

Erika M. Valdivia Lozada, A. Lorena Picone, Rosana M. Romano, Carlos O. Della Védova

CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC-PBA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N°1465, La Plata (1900), Argentina.; erikavaldivia@quimica.unlp.edu.ar.

Introducción

La espectroscopia Raman es una herramienta muy valiosa para el estudio de piezas del patrimonio histórico y cultural, por su carácter no destructivo. Una de las desventajas de la técnica se debe a que las señales Raman pueden ser débiles. Es por este motivo que la espectroscopia Raman intensificada por fenómenos de superficie (SERS) ha sido en los últimos años ampliamente utilizada en el estudio de obras artísticas y piezas arqueológicas ^{1,2}.

En este trabajo se investigó la utilización de plataformas SERS flexibles, compuestas por nanopartículas de Ag inmovilizadas en un gel de agar ³, para la extracción y posterior determinación del índigo por espectroscopia SERS.

Metodología

Se sintetizaron nanopartículas de Ag para la fabricación de la plataforma SERS que posteriormente se caracterizó a través de espectroscopia UV-Vis. Se preparó el gel de agar con NPs, y se cortaron cuadrillos de (1x1 cm²) en donde se sembraron 20 µL de soluciones de índigo 10⁻², 10⁻³ y 10⁻⁴ M en DMSO. Las muestras se midieron con un espectrofotómetro Raman Horiba Jobin Yvon T64000 empleando alternativamente las líneas de 514,5 nm de un láser de Ar⁺ y la línea de 647,1 nm de un láser de Kr⁺.

También se realizó la extracción del índigo directamente de telas previamente teñidas. Para ello se prepararon cuadrillos del gel sobre los que se colocaron alternativamente 20 µL de solución acuosa de NaOH/Na₂S₂O₄ (1:2 %P/P) o 20 µL de DMSO. Estos geles se apoyaron sobre telas de seda y algodón teñidas con índigo durante unos 5 minutos. Posteriormente se retiraron los geles y se midieron los espectros Raman con la línea de 647,1 nm.

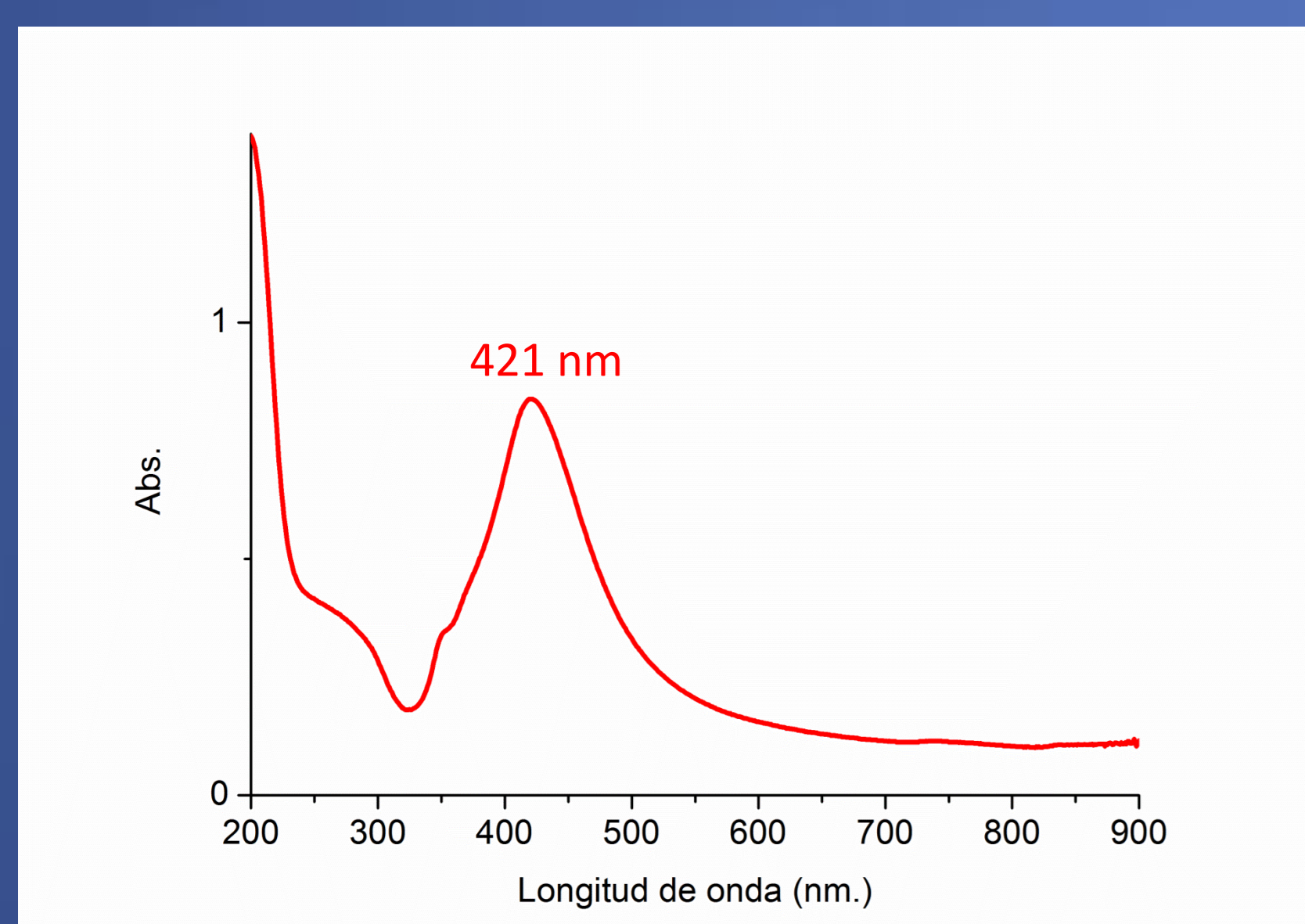
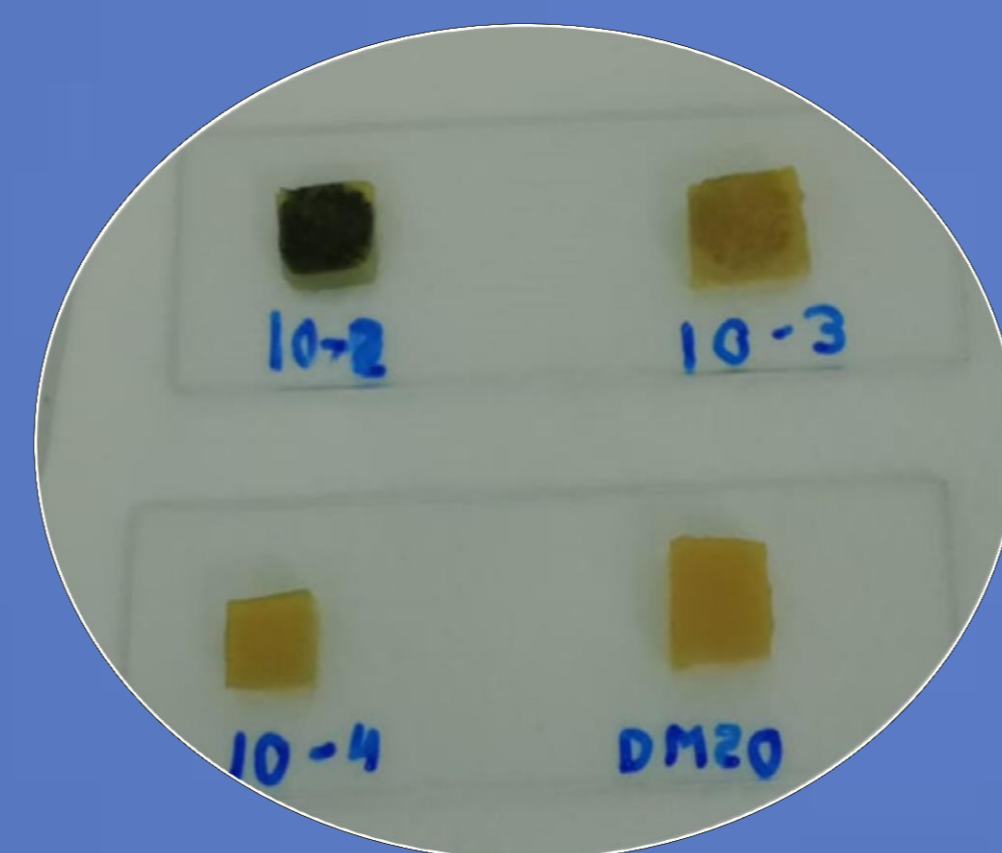
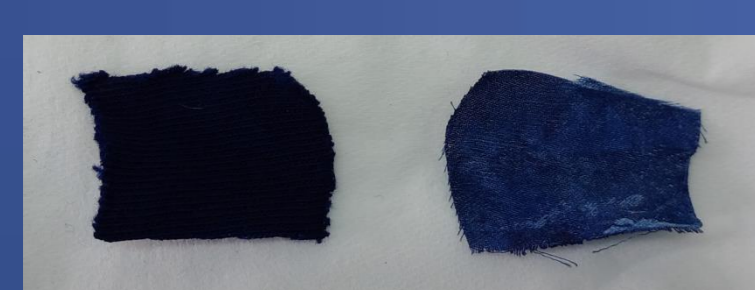


Fig. 1 Espectro UV-Vis de las AgNPs



Geles sembrados con soluciones de índigo en DMSO 10⁻², 10⁻³ y 10⁻⁴ M junto con el blanco de DMSO



Telas de algodón y seda teñidas con índigo.

Resultados

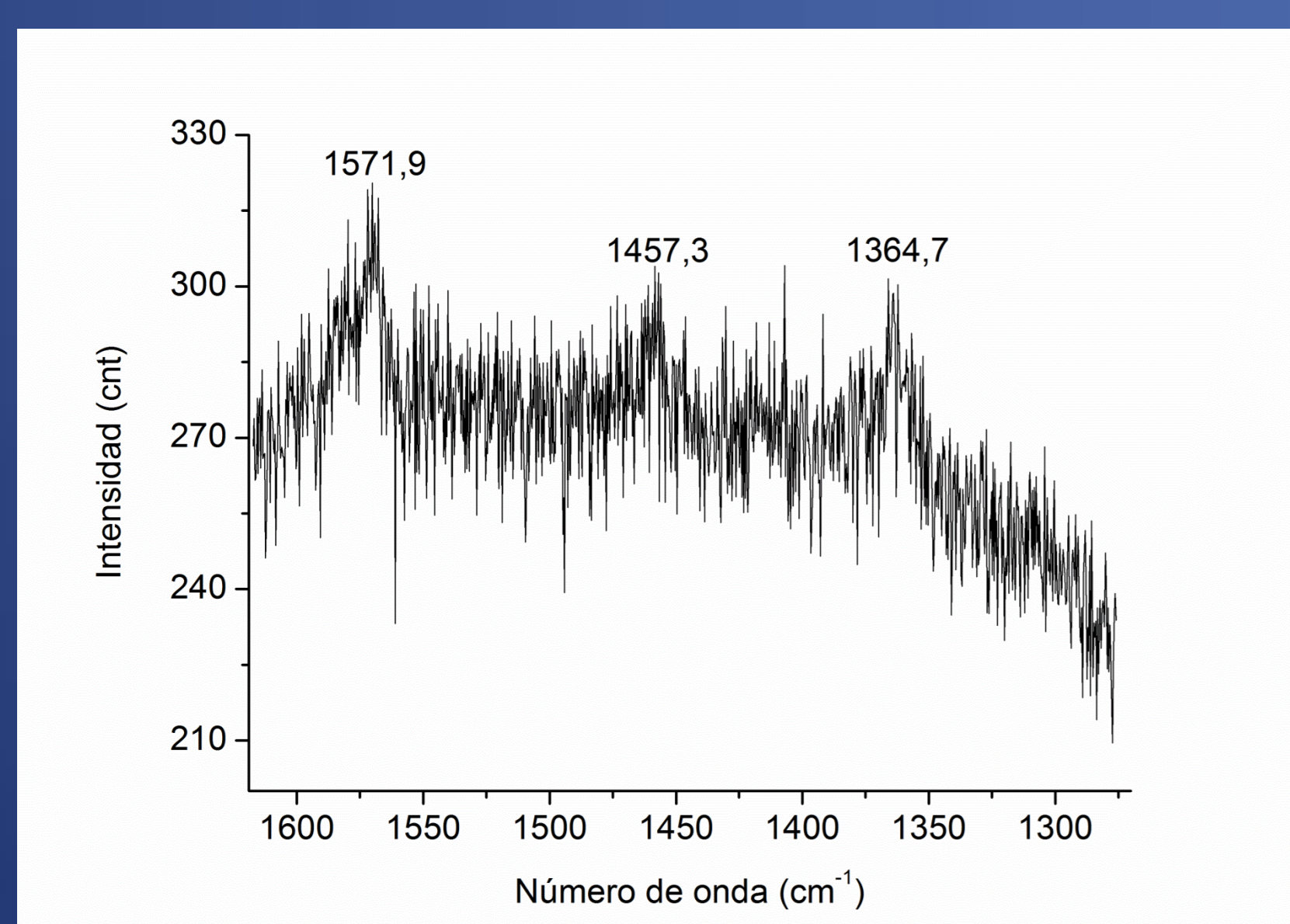


Fig. 2 Espectros SERS de la solución de índigo 10⁻² M en DMSO tomados con la línea de 514,5 nm.

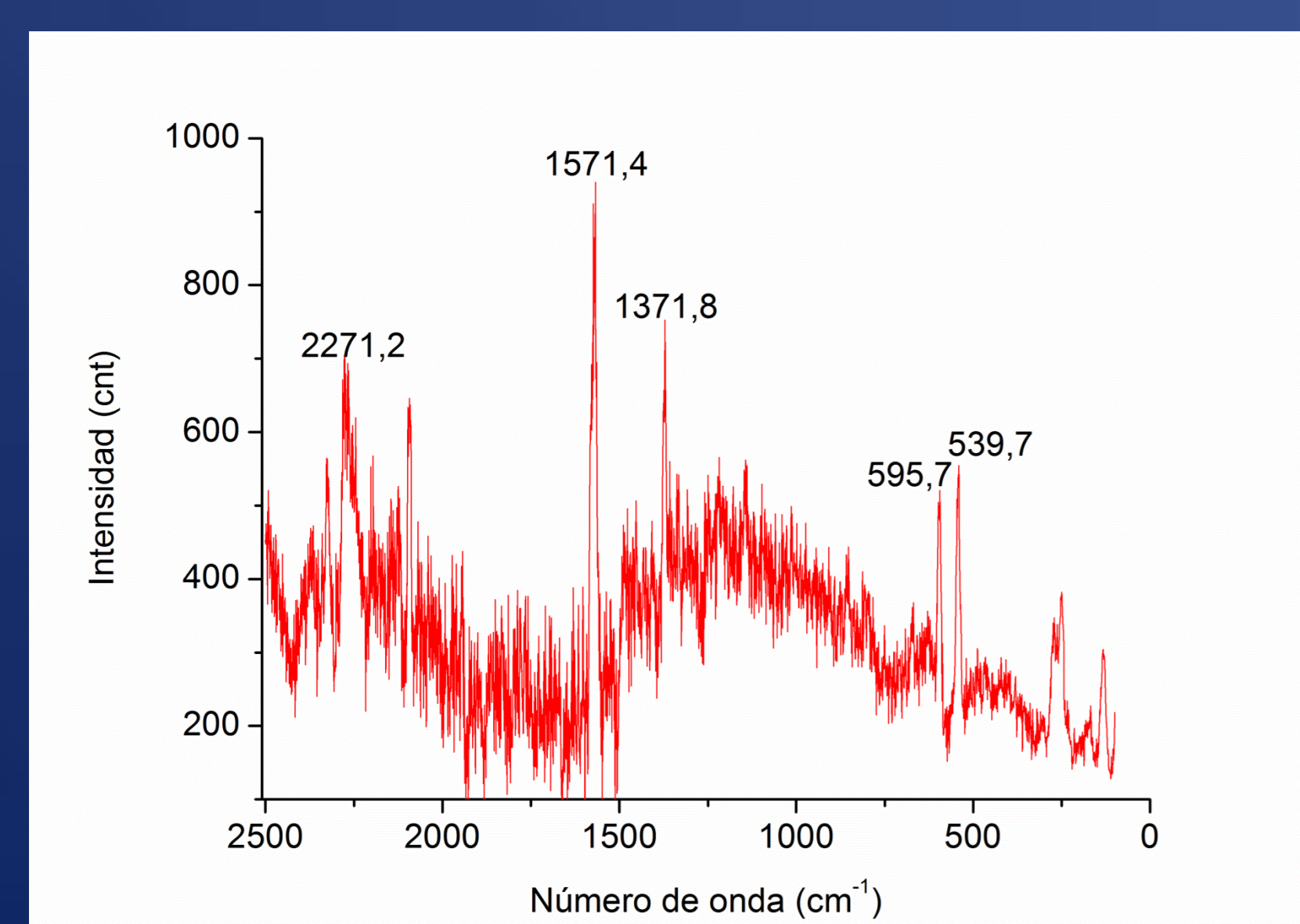


Fig. 3 Espectro SERS con sustracción de línea de base de la solución de índigo 10⁻² M en DMSO tomados con la línea de 647,1 nm.

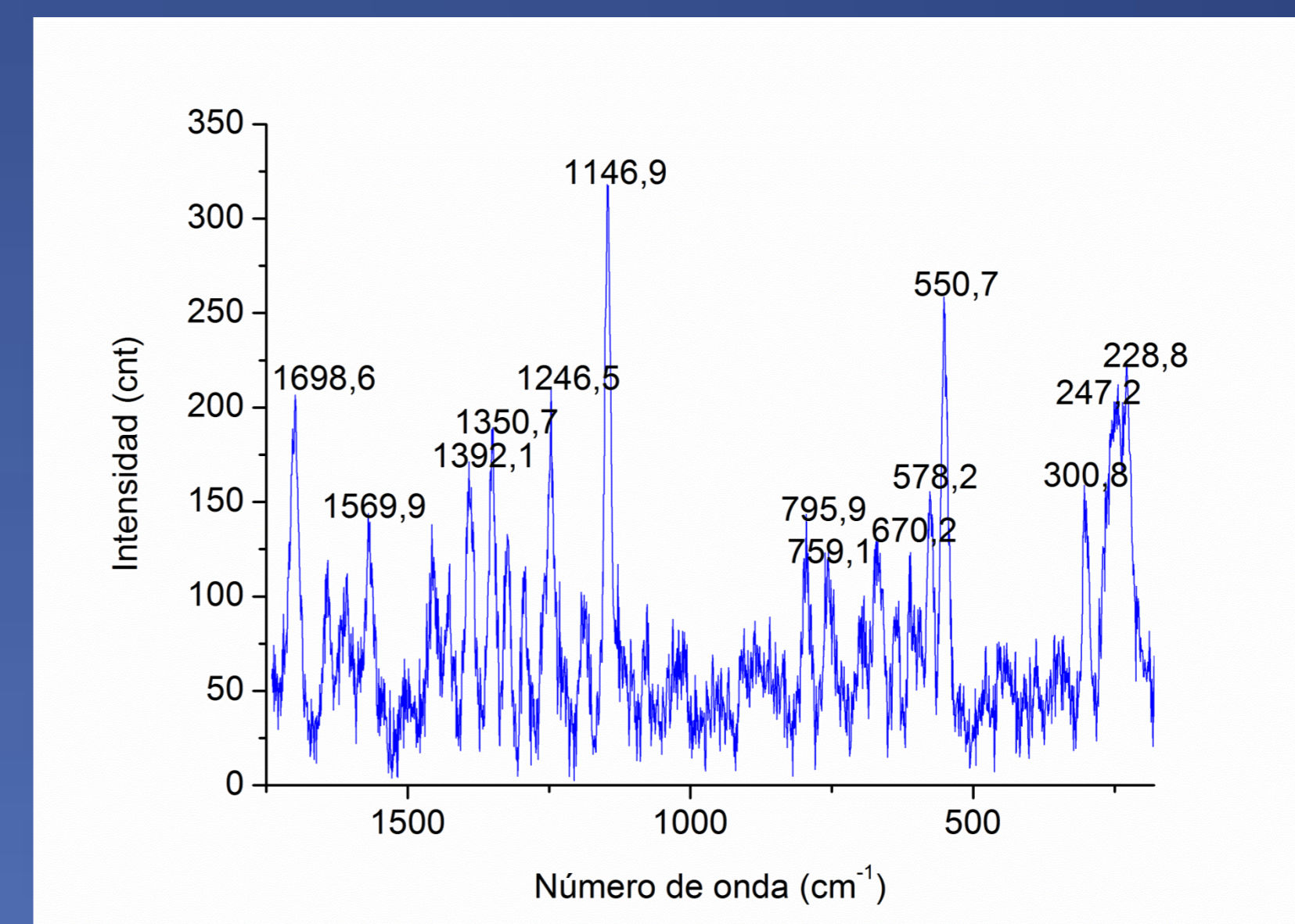


Fig. 4 Espectro SERS con sustracción de línea de base del índigo extraído de la seda con DMSO.

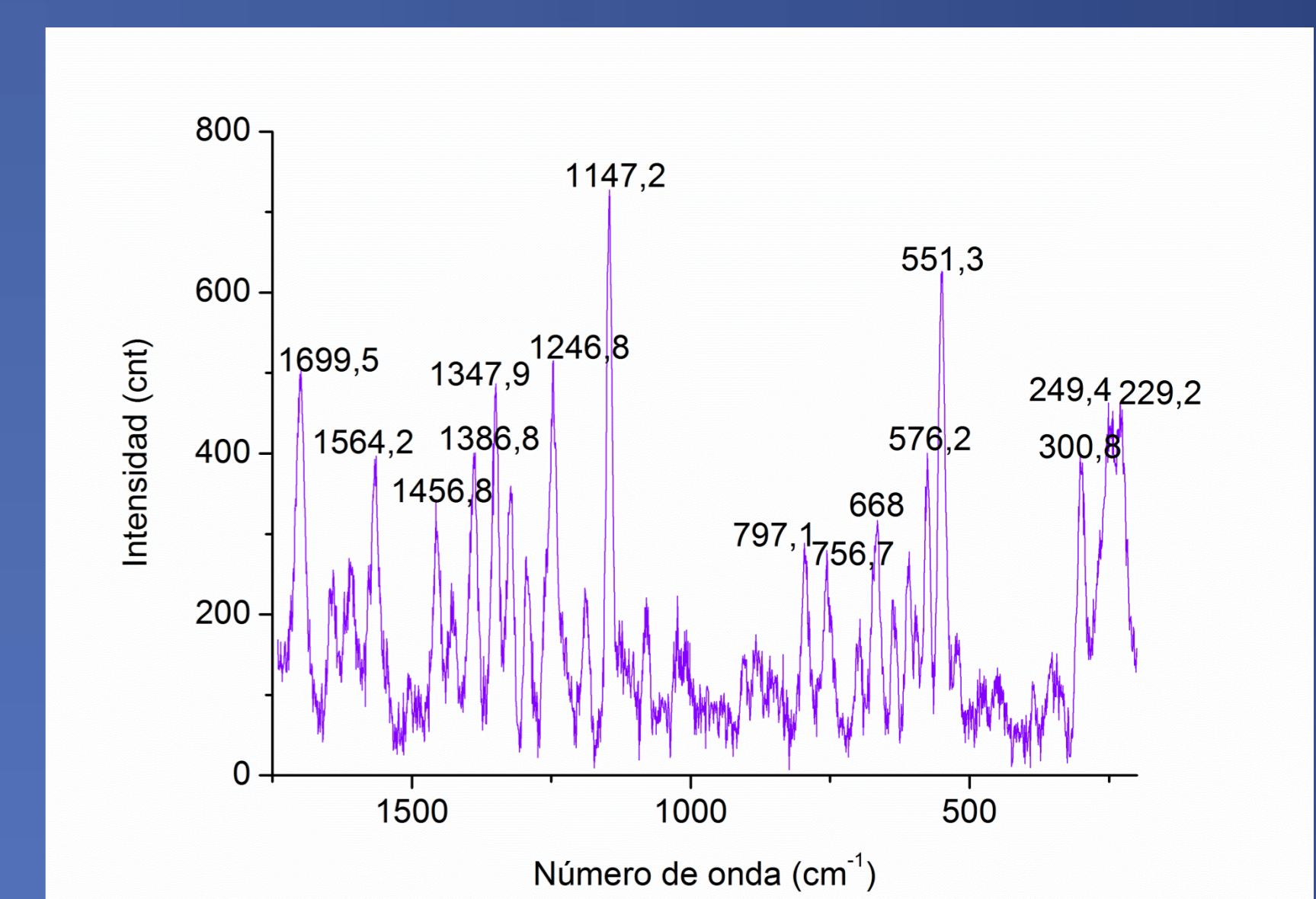


Fig. 5 Espectro SERS con sustracción de línea de base del índigo extraído del algodón con DMSO.

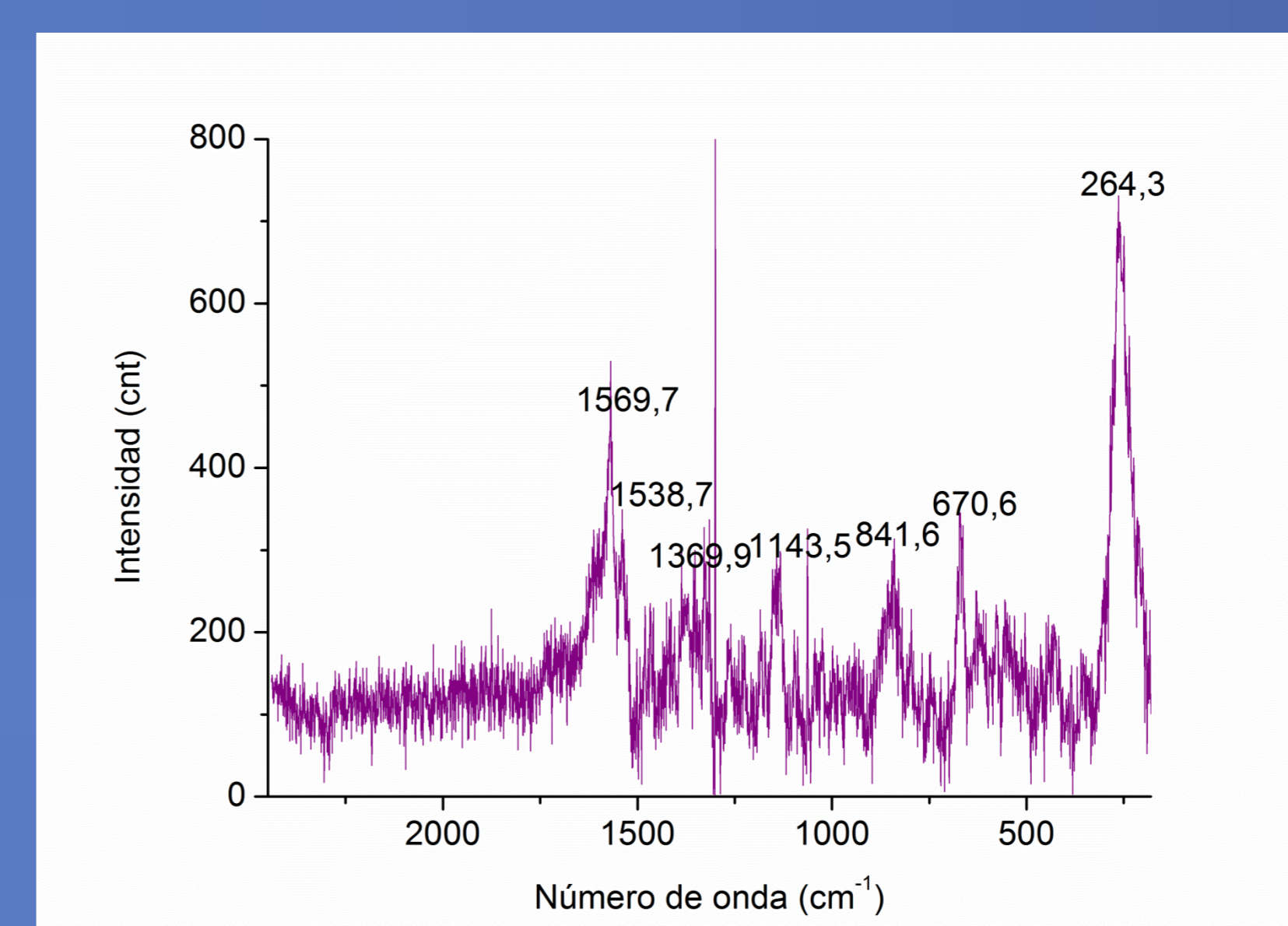


Fig. 6 Espectro SERS con sustracción de línea de base del índigo extraído de la seda con NaOH/Na₂S₂O₄.

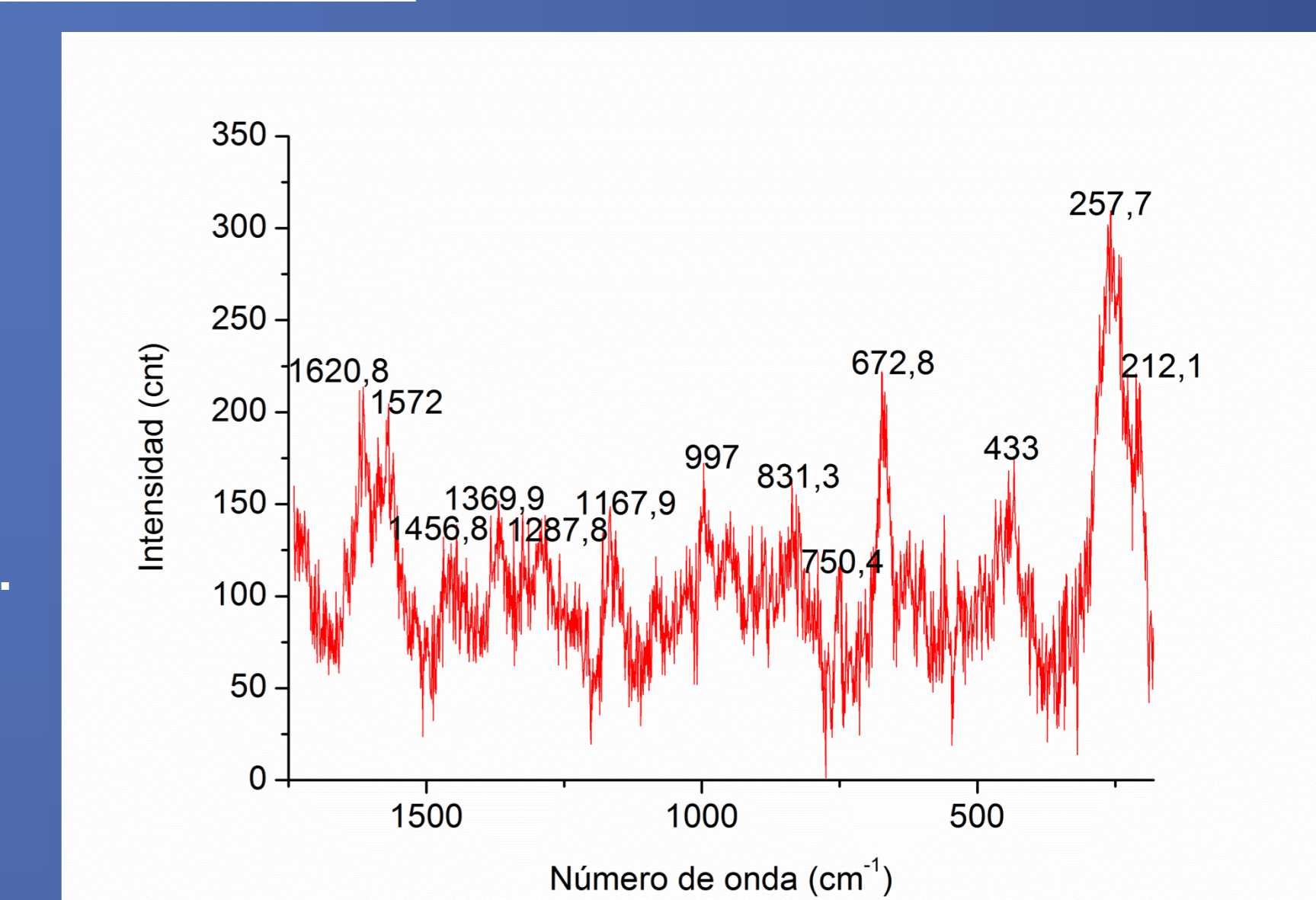


Fig. 7 Espectro SERS con sustracción de línea de base del índigo extraído del algodón con NaOH/Na₂S₂O₄.

Conclusiones

- Fue posible obtener espectros SERS de índigo a partir de las soluciones más concentradas sembradas sobre geles conteniendo nanopartículas de Ag. Se verificó que se trataba de un espectro SERS y no de uno Raman normal, debido a que no fue posible obtener señales cuando las mismas soluciones se sembraron sobre geles sin nanopartículas de Ag.
- Debido al color azul del índigo la línea del láser de 647,1 nm resultó favorable para las medidas SERS, debido a la intensificación adicional originada por el efecto de resonancia Raman.
- Se pudieron obtener señales del índigo extraído directamente de las telas de algodón y seda.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP-11/X822) y a la ANPCyT (PICT 2017-2034) por el apoyo financiero.

Referencias

- Platania, E.; Lofrumento, C.; Lottini, E.; Azzaro, E.; Ricci, M.; Becucci, M. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2015, 407, 6505.
- Celis, F.; Tirapegui, C.; García, M.; Aracena, A.; Aliaga, Á. E.; Campos-Vallette M. J. *Chil. Chem. Soc.*, 2020, 65, 4798..
- Picone, A. L.; Rizzato, M. L.; Lusi A. R.; Romano, R. M. *Food Chem.*, 2021, 373, 131570.