

PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS POR ABLAÇÃO A LASER

Vinicius S. de Oliveira, *Wellington C. Santos,
*Wido H. Schreiner, Daniel Hioki, Arandi G. Bezerra Jr.

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR
Campus Curitiba – Curitiba – PR

*Universidade Federal do Paraná – UFPR

Departamento de Física, Centro Politécnico – Curitiba - PR

silvadeoliveira.vinicius@gmail.com, tom_batera@yahoo.com.br, wido@fisica.ufpr.br,
hioki@utfpr.edu.br, arandi@utfpr.edu.br

Resumo. *Este trabalho apresenta resultados referentes à produção de nanopartículas metálicas, através da técnica de ablação a laser. Produzimos nanopartículas em solução, a partir de três materiais diferentes: ouro, prata e cobre. As amostras foram caracterizadas através do uso de diferentes técnicas de espectroscopia e microscopia óptica, que permitem a determinação tanto da forma quanto das dimensões das nanopartículas. Também foram determinadas as energias das excitações de plásmons para cada material, excitações estas que são características das nanopartículas. Nossos resultados demonstram a possibilidade da produção em escala de nanopartículas metálicas, que poderão ser empregadas em aplicações relacionadas ao controle microbiológico e à otimização de bioensaios para diagnósticos em saúde.*

Palavras-chave: Nanopartículas, Ablação a Laser, Síntese de nanopartículas.

1. INTRODUÇÃO

Segundo Prasad [1, 2], os campos da nanofotônica e da biofotônica emergem modernamente como os mais promissores do ponto de vista da ciência básica e de aplicações tecnológicas interdisciplinares. Especificamente, a produção e uso de nanopartículas metálicas tem sido objeto de

intensos estudos. Vide, por exemplo, Eustis e El-Sayed [3] e Amendola e Meneghetti [4]. Na escala nanométrica, as propriedades dos materiais estão fortemente relacionadas à sua forma e tamanho, mais do que quando comparadas ao estado de volume. Por exemplo, a interação da luz com nanopartículas metálicas pode resultar na excitação de plásmons de superfície que originam intensas bandas de absorção e espalhamento em torno da região visível do espectro eletromagnético [3]. Estes plásmons estão associados ao aumento de fatores de campo local, os quais, por sua vez, produzem uma amplificação de diversos processos ópticos lineares e não-lineares nas proximidades das nanopartículas, o que serve de base para aplicações em microscopia e espectroscopia óptica [1, 3].

Na biologia, as nanopartículas podem ser úteis para o desenvolvimento de estruturas a serem incorporadas em sistemas biológicos. Por exemplo, as partículas podem ser recobertas ou funcionalizadas com materiais de interesse a serem introduzidos na célula [2, 3]. Na química, nanopartículas podem ser usadas para reduzir a energia de ativação de determinadas reações, como na catálise, aumentando a taxa de produção das substâncias fabricadas [3]. Na biotecnologia, nanopartículas metálicas vem sendo utilizadas em processos de amplificação da

fluorescência em bioensaios para diagnósticos em saúde [2, 3].

2. PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

A produção de nanopartículas pode ser dividida em dois tipos: aqueles que fazem com que átomos se agreguem para formar a nanoestrutura (bottom up), e aqueles em que há remoção de material para se obter a estrutura desejada (top down) [3]. As técnicas de agregação são mais usadas por serem de fácil reprodução e apresentarem pouca dispersão quanto ao tamanho das partículas obtidas. Normalmente, usam substâncias químicas para fazer com que o crescimento das partículas não ocorra desordenadamente. Porém, estes métodos têm rendimento restrito e podem conter vestígios das substâncias que são usadas na síntese, ademais, carregando o meio-ambiente.

Alternativamente, a ablação a laser é uma maneira de se fabricar nanopartículas diretamente, quase sempre sem a adição de substâncias que possam inviabilizar o processo na prática. A ablação a laser é uma técnica bem estabelecida em diversos campos, como na remoção de tecidos em cirurgias médicas; na ionização de alvos para deposição de filmes em alto vácuo (PLD - pulsed laser deposition) e para espectrometria de massa. Atualmente, é uma técnica que vem se estabelecendo como alternativa eficiente para a produção de nanopartículas para aplicações em ciência e tecnologia [4].

3. A FABRICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS POR ABLAÇÃO

Uma técnica interessante desenvolvida é a ablação por laser em meio líquido - LASiS (Laser Ablation Synthesis in Solution) [4]. A técnica consiste em focalizar a luz de um laser pulsado sobre um material sólido que é submerso em meio líquido. A luz laser é

focalizada na superfície do material e a energia absorvida produz sua vaporização, seguida de uma pluma de plasma de alta temperatura. Esta pluma é confinada nas proximidades da superfície, devido à presença do líquido. Simultaneamente, ocorre vaporização, explosão e fotoionização do material, num processo que ainda não é completamente compreendido mas que resulta na formação das nanopartículas. Diversos trabalhos têm sido publicados, relacionando diferentes lasers, materiais e solventes na produção de nanopartículas com diferentes formas e tamanhos [4]. Os resultados obtidos dependem, fundamentalmente, dos materiais utilizados, do comprimento de onda, da energia e da largura temporal dos pulsos do laser empregado no processo.

4. EXPERIMENTO

Nosso arranjo experimental está ilustrado na “Fig. 1”. Utilizamos o harmônico fundamental (1064 nm) de um laser de Nd:YAG operando em regime Q-switched, com pulsos de aproximadamente 150 ns e taxas de repetição variando de 1Hz a 1KHz. O feixe de luz é guiado até a amostra através de espelhos e focalizado em sua superfície por uma lente de 5 cm de distância focal. A amostra é posta em um recipiente de vidro preenchido com água deionizada. O recipiente repousa sobre uma plataforma móvel, cujo movimento é controlado manual ou eletronicamente. O sistema mecânico se movimenta de forma que os pulsos de luz atinjam lugares diferentes do alvo para a ablação da superfície, evitando, assim, o aprofundamento de crateras em certos locais. Os materiais utilizados, inicialmente, para a produção de nanopartículas são ouro, prata e cobre.

Após testes preliminares, foi escolhida uma taxa de repetição de 300Hz e um tempo total de 10 minutos por amostra para a incidência do laser nos alvos. Durante este processo, é possível perceber a formação da pluma de plasma [4], acompanhada de um

som característico. A cintura do feixe incidente é de aproximadamente 20 μm (vide “Fig. 4”), de modo que a intensidade do laser incidente na amostra é de aproximadamente $5 \times 10^{12} \text{W/m}^2$. Após cerca de 2min já é possível perceber a presença das nanopartículas pela coloração da solução (vide “Fig. 2”).

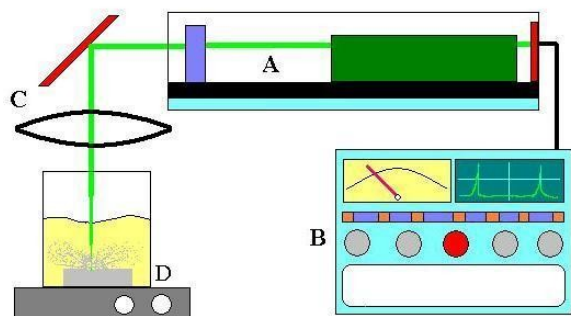


Figura 1. Montagem experimental para ablação a laser. A: laser, B: controle, C: Lente e espelho, D: amostra e sistema de movimentação

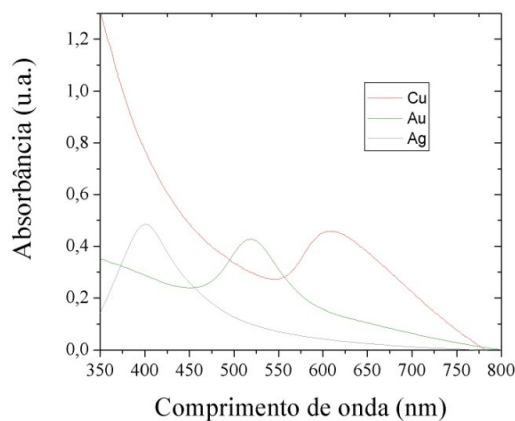


Figura 2. Espectro de absorção linear das amostras de Au, Ag e Cu, indicando os picos de absorção associados aos plásmons.

Realizamos três tipos de análise: microscopia óptica, espectroscopia UV-visível e espalhamento dinâmico de luz (DLS) para a solução contendo as nanopartículas.

A espectroscopia UV-visível mostra bandas de absorção em regiões de comprimentos de onda distintos para cada amostra. Estas bandas estão associadas à excitação dos plásmons [1, 4] e a isto se

deve a coloração específica pela cor complementar da absorção das amostras (vide “Fig. 2”).

A técnica de DLS é utilizada para a determinação de tamanho e dispersão das nanopartículas. Na “Fig. 3” é apresentado um resultado típico para as nanopartículas de ouro, indicando que as mesmas são esféricas e que têm um diâmetro médio de 7nm, o que é compatível com resultados encontrados na literatura [1, 4].

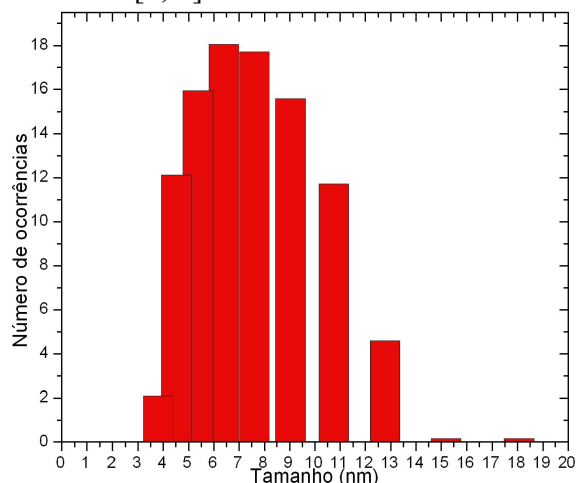


Figura 3. Análise DLS de amostra contendo nanopartículas de ouro.

A microscopia óptica nos fornece informações sobre regiões da superfície do alvo nas quais incide o pulso de laser. Na Fig. 4, nota-se uma região da amostra de prata em que incidiram três tiros do laser. A partir desta imagem, é possível observar algumas características da interação laser-material, bem como estimar a cintura do feixe incidente, que tem perfil espacial gaussiano.

5. CONCLUSÕES

Nossos resultados demonstram a possibilidade da produção em escala de nanopartículas metálicas, através da ablação a laser. Foram obtidas nanopartículas de ouro, prata e cobre em meio aquoso e as amostras foram caracterizadas através do uso de técnicas de espectroscopia e de microscopia óptica. Foram determinadas forma e tamanho das nanopartículas e foram verificadas as excitações dos plásmons para

cada material. Na continuidade dos trabalhos, estas nanopartículas poderão ser empregadas em uma série de aplicações, tais como no controle microbiológico e na otimização de bioensaios para diagnósticos em saúde [2, 3].

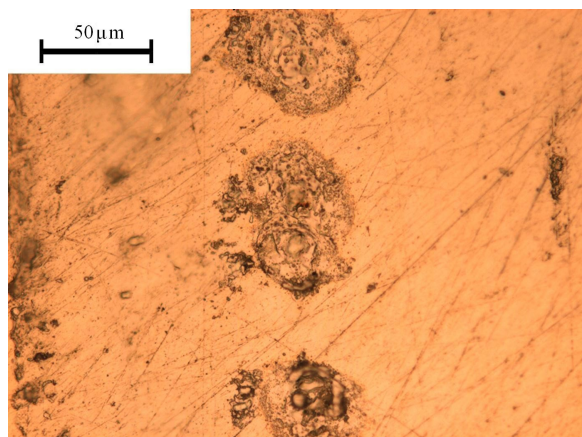


Figura 4. Imagem de microscopia óptica do alvo de prata usado no processo de ablação a laser

6. Agradecimentos

Agradecemos à Capes (V. S. O.) e ao CNPQ (W. C. S.) pelo financiamento das bolsas, e à Dra. Eryza Guimarães de Castro e ao Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin, do Departamento de Química da UFPR pela

colaboração com as medidas de UV-VIS e DLS. Também ao Laboratório de Materiais da UTFPR por fornecer acesso aos microscópios ópticos. Este é um projeto associado ao INCT em Diagnósticos para a Saúde Pública do MCT/CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] P. N. Prasad, *Nanophotonics*, Wiley Interscience, NJ: 2004.
- [2] P. N. Prasad, *Introduction to Biophotonics*, Wiley Interscience, NJ: 2003.
- [3] S. Eustis and M. A. El-Sayed, "Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes," *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 209-207.
- [4] V. Amendola and M. Meneghetti, "Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, 3805-3821.