

Utilização de filmes de ouro como sensores em análises quantitativas utilizando espectroscopia Raman intensificada pela superfície (SERS).

Jean C. S. Costa (PG)*, Denise S. Cordeiro (PG), Antonio C. Sant'Ana (PQ), Liane M. Rossi (PQ), Paulo S. Santos (PQ), Paola Corio (PQ).
jean-cla@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo. Av. Prof. Lineu Prestes, 748. São Paulo, SP.

Palavras Chave: SERS, Raman, filmes nanoestruturados e organoclorado.

Introdução

As aplicações analíticas da espectroscopia Raman são hoje relativamente bem estabelecidas, sendo que seu desenvolvimento depende, em grande parte, da construção de substratos adequados para classes específicas de compostos¹.

Nesse sentido, tem-se em vista a preparação de substratos SERS-ativos especificamente voltados para análises quantitativas de determinadas classes de compostos, buscando-se obter espectros reprodutíveis, estáveis e com frequências bem definidas.

Neste trabalho, reportamos a preparação de filmes de ouro nanoestruturados e sua utilização como substrato SERS no estudo quantitativo de dois compostos: o cristal violeta (CV), utilizado para verificar a atividade SERS dos substratos em função da concentração, e o 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), um herbicida da família dos organoclorados de elevada relevância ambiental.

Resultados e Discussão

O substrato SERS utilizado foi preparado de acordo com o procedimento ilustrado na Figura 1².

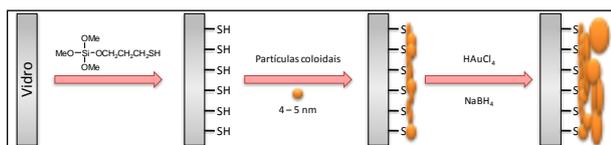


Figura 1. Esquema representativo das etapas envolvidas na preparação do substrato baseado em nanopartículas imobilizadas.

O substrato foi exposto a soluções aquosas de CV na faixa de concentrações entre $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-11}$ mol.L⁻¹. Para cada ponto representado, obtivemos espectros de cinco regiões distintas (do substrato), a fim de obter uma média representativa das intensidades das bandas.

A Figura 2 mostra a variação da intensidade do modo em 1170 cm⁻¹ do CV em função do logaritmo da concentração dessa espécie em solução.

Observa-se boa resposta linear ($R = 0,99$) na faixa de concentrações entre $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹, sendo o limite de detecção observado, nestas condições, da ordem de 10^{-10} mol.L⁻¹.

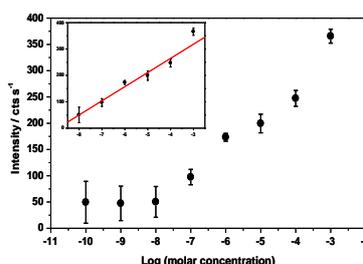


Figura 2. Variação da intensidade relativa SERS, do modo em 1170 cm⁻¹ do cristal violeta, em relação ao log da concentração do cristal violeta em solução. $\lambda_{exc.} = 632.8$ nm.

Em concentrações do CV inferiores à 10^{-7} mol.L⁻¹, observa-se pouca variação da intensidade em função da concentração, isso se deve ao baixo número de moléculas na região analisada, característico do regime de *single molecule*³.

Outra substância estudada foi o 2,4-D. A figura 3 seguir temos a variação da intensidade relativa SERS, do modo em 1242 cm⁻¹ em relação ao logaritmo da concentração (Fig. 3a) e, os respectivos espectros SERS (Fig. 3b).

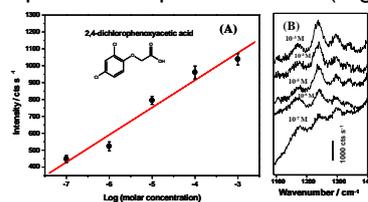


Figura 3 Variação da intensidade relativa SERS, do modo em 1242 cm⁻¹ do 2,4-D em função da concentração.

Podemos verificar que, nestas condições, o limite mínimo detectado foi da ordem de $1,0 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹. Observamos também boa resposta linear na faixa de concentração estudada.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos, podemos observar que o sistema estudado apresentou resultados bastante interessantes na identificação e quantificação das substâncias de interesse.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio da Fapesp e CNPq.

¹ Aroca, R., Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy, Wiley, Chichester, 2006.

² Mulvaney, S. P.; He L.; Natan M. J. e Keating C.D., *J. Raman Spectrosc.* 2003,34, 163.

³ Kneipp K.; Kneipp H.; Itzan I.; Dasari R. R.e Feld M. S., *Chem. Rev.* 1999, 99 2957.