científico da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Nicolás Adrián Rey

Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Tommaso Del Rosso

Co-orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Erlon Henrique Martins Ferreira

INMETRO

Prof. Omar Pandoli

Departamento de Química – PUC-Rio

Profa Sônia Renaux Wanderley Louro

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico
Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 15 de Agosto de 2013

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, da autora e do orientador.

Thamires Idalino da Silva

Graduou-se em Licenciatura em Química no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFRJ) em 2009. Participou de diversos congressos nas áreas científica e educacional. Ingressou no Mestrado em Química Inorgânica na PUC - Rio, em 2010.

Ficha Catalográfica

Silva, Thamires Idalino da

Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro e respostas SERS do ácido etilenodiaminotetraacético e seu complexo de cromo (III) adsorvidos em sua superfície / Thamires Idalino da Silva ; orientador: Nicolás Adrián Rey ; co-orientador: Tommaso Del Rosso. – 2013.

88 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2013.

Inclui bibliografia

CDD: 540

*Dedico este trabalho a Deus e aos meus
Pais, irmãos, marido, filha, avós, sogros, cunhadas, sobrinha, tios (as), primos
(as)... que riram e choraram, caíram e levantaram junto comigo ao longo desta
caminhada. Este mérito é de todos nós!*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por me permitir alcançar mais uma vitória.

A todos os meus familiares que foram os meus pilares de sustentação para chegar até aqui. Muito obrigado a todos vocês pelo amor, carinho, apoio, zelo, compreensão, incentivo e paciência que sempre tiveram comigo e que foi de essencial importância para a conclusão deste trabalho. Amo vocês!

Aos Professores Nicolás Adrián Rey (que me acolheu como aluna sua após o falecimento da Prof^a Judith Felcman) e Tommaso Del Rosso (que aceitou com solicitude me co-orientar) pela orientação, atenção e convivência excepcionais. Sinto-me privilegiada por ter sido orientada por excelentes professores/orientadores que me ensinaram bastante e estiveram ao meu lado me encorajando, incentivando e vibrando comigo a cada resultado positivo obtido. Nicolás e Tommaso a vocês o meu muito obrigado!

À Prof^a Judith Felcman (*in memoriam*) pela excelente orientação prestada até os meados deste trabalho, pelo inestimável apoio em momentos difíceis e por me ensinar que antes de mais nada devemos amar aquilo que fazemos e valorizar o dom da vida.

A cada um dos demais membros da banca examinadora.

Ao Professor Maurizio Muniz Miranda do departamento de Química Inorgânica da Università degli Studi di Firenze pela ajuda prestada na interpretação dos espectros SERS.

Ao Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro) e ao Dr. Erlon pelas análises de Raman e SERS.

Ao Laboratório de Van Der Graff, ao Duniesky e ao Prof. Omar pelas medidas de MEV e MET.

Aos colegas Rodrigo e Douglas do laboratório de Absorção Atômica, pela realização da análise de teor de cromo (III) e à professora Tatiana pela concessão da análise.

Ao Prof. Dr. Marco Cremona pela concessão da utilização do laser e do laboratório de Plasmônica e Optoeletrônica Molecular para a síntese das AuNps.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório: Camila, Vanessa, Rafaela, Sumaia e Wellington pela ótima convivência e companheirismo; e em especial aos amigos Leo, Aline e Alexandre por sempre serem solícitos e me darem um “*help*” quando algo não saía como planejado.

À Luciana Dornellas pela amizade, apoio e também por me ajudar das mais diversas maneiras possíveis.

À Fátima que sempre foi muito solícita e ajuda os alunos da pós de muitos modos.

Aos amigos que conheci no laboratório de Optoeletrônica e Plasmônica: Rafael, Ryan, Harold, John, Helen e Vanessa pelo convívio, ajuda e apoio prestados.

A toda equipe técnica do laboratório de Biocombustíveis e CHN: Jorge, Pedro, Caio, Thiago, Jeferson, Kelly, Débora, Elaine, Andréia, Cristiane, Carlos, Herbert e Pascoal pelas análises e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Odivaldo Cambraia Alves, pela solicitude e pelas medidas de EPR realizadas no início deste trabalho, que por mudanças nos rumos da pesquisa não foram utilizadas.

À minha querida amiga/irmã Priscila Friks e sua família, que também considero como minha, por todo carinho, apoio e sincera amizade.

Ao meu amigo Marcelo pela amizade, apoio, pelos momentos de distração e por sempre estar presente com seu jeito sereno de ser.

Às amigas “benzênicas” (Cris, Raquel, Claudinha, Dayse e Katharine) por toda convivência, amizade e crescimento intelectual mútuo na faculdade imprescindível para este trabalho.

À minha ex-professora de Química Inorgânica, Andréa Moraes, pelas excelentes aulas de química inorgânica durante a graduação.

Aos colegas e amigos que conheci e/ou reencontrei na PUC: Letícia (Guria), Cláudia (Muchacha), Laura, Ana Catalina, Lucas, Gilberto, Sarzamin, Ricardo Lavandier, Juliana, Vinícius, Karlinha e Helen pelos ótimos momentos de convívio, estudos e distração.

Aos colegas Vanessa, Leila, Leo e Anastácia por tornarem o almoço mais agradável e por torcerem por mim.

Ao aluno de iniciação: Yan Marques pelo convívio, companheirismo, amizade e pelo bom humor “necessário” em alguns momentos.

Ao Departamento de Química da PUC-Rio, pela oportunidade.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, indispensável para minha manutenção e confecção da pesquisa.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Silva, Thamires Idalino; Rey, Nicolás Adrian; Rosso, Tommaso Del. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro e resposta SERS do ácido etilenodiaminotetraacético e seu complexo de cromo(III) adsorvidos em sua superfície.** Rio de Janeiro, 2013. 88p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As nanopartículas, atualmente, têm sido alvo de pesquisas em diversas áreas devido as suas exclusivas propriedades magnéticas, fotônicas, optoeletrônicas e catalíticas. O presente trabalho teve como objetivo estudar a resposta SERS, bem como as possíveis interações existentes entre as nanopartículas de ouro com ácido etilenodiaminotetraacético e o seu respectivo complexo com cromo (III). Este complexo foi sintetizado e caracterizado pelas técnicas de análise elementar (espectrometria de absorção atômica e CHN), espectroscopia de infravermelho, espectroscopia Raman e espectroscopia de ultravioleta-visível. Foi possível verificar que, neste caso, o ligante EDTA se coordenou de maneira pentadentada com o íon Cr^{3+} ; e que uma molécula de água ocupou a sexta posição de coordenação. Foram também sintetizadas em meio aquoso, suspensões coloidais de nanopartículas de ouro pelo método físico de ablação laser. Este método é interessante pois permite que as partículas sejam formadas sem a presença de quaisquer outros reagentes, utilizando unicamente ouro e água. Em seguida, elas foram caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia de ultravioleta-visível, SERS, SEM e TEM. Os dados mostraram que as partículas possuíam diâmetros relativamente pequenos, entre 10 e 30 nm e que havia a presença de moléculas de monóxido de carbono adsorvidas em sua superfície, possivelmente oriundas do CO_2 presente no ar que se solubiliza com facilidade em água e que em alguma etapa da ablação foi reduzido. A fim de estudar e apresentar a sensibilidade da técnica SERS, foram preparadas soluções de EDTA e do complexo sintetizado de modo que ao serem adicionadas às suspensões de nanopartículas, obtivessem concentração final

igual a 10^{-5} mol/L. Para serem analisadas via SERS, essas misturas foram gotejadas em uma placa de vidro previamente revestida com uma camada de alumínio, de modo que fosse extinta qualquer possível interferência da fluorescência oriunda do vidro. As bandas SERS obtidas foram, então, estudadas e os dados sugerem que as interações ocorridas na superfície das nanopartículas, tanto com o ligante quanto com o complexo, sejam do tipo ligação de hidrogênio.

Palavras-chave

Nanopartículas de ouro; EDTA; Cr(III); SERS; ablação laser

Abstract

Silva, Thamires Idalino; Rey, Nicolás Adrian (Advisor); Rosso, Tommaso Del (Co-advisor). **Synthesis and characterization of gold nanoparticles and SERS response of ethylenediaminetetraacetic acid and its chromium(III) complex adsorbed on their surface.** Rio de Janeiro, 2013. 88p. MSc. Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nowadays, the nanoparticles have been target of searches in several in various areas due its magnetic, photonic, optoelectronic and catalytic exclusive proprieties. The present work aimed to study the SERS response and the possible interaction between the gold nanoparticles and ethylenediaminetetraacetic acid and its chromium (III) complex. This complex was synthesized and characterized by elemental analyses (atomic absorption spectrometry and CHN), infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and Ultraviolet-visible spectroscopy techniques. It was possible to see that, in this case, the ligand EDTA coordinates as a quinquidentate with the chromium íon, and one water molecule occupied the sixty valence position. In this paper was synthesized also a aqueous colloidal solution of gold nanoparticle by the physic method pulsed laser ablation. This method is very interesting because allow the formation of the particles without the action of another reagent, utilizing just gold and quarter. After that, its was characterized by ultraviolet-visible spectroscopy, SERS, SEM and TEM. The dates showed that the particles had relatively small diameters, near 10 to 30 nm and there was the presence of carbon monoxide molecules adsorbed in its surfaces, possibility from CO₂ present in the air that is so much soluble in water and in some stage of ablation was reduced. In order that study and present the sensibility of the SERS techniques, solutions of EDTA and synthesized complex was prepared in such a manner as when its added inside the colloidal solutions its final concentration was 10⁻⁵ mol / L. In order to analyzed by SERS, these mixtures was deposited in a glass plate that before was covered by a aluminum layer so as to extinct some

interference from glass fluorescence. The SERS bands got was studied and we believe that the interaction occurred in the nanoparticles surface with a both ligand and complex was by hydrogen bond.

Keywords

Gold nanoparticles; EDTA; Cr(III); SERS; laser ablation

Sumário

Agradecimentos	5
1 . Introdução	19
1.1. O Íon cromo(III)	19
1.2. O ácido etilenodiaminotetraacético dissódico (EDTA)	20
1.2.1 Aspectos físicos e químicos	20
1.2.2. Utilidades praticas do EDTA	22
1.3. O complexo de cromo com EDTA	23
1.3.1 Utilidades na medicina	24
1.3.1.1. O CrEDTA e a Taxa de Filtração Glomerular (TFG)	24
1.3.1.2. O CrEDTA como contraste para Imagens por Ressonância Magnética Nuclear (IRM)	25
1.4. Nanopartículas de Ouro	26
1.4.1. O Fenômeno da Ressonância Plasmônica	27
1.4.2. Espectroscopia Raman Amplificada pela Superfície – <i>Surface Enhanced Raman Scattering</i> (SERS)	29
1.4.3. Aplicações das nanopartículas de ouro	31
1.4.4. Síntese de Nanopartículas por Ablação a Laser	32
2 Objetivos do Trabalho	36
3 Parte experimental	37
3.1. Reagentes Utilizados	37
3.2. Metodologia e instrumentação	37
3.3. Sínteses	40
4 Resultados e discussão	47
4.1. Caracterização do Ligante ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	47
4.1.1. Espectroscopia de Absorção UV-Visível	47
4.1.2. Espectroscopia Vibracional – Infravermelho e Raman	48
4.1.3. Cálculo de Modelagem Computacional	51
4.2. Caracterização do Complexo $[\text{Cr}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$	54

4.2.1. Espectroscopia de Absorção UV-Visível	55
4.2.2. Espectroscopia Vibracional – Infravermelho e Raman	57
4.2.3 Cálculo de modelagem computacional	61
4.3. Caracterização da Nanopartícula de Ouro	66
4.3.1. Análise de Ultravioleta-Visível	66
4.3.2. MEV	68
4.3.3. MET	70
4.3.4. Espectroscopia SERS	72
4.4. Caracterização da Adsorção do EDTA na Superfície das AuNps	74
4.5. Caracterização da Adsorção de CrEDTA na Superfície das AuNps	77
5 Considerações finais e perspectivas futuras	82
6. Referências Bibliográficas	84

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura do Ácido Etilenodiaminotetraacético Dissódico (Na_2EDTA)	20
Figura 2: Ácido Etilenodiaminotetraacético Dissódico (Na_2EDTA) em solução aquosa	21
Figura 3: Coordenação Hexadentada do EDTA a um metal “M” (extraído da referência 10)	22
Figura 4: Coordenação pentadentada do EDTA ao íon Cr(III) com uma molécula de água ocupando a sexta posição.	24
Figura 5: Imagem de RMN dos rins de um indivíduo A) antes a aplicação do contraste CrEDTA B) 4 minutos C) 25 minutos e D) 57 minutos após a aplicação (extraído da referência 26).	26
Figura 6: Representação do Fenômeno da Ressonância Plasmônica.	27
Figura 7: Espectro de extinção de nanopartículas individuais com máximo em 528 nm (solução vermelha) e diminuição dessa banda com surgimento de outra banda com máximo em 733 nm (solução roxa) devido ao acoplamento plasmônico provocado pela formação de aglomerados (extraído da referência 32).	28
Figura 8: Representação da atuação das Nps dentro do organismo A) frente a tecidos normais, onde somente moléculas menores podem atravessar os vasos sanguíneos e ser difundidas para o interior dos tecidos e B) na presença de tecido neoplásico, onde as nanopartículas e também macromoléculas conseguem atravessar a parede dos vasos sanguíneos e, assim, se alojar no tecido tumoral (extraído da referência 50).	31
Figura 9: Imagem por SERS do tecido tumoral do fígado de um rato após 24 horas de injeção de nanopartículas de ouro previamente sinalizadas (extraído da referência 51).	32
Figura 10: Esboço da formação do plasma acima do alvo na placa metálica,* representa espécies excitadas e/ou íons formados (extraído da referência 57)	33
Figura 11: Fases da formação das nanopartículas via ablação a laser (extraído da referência 57).	34

Figura 12: Formação de uma suspensão roxa com o gotejamento de metanol PA gelado.	41
Figura 13: Após 24 h de repouso na geladeira, nota-se a formação de corpo de fundo no béquer.	41
Figura 14: Aspecto do sólido roxo, já seco, obtido ao final do processo de síntese.	42
Figura 15: Esboço da aparelhagem experimental para síntese de nanopartículas via ablação a laser.	43
Figura 16: Suspensão de AuNps em água, obtida através do procedimento sintético descrito acima.	44
Figura 17: A) gotas das suspensões de AuNps recém depositadas e B) após secagem a 50 °C.	46
Figura 18: Espectro UV-Vis de uma solução aquosa 10^{-3} mol L ⁻¹ do ligante Na ₂ EDTA·2H ₂ O.	47
Figura 19: Espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante Na ₂ EDTA·2H ₂ O.	48
Figura 20: Espectro Raman do ligante Na ₂ EDTA·2H ₂ O sólido; frequência de excitação: 514 nm.	50
Figura 21: Estrutura otimizada para o ligante H ₂ EDTA ²⁻ em fase gás (A) protonado nos carboxilatos e (B) protonado nas aminas.	51
Figura 22: Esquema da quebra da degenerescência dos orbitais <i>d</i> e formação dos subgrupos <i>t_{2g}</i> e <i>e_g</i> , para um complexo de simetria octaédrica.	55
Figura 23: Espectro UV-Vis de uma solução aquosa 10^{-3} mol L ⁻¹ de CrCl ₃ ·6H ₂ O. Os máximos de absorção estão centrados, segundo a ordem crescente de energia, em 576, 415 e 260 nm.	56
Figura 24: Espectro UV-Vis de uma solução aquosa 10^{-3} mol L ⁻¹ de [Cr(HEDTA)(H ₂ O)].	57
Figura 25: Espectro de infravermelho do complexo cristalino Cr(HEDTA)(H ₂ O)].	58
Figura 26: Comparação entre os espectros de infravermelho do ligante e do complexo.	59
Figura 27: Espectro Raman do complexo [Cr(HEDTA)(H ₂ O)]; frequência de	

excitação: 514 nm.	60
Figura 28: Comparação entre os espectros Raman do ligante e do complexo.	61
Figura 29: Estrutura otimizada para o complexo $[\text{Cr}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ em fase gás. A) na forma de bolas e B) em bastão, com principais átomos identificados.	62
Figura 30: Espectros UV-Vis, em função do tempo, da suspensão de nanopartículas obtida.	66
Figura 31: Espectros UV-Vis das nanopartículas depositadas no vidro.	67
Figura 32: I Imagens MEV obtidas de 3 gotas da suspensão de AuNps, depositadas e secas. A) visão em escala micrométrica e B) com resolução de 100 nm para um ponto de aglomerados.	69
Figura 33: Imagens MET das AuNps: regiões de A) grande aglomeração; B) aglomeração leve; C) partículas mais espaçadas umas das outras.	71
Figura 34: Espectro SERS das AuNps depositadas em substrato de alumínio.	72
Figura 35: Representação da superfície das AuNps	73
Figura 36: Espectro SERS das AuNps + EDTA $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, depositadas em substrato de Al.	74
Figura 37: Detalhe das bandas de carboxilato no espectro SERS de AuNps + EDTA $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	75
Figura 38: Representação esquemática das interações ocorridas entre a superfície das AuNps e o adsorvato $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$. Os pontos de interação nas Nps são os grupos hidróxido e óxido superficiais.	76
Figura 39: Espectro SERS das AuNps + $[\text{Cr}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})] 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em substrato de Al.	77
Figura 40: Representação esquemática das interações ocorridas entre a superfície das AuNps e o adsorvato $[\text{Cr}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]$. Os pontos de interação são os grupos hidróxido e óxido superficiais.	79
Figura 41: Espectro SERS das AuNps + $[\text{Cr}(\text{EDTA})(\text{OH})]^{2-} 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em meio básico (pH 11).	80
Figura 42: Interações repulsivas entre a superfície das AuNps e o adsorvato $[\text{Cr}(\text{EDTA})(\text{OH})]^{2-}$.	81

Lista de tabelas

Tabela 1: Correlação entre o nível do laser especificado no instrumento e a respectiva energia do pulso laser (apenas os níveis de 5 a 10 são mostrados)	44
Tabela 2: Principais distâncias de ligação calculadas para o ligante $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$	52
Tabela 3: Principais ângulos de ligação calculados para o ligante $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$	53
Tabela 4. Principais frequências vibracionais experimentais e calculadas para o ligante $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$	54
Tabela 5. Principais distâncias de ligação calculadas para o complexo $[\text{Cr}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$	63
Tabela 6. Principais ângulos de ligação calculados para o complexo $[\text{Cr}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$	64
Tabela 7. Principais frequências vibracionais experimentais e calculadas para $[\text{Cr}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$	65

*“Se eu fui capaz de ver mais longe foi porque
me apoiei em ombros de gigantes”.
(Isaac Newton)*