

# Entendendo o Efeito da Geometria de Adsorção sobre a Seletividade do Substrato nos Espectros SERS da Simazina e Atrazina

Jean C. S. Costa (PG)\*, Rômulo A. Ando (PQ), Pedro H. C. Camargo (PQ), Paola Corio (PQ)

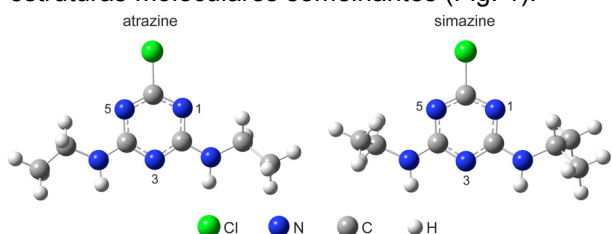
\*Email: jean-cla@iq.usp.br

Departamento de Química Fundamental – Instituto de Química – Universidade de São Paulo

Palavras Chave: SERS, nanofios, nanocubos, atrazina e simazina.

## Introdução

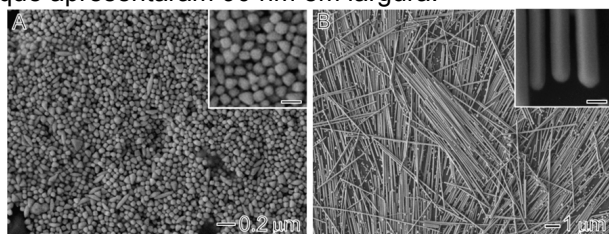
A elucidação da interação entre moléculas de interesse e superfícies nanoestruturadas de ouro (Au) e prata (Ag) é crucial para a aplicação prática do fenômeno SERS.<sup>1</sup> Neste sentido, este trabalho apresenta um estudo sistemático da utilização de nanoestruturas de Au e Ag como substratos para a detecção ultrasensível dos herbicidas simazina e atrazina, que são compostos que apresentam estruturas moleculares semelhantes (Fig. 1).



**Figura 1.** Estrutura molecular para atrazina (esq.) e simazina (dir.).

## Resultados e Discussão

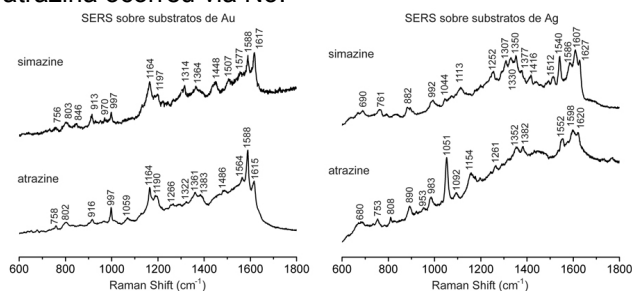
Iniciamos nossos estudos com a síntese de nanoestruturas de Au e Ag com morfologia e tamanhos definidos. As nanoestruturas de Au foram obtidas pela redução de HAuCl<sub>4</sub> mediada por CTAB<sup>2</sup> e estão mostradas na Fig. 1A, consistindo em uma mistura de nanocubos ~51 nm em largura de aresta e nanobastões de 50 e 175 nm de largura e comprimento, respectivamente. A Fig. 1B, por sua vez, mostra os nanofios de Ag obtidos pela redução de AgNO<sub>3</sub> em etileno glicol na presença de PVP, que apresentaram 90 nm em largura.



**Figura 2.** Imagens MEV para (a) nanoestruturas de Au e (b) nanofios de Ag.

Estas nanoestruturas foram então empregadas como substratos SERS para detecção de simazina e atrazina. Os espectros obtidos estão mostrados na Fig. 3. Para cada molécula, o espectro foi registrado a 632.8 nm e a partir de uma suspensão

aquosa contendo as nanoestruturas e os herbicidas em concentração  $\sim 10^{-7}$  M. Pode ser observado que os espectros para atrazina e simazina foram muito semelhantes com a utilização de Au como substrato, o que indica uma similaridade na interação dessas moléculas com respeito a superfície de Au. Cálculos DFT foram realizados para a atribuição das bandas e entendimento da geometria de adsorção, cujos resultados indicam que a interação com Au ocorreu via N3 em ambos os casos (ver Fig. 1).<sup>4</sup> Por outro lado, os espectros para simazina e atrazina foram significativamente diferentes quando os nanofios de Ag foram empregados como substratos. Neste caso, a intensificação do sinal em 1051 cm<sup>-1</sup> para atrazina e cálculos DFT sugerem que, enquanto a adsorção de simazina sobre Ag ocorreu via N3, a adsorção da atrazina ocorreu via N5.<sup>4</sup>



**Figura 3.** Espectros SERS para simazina (traço superior) e atrazina (traço inferior) empregando-se Au (esq.) ou Ag (dir.) como substratos.

## Conclusões

Enquanto os nanofios de Ag apresentaram boa seletividade como substratos SERS para a detecção de simazina e atrazina, as nanoestruturas de Au não permitiram sua diferenciação. Isso ocorreu devido as geometrias de adsorção dessas moléculas serem semelhantes sobre Au e distintas sobre Ag.

## Agradecimentos

FAPESP, CNPq, SBQ, IQ-USP

<sup>1</sup> Pieczonka, N. P. W.; Aroca, R. F. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 946-954

<sup>2</sup> Sau, T. K.; Murphy, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8648-8649

<sup>3</sup> Camargo, P. H. C.; Cobley, C.; Rycenga, M.; Xia, Y. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 434020

<sup>4</sup> Costa, J. C. S.; Ando, R. A.; Camargo, P. H. C.; Corio, P. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *no prelo*.