

Síntese e Aplicação de Nanopartículas de Ouro em Sensoriamento Químico via SERS

Vanessa Nanami Furukawa Ohara

Kalil Cristhian Figueiredo Toledo

Instituto de Química da Universidade de São Paulo

vanessa.ohara@usp.br

Objetivos

Este projeto tem como objetivo explorar a síntese e caracterização de nanopartículas de ouro com morfologia controlada, em especial, partículas com pontas¹, e a aplicação dessas em espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS) utilizando moléculas-alvo. Além disso, procurou-se comparar os espectros experimentais com valores teóricos e interpretar alterações ou fenômenos nos sinais causados pela interação entre molécula e partícula.

Métodos e Procedimentos

A síntese das nanopartículas foi mediada por seeds, obtidas pelo método Turkevich, crescidas com morfologia com pontas devido a adição de Ag^+ seguindo o procedimento de Indrasekara et. al². Foram realizados testes para a estabilização das partículas e determinação de uma síntese viável com estabilizantes, variando tempo de reação e etapa de adição.

As partículas foram caracterizadas em suspensão via espectroscopia UV-Vis, Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS), titulação com potencial Zeta, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (TEM).

As amostras para realização de espectroscopia Raman foram preparadas em suspensão, em filme seco, e aderidas à substratos funcionalizados a fim de comparação. Para a medição da intensificação de sinal foram aderidas moléculas de triamercaptotriazina (TMT), por meio de solução 10^{-4} M.

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um laser de comprimento de onda de 633 nm junto de um microscópio confocal. Os sinais foram coletados ao longo de 5 minutos como uma sequência de espectros integrados por 1 segundo, com potência de 1mW.

Resultados

Após testes iterativos de estabilização e reprodução da síntese citada, procedimentos para síntese de duas partículas com morfologias distintas foram definidos, baseados na diferença de estabilizante adicionado: antes da adição de AgNO_3 e ácido ascórbico, foi adicionado solução 1% de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), sendo utilizados 0,1 mL para a síntese da partícula denominada A e 1 mL para a denominada MA (Figura 1).



Figura 1: Partícula A, a esquerda, e evolução da cor da suspensão da partícula MA, a direita.

Os dados retirados por DLS mostraram baixa polidispersividade das amostras e os espectros UV-Vis mostraram picos das bandas plasmônicas em 583 e 603 nm para as partículas A e MA, respectivamente. Imagens obtidas por TEM e MEV de ambas as partículas ilustram o efeito do estabilizante CTAB nas suas morfologias (Figura 2). No caso da partícula A, o surfactante não causou alteração morfológica, mantendo as pontas da síntese base, em contraste com a morfologia da partícula MA.

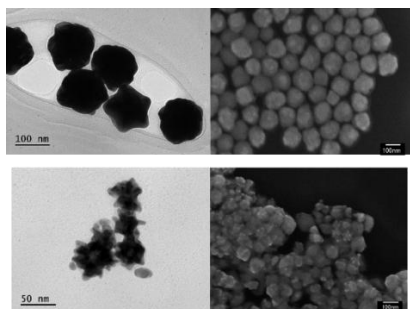


Figura 2: Imagens de TEM (a esquerda) e MEV (a direita) das partículas MA (acima) e A (abaixo).

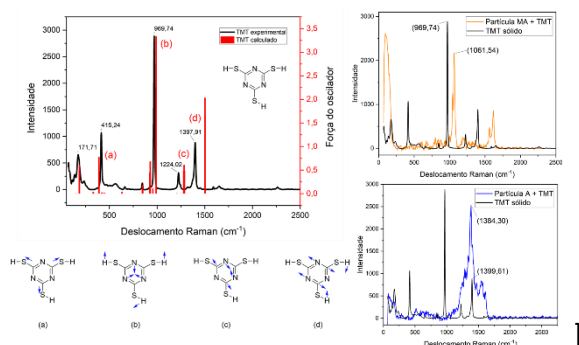


Figura 3: Espectro simulado e experimental de TMT (a esquerda) e espectros do filme seco com TMT.

O espectro Raman da molécula-alvo foi simulado e comparado com um espectro experimental, e os picos dos modos vibracionais em destaque foram utilizados para racionalizar diferenças nos espectros com as partículas. O

espectro retirado do filme seco de partícula MA com TMT mostrou grande intensificação do sinal, deslocamento dos picos e splitting, consequências da ligação da molécula à partícula. No espectro para a partícula A foi notado a degradação da molécula, levando a diversos picos formando uma banda larga, intensificada (Figura 3).

Conclusões

Foi possível estabelecer a síntese reprodutível de partículas de ouro estáveis e monodispersas, com morfologia que possibilitou a observação de SERS, em condições amenas e tempo curto de reação.

O meio no qual as partículas estavam não se mostrou relevante quanto à qualidade dos sinais Raman e intensificação. Foi possível observar grande intensificação do sinal da molécula TMT, porém devido a alta temperatura nos hotspots da partícula, houve grande alteração dos espectros com o tempo e foi possível observar a degradação da molécula.

Os autores declaram não haver conflito de interesses.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro, à FAPESP e à CAPES pelo suporte dos equipamentos utilizados nesta pesquisa. Também agradeço ao LQSN e seus integrantes pelo suporte técnico e científico disponibilizado ao longo deste trabalho.

Referências

1. I. B. Becerril-Castro *et al.*, "Gold Nanostars: Synthesis, Optical and SERS Analytical Properties," *Analysis & Sensing*, vol. 2, no. 3, May 2022, doi: [10.1002/anse.202200005](https://doi.org/10.1002/anse.202200005).
2. A. S. D. S. Indrasekara, S. *et al.*, "Gold nanostar substrates for SERS-based chemical sensing in the femtomolar regime," *Nanoscale*, vol. 6, no. 15, pp. 8891–8899, 2014, doi: [10.1039/C4NR02513J](https://doi.org/10.1039/C4NR02513J)