

# Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro por técnicas de microscopia e tomografia eletrônica

Oliveira JP<sup>1</sup>, Barbosa LS<sup>1</sup>, Prado AR<sup>2</sup>, Pontes MJ<sup>2</sup>, Ribeiro MRN<sup>2</sup>, Nogueira BV<sup>1</sup>, Guimarães MCC<sup>1</sup>

Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins, Dep. Morfologia, CCS / UFES, Vitória - ES, Brasil

<sup>2</sup> Laboratório de Telecomunicações, Dep. Engenharia Elétrica, CT / UFES, Vitória - ES, Brasil

## Resumo

Aqui nós relatamos a demonstração experimental de um método de tomografia eletrônica que atinge resolução em escala nanométrica, bem como a caracterização microscópica das nanopartículas de ouro sintetizadas por redução química (Citrato de Sódio e Borohidreto de Sódio) com o auxílio da microscopia eletrônica de transmissão e varredura, microscopia de força atômica e o espectro UV-visível. Pela microscopia eletrônica de transmissão e pelo espectro UV-visível foi possível determinar o diâmetro das nanopartículas de ouro sintetizadas. A morfologia da superfície e estrutura 3D das nanoestruturas apresentaram formas predominantemente esféricas e as imagens de microscopia eletrônica e varredura de força atômica mostraram a dispersão e estabilização do material sintetizado.

**Palavras chaves:** nanopartículas de ouro, tomografia eletrônica, microscopia eletrônica.

## 1. Introdução

As particularidades das nanopartículas de ouro (AuNPs) têm estimulado áreas distintas de pesquisas nos últimos anos. A exploração das propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas destes materiais tem permitido seu emprego em diferentes campos de aplicação, tais como na construção de biossensores, em sistema de liberação gradativa de drogas, lubrificantes, células solares, catálise e outros [1].

Rotineiramente, os coloides de ouro são preparados por redução química de um precursor de ouro adequado, normalmente HAuCl<sub>4</sub>, e um agente redutor que pode ser um ácido orgânico, açúcar, aldeído, álcool e outros agentes redutores fortes. A forma e o tamanho de AuNPs dependem de diversas variáveis de processo, tais como concentrações dos reagentes, temperatura, pH, surfactantes, aditivos, etc. Vários autores já discutiram os efeitos dessas variáveis de processo sobre a cinética de formação, tamanho e morfologia de AuNPs [2]. A redução química por citrato é um método bem conhecido para preparar nanopartículas de ouro monodispersas esféricas e método de síntese por borohidreto também se destaca pelo considerável rendimento gerado no processo de produção [3].

A microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta de imagem poderosa que encontrou ampla aplicação em ciência de materiais, nanociência e biologia. Para revelar a estrutura tridimensional (3D) de amostras microscópicas, a tomografia de elétrons é o

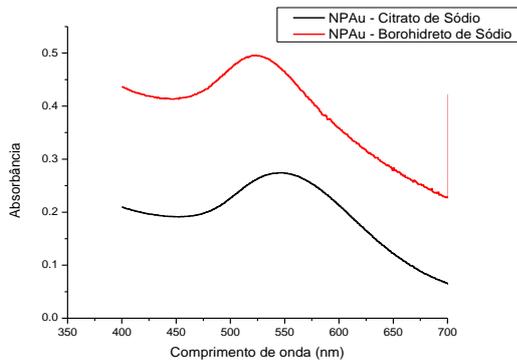
método de escolha com resolução em nanômetros cúbicos atualmente possível. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar nanopartículas de ouro por microscopia eletrônica e tomografia de elétrons.

## 2. Materiais e Métodos

Para a síntese dos nanomateriais metálicos, duas rotas de síntese química foram realizadas de acordo com otimização previamente determinada por este grupo de pesquisa. Sendo utilizado uma solução precursora de ouro, o ácido cloroáurico (HAuCl<sub>4</sub> 2,5 x 10<sup>-4</sup>) com os agentes redutores, Citrato de Sódio (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, Merck) de concentração 1% p/v e tempo de síntese 15min, e o borohidreto de Sódio (NaBH<sub>4</sub>, Merck) de concentração 3% p/v e tempo de síntese 5min. A síntese ocorreu em temperatura ambiente e sob agitação de 80 rpm. Após a etapa de síntese, amostras de nanopartículas de ouro (AuNP's) foram recolhidas e as suas propriedades ópticas foram avaliadas por espectrofotometria no UV - vis (Evolution 300, Thermo). O tamanho e a morfologia das nanopartículas de ouro foram examinadas por Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM 1400-JEOL), Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM, 1610LV – JEOL) e Microscópio de Força Atômica (Shimadzu, SPM-9600). A tomografia eletrônica foi realizada no microscópio eletrônico de transmissão com auxílio do software SerialEM. Após a aquisição das imagens o software livre IMOD foi utilizado para a geração dos modelos tridimensionais das nanopartículas.

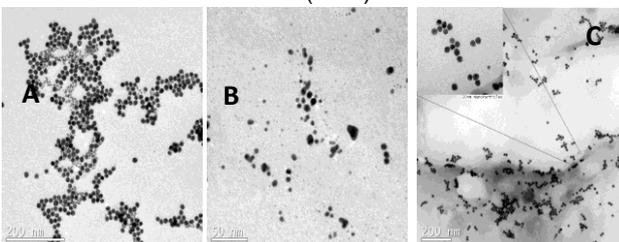
### 3. Resultados e Discussão

A resposta óptica das nanopartículas metálicas sintetizadas com o citrato e o borohidreto de sódio apresentou picos bem definidos por volta dos 530 - 550 nm, demonstrando diferentes absorvâncias para os dois agentes redutores utilizados, conforme pode ser observado na figura 1. Uma importante consideração a ser feita é com relação aos comprimentos de onda obtidos no pico de absorção do borohidreto de sódio que é inferior ao obtido com citrato de sódio. Tais fatos demonstram claramente a diferença nos mecanismos de formação das AuNPs nos dois sistemas. Os íons citrato além de participarem do processo de redução do ouro ajudam a promover a estabilização das nanopartículas formadas, fato que possibilita a formação de partículas com volume superior aos obtidos com borohidreto. Por outro lado, o borohidreto apresenta uma maior eficiência no processo de redução do ouro, gerando assim uma maior quantidade de núcleos formadores das AuNPs. Como resultado a dispersão obtida com borohidreto apresenta uma maior concentração, ou seja, maior absorvância e um menor comprimento de onda de absorção.



**Figura 1** – Espectro de absorção das nanopartículas de ouro sintetizadas com citrato e borohidreto de sódio.

A fim de caracterizar o diâmetro, a morfologia e a dispersão das nanopartículas de ouro, na figura 3 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

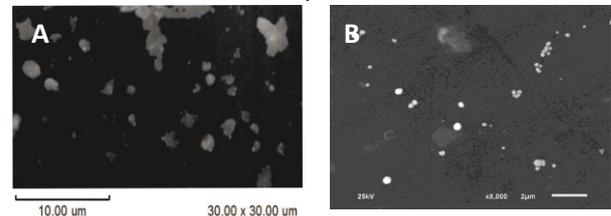


**Figura 4** – Detalhes das nanopartículas de ouro: (A) Citrato de sódio – Escala de 200 nm (B) Borohidreto de sódio – Escala 50nm (C) Citrato de Sódio – 200nm.

Na Figura 2 é possível observar as AuNP's em fase de crescimento. Devido à capacidade de estabilização dos íons de citrato as nanopartículas tendem a apresentar um maior diâmetro que as sintetizadas com borohidreto. Já a amostra sintetizada com borohidreto

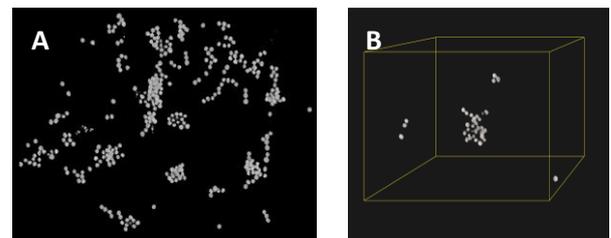
apresenta grande potencial no processo de formação de núcleos.

Na figura 3, as imagens de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) são apresentadas e mostram a dispersão dos nanomateriais, conforme é possível verificar abaixo:



**Figura 3** – Nanopartículas de ouro sintetizadas com citrato de sódio, observadas por microscopia de força atômica (A); e microscopia eletrônica de varredura (B).

Na figura 4 abaixo é apresentado as imagens em 3D como resultado da tomografia eletrônica, nota-se nanopartículas predominantemente esféricas e com boa resolução na escala nanométrica



**Figura 4** – Reconstrução tridimensional (3D) de nanopartículas de ouro sintetizadas com citrato de sódio (A e B).

### 4. Conclusões

Foi possível avaliar as diferenças das nanopartículas de ouro sintetizadas por citrato e borohidreto de sódio pelas ferramentas utilizadas. As imagens de MET demonstraram a forma e o tamanho das nanopartículas e o MEV e o AFM mostraram a dispersão dos nanomateriais. A reconstrução 3D das imagens por tomografia de elétrons possibilitou o estudo da forma exata das nanopartículas, nesse caso, predominantemente esféricas.

### 5. Agradecimentos

Ministério da Ciência e Tecnologia (MCTI / FINEP / CT-INFRA PROINFRA 01/2006). Fundação de Amparo à Pesquisa do Espírito Santo (FAPES, 018/2012).

### 6. Referências

- [1] K. Page, Th. Proffen, H. Terrones, M. Terrones, L. Lee, Y. Yang, S. Stemmer, R. Seshadri, and A. K. Cheetham, Chem. Phys. Lett. 393 (2004) 385-388.
- [2] P. Baptista, E. Pereira, P. Eaton, G. Doria, A. Miranda, I. Gomes, P. Quaresma, R. Franco. Anal Bioanal Chem (2008) 391:943-950
- [3] M. A. Melo Jr., S. S. Santos, M. C. Gonçalves, A. F. Nogueira. Quim. Nova, Vol. 35, No. 9, 1872-1878, 2012