

## Nanopartículas em Nanobiofotônica, primeiras aproximações

## Nanoparticles in Nanobiophotonics, first approaches

### RESUMO

Tiago Cacelli Marciniak  
[tiagomarciniak@alunos.utfpr.edu.br](mailto:tiagomarciniak@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

Arandi Ginane Bezerra Jr.  
[arandi@uol.com.br](mailto:arandi@uol.com.br) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

Neste trabalho apresentam-se os resultados do estudo da confecção de substratos SERS de bismuto com metalizações em ouro de diferentes espessuras a verificação de suas homogeneidades por meio de interferometria. Substratos que fazem uso do efeito SERS para a ampliação do sinal Raman de um analito serve para haver detecção molecular individual, algo com possíveis aplicações na biologia. Sintetizou-se nanopartículas de bismuto via ablação a laser e com elas foram confeccionados substratos posteriormente metalizados com ouro em espessuras distintas. Houve análise por meio de interferometria óptica e teste da ampliação do sinal Raman de violeta cristal depositado sobre o filme. Pela análise dos resultados comprovou-se a homogeneidade dos filmes por meio da investigação via perfilômetro e a amplificação do sinal Raman aumentou conforme a camada de ouro também o fez. Logo, os substratos são sensores baseados no efeito SERS.

**PALAVRAS-CHAVE:** Plasmônica. SERS. Ablação a laser.

### ABSTRACT

In this article we present the results of a study about confectioning bismuth SERS-based sensors with different gold metallization widths and the verification of the substrate homogeneity with the interferometric technique. Substrates that make use of the SERS effect to amplify molecular Raman signals are suitable for individual molecule identification, which leads to possible applications in biology. Bismuth nanoparticles got synthesized by the laser ablation technique, and SERS substrates were produced with gold sputtered over bismuth nanoparticle films with distinct gold widths. Analysis was made by an optical interferometer and the amplification of Raman signals was tested with the molecule crystal violet *dropcasted* over the substrate. By the data analysis the homogeneity of the sensors was verified and Raman amplification increased as the gold layer thickened. Therefore, these substrates are suitable for SERS-based sensors.

**KEYWORDS:** Plasmonics. SERS. Laser ablation.

**Recebido:** 26 out. 2020.

**Aprovado:**

**Direito autorial:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

Realiza-se majoritariamente pesquisas em plasmônica com o uso de ouro e prata, especialmente no concernente ao efeito raman aumentado por superfície, ou SERS (do inglês, SurfaceEnhanced Raman Spectroscopy) (FERRARO,2003). Entretanto, observa-se que outros materiais, como o níquel, cobalto e bismuto, também são adequados para a lida. No presente trabalho, empregou-se o bismuto por ter-se observado seu potencial de amplificar o campo eletromagnético (BEZERRA,2017), por sua não-convencionalidade e o seu baixo custo — relativamente aos materiais mais recorrentes na literatura no tangente ao SERS.

Há neste escrito a apresentação de resultados experimentais da atividade SERS das nanopartículas de Bi. Houve a síntese das nanopartículas de Bi por meio da ablação a laser em líquidos (LAL ou LASIS) (BEZERRA,2017). O trunfo da técnica adotada é a possibilidade do uso de água como meio líquido, o que implica maior pureza coloidal — particularmente no tocante ao uso em aplicações relacionadas à biologia e saúde. Ulteriormente houve a deposição das nanopartículas em lâminas vítreas consubstanciando o substrato. Posteriormente metalizou-se os filmes com fina camada de ouro. Por fim, verificou-se que os substratos amplificam sinal Raman por meio de testes em que foi usado o analito violeta cristal. lâminas vítreas consubstanciando o substrato. Posteriormente metalizou-se os filmes com fina camada de ouro. Por fim, verificou-se que os substratos amplificam sinal raman por meio de testes em que foi usado o analito violeta cristal.

## MATERIAL E MÉTODOS

As nanopartículas de bismuto foram sintetizadas por ablação em solução via laser, em que o alvo era um bulk de bismuto 5N (Sigma-Aldrich) imerso em 10 ml de água bidestilada. O abrador foi um laser de Nd:YAG (Quantronix modelo 117) a operar no comprimento de onda 1064 nm, em modo *Q-switched*(1,5 kHz, com pulsos de 200 ns) com energia de 3 mJ/pulso e fluência de  $2,4 \times 10^6$  J/m<sup>2</sup>. Para focalizar a luz no alvo, uma lente convergente com 5 cm de foco foi empregada. O processo é semelhante ao descrito por Bezerra e colaboradores (BEZERRA,2017). As ablações duraram 4 minutos.

Após a ablação, o coloide com as nanopartículas foi alocado em recipientes plásticos de 1,5 ml para centrifugação até observar-se acúmulo de nanopartículas no fundo do recipiente, com o objetivo de obter-se amostras mais concentradas. A confecção dos substratos para SERS deu-se via *dropcasting*, em que gotas de 3µl coletadas do fundo dos compartimentos centrifugados foram depositadas em lâminas de vidro, semelhantemente ao descrito no trabalho de Thaler e colaboradores (THALER,2018). Após secagem, os filmes ficaram com diâmetro de aproximadamente 3mm. Ulteriormente houve a metalização em ouro dos substratos via *sputtering*em equipamento (Quorum q150r ES) disponível no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR, em que a corrente de deposição foi de 30 mA, a pressão no interior da câmara 1 Bar e o

*toolingfactor* foi 2,70. Neste processo a única variável foi o tempo de metalização. Metalizou-se três substratos, que ficaram 100s, 200s, e 400s, cujas espessuras previstas das metalizações áureas foram da ordem de 10 nm, 20 nm e 40 nm, respectivamente.

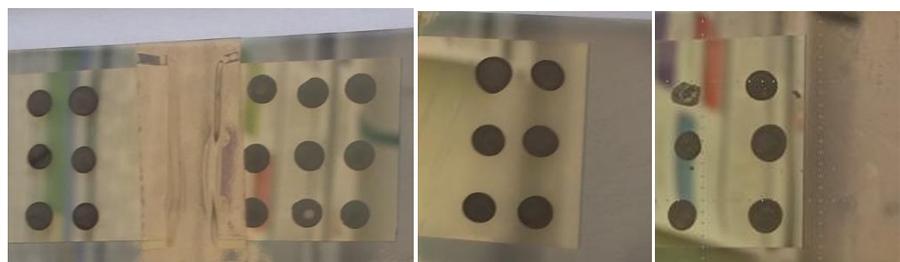
No que concerne à caracterização dos filmes e verificação de homogeneidade, houve análise perfilométrica por interferência de luz (Taylor Hobson Tay CCI Lite) com lentes de 20x, resolução óptica (X,Y) de 0,4 - 0,6  $\mu\text{m}$  e resolução vertical máxima de 0,01 nm dos filmes pós-metalização.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o teste da amplificação do sinal Raman por parte dos substratos, em cada filme foi depositada uma gota de 1 $\mu\text{L}$  composta por violeta cristal (violeta genciana), um material comumente usado como analito para testes SERS (CANAMARES,2008). Foram utilizadas concentrações entre 0,1 mM e 100 mM. Para a análise do sinal Raman foi empregado um microscópio Raman (Bruker SENTERRA) operando com laser de 532 nm. Os filmes após a metalização ficaram com o aspecto conforme mostra a figura 1. Nesta figura, da esquerda para a direita, são apresentados os filmes em que houve metalização com ouro de modo a formar camadas de 10 nm, 20 nm e 40 nm, respectivamente, sobre as gotas de nanopartículas de bismuto previamente depositadas. Nota-se que os filmes ficaram homogêneos e que em cada lâmina de vidro existem 6 ou 9 regiões que podem ser utilizadas para depósito de analitos com vistas à realização de experimentos SERS.

A análise da eficácia destes filmes enquanto substratos SERS, depende da realização de medidas de espectros Raman / SERS de analitos de interesse. Portanto, gotas de violeta cristal em solução aquosa foram depositadas em regiões das lâminas de vidro que não continham nanopartículas e também nas regiões em que as nanopartículas foram cobertas com o filme de ouro.

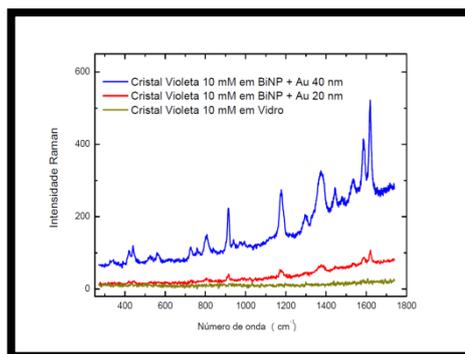
Figura 1 — Filmes contendo nanopartículas de bismuto recobertas por camadas de ouro com espessuras de 10 nm, 20 nm e 40 nm, respectivamente.



Fonte: autor

Observou-se que a camada de ouro sobre o bismuto amplificou o sinal Raman e — dentre os filmes confeccionados — à medida que a camada de ouro sobre a de bismuto aumentou, houve ampliação da intensidade Raman, conforme a figura 2.

Figura 2— Espectros Raman da molécula de violeta cristal no vidro (curva ocreada), no filme de nanopartículas com 20nm de ouro (curva vermelha) e com 40nm de ouro (curva azul).

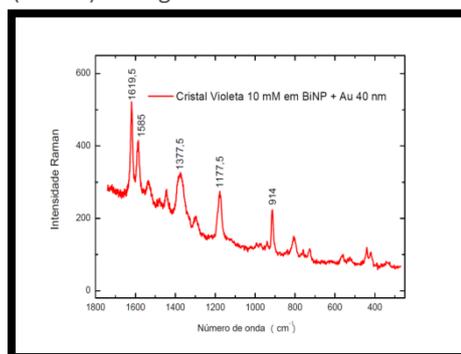


Fonte: autor

Realizou-se comparação entre os resultados experimentais obtidos via raman do violeta cristal nos filmes nanoparticulados com dados do sinal raman de violeta cristal cujo espectro foi computado via DFT (DensityFunctionalTheory) (CANAMARES,2008). Houve, como resultado da comparação, a associação de picos-assinatura do analito entre os espectros experimental e simulado. A comparação foi entre as figuras 3 e 4 em que a abscissa da figura 3 está decrescente para fins de comparação com a imagem 4 extraída de (CANAMARES, 2008).

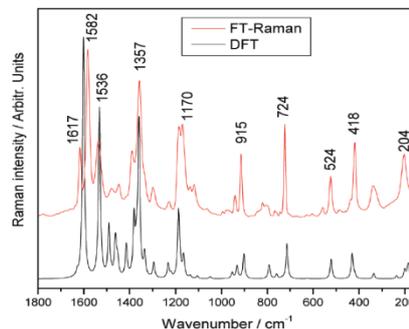
Houve tratamento de dados com o uso da ferramenta digital *Origin 6.0*.

Figura 3— Espectro raman obtido do filme nanoparticulado coberto com filme de ouro (40 nm) da região marcada em verde na figura 4.



Fonte: autor

Figura 4— Espectros do violeta cristal. Obtido experimentalmente (FT-Raman) (curva vermelha) e o obtido via DFT (curva negra) (CANAMARES, 2008).



Fonte: CANAMARES, 2008.

Ao pico de intensidade Raman no espectro da figura 3 na abscissa 914  $\text{cm}^{-1}$  associou-se o *bending* do benzeno CC\_center C, que no espectro negro da figura 4 aparece em 915  $\text{cm}^{-1}$ . O pico associado número de onda 1177,5  $\text{cm}^{-1}$  da figura 3, supõe-se representar um *stretching* assimétrico por aparecer no espectro preto da figura 4 na abscissa 1165  $\text{cm}^{-1}$ . Ao pico de intensidade Raman no espectro da figura 3 localizado na abscissa 1377,5  $\text{cm}^{-1}$ , associou-se a vibração molecular *stretching* assimétrico por aparecer no espectro preto da figura 4 na abscissa 1380  $\text{cm}^{-1}$ .

## CONCLUSÃO

Houve sucesso no tangente à amplificação do sinal Raman do analito quando depositado sobre o substrato. Atribui-se melhoras na amplificação do sinal por conta de uma mais espessa deposição áurea sobre os filmes de bismuto. Ademais, observou-se homogeneidade nos filmes produzidos, o que é compatível com a ideia de que houve maior ocorrência de *hotspots*, que proporcionam aumento plasmônico de campo elétrico (BEZERRA, 2017), o principal efeito que serve de base para a amplificação de sinal Raman percebida em sensores SERS.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a UTFPR, a CAPES, a Fundação Araucária e ao CNPq pela bolsa e financiamento (direta ou indiretamente) da pesquisa.

## REFERÊNCIAS

BEZERRA, A.G., CAVASSIN, P., MACHADO, T.N., WOISKI, T.D., CAETANO, R. AND SCHREINER, W.H., 2017. **Surface-enhanced Raman scattering using bismuth nanoparticles: a study with amino acids.** JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH, 19(11), p.362.

CANAMARES, M.V., CHENAL, C., BIRKE, R.L. AND LOMBARDI, J.R., 2008. **DFT, SERS, and single-molecule SERS of crystal violet.** THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 112(51), pp.20295-20300.

FERRARO, JOHN R. **Introductory Raman spectroscopy**. Elsevier, 2003.

THALER, J., MACHADO, T. N., NADAS, R., LENZ, J. A., KAMIKAWACHI, R. C., SCHREINER, W. H., ... & WOISKI, T. D. (2018, October). **SERS activity of Co, Ni and Bi nanoparticles**. In 2018 SBFoton International Optics and Photonics Conference (SBFotonIOPC) (pp. 1-4). IEEE.