

Estudo de fotoconversão de Nanopartículas

Nanoparticles photoconversion study

Victor Hugo Martins

victormartins@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

Lays De Carvalho Seixas Costa

laysdecarvalho@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

José Luís Fabris

fabrisjl@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

RESUMO

Foi realizada a síntese de nanopartículas metálicas por ablação a laser para aplicações em espectrometria de absorção ultravioleta-visível e Raman com intensificação de superfície. Os colóides foram submetidos a um processo ótico para induzir a mudança de forma, o que leva à possibilidade de sintonização da banda de plasmon característica de cada material. Para a fotoconversão utilizou-se uma combinação de LEDs azuis e brancos como fonte de luz. Foi necessário o uso de peróxido de hidrogênio como agente oxidante das nanopartículas sob diferentes condições de capeamento de citrato de sódio. Adotou-se rodamina 6G como indicador para avaliar o efeito da fotoconversão na intensificação do espalhamento Raman. O processo se mostrou dependente de diversos parâmetros que influenciam a interação das nanopartículas com o analito. Entre eles estão a forma e o tamanho das nanopartículas, bem como suas condições de capeamento.

PALAVRAS-CHAVE: Espectroscopia. Fotoconversão. Nanotecnologia. Plasmônica.

ABSTRACT

Metal nano particles were synthesized by laser ablation for ultraviolet-visible absorption and surface intensification Raman spectrometry. The colloids were subjected to an optical process to induce the shape change, which leads to the possibility of tuning the plasmon band characteristic of each material. For the photo conversion a combination of blue and white LEDs was used as light source. It was necessary to use hydrogen peroxide as the oxidizing agent of the nanoparticles under different capping conditions of sodium citrate. Rhodamine 6G was used as an indicator to evaluate the effect of photo conversion on the intensification of Raman scattering. The process was dependent on several parameters that influence the interaction of the nano particles with the analyte. Among them are the shape and size of the nano particles, as well as their capping conditions.

KEYWORDS: Spectroscopy. Photo conversion. Nanotechnology. Plasmonics.

Recebido: 30 ago. 2018.

Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.





INTRODUÇÃO

Nanoestruturas são formações com dimensões dentro do intervalo de 1 a 100 nm. Esses materiais apresentam propriedades únicas não comparáveis aos mesmos em escala macroscópica. A mudança das propriedades físico-químicas dos nanomateriais é um resultado direto do aumento na proporção de átomos de superfície relativamente aos átomos de volume. Materiais com área de superfície maior indicam maior reatividade. Além disso, as dimensões reduzidas levam a mudanças nos níveis de energia do sistema, conferindo novas propriedades eletromagnéticas aos materiais em nanoescala (RAMSDEN, 2009).

Para realizar nanoestruturas optou-se pela rota física (ou *top-down*). A técnica consiste em obter os elementos nanométricos a partir do material macroscópico. Um exemplo é a ablação de metais em meio líquido, empregando pulsos de lasers de alta energia, técnica conhecida como *Laser Ablation in Liquids* (LAL) (WIEDERRECHT, 2010). Tal técnica produz uma suspensão coloidal de nanopartículas metálicas (NPs).

O tamanho, a forma e a carga elétrica das nanopartículas são os principais parâmetros que definirão suas propriedades. Várias técnicas são empregadas para adequar as características das NPs, como fotoirradiação e capeamento de NPs com ions de sais como citrato de sódio. Este último age como surfactante, estabilizando o colóide, e ajudando no crescimento de NPs como agente redutor (JIN et al., 2001; TSUJI; TSUJI; HASHIMOTO, 2011).

A possibilidade da excitação de ressonâncias de plasmons de superfície localizada (LSPR) por campos ópticos em NPs metálicos, amplificando campos eletromagnéticos locais, abre a possibilidade de utilizar tais estruturas como intensificadores eletromagnéticos. Este efeito pode ser explorado na Espectroscopia Raman de Superfície Intensificada (SERS), na qual o espalhamento Raman de um analito é intensificado nas proximidades da NP. O realce adicional também pode contribuir para a SERS quando o analito é adsorvido na superfície da NP (PANG et al., 2016). Como a maximização dos sinais Raman depende da ressonância entre as bandas da LSPR e a luz incidente, os métodos para sintonizar as ressonâncias das NPs são de grande interesse.

Nesse sentido, a *Photo induced Shape Conversion* (PISC) de NPs mostra-se uma ferramenta relevante para a correspondência das ressonâncias. A influência da conversão da forma fotoinduzida de nanopartículas na eficiência do espalhamento Raman intensificado por superfície, o cerne da pesquisa, foi sondada utilizando Rodamina 6G (R6G) como analito.

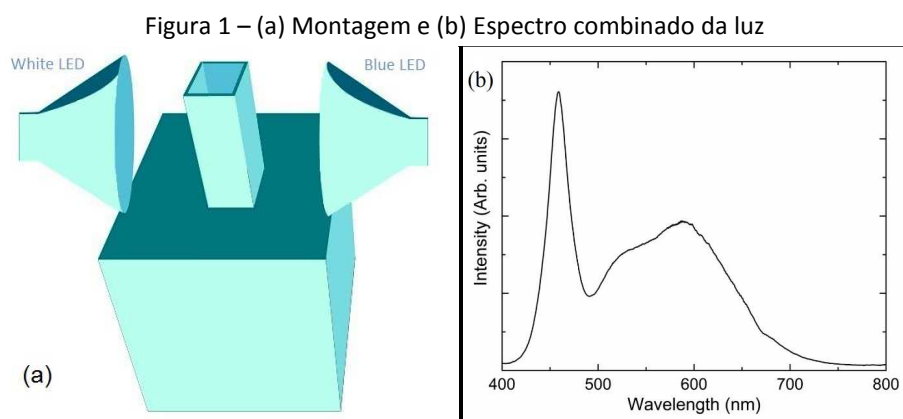
MÉTODOS

A conversão da forma fotoinduzida de nanopartículas esféricas de prata produzidas por ablação a laser em líquidos foi feita utilizando uma combinação de LEDs azuis e brancos como fonte de luz. O processo também utilizou peróxido de hidrogênio como agente oxidante de nanopartículas sob diferentes condições de capeamento de citrato de sódio com 0.1mM de concentração. Adotou-se rodamina 6G como indicador para avaliar o efeito da fotoconversão na intensificação do espalhamento Raman intensificado pela superfície.

O PISC, para as AgNp, pode ser realizado atravs da excitao de plasmons onde os integrantes da reao so Ag⁺, citrato de sdio, pequenas “sementes” plasmnicas (AgNp esféricas com 2 - 4 nm de diâmetro) e luz visvel. A oxidao do Ag pode ser obtida atravs de molculas de O₂ presentes no colide (LANGILLE; PERSONICK; MIRKIN, 2013).

Para acompanhar a converso da forma das nanoesferas de Ag, foram transferidos 2,5 ml do volume de colide produzido para cubetas individuais. Antes da fotoconverso, quantidades de 0,5 e 1,5 µl de peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 35%) foram adicionadas a cada amostra com concentraes de 0,1 e 0,3 mM de citrato de sdio, respectivamente, sem agitao. A dissociao do peróxido de hidrogênio na soluo aquosa fornece as molculas de O₂ responsveis pelo ataque oxidativo de pequenas nanoprticulas Ag⁰ em Ag⁺.

O PISC foi realizado expondo cada amostra à luz combinada de um LED azul (240 mW, 470 nm) mais um LED branco (5 W, 4500 K) ao longo de 24 horas. A Figura 5 mostra a montagem do equipamento e o espectro combinado dos LEDs.



Fonte: Autoria prpria (2018).

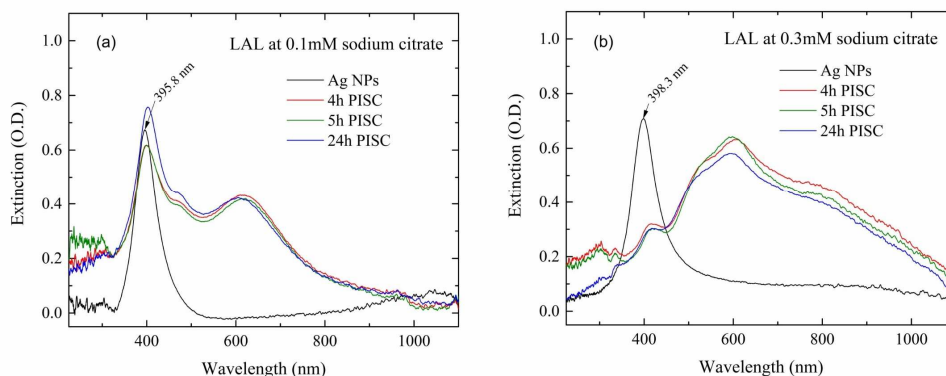
O espectro de extino das amostras foi medido imediatamente antes do PISC e tambm aps 4h, 5h e 24h de fotoirradiao. Em seguida, 100 µL de R6G (10-3 mM) foram adicionados às amostras antes do PISC e aps 24 horas de PISC. Os espectros de SERS resultantes foram coletados aps 30 minutos da adio de R6G. Todos os experimentos de produo e caracterizao das amostras foram realizados a (25,0 ± 0,6) °C, com as amostras sendo mantidas a esta temperatura o tempo todo.

A presena de citrato de sdio na soluo afeta tanto a produo, responsvel pela estabilidade das NPs, quanto a converso da forma fotoinduzida. Com o objetivo de avaliar o efeito do citrato de sdio na PISC, as energias dos pulsos de laser para LAL foram mantidas constantes a 17 mJ e o citrato de sdio na soluo foi alterado de 0,1 mM para 0,3 mM. A Figura 2 mostra os espectros de extino dos colides de AgNPs para estas duas concentraes de citrato, antes e depois dos tempos PISC de 4, 5 e 24 horas.

O espectro de extino de nanoprticulas produzidas numa concentrao de citrato de sdio de 0,1 mM, figura 2a, mostra a banda caracterstica de AgNPs esféricas centrada a 395,8 nm. No entanto, aps o PISC por 24 h a intensidade dessa banda é reduzida, e o espectro mostra duas novas bandas próximas a 470 nm (ressonncia plasmnica de vibraes eletrnicas de quadrupolo) e 605 nm

(ressonância plasmônica de vibrações eletrônicas de dipolo) (JIN et al., 2001). Como não apenas as nanopartículas e o oxigênio das “sementes” Ag, mas também o citrato de sódio é um químico necessário para o PISC, essa pequena concentração (0,1 mM) não foi suficiente para garantir a fotoconversão completa. Para uma concentração de citrato de sódio de 0,3 mM, figura 2b, a intensidade da banda de extinção a 398,3 nm diminui à medida que o PISC evolui e as novas bandas aparecem a 524 nm e 595 nm.

Figura 2 – Espectros de extinção das AgNPs com concentrações de citrato de sódio de (a) 0,1 mM, (b) 0,3 mM antes e depois da PISC



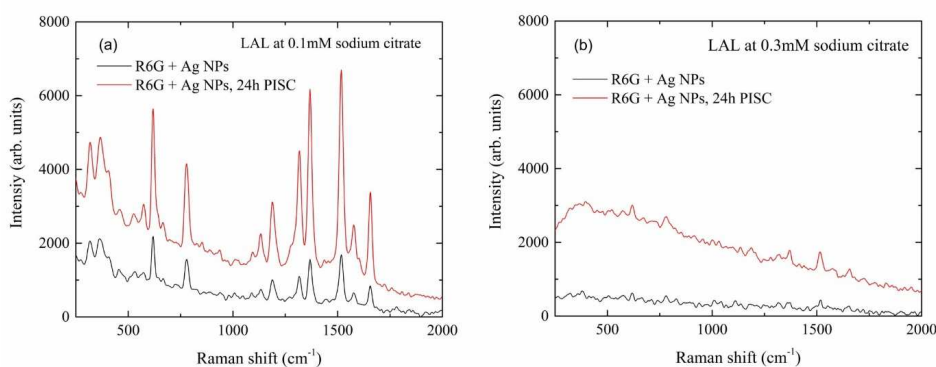
Fonte: Autoria própria (2018).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

No final do PISC, após 24 horas de irradiação, a banda de 398,3 nm não é mais visível, indicando uma fotoconversão completa. Além disso, uma faixa extra larga associada à ressonância de plasmon dipolar no plano de prismas maiores se desenvolve em 815 nm. O pequeno pico a 337 nm e o pico a 414 nm estão relacionados a prismas de ressonâncias fora do plano quadrupolo e fora do plano dipolo de vibração (JIN et al., 2001). A fim de verificar o papel das nanopartículas na atividade da SERS, foi adicionado R6G às amostras e seus espectros Raman foram coletados.

A Figura 3 mostra o espectro de SERS de R6G com AgNPs antes de PISC (linha preta) e após 24 h de PISC (linha vermelha), para concentrações de citrato de sódio de 0,1 mM e 0,3 mM.

Figura 3 – SERS da solução com concentrações de (a) 0,1 mM, (b) 0,3 mM.



Fonte: Autoria própria (2018).



A Tabela 1 mostra as intensidades da banda de 1517 cm^{-1} . Antes do PISC, o maior realce SERS é encontrado para $0,1\text{ mM}$ de concentração de citrato de sódio. Este é um resultado direto do tamanho menor de AgNPs esféricos produzidos nesta concentração de sal, resultando numa maior intensificação eletromagnética do espalhamento Raman quando comparado a nanoesferas maiores.

Tabela 1 – Intensidade da banda 1517 cm^{-1} antes e depois do PISC

Citrato de sódio (mM)	Intensidade (arb. units)		Razão (depois/antes)
	Antes PISC	Depois PISC	
0.1	1442	5709	3.96
0.3	272	529	1.94

Fonte: A autoria própria (2018).

Além disso, espera-se um capeamento mais efetivo de NPs para a concentração de citrato a $0,3\text{ mM}$, estabilizando as NPs e reduzindo a intensificação química da SERS. A conversão de formas de nanoesferas para nanoprismas levou a um maior aumento de SERS para ambas as concentrações de citrato de sódio. Isso é esperado, já que a forma geométrica dos nanoprismas produzem campos eletromagnéticos maiores quando comparados às nanoesferas, aumentando a intensificação física da SERS.

No entanto, um realce duplo resultou para a concentração de citrato $0,1\text{ mM}$ quando comparado com a concentração de $0,3\text{ mM}$, apesar do PISC incompleto observado para a primeira amostra. Isso é resultado de uma maior dispersão dos tamanhos de nanoprismas para a amostra de $0,3\text{ mM}$, onde nanoestruturas maiores foram produzidas pelo PISC reduzindo a intensificação física da SERS. Outro efeito concorrente que reduz ainda mais o sinal Raman é a autoabsorção óptica de fótons espalhados pela amostra: um deslocamento Raman de 1500 cm^{-1} equivale a $705,5\text{ nm}$ (sob 638 nm de excitação por laser), uma energia capaz de excitar a ressonância plasmônica de vibrações eletrônicas dipolo de prismas maiores presentes nesta amostra.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desempenho de colóides de nanopartículas para SERS se mostrou dependente de diversos parâmetros que influenciam a interação das nanopartículas com o analito. Entre eles estão a forma e o tamanho das nanopartículas, bem como suas condições de capeamento. Baixas concentrações de citrato de sódio resultam em AgNPs esféricas menores e mais reativas em detrimento da estabilidade dos colóides. Por outro lado, o PISC pode contribuir para a SERS, produzindo nanopartículas prismáticas. Observou-se que, apesar da conversão parcial da forma, o colóide AgNPs com baixa concentração de citrato de sódio mostra um maior aumento de SERS resultante dos prismas. Foi demonstrado também que o peróxido de hidrogênio contribui eficientemente para a conversão da forma.



REFERÊNCIAS

JIN, R. et al. **Photo induced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms.** Science, v. 294, p. 1901-1903, 2001.

LANGILLE, M. R.; PERSONICK, M. L. ; MIRKIN, C. A. **Plasmon-Mediated Syntheses of Metallic Nanostructures.** Angew. Chem. Int. Ed., v.52, p. 13910-13940, 2013.

PANG, S.; YANG, T.; HE, L. **Review of Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Detection of Synthetic Chemical Pesticides.** Trends in Anal. Chemistry, v. 85, p. 73-82, 2016.

RAMSDEN, J. **Essentials of Nanotechnology.** 1st ed., Ventus Publishing APS. 2009.

TSUJI, T.; TSUJI, M.; HASHIMOTO, S. **Utilization of Laser Ablation in Aqueous Solution for Observation of Photo induced Shape Conversion of Silver Nanoparticles in Citrate Solutions.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 221, p. 224-231, 2011.

WIEDERRECHT, G. **Handbook of Nanoscale Optics and Electronics.** 1st ed., Academic Press, 2010. Science.

AGRADECIMENTOS

Sou grato ao professor José Luís Fabris pela orientação, apoio e confiança. A mestrandia Lays De Carvalho Seixas Costa pelo auxílio e companheirismo. Ao CNPq, FUNTEF e Fundação Araucária que me concederam a chance de fazer iniciação científica e assim aperfeiçoar a minha formação. Obrigado por confiarem nos conhecimentos que adquiri durante a universidade.