

## Estudo de Fotoconversão de Nanopartículas

### Study of Nanoparticles Photoconversion

#### RESUMO

**Victor Hugo Martins**

[victormartins@alunos.utfpr.edu.br](mailto:victormartins@alunos.utfpr.edu.br)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

**José Luís Fabris**

[fabrisjl@gmail.com](mailto:fabrisjl@gmail.com)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

Foi realizada a síntese de nanopartículas metálicas por ablação a laser para análise em espectroscopia de absorção ultravioleta-visível. Os colóides foram submetidos a um processo óptico para induzir a mudança de forma, possibilitando a sintonização da banda de plasmon característica de cada material. Para a fotoconversão utilizou-se uma lâmpada de “luz negra” como fonte de luz UV-A. Foi utilizado peróxido de hidrogênio como agente oxidante das nanopartículas capeadas com citrato de sódio. O processo se mostrou dependente de diversos parâmetros que influenciam a fotoconversão. Entre eles estão o espectro de emissão da lâmpada, a forma e o tamanho das nanopartículas, bem como a oxigenação da amostra e o tempo de exposição.

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

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 16 set. 2019.

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



#### ABSTRACT

Metal nanoparticles were synthesized by laser ablation for ultraviolet-visible absorption spectroscopy. The colloids were subjected to an optical process to induce shape conversion, which leads to the possibility of tuning the plasmon band characteristic of each material. For photoconversion, a “black light” bulb was used as the UV-A light source. Hydrogen peroxide was used as an oxidizing agent of sodium citrate capped nanoparticles. The process was dependent on several parameters that influence photoconversion. These include the lamp emission spectrum, the shape and size of the nanoparticles, as well as the sample oxygenation and exposition time.

**KEYWORDS:** Spectroscopy. Photoconversion. Nanotechnology. Plasmonics.

## 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 em relação aos átomos de volume. Materiais com área de superfície maior apresentam 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 superficial 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 (TSUJI et al., 2011), (JIN et al., 2001).

A excitação de ressonâncias de plasmons de superfície localizados (**LSPR**) por campos óticos em NPs metálicas, que amplifica campos eletromagnéticos locais, abre a possibilidade de utilizar tais estruturas como intensificadores eletromagnéticos. Como a maximização dos sinais 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 *Photoinduced Shape Conversion* (**PISC**) de NPs mostra-se uma ferramenta relevante para que ocorra a correspondência das ressonâncias entre as nanopartículas com o analito e a excitação ótica. Como já constatado em trabalhos anteriores, a influência da conversão da forma fotoinduzida de nanopartículas, na eficiência do espalhamento Raman intensificado por superfície, é fator determinante na detecção de analitos (COSTA et al., 2018). Como cerne da pesquisa, tentamos aprimorar o processo utilizando comprimentos de ondas menores com uma lâmpada de luz negra.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas esféricas de prata foram produzidas por ablação a laser (Nd:YAG @532 nm) em líquidos com uma frequência de 10 Hz e energia de pulso de 17mJ. A conversão da forma fotoinduzida utilizou, como fonte de luz UV-A (315 nm – 400 nm), uma lâmpada de luz negra. O processo também utilizou peróxido de hidrogênio como agente oxidante de nanopartículas capeadas com citrato de sódio com 0.1mM de concentração.

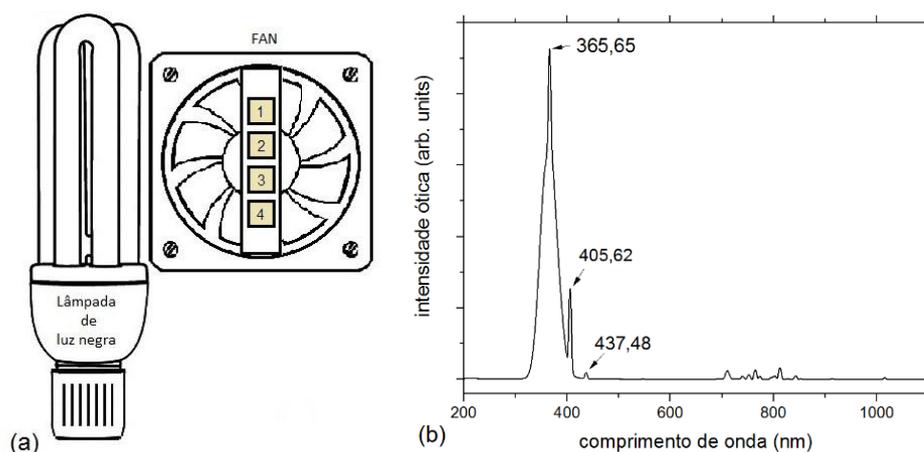
A PISC, para as nanopartículas de prata (AgNp), é realizada através da excitação de plasmon, onde os integrantes da reação são  $Ag^+$ , citrato de sódio,

pequenas “sementes” plasmônicas (AgNp esféricas com 2 - 4 nm de diâmetro) e luz ultravioleta-visível. No processo é necessária a oxidação do Ag obtida através de moléculas de O<sub>2</sub> presentes no coloide (LANGILLE, 2013).

Para acompanhar a conversão da forma das nanoesferas de Ag, foram transferidos 2,5 ml do volume de coloide produzido para cubetas individuais. Antes da fotoconversão, quantidades de 50µl de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 35%) diluído em água deionizada foram adicionadas a cada amostra com concentração de 0,1mM de citrato de sódio sem agitação. A dissociação do peróxido de hidrogênio na solução aquosa fornece as moléculas de O<sub>2</sub> responsáveis pelo ataque oxidativo de pequenas nanopartículas Ag<sup>0</sup> em Ag<sup>+</sup>.

O PISC foi realizado expondo as amostras à luz UV-A de uma lâmpada de luz negra ao longo de 151 horas, aproximadamente 6 dias. Devido à elevada temperatura da lâmpada, utilizou-se também uma ventoinha abaixo das amostras (1, 2, 3 e 4 na Figura 1) para mantê-las em temperaturas próximas a da sala (21,0 ± 0,6) °C. A Figura 1 mostra a montagem do equipamento e o espectro da lâmpada utilizada no processo.

Figura 1 – Montagem (a) e Espectro da lâmpada de luz negra (b)



Fonte: Autoria própria (2019).

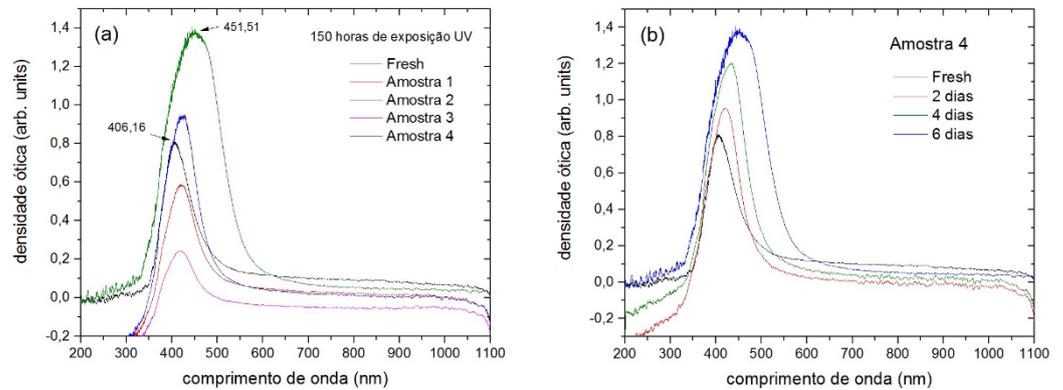
O espectro de extinção ótica das amostras foi medido imediatamente antes do PISC e também após 2, 4 e 6 dias de fotoirradiação.

A presença de citrato de sódio na solução afeta tanto a produção, responsável pela estabilidade das NPs, quanto o processo de fotoconversão como um dos componentes da reação. A concentração de 0,1mM fornece a estabilidade adequada e ao mesmo tempo permite uma boa interação entre as AgNps com os analitos (COSTA et al., 2018).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

O espectro de extinção de nanopartículas, figura 2a, mostra a banda característica de AgNPs esféricas centradas a 406,16 nm. No entanto, após 151h de PISC a intensidade dessa banda é deslocada. Apesar de todas as amostras apresentarem o deslocamento da banda, a amostra nº 4 mostrou o maior deslocamento, com uma grande intensidade próxima a 450 nm.

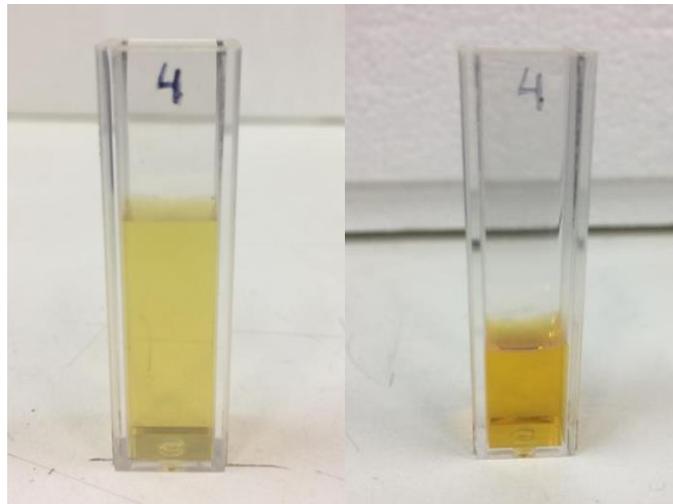
Figura 2 – Espectros de extinção das AgNPs durante o processo de fotoconversão (a) o processo ocorrido na amostra 4 (b).



Fonte: Autoria própria (2019).

No final do PISC, após 151 horas de irradiação, a banda de 406,16 nm sofreu um deslocamento para 451,51 nm, indicando fotoconversão (TSUJI, 2011). Na figura 3 podemos verificar a diferença de cor da amostra 4, comprovando assim que a ocorrência do processo. Além disso, é possível verificar que em uma mesma ablação separada em diferentes amostras, pode-se obter diferentes resultados. Isso se deu provavelmente por causa da não uniformidade na irradiação das amostras.

Figura 3 – Amostra número 4 de AgNP antes e após o processo de fotoconversão



Fonte: Autoria própria (2019).

Devido à dificuldade na homogeneização, a diluição do peróxido de hidrogênio se mostrou crítica durante o processo. A quantidade deve ser controlada, pois em excesso o peróxido acaba por aniquilar as nanopartículas.

O espectro de emissão da lâmpada delimitou a fotoconversão. O pico com maior comprimento de onda próximo ao UV-A está em 437,48nm, o que limita as LSPR não permitindo assim formatos com ressonância distantes desse comprimento de onda.

## CONCLUSÃO

O processo de fotoconversão de nanopartículas com ultravioleta se mostrou dependente de diversos parâmetros que influenciam a interação entre as nanopartículas. Entre eles estão o espectro de emissão da lâmpada, a oxigenação das amostras, o tamanho das nanopartículas e o tempo de irradiação. O espectro de emissão da lâmpada delimita o formato que a nanopartícula é capaz de atingir, devido à sua limitada banda de ressonância entre as nanopartículas. O processo apresentou grande sensibilidade a quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada nas amostras, a diluição se torna essencial para que as nanopartículas não oxidem rapidamente e sejam aniquiladas, porém a falta de oxigênio torna o processo mais demorado chegando a 196 horas. As ablações que resultaram em nanopartículas com maior variedade de tamanhos, com comprimento da banda característica mais largo, se mostraram mais resistentes e, portanto, mais adequadas ao processo de fotoconversão com luz ultravioleta.

## AGRADECIMENTOS

Sou grato ao professor José Luís Fabris pela orientação, apoio e confiança. Ao Doutorando Elberth Manfron Schiefer pelas discussões e dúvidas sanadas. 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.

## REFERÊNCIAS

COSTA, L. C. S. ; MARTINS, V. H. ; MULLER, M. ; FABRIS, J. L. . On the role of silver nanoparticles shape for SERS of Rhodamine. 1-4. 10.1109/SBFoton-IOPC.2018.8610887, 2018.

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

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 Photoinduced Shape Conversion of Silver Nanoparticles in Citrate Solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 221, p. 224-231, 2011.

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