3
Síntese e Deposição de Nanopartículas

O efeito de Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (LSPR), característico de nanopartículas metálicas, pode ser detectado a partir de um pico no espectro de absorção destas nanopartículas. Este efeito tem sido alvo de recentes estudos para o desenvolvimento de sensores devido ao fato da posição espectral do pico de absorção se deslocar com a mudança do índice de refração do meio no qual as nanopartículas se encontram [14].

Sabe-se que as características do pico de absorção associado ao efeito LSPR; que são sua posição espectral, sua largura espectral e sua altura, assim como seu deslocamento com o índice de refração externo; são afetados tanto pelas propriedades eletrônicas do material com o qual as nanopartículas são feitas, quanto pelo tamanho e forma das nanopartículas (vide Capítulo 2).

Para aprimorar o entendimento de como o material das nanopartículas influencia no pico LSPR, nesta dissertação, é investigada nanopartículas de prata sintetizada quimicamente utilizando-se diferentes processos para a síntese.

Com o objetivo de estudar a influência do processo de síntese da nanopartículas na resposta de um sensor de índice de refração, descrito no Capítulo 2, foram utilizadas nanopartículas de prata sintetizadas por três métodos químicos diferentes. Todos os métodos empregados resultam em nanopartículas com forma esférica, porém cada método usa um estabilizante diferente. A deposição das nanopartículas na fibra óptica, para arranjo do elemento sensor, também foi feita com três substâncias diferentes, possibilitando o estudo de sua influência na resposta do sensor.

Neste capítulo será descrito o processo de síntese das nanopartículas (Seção 3.1) e o processo de deposição das nanopartículas nas fibras (Seção 3.2).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112914/CA

3.1.
Síntese das nanopartículas

Os processos químicos de síntese de nanopartículas muitas vezes envolvem a utilização de um estabilizante, que funciona como uma camada protetora ao redor de cada nanopartícula impedindo que elas se aglomerem. Estes estabilizantes podem influenciar tanto na capacidade das nanopartículas de aderirem à superfície do substrato, neste caso a fibra óptica, quanto no deslocamento do pico de absorção LSPR com o índice de refração, alterando assim a sensibilidade do sensor feito com estas nanopartículas.

Para estudar como os estabilizantes afetam a resposta de um sensor via LSPR, descrito no Capítulo 2, investigamos a síntese de nanopartículas de prata com três diferentes compostos como estabilizantes: citrato de sódio duplamente hidratado (Citrato), polivinilpirrolidona (PVP) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).

A síntese das diferentes nanopartículas investigadas foi feita conforme descrito no protocolo abaixo (as diferentes soluções de nanopartículas serão identificadas pelo estabilizante utilizado).

- Citrato

  Em um béquer foi colocado 200 ml de solução aquosa de nitrato de prata ($AgNO_3$) a 29 mM e citrato a 25 mM, que foi posta em agitação vigorosa. A seguir foi adicionado 200 µl de solução de borohidreto de sódio ($NaBH_4$) a 0,1 M em alíquotas de 5 µl a cada 15 segundos. Durante a adição do $NaBH_4$, ao atingir a marca de 100 µl adicionados, foi retirado 20 ml da solução de reação que foi descartado, sem interromper a adição de $NaBH_4$.

- PVP

  Uma mistura a 1:2 (v:v) de água com etanol foi colocada em banho-maria a 80 °C e em agitação, quando então foi adicionado 10 ml de $AgNO_3$ a 0,05 M. Após 5 minutos, 20 ml de PVP a 2,5 M foram adicionados gradualmente em um período de 100 minutos. Por fim, após mais 20 minutos, foram adicionados 5 ml de NaOH (hidróxido de sódio) a 0,1 M e o aquecimento

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112914/CA

foi desligado, deixando assim a solução resfriar naturalmente mantendo a agitação por mais 2 horas.

- CTAB

  Em 36 ml de solução de CTAB a 0,04 mM foram adicionados 2 ml de $AgNO_3$ a 0,1 M, que foi então colocado em agitação vigorosa. A seguir foram adicionados 4 ml de ácido ascórbico por gotejamento durante 5 minutos e mantido em agitação por mais 10 minutos.

Os protocolos acima descritos, bem como a deposição das nanopartículas sintetizadas nas fibras ópticas, foram feitos por mim sub a supervisão do Dr. Mateus Cardoso e da Dr. Juliana Martins durante uma visita científica ao LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) no CNPEM (Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais), localizado na cidade de Campinas, São Paulo.

A Figura 6 mostra uma imagem das soluções coloidais de nanopartículas de prata sintetizadas a partir dos protocolos acima descritos.

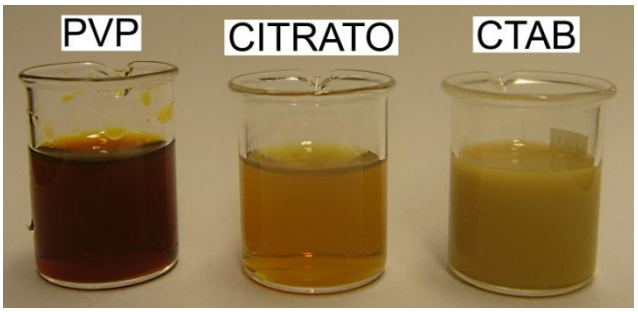

Figura 6 - Solições coloidais de nanopartículas de prata com os estabilizantes polivinilpirrolidona (PVP), citrato de sódio (CITRATO) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).

Foi feita uma medida da absorbância das soluções usando o espectrofotômetro Agilent 8453. Todas as três medidas (Figura 7) apresentaram um pico no espectro de absorção característico da presença de nanopartículas. Estes picos estão centrados em 391 nm para solução de Citrato e 418 nm tanto para a solução de PVP quanto para a solução de CTAB.

A elevada absorção presente no ultravioleta (antes do pico) foi atribuída aos outros produtos da reação de síntese das nanopartículas. Foi feita uma tentativa de separação das nanopartículas dos outros produtos da solução de CTAB por meio de centrifugação, mas não foi observada, por inspeção visual, uma separação das nanopartículas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112914/CA

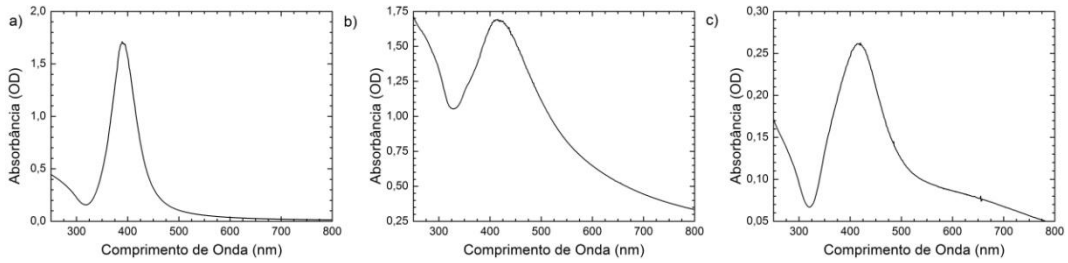

Figura 7 - Absorbância das soluções coloidadis de nanopartículas de prata estabilizadas com citrato (a), PVP (b) e CTAB (c).

3.2. Deposição das nanopartículas nas fibras

Ao se utilizar as nanopartículas para sensoriamento é necessário colocá-las em um arranjo no qual elas estejam em contato com o material do qual se deseja realizar a medida. Para isso, é necessário também ter um sistema de interrogação que mede e analisa o sinal resultante da interação das nanopartículas com o meio.

O arranjo escolhido para os estudos foi com as nanopartículas na ponta clivada de uma fibra óptica [15]. Desta maneira a luz que deverá interagir com as nanopartículas pode ser transportada pela fibra, e a parte da luz que é refletida pelas nanopartículas, que contém a informação do pico LSPR, é transportada pela mesma fibra ao sistema de análise. Com este arranjo, as nanopartículas ficam com boa parte de sua superfície disponível para entrar em contato com material a ser medido, e a fibra óptica confere ao sistema uma grande mobilidade e a possibilidade de sensoriamento remoto.

A fixação das nanopartículas na fibra óptica pode ser feito por meio de substâncias do grupo dos silanos. Os silanos são compostos do tipo R—$Si(OR')_3$, onde R e R' são radicais. Ao perder o radical R', ficando então R—SiO_3, os oxigênios podem facilmente se ligar à sílica (SiO_2) da fibra óptica, ficando então com o radical R disponível para se ligar às nanopartículas.

No LNLS, estavam à disposição três silanos diferentes: (3-Aminopropil) trietoxisilano (APTES), (3-Mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS) e (3-Glicidoxipropil)trimetoxisilano (GPTMS), de cujas estruturas estão apresentadas na Figura 8.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112914/CA

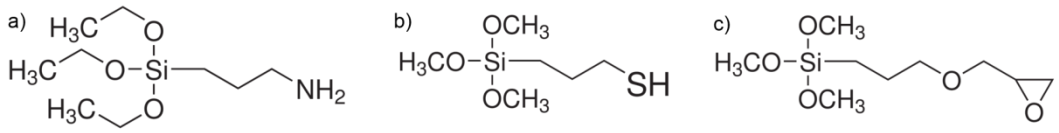

Figura 8 - Fórmula estrutural dos silanos APTES (a), MPTMS (b) e GPTMS (c).

Sendo o objetivo deste trabalho estudar a influência dos diferentes materiais, dos quais as nanopartículas são constituídas, na resposta à variação do índice de refração do material externo, foram utilizadas não somente as três sínteses diferentes de nanopartículas, descritas acima, mas também os três silanos diferentes. Assim, os estudos foram focados nas nove diferentes combinações de estabilizante + silano: citrato + APTES, PVP + APTES, CTAB + APTES, citrato + MPTMS, PVP + MPTMS, CTAB + MPTMS, citrato + GPTMS, PVP + GPTMS e CTAB + GPTMS.

Para depositar as nanopartículas, as fibras foram limpas por meio de lavagem em água, seguida de um banho de 5 min em solução piranha (3:1 ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio), uma nova lavagem em água e depois secas com nitrogênio gasoso.

Com o intuito de maximizar os resultados foram depositadas 5 camadas de nanopartículas na ponta das fibras.

Para depositar a primeira camada de nanopartículas, as fibras, após o processo de limpeza, tiveram a ponta imersa em uma solução de silano em etanol a 0,01 M por 24 horas, em seguida foram lavadas com água e secas com nitrogênio, imersas novamente por 24 horas na solução coloidal de nanopartículas, e lavadas novamente em água e secas com nitrogênio.

Para as demais camadas, as pontas das fibras foram imersas em um sol-gel de silano por 2 horas, seguida de lavagem em água e secagem com nitrogênio, a seguir imersas na solução de nanopartículas por mais 2 horas e novamente lavadas em água e secas com nitrogênio.

O silano sol-gel foi preparado por meio da adição de 400 µl de silano e 332 µl de solução de ácido clorídrico a 0,1 M em 33 ml de água seguida de agitação intensa por 1 hora. É importante resaltar que este sol-gel somente pode ser utilizado dentro de um período de 24 horas, sendo necessário preparar uma nova solução após este período.

Foram feitas deposições em 5 fibras para cada combinação estabilizante + silano com o objetivo de analisar a reprodutibilidade dos resultados obtido em

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112914/CA

cada combinação, tendo por tanto, ao final das deposições, 45 fibras com nanopartículas para serem analisadas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112914/CA