

INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA DE NANOESTRUTURAS DE PRATA NA FOTOCATÁLISE PLASMÔNICA E SERS DO 4-NITROTIOFENOL

V.M.S Macedo^{1*}, E. L. Gomes², L. P. Tovar², R. Fernandez-Felisbino², L. K. Noda¹

¹Universidade Federal de São Paulo – Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas – Departamento de Química / Diadema, SP, 09913-030.

²Universidade Federal de São Paulo – Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas – Departamento de Eng. Química / Diadema, SP, 09913-030.

*email: vinicius.matheus@unifesp.br

O efeito *SERS* (*Surface Enhancement Raman Scattering*), consiste na interação da radiação eletromagnética com moléculas adsorvidas ou próximas às nanoestruturas de metais, como Ag, Au ou Cu ^{1,2}. Esta técnica contribui na detecção de moléculas em concentrações extremamente baixas, na ordem de 10⁻⁶, 10⁻⁹ e 10⁻¹² mol L⁻¹. Tal fato permite diversas aplicações, como sensoriamento químico de alta sensibilidade, dispositivos fotovoltaicos e mediação ou indução de reações químicas em superfície ^{2,3,4}. Este trabalho teve como objetivo o estudo da influência da morfologia das nanoestruturas plasmônicas de Ag no espectro *SERS* e na reação de acoplamento oxidativo do 4-nitrotiofenol (4-NTP) induzido por ressonância de plasmons de superfície. Os nanocubos de Ag foram sintetizados via síntese solvotérmica pelo método poliol, sob condições controladas de temperatura e tempo de reação, com AgNO₃ como sal precursor de Ag, PVP (M = 30.000) como agente estabilizante, etilenoglicol como solvente e agente redutor, NaCl como agente de *etching* (Cl⁻) e glicerol. Os nanofios de Ag foram preparados a partir da dissolução com velocidade de adição controlada de soluções de AgNO₃ e PVP (M = 55.000) em etilenoglicol aquecido. Os espectros foram obtidos em um Espectrômetro Raman acoplado a um Microscópio Raman confocal inVia™ da Renishaw, com lente objetiva de 20x e linha do laser de 523 e 632,8 nm. Os resultados mostram que os nanocubos apresentam atividade óptica, caracterizando-se como eficiente substrato *SERS* ativo na identificação do 4-NTP em concentrações de 10⁻⁶ mol L⁻¹. Os espectros apresentam uma banda bastante intensa em 1333 cm⁻¹, característica do estiramento simétrico do grupo nitro $\nu(\text{NO}_2)$, com a presença de bandas de menor intensidade em 723, 1078, 1107 e 1589 cm⁻¹ características das vibrações $\nu(\text{CS})$, $\beta(\text{CH})$, $\nu(\text{CN})$ e $\nu(\text{CC})$ do anel aromático, respectivamente. Após a irradiação do coloide com o laser por um período de tempo, observou-se a formação de duas bandas de alta intensidade situadas em 1396 e 1443 cm⁻¹, características das vibrações $\nu(\text{N=N})$ do p,p'-dimercaptoazobenzeno (DMAB) formado a partir do acoplamento oxidativo do 4-NTP (10⁻⁶ mol L⁻¹) e uma redução da intensidade da banda em 1333 cm⁻¹ da vibração $\nu(\text{NO}_2)$. Esses resultados indicam a formação de produtos gerados por meio de uma fotocatalise. Os nanofios mostraram uma intensificação do espalhamento Raman da solução de 4-NTP 10⁻⁴ mol L⁻¹, com as bandas situadas nas mesmas posições, mas com menor intensidade quando comparado aos nanocubos com o 4-NTP 10⁻⁶ mol L⁻¹. O mesmo comportamento foi observado durante a conversão do 4-NTP para DMAB em uma solução 10⁻³ mol L⁻¹, via fotocatalise. Esses resultados indicam que os nanocubos apresentam melhor desempenho que os nanofios e atuam como nanoestruturas plasmônicas bi-funcionais.

Referências

1. T. Ong, E. Blanch, O. Jones, *Science of The Total Environment* **720** (2020).
2. D. Faria, M. Temperini, O. Sala. *Quím Nova* **22**, 541–52 (1999).
3. R. Halvorson, P. Vikesland, *Env. Science & Technology* **44**, 7749-7755 (2010).
4. D, Grasseschi, D. P. Santos, *Quím. Nova.* **43**,1463–81 (2020).