

ESPECTROSCOPIA RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE COMO UMA NOVA METODOLOGIA EM QUÍMICA ANALÍTICA

Data de aceite: 02/06/2024

Matheus Filipe Leitão de Oliveira

Instituto Federal de Educação
Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA
São Luís – Maranhão
<http://lattes.cnpq.br/9359108516367467>

Jeiza Freitas Pinheiro

Instituto Federal de Educação
Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA
São Luís – Maranhão
<http://lattes.cnpq.br/2777510899319453>

Luciana Cutrim Dias

Instituto Federal de Educação
Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA
São Luís – Maranhão
<http://lattes.cnpq.br/5677108805593305>

Edson Tobias de Jesus

Instituto Federal de Educação
Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA
São Luís – Maranhão
<http://lattes.cnpq.br/1712930825246145>

Eliane Rodrigues de Sousa

Instituto Federal de Educação
Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA
São Luís – MA
<http://lattes.cnpq.br/0356225771584504>

Gilmar Silvério da Silva

Instituto Federal de Educação
Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA
São Luís – Maranhão
<http://lattes.cnpq.br/6983165980341102>

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é uma preocupação internacional que tem crescido a cada ano. O desenvolvimento industrial trouxe grandes avanços para a sociedade. No entanto, a contaminação ambiental por diferentes agentes químicos se tornou uma grande consequência, pois algumas dessas substâncias quando liberadas no meio ambiente pode causar problemas para a vida humana e animal (NAIDU et al. 2021). Neste sentido, o monitoramento e controle da presença desses agentes é uma medida necessária para uma melhor qualidade de vida.

A Química Analítica ganhou um papel fundamental no cenário de monitoramento desses agentes químicos. Ao longo dos anos diversos métodos foram desenvolvidos para facilitar e melhorar o monitoramento de contaminantes ambientais (PASHAEI et al. 2022). Algumas técnicas instrumentais são bem conhecidas quando o tema é meio ambiente, como a cromatografia gasosa

acoplada a espectrometria de massa (GC-MS, do inglês *Gas Chromatography/Mass Spectrometry*), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*). No entanto, essas técnicas geralmente demandam tempo de extrações e etapas de preparo de amostras, equipamentos sofisticados e de alto valor financeiro (WANG, Su Yan et al. 2021). Vale ressaltar ainda que com a consolidação dos princípios da Química Analítica Verde, tem crescido a busca pelo desenvolvimento de novos métodos que sejam ambientalmente amigáveis. Neste sentido a espectroscopia Raman por intensificação de superfície (SERS), tem se destacado quanto a sua aplicação em análises químicas (LÓPEZ-LORENTE, 2021).

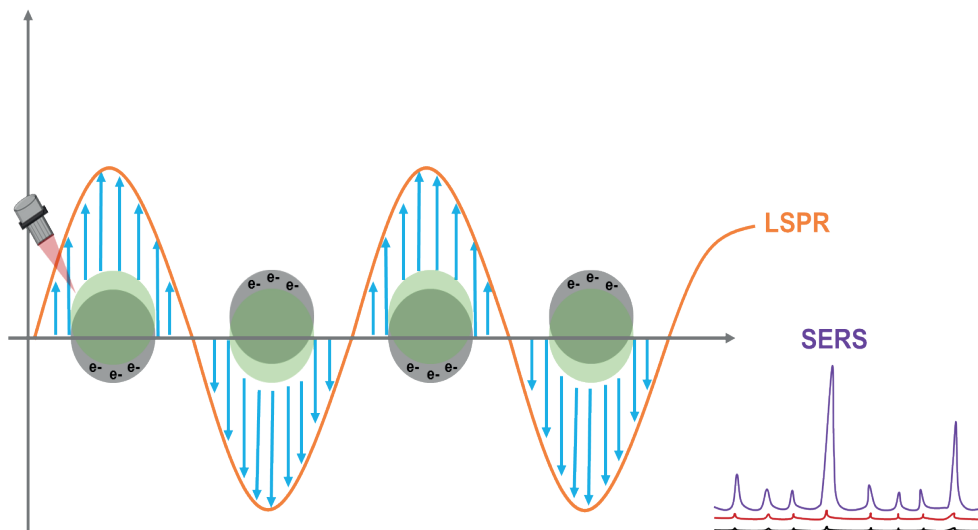
A espectroscopia Raman aprimorada por superfície é uma técnica de detecção eficaz, que teve um grande crescimento com o desenvolvimento das ciências de materiais e nanotecnologia (JIANG et al. 2018). É uma técnica que permite a detecção estrutural altamente sensível de analitos em baixas concentrações por meio da amplificação de campos eletromagnéticos gerados pela excitação de plasmons de superfície localizada (SHARMA et al. 2012). O presente artigo tem como objetivo descrever os fundamentos e aplicações da SERS em determinações analíticas.

2. FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE (SERS).

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada no movimento vibracional das moléculas. É considerada uma técnica rápida, eficaz, de baixo custo e ambientalmente amigável. Entretanto, apresenta como limitação uma baixa sensibilidade na determinação de elementos traços, que pode ser superado pela aplicação de materiais com efeito de ressonância plasmônica de superfície (LSPR, do inglês *Localized surface plasmon resonance*) (JONES et al. 2019; WANG, Su Yan et al. 2021).

A espectroscopia Raman intensificada por superfície é uma técnica que reúne as qualidades da espectroscopia Raman, porém neste caso é possível obter uma amplificação do sinal analítico por meio do efeito de LSPR (JONES et al. 2019; PHILIP; KUMAR, 2022). Este efeito envolve a oscilação coletiva dos elétrons livres em uma nanopartícula metálica por meio da influência da radiação eletromagnética (KRAVETS et al. 2018; PETRYAYEVA; KRULL, 2011; PHILIP; KUMAR, 2022) conforme mostra a Figura 1.

Figura 1: Efeito de ressonância plasmônica de superfície localizada.



Fonte: Adaptado de Hammond et al. (2014)

Esse movimento de oscilação dos elétrons de condução na nanopartícula desloca os elétrons em relação ao núcleo, dando origem a uma força restauradora (atração coulômbica), que permite a formação de um campo ressonante dentro da nanopartícula, que leva ao campo dipolar externo à NP, sendo este o responsável pelo efeito de aprimoramento ou intensificação do espalhamento Raman (PETRYAYEVA; KRULL, 2011). O campo elétrico na superfície das nanopartículas é fortemente aprimorado, fazendo com que moléculas na vizinhança apresentem absorção intensificada, possibilitando sua aplicação em diversos campos (LUTHER et al. 2011). No entanto, a frequência do efeito de ressonância depende do tamanho, forma, composição e ambiente óptico da nanopartícula (KRAVETS et al. 2018). Por isso, diferentes nanomateriais tem sido estudado para a sua devida aplicação no efeito de aprimoramento da SERS.

3. NANOMATERIAIS PLASMÔNICOS

O estudo do efeito SERS teve seu início em 1970, onde observou-se o aumento de intensidade do espectro Raman por moléculas adsorvidas na superfície de nanomateriais (KRAJCZEWSKI; AMBROZIAK; KUDELSKI, 2021). A partir de então esses nanomateriais tem sido alvo de diversos estudo do aprimoramento SERS. Houve grande progresso na produção de nanomateriais plasmônicos com alto desempenho, excelente uniformidade, reprodutibilidade e estabilidade (WANG, Jing et al. 2019).

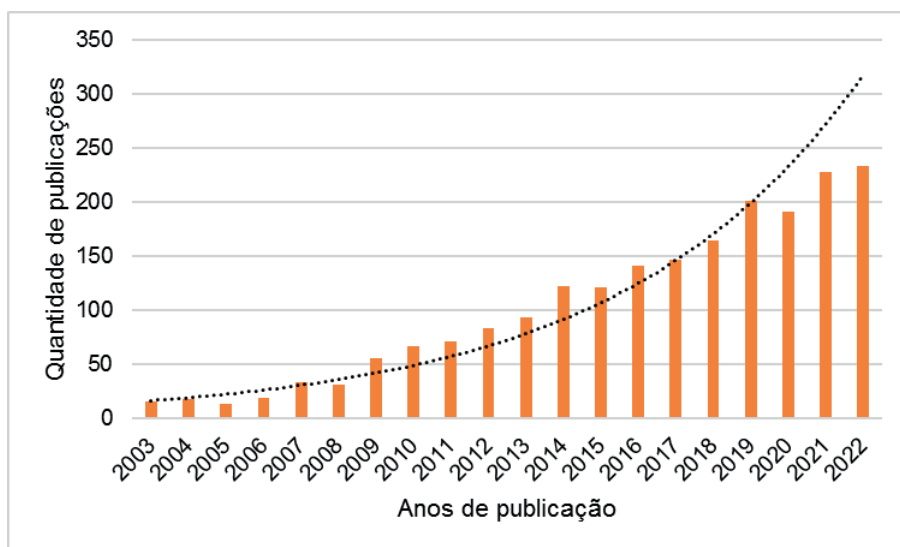
As nanopartículas de prata (Ag), ouro (Au) e cobre (Cu), são as mais utilizadas pelo seu alto desempenho no efeito de aprimoramento, sendo o ouro e a prata os mais

utilizados por serem mais estáveis ao ar (SHARMA et al. 2012). Todavia, embora a prata apresente melhor LSPR, o ouro é geralmente mais escolhido pela sua maior estabilidade (PHILIP; KUMAR, 2022). A morfologia da nanopartícula é primordial para um bom contato entre amostra e o substrato SERS, influenciando significativamente na interação com o comprimento de onda de excitação (BUTLER et al. 2015; HUSSAIN; PU; SUN, 2021), ou seja, dependendo da forma e tamanho da nanopartícula haverá maior ou menor aprimoramento do sinal (PUENTE et al. 2022).

4. ESPECTROSCOPIA SERS APLICADA EM DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

Em química analítica, especificamente, houve um grande crescimento quanto a publicação de trabalhos desenvolvido em aplicações da SERS. Atualmente é considerada uma das ferramentas mais promissoras para a detecção de moléculas e íons traços (PARMIGIANI et al. 2022). Em uma pesquisa realizada na base dados *Web of Science*, utilizando os termos “SERS” e “Química analítica”, verificou-se que, nos últimos 20 anos houve um aumento significativo no número de artigos de pesquisa nessa área. Esse aumento corrobora com o potencial de SERS em aplicações em química analítica.

Figura 2: Número de publicações sobre SERS indexadas no Web of Science entre 2003-2022.



Fonte: próprio autor (2023)

A SERS é amplamente aplicada em monitoramento ambiental, segurança alimentar e detecção de pesticidas devido à sua alta sensibilidade, nível traço e resposta rápida (ZHOU et al. 2021). Alguns trabalhos podem ser citados como exemplos desse tipo de estudo, como a pesquisa desenvolvida por Dowgiallo e Guenther (2019), onde foi avaliado um método

utilizando nanopartícula de ouro (AuNP) para determinação de 21 pesticidas em solução e casca de maçã, alcançando limites de detecção variando entre 0,001 a 10 partes por milhão (ppm). Outro trabalho promissor foi desenvolvido por Huang et al. (2020), onde AuNP com morfologia em flocos de neve apresentaram grande atividade SERS atingindo limites de detecção na faixa de 3×10^{-9} mol L⁻¹ para soluções aquosas de rodamina 6G e 1×10^{-8} mol L⁻¹ para pesticidas organofosforados em solução aquosa. O mesmo substrato foi aplicado ainda para análise de paration-metil, fosmet e triazofos em cascas de frutas e vegetais obtendo baixos limites de detecção na ordem de 0,026 ng cm⁻². Al-saadi et al. (2020), sintetizaram uma AuNP como substrato SERS para determinação de procaína em soluções aquosas, exibindo alta sensibilidade e reprodutibilidade. Hassan et al. (2021), desenvolveram uma plataforma de detecção SERS a base de AgNP para detectar níveis de resíduos dos pesticida de metomil, acetamiprida-(AC) e ácido 2,4-diclorofenoxiacético-(2,4-D) em chá verde obtendo limites de detecção na faixa de $5,58 \times 10^{-4}$ a $4,72 \times 10^{-3}$ µg L⁻¹. Um outro método SERS, utilizando nanopartículas de prata (AgNP) modificadas, foi desenvolvido por Bi et al. (2023). Nesse método, gentamicina e tobramicina foram determinados em medicamentos e carne bovina, alcançando ótimos valores de recuperação na faixa de 96% a 103%. Vários outros trabalhos na literatura têm sido desenvolvido nessa linha de pesquisa, buscando substratos SERS estáveis, flexíveis, de baixo custo e reprodutível.

5. PERSPECTIVAS FUTURAS

A espectroscopia Raman intensificada por superfície é uma ferramenta com grande potencial para diversas aplicações em análises químicas. Por se tratar de uma técnica rápida, de baixo custo, eficiente e ambientalmente amigável, tem grande potencial para ser adotada como um método analítico de rotina. Embora os estudos nessa área tenham avançado significativamente, ainda existe a necessidade de novas pesquisas, visando a busca por substratos SERS que sejam sensíveis e reprodutíveis quanto a determinação de moléculas e íons traços. Além disso, novos estudos servirão para demonstrar o potencial da SERS como método analítico altamente versátil.

REFERÊNCIA

AL-SAAD, A. A.; HAROON, M.; POPOOLA, S. A.; SALEH, T. A. Sensitive SERS detection and characterization of procaine in aqueous media by reduced gold nanoparticles. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, vol. 304, 1 fev. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127057>.

BI, S.; YUAN, Y.; ZHANG, F.; WANG, Y.; LIU, J.; YANG, B.; SONG, D. A sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy detection for gentamicin and tobramycin using γ -Al₂O₃-modified silver nanoparticles coated with bovine serum albumin as substrate. **Talanta**, vol. 260, 1 ago. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124635>.

BUTLER, H. J.; FOGARTY, S. W.; KERNS, J. G.; MARTIN-HIRSCH, P. L.; FULLWOOD, N. J.; MARTIN, F. L. Gold nanoparticles as a substrate in bio-analytical near-infrared surface-enhanced Raman spectroscopy. **Analyst**, vol. 140, nº 9, p. 3090–3097, 7 maio 2015. <https://doi.org/10.1039/c4an01899k>.

DOWGIALLO, A. M.; GUENTHER, D. A. Determination of the Limit of Detection of Multiple Pesticides Utilizing Gold Nanoparticles and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol. 67, nº 46, p. 12642–12651, 20 nov. 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b01544>.

HAMMOND, J. L.; BHALLA, N.; RAFIEE, S. D.; ESTRELA, P. Localized surface plasmon resonance as a biosensing platform for developing countries. **Biosensors**, vol. 4, nº 2, p. 172–188, 2014. <https://doi.org/10.3390/bios4020172>.

HUANG, D.; ZHAO, J.; WANG, M.; ZHU, S. Snowflake-like gold nanoparticles as SERS substrates for the sensitive detection of organophosphorus pesticide residues. **Food Control**, vol. 108, February 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106835>

HUSSAIN, N.; PU, H.; SUN, D. W. Core size optimized silver coated gold nanoparticles for rapid screening of tricyclazole and thiram residues in pear extracts using SERS. **Food Chemistry**, vol. 350, 15 jul. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129025>.

JIANG, Y.; SUN, D. W.; PU, H.; WEI, Q. Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS): A novel reliable technique for rapid detection of common harmful chemical residues. **Trends in Food Science and Technology**, vol. 75, p. 10–22, 1 maio 2018. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.02.020>.

JONES, R. R.; HOOPER, D. C.; ZHANG, L.; WOLVERSON, D.; VALEV, V. K. Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers. **Nanoscale Research Letters**, vol. 14, nº 1, 1 dez. 2019. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3039-2>.

KRAJCZEWSKI, J.; AMBROZIAK, R.; KUDELSKI, A. Substrates for surface-enhanced raman scattering formed on nanostructured non-metallic materials: Preparation and characterization. **Nanomaterials**, vol. 11, nº 1, p. 1–25, 1 jan. 2021. <https://doi.org/10.3390/nano11010075>.

KRAVETS, V. G.; KABASHIN, A. V.; BARNES, W. L.; GRIGORENKO, A. N. Plasmonic Surface Lattice Resonances: A Review of Properties and Applications. **Chemical Reviews**, vol. 118, nº 12, p. 5912–5951, 27 jun. 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00243>.

LÓPEZ-LORENTE, Á. I. Recent developments on gold nanostructures for surface enhanced Raman spectroscopy: Particle shape, substrates and analytical applications. A review. **Analytica Chimica Acta**, vol. 1168, 11 jul. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338474>.

LUTHER, J. M.; JAIN, P. K.; EWERS, T.; ALIVISATOS, A. P. Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots. **Nature Materials**, vol. 10, 2011. <https://doi.org/10.1038/NMAT3004>.

NAIDU, R.; BISWAS, B.; WILLETT, I. R.; CRIBB, J.; KUMAR SINGH, B.; PAUL NATHANAIL, C.; COULON, F.; SEMPLE, K. T.; JONES, K. C.; BARCLAY, A.; JOHN AITKEN, R. Chemical pollution: A growing peril and potential catastrophic risk to humanity. **Environment International**, vol. 156, 1 nov. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106616>.

PARMIGIANI, M.; ALBINI, B.; PELLEGRINI, G.; GENOVESI, M.; DE VITA, L.; PALLAVICINI, P.; DACARRO, G.; GALINETTO, P.; TAGLIETTI, A. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Chips Based on Silver Coated Gold Nanostars. **Nanomaterials**, vol. 12, nº 20, 1 out. 2022. <https://doi.org/10.3390/nano12203609>.

PASHAEI, R.; DZINGELEVIČIENĖ, R.; ABBASI, S.; SZULTKA-MŁYŃSKA, M.; BUSZEWSKI, B. Determination of the pharmaceuticals–nano/microplastics in aquatic systems by analytical and instrumental methods. **Environmental Monitoring and Assessment**, vol. 194, nº 2, 1 fev. 2022. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-09751-w>.

PETRYAYEVA, E.; KRULL, U. J. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing-A review. **Analytica Chimica Acta**, vol. 706, nº 1, p. 8–24, 7 nov. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.020>.

PHILIP, A.; KUMAR, A. R. The performance enhancement of surface plasmon resonance optical sensors using nanomaterials: A review. **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 458, 1 maio 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214424>.

PUENTE, C.; PINEDA AGUILAR, N.; GÓMEZ, I.; LÓPEZ, I. Morphology Effect of Photoconverted Silver Nanoparticles on the Performance of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates. **ACS Omega**, 11 abr. 2022. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05958>.

SHARMA, B.; FRONTIERA, R. R.; HENRY, A.-I.; RINGE, E.; VAN DUYNE, R. P. SERS: Materials, applications, and the future Background and mechanism. **Materialstoday**, vol. 15, 2012. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70017-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70017-2)

WANG, J.; KOO, K. M.; WANG, Y.; TRAU, M. Engineering State-of-the-Art Plasmonic Nanomaterials for SERS-Based Clinical Liquid Biopsy Applications. **Advanced Science**, vol. 6, nº 23, 1 dez. 2019. <https://doi.org/10.1002/advs.201900730>.

WANG, S. Y.; SHI, X. C.; ZHU, G. Y.; ZHANG, Y. J.; JIN, D. Y.; ZHOU, Y. D.; LIU, F. Q.; LABORDA, P. Application of surface-enhanced Raman spectroscopy using silver and gold nanoparticles for the detection of pesticides in fruit and fruit juice. **Trends in Food Science and Technology**, vol. 116, p. 583–602, 1 out. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.08.006>.

ZHOU, H.; LI, X.; WANG, L.; LIANG, Y.; JIALADING, A.; WANG, Z.; ZHANG, J. Application of SERS quantitative analysis method in food safety detection. **Reviews in Analytical Chemistry**, vol. 40, nº 1, p. 173–186, 1 jan. 2021. <https://doi.org/10.1515/revac-2021-0132>.