



Síntese de nanopartículas híbridas Au-Ag para aplicações em nanobiofotônica

Synthesis of Au-Ag hybrid nanoparticles for applications in nanobiophotonics

Kevin Siqueira Costa¹, Sido Feilstrecker Junior, Danielle Do Rocio Laskowski, Vinicius Pereira dos Anjos, Rafael Eleodoro de Góes, Arandi Ginane Bezerra Jr²

RESUMO

Projetar e sintetizar nanomateriais com propriedades controladas é um desafio da nanociência e da nanotecnologia. Em particular, as nanopartículas (NPs) expandiram-se para diversas áreas, desde a presença em células solares de terceira geração à biomedicina. A síntese de NPs geralmente é feita por métodos de redução química que devem ser projetados especificamente para cada tipo de material. Estas rotas químicas levam inevitavelmente a precursores e aditivos que tendem a permanecer no produto coloidal final, exigindo, portanto, grandes esforços para purificação. A síntese por ablação a laser em líquido (LASiS) é uma abordagem alternativa para geração de nanopartículas, pois permite a produção de colóides de diversos materiais diretamente em solventes puros. No presente trabalho apresentamos uma rota física de síntese de NPs híbridas de ouro e prata, uma liga Au-Ag, via LASiS, um processo relativamente rápido e com alto rendimento. As NPs produzidas estão disponíveis para aplicações em nanobiofotônica, tais como biossensores Raman/SERS, e absorção de luz amplificada em células solares orgânicas.

PALAVRAS-CHAVE: ablação a laser; nanopartículas de Au-Ag; fotônica.

ABSTRACT

Designing and synthesizing nanomaterials with controlled properties is a challenge within nanoscience and nanotechnology. In particular, nanoparticles (NPs) have expanded into diverse areas ranging from light energy harvest in third-generation solar panels to biomedicine. The synthesis of NPs is usually done by chemical reduction methods that must be specifically designed for each type of material. These chemical routes unavoidably lead to unreacted precursors and additives that tend to remain in the final colloidal product, therefore, requiring vast efforts for purification. Laser ablation synthesis in liquid (LASiS) is an alternative approach for nanoparticle generation, for it allows the production of colloids directly from nearly all classes of materials in pure solvents. In the present work we present a physical route for the synthesis of hybrid gold and silver NPs, an Au-Ag alloy, via LASiS, a fast process with high yield. The NPs produced are available for applications in nanobiophotonics, such as Raman/SERS biosensors, and amplified light absorption in organic solar cells.

KEYWORDS: laser ablation; Au-Ag alloy nanoparticles; photonics.

INTRODUÇÃO

O campo de pesquisa das nanociências, particularmente a produção de nanopartículas (NPs), tem aplicações diversas e ainda inexploradas em uma série de áreas, por exemplo: biomedicina, biossensores, catálise, células solares (MACHADO, 2021).

Há, em geral, duas maneiras de sintetizar NPs, as rotas químicas e as físicas (AMENDOLA & MENEGHETTI, 2013). No modo químico de sintetizar, há um controle maior

¹ Bolsista da Fundação Araucária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: kevcos@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 7508472509318157.

² Bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: arandi@utfpr.edu.br. ID Lattes: 7811492311173264.



sobre o tamanho e o formato das NPs, com a desvantagem de que cada material diferente requer um procedimento à parte e específico, com o desgaste dos insumos usados e com um custo elevado. Além disso, os métodos químicos levam à produção de resíduos, o que pode prejudicar que essas NPs sejam usadas para aplicações em biologia e medicina, já que alguns dos produtos químicos usados são tóxicos, podendo inviabilizar algumas dessas aplicações e, inclusive, causar poluição ambiental.

Outra maneira de obter NPs consiste no método físico de ablação via laser, que se baseia em usar um feixe de luz laser, geralmente de alta potência e pulsado, para fragmentar o material e formar NPs. Este processo usa menos material e pode não produzir resíduos. Trata-se de um modo vantajoso para usar as NPs, por exemplo, em cenários de interação com materiais biológicos, ou mesmo com o corpo humano. Porém, há uma desvantagem de não possuir um controle sobre o tamanho das NPs, algo que as técnicas químicas geralmente são capazes de proporcionar. Portanto, a produção de nanopartículas a partir da técnica de ablação a laser em meio líquido (também conhecida como LASiS) é bastante interessante, na medida em que permite obter soluções com nanopartículas em suspensão imediatamente após a ablação, e sem a geração de resíduos (BARCIKOWSKI et al., 2019; MACHADO, 2021).

Este trabalho tem por objetivo sintetizar nanopartículas de uma liga de ouro e prata (nanopartículas híbridas Au-Ag), por meio da técnica LASiS. De fato, NPs metálicas híbridas podem apresentar propriedades físico-químicas favoráveis a uma ampla gama de aplicações científicas e tecnológicas (SRINOI et al., 2018; QAYYUM et al., 2022). O trabalho está inserido no contexto de um projeto de pesquisa realizado na UTFPR e que visa a combinar elementos da fotônica, incluindo a síntese de nanoestruturas, para aplicações em biologia e biomedicina (por exemplo, biosensores), num campo que pode ser nomeado “nanobiofotônica” (MACHADO, 2021).

MATERIAIS E MÉTODOS

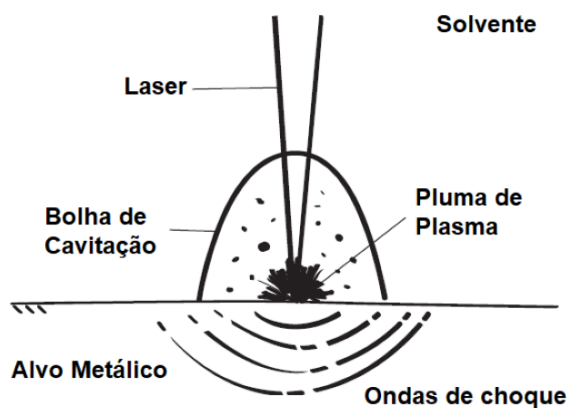
Nossos experimentos consistiram em duas etapas: **1-** LASiS, a partir da utilização de um laser de fibra, com pulsos de 1064 nm (400 ns; 0,5 mJ), a 50 kHz, resultando em coloides puros de Au e de Ag; **2-** esses coloides puros foram misturados e posteriormente submetidos a uma segunda irradiação com pulsos de um laser Nd:YAG, com comprimento de onda 532 nm e pulsos de 5 ns, a 10Hz, utilizando potência de 100 mJ. O objetivo da segunda etapa foi produzir, a partir da alta energia do feixe incidente, condições críticas para a criação de híbridos Au-Ag, aos moldes do que foi proposto por outros pesquisadores (QAYYUM et al., 2022).

Na primeira etapa, alvos puros de Au e de Ag foram submetidos à irradiação, por meio de um sistema utilizando uma lente de 20 cm e um controlador de movimento do feixe. Os alvos foram imersos em 15 ml de água e o laser incidiu por 60 segundos. Neste processo, os coloides resultantes apresentaram coloração típica (o de ouro é avermelhado, com pico de plásmon na região do verde, e o da prata, amarelado, com pico de plásmon na região do azul). Um esquema ilustrativo genérico do processo de ablação pode ser visto na Figura 1.

Na segunda etapa, os coloides foram diluídos até que o pico de plásmon correspondesse a 1 O.D. para cada uma das amostras (Au e Ag) e então misturados, compondo um total de 30 ml; na sequência, a irradiação com o laser de alta energia ocorreu em intervalos variando entre 2 minutos e 35 minutos, a fim de acompanhar a evolução do

coloide e estabelecer os parâmetros associados à produção da liga Au-Ag. Em diferentes tempos, alíquotas de 2ml eram removidas para realizar a caracterização ótica (UV-Vis) e de tamanho (DLS). Uma ilustração do aparato experimental usado na segunda etapa é apresentada na Figura 2.

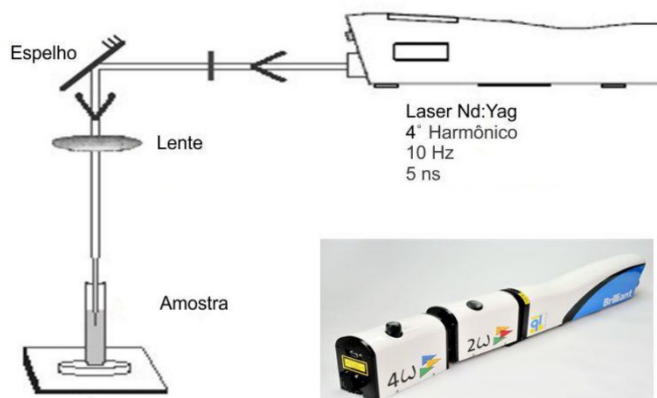
Figura 1 – Diagrama esquemático do processo de ablação via laser (LASiS).



Fonte: Adaptado de BARCIKOWSKI et al., 2019

A determinação da distribuição média de tamanho das nanopartículas foi feita pela técnica de espalhamento dinâmico da luz (DLS – *Dynamic Light Scattering*). O equipamento utilizado foi um *Microtrac Nanotrak Ultra*, cuja operação foi realizada em 2 ml do coloide de nanopartículas em uma cubeta de quartzo. Para a medida do espectro de absorvância das nanopartículas foi utilizada a espectroscopia UV-Vis com o espectrômetro *Ocean Optics Model USB2000+*, que possui uma faixa de operação entre 200 nm e 1000 nm e resolução de 0,1 nm.

Figura 2 – Diagrama esquemático da segunda etapa de ablação.

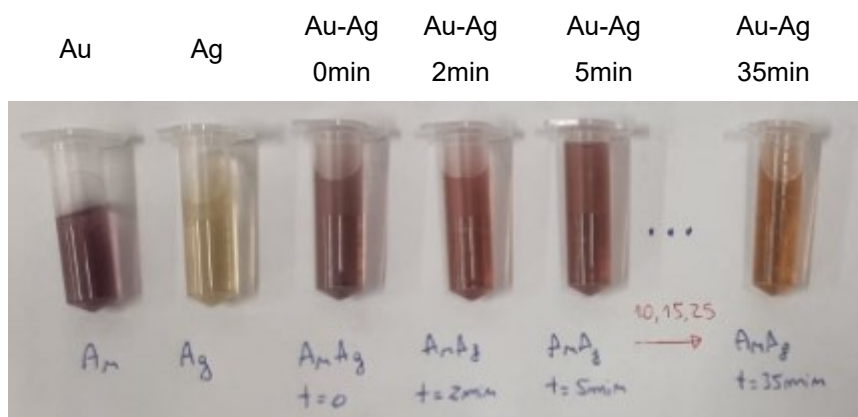


Fonte: PLAUTZ, 2016.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante a ablação a laser, a solução mista Au-Ag progride de uma coloração arroxeadada para um tom alaranjado, ao final do processo (vide Figura 3). As partículas, em todas as etapas, ficam estáveis, podendo ficar meses sem sedimentar.

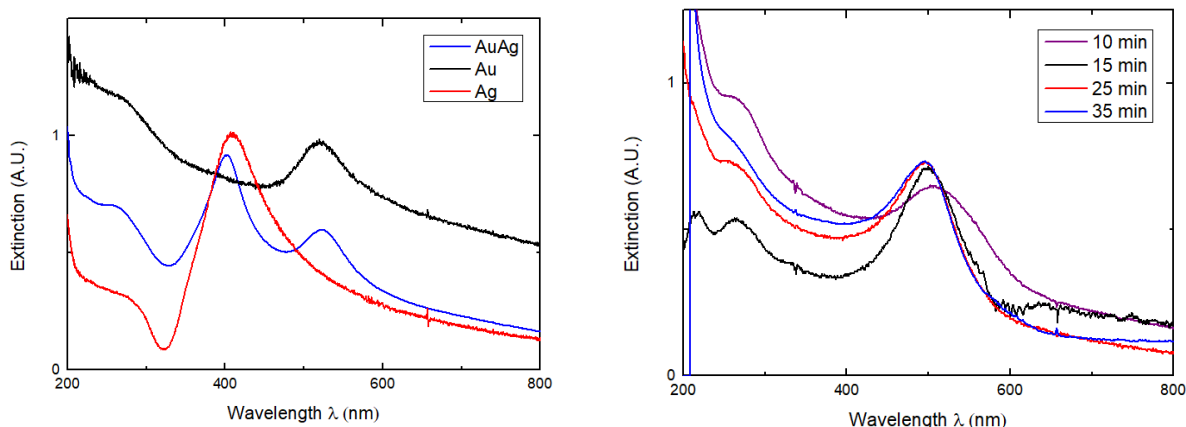
Figura 3 – Variação de cor das NPs no processo de irradiação da solução híbrida. Os respectivos tempos de irradiação estão indicados acima das amostras.



Fonte: Autoria própria.

A caracterização das amostras no início (coloides de Au e de Ag) e sua mistura são apresentadas na Figura 4 (à esquerda); na Figura 4 (à direita) também são apresentados os espectros da mistura após diferentes tempos de irradiação.

Figura 4 – Esquerda: NPs de ouro e de prata produzidas em água e sua mistura (Au-Ag). Direita: NPs híbridas produzidas após diferentes tempos de irradiação.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 4, percebem-se os picos de plásmon característicos do ouro e da prata, em torno de 520nm e 400nm, respectivamente, conforme atestado na literatura

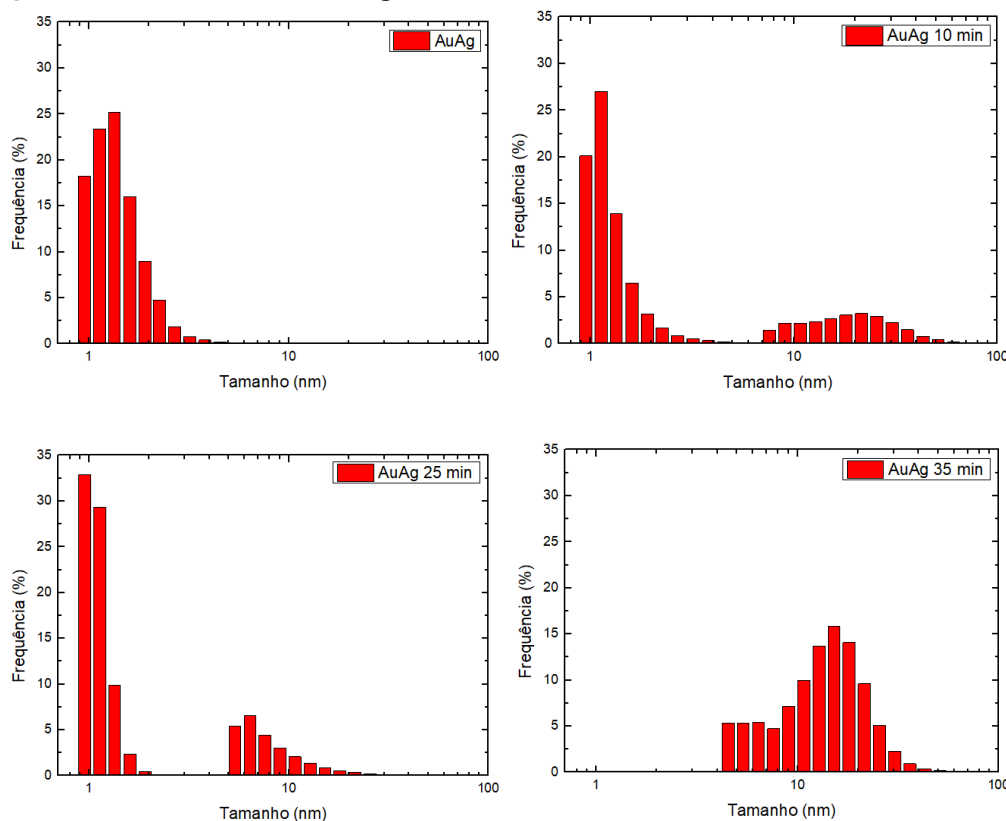


(MACHADO, 2021). Além disso, os espectros também revelam que a mistura (Au-Ag, $t=0$ min, na Figura 3) contém uma sobreposição desses picos, conforme seria esperado.

É interessante notar que, à medida em que ocorre a segunda etapa de irradiação, passa a haver uma mudança significativa nos espectros (Figura 4, à direita). Esta mudança parece atingir um platô a partir de 25 minutos, de modo que, no coloide final (após 35 minutos), os picos de plásmon originais do ouro e da prata desaparecem, dando lugar a um único pico, centrado em 495nm, o que caracteriza a produção do híbrido Au-Ag, em acordo com o reportado por Qayyum e colaboradores (2022), revelando que o objetivo do presente projeto foi alcançado.

Na Figura 5, a caracterização das amostras é complementada por meio da técnica de DLS, que permite acompanhar as distribuições de tamanho ao longo do processo de síntese. Percebe-se que, inicialmente, os coloides eram formados por NPs com diâmetros em torno de 2nm, mas que, ao final, é produzido um híbrido com NPs de tamanho médio um pouco maior que 10 nm. Este processo será investigado em trabalhos futuros.

Figura 5 – DLS da mistura Au-Ag, $t=0$ min e após 10, 25 e 35 minutos de irradiação.



Fonte: Autoria própria.

CONCLUSÕES

Nossa síntese proposta combina LASiS com pulsos de 1064 nm (400 ns; 0,5 mJ) de um laser de fibra a 50 kHz, resultando em coloides Au e Ag puros. Esses coloides são misturados e submetidos a uma segunda irradiação com pulsos de 532 nm (5 ns; 100 mJ) de um laser Nd:YAG a 10 Hz. Variando as condições experimentais, mapeamos a cinética



de formação da liga Au-Ag por meio de medições de ressonância plasmônica de superfície (UV-Vis) e determinação do tamanho de partícula (DLS). A partir de agora, será possível investigar a interação de NPs da liga Au-Ag com moléculas biológicas contendo grupos funcionais amina, tiol e carbonila, um passo significativo para a conjugação de biomoléculas tais como aptâmeros e anticorpos, para criar biossensores altamente específicos e sensíveis, configurando seu potencial de aplicação em nanobiofotônica. Além disso, é notável que a banda plasmônica mais ampla, em torno de 495nm manifestada nas NPs da liga sugere seu potencial para aplicações de captação de energia luminosa para aplicações em células solares. Conclui-se, portanto, que é possível sintetizar nanopartículas de ligas metálicas Au-Ag, de forma rápida e eficiente, o que constitui um importante resultado para a ciência de materiais e para o desenvolvimento de projetos de física aplicada.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à UTFPR e ao CNPq pelas bolsas e financiamento (direta ou indiretamente) da pesquisa.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

AMENDOLA, V.; MENEGHETTI, M. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, n. 9, p. 3027–3046, 2013.

BARCIKOWSKI, S.; AMENDOLA, V.; LAU, M.; et al. Handbook of Laser Synthesis & Processing of Colloids. [s.l.]: DuEPublico: **Duisburg-Essen Publications online**, University of Duisburg-Essen, Germany, 2019.

QAYYUM, Hamza et al. Laser-based two-step synthesis of Au-Ag alloy nanoparticles and their application for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) based detection of rhodamine 6G and urea nitrate. *Journal of Molecular Liquids*, v. 365, p. 120120, 2022.

MACHADO, Thiago Neves. Caracterização e investigação da atividade SERS de nanopartículas de metais não-convencionais. UTFPR. Dissertação de mestrado. 2020. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/26269>. Acesso em: 21 fev. 2023.

PLAUTZ, Gabriela Luchtenberg. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESTRUTURAL DE PONTOS QUÂNTICOS A BASE DE SILÍCIO OBTIDOS POR ABLAÇÃO A LASER EM ÁGUA. UTFPR. Dissertação de mestrado. 2016.

SRINOI, Pannaree et al. Bimetallic nanoparticles: enhanced magnetic and optical properties for emerging biological applications. *Applied Sciences*, v. 8, n. 7, p. 1106, 2018.