SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOBASTÕES DE OURO

Mayara Alves Zardetto[1], Maria Julia Galera Ribeiro[1], Diogo Monteiro Leite dos Santos[1], Vitor Luca Moura Marmo[1], Pedro Henrique Pinto de Souza Gouvea de Mello[1], Leandro José Raniero[1]

[1]Universidade do Vale do Paraíba/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova - 12244-000 - São José dos Campos-SP, Brasil, may.zardetto@gmail.com, majugalera@gmail.com, diogo.monteiro.santos@gmail.com, vitorl.mmarmo@gmail.com, pedrohpsgdemello@gmail.com, lraniero@univap.br

Resumo
Os nanobastões de ouro (AuNRs) apresentam propriedades ópticas características associadas à Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (LSPR), cuja banda longitudinal pode ser ajustada em função da razão de aspecto dos AuNRs. Este trabalho teve como objetivo sintetizar AuNRs pelo método de crescimento mediado por sementes e caracterizar as sementes por espalhamento dinâmico de luz (DLS) e os AuNRs por espectrofotometria na região do UV-Visível. A análise de DLS apresentou um diâmetro hidrodinâmico (DH) de 0,77 ± 0,14 nm para as sementes e os espectros de UV-Visível dos AuNRs apresentaram duas bandas de absorção em 518 e 728 nm, atribuídas aos modos transversal e longitudinal da LSPR, respectivamente. Os resultados demonstraram a obtenção de uma resposta óptica característica de AuNRs pelo método empregado. Entretanto, para uma caracterização mais precisa da morfologia dos AuNRs e determinação de suas dimensões e razão de aspecto, são necessárias análises complementares por microscopia eletrônica de transmissão.
Palavras-chave: Nanobastões de ouro (AuNRs). CTAB. Ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR). Síntese mediada por sementes.

Área do Conhecimento: Ciências exatas e da terra.

Introdução

Os AuNRs são nanopartículas anisotrópicas caracterizadas por apresentarem dimensões distintas ao longo de seus eixos (Murphy et al., 2005). Suas propriedades ópticas estão fortemente relacionadas à Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (LSPR), fenômeno decorrente da oscilação coletiva dos elétrons de condução induzida pela interação com a radiação eletromagnética (Murphy et al., 2005; El-Sayed, 2001). Os AuNRs apresentam dois modos principais de LSPR: o modo transversal, associado à oscilação dos elétrons ao longo do eixo curto da estrutura, que apresenta uma banda geralmente próxima a 520 nm; e o modo longitudinal, referente à oscilação ao longo do eixo maior, que pode ser deslocado da região do visível para o infravermelho próximo (NIR). (Murphy et al., 2005; Wei et al., 2021; Huang et al., 2006).

A posição da banda longitudinal no espectro de absorção das AuNRs é influenciada pela razão de aspecto entre comprimento e diâmetro. O aumento dessa razão promove, em geral, o deslocamento da LSPR longitudinal para maiores comprimentos de onda, possibilitando modular a resposta óptica dessas estruturas para aplicações biomédicas (Murphy et al., 2005; Wei et al., 2021; Georgeous et al., 2024).

Diferentes métodos têm sido desenvolvidos para a obtenção de AuNRs com dimensões e razões de aspecto controladas, dentre eles, destaca-se o crescimento mediado por sementes. Nesse processo, nanopartículas de ouro de diâmetro em torno de 1 nm são inicialmente preparadas e utilizadas como sementes em uma solução de crescimento, na qual ocorre a formação dos AuNRs (Nikoobakht; El-Sayed, 2003). As características dos AuNRs estão relacionadas aos parâmetros empregados durante a síntese, que podem influenciar suas dimensões, razão de aspecto e, consequentemente, sua resposta óptica (Nikoobakht; El-Sayed, 2003; Scarabelli et al., 2015).

Este trabalho tem como objetivo sintetizar AuNRs pelo método de crescimento mediado por sementes e caracterizar as estruturas obtidas, avaliando o tamanho e as propriedades ópticas por meio de técnicas de caracterização adequadas.

Metodologia

A síntese dos AuNRs foi realizada através do método de crescimento mediado por sementes, com base em protocolos previamente descritos na literatura (Nikoobakht; El-Sayed, 2003; Scarabelli et al., 2015).

A solução semente foi preparada em um balão volumétrico adicionando 25 mL de CTAB a 0,20 mol.L^{-1} e 25 mL de cloreto de ouro a 0,0005 mol.L^{-1} sob agitação vigorosa à temperatura de 25 ºC. Posteriormente, foram adicionados 3 mL de borohidreto de sódio a 0,010 mol.L^{-1}. Após 3 min, a agitação foi cessada e a solução permaneceu em repouso por 1 h.

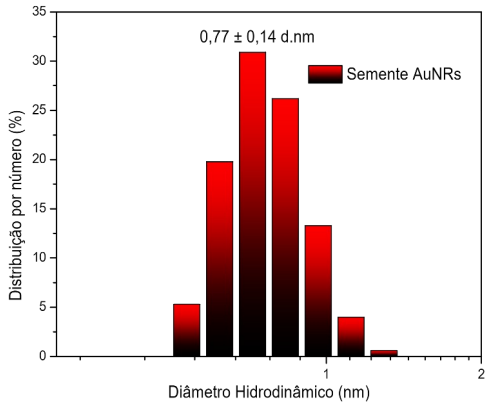
Para o preparo da solução de crescimento foram adicionados a um balão volumétrico 25 mL de CTAB a 0,20 mol.L^{-1}, 25 mL de cloreto de ouro a 0,001 mol.L^{-1} e 0,75 mL de nitrato de prata a 0,004 mol.L^{-1} sob agitação à temperatura de 28 ºC. Posteriormente, adicionou-se 0,35 mL de ácido ascórbico a 0,0788 mol.L^{-1}. Em seguida, um volume previamente definido da solução semente foi transferido para a solução de crescimento e cessou-se a agitação. Após a adição da solução semente, a amostra permaneceu em crescimento por 1 h.

A solução semente foi caracterizada por espalhamento dinâmico de luz (DLS) no equipamento Zetasizer NanoZS90 (Malvern Panalytical UK), para avaliação do DH. Após o período de crescimento, os AuNRs foram caracterizados por espectrofotometria na região do UV-Visível, utilizando o equipamento DS-11 Series (DeNovix) para análise das bandas plasmônicas transversais e longitudinais.

Resultados

A Figura 1 apresenta o DH das sementes utilizadas na síntese dos AuNRs, obtido por DLS. A análise apresentou um DH médio de 0,77 ± 0,14 nm.

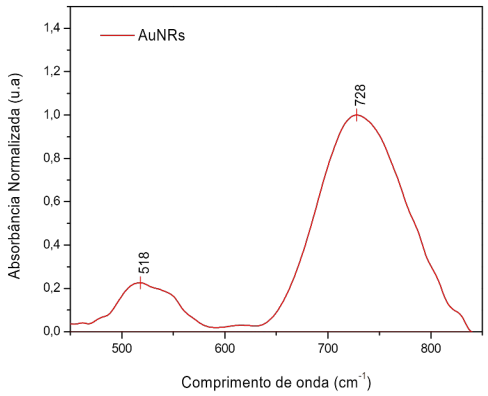
Figura 1 – Distribuição de DH das sementes de AuNRs.



Fonte: a autora (2026).

Os espectros de absorção na região do UV-Visível das amostras de AuNRs são apresentados na Figura 2. Foram observadas duas bandas características, com máximos de absorção em 518 nm e 728 nm, atribuídas aos modos transversal e longitudinal da LSPR, respectivamente.

Figura 2 - Espectro de UV-Visível dos AuNRs.



Fonte: a autora (2026).

Discussão

A caracterização das sementes é uma etapa importante na síntese dos AuNRs, pois elas atuam como núcleos para a redução e a deposição do ouro durante a etapa de crescimento. Variações no tamanho, na concentração e na distribuição das sementes podem alterar a quantidade de núcleos disponíveis e influenciar as dimensões, a razão de aspecto e as propriedades ópticas dos AuNRs formados (Murphy et al., 2005; Scarabelli et al., 2015).

Neste estudo, o DLS foi empregado para avaliar o DH das sementes. A técnica determina o coeficiente de difusão translacional das partículas em suspensão e o converte, por meio da equação de Stokes–Einstein, em um DH. Esse resultado corresponde ao diâmetro de uma partícula esférica equivalente que apresentaria o mesmo comportamento de difusão no meio. Portanto, o valor obtido não representa necessariamente o diâmetro físico exato do núcleo de ouro, uma vez que pode ser influenciado pela camada de moléculas associadas à superfície, pela viscosidade do meio e pelas condições da dispersão. Dessa forma, os diâmetros de 0,77 ± 0,14 nm não devem ser interpretados como medidas absolutas do tamanho das sementes. A determinação direta do tamanho, da forma e da distribuição das sementes requer uma técnica complementar, como a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Essa análise permitiria visualizar os núcleos de ouro e determinar suas dimensões sem depender da aproximação de uma partícula esférica hidrodinamicamente equivalente. Portanto, os resultados de DLS constituem uma avaliação preliminar e comparativa, que deverá ser confirmada por MET em estudos posteriores.

Devido às suas dimensões reduzidas, a caracterização das sementes por espectroscopia UV-Visível apresenta limitações, visto que, para partículas de ouro com dimensões geralmente inferiores a 2 nm, a LSPR deixa de ser observada em razão do número reduzido de átomos e das alterações no comportamento dos elétrons de condução em partículas dessa dimensão (Cheng et al., 2022; Zheng et al., 2004). No presente trabalho, a solução de sementes não apresentou uma banda de absorção definida na região característica da LSPR das nanopartículas de ouro esféricas, resultado compatível com a presença de estruturas de dimensões reduzidas.

Os espectros de absorção UV-Visível dos AuNRs apresentaram duas bandas plasmônicas, com máximos em 518 nm e 728 nm, atribuídas aos modos transversal e longitudinal da LSPR, respectivamente. A presença desses dois modos está associada à geometria anisotrópica dos AuNRs,

uma vez que os elétrons de condução podem oscilar tanto ao longo do eixo curto quanto ao longo do eixo longitudinal da estrutura (Murphy et al., 2005; Wei et al., 2021).

A posição da banda longitudinal é particularmente sensível às dimensões dos AuNRs e à sua razão de aspecto, definida pela relação entre comprimento e diâmetro. De modo geral, o aumento da razão de aspecto promove um deslocamento da LSPR longitudinal para maiores comprimentos de onda, enquanto a banda transversal apresenta menor variação e permanece próxima à região de 520 nm (Murphy et al., 2005; Wei et al., 2021; Taylor et al., 2022). Dessa forma, a banda longitudinal observada em 728 nm, juntamente com a banda transversal em 518 nm, é compatível com a formação de estruturas anisotrópicas durante a etapa de crescimento.

Entretanto, embora a espectrofotometria UV-Visível permita avaliar a resposta óptica da amostra e forneça indícios relacionados à anisotropia das partículas, essa técnica não permite determinar diretamente suas dimensões, razão de aspecto ou a distribuição das diferentes morfologias presentes na dispersão. Para complementar a caracterização, seria necessária a análise de MET para visualizar diretamente os AuNRs, para determinar seu comprimento e diâmetro e avaliar a distribuição de morfologias presentes na amostra. A partir dessas medidas seria possível calcular individualmente a razão de aspecto dos AuNRs e relacioná-la à posição da LSPR longitudinal observada no espectro UV-Visível. Dessa forma, a associação entre caracterização morfológica e espectroscópica permitiria avaliar com maior precisão as estruturas obtidas (Taylor et al., 2022).

Conclusão

Foi possível obter AuNRs pelo método de crescimento mediado por sementes. A análise de UV-Visível indicou uma dispersão de nanopartículas de ouro com resposta óptica compatível com a formação de estruturas anisotrópicas. A análise de DLS forneceu uma avaliação preliminar do DH das sementes, embora as reduzidas dimensões dessas estruturas imponham limitações à interpretação quantitativa dos valores obtidos. Após a etapa de crescimento, a espectroscopia UV-Visível evidenciou duas bandas de LSPR, atribuídas aos modos transversal e longitudinal, características dos AuNRs. Entretanto, a confirmação da morfologia e a determinação do comprimento, diâmetro, razão de aspecto e distribuição morfológica das partículas requerem técnicas complementares. Dessa forma, estudos futuros envolvendo MET serão importantes para complementar a caracterização e relacionar as propriedades morfológicas dos AuNRs à resposta óptica observada.

Referências

CHENG, Dajiao; LIU, Rong; HU, Ke. Gold nanoclusters: Photophysical properties and photocatalytic applications. Frontiers in Chemistry, v. 10, 958626, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.3389/fchem.2022.958626. Acesso em: 07 ago. 2026.

EL-SAYED, M. A. Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes. Accounts of Chemical Research, v. 34, n. 4, p. 257–264, 2001. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ar960016n. Acesso em: 29 abr. 2026.

GEORGEOUS, Joel et al. Review of Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties, Shapes, Cellular Uptake, Targeting, Release Mechanisms and Applications in Drug Delivery and Therapy. Pharmaceutics, v. 16, n. 10, 1332, 2024. Disponível em: https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16101332. Acesso em: 07 ago. 2026.

HUANG, Xiaohua et al. Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods. Journal of the American Chemical Society, v. 128, n. 6, p. 2115–2120, 2006. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ja057254a. Acesso em: 25 fev. 2026.

MURPHY, Catherine J. et al. Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. The Journal of Physical Chemistry B, v. 109, n. 29, p. 13857–13870, 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1021/jp0516846. Acesso em: 29 abr. 2026.

NIKOOBAKHT, B.; EL-SAYED, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs)

Using Seed-Mediated Growth Method. Chemistry of Materials, v. 15, n. 10, p. 1957–1962, 2003. Disponível em: https://doi.org/10.1021/cm020732l. Acesso em: 29 abr. 2026.

SCARABELLI, Leonardo et al. A “Tips and Tricks” Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods. The Journal of Physical Chemistry Letters, v. 6, n. 21, p. 4270–4279, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02123. Acesso em: 05 mai. 2026.

TAYLOR, Mitchell Lee et al. Gold Nanorod-Assisted Photothermal Therapy and Improvement Strategies. Bioengineering, v. 9, n. 5, 200, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.3390/bioengineering9050200. Acesso em: 22 mai. 2026.

WEI, Ming-Zhang et al. Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods at Low Concentrations of CTAB. ACS Omega, v. 6, n. 13, p. 9188–9195, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00510. Acesso em: 11 mar. 2026.

ZHENG, Jie; ZHANG, Caiwei; DICKSON, Robert M. Highly Fluorescent, Water-Soluble, Size-Tunable Gold Quantum Dots. Physical Review Letters, v. 93, n. 7, 077402, 2004. Disponível em: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.077402. Acesso em: 07 ago. 2026.