

SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS METÁLICAS DE PRATA PARA ANÁLISE DE ADSORBATOS MOLECULARES POR ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE COM ALTO DESEMPENHO NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Stefany Amorim¹
Antonio Carlos Sant'Ana²

RESUMO

Neste trabalho investigou-se o desempenho de substratos de vidro silanizados e recobertos com nanoestruturas de prata para uso em espectroscopia de espalhamento Raman intensificado por superfície. Foram realizadas sucessivas deposições de prata sobre as lâminas de vidro, previamente impregnadas com partículas nucleadoras do mesmo metal, por redução do nitrato de prata em solução aquosa, com boroidreto. Os espectros SERS foram obtidos, utilizando-se a molécula de prova cristal violeta e o número de deposições foi otimizado para a obtenção da maior intensificação do sinal SERS. Estas lâminas foram submetidas a recozimento para aumento da cristalinidade e a adicional estabilidade permitiu sua reutilização, após a lavagem com etanol e soluções ácidas, em novos experimentos SERS.

Palavras-chave: Espectroscopia SERS. Nanopartículas de prata. Adsorção. Química de superfície.

INTRODUÇÃO

As espectroscopias estudam as interações da radiação eletromagnética com a matéria, através da determinação da energia dos fótons absorvidos ao provocarem transições envolvendo os níveis de energia dos átomos ou moléculas. Os espectros no infravermelho podem ser obtidos através da absorção

1 Bolsista do Programa PROBIC/FAPEMIG/UFJF.

2 Professor orientador do Instituto de Ciências Exatas – UFJF, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFJF, R. José Lourenço Kelmer, s/n, Campus Universitário, Juiz de Fora, MG, CEP: 36036-900, Fone: 32-2102-3310, e-mail: antonio.sant@ufjf.edu.br

de fótons que produzem transições vibracionais em moléculas. Uma outra maneira de se observar os espectros vibracionais, é por meio do espalhamento Raman, cujo efeito envolve o espalhamento inelástico da radiação eletromagnética monocromática que interage com as moléculas. Neste fenômeno, a radiação monocromática excitante, geralmente no visível ou no infravermelho próximo, interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada e a diferença de energia entre estes dois fótons é transferida à molécula como energia vibracional. A diferença entre a radiação espalhada e a radiação excitante determina a energia da transição vibracional, relacionada a determinado modo de vibração da molécula.

O espalhamento Raman está relacionado com o surgimento de um momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação excitante. Contudo, a intensidade do sinal no efeito Raman é muito pequeno, quando comparado com o obtido em um espectro de absorção no infravermelho. Assim qualquer fenômeno que intensifique o espectro Raman se torna muito importante. Neste sentido destaca-se a espectroscopia por espalhamento Raman intensificado por superfície (*Surface-enhanced Raman scattering- SERS*), que é uma técnica de intensificação do sinal Raman pela presença de campos elétricos gigantes que surgem na superfície de nanoestruturas metálicas na presença de luz (campo elétrico externo). As alterações na polarizabilidade envolvem o sistema molécula/superfície como um todo. Há dois modelos fundamentais para explicar este efeito. O primeiro, o eletromagnético, considera a intensificação do campo elétrico próximo à superfície do metal, devido à ressonância do campo eletromagnético da radiação excitante com as transições do plasmon de superfície metálico, isto é, as transições eletrônicas envolvendo os elétrons de valência do metal. Assim, a intensificação do campo eletromagnético local causa aumento da intensidade Raman. No segundo modelo para a intensificação SERS, o molecular, consideram-se as modificações na polarizabilidade molecular geradas pela interação da molécula adsorvida com a superfície. Essa interação está relacionada com a formação de complexos de superfície. O contato com a superfície é essencial nesse modelo. A alta sensibilidade observada leva a fatores de intensificação da ordem de até 10^{10} vezes (LE-RU E.; ETCHEGOIN P., 2009).

O efeito SERS é registrado com maior intensidade em metais como prata, ouro ou cobre, apesar de já ter sido observado em metais como níquel ou cobalto (ANDRADE G.F.S.; TEMPERINI, M.L.A., 2009). A natureza do metal bem como a distribuição de tamanhos e formas das nanoestruturas define a região de comprimento de onda da radiação excitante onde o efeito SERS é mais intenso, devido ao fato de que cada nanopartícula metálica possui a absorção do plasmon de superfície localizado com uma frequência específica. Ainda há a dependência do sinal SERS com o adsorbato usado. Moléculas aromáticas, que possuem átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, por exemplo, são promissoras na observação desse efeito, que pode ser atribuído a uma afinidade química existente entre esses elementos e a superfície (SALA O., 1996).

A construção de substratos SERS-ativos, com controle adequado sobre dimensões e formas das nanoestruturas metálicas permite um melhor controle e desempenho nos experimentos SERS. O uso de nanoestruturas fixas sobre um substrato previne a modificação das mesmas quando da adsorção molecular (COSTA J.C.S., *et al.*, 2010).

METODOLOGIA

Os reagentes utilizados foram acetato de etila VETEC 99,5%, ácido sulfúrico FMAIA 99,5% e peróxido de hidrogênio para lavagem dos substratos. Para a silanização foi usado mercaptotrimetoxisilano (MPTMS) ALDRICH 95%, ácido clorídrico (HCl) VETEC 37%, ácido fosfórico e álcool etílico SYMTH 99,5%. Para a síntese das partículas nucleadoras e do filme metálico foi utilizado nitrato de

prata (AgNO_3) ALDRICH 99%, citrato de sódio ALDRICH 99%, borohidreto de sódio (NaBH_4) ALDRICH 96%. Para a deposição foi utilizado cristal violeta SIGMA-ALDRICH 90%. A água utilizada foi água deionizada, padrão Milli-Q (resistividade de 18,2 $\text{M}\Omega\text{cm}$).

As lâminas de vidro utilizadas como substrato foram limpas com acetato de etila durante 15 minutos, posteriormente deixadas por mais 15 minutos em álcool etílico, e 20 minutos em solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio. Em seguida, as lâminas de vidro foram imersas em solução de MPTMS de concentração final 0,1 mol/L preparada com álcool etílico 99% e HCl 0,1 mol/L por 2 horas a temperatura ambiente. Por fim, foram lavadas com água deionizada a exaustão e deixadas por 1 hora em uma estufa a vácuo a 100°C (ROY S., *et al.*, 2010).

Para a obtenção do filme metálico após a etapa da silanização descrita anteriormente, foi sintetizado um colóide de prata com nanopartículas muito pequenas que depois de fixas sobre o vidro serviram de nucleadoras para a redução de mais metal. Para isso foram preparadas soluções aquosas de AgNO_3 0,001 mol/L, citrato de sódio 0,1 mol/L e NaBH_4 1,0 mol/L. Todas as soluções foram preparadas usando água deionizada. Adicionou-se 50 ml da solução de AgNO_3 em um erlenmeyer, adiciona-se 1,0ml Citrato de Sódio e o 0,5ml de NaBH_4 , gota a gota. A solução foi preparada a temperatura ambiente, sob agitação constante. As lâminas de vidro foram deixadas por 24 horas imersas nessa solução.

Para as sucessivas deposições do metal, foi utilizada metodologia modificada de COSTA J.C.S. *et al.*, 2010 e MULVANEY, S.P. *et al.*, 2003. Para isso foram preparadas soluções aquosas de AgNO_3 $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L e NaBH_4 $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L, ambas com água deionizada. Adicionou-se então às lâminas de vidro 20 ml da solução de AgNO_3 , e depois foram adicionados lentamente 5ml da solução de NaBH_4 , gota a gota. O tempo total de deposição foi de 30 minutos. O número de vezes que este procedimento de deposição foi repetido com uma mesma lâmina foi 3 em 3, até um máximo de 21 repetições. Uma segunda série dos substratos metálicos preparados foi submetida a um processo de recozimento, por aquecimento a 100°C, por 30 minutos, a vácuo, para que ocorresse o aumento da cristalinidade das estruturas de prata formadas, antes da deposição do adsorbato. Todas as lâminas de vidro foram armazenadas envolvidas em papel laminado, e deixadas em dessecador.

Nos experimentos de adsorção do cristal violeta para a realização dos experimentos SERS, as lâminas de vidro com 12, 15, 18 e 21 deposições do metal foram expostas à solução aquosa do adsorbato na concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, por 30 minutos.

Para avaliação da possibilidade de reutilização do substrato já usado, foram realizadas lavagem das lâminas, para dessorção do cristal violeta, com álcool etílico, e soluções aquosas de HCl e H_3PO_4 , ambas na concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L, seguida de nova exposição ao adsorbato, utilizando-se o mesmo método já descrito.

Para o estudo de espectroscopia eletrônica desses filmes metálicos foi utilizado o espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-PC 1800, com lâmpada de tungstênio (infravermelho próximo e visível) e de deutério (ultravioleta) Nos estudos de espectroscopia vibracional foi utilizado o espectrômetro FT-Raman Bruker, com radiação excitante em 1064nm, modelo RFS-100, equipado com detector de germânio e resfriado com nitrogênio líquido. Para imageamento do substrato, foi utilizado microscópio eletrônico de varredura, Field Emission Gun, da FEI, mod.: Magellan, pertencente à Divisão de Metrologia de Materiais do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO).

Os espectros eletrônicos (extinção) foram obtidos no modo transmitância, na região do visível e infravermelho próximo, utilizando suporte específico para as lâminas de vidro, tendo como referência o ar. Os espectros SERS do cristal violeta foram tomados com potência de 500 mW, acumulados em 200 varreduras.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras com sucessivas deposições de prata sobre a superfície de vidro foram analisadas através da espectroscopia eletrônica a cada três deposições de prata realizadas. Os espectros de extinção para lâminas de vidro submetidas a diferentes números de deposições do metal são apresentados na Fig. 1.

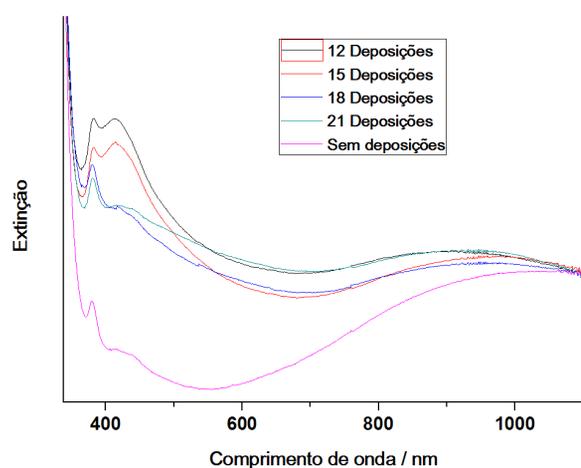


Fig. 1 - Espectros de extinção das lâminas de vidro com diferentes números de deposições de prata.

Pode-se notar uma diminuição da intensidade da banda em *ca.* 410 nm com o aumento do número de deposições, bem como um aumento do sinal de extinção na região do vermelho, que pode ser associado ao aumento do tamanho das partículas de prata existentes sobre o vidro. Esse deslocamento pode ter levado ao aumento da ressonância entre a transição do plasmon de superfície localizado com a radiação excitante nos espectros SERS, permitindo o surgimento deste efeito de intensificação Raman.

Os espectros SERS do cristal violeta foram obtidos nas diferentes amostras de substrato de prata e os resultados são apresentados na Fig. 2. Os espectros foram também obtidos com os substratos metálicos submetidos ao recozimento e o sinal SERS ficou menos intenso (não mostrado). A partir destes foram integradas as bandas mais intensas em 725 cm^{-1} e 1585 cm^{-1} , e estes valores são mostrados na Tab. I.

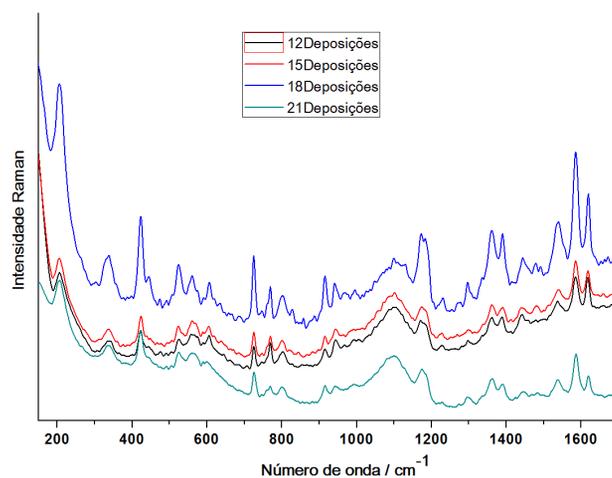


Fig. 2 - Espectros SERS do cristal violeta obtidos sobre os diferentes substratos de prata, que não sofreram recozimento.

De acordo com a Tab. I o maior sinal nos espectros SERS do cristal violeta foi obtido com um número total de 18 deposições de prata sobre a lâmina de vidro, tanto para a série dos substratos recozidos como os não recozidos. Nessa condição as transições do plasmon de superfície localizado das nanopartículas de prata apresentaram máxima ressonância com a radiação excitante utilizada. Com um total de 21 deposições de metal, ocorreu diminuição do sinal, provando que o sistema saiu da condição ótima de ressonância.

Tab. I - Área integrada das bandas dos espectros SERS do cristal violeta obtidos sobre substratos de prata com diferentes números de deposições, submetidos ou não ao processo de recozimento.

Número de deposições	Área da banda 725 cm ⁻¹ (sem recozimento)	Área da banda 1585 cm ⁻¹ (sem recozimento)	Área da banda 725 cm ⁻¹ (com recozimento)	Área da banda 1585 cm ⁻¹ (com recozimento)
12	0,058	0,155	0,030	0,100
15	0,070	0,158	0,025	0,101
18	0,177	0,483	0,091	0,214
21	0,028	0,170	0,028	0,069

Algumas amostras foram escolhidas para imageamento por microscopia eletrônica de varredura e estão apresentadas na Fig. 3. Pela análise destas imagens pode-se inferir que o maior sinal SERS nas amostras não recozidas deveu-se à maior rugosidade superficial (menor cristalinidade) das nanoestruturas metálicas formadas.

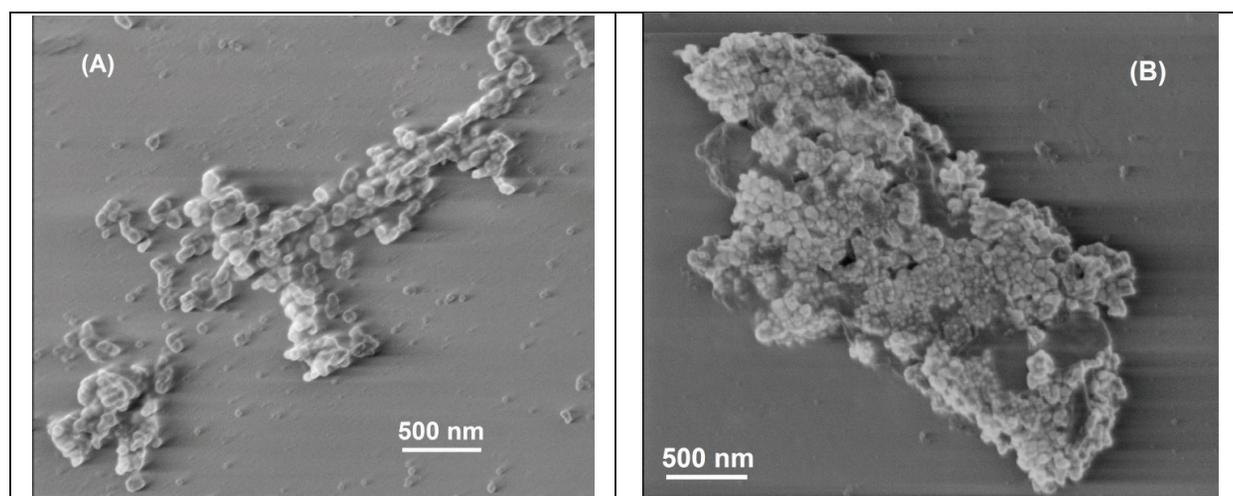


Fig. 3 - A) Lâmina de vidro com 18 deposições de prata, que sofreu recozimento;
B) lâmina de vidro com 18 deposições de prata, não recozida.

Para fins de avaliação da possibilidade de reutilização destes substratos em experimentos SERS, as lâminas de vidro anteriormente preparadas, com 12 e 15 deposições de prata, com e sem recozimento foram primeiramente expostas à solução de cristal violeta, e depois submetidas à lavagem com álcool etílico, HCl e H₃PO₄. O sinal SERS foi monitorado e observou-se a completa desorção do cristal violeta. Posteriormente, as lâminas foram expostas a uma nova solução de cristal violeta, e novamente, o sinal SERS foi obtido. Alguns destes espectros são apresentados na Fig. 4.

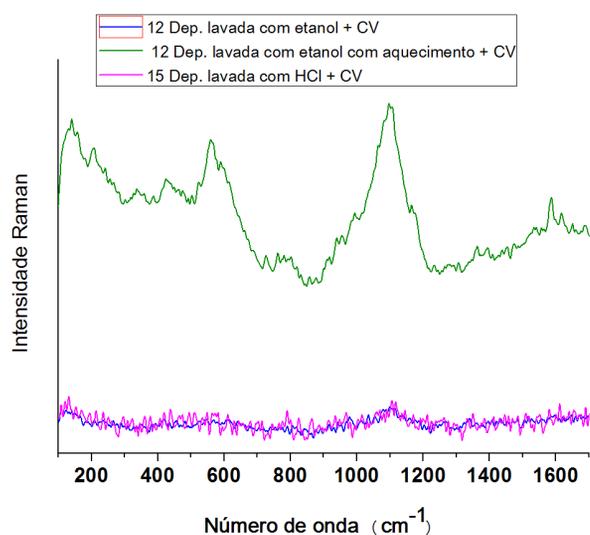


Fig. 4 - Espectros SERS do cristal violeta obtidos sobre os substratos de prata que foram reutilizados após lavagens ácidas e com etanol e segunda exposição ao adsorbato.

Analisando os espectros SERS apresentados na Fig. 4, pôde-se perceber que somente o substrato submetido ao recozimento a 100°C rerepresentou o sinal SERS do cristal violeta, embora mais fraco do que o obtido anteriormente (não mostrado). Esse resultado pode ser explicado pelo fato do recozimento aumentar a cristalinidade do sistema, tornando-o mais estável, e conferindo-lhe assim maior estabilidade do sinal SERS, mesmo após ser submetidos a um tratamento de limpeza.

CONCLUSÕES

Foram obtidos substratos de prata nanoestruturados, possíveis de serem utilizados em experimentos SERS, utilizando-se como molécula prova o cristal violeta, em um espectrômetro FT-Raman, com radiação excitante em 1064nm , obtendo-se espectros com boa razão sinal/ruído.

As nanoestruturas metálicas produzidas, por estarem fixas, não sofreram modificações nos tamanhos com a adsorção do cristal violeta. A modificação feita, levando as lâminas de vidro ao recozimento, diminuiu o sinal SERS obtido, porém aumentou a estabilidade do substrato. Com isso, foi possível realizar lavagens com etanol e soluções ácidas, e reutilizar os substratos em novos experimentos SERS.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram a presença de partículas de dimensões compatíveis com o esperado para que ocorresse ressonância entre o plasmon de superfície localizado das nanoestruturas prata e a radiação excitante utilizada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UFJE, à FAPEMIG pelo auxílio com bolsa de iniciação, ao CNPq pelos recursos e ao INMETRO pelas imagens de microscopia eletrônica, que tornaram possível o desenvolvimento desse projeto.

SYNTHESIS OF SILVER NANOSTRUCTURED SUBSTRATES FOR ANALYSIS OF MOLECULAR ADSORBATES BY SURFACE-ENHANCED RAMAN SCATTERING SPECTROSCOPY WITH HIGH PERFORMANCE IN NEAR INFRARED

ABSTRACT

In this work was investigated the performance of silver nanostructures layered on silanized glass slides for use in surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. Successive silver depositions were made on glass slides, previously recovered with seed nanoparticles of the same metal, by reduction of silver nitrate in aqueous solution with sodium borohydride. SERS spectra were collected using the crystal violet as probe molecule and the number of depositions were then optimized to obtain the greatest enhancement of SERS signal. These slides were annealed for increasing the crystallinity, and the additional stability provides the reuse of such substrate for new SERS experiments, after washing with ethanol and acid solutions.

Keywords: SERS spectroscopy. Silver nanoparticles. Adsorption. Surface chemistry.

REFERÊNCIAS

- ¹ LE-RU E.; ETCHEGOIN P. **Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy**, Elsevier, Oxford, p. 9-10, 2009.
- ² ANDRADE, G. F. S.; TEMPERINI, M. L. A., Identification of species formed after pyridine adsorption on iron, cobalt, nickel and silver electrodes by SERS and theoretical calculations. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, p. 1989-1995, 2009.
- ³ SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Ed. UNESP, 1996.
- ⁴ COSTA J.C.S.; CORDEIRO D.S.; SANT'ANA A.C.; ROSSI L.M.; SANTOS P.S.; CORIO P.; **Vibrational. Spectroscopy**.v. 54, p. 136-133, 2010.
- ⁵ ROY S., DIXIT C. K., WOOLLEY R., MACCRAITH B. D., O'KENNEDY R., MCDONAGH C.. Novel Multiparametric Approach to Elucidate the Surface Amine-Silanization Reaction Profile on Fluorescent Silica Nanoparticles. **Langmuir**, v .26, p .18125-18134, 2010.
- ⁶ MULVANEY, S. P.; HE, L.; NATAN, M. J.; KEATING, C. D.. Three-layer substrates for surface-enhanced Raman scattering: preparation and preliminary evaluation. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 34, p.163-171, 2003.