



Efeito de nanopartículas metálicas na criação de agregados e nas características ópticas de Rodamina 6G

Carlos Henrique Moreira Lima^{1*}

¹Professor da Universidade Federal do Acre, Centro de Ciências Biológicas e da Natureza, Rio Branco, Acre, Brasil. *chenrique.chml@gmail.com

Recebido em: 14/06/2020

Aceito em: 21/07/2020

Publicado em: 24/08/2020

RESUMO

Neste trabalho estudamos os efeitos das concentrações de corante xanteno Rodamina 6G (Rh-6G) e de nanopartículas (NPs) de Au (ouro) e Ag (prata) sobre as propriedades ópticas da Rh-6G. Os estudos foram realizados em três conjuntos de amostras: conjunto Rn composto por solução aquosa de Rh-6G com variação de sua concentração, conjunto AuRn composto por concentração fixa de nanopartículas de ouro (NPsAu) inseridas em solução aquosa de Rh-6G, variamos a concentração do corante e o conjunto híbrido de NPs de prata e solução aquosa de Rh-6G com uma concentração fixa de NPsAg e variação da concentração de Rh-6G. Para estes estudos usamos espectroscopia por meio de medidas de absorção e luminescência. Através da análise do conjunto com apenas Rh-6G concluímos que a formação de agregados está relacionada com a concentração da rodamina 6G quanto mais alta for a concentração de Rh-6G maior é a formação de agregados. Quando inseridas as nanopartículas metálicas em Rh-6G os efeitos de NPsAu e NPsAg sobre as propriedades ópticas de Rh-6G também apresentam formação de agregados, mas quando comparada com conjunto Rh-6G percebemos que a formação diminui. Concluímos que o comportamento obtido para soluções aquosas de Rh-6G com NPsAu e NPsAg diminuem a formação de agregados.

Palavras-chave: Rodamina 6G. Nanopartículas metálicas. Espectroscopia óptica.

Effect of metallic nanoparticles on the creation of aggregates and on the optical characteristics of Rhodamine 6G

ABSTRACT

In this work we study the effects of concentrations of the xanthene dye Rhodamine 6G (Rh-6G) and nanoparticles (NPs) of Au (gold) and Ag (silver) on the optical properties of Rh-6G. The studies were performed on three sets of samples: set Rn, consisting of aqueous solutions of Rh-6G with variation of its concentration, set AuRn, composed by fixed concentration of gold nanoparticles (NPsAu) inserted in an aqueous solution of Rh-6G, in which we vary the dye concentration and the hybrid combination of silver NPs and aqueous Rh-6G, with a concentration NPsAg fixed and varying the concentration of Rh-6G. For these studies we use conventional spectroscopy through of absorption and luminescence spectroscopic measurements. Through of the analysis of the set with only Rh-6G we conclude that the aggregate formation it is related to the concentration of Rhodamine 6G, as higher the concentration of Rh-6G, higher is the aggregates formation. When metallic nanoparticles are inserted in Rh-6G the effects of NPsAu and NPsAg on the optical properties of Rh-6G also present aggregate formation however when compared with the set Rh-6G we realize that the aggregate formation decrease. One can conclude that the behavior obtained to aqueous solutions of Rh-6G with NPsAu and NPsAg decrease the aggregate formation.

Keywords: Rhodamine 6G. Metal nanoparticles. Optical spectroscopy.

INTRODUÇÃO

O maior interesse no estudo de corantes orgânicos teve início com a evolução das pesquisas sobre laser. Para a geração de luz coerente este sistema precisa de um meio ativo, que pode ser gasoso, sólido ou líquido. A parte do laser que tem a função de ser o meio ativo contém átomos ou moléculas constituídas de elétrons que, através dos “saltos” de níveis de energia emitem luz (fótons) que configurará a luz laser os corantes orgânicos foram escolhidos através de estudos como um meio ativo para obtenção de luz coerente.

Os corantes mais estudados são da família das rodaminas (Rh) com destaque para as rodaminas B e 6G. As rodaminas B e 6G têm características peculiares que são a larga banda de absorção na região do visível e uma alta eficiência quântica de fluorescência onde essas características foram essenciais para o surgimento do laser de corante. Um dos maiores problemas apresentado por esses corantes é o decréscimo da luminescência com o aumento da concentração, pois os corantes, tendem a sofrer processos de auto agregação, gerando espécies de moléculas em sua totalidade não fluorescentes prejudicando a eficiência do laser.

Em 1966 Sorokin e Lankard (SOROKIN; LANKARD, 1966) obtiveram, pela primeira vez, emissão estimulada em corantes orgânicos com o composto de cloro-alumínio-ftalocianina, e mais tarde outros pesquisadores demonstraram a possibilidade de fazer a sintonia do comprimento de onda de emissão laser variando a concentração molar do substrato (ARBELOA *et al.*, 1982). A principal característica dos lasers de corantes orgânicos luminescentes é gerar luz coerente com frequência regulável em uma banda espectral ampla. Com o desenvolvimento da pesquisa nas décadas de 70 e 80 ocorreram avanços significativos no desenvolvimento de lasers e através de estudos da eletrônica quântica chegaram a aplicações na física, química e biologia. Durante este período, estudos sobre a formação de agregados e fotoestabilidade dos corantes impulsionaram ainda mais as pesquisas com corantes em várias áreas principalmente em *random lasers* (WIERSMA, 2008).

Com o aumento da concentração desses corantes, além de monômeros também dímeros e agregados de ordens maiores podem ser encontrados na solução (ARBELOA *et al.*, 1982). Estes agregados são caracterizados por diferentes estruturas e pelas mudanças nas propriedades físico-químicas quando comparadas com os monômeros. Os processos de agregação em corantes dependem da estrutura molecular, solvente,

temperatura, pressão, presença de eletrocatalisadores e da sua concentração na solução (VALDES; NECKERS, 1989).

A presença de agregados em soluções concentradas pode influenciar significativamente os processos físicos. Durante os últimos anos, estudos envolvendo materiais em nano escalas (“nanomateriais”) têm se tornado o foco de vários grupos de pesquisas no mundo principalmente nos campos da física, química e ciência dos materiais. Nanotecnologia, nanociência, nanoestruturas, nanopartículas (NPs) são hoje em dia algumas das palavras mais usadas na literatura científica. Complementando, materiais nanoestruturados estão sendo idealizados para muitas outras aplicações, tais como, detecções biológicas, envio controlado de fármacos, redução de *threshold* laser, filtros ópticos, sensores, etc (FISCHER; GEORGES, 1998).

Nanopartículas metálicas ocupam um interessante campo de pesquisa devido às suas notáveis propriedades ópticas, tais como ressonância de Mie (Kerker, 1969). Tem sido investigado que as NPs influenciam nas respostas ópticas de materiais orgânicos e inorgânicos afetando o comportamento dos espectros de absorção, emissão e também nas taxas de decaimento da luminescência.

Recentemente foi investigado o efeito de NPs metálicas sobre as propriedades térmicas e ópticas (SANTHI et al., 2004) e efeitos não lineares em corantes. Colocando rodamina 6G e NPs de TiO₂ em núcleo de fibra, recentemente foi obtido o “quasi-unidirecional random laser”. As NPs de Au (ouro) têm especial aplicação no diagnóstico de câncer, podendo identificar tumores internos mais cedo e de forma mais eficiente e detalhada do que os métodos usados até agora. Pesquisadores das Universidades de Emory e Georgia desenvolveram uma metodologia onde as NPs de Au são impregnadas com fragmentos de anticorpos, chamados peptídeos ScFV (do inglês *Single chain Variable Fragment*) que possuem afinidade a uma proteína existente na superfície das células de câncer. As NPs de ouro ligadas às células doentes são iluminadas com a luz de um laser refletindo um sinal que é mais forte e mais claro do que o produzido por outros métodos.

As nanopartículas (NPs) metálicas são partículas com diâmetros menores que 100 nm geralmente compostas por materiais condutores. Estas exibem propriedades físicas e químicas únicas que dão origem a aplicações em diversas áreas, tais como em óptica não linear e eletrônica (LEWIS, 1993). Existem basicamente duas formas gerais para obter materiais na escala nanométrica: métodos químicos e métodos físicos. Um

dos métodos químicos mais usados é a redução química, que está baseado na transformação de um complexo metálico para o estado de valência zero, mediante o uso de reagentes químicos redutores. A síntese química é muito versátil para controlar o tamanho das NPs e permite uma variedade de aplicações, mas normalmente gera subprodutos prejudiciais, e em alguns casos, tóxicos que limita as aplicações, por exemplo, no campo da biologia.

Usando métodos físicos, é possível obter estruturas em escala nanométrica através da interação fótons e matéria. O emprego dos métodos físicos permite a produção de NPs de alta pureza, a qual depende somente da pureza do alvo e do líquido. Um dos métodos físicos usados atualmente na produção de NPs é a técnica de *sputtering*. Esta técnica se baseia na formação de um plasma composto por elétrons e íons de argônio, onde os íons de argônio são acelerados por uma diferença de potencial para um catodo.

Dentre os diversos fenômenos associados à presença de NPs metálicas em meios materiais, podemos destacar a grande influência que elas exercem sobre as propriedades óticas de um sistema. Ao adicionar nanopartículas metálicas em um determinado hospedeiro, podemos observar alterações das propriedades refrativas e absorptivas lineares e não lineares, como, por exemplo, o aumento significativo no índice de refração não linear, tanto de origem eletrônica quanto de origem térmica. Esses sistemas onde temos nanopartículas metálicas e um hospedeiro também são conhecidos como sistemas híbridos onde podemos analisar as propriedades óticas antes e após a adição de NPs.

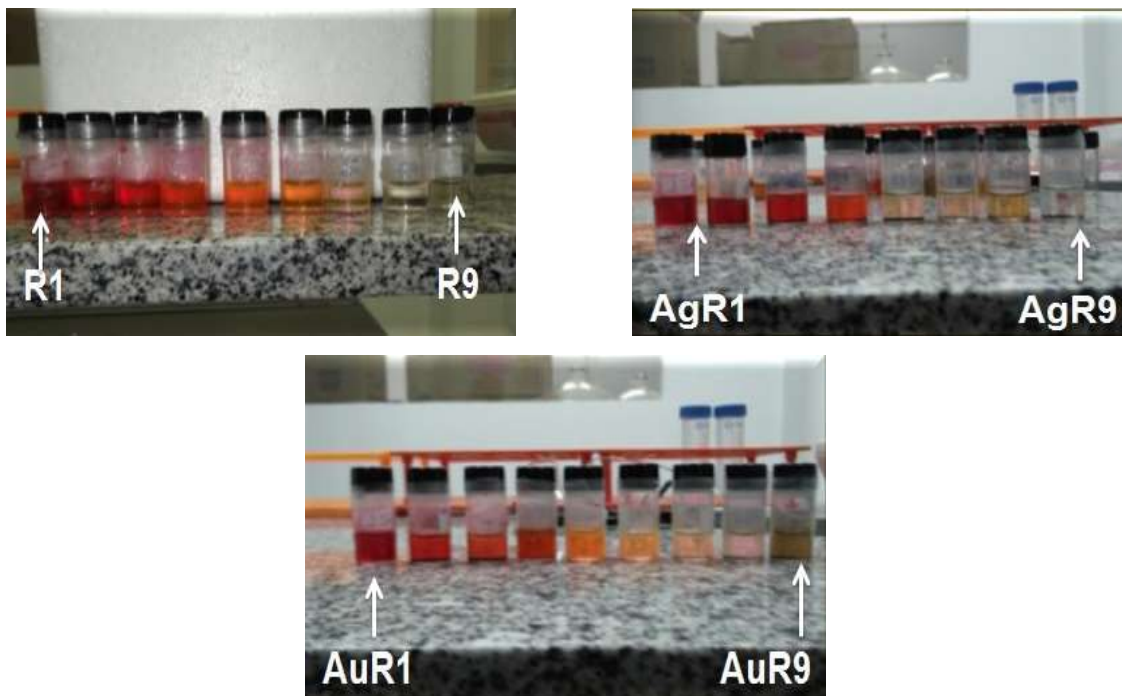
São todos esses exemplos que nos motivaram a focar nossos primeiros estudos em NPs de Au e Ag. Este trabalho tem por objetivo analisar as interações das nanopartículas de ouro e prata com corantes orgânicos. No nosso caso vamos analisar a rodamina 6G (Rh-6G) e identificar se as nanopartículas de ouro e prata influenciam na formação de agregados usando técnicas de espectroscopia analisando suas propriedades óticas

MATERIAL E MÉTODOS

Dividimos as amostras em três conjuntos, Rn conjunto de amostras de rodamina 6G diluídas em água destilada; AuRn conjunto de amostras de rodamina 6G com nanopartículas de ouro diluídas em água destilada e AgRn conjunto de amostras de

rodamina 6G com nanopartículas de prata diluídas em água destilada, apresentadas na Figura 1.

Figura 1 – Amostras estudadas.



As amostras estudadas foram rodamina 6G (Rh-6G), Rh-6G com nanopartículas de ouro (NPs de Au) e Rh-6G com nanopartículas de prata (NPs de Ag). Para o preparo das concentrações da Rh-6G, conjunto Rn, preparamos a solução R1 com 4,1914 mg de Rh-6G em 5 ml de água destilada. A partir de R1 preparamos mais oito amostras com concentrações mais baixas de modo que R1 é a amostra mais concentrada e R9 a menos concentrada.

Para os demais conjuntos, diluímos a Rh-6G de forma similar ao que foi feito para o conjunto Rn acrescentando nanopartículas de Au ou nanopartículas de Ag e preparamos os conjuntos AuRn e AgRn. A partir de AuR1 preparamos mais oito amostras com concentrações mais baixas, de modo que AuR1 é a amostra mais concentrada e AuR9 a menos concentrada. Repetimos a operação para o conjunto AgRn substituindo as nanopartículas de Au por nanopartículas de prata.

As nanopartículas de ouro e prata utilizada para o preparo dos conjuntos de amostras foram adquiridas pela empresa PlasmaChem GmbH (Berlim – Alemanha) a

Solução NPsAu contém 0,05 mg/ml e o diâmetro 20 nm e a Solução NPsAg 0,1 mg/ml e diâmetros 10 nm a figura 1 mostra as NPs.

Os valores das concentrações das amostras dos conjuntos Rn, AuRn e AgRn estão descritas nas tabelas 1 a 3, a seguir:

Tabela 1 – Conjunto de amostras Rn.

Conjunto	Concentração de Rh-6G	
	mg/ml	mol/l
Rn		
R1	$8,3828 \times 10^{-1}$	$1,75 \times 10^{-3}$
R2	5.8919×10^{-1}	$1,23 \times 10^{-3}$
R3	3.3531×10^{-1}	$0,70 \times 10^{-3}$
R4	1.6765×10^{-1}	$0,35 \times 10^{-3}$
R5	$8,3828 \times 10^{-2}$	1.75×10^{-4}
R6	$3,3531 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-5}$
R7	$9,5803 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-5}$
R8	$3,8321 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-6}$
R9	$8,3828 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{-6}$

Tabela 2 – Conjunto de amostras AuRn.

Conjunto	Concentração de Rh-6G	
	mg/ml	mol/l
AuRn		
AuR1	$8,3828 \times 10^{-1}$	$1,75 \times 10^{-3}$
AuR2	5.8919×10^{-1}	$1,23 \times 10^{-3}$
AuR3	3.3531×10^{-1}	$0,70 \times 10^{-3}$
AuR4	1.6765×10^{-1}	$0,35 \times 10^{-3}$
AuR5	$8,3828 \times 10^{-2}$	1.75×10^{-4}
AuR6	$3,3531 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-5}$
AuR7	$9,5803 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-5}$
AuR8	$3,8321 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-6}$
AuR9	$8,3828 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{-6}$

Tabela 3 – Conjunto de amostras AgRn.

Conjunto	Concentração de Rh-6G	
	mg/ml	mol/l
AgRn		
AgR1	$8,3828 \times 10^{-1}$	$1,75 \times 10^{-3}$
AgR2	5.8919×10^{-1}	$1,23 \times 10^{-3}$
AgR3	3.3531×10^{-1}	$0,70 \times 10^{-3}$
AgR4	1.6765×10^{-1}	$0,35 \times 10^{-3}$
AgR5	$8,3828 \times 10^{-2}$	1.75×10^{-4}
AgR6	$3,3531 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-5}$
AgR7	$9,5803 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-5}$
AgR8	$3,8321 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-6}$
AgR9	$8,3828 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{-6}$

Para realizar as medidas de absorção na região do visível varrendo de 400 nm a 700 nm de todas as amostras, usamos um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo Lambda 1050.

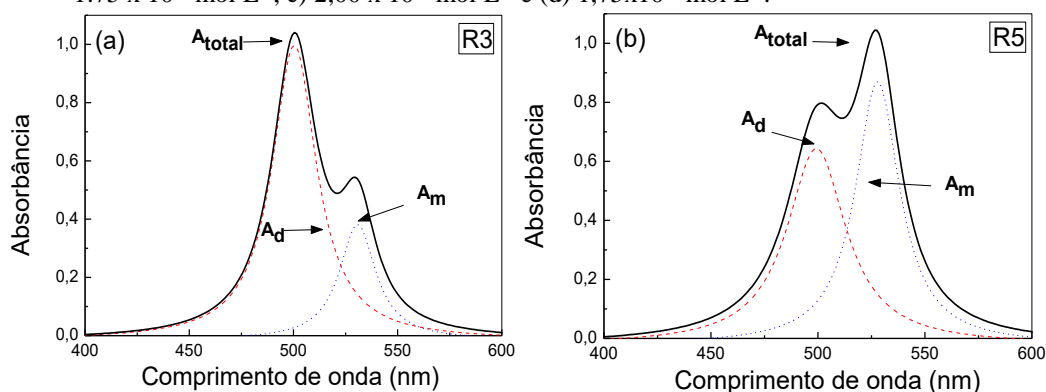
RESULTADOS E DISCUSSÃO

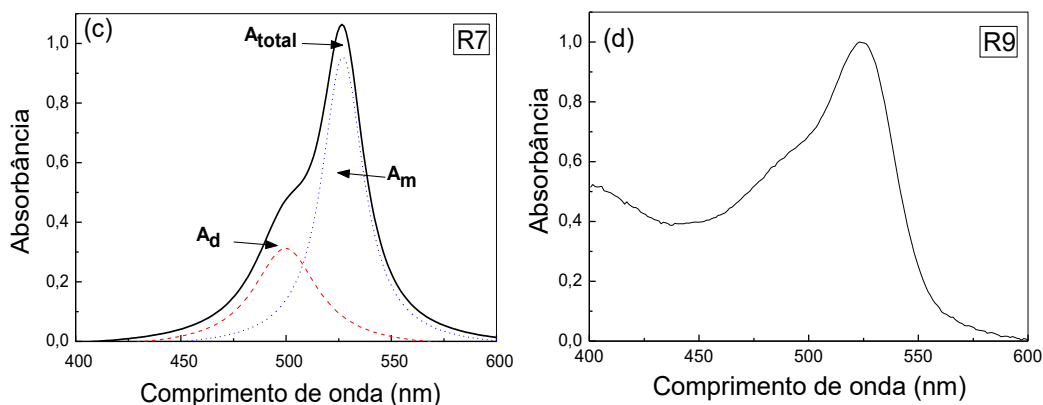
Utilizamos a técnica de espectroscopia convencional para determinar a dimerização do corante rodamina 6G (Rh-6G) em água destilada e NPs de Au e Ag adicionadas ao corante Rh-6G e. A investigação foi realizada variando as concentrações de Rh-6G nos dois conjuntos, Rn, AuRn e AgRn. Ambas as análises ocorreram no intervalo de 10^{-6} a 10^{-3} mol L⁻¹.

Espectros de absorção da Rh-6G e AuRn

A figura 2 (a)-(d), mostramos espectros de absorbância para algumas concentrações de Rh-6G diluída em água destilada. Lembrando que a amostra R3 é mais concentrada que a amostra R9. Podemos observar que a formação de dímeros em solução aquosa de Rh-6G é percebida qualitativamente com o aumento da concentração. Em soluções bem diluídas como na amostra R9 com $1,75 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, figura 2 (d), o espectro exibe basicamente uma única banda de absorção com pico em 523 nm, indicando que podemos considerar, como uma primeira aproximação, somente a existência de monômeros. Quando a concentração aumenta surge outra banda de absorção com pico em 500 nm, como mostram os espectros para concentrações intermediárias R3 e R5, o que sugere que neste intervalo há dois tipos de agregados em equilíbrio: monômeros e dímeros.

Figura 2 - Espectros de absorbância do corante Rh-6G nas concentrações de a) $0,70 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, b) $1,75 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, c) $2,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e (d) $1,75 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

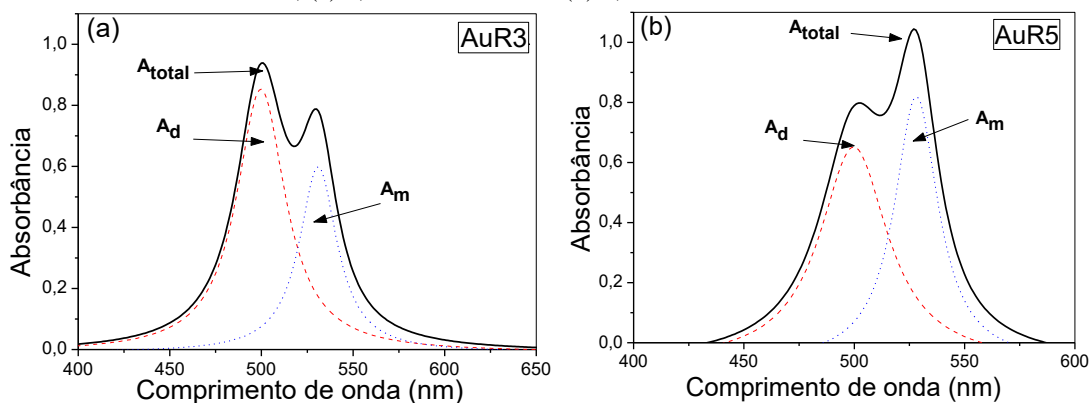


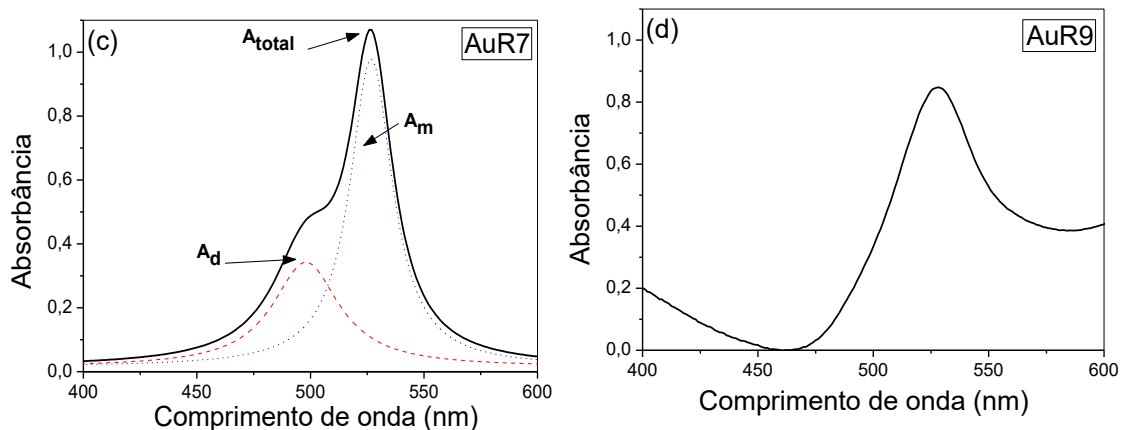


Onde A_m é absorvância de monômeros, A_d absorvância de dímeros e A_{total} absorvância total, podemos observar que quando aumentamos a concentração de Rh-6G amplia a formação de dímeros, esse resultado condiz com a literatura em para rodamina diluída em água a formação de agregados é mais intensa em baixas concentrações. Também é verificada a presença de dímeros do tipo H para concentrações $> 10^{-4}$ mol/L.

A figura 3, mostra espectros de absorção para concentrações altas e baixas da solução de Rh-6G com NPsAu. Observamos o aparecimento do mesmo fenômeno, ou seja, amostra menos concentrada, AuR9, mostra a formação apenas de monômeros com pico em 529 nm.

Figura 3 - Espectros de absorvância do conjunto AuRn para concentrações de (a) $0,70 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, (b) $1,75 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, (c) $2,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e (d) $1,75 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.



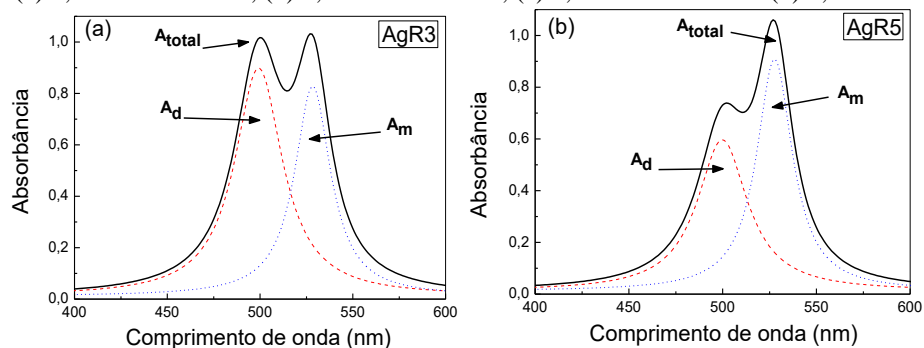


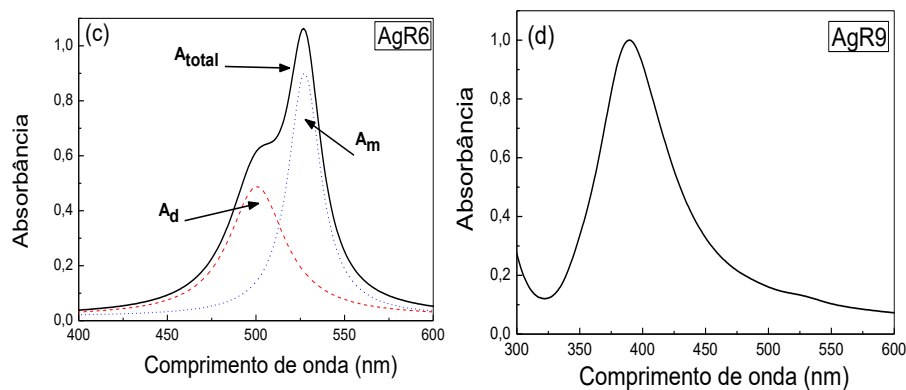
Espectros de absorção da Rh-6G e AgRn

A amostra menos concentrada, a AgR9 (Figura 4-d), apresenta apenas um pico em aproximadamente 400 nm, resultado coerente já que como a concentração de Rh-6G é muito pequena a absorbância que prevalece é a das NPsAg. Quando a concentração aumenta surge uma banda de absorção com picos em torno de 500 nm e 530 nm, como mostram as absorbâncias para concentrações intermediárias de Rh-6G (R3 e R5) com adição de NPsAg.

A observação destes dois picos no sistema híbrido AgRn, nos sugere que neste intervalo de concentrações há dois tipos de agregados em equilíbrio: monômeros e dímeros. As formações desses agregados já são observadas no grupo Rn, onde só existe Rh-6G em várias concentrações. No entanto, a relação entre as intensidades dos picos referentes a monômeros e dímeros mudam.

Figura 4 - Espectros de absorbância do conjunto de amostras AgRn para quatro concentrações de Rh-6G: (a) $0,70 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (b) $1,75 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $7,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) $1,75 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.





CONCLUSÃO

Inicialmente a investigação foi realizada variando as concentrações de Rh-6G nos dois conjuntos, Rn e AuRn, nos detendo ao intervalo de concentrações de 10^{-6} a 10^{-3} mol L⁻¹.

No grupo Rn observamos duas bandas no espectro de absorção como função do aumento da concentração, supostamente relacionadas com as moléculas do corante na forma de dímeros e monômeros. Observamos que o aumento da concentração gera um crescimento da banda referente aos dímeros e em contrapartida, a banda referente aos monômeros diminui.

Podemos entender esse resultado pela teoria de Foster, a qual afirma que para uma menor distância entre as moléculas, maiores serão as interações entre elas. Deconvoluções dos espectros de absorção foram realizadas e foi possível verificar a formação de agregados. Além disso, com a adição de nanopartículas de ouro percebemos a influência destas NPs na inibição da formação de dímeros nas soluções de Rh-6G.

As mesmas análises descritas anteriormente, só que para um novo par de conjuntos, Rn e AgRn. Observamos uma equivalência na formação de dímeros e monômeros para as amostras com maior concentração de Rh-6G, enquanto que à medida que o sistema se tornava mais diluído a formação de dímeros diminuía mostrando a influência das NPsAg na inibição do surgimento de agregados.

Comparamos os três sistemas estudados, Rn, AuRn e AgRn para uma mesma concentração de Rh-6G (R3) e observamos para o grupo Rn que a formação de dímeros se aproxima do dobro da formação de monômeros, mostrando o aparecimento de agregados para altas concentrações do corante.

Para o grupo AuRn notamos uma redução do pico referente aos dímeros, ou seja, as NPsAu diminuem a formação de agregados. Quando adicionamos NPsAg, uma igualdade entre os picos é observada mostrando uma imparcialidade na formação de agregados influenciada pela presença das NPs metálicas.

Aumentando a diluição da solução (amostra R5), novamente observamos uma interação das NPs metálicas com o corante, mas percebemos, também, que a formação de agregados não sofre influência com o tipo de NPs metálicas adicionadas para baixas concentrações de Rh-6G. Podemos afirmar que a formação de agregados está relacionada com a concentração da Rh-6G. e quando inseridas as nanopartículas metálicas AuRn e AgRn em Rodamina 6G a uma diminuição na formação de agregados.

REFERÊNCIAS

ARBELOA, F. L.; GONZALEZ, I. I.; OJERDAM, P. R.; ARBELO, I. L. Aggregate formation of rhodamine 6G in aqueous solution. **Society Chemistry**, v. 78, n. 2, p. 989-994, 1982.

FISCHER, M, GEORGES, J. Limitations arising in the study of the fluorescence quenching of rhodamine 6G by iodides using cw laser-thermal lens spectrometry. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 54, n. 1 p. 101-110, 1998.

KERKER, M. **The scattering of light and other electromagnetic radiation**. New York: Springer, 1969.

LEWIS, L. Chemical catalysis by colloids and clusters. **Chemistry Review**, v. 93, n. 8, p. 3987- 3693, 1993.

SANTHI, A.; UMADEVI M.; RAMAKRISHNAN, V.; RADHAKRISHANA, P.; NAMPOORI, V. P. N . Effect of Silver nano Particles on the fluorescence quantum yield of Rhodamine 6G determined using dual beam thermal lens method . **Spectrochimica Acta Part A**, v. 60, n. 5, p. 1077-1083, 2004.

SOROKIN, P.; LANKERD, J. Observed from an Organic Dye, Chloro aluminum Phthalocyanine. **IBM Journal**, p. 162-163, 1966.

VALDES, O. A.; NECKERS, D. C Aggregation phenomena in xanthene dyed. **Accounts Chemistry Research**, v. 22, p. 171-189, 1989.

WIERSMA, D. S. The Physics and Applications of Random Laser. **Nature Physics**, v. 4, p. 359-367, 2008.