

Redação selecionada e publicada pela Olimpíada de Química – OQSP-2020

http://allchemistry.iq.usp.br/oqsp/OQSP-2020-2-Nanoquimica-Giuseppe_Cunha

Autor: Giuseppe Felice Marques da Cunha

Série: segunda (2019) do Ensino Médio

Profs: Alexandre Ap. Vicente e Daniela Cristina Barsotti

Colégio Puríssimo Coração de Maria, Rio Claro, SP

NANOCIÊNCIA: UM NOVO MUNDO!

“**Há mais espaços lá embaixo**”. Foi com essa frase, título de uma palestra proferida em 1959, que Richard Feynman (1918-1988), brilhante físico americano, anteciparia em uns 50 a 60 anos uma nova revolução, bem discreta e silenciosa, que promete causar grandes impactos em nossa civilização: a manipulação individual de átomos e de moléculas para a construção de novos materiais, que poderíamos definir como **NANOCIÊNCIA OU NANOTECNOLOGIA**.^{1,2}

A manipulação individual de átomos e de moléculas algo inimaginável até então, é hoje uma realidade. Para termos uma ideia da dimensão desse novo mundo, imagine o seguinte: a menor divisão de uma régua comum é o que conhecemos como milímetro (que já é difícil de enxergar). Agora, se nós pegarmos essa pequena distância e a dividirmos por um milhão (1.000.000), cada parte resultante dessa divisão é o que definimos como 1 nanômetro (1nm = 10^{-6} mm)! Comparando com o metro, unidade de comprimento no sistema internacional (SI), 1nm corresponderia a bilionésima parte do metro (1nm = 10^{-9} m)! Ou seja, 1 metro dividido por 1 bilhão (1.000.000.000)! É, realmente, algo impossível de se imaginar de tão pequeno! A figura 1 ilustra perfeitamente a ordem de grandeza desse novo mundo e as fronteiras entre a macroescala, a microescala e a nanoescala.^{2,3}

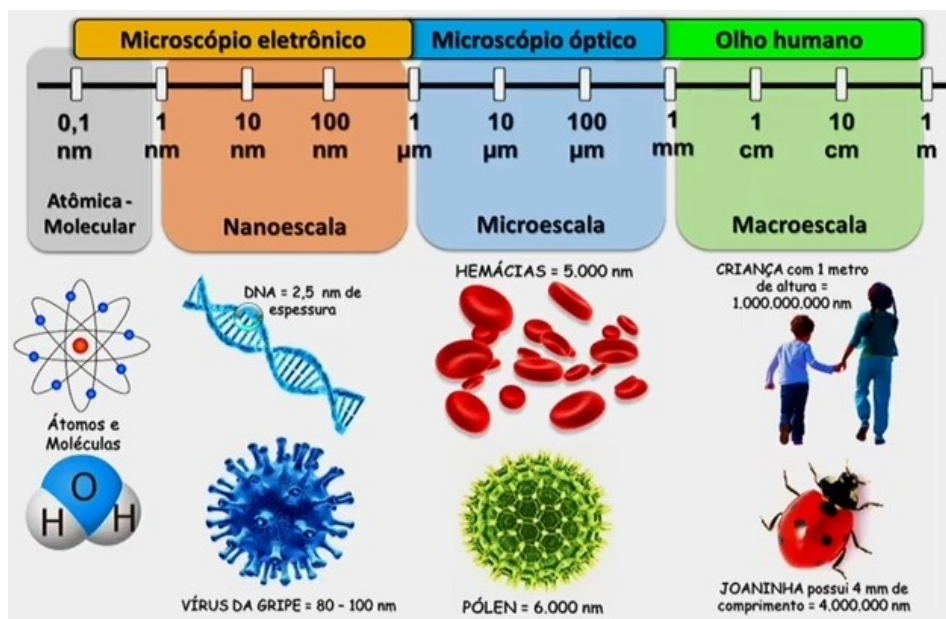


Figura 1. A macroescala, a microescala e a nanoescala.^{2,3} (Adaptado da cartilha Nanotecnologia para TODOS!) Observe que nossos olhos enxergam com detalhes objetos que apresentam até 1 mm de comprimento (limite inferior da macroescala). Abaixo disso, perdemos a eficiência na observação. Observe também que os limites de atuação do microscópio óptico compreende medidas abaixo de 1mm até 1μm, e que o mesmo não consegue “enxergar” o nanomundo. Para “visualizar” esse mundo necessitamos apelar ao microscópio eletrônico que enxerga tudo aquilo abaixo de 1μm, incluindo a escala nanométrica e parte da escala atômico-molecular (décimos do nanômetro).

Nossa! Quão pequeno é esse mundo! É algo realmente difícil de imaginar!

Só com o microscópio eletrônico que conseguimos visualizar esse novo mundo? Por incrível que pareça, a resposta é não! Como sabemos as misturas de substâncias podem ser classificadas de acordo com o tamanho das partículas dispersas em: suspensões, soluções e dispersões coloidais. Nas suspensões, o tamanho da partícula dispersa é maior do que 1.000nm.

É o que temos, por exemplo, em uma mistura formada por água e areia. Devido ao grande tamanho de suas partículas, as suspensões têm seus componentes facilmente visualizados ao olho nu e separados por meio de uma filtração simples. Já a mistura formada por água e sal de cozinha é classificada como uma solução verdadeira (mistura homogênea). Nesse caso, devido ao fato das partículas, íons cloreto (Cl^-) e de sódio (Na^+), apresentarem tamanho inferior a 1nm, são invisíveis ao olho nu e até aos microscópios ópticos e impossíveis de serem separadas por meio de filtros e por sistemas de ultra-filtros. Já as misturas cujo tamanho das partículas dispersas são maiores do 1nm e menores do que 1.000nm recebem o nome de dispersões coloidais ou simplesmente de colóides ($1\text{nm} < d < 1000\text{nm}$). Apesar do tamanho reduzido, a identificação de tais sistemas é facilmente feita por meio de um feixe de laser. É que diferentemente das soluções e das suspensões, os sistemas coloidais quando atravessados por um feixe de laser espalham ou dispersam a luz deixando um rastro através do líquido. Tal efeito, denominado de efeito *Tyndall*, visualizado na figura 2A, é a prova de que o sistema estudado é, então, um sistema formado por pequenas partículas em escala nanométrica ou por nanopartículas.^{4,5}

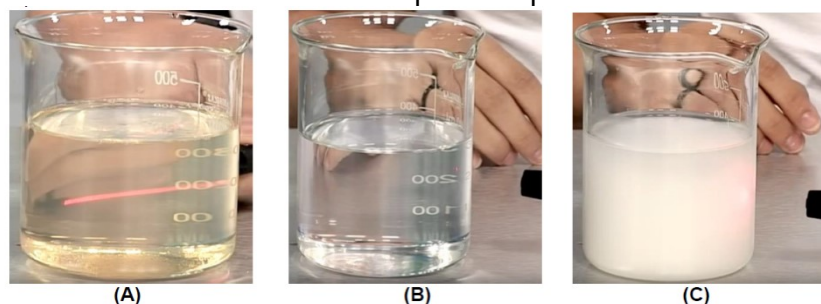


Figura 2. (A) Efeito *Tyndall* observado na dispersão coloidal formada por água e gelatina. Note o rastro de luz vermelha do laser através do líquido. Isso só ocorre em sistemas coloidais, cujo tamanho da partícula do disperso é maior do que 1nm e menor do que 1.000nm. (B) Já as soluções, por exemplo, de sal de cozinha dissolvido em água, ao serem atravessadas pelo laser não demonstram nenhum rastro, devido ao tamanho muito reduzido de suas partículas não conseguirem espalhar o feixe de luz ($d < 1\text{nm}$). (C) As suspensões, como a formada por água e milho (amido), devido ao grande tamanho das partículas do amido ($d > 1.000\text{nm}$), não deixam o laser atravessá-la.⁵

Mas, o que são nanopartículas? Para que servem? O que é um nanomaterial?

Nanopartículas são partículas, ou melhor, átomos ou aglomerados de átomos e de moléculas, cujo tamanho encontra-se na escala nanométrica (nanoescala). Todos nós sabemos que em um pequeno objeto de ouro como um anel, por exemplo, há uma quantidade enorme de átomos desse elemento que pode ser calculado por sua massa molar e o Número de Avogadro. Por exemplo, em um anel de ouro de 20 gramas (consideremos formado apenas por ouro) apresentará $(20/197) \cdot 6,02 \times 10^{23} = 6,1 \cdot 10^{22}$ átomos (61 sextilhões de átomos!). Além disso, temos o conhecimento também de que o ouro apresenta-se na cor amarela e como a maioria dos metais, é um ótimo condutor de calor e de eletricidade e de aspecto brilhante. Tais propriedades, perceptíveis aos cinco sentidos, são chamadas de macroscópicas e somente se manifestam a partir de um determinado tamanho, denominado de tamanho crítico. No entanto, abaixo desse tamanho crítico, que se encontra na escala nanométrica entre 1 a 999 nm, muitos átomos e moléculas podem apresentar propriedades totalmente diferentes daquelas observadas no mundo macroscópico. Por exemplo, um pequeno aglomerado formado por alguns (alguns mesmos!) átomos de ouro com tamanho entre 10 e 30 nm apresenta cor vermelho-bordô e não amarela!²

Dessa forma podemos definir **nanomaterial como todo material que na escala nanométrica e abaixo do seu tamanho crítico, apresenta pelo menos uma de suas propriedades (cor, óticas, elétricas, magnéticas, mecânicas, químicas etc) diferentes e/ou especiais daquelas apresentadas ordinariamente no mundo macroscópico.**²

Atualmente, um dos elementos químicos mais promissores e pesquisado para a fabricação de nanomateriais para as mais diversas aplicações, inclusive no diagnóstico e na cura de doenças como o câncer, é o ouro. Ironicamente, conforme avançam as pesquisas e novas aplicações se vislumbram, as nanopartículas de ouro em concentrações baixíssimas (microgramas) prometem se tornar mais valiosas do que as maças barras desse metal!⁴

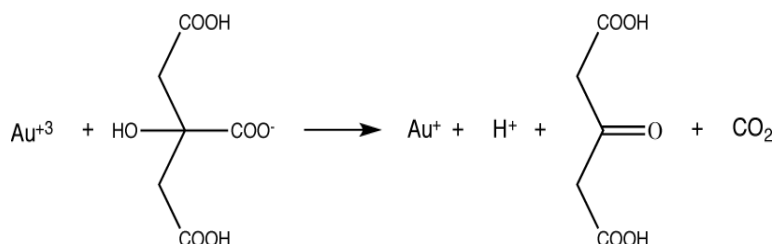
Afinal, o que leva o ouro a ser um material tão cobiçado na utilização em nanopartículas? Acontece que o ouro é um dos materiais que, dentro das pesquisas, apresentou o menor índice de rejeição e toxicidade para o organismo humano (biocompatibilidade), tornando-o assim um dos preferidos nas pesquisas com nanopartículas. Além disso, as nanopartículas de ouro apresentam

uma alta área de superfície em relação ao volume, ressonância plasmônica de superfície, química de superfície e multifuncionalização, síntese fácil e estabilidade química. Destaca-se também a facilidade em adentrar as células (fácil permeabilidade) e a retenção em seu interior, permitindo assim a penetração e o acúmulo de drogas em células cancerígenas. Por todas essas vantagens o ouro tem sido cada vez mais estimado na aplicação contra o câncer.⁶

E, como podemos preparar nanopartículas de ouro?

Nesse trabalho vamos nos ater a preparação de nanopartículas de ouro por meio da redução de íons de ouro Au^{3+} pela ação do agente redutor citrato de sódio (Método de Turkevich), utilizando cloreto de ouro III (AuCl_3) ou o ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) como fonte de íons de ouro. A reação foi feita com excesso do agente redutor para garantir a estabilidade do colóide formado na reação.^{7,8,9}

A reação de óxido-redução envolvida está equacionada a seguir:



Os íons Au^{3+} são reduzidos a Au^0 e o ânion citrato tem um de seus grupos carboxílicos (a do carbono 3 da cadeia principal) oxidado a gás carbônico, formando um ácido dicarboxílico-cetona. Em seguida, o Au^0 se desproporciona, em meio aquoso, para formar ouro atômico (Au^0).¹⁰



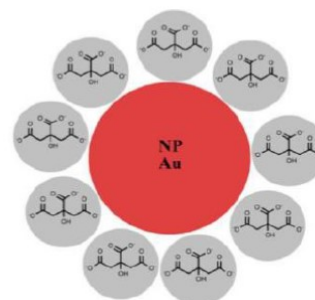
Dessa forma, a solução antes levemente amarela devido a presença de íons de Au^{3+} passa para uma coloração vermelha intensa comprovando a formação de nanopartículas de ouro metálico (NPAu) de acordo com a literatura (figura 3).⁷



(a)



(b)



(c)

Figura 3. Mudança de cor do sistema formado por nanopartículas de ouro. (a) Antes da adição da solução de citrato a solução está levemente amarela devido a presença de íons Au^{3+} em baixíssima concentração (b) Após a adição do citrato de sódio ocorre a reação de redução com a formação de nanopartículas de ouro metálico que se aglomeram formando "cluster" com tamanho entre 10 e 30nm. Nessa dimensão tais partículas são avermelhadas.⁷ (c) Representação da nanopartícula de ouro formada e estabilizada pelos íons citrato. As cargas de mesmo sinal em sua superfície repele as partículas entre si não permitindo a agregação das mesmas.^{7,8,9,11}

Em seguida, parte da amostra do colóide formado é separada e a ela adicionada a substância cistamina. Na presença de cistamina ocorre uma reação ácido-base segundo Lewis, com os átomos de enxofre e de nitrogênio doando pares de elétrons para os átomos de ouro.⁹ Dessa forma, ocorre a agregação de partículas de ouro à molécula da cistamina, aumentando assim o seu tamanho (figura 4). Instantaneamente tal processo é comprovado pela mudança de cor da solução de vermelho intenso para azul.⁹

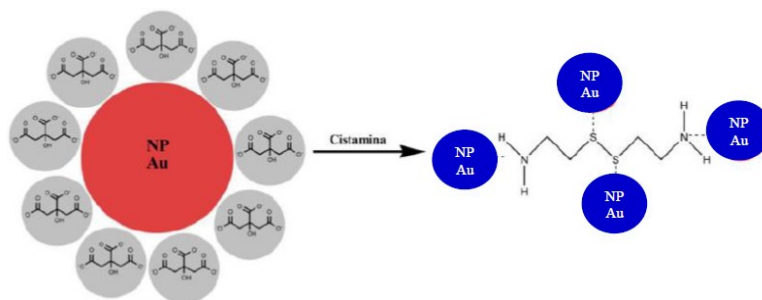


Figura 4. Agregação de nanopartículas de ouro na presença de cistamina. Dessa forma, ocorre a aglomeração das partículas e por consequência o aumento de tamanho causando a mudança instantânea da cor do colóide de vermelho para azul. ⁹

Mas afinal, de onde surge a cor desses sistemas? Qual a relação entre a cor e o tamanho das partículas?

A cor dos sistemas formados por nanopartículas é totalmente diferente dos sistemas clássicos, por exemplo, como ocorre com a molécula da clorofila responsável pela cor verde dos vegetais. Nesse caso, a cor é o resultado da absorção parcial da luz incidente por elétrons presentes na molécula da clorofila, mais especificamente dos elétrons pi das duplas conjugadas que absorvem na região do vermelho e do azul, refletindo a cor complementar a aquela absorvida, no caso verde. É por isso que a vegetação apresenta a cor verde. Já a cor produzida por nanopartículas é totalmente diferente. A luz emitida é na verdade o resultado da interação coletiva dos elétrons “soltos” da última camada de valência (elétrons de condução) com o campo elétrico oscilante da luz, gerando impulsos que se propagam como ondas, denominadas de ondas plasmônicas. A interação entre ambos resulta em um fenômeno simultâneo de absorção e de espalhamento da luz, denominado de espectro de extinção que pode ser medido num espectrofotômetro convencional. O pico máximo de absorção da luz corresponde à condição de ressonância plasmônica e é característico da natureza da partícula metálica, dimensão (tamanho), geometria e estado de agregação. ^{2,12}

Por isso para se determinar o tamanho das partículas formadas utilizou-se o espectro de absorção da luz visível e no ultravioleta. A figura 5 apresenta o espectro para cada um dos sistemas coloidais obtidos antes e depois da adição da cistamina. ⁹

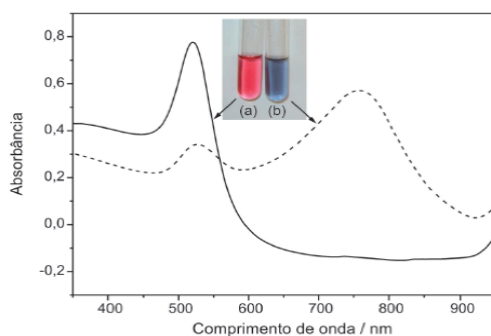


Figura 5. Espectro no ultra-violeta e no visível para as dispersões coloidais de ouro (a) antes da adição da cistamina (cor vermelha) e (b) após a adição da cistamina (cor azul). ⁹

De acordo com o espectro podemos observar que o colóide formado por nanopartículas de ouro e citrato apresenta região de máxima absorção em torno de 519 nm, compreendendo partículas cujo tamanho esperado, segundo a literatura, é de 12 nm. Utilizando-se a microscopia eletrônica de transmissão (técnica mais precisa) o tamanho médio das partículas obtidas foi de 21 nm. Além disso, a onda plasmônica gerada resulta na cor vermelha. Quando adicionamos cistamina ao sistema, ocorre a aglomeração das partículas de ouro e um deslocamento da banda de absorção para 528 nm e o surgimento de outra, mais larga, e com o pico máximo de absorção em 758 nm. O tamanho das partículas formadas apesar de ser praticamente o mesmo, com valores próximos a 22 nm, apresentará cor diferente (azul) devido a forte agregação e a forma (geometria) resultante da união entre as partículas de ouro. ^{8,9,11}

Como vimos, o uso de nanopartículas promete revolucionar as diferentes áreas do conhecimento e em especial a medicina, desde o diagnóstico (detecção) até a cura de doenças que afligem a humanidade como o câncer. E, mais uma vez, podemos perceber a contribuição da química para o bem-estar de toda a sociedade.

BIBLIOGRAFIA

1. Schulz, P.A. Há mais história lá embaixo – um convite para rever uma palestra. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 40, nº4, e4210 (2018). <http://www.scielo.br/pdf/rbef/v40n4/1806-9126-RBEF-40-4-e4210.pdf>.
2. Nanotecnologia PARA TODOS! Cartilha educativa para divulgação e Ensino da Nanotecnologia. Professores Henrique Toma e Delmárcio Gomes da Silva. 1ª Edição. 2018. Vídeo disponível em: <https://www.ensinano.com.br/>
3. Palestra Nanotecnologia (Prof. Dr. Delmárcio Gomes). Projeto Ensinano. Vídeo disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=qvufmTP3o0Q>
4. Hoje é dia de nanotecnologia: descobrindo o universo nano. Vídeo disponível em: <https://globoplay.globo.com/v/6229570/>
5. Efeito Tyndall. Vídeo disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=-GTIkHxsri8>
6. Priyanka, S.; Pandit, S., Mokkaipati, V.R.S.S., Garg, A., Ravikumar, V., Mijakovic, I. *Gold nanoparticles in diagnostics and therapeutics for human cancer*. International Journal of Molecular Sciences. 2018, 19, 1979.
7. Síntese de nanopartículas de ouro. Vídeo disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=-MEwxwlctOc>
8. Au-Nps. Vídeo disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=f4JXVwOQFos>
9. Nogueira, A.F., Gonçalves, M.C., Santos, L.S.S., Melo Jr, M.A. *Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino*. Química Nova. Vol. 35, Nº. 9, 1872-1878, 2012.
10. Three Syntheses of gold nanoparticles. University of Wisconsin. Materials research science and engineering center. Vídeo disponível em: <https://chemistry.beloit.edu/edetc/nanolab/gold/index3.html>
11. Nanopartículas de ouro em diversas cores. Vídeo disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=7FJWsFibS50>
12. Nanotecnologia experimental. Toma, H.E.; da Silva, D.G.; Condomitti, U. 2016. Editora Edgard Blucher Ltda.