

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Hudson Batista da Silva

**Redes metalorgânicas com nanopartículas de Au como substratos SERS para
detecção do pesticida tebuconazol em água**

Juiz de Fora

2026

Hudson Batista da Silva

**Redes metalorgânicas com nanopartículas de Au como substratos SERS para
detecção do pesticida tebuconazol em água**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora
como requisito parcial para obtenção do título de
Doutor em Química. Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade

Coorientadora: Profa. Dra. Charlane Cimini Corrêa

Juiz de Fora

2026

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Hudson Batista da.

Redes metalorgânicas com nanopartículas de Au como substratos SERS para detecção do pesticida tebuconazol em água / Hudson Batista da Silva. -- 2026.

124 f.

Orientador: Gustavo Fernandes Souza Andrade

Coorientadora: Charlane Cimini Corrêa

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2026.

1. SERS. 2. MOF. 3. AuNP. 4. Tebuconazol. 5. Pesticida. I. Andrade, Gustavo Fernandes Souza , orient. II. Corrêa, Charlane Cimini , coorient. III. Título.

Hudson Batista da Silva

**Redes metalorgânicas com nanopartículas de Au como substratos
SERS para detecção do pesticida tebuconazol em água**

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Juiz de
Fora como requisito parcial à
obtenção do título de Doutor em
Química. Área de concentração:
Química.

Aprovada em 17 de abril de 2026.

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dr. Gustavo Fernandes
Souza Andrade** - Orientador
Universidade Federal de Juiz de
Fora

**Profa. Dra. Charlane Cimini
Corrêa** - Coorientadora
Universidade Federal de Juiz de
Fora

Prof. Dr. Ítalo Odone Mazali
Universidade Estadual de Campinas

Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"

Prof. Dr. Alexandre Cuin

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Bruno Henrique Vilsinski

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 16/04/2026.



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Fernandes Souza Andrade, Professor(a)**, em 17/04/2026, às 17:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bruno Henrique Vilsinski, Professor(a)**, em 17/04/2026, às 17:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **ITALO ODONE MAZALI, Usuário Externo**, em 17/04/2026, às 17:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Cuin, Professor(a)**, em 17/04/2026, às 17:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Charlane Cimini Correa, Professor(a)**, em 17/04/2026, às 18:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Regina Célia Galvão Frem, Usuário Externo**, em 06/05/2026, às 12:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **2951719** e o código CRC **C074E26E**.

Dedico esta tese aos meus pais Sebastião e Luiza, que fizeram muito por mim em vida e sempre me incentivaram a continuar. Ao meu irmão, por sempre estar me apoiando e ao meu amor.

AGRADECIMENTOS

Segundo o dicionário da língua portuguesa, agradecer pode ser definido como demonstrar gratidão, oferecer graças ou reconhecer um benefício prestado por outra pessoa; é dar uma compensação de mesmo valor e importância.

Não sei se sou capaz de oferecer uma compensação à altura de todos que me ajudaram ao longo da minha jornada acadêmica, mas espero, humildemente, deixar registrado o quanto cada uma dessas pessoas foi fundamental. Agradeço a Deus pelas oportunidades e tudo que me proporcionou. Agradeço aos meus pais Sebastião e Luiza por tudo que fizeram por mim em vida, apoio, incentivo, carinho e ensinamentos que levarei para vida toda. Agradeço ao meu irmão Anderson por sempre me apoiar e ser meu espelho. Agradeço ao meu tio Djalma por me incentivar a seguir na carreira acadêmica, as orientações e ensinamentos. Agradeço a minha sobrinha Cecília amor do dindinho, à minha cunhada Ingrid e à toda minha família. Agradeço a Vitória, amor da minha vida, por todo o carinho, apoio, incentivo, por toda a paciência comigo nos momentos mais difíceis e por estar sempre ao meu lado, te amo.

Agradeço profundamente à Charlane por me orientar desde o meu TCC, passando pelo mestrado e, agora, no doutorado. Agradeço por todo o carinho, atenção, por aceitar continuar me orientando e por acreditar no potencial desse trabalho que não seria possível sem a sua imensa ajuda. Obrigado por ser essa pessoa incrível e um exemplo para mim de profissional, de liderança e de pessoa, sempre se importando e cuidando dos seus alunos.

Agradeço imensamente ao Gustavo que me orientou desde a minha iniciação científica, passando pelo mestrado e agora no doutorado. Obrigado por todo o apoio e incentivando sempre reservando um tempinho para conversar comigo quando eu aparecia na sua sala. Agradeço por todo o aprendizado ao longo de todos esses anos sendo um excelente exemplo de profissional e principalmente de caráter em quem me espelho e pretendo usar como referência para a minha vida.

Agradeço ao professor Antônio, a professora Celly e ao professor Luiz Fernando por todo o apoio ao longo de todo esse tempo no laboratório.

Agradeço a professora Rita da UFMG, a doutoranda Natália e a pesquisadora Maria Betânia pelas medidas de TG. Agradeço ao Laboratório Multiusuário de Bioprodutos e Bioprocessos (CENTRALBIO) aos técnicos e as alunas do GPQMAP Flávia e Maria Eduarda pelas medidas de EDS e de DLS.

Obrigado aos amigos do GPQMAP: Rafael, Maria Eduarda, Leonã, Talita, Naiane, Lisa, Dudinha, Davi, Cadu, Gustavo, Weberton, Luciano e a Flávia que foi de grande ajuda na publicação do artigo. Obrigado a todos vocês pelo acolhimento apoio e suporte. Tenho um carinho muito grande por esse grupo do qual também faço parte e sem dúvidas contribuiu para minha formação como pesquisador. Obrigado por todo o carinho e aprendizado.

Agradeço aos amigos do LabNano: Linus, Gabriela, Daphne, Paulo Henrique o PH, Rafael, Marcus, Lais, Thayla, Cassiane, Samuel, Paola, Kleber, Wanessa, Matheus, Hira, João Pedro. Eu também quero agradecer àqueles que não estão mais no grupo, mas fizeram parte da minha vida ao longo desses anos no laboratório: Flavia, Pedro, Nathália, Patrícia, Álvaro, Bismark, Erix, Milena, Victória, Moyra, William, Pâmella, Aline, Bruno, Beatriz, Lucas e Hugo. Muito obrigado ao LabNano por todos esses anos de aprendizado, carinho, suporte e companheirismo. Saio pela porta da frente feliz pelos trabalhos acadêmicos produzidos e que ainda estão em produção, mas acima de tudo feliz pelo aprendizado, pelas amizades e os bons momentos que vivenciei ao longo de todos esses anos. Tenho muito orgulho de ter feito parte desse grupo de pesquisa.

Também agradeço aos amigos do café do prédio de matérias: Thais, Patrick, Gabriel, Marina, Iuri, Giovanni, Lenize, Anne, Nayton, Natália, Matheus, Igor, Paola e Gustavo.

Agradeço ao técnico Pedro do Laboratório de Multiusuários de microscopia eletrônica pela ajuda nas obtenções das medidas de microscopias. Agradeço aos funcionários do departamento de química por todo suporte e aos funcionários de serviços gerais por manter os espaços limpos e organizados.

Agradeço também às agências de fomento CAPES (pela bolsa de doutorado), FAPEMIG e CNPq e à UFJF por todo o apoio material e auxílio financeiro aos laboratórios onde essa pesquisa foi realizada.

Esta Tese foi possível devido à contribuição de todos vocês que me ajudaram direta e indiretamente. MUITO OBRIGADO.

“A ciência é mais do que um corpo de conhecimentos; é uma maneira de pensar.” Carl Sagan (Sagan, 1996)

RESUMO

Pesticidas são substâncias químicas ou biológicas utilizadas para prevenir, controlar ou eliminar pragas agrícolas. Um dos grandes problemas dos pesticidas é a sua enorme capacidade de contaminar matrizes ambientais, incluindo a aquática. Um exemplo de pesticida prejudicial em ambientes aquáticos é o tebuconazol, que é um pesticida triazólico utilizado para eliminar fungos. O monitoramento de pesticidas em água é de grande importância devido aos potenciais impactos ambientais e riscos à saúde humana. Nesse contexto, a espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS) tem se destacado como uma técnica analítica promissora, pois permite diminuir a concentração de substâncias monitoradas a partir da intensificação da intensidade Raman de moléculas adsorvidas em superfícies plasmônicas nanoestruturadas. Paralelamente, as redes metal-orgânicas (MOFs) apresentam propriedades como elevada área superficial, alta porosidade e versatilidade estrutural, tornando-se materiais atrativos para serem modificados com nanopartículas metálicas e formarem materiais híbridos promissores para utilização como substrato SERS na detecção de pesticidas em água. Nesta tese foi realizada a modificação das MOFs UiO-66, MIL-53-BDC, MIL-53-TDC e HKUST-1 com nanopartículas de ouro utilizando diferentes estratégias. Os materiais foram caracterizados por meio de diversas técnicas, como as espectroscopias Raman, no infravermelho e no UV-Vis-NIR, difração de raios X por policristais, espalhamento dinâmico de luz, microscopia eletrônica de varredura e análise térmica. Os materiais híbridos baseados na HKUST-1 apresentaram instabilidade estrutural na presença de água e verificou-se que a modificação utilizando AuNPs dispersas em *N,N*-dimetilformamida preserva a estrutura da MOF. Os materiais híbridos formados a partir das MOFs UiO-66, MIL-53-BDC e MIL-53-TDC modificadas com AuNPs apresentaram estabilidade suficiente para serem utilizados na detecção do pesticida tebuconazol em água através da técnica SERS, com concentrações tão baixas quanto $4,52 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, além de permitir sua aplicação em águas de consumo. Estes resultados demonstram o alto potencial destes materiais para o estudo do tebuconazol em diferentes matrizes.

Palavras-chave: MOFs; AuNPs; SERS; pesticida; tebuconazol

ABSTRACT

Pesticides are chemical or biological substances used to prevent, control, or eliminate agricultural pests. One of the major problems with pesticides is their enormous capacity to contaminate environmental matrices, including aquatic ones. An example of a pesticide harmful to aquatic environments is tebuconazole, a triazole pesticide used to eliminate fungi. Monitoring pesticides in water is of great importance due to the potential environmental impacts and risks to human health. In this context, surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) has emerged as a promising analytical technique, as it allows for the reduction of the concentration of monitored substances by enhancing the Raman intensity of molecules adsorbed on nanostructured plasmonic surfaces. In parallel, metal-organic frameworks (MOFs) exhibit properties such as high surface area, high porosity, and structural versatility, making them attractive materials for modification with metallic nanoparticles and the formation of promising hybrid materials for use as SERS substrates in the detection of pesticides in water. This thesis presents the modification of the MOFs UiO-66, MIL-53-BDC, MIL-53-TDC, and HKUST-1 with gold nanoparticles using different strategies. The materials were characterized using various techniques, such as Raman, infrared, and UV-Vis-NIR spectroscopies, polycrystalline X-ray diffraction, dynamic light scattering, scanning electron microscopy, and thermal analysis. The hybrid materials based on HKUST-1 showed structural instability in the presence of water, and it was found that modification using AuNPs dispersed in N,N-dimethylformamide preserves the MOF structure. Hybrid materials formed from UiO-66, MIL-53-BDC, and MIL-53-TDC MOFs modified with AuNPs demonstrated sufficient stability for use in detecting the pesticide tebuconazole in water using the SERS technique, with concentrations as low as $4.52 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. This also enabled the study of drinking water. These results demonstrate the high potential of these materials for the study of tebuconazole in different matrices.

Keywords:; MOFs; AuNPs; SERS; pesticide; tebuconazole.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Consumo de pesticidas (em toneladas) no Brasil, Estados Unidos, China e Indonésia ao longo do período analisado.	24
Figura 2 – (A) Área total cultivada (em hectares) no Brasil com lavouras temporárias e lavouras permanentes no período de 2013 a 2023. (B) Consumo de pesticidas (em toneladas) no Brasil entre os anos de 2013 a 2023.	25
Figura 3 – Representação estrutural do pesticida tebuconazol.	27
Figura 4 – Esquema para a ressonância de plasmon de superfície localizado para nanoestruturas de metais de cunhagem (Au, Ag e Cu).	28
Figura 5 – Espectro de extinção, microscopia eletrônica e histogramas de distribuição de tamanho de nanopartículas de ouro com diferentes formatos: (A) nanoesfera, (B) nanobastão, (C) nanoflor (D), nanoprisma e (E) Nanoestrela.	29
Figura 6 – Representação esquemática dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.	32
Figura 7 – Gráficos da componente real, da componente imaginária e do fator de qualidade para diferentes nanoestruturas metálicas.	36
Figura 8 – Representação esquemática da formação de polímeros de coordenação a partir da combinação entre íons metálicos (nós) e ligantes orgânicos (conectores).	37
Figura 9 – Representação estrutural da influência da remoção do grupo hóspede (G) nas MOFs de diferentes gerações.	39
Figura 10 – Representação da estrutura da HKUST-1 apresentando: (A) SBU (B) Estrutura 3D da HKUST-1 destacando os poros de 9 Å (esfera azul) e de 3,5 Å (esfera verde).	41
Figura 11 – Representação da estrutura da UiO-66, apresentando: (A) sua SBU (B) e arranjo tridimensional da rede cúbica de face centrada.	42
Figura 12 – Representação da estrutura da MIL-53-BDC. (A) SBU $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ (B) Rede porosa rômica 3D.	43
Figura 13 – Representação da estrutura da MIL-53-TDC. (a) SBU da MOF MIL-53-TDC e (b) SBU conectada a outras SBU para formar a estrutura cristalina.	44
Figura 14 – Formas de preparo das NPs associadas com MOFs: (A) <i>ship in bottle</i> , (B) <i>bottle around ship</i> , (C) síntese em uma única etapa e (D) modificação pós-síntese.	45
Figura 15 – Três principais classes de associação entre nanopartículas metálicas e MOFs. Classe A – NPs preferencialmente na superfície da MOF, Classe B – NPs de tamanho	

heterogêneo no interior da MOF e Classe C – NPs de tamanho homogêneo no interior da MOF	47
Figura 16 - DRX da HKUST-1 pura e da HKUST-1 contendo AuNP para (A) modificação <i>in situ</i> e (B) modificação pós-síntese.....	61
Figura 17 - Espectros de refletância difusa UV-Vis comparando HKUST-1 com HKUST-1 modificada com AuNP <i>in situ</i> e PSM (A) AuNP-Boro e (B) AuNP-Cit. Espectros obtidos para HKUST-1 regenerado com etanol após modificação (C) pós-síntese, (D) <i>in situ</i> com (E) AuNP-Cit.....	62
Figura 18 - Análise de mapeamento elementar por EDS de amostras de HKUST-1 modificadas com nanopartículas de ouro (AuNP) por diferentes métodos.....	63
Figura 19 - Espectros de absorção na região do IV das amostras modificadas <i>in situ</i> (A) e pós-síntese (B). Espectros Raman das amostras modificadas <i>in situ</i> (C) e pós-síntese (D). A identificação de cada amostra está indicada em cada uma das figuras.	65
Figura 20 - (A) DRX da HKUST-1 pura e da HKUST-água-PSM. (B) DRX da HKUST-água-PSM, HKUST-AuCit-PSM e HKUST-AuBoro-PSM. (C) Espectro Raman e espectro no IV (D) da HKUST-1 e da HKUST-água-PSM.....	69
Figura 21 - MEV da HKUST-1 (A), HKUST-AuCit (B), HKUST-AuBoro (C), HKUST-AuCit-PSM (D), HKUST-AuBoro-PSM (E), HKUST-AuCit-DMF (F) e HKUST-AuCit-PSM-DMF (G).....	70
Figura 22 - Curvas de TG comparando a HKUST-1 pura com a MOF modificada com as nanopartículas de ouro pelos métodos (A) <i>in situ</i> e (B) PSM.	71
Figura 23 - Difrátogramas comparando a HKUST-1 modificada com AuNP antes e depois da lavagem com etanol para modificação <i>in situ</i> (A) e PSM (B).	72
Figura 24 - (A) Espectros infravermelho comparando HKUST-1, HKUST-AuCit e HKUST-AuCit lavado. (B) Espectros infravermelho comparando HKUST-1, HKUST-AuCit-PSM e HKUST-AuCit-PSM lavado.....	73
Figura 25 - Espectro UV-Vis comparando os colóides em suspensão aquosa AuNP-Cit e em suspensão em DMF AuNP-Cit-DMF.	75
Figura 26 - Espectros Raman (A), Difrátogramas (B) e espectros no IV na região de baixa frequência ($400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) (C) e na região de alta frequência ($2600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) (D) da HKUST-1, HKUST-AuCit-DMF e HKUST-AuCit-PSM-DMF.	76
Figura 27 - Espectros Raman comparando as amostras UiO-66 pura com as amostras (A) UiO-66_AuCit-MTAB e (C) UiO-66(HAuCl ₄). Espectros no IV comparando as amostras UiO-66 pura com as amostras (B) UiO-66_AuCit-MTAB e (D) UiO-66(HAuCl ₄).	79

Figura 28 - DRX comparando as amostras UiO-66 pura com as amostras (A) UiO-66(HAuCl ₄) e (B) UiO-66_AuCit-MTAB.....	80
Figura 29 - Espectros de refletância difusa no UV-Vis comparando as amostras UiO-66 pura com as amostras (A) UiO-66_AuCit-MTAB e (B) UiO-66(HAuCl ₄).	81
Figura 30 - Microscopia Eletrônica de Varredura da (A) UiO-66 pura e das amostras modificadas com ouro (A) UiO-66_AuCit-MTAB e (B) UiO-66(HAuCl ₄).	81
Figura 31 - Espectros SERS do corante azul do Nilo em diferentes concentrações nos substratos (A) UiO-66_AuCit-MTAB e (B) UiO-66(HAuCl ₄).	83
Figura 32 - Espectros SERS do pesticida tebuconazol (Tb) em diferentes concentrações. (A) e (B) correspondem aos espectros obtidos em água de abastecimento para UiO-66_AuCit-MTAB e UiO-66(HAuCl ₄), respectivamente. (C) e (D) apresentam os espectros obtidos em água mineral respectivamente para UiO-66_AuCit-MTAB e UiO-66(HAuCl ₄).	84
Figura 33 - (A) Espectros Raman e no (B) IV da MIL-53-BDC pura e do material modificado MIL-53-BDC_AuCit-MTAB. (C) Espectros Raman e no (D) IV da MIL-53-TDC pura da MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.	89
Figura 34 - Difratogramas de raios X das MOFs puras e após interação com AuNPs. (A) MIL-53-BDC e MIL-53-BDC_Au-MTAB, (B) MIL-53-TDC e MIL-53-TDC_AuNP-MTAB.....	90
Figura 35 - Espectros de refletância difusa no UV comparando as amostras (A) MIL-53-TDC com a MIL-53-TDC_AuCit-MTAB e (B) MIL-53-BDC com a MIL-53-BDC_AuCit-MTAB.....	92
Figura 36 - MEV das amostras (A) MIL-53-BDC (B) MIL-53-BDC_AuCit-MTAB, (C) MIL-53-TDC e (D) MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.	93
Figura 37 - SERS do corante azul do Nilo em água deionizada obtido com os substratos (A) MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e (B) MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.	94
Figura 38 - SERS do corante azul do Nilo em água de abastecimento obtido com os substratos (A) MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e (B) MIL-53-TDC_AuCit-MTAB. SERS do corante azul do Nilo em água mineral obtido com os substratos (C) MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e (D) MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.....	95
Figura 39 - SERS do pesticida tebuconazol (Tb) em água de abastecimento obtidos com os substratos (A) MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e (B) MIL-53-TDC_AuCit-MTAB. SERS do pesticida tebuconazol (Tb) em água mineral obtidos com os substratos (C) MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e (D) MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.	99

Figura A1 - Comparação dos padrões de difração de raios X padrão do ácido trimesico, nitrato de cobre(II) tri-hidratado e óxido de cobre(II) com os das amostras modificadas in situ (A) e as modificadas via modificação pós-sintética (B).	117
Figura A2 - Espectros EDS de amostras de HKUST-1 dopadas com nanopartículas de ouro (AuNP) por diferentes métodos.	118
Figura B1 - Espectros de extinção das nanopartículas (A) AuNP-Cit e AuCit-MTAB e da (B) AuNP-Boro.	119
Figura B2 - Histogramas de distribuição do diâmetro hidrodinâmico (d, nm) por intensidade DLS para (A) AuNP-Cit, (B) AuCit-MTAB, (C) AuNP-Cit-DMF e (D) AuNP.	120
Figura B3 - Potencial das nanopartículas AuNP-Cit, AuNP+MTAB, AuNP-Cit-DMF e AuNP-Boro.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais ativos nos espectros Raman e infravermelho para HKUST-1.....	66
Tabela 2 - Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais ativos nos espectros Raman e infravermelho para HKUST-1 modificada pelo método <i>in situ</i>	67
Tabela 3 - Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais ativos nos espectros Raman e infravermelho para HKUST-1 modificada pelo método PSM.	67
Tabela 4 - Valores da intensidade Raman (I_{Raman}) da banda em $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ e da relação sinal/ruído (SNR) obtidos para o tebuconazol em água de abastecimento, nas concentrações de $1,13 \times 10^{-4}$ a $4,52 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando os substratos UiO-66_AuCit-MTAB e UiO-66(HAuCl ₄).....	86
Tabela 5 - Valores da intensidade Raman (I_{Raman}) da banda em $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ e da relação sinal/ruído (SNR) obtidos para o tebuconazol em água mineral, nas concentrações de $1,13 \times 10^{-4}$ a $4,52 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando os substratos UiO-66_AuCit-MTAB e UiO-66(HAuCl ₄).....	86
Tabela 6 - Valores da intensidade Raman (I_{Raman}) da banda em 591 cm^{-1} e da relação sinal/ruído (SNR) obtidos para o corante azul do Nilo em água de abastecimento, nas concentrações de $2,5 \times 10^{-4}$ a $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando os substratos MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.	97
Tabela 7 - Valores da intensidade Raman (I_{Raman}) da banda em 591 cm^{-1} e da relação sinal/ruído (SNR) obtidos para o corante azul do Nilo em água mineral, nas concentrações de $2,5 \times 10^{-4}$ a $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando os substratos MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.	97
Tabela 8 - Valores da intensidade Raman (I_{Raman}) da banda em 1100 cm^{-1} e da relação sinal/ruído (SNR) obtidos para o pesticida tebuconazol em água de abastecimento, nas concentrações de $1,13 \times 10^{-4}$ a $4,52 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando os substratos MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e para a MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.....	101
Tabela 9 - Valores da intensidade Raman (I_{Raman}) da banda em 1100 cm^{-1} e da relação sinal/ruído (SNR) obtidos para o pesticida tebuconazol em água mineral, nas concentrações de $1,13 \times 10^{-4}$ a $4,52 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando os substratos MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e para a MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.....	101
Tabela C 1 - Parâmetros de qualidade da água da Represa de São Pedro e seus limites máximos estabelecidos.	122

Tabela C 2 - Composição da amostra de água mineral utilizada.....	123
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AN	Azul do Nilo
AuNPs	Nanopartículas de ouro
AuNP-Boro	Nanopartículas de ouro sintetizadas com borohidreto de sódio
AuNP-Cit	Nanopartículas de ouro sintetizadas com citrato de sódio.
AuNP-Cit-DMF	Nanopartículas de ouro sintetizadas com citrato de sódio em fase dispersante DMF.
AuCit-MTAB	AuNP-Cit modificada com o surfactante MTAB
AgNPs	Nanopartículas de prata
BDC	Ligante 1,4-benzenodicarboxilato
BTC	Ligante 1,3,5-bezenotricarboxilato
CIF	Arquivos de informações cristalográficas
EDS	Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia.
DRX	Difração de raios X
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
HKUST-1	Hong Kong University of Science and Technology
HKUST-AuCit	HKUST-1 modificada com AuNP-Cit pelo método <i>in situ</i>
HKUST-AuCit-PSM	HKUST-1 modificada com AuNP-Cit pelo método PSM
HKUST- AuCit-DMF	HKUST-1 modificada com AuNP-Cit-DMF pelo método <i>in situ</i> .
HKUST- AuCit-DMF-PSM	HKUST-1 modificada com AuNP-Cit-DMF pelo método de PSM
HKUST-AuBoro	HKUST-1 modificada com AuNP-Boro pelo método <i>insitu</i>
HKUST-Boro-PSM	HKUST-1 modificada com AuNP-Boro pelo método PSM
IV	Infravermelho
LSPR	Ressonância de plasmon de superfície localizado

LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIL	Material of Institut Lavoisier
MIL-53-BDC	MOF MIL-53 sintetizada com Al^{3+} e o ligante tereftalato
MIL-53-BDC_AuCit-MTAB	MIL-53-BDC modificada com AuCit-MTAB pelo método de modificação pós-síntese.
MIL-53-TDC	MOF MIL-53 sintetizada com Al^{3+} e 2,5-tiofenodicarboxilato
MIL-53-TDC_AuCit-MTAB	MIL-53-TDC modificada com AuCit-MTAB pelo método de modificação pós-síntese.
MTAB	Brometo de tetradeciltrimetilamônio
MOF	Redes Metalorgânicas
NP	Nanoestruturas plasmônicas
PSM	Modificação pós-síntese.
SERS	Espalhamento Raman intensificado por superfície
SBU	Unidades secundárias de construção
Tb	Tebuconazol
TDC	tiofeno-2,5-dicarboxilato
TG	Análise termogravimétrica
UV-Vis	Ultravioleta-visível
UiO	University of Oslo
UiO-66	MOF UiO sintetizada com Zr^{4+} e o ligante tereftalato
UiO-66(HAuCl_4)	UiO-66 modificada com ouro pelo método <i>ship in bottle</i>
UiO-AuCit-MTAB	UiO-66 modificado com AuCit-MTAB pelo método de modificação pós-síntese.

LISTA DE SÍMBOLOS

ν	Estiramento
ν_s	Estiramento simétrico
ν_{as}	Estiramento assimétrico
δ	Deformação angular no plano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 PESTICIDAS	23
1.1.1 Tebuconazol	26
1.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PLASMÔNICAS	27
1.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE (SERS) ...	32
1.4 REDES METALORGÂNICAS (MOFs)	36
1.5 MODIFICAÇÃO DE MOF COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	44
2 OBJETIVOS	50
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	50
3 METODOLOGIA.....	51
3.1 MATERIAIS	51
3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO	51
3.2.1 Síntese de nanopartículas de ouro com citrato de sódio (AuNP-Cit)	51
3.2.2 Síntese de nanopartículas de ouro com borohidreto de sódio (AuNP-Boro)	52
3.3 SÍNTESE DE MOFS	52
3.3.1 Síntese da UiO-66.....	52
3.3.2 Síntese da MIL-53-TDC	52
3.3.3 Síntese da MIL-53-BDC	53
3.3.4 Síntese da HKUST-1.....	53
3.4 MODIFICAÇÃO DA UiO-66 COM METODOLOGIA <i>SHIP IN BOTTLE</i>	54
3.5 MODIFICAÇÃO DA UiO-66, MIL-53-TDC E MIL-53-BDC COM METODOLOGIA DE MODIFICAÇÃO PÓS-SÍNTESE.....	54
3.6 MODIFICAÇÃO DA MOF HKUST-1 COM AuNP	55
3.7 CARACTERIZAÇÕES	56
3.7.1 Espectroscopia Raman	56
3.7.2 Espectroscopia no Infravermelho (IV)	57

3.7.3 Espectroscopia no UV-VIS-NIR por transmissão e reflectância difusa	57
3.7.4 Difração de raios x de policristais (DRX)	57
3.7.5 Espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS).....	58
3.7.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58
3.7.7 Análise termogravimétrica (TG).....	58
3.8 PREPARO DO SUBSTRATO SERS	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1 MODIFICAÇÃO DA HKUST-1 COM AuNP	60
4.1.1 Modificação <i>in situ</i> e modificação pós-síntese.....	60
4.1.2 Influência da lavagem com etanol no processo de modificação da HKUST-1 com AuNP.....	71
4.1.3 Modificação <i>in situ</i> e PSM da HKUST-1 com AuNP-Cit-DMF	74
4.2 MODIFICAÇÃO DA UIO-66 COM AUNP E UTILIZAÇÃO COMO SUBSTRATO SERS NA DETECÇÃO DE PESTICIDA.....	77
4.3 MODIFICAÇÃO DAS MOFs MIL-53-TDC E MIL-53-BDC COM AuNPs E SUA UTILIZAÇÃO COMO SUBSTRATO SERS PARA DETECTAR PESTICIDAS.....	87
5 CONCLUSÕES.....	103
REFERÊNCIAS	105
APÊNDICE A - Caracterizações da HKUST-1 pura e modificada com ouro	117
APÊNDICE B - Caracterização das Nanopartículas utilizadas.....	119
APÊNDICE C - Características das águas mineral e de abastecimento utilizadas	122

1 INTRODUÇÃO

Nesta tese foi realizada a modificação das MOFs UiO-66, MIL-53-BDC, MIL-53-TDC e HKUST-1 com nanopartículas de ouro utilizando diferentes estratégias. Além disso os materiais foram utilizados como substrato SERS para detectar o pesticida tebuconazol em água. Nas próximas seções serão apresentadas algumas definições importantes para uma melhor compreensão da tese.

1.1 PESTICIDAS

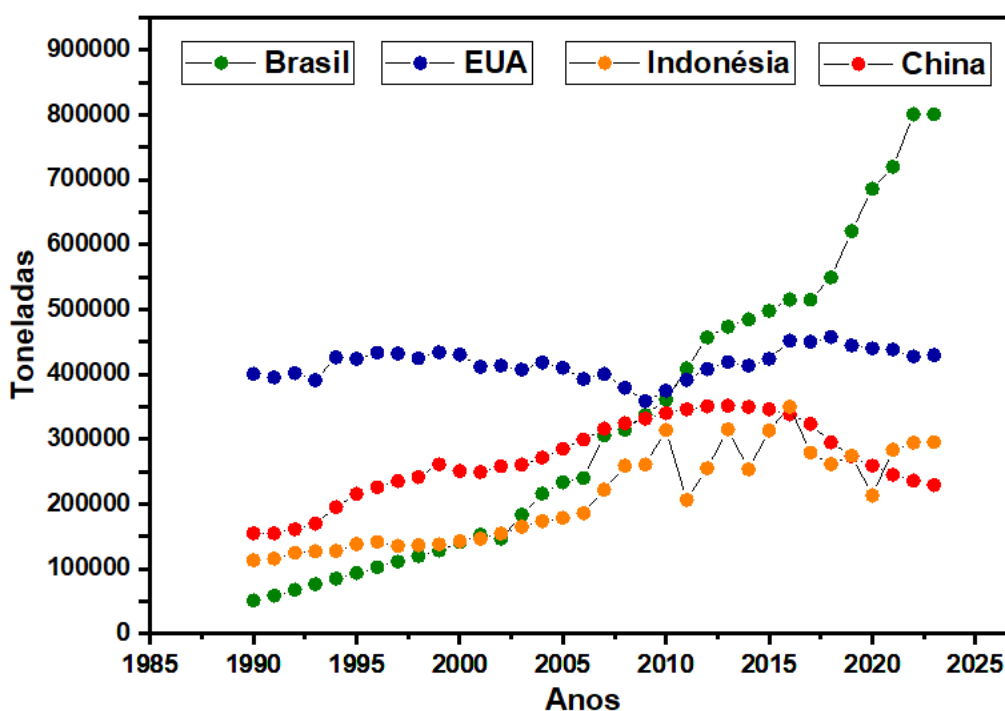
Os pesticidas são um grupo de substâncias orgânicas e inorgânicas usadas para prevenir e destruir pragas agrícolas (Hou *et al.*, 2023). Essas substâncias desempenham um papel importante na agricultura moderna, devido à sua capacidade de proteger sementes e culturas contra insetos, fungos, ervas daninhas e outras pragas (Gatidou, Stasinakis e Iatrou, 2015). Algumas formas de classificar os pesticidas podem ser baseadas na praga que combatem ou na sua natureza química. Com base no tipo de praga que combatem, os pesticidas podem ser classificados como inseticidas, utilizados para eliminar insetos; fungicidas, empregados no controle ou na erradicação de fungos; herbicidas, destinados ao controle de plantas daninhas; e raticidas, voltados ao combate de roedores (Garud *et al.*, 2024).

A classificação de pesticidas de acordo com a natureza química engloba diversas classes, como organoclorados, organofosforados, carbamatos, fenilamidas, triazinas, dipiridílios, triazóis, entre outras. A variedade estrutural dessas classes está associada a diferentes mecanismos de ação, bem como a distintos perfis de toxicidade e persistência no ambiente (Eghbalinejad *et al.*, 2024; Garud *et al.*, 2024).

Os pesticidas desempenham papel central na agricultura moderna ao contribuírem para o controle de pragas, doenças e plantas daninhas, garantindo maior produtividade e segurança alimentar. No entanto, o uso intensivo desses compostos tem levantado preocupações ambientais e toxicológicas, especialmente em países que são grandes produtores agrícolas, como o Brasil (Camargo *et al.*, 2017). Nas últimas décadas, o país consolidou-se como um dos maiores produtores e exportadores de *commodities* agrícolas do mundo, destacando-se na produção de soja, milho, café e cana-de-açúcar. Esse cenário impulsionou o Brasil a estar entre os maiores consumidores globais de pesticidas (Fernandes *et al.*, 2020).

Como está apresentado na Figura 1, o Brasil é o líder entre os principais países consumidores de pesticidas. Os maiores consumidores são: Brasil, Estados Unidos, China e Indonésia, segundo os dados da *Food and Agriculture Organization* (FAO 2023). Observa-se que, no período analisado (1990 a 2024), os Estados Unidos mantiveram consumo relativamente estável; a China apresentou crescimento até meados da década de 2010, seguido de redução; e a Indonésia apresentou oscilações ao longo do período. O Brasil, por sua vez, apresentou o crescimento mais expressivo nesse período, com uma elevação acentuada no consumo, ultrapassando os Estados Unidos por volta de 2010 e atingindo valores próximos a 800 mil toneladas nos anos mais recentes da série. Esse aumento acompanha a expansão da fronteira agrícola brasileira e a intensificação do cultivo de *commodities*, como soja, milho e algodão (Arruda *et al.*, 2022; Camargo *et al.*, 2017).

Figura 1 – Consumo de pesticidas (em toneladas) no Brasil, Estados Unidos, China e Indonésia ao longo do período analisado.

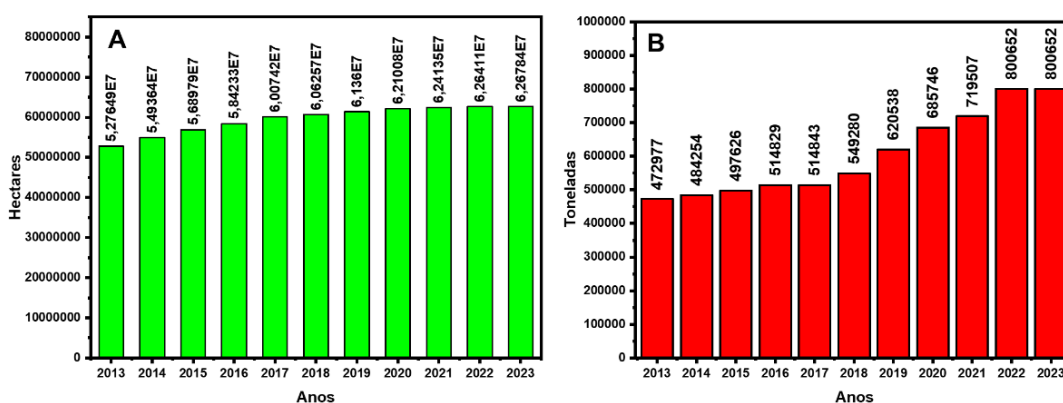


Fonte: Adaptado de FAO (2023).

A intensificação da atividade agrícola no Brasil ao longo da última década ajuda a contextualizar a crescente demanda por pesticidas no país. Conforme ilustrado na Figura 2^a, ocorreu variação da área total cultivada com lavouras temporárias e permanentes entre 2013

e 2023, evidenciando o crescimento do setor agrícola nacional no período. Paralelamente, ocorreu um aumento no consumo de pesticidas no mesmo intervalo temporal (Figura 2B), permitindo estabelecer uma relação direta entre a produtividade agrícola e o uso de pesticidas.

Figura 2 – (A) Área total cultivada (em hectares) no Brasil com lavouras temporárias e lavouras permanentes no período de 2013 a 2023. (B) Consumo de pesticidas (em toneladas) no Brasil entre os anos de 2013 a 2023.



Fonte: Adaptado de FAO e MapaBiomass.

Esse comportamento está alinhado ao perfil produtivo brasileiro, caracterizado por extensas monoculturas e por condições climáticas que favorecem a proliferação de pragas, insetos e patógenos ao longo de praticamente todo o ano (Camargo *et al.*, 2017). Nesse cenário, o uso de pesticidas torna-se uma estratégia recorrente para assegurar produtividade. Entretanto, o aumento no consumo desses compostos intensifica as preocupações relacionadas à contaminação ambiental, à presença de resíduos em alimentos e aos potenciais riscos toxicológicos para organismos não alvo e para a saúde humana.

A análise integrada dos dados de área cultivada e de consumo de pesticidas (Figura 2) indica a necessidade de pesquisas voltadas ao desenvolvimento de métodos sensíveis e confiáveis para a detecção de resíduos de pesticidas em diferentes ambientes, como o aquático. Novas metodologias contribuirão para a avaliação de riscos e para a promoção de uma agricultura mais sustentável.

A característica ideal de um pesticida é a alta especificidade, atuando exclusivamente sobre a praga de interesse, sem provocar efeitos adversos em outros organismos expostos. No entanto, essa seletividade é um desafio, pois a maioria dos pesticidas apresenta toxicidade

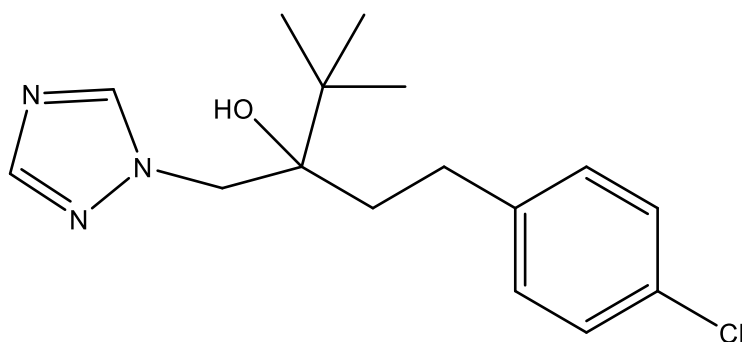
tanto para seres humanos quanto para organismos expostos. Isso representa uma ameaça à fauna, ao equilíbrio ambiental e à saúde humana. Quando não são aplicados de maneira adequada, os pesticidas podem contaminar o solo e os recursos hídricos, resultando em impactos negativos sobre a vida selvagem e o meio ambiente. Os pesticidas são potencialmente tóxicos para os seres humanos porque podem causar condições como câncer, distúrbios respiratórios, distúrbios neurológicos e problemas reprodutivos (Fernandes *et al.*, 2020; Habibzadeh *et al.*, 2019). Além disso, a má utilização em lavouras pode contaminar solos, rios, alimentos e o ar, causando danos aos seres vivos aquáticos e terrestres que vivem na região de aplicação e proximidades.

Essa ameaça ocorre porque, quando mal aplicados, grande parte dos produtos utilizados não é absorvida, o que gera uma grande quantidade de resíduos resistentes à degradação (Adeniyi *et al.*, 2016). A resistência à degradação biológica e química torna os pesticidas altamente bioacumulativos e, como consequência, altamente tóxicos. Os efeitos desses agentes ao longo do tempo representam um grande risco para a saúde pública (Čadková *et al.*, 2013). Com isso em mente, percebe-se que é necessário monitorar a presença de pesticidas nos mais diversos ambientes sendo o ambiente aquático um dos principais alvos, devido à facilidade de pesticidas contaminarem rios, lagos e lençóis freáticos (Acayaba *et al.*, 2021).

1.1.1 Tebuconazol

O tebuconazol é um fungicida triazólico usado na agricultura para exterminar fungos patogênicos de plantas (Eghbalinejad *et al.*, 2024). Sua estrutura possui os grupos 4-clorofenil, grupo terc-butil, grupo hidroxila e um anel triazólico com dois átomos de carbono e três átomos de nitrogênio (Fera, Camera, La e Sarro, De, 2009), como apresentado na Figura 3. Seu mecanismo de ação envolve a inibição da biossíntese do esterol em fungos, impedindo seu crescimento e desenvolvimento (Eghbalinejad *et al.*, 2024; Fera, Camera, La e Sarro, De, 2009).

Figura 3 – Representação estrutural do pesticida tebuconazol.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O tebuconazol é usado como fungicida em uma ampla gama de culturas, incluindo cereais, legumes, nozes e frutas (Eghbalinejad *et al.*, 2024). Devido à sua grande possibilidade de aplicação, muitos animais e seres humanos podem ser expostos a esse composto (Želonková *et al.*, 2019). Essa exposição é especialmente grave em organismos aquáticos, tendo em vista que o tebuconazol pode permanecer em ambientes aquáticos por um longo período e pode induzir efeitos adversos de longo prazo (Singh *et al.*, 2024; Zhang, Y. *et al.*, 2024).

Dessa forma, faz-se necessário desenvolver formas de detecção desse pesticida em ambientes aquáticos. A alternativa estudada na tese de doutorado foi a utilização de redes metalorgânicas (MOF) dopadas com nanopartículas de ouro (AuNPs), formando um material híbrido que pode ser utilizado como substrato para a técnica SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*).

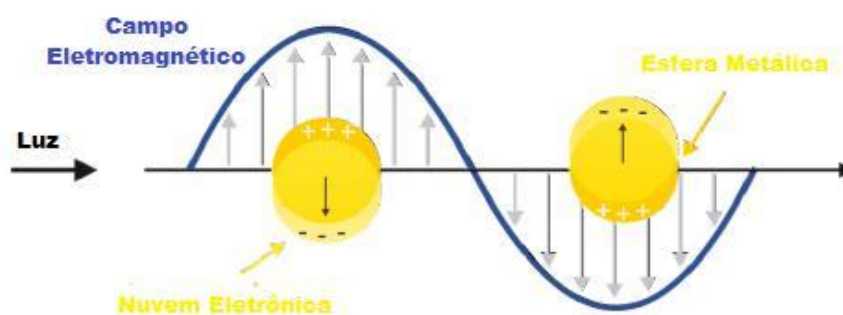
1.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PLASMÔNICAS

As nanopartículas metálicas (NP) são estruturas que apresentam pelo menos uma dimensão em escala nanométrica. Nessa faixa de tamanho, alguns dos metais passam a exibir propriedades ópticas distintas daquelas observadas em escala macroscópica (*bulk*), possibilitando aplicações diferenciadas. Uma das propriedades mais relevantes que emergem nessa escala é a ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR, do inglês *localized surface plasmon resonance*). Esse fenômeno corresponde à excitação da oscilação coletiva dos elétrons livres na superfície de nanopartículas metálicas, como ouro, prata e cobre, por

radiação eletromagnética de frequência apropriada. As nanopartículas que apresentam essa característica são denominadas nanoestruturas plasmônicas (Petryayeva e Krull, 2011).

A LSPR ocorre quando a radiação incide em uma nanopartícula metálica; o campo eletromagnético incidente induz a excitação de um modo de oscilação coletiva dos elétrons de condução na superfície do nanomaterial desde que a frequência da radiação esteja em ressonância com essa oscilação (Maier, 2007), conforme esquematizado na Figura 4.

Figura 4 – Esquema para a ressonância de plasmon de superfície localizado para nanoestruturas de metais de cunhagem (Au, Ag e Cu).



Fonte: Adaptado de LIS e colaboradores (2014).

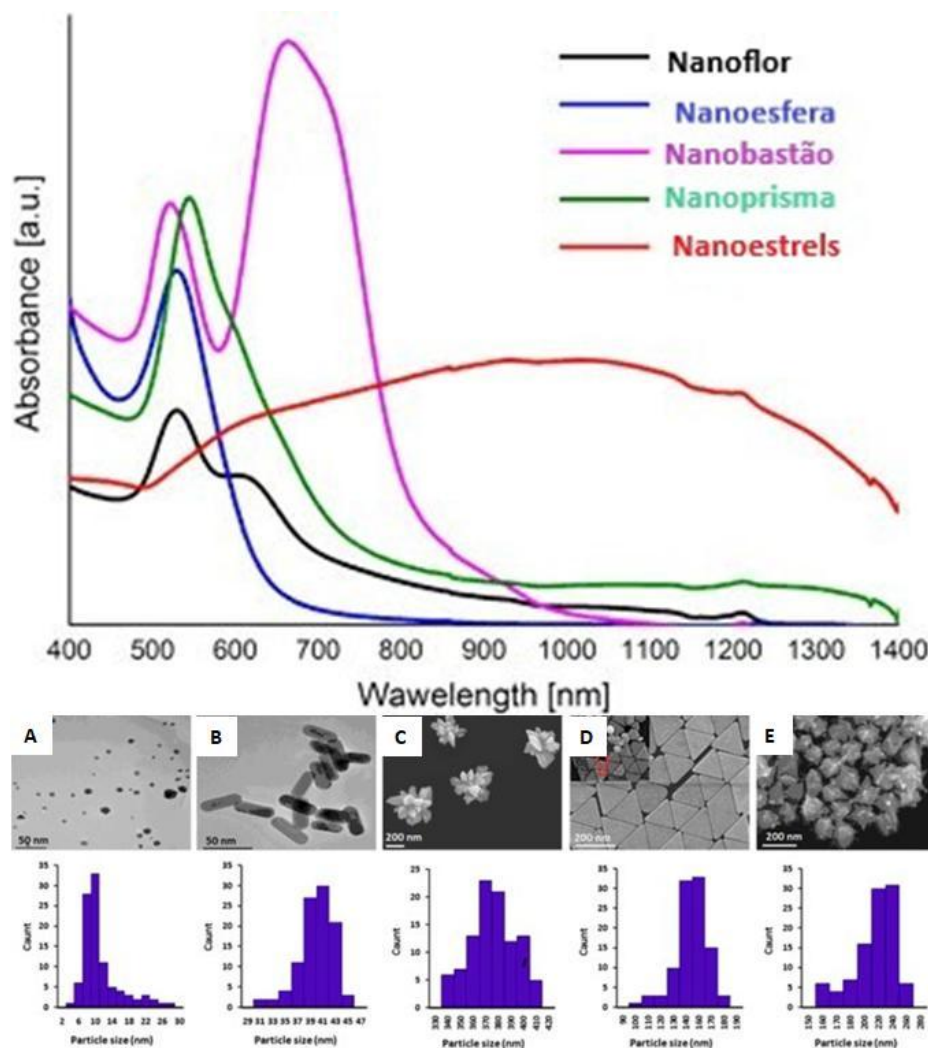
Para que o fenômeno de LSPR ocorra de maneira eficiente, é necessário que a NP possua dimensões significativamente menores do que o comprimento de onda da radiação incidente, no caso de uma nanoesfera de raio r o diâmetro ($2r$) deve ser consideravelmente menor do que o comprimento de onda λ , ou seja, $2r \ll \lambda$. Nessa condição, o campo elétrico da onda eletromagnética pode ser considerado uniforme ao longo de toda a nanopartícula durante um determinado intervalo de tempo. Essa aproximação é conhecida como regime quase-estático (Li, Wang e Yin, 2020). No caso de uma NP de formato esférico, ocorre uma excitação coletiva dos elétrons em relação à sua movimentação fundamental, havendo a formação de um dipolo induzido oscilante (Su *et al.*, 2024).

As nanoestruturas plasmônicas podem apresentar ampla diversidade de morfologias e, em função dessas características estruturais, exibir diferentes cores. Essa variação está diretamente relacionada à dependência da LSPR em relação ao tamanho, à forma e ao ambiente dielétrico das nanopartículas (Guo *et al.*, 2019; Li, Wang e Yin, 2020). Entre as principais morfologias descritas na literatura, destacam-se as nanopartículas esféricas

(MORIS *et al.*, 2017), cúbicas (Jeon, Tsalu e Ha, 2019), bastão (Cao, Sun e Grattan, 2014) e prismáticas (Zheng *et al.*, 2020) entre outras.

As variações morfológicas influenciam diretamente a frequência da LSPR; consequentemente, o espectro de extinção das nanopartículas pode apresentar diferenças na posição do máximo de extinção, conforme ilustrado na Figura 5. É importante notar que o controle da morfologia durante a síntese úmida requer o uso de agentes estabilizantes, que auxiliam na obtenção de nanopartículas mais estáveis e com menor dispersão de tamanho (Woźniak *et al.*, 2017)

Figura 5 – Espectro de extinção, microscopia eletrônica e histogramas de distribuição de tamanho de nanopartículas de ouro com diferentes formatos: (A) nanoesfera, (B) nanobastão, (C) nanoflor (D), nanoprisma e (E) Nanoestrela.



Fonte: Adaptado de Woźniak e colaboradores (2017).

O modo de deformação da nuvem eletrônica na superfície metálica causada pela LSPR é fortemente dependente do formato da nanopartícula (Kawamura, Nogami e Matsuda, 2013). Dessa forma, a síntese de nanopartículas com diferentes morfologias, como esferas, cubos, prismas e bastões, possibilita a obtenção de nanoestruturas cujas bandas de LSPR podem variar desde a região do visível até o infravermelho próximo (Guo *et al.*, 2019; Park e Shumaker-parry, 2014).

Para compreender a influência do tamanho e da forma sobre a LSPR, pode-se inicialmente definir a polarizabilidade da nanopartícula (α), que corresponde ao grau de distorção da nuvem eletrônica em resposta a um campo elétrico externo, conforme descrito pela Equação 1 (Ru e Etchegoin, 2009).

$$\alpha(\lambda) = 3\varepsilon_m(\lambda)V_{NP} \frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_m(\lambda)}{\varepsilon(\lambda) + \chi\varepsilon_m(\lambda)} \quad (1)$$

Onde ε_m é a constante dielétrica do meio, V_{NP} o volume da nanopartícula, χ é o fator geométrico ($\chi = 2$ para esferas) e ε é a função dielétrica do material, que é uma grandeza complexa. A condição de ressonância ocorre quando o denominador assume o valor mínimo na função, que ocorre para $\varepsilon(\lambda) \approx -\chi\varepsilon_m$ resultando na polarizabilidade máxima e, como consequência, no maior valor possível para a LSPR.

O modelo de Drude para a estrutura eletrônica do metal permite relacionar a frequência da banda do LSPR com a constante dielétrica do meio onde se encontra a nanopartícula. Assim, a função dielétrica do metal $\varepsilon(\omega)$ dependente da frequência angular do campo incidente (ω) é definida de acordo com as Equações 2-5 (Aroca, 2006; Ru e Etchegoin, 2009).

$$\varepsilon(\omega) = Re[\varepsilon(\omega)] + iIm[\varepsilon(\omega)] \quad (2)$$

$$Re[\varepsilon(\omega)] = 1 - \frac{\omega_p^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3)$$

$$Im[\varepsilon(\omega)] = \frac{\omega_p^2\tau}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (4)$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (5)$$

Sendo $Re[\varepsilon(\omega)]$ a componente real e $Im[\varepsilon(\omega)]$ a componente imaginária da função dielétrica $\varepsilon(\omega)$, τ é o tempo de relaxação do elétron livre, que é decorrente das colisões

elétron-elétron, elétron-íon e elétron-fônon ocorridas no interior do material, e γ é a frequência de amortecimento dada por $\gamma = 1/\tau$. O termo ω_p é a frequência do *plasmon* de volume do material, que possui valores diferentes conforme o tipo de metal. O termo $Re[\varepsilon(\omega)]$ está associado ao espalhamento de luz pelo material e determina a frequência de ressonância do sistema plasmônico, já o termo $Im[\varepsilon(\omega)]$ descreva as perdas na oscilação do *plasmon* causadas principalmente por transições intrabandas, gerando absorção de luz. A frequência de ressonância do LSPR, ω_{LSPR} , pode ser definida a partir da frequência do *plasmon* do material (ω_p) e da constante dielétrica do meio (ε_m), como mostrado na Equação 6.

$$\omega_{LSPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+2\varepsilon_m}} \quad (6)$$

Como observado na Equação 6, a frequência da LSPR pode ser modificada de acordo com as mudanças na constante dielétrica do meio circundante. Um meio com constante dielétrica mais alta promove um deslocamento da LSPR para o vermelho, ou seja, maior comprimento de onda (Aroca, 2006).

Para uma nanoestrutura metálica esférica, a secção de choque de espalhamento σ_{sca} e a secção de choque de absorção σ_{abs} são calculadas utilizando o fluxo de energia eletromagnética por unidade de área, dado pelo vetor de *Poynting*, de acordo com as Equações 7 e 8, respectivamente. A soma desses dois termos define a secção de choque de extinção σ_{ext} de uma nanoesfera metálica na Equação 9.

$$\sigma_{sca} = \frac{8\pi}{3} K^4 r^6 \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right]^2 \quad (7)$$

$$\sigma_{abs} = 4\pi k r^3 Im \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right] \quad (8)$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{sca} + \sigma_{abs} = \frac{9\omega\varepsilon_m^{3/2} V_{NP}}{c} \frac{Im[\varepsilon]}{(Re[\varepsilon] + 2\varepsilon_m)^2 + (Im[\varepsilon])^2} \quad (9)$$

onde $K=2\pi/\lambda$ é o número de onda e c é a velocidade da luz no vácuo.

A Equação 9 demonstra a dependência das propriedades de ressonância da parte real da função dielétrica do metal com o meio dielétrico (onde a NP está imersa). Além disso, a secção de choque de extinção aumenta proporcionalmente com o volume da nanopartícula. Análogo à Equação 1, para a polarizabilidade, a σ_{ext} máxima ocorre quando o denominador

assume o menor valor possível, ou seja, quando o *plasmon* é excitado com a frequência angular que assume os valores de acordo com a Equação 10.

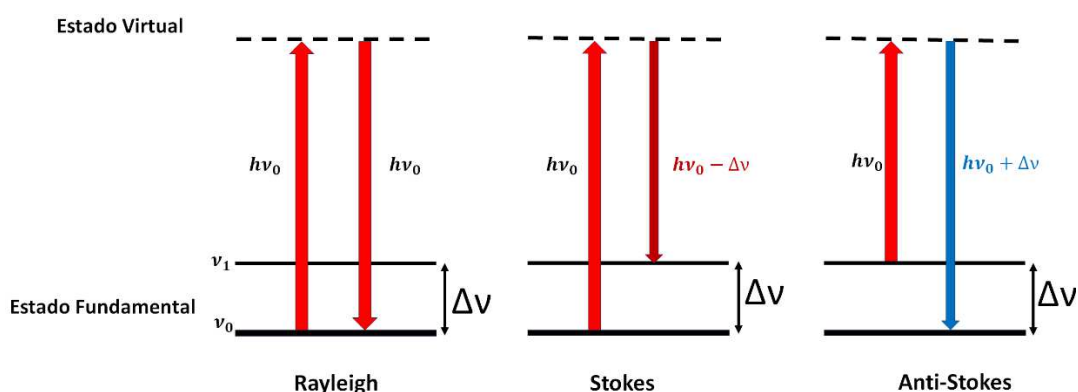
$$Re[\varepsilon(\omega)] \approx -2\varepsilon_m \quad (10)$$

Nas Equações 7 e 8 observa-se uma dependência da secção de choque de absorção e da secção de choque de espalhamento com o raio da nanopartícula. O termo σ_{abs} aumenta de forma escalar com r^3 e o termo σ_{sca} aumenta escalar com r^6 . Para NP com dimensões muito menores do que o comprimento de onda da radiação incidente, tipicamente $r < 40\text{nm}$, σ_{sca} é muito menor do que σ_{abs} e, com isso, sua contribuição é insignificante na secção de choque de extinção além disso, com as equações apresentadas, pode-se observar que as propriedades plasmônicas de qualquer material dependem da função dielétrica do metal (Jain *et al.*, 2006; Ru e Etchegoin, 2009).

1.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE (SERS)

A espectroscopia Raman é uma técnica vibracional que fornece informações sobre a estrutura molecular e sobre a natureza das ligações químicas presentes em uma substância (Sala, 2008). Quando uma radiação monocromática interage com uma molécula as três possíveis formas de espalhamento que podem ocorrer são os espalhamentos Rayleigh, Stokes e o Anti-Stokes, como está demonstrado na Figura 6.

Figura 6 – Representação esquemática dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

No espalhamento Rayleigh, uma radiação com energia $h\nu_0$ interage com uma molécula, resultando em uma excitação do estado fundamental para o estado virtual, representado pela linha pontilhada. Em seguida, a molécula retorna para o mesmo estado fundamental, espalhando luz com a mesma energia inicial ($h\nu_0$). Esse tipo de espalhamento também é chamado de espalhamento elástico, e a maior parte dos fótons sofre esse tipo de espalhamento.

No espalhamento Raman Stokes, a molécula que se encontra no estado vibracional fundamental interage com uma radiação de energia $h\nu_0$, sendo excitada até o estado eletrônico virtual e retornando para um estado vibracional excitado, resultando em um fóton espalhado de menor energia que o fóton incidente ($h\nu_0 - \Delta\nu$). No espalhamento Anti-Stokes, a molécula se encontra inicialmente no estado vibracional excitado, interage com a radiação de energia $h\nu_0$ e sofre uma excitação, passando para o estado eletrônico virtual. Em seguida, retorna para o estado fundamental de menor energia, espalhando um fóton com energia superior à energia incidente ($h\nu_0 + \Delta\nu$). Devido à variação de energia envolvida os espalhamentos Stokes e Anti-Stokes são denominados espalhamento inelástico. O efeito Raman ocorre nesse tipo de espalhamento (Xu *et al.*, 2018).

Uma das dificuldades da técnica é que apenas um em cada 10^6 fótons espalhados sofrem espalhamento Raman, sendo muito difícil observar esse espalhamento em certas condições, como soluções diluídas (Wang, Irudayaraj e Irudayaraj, 2013).

A técnica de espalhamento Raman intensificado por superfície, conhecida como SERS (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*), é uma das estratégias empregadas para aumentar significativamente a intensidade do espalhamento Raman. Esse fenômeno baseia-se na observação de que um grande número de moléculas, quando adsorvidas em superfícies metálicas especialmente preparadas, apresentam espectros Raman com intensidades muito superiores às obtidas na ausência da superfície metálica. Em geral, a intensidade média do sinal pode ser ampliada de 10^5 - 10^6 vezes em comparação ao espalhamento Raman convencional. Em condições de detecção em nível de molécula única, entretanto, os fatores de intensificação podem alcançar valores ainda maiores, na faixa de 10^7 a 10^8 vezes (Ru e Etchegoin, 2009; Santos, Temperini e Brolo, 2019).

O efeito SERS foi observado pela primeira vez em 1974 por Fleischmann, Hendra e McQuillan durante estudos com a molécula piridina adsorvida em eletrodos de prata rugosos (Fleischmann, Hendra e McQuillan, 1974). Inicialmente, o aumento do sinal Raman foi atribuído à grande área superficial do eletrodo. No entanto, apenas em 1977 o fenômeno foi

reconhecido como um verdadeiro efeito de intensificação do espalhamento Raman, a partir de dois trabalhos independentes publicados por Jeanmaire e Van Duyne (1977) e Albrecht e Creighton (1977).

Atualmente há dois modelos aceitos que explicam a intensificação do espalhamento Raman causado pelo efeito SERS, o modelo químico o modelo eletromagnético. No modelo químico, a interação entre os estados eletrônicos do metal e da molécula adsorvida possibilita a transferência de carga entre a molécula e o sítio metálico na presença de radiação eletromagnética. Essa interação leva à formação de novos estados eletrônicos, que promovem uma intensificação do sinal Raman semelhante ao observado no Raman ressonante (Birke e Lombardi, 2020).

O novo estado eletrônico resulta da formação de um complexo de superfície, associado ao acoplamento entre as bandas eletrônicas do metal e os orbitais moleculares do adsorbato. Nesse contexto, a energia de Fermi da nanopartícula situa-se entre os níveis de energia dos orbitais HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) da molécula. Após a formação desse complexo, a radiação eletromagnética pode promover dois tipos de processos de transferência de carga: (i) a transferência de elétrons dos níveis doadores do metal, localizados abaixo do nível de Fermi, para o orbital LUMO da molécula adsorvida; e (ii) a transferência de elétrons do orbital HOMO da molécula para os níveis receptores do metal, situados acima do nível de Fermi. No modelo químico, o fator de intensificação geralmente atinge valores de até 10^2 (Aroca, 2006; Ru e Etchegoin, 2009).

O modelo eletromagnético, por outro lado, considera a intensificação do campo eletromagnético local próximo a superfícies metálicas devido à LSPR (Derkachova, Kolwas e Demchenko, 2016). Essa condição ocorre quando a componente imaginária da função dielétrica se aproxima de zero ($\text{Im}[\epsilon] \approx 0$) e a componente real da função dielétrica ($\text{Re}[\epsilon]$) se aproxima de $-2\epsilon_m$. Tais condições são análogas àquelas em que a σ_{ext} atinge seu valor máximo, conforme discutido nas Equações 9 e 10.

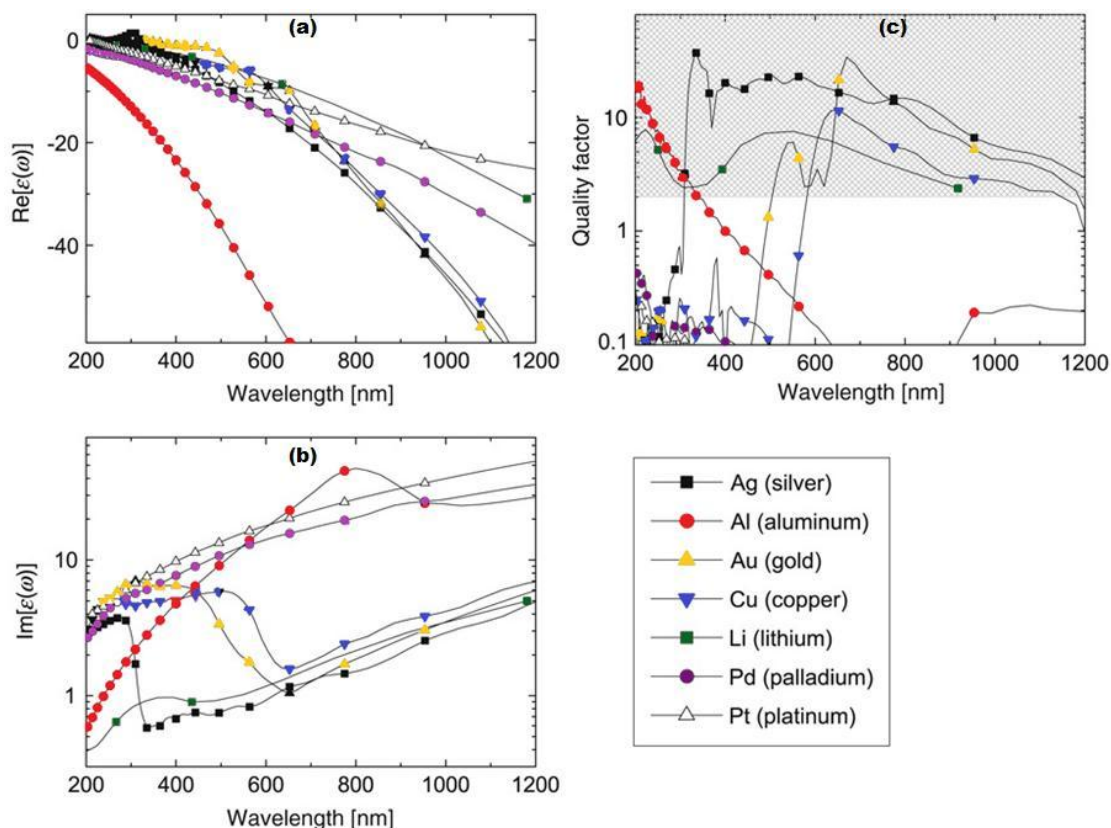
A intensidade da LSPR pode ser quantificada pelo fator de qualidade Q (Ru e Etchegoin, 2009). Nanopartículas com diferentes geometrias apresentam expressões distintas para esse fator; entretanto, considerando o limite de baixas perdas na frequência de oscilação do plasmon e a condição quase estática, o fator de qualidade Q pode ser descrito pela Equação 11.

$$Q = \frac{\omega (dRe[\varepsilon]/d\omega)}{2(Im[\varepsilon])^2} \quad (11)$$

De acordo com a Equação 11, as condições $Im[\varepsilon(\omega)] \approx 0$ e $Re[\varepsilon(\omega)]$ negativa definem a ressonância do plasmon de superfície e são necessárias para a observação do efeito SERS. A Figura 7 ilustra as condições nas quais o plasmon apresenta maior intensificação, de acordo com o fator de qualidade obtido dos valores de $Im[\varepsilon(\omega)]$ e $Re[\varepsilon(\omega)]$ determinados experimentalmente. Em uma determinada faixa de comprimento de onda na qual a componente real da função dielétrica assume valores negativos (Figura 7^a) e a componente imaginária apresenta valores baixos (Figura 7b), o termo Q atinge seus maiores valores (Figura 7c) (Ru e Etchegoin, 2009).

Dessa forma, observa-se na Figura 7c que os metais de cunhagem Au, Ag e Cu apresentam fatores de qualidade mais elevados na região do visível, aproximadamente acima de 400 nm para Ag e de 600 nm para Cu e Au (Li, Wang e Yin, 2020). Por esse motivo, prata, cobre e ouro na forma de nanopartículas são amplamente empregados para promoção do efeito SERS. Isso se deve ao fato de que essas nanopartículas metálicas possuem elétrons de condução livres em sua superfície, os quais possibilitam a ocorrência da LSPR, principalmente na região do visível (Zheng *et al.*, 2020).

Figura 7 – Gráficos da componente real, da componente imaginária e do fator de qualidade para diferentes nanoestruturas metálicas.



Fonte: Adaptado de Le Ru e Etchegoin (2009).

A intensificação do sinal pode ser mais ampliada quando ocorrem os chamados *hot spots*, que correspondem a regiões localizadas entre duas ou mais nanopartículas metálicas muito próximas, nas quais ocorre uma intensa amplificação do campo eletromagnético local, gerando maior efeito SERS (Moskovits, 2005; Ru, Le, Etchegoin e Meyer, 2006).

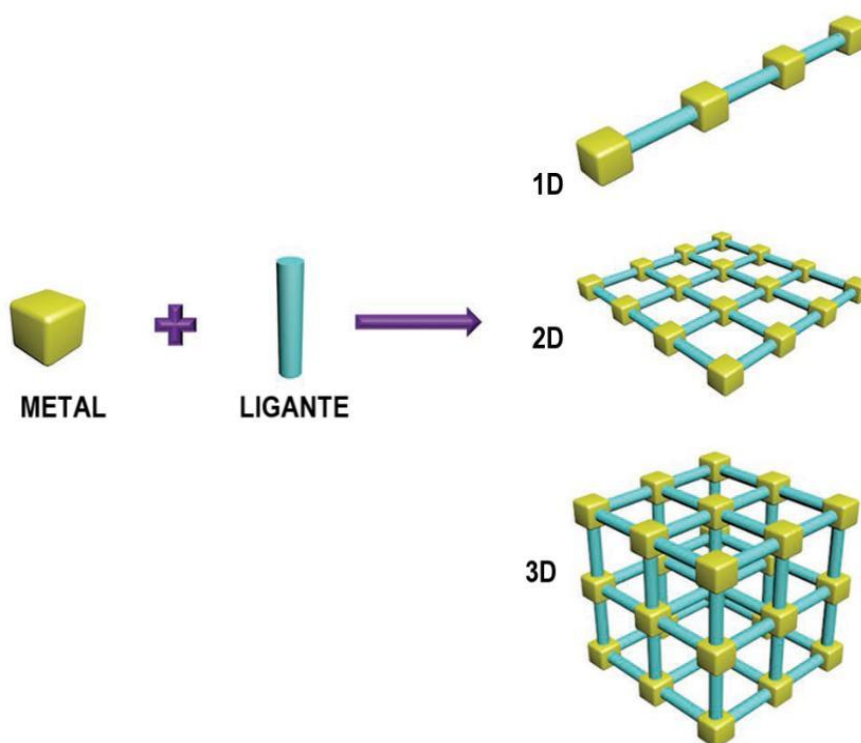
1.4 REDES METALORGÂNICAS (MOFs)

Redes de coordenação ou polímeros de coordenação são compostos formados por ligantes orgânicos polidentados que se coordenam a centros metálicos ou *clusters* metálicos, formando entidades de coordenação que podem se estender em uma (Wang *et al.*, 2018), duas (Liu *et al.*, 2018) ou três dimensões (Martins e M. Ronconi, 2017) como esquematizado na Figura 8.

Os ligantes polidentados atuam como bases de Lewis, doando pares de elétrons para a formação de ligações de coordenação com os íons metálicos, que desempenham o papel de

ácidos de Lewis (Shu *et al.*, 2021). Entre os ligantes orgânicos polidentados mais utilizados destacam-se aqueles que possuem átomos com alta densidade eletrônica. Nesse contexto, são comuns os ligantes O-doadores que geralmente moléculas aromáticas ou alifáticas contendo dois ou mais grupos carboxílicos, como o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (ácido trimésico ou BTC) (Liu *et al.*, 2016), o ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ácido piromelítico) e o ácido pentanodióico (ácido glutárico) (Naimi Joubani, Zanjanchi e Sohrabnezhad, 2020). Também são amplamente empregados os ligantes N-doadores, como o 1,3-diazol (Khudozhitkov *et al.*, 2020), a 1,10-fenantrolina (Gu *et al.*, 2016) e a 4,4'-bipiridina (Jin *et al.*, 2019).

Figura 8 – Representação esquemática da formação de polímeros de coordenação a partir da combinação entre íons metálicos (nós) e ligantes orgânicos (conectores).



Fonte: Adaptado de Wang e colaboradores (2018).

As redes tridimensionais (MOFs, do inglês *Metal-Organic Frameworks*) constituem uma subclasse dos polímeros de coordenação caracterizadas por estruturas altamente porosas, capazes de acomodar diferentes moléculas em seus poros (Li *et al.*, 2021). As pesquisas sobre esses materiais tiveram início no final dos anos 80 e o termo MOF foi empregado pela primeira vez em 1995 em um trabalho de Omar M. Yaghi e Hailian Li, que

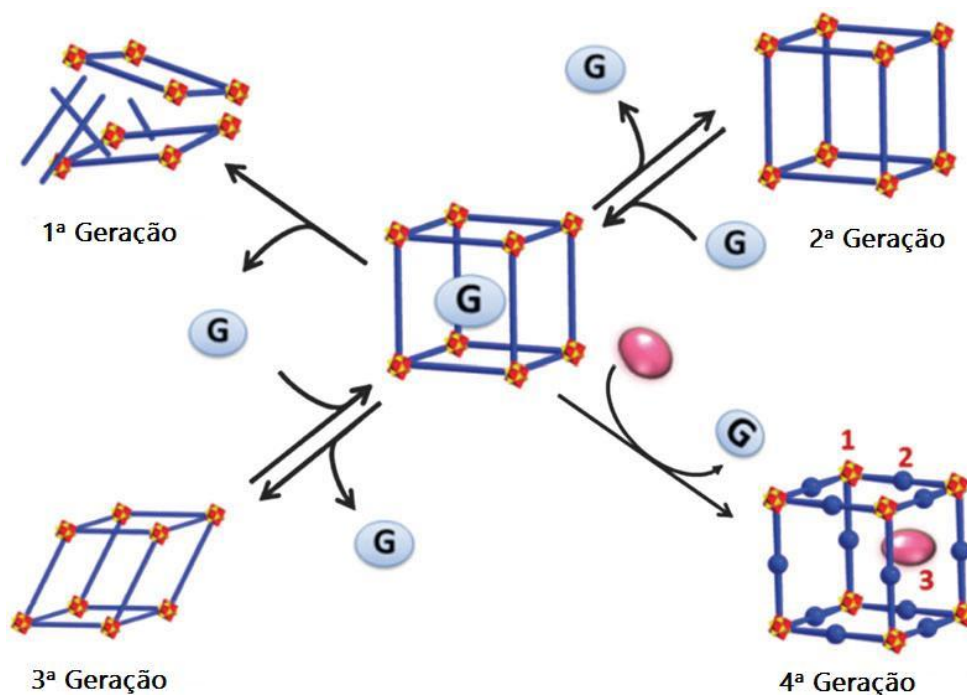
descreveram um composto contendo íons Zn^{2+} coordenados ao ligante 1,4-benzenodicarboxilato (BDC), posteriormente conhecido como MOF-5 (Yaghi e Li, 1995).

As MOFs têm como principal característica a presença de poros com elevada área superficial. Além disso, apresentam alta cristalinidade, porosidade permanente e boa estabilidade térmica (Evans, Luebke e Petit, 2018). A forte interação metal-ligante é que confere porosidade permanente à MOF, mesmo após a remoção das moléculas de solvente, sem que a estrutura colapse (Férey e Serre, 2009). Devido às suas propriedades, uma ampla gama de aplicações se torna possível para as MOFs, como separação e armazenamento de gases (Evans, Luebke e Petit, 2018; Ferreira *et al.*, 2015), ímãs permanentes (Ye *et al.*, 2020), luminescência (Li *et al.*, 2018), catálise heterogênea (Chen, Yu-zhen *et al.*, 2018), sensores químicos (Razavi e Morsali, 2020), carregamento de fármacos (Sha e Yan, 2023), entre outras (Khan, Hasan e Jhung, 2018). Em razão desta ampla aplicabilidade, as MOFs têm atraído atenção tanto no campo da pesquisa acadêmica quanto no desenvolvimento tecnológico (Ma *et al.*, 2020).

A interação entre o metal e o ligante promove um processo de automontagem, no qual os íons metálicos, ou *clusters* metálicos, se coordenam às moléculas orgânicas, que atuam como hastes ou conectores na estrutura. Esse tipo de ligação promove a formação das chamadas unidades secundárias de construção (*secondary building units* – SBUs). As SBUs podem ser definidas como blocos moleculares nos quais os modos de coordenação dos ligantes e as geometrias de coordenação dos centros metálicos determinam a organização estrutural do material, e por consequência as geometrias e topologias das redes (Bour *et al.*, 2020; Frem *et al.*, 2018).

As MOFs podem ser classificadas conforme o efeito provocado pela entrada ou pela saída de moléculas ou íons hóspedes em seus poros (Liu *et al.*, 2014). De acordo com suas características estruturais, as MOFs são divididas em diferentes gerações, como ilustrado na Figura 9. As MOFs de primeira geração são aquelas em que a rede metalorgânica apresenta apenas um íon metálico como vértice estrutural. Esse tipo de estrutura não possui robustez suficiente para manter sua integridade após a remoção das moléculas hóspedes presentes nos poros, o que leva ao colapso da estrutura. Já as MOFs de segunda geração são a primeira classe a apresentar SBUs como vértices da rede. Essas SBUs permitem que a estrutura e a porosidade sejam preservadas, mesmo após a remoção das moléculas hóspedes, devido à estabilidade estrutural aumentada.

Figura 9 – Representação estrutural da influência da remoção do grupo hóspede (G) nas MOFs de diferentes gerações.



Fonte: Adaptado de Liu e colaboradores (2014).

As MOFs de terceira geração caracterizam-se pela flexibilidade estrutural, que possibilita deformações reversíveis da rede durante processos de adsorção ou dessorção de moléculas hóspedes. Além disso, essas mudanças estruturais podem ocorrer em resposta a estímulos externos, como luz, pressão ou variações de temperatura (Hoffman *et al.*, 2018).

Por fim, as MOFs de quarta geração são aquelas que passam por modificações pós-sintéticas, nas quais grupos funcionais específicos são introduzidos na estrutura do ligante (Feng *et al.*, 2021). Esse tipo de modificação visa conferir propriedades adicionais ao material, como adsorção seletiva, por meio da criação de sítios ativos específicos no ligante (Hao *et al.*, 2018). Nesse contexto, MOFs funcionalizadas com nanopartículas de ouro podem ser consideradas materiais de quarta geração, dependendo da finalidade e da aplicação pretendida.

Existe uma grande variedade de MOFs com características estruturais distintas, resultantes da combinação de diferentes ligantes orgânicos e centros metálicos. Essas variações estruturais levam à formação de materiais com poros de diferentes tamanhos e SBUs com geometrias variadas. No presente trabalho, as MOFs utilizadas para o preparo

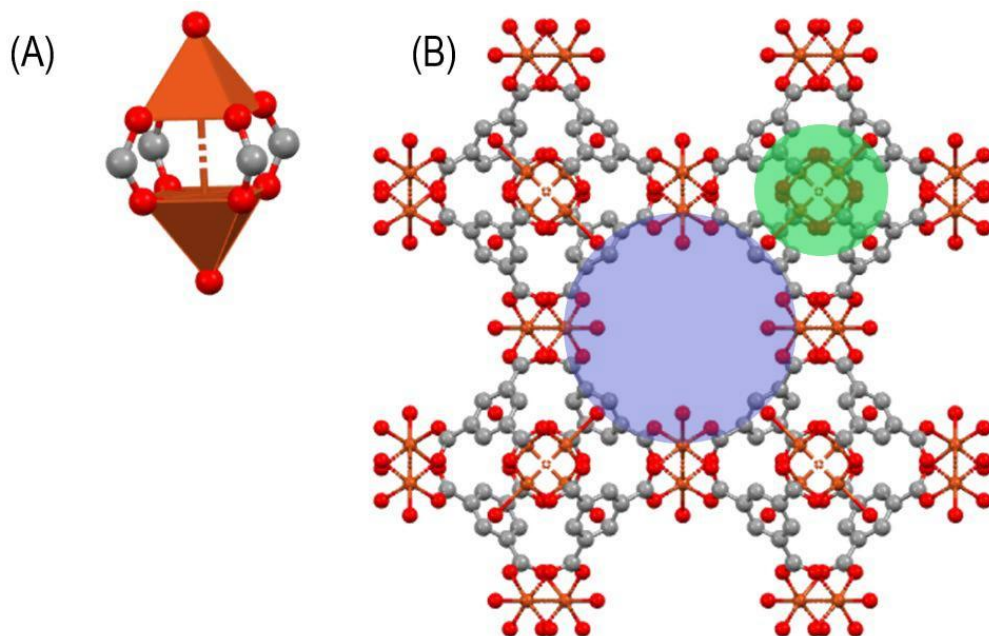
dos materiais híbridos com nanopartículas metálicas foram HKUST-1, UiO-66, MIL-53-TDC e MIL-53-BDC.

A HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and Technology*) é uma MOF bem conhecida na literatura (Rowsell e Yaghi, 2006). Esse composto possui o ligante 1,3,5-bezenotricarboxilato (BTC) coordenado ao metal Cu^{2+} , com fórmula $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ e SBU do tipo *paddle-wheel* (roda de pá) (Xue *et al.*, 2020), como está demonstrado na Figura 10. A HKUST-1 apresenta dois poros diferentes, um maior, com aproximadamente 9 Å de diâmetro, e outro menor, com aproximadamente 3,5 Å (Lestari *et al.*, 2016). Devido à sua alta porosidade, a HKUST-1 é muito utilizada na adsorção seletiva de gases como N_2 , H_2 e CO_2 (Chen, Yipei *et al.*, 2018).

Sintetizada pela primeira vez em 1999 (Chui *et al.*, 1999) a HKUST-1 pode ser obtida utilizando diferentes métodos de síntese, como solvotérmica (Conde-González *et al.*, 2016), agitação com aquecimento (Stock e Biswas, 2012) ou eletroquímica (Li *et al.*, 2018). Por outro lado, a HKUST-1 sintetizada pelo método solvotérmico apresenta poros mais bem definidos e com maior capacidade de adsorção de gases (Lestari *et al.*, 2016).

As propriedades de adsorção da HKUST-1 já foram amplamente descritas na literatura. Também foi demonstrado, tanto experimentalmente quanto por meio de estudos computacionais (Domán *et al.*, 2019; Jiang *et al.*, 2017), que a estrutura cristalina da HKUST-1 sofre alterações estruturais consideráveis quando exposta continuamente à água, seja na forma líquida ou de vapor (Fan, Yang e Zhou, 2022; Xue *et al.*, 2020).

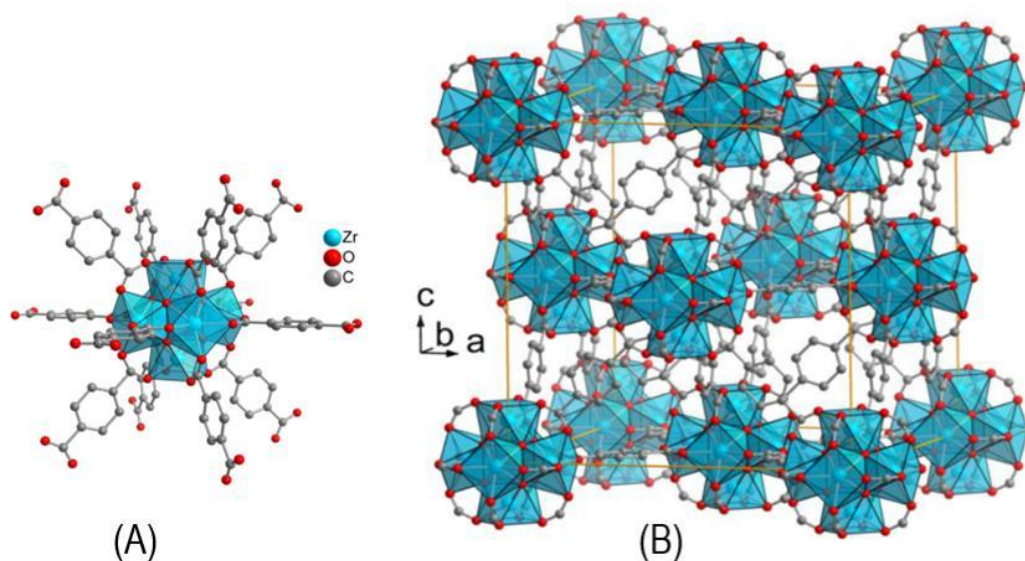
Figura 10 – Representação da estrutura da HKUST-1 apresentando: (A) SBU (B) Estrutura 3D da HKUST-1 destacando os poros de 9 Å (esfera azul) e de 3,5 Å (esfera verde).



Fonte: Adaptada de Fonseca e colaboradores (2025).

A UiO-66 (UiO, *University of Oslo*) é uma MOF contendo nós metálicos compostos por óxido de zircônio interligados por ligantes tereftalatos (BDC) (Schaate *et al.*, 2011) a MOF UiO-66 possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, com o metal zircônio coordenado a oito átomos de oxigênio provenientes de grupos carboxilatos do ligante e de grupo hidroxila em ponte μ -OH, sendo que seis desses aglomerados formam o cluster $Zr_6O_4(OH)_4$ (Otal *et al.*, 2016; Winarta *et al.*, 2020). Cada cluster está conectado a doze centros metálicos vizinhos mais próximos por meio de doze ligantes BDC (Milakin *et al.*, 2023; Winarta *et al.*, 2020), como pode ser observado na Figura 11. A forte ligação entre os centros metálicos e os ligantes orgânicos formam uma alta conectividade estrutural com alta densidade de carga, o que torna a UiO-66 altamente estável principalmente em meio aquoso (Bůžek *et al.*, 2021; Wang, Y. L. *et al.*, 2021). A MOF UiO-66 possui dois diferentes tamanhos de poro, um menor com dimensão de 3,82 Å e outro maior com dimensão de 8,03 Å (Al-Jadir e Siperstein, 2018).

Figura 11 – Representação da estrutura da UiO-66, apresentando: (A) sua SBU (B) e arranjo tridimensional da rede cúbica de face centrada.

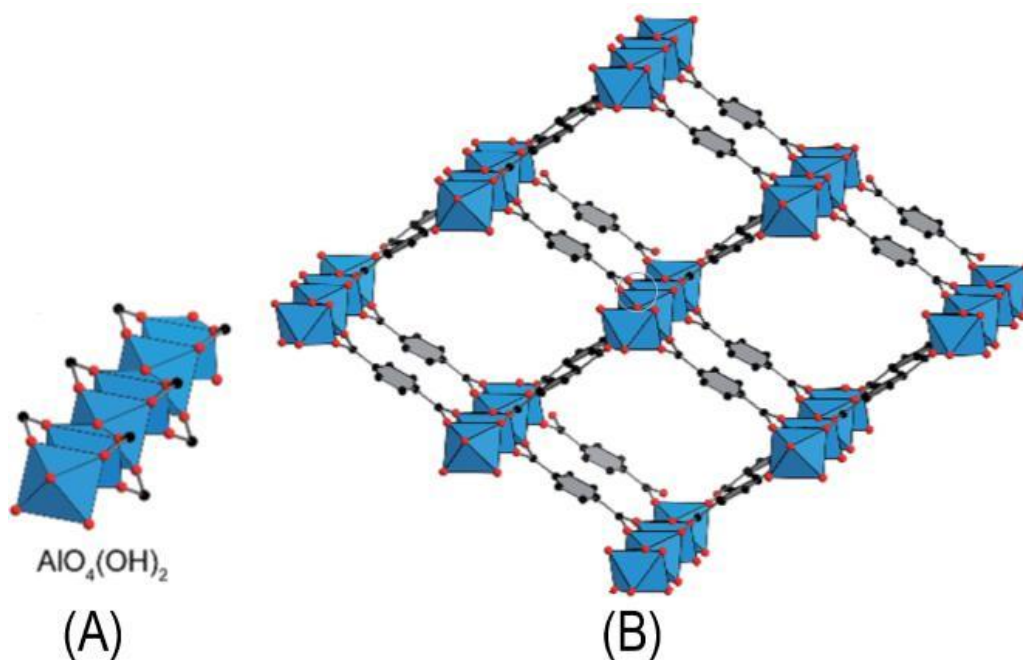


Fonte: Adaptado de GOKPINAR (2017).

A MIL-53-BDC (*Materials of Institute of Lavoisier*) foi sintetizada por um grupo de pesquisa do Instituto Lavoisier em 2004 (Loiseau *et al.*, 2004). Essa MOF pertence à família das estruturas MIL e é um sólido poroso tridimensional formado por octaedros $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ conectados por ligantes BDC. O material é obtido na forma de um pó branco e apresenta fórmula $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})]$, conforme ilustrado na Figura 12 (Nguyen *et al.*, 2019).

Entre as principais propriedades da MIL-53(Al)-BDC destacam-se a alta porosidade e a grande área superficial. Além disso, essa MOF apresenta flexibilidade estrutural, caracterizada pela variação do tamanho dos poros. Essas características tornam esse material promissor para diversas aplicações, como captura e separação de gases (Ferreira *et al.*, 2015; Hoffman *et al.*, 2018).

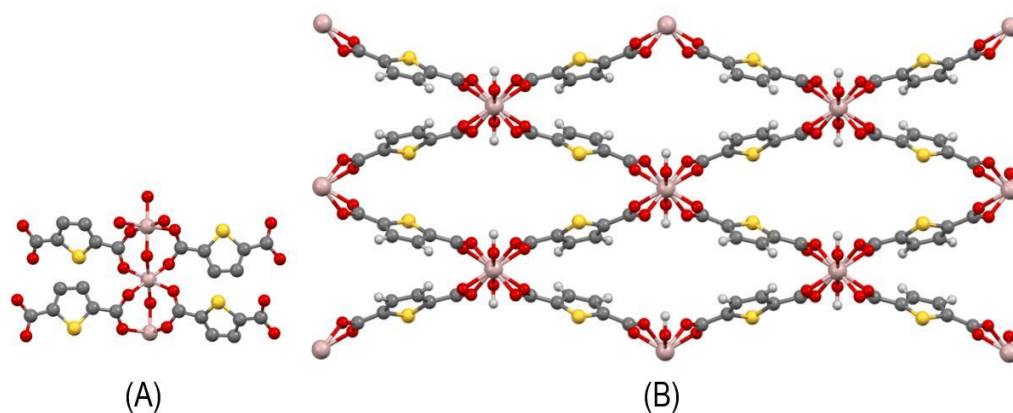
Figura 12 – Representação da estrutura da MIL-53-BDC. (A) SBU $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ (B) Rede porosa rômica 3D.



Fonte: Adaptado de Nguyen de colaboradores (2019).

A MIL-53-TDC (TDC, tiofeno-2,5-dicarboxilato) possui fórmula molecular $[\text{Al}(\mu\text{-OH})(\text{TDC})]$. Ela possui estrutura isorreticular à MIL-53-BDC e apresenta o metal Al^{3+} coordenado ao ligante TDC, tal que cada centro de Al^{3+} apresenta geometria octaédrica, coordenado a seis átomos de oxigênio de quatro ligantes TDC diferentes e dois grupos $\mu\text{-OH}$, como pode ser visualizado na Figura 13. Além disso, essa MOF possui poros com dimensão de 9,2 Å (Díaz-Ramírez *et al.*, 2020).

Figura 13 – Representação da estrutura da MIL-53-TDC. (a) SBU da MOF MIL-53-TDC e (b) SBU conectada a outras SBU para formar a estrutura cristalina.



Fonte: Adaptado de López-Olvera e colaboradores (López-Olvera *et al.*, 2021).

A MIL-53-TDC foi reportada pela primeira vez em 2017 por Tschense e colaboradores (Tschense *et al.*, 2017). Desde então, essa MOF já foi investigada para diferentes aplicações como transformação de calor (González-Martí *et al.*, 2018), detecção de I_2 (Díaz-Ramírez *et al.*, 2020) e captura de gases como SO_2 , CO_2 e H_2S (González-Martí *et al.*, 2018; López-Olvera *et al.*, 2021).

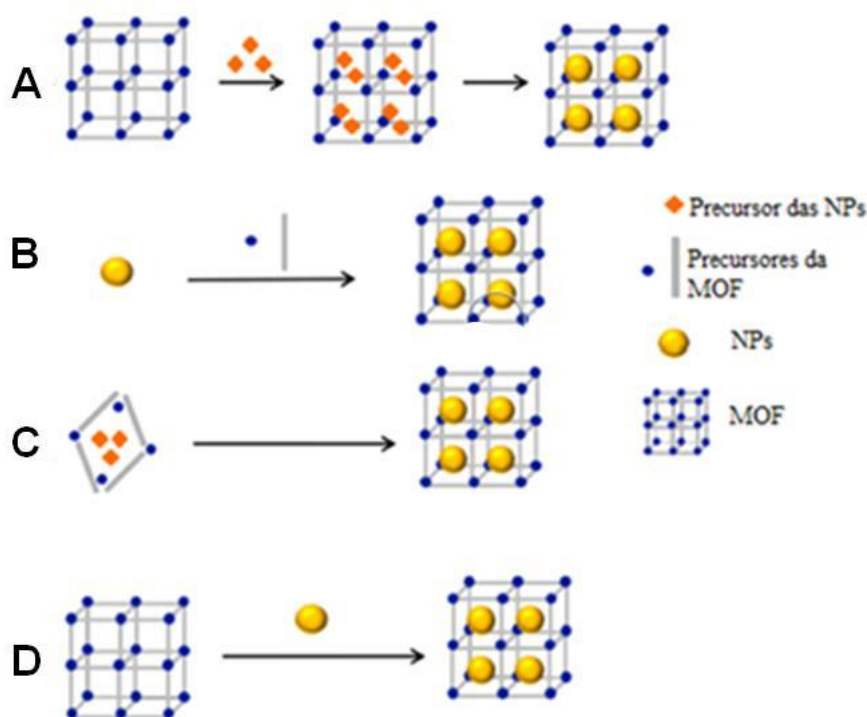
1.5 MODIFICAÇÃO DE MOF COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Uma das áreas que mais têm crescido nos últimos anos é a dopagem de MOFs com nanopartículas metálicas, em especial de metais de cunhagem como ouro, cobre e prata. Esses estudos ocorrem devido às propriedades plasmônicas dos metais citados, o que torna interessante adicionar esse tipo de NP à estrutura das MOFs para obter materiais híbridos com propriedades ópticas diferenciadas. O sistema formado por NP associadas às MOFs pode ser preparado seguindo quatro principais métodos: *ship in bottle*, *bottle around ship*, síntese em uma única etapa e modificação pós-síntese (Cheetham, Kieslich e Yeung, 2018; Xiang *et al.*, 2017) como está demonstrado na Figura 14.

O método de preparo *ship in bottle* (ou nanopartículas embebidas na MOF) consiste na formação de nanopartículas metálicas na cavidade da MOF previamente preparada. Inicialmente, o precursor da nanopartícula é depositado nos poros da MOF. Essa deposição pode ser feita utilizando diferentes técnicas, como deposição a vapor ou infiltração da

solução. Após a entrada do precursor nos poros, realiza-se um tratamento para formação das NPs. Na maioria das vezes, esse tratamento é feito utilizando um agente redutor, como o citrato de sódio, ou um solvente com capacidade de reduzir o íon metálico, como a dimetilformamida (DMF). Esse método é simples e conveniente, porém é um desafio controlar o tamanho e a morfologia das nanopartículas na cavidade dos poros; além disso, ocasionalmente as NPs podem crescer de forma desordenada e promover quebras em partes da estrutura da MOF. Ma e colaboradores reportaram a utilização do método de preparo *ship in bottle* para modificação da MOF ZIF-8 com AuNPs; o sistema obtido, Au@ZIF-8, foi utilizado como catalisador da ação de fármacos no tratamento de tumores (Ma *et al.*, 2019).

Figura 14 – Formas de preparo das NPs associadas com MOFs: (A) *ship in bottle*, (B) *bottle around ship*, (C) síntese em uma única etapa e (D) modificação pós-síntese.



Fonte: Adaptado de XIANG e colaboradores (2017)

No método *bottle around ship*, também chamado de método *in situ*, as NPs são encapsuladas no interior da MOF por meio de duas etapas. Inicialmente, ocorre a síntese das NPs seguida da adição à solução contendo os precursores da MOF, que irá encapsulá-las durante o processo de automontagem. Normalmente as nanopartículas necessitam de um grupo funcional que permita a interação com a MOF e, ao mesmo tempo, mantenha a

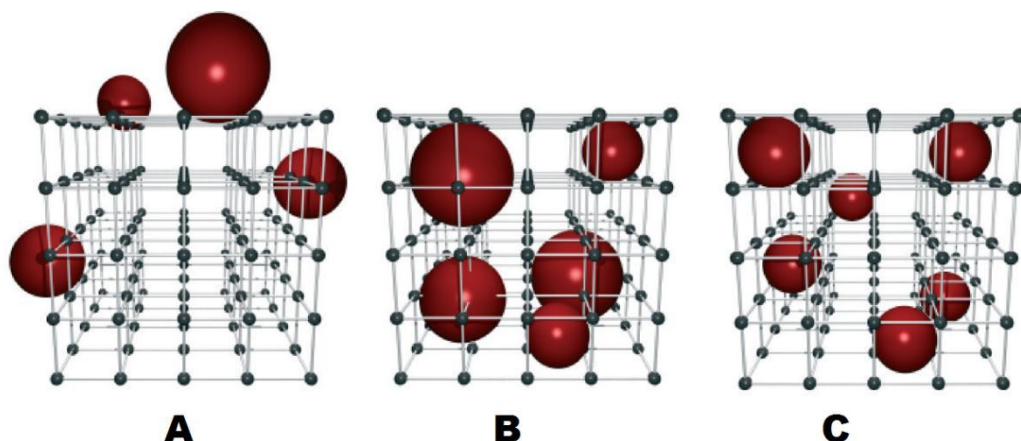
estabilidade das NPs. Por essa razão, é comum o uso de polímeros, como a polivinilpirrolidona (PVP), em solução durante a síntese. A utilização do método *bottle around ship* permite maior controle sobre o tamanho e a morfologia das nanopartículas metálicas impregnadas na MOF. Contudo, a introdução de NPs pode, em muitos casos, dificultar o crescimento da MOF devido à alta barreira de energia interfacial. Além disso, pode ocorrer a agregação das nanopartículas durante o processo de nucleação da MOF (Chen, Luque e Li, 2017; Xiang *et al.*, 2017). Matsuyama e colaboradores (Matsuyama *et al.*, 2020) reportaram, por exemplo, a preparação de AuNPs em solução contendo polietileno glicol (PEG), seguida da síntese da MOF HKUST-1, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, resultando no encapsulamento das NPs e na formação do sistema $\text{Au}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$.

A síntese em uma única etapa, por sua vez, envolve a mistura direta das soluções contendo os precursores das NPs e da MOF, seguida pelo crescimento simultâneo de ambos, resultando na formação do sistema híbrido NP/MOF. Quando comparada a outros métodos, essa estratégia apresenta a vantagem de ser simples e direta; entretanto, requer um controle mais rigoroso das quantidades dos precursores para que os processos de nucleação e crescimento tanto das nanopartículas quanto da MOF ocorram adequadamente. Nesse contexto, a escolha do grupo funcional e do solvente é de grande importância, pois deve favorecer simultaneamente a formação das NPs e a nucleação heterogênea da MOF na superfície das nanopartículas (Chen, Luque e Li, 2017; Jiang *et al.*, 2017).

Um exemplo do método de síntese em uma única etapa é apresentado no trabalho de Wang e colaboradores (Wang *et al.*, 2020) que prepararam sistemas do tipo NP@MOF contendo NPs de platina e a MOF-T3; o material resultante foi denominado Pt@MOF-T3. Por fim, no método de modificação pós-síntese (Figura 14 D), a MOF e as NPs são inicialmente preparadas separadamente e posteriormente combinadas. Nesse caso, geralmente é necessário modificar a superfície das nanopartículas para favorecer sua interação com os poros ou com a superfície da MOF (Cao *et al.*, 2017).

O sistema formado pela associação entre MOFs e nanopartículas metálicas pode ser agrupado em três classes distintas, de acordo com a classificação proposta por Rösler e Fischer (Rösler e Fischer, 2015), conforme esquematizado na Figura 15. A Classe A (Figura 15^a) corresponde aos casos em que as nanopartículas metálicas estão depositadas preferencialmente na superfície da estrutura cristalina da MOF ou apresentam dimensões grandes demais para se acomodar nas cavidades do material. Esse tipo de sistema é frequentemente representado na literatura como Metal/MOF.

Figura 15 – Três principais classes de associação entre nanopartículas metálicas e MOFs. Classe A – NPs preferencialmente na superfície da MOF, Classe B – NPs de tamanho heterogêneo no interior da MOF e Classe C – NPs de tamanho homogêneo no interior da MOF



Fonte: Adaptado de Rösler e Fischer (2015).

Na Classe B (Figura 15B), as nanoestruturas metálicas encontram-se distribuídas ao longo do volume da MOF, porém apresentam uma distribuição heterogênea de tamanhos, com algumas nanopartículas maiores do que as dimensões dos poros da MOF. Por sua vez, a Classe C (Figura 15C)) corresponde aos casos em que NPs com pequena variação de tamanho estão distribuídas ao longo da estrutura cristalina da MOF, ocupando de forma uniforme os poros do material. As classes B e C são comumente representadas na literatura como sistemas do tipo Metal@MOF.

Materiais híbridos formados por MOFs dopadas com NPs, de ouro ou prata, têm despertado grande interesse devido à combinação entre a alta porosidade e área superficial das MOFs e as propriedades ópticas, catalíticas e eletrônicas das nanopartículas (Khan, Saeed e Khan, 2019; Schoedel *et al.*, 2016). Essa sinergia permite diversas aplicações, incluindo sensores químicos e biossensores (Ibadi, Naseri e Khalilzadeh, 2025; Liu *et al.*, 2023). Além disso, esses materiais podem atuar em catálise heterogênea (Laha *et al.*, 2025) e fotocatalise (Zhao *et al.*, 2024), promovendo reações químicas de forma mais eficiente, bem como em aplicações ambientais, como na degradação de contaminantes em água (Sadhu *et al.*, 2023). Devido às propriedades ópticas e à biocompatibilidade de nanopartículas metálicas, esses sistemas também vêm sendo investigados em aplicações biomédicas, incluindo biossensores e sistemas de diagnóstico (Arenas-Vivo *et al.*, 2019; Li, Liu e Chen, 2024; Rananaware *et al.*, 2025). Uma das abordagens mais promissoras é a utilização de

MOFs dopadas com NPs como substrato SERS; nesses materiais híbridos, a estrutura porosa da MOF favorece a adsorção e concentração de moléculas próximas às nanopartículas plasmônicas, aumentando a sensibilidade de detecção de diferentes substâncias, como pesticidas.

Na literatura há trabalhos interessantes que utilizam MOFs dopadas com NPs como substrato SERS; como exemplo o trabalho de Zhang e colaboradores(2024) que preparam um material híbrido Ag@ZIF-8@Au para detecção do pesticida acetamiprida. O material híbrido foi sintetizado a partir da modificação da ZIF-8 com nanopartículas de prata e de ouro. Nesse método, as nanopartículas de prata (AgNP) previamente sintetizadas foram adicionadas na mistura contendo os precursores da ZIF-8 para obtenção do Ag@ZIF-8 (*bottle around ship*); o produto, em seguida, foi misturado com AuNPs previamente sintetizadas (processo de modificação pós-síntese) para obtenção do material Ag@ZIF-8@Au. Esse material foi utilizado para detectar o pesticida acetamiprida em diferentes matrizes ambientais por meio da técnica SERS, que permitiu atingir o limite de detecção de $9,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$.

Um outro exemplo é o trabalho de Lv, Pu e Sun (2025) que reportou a utilização da UiO-66 com defeitos na estrutura dopada com nanopartículas magnéticas recobertas com camadas de ouro e prata ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}@\text{Ag}@\text{Au}$) para obter o material denominado DU-W que foi utilizado como substrato SERS para detecção do pesticida edifenfô em soluções aquosas e em amostras de arroz com limites de detecção respectivamente de $0,034 \text{ mg L}^{-1}$ em solução aquosa e $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ em arroz.

Por fim Cao e colaboradores (Cao *et al.*, 2017) desenvolveram compósitos AuNP/MOF (MOF-199, UiO-66 ou UiO-67) para serem utilizados como substratos SERS altamente sensíveis para detecção do pesticida acetamiprida em solução aquosa. Os materiais híbridos foram obtidos utilizando o método *ship in bottle*. Os compósitos Au/MOF apresentaram alta sensibilidade para detecção de acetamiprida por SERS, com limites de detecção na faixa entre $0,009\text{--}0,02 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ sendo AuNP/UiO-66 o material mais sensível.

Considerando a discussão realizada na introdução, fica bem estabelecido o potencial dos materiais híbridos obtidos a partir da união de MOFs com nanopartículas para gerar materiais com elevado desempenho SERS. Algumas propriedades importantes da MOF, como a sua elevada porosidade, combinadas com as propriedades plasmônicas de NPs como ouro e prata, fazem com que o material híbrido obtido seja um bom substrato SERS para detecção de substâncias com baixa intensidade Raman (baixa seção de choque), como os

pesticidas. Essas substâncias são importantes para a agricultura, porém apresentam grande capacidade de contaminar o meio ambiente. Por isso, há a necessidade de se desenvolver métodos para detectar essas substâncias em diferentes matrizes. Como demonstrado nos exemplos apresentados, MOFs dopadas com NPs apresentam um elevado potencial para ser utilizada como substrato SERS na detecção de pesticidas. Diante disso, a presente tese demonstra a modificação das MOFs MIL-53-TDC, MIL-53-BDC e UiO-66 com AuNPs, bem como a utilização desses materiais híbridos para a detecção do pesticida tebuconazol em água.

2 OBJETIVOS

Modificar as MOFs HKUST-1, MIL-53-TDC, MIL-53-BDC e UiO-66 com nanopartículas de ouro e avaliar a estabilidade e o desempenho desses materiais para detecção do pesticida tebuconazol em água pela técnica SERS.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar as MOFs: HKUST-1, MIL-53-TDC, MIL-53-BDC e UiO-66;
- b) Sintetizar as nanopartículas de ouro com citrato ou com borohidreto como redutores;
- c) Realizar modificações *in situ* da HKUST-1 com AuNP;
- d) Realizar modificação das quatro MOFs com AuNPs utilizando o método *ship in bottle* e modificação pós-síntese.
- e) Caracterizar os materiais obtidos utilizando as técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman e no infravermelho, UV-Vis-NIR, Reflectância, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).
- f) Utilizar as MOFs: MIL-53-TDC, MIL-53-BDC e UiO-66 modificadas com nanopartículas de ouro (MOF/AuNP) como substrato SERS para detecção do pesticida triazólico tebuconazol em diferentes concentrações;
- g) Testar o desempenho desses materiais híbridos como sensores SERS em amostras reais de água potável (mineral e de fornecimento público).

3 METODOLOGIA

A seguir será descrito o método de síntese das MOFs e suas modificações com nanopartículas de ouro matérias bem como a caracterização desses materiais.

3.1 MATERIAIS

Reagentes e Solventes: ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) (Sigma-Aldrich, 99% pureza), citrato sódico (Sigma-Aldrich, 99,8% pureza), borohidreto de sódio (NaBH_4) (Sigma-Aldrich, 99,9% pureza), brometo de tetradeciltrimetilamônio (MTAB) (Sigma-Aldrich, 99% pureza), cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Êxodo Científica, 98% pureza), ácido tiofeno-2,5-dicarboxílico (Sigma-Aldrich, 99% pureza), ácido tereftálico (Sigma-Aldrich 98% pureza), tetracloreto de zircônio (ZrCl_4) (Êxodo Científica, 99% pureza), dimetilformamida (DMF) (Sigma-Aldrich, 99,8% pureza), ácido metanoico (Sigma-Aldrich), etanol (Sigma-Aldrich 99,5% pureza). A água deionizada foi obtida de um deionizador Milli-Q SQ 240 UV ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram utilizados sem tratamentos adicionais.

3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO

As AuNPs foram sintetizadas utilizando dois diferentes redutores, citrato de sódio e borohidreto de sódio, conforme os métodos descritos nas subseções subsequentes.

3.2.1 Síntese de nanopartículas de ouro com citrato de sódio (AuNP-Cit)

A síntese das nanopartículas de ouro seguiu a metodologia descrita na literatura (Frens, 1973). Inicialmente, foram preparados 50 mL de solução $1,0 \times 10^{-2} \%$ m/V do ácido tetracloroáurico (HAuCl_4). Essa solução foi adicionada a um balão de fundo redondo de duas bocas e foi aquecida até ebulição sob refluxo; em seguida, adicionou-se 1,0 mL de uma solução aquosa de citrato de sódio 1,0 % m/V. O aquecimento foi mantido por aproximadamente 5 min após a mudança de coloração da solução reacional de amarelo para vermelho, cor característica das nanopartículas de ouro.

3.2.2 Síntese de nanopartículas de ouro com borohidreto de sódio (AuNP-Boro)

As nanopartículas de ouro sintetizadas com borohidreto de sódio foram preparadas com base na metodologia descrita por Creighton, Blatchford e Albrecht (Creighton, Blatchford e Albrecht, 1979). Inicialmente, foram preparados 5,0 mL de uma solução 2,3 mmol L⁻¹ de ácido tetracloroáurico (HAuCl₄). A solução preparada foi transferida para um balão e foi colocada em banho de gelo. Em seguida, foram adicionados 15 mL de solução de NaBH₄ 1,0 mmol L⁻¹ ao balão sob agitação manual, observando-se a efervescência da solução devido a saída de gás hidrogênio. Após um período de agitação manual, a solução preparada foi mantida a 4° C durante 12 h até que cessasse a formação de bolhas e uma suspensão de nanopartículas fosse obtida, de coloração vermelho escuro.

3.3 SÍNTESE DE MOFS

As MOFs UiO-66, MIL-53-BDC, MIL-53-TDC e HKUST-1 foram preparadas para serem modificadas com ouro. A seguir serão apresentadas as sínteses desses materiais.

3.3.1 Síntese da Uio-66

A UiO-66 foi preparada utilizando a metodologia descrita no trabalho de Schaate e colaboradores (Schaate *et al.*, 2011). Inicialmente 83 mg (0,5 mmol) de ácido tereftálico e 116 mg (0,5 mmol) de ZrCl₄ foram solubilizados em 20 mL de DMF. Em seguida foram adicionados 1,9 mL de ácido metanoico. A mistura foi transferida para um copo de teflon, selada na autoclave e posta na estufa a 120° C por 24 h. Após esse tempo, a mistura foi filtrada, e o precipitado ficou em suspensão em DMF (10 mL) *overnight*. Depois, a suspensão foi centrifugada e o solvente foi descartado. As partículas obtidas foram lavadas com etanol (10 mL) da mesma forma descrita para a lavagem com DMF. Por fim, o sólido foi seco à temperatura ambiente.

3.3.2 Síntese da MIL-53-TDC

A síntese da MIL-53-TDC foi realizada com base na metodologia descrita no trabalho de Tannert e colaboradores (Tannert *et al.*, 2018). Inicialmente, 344 mg (2,00 mmol) de ácido

tiofeno-2,5-dicarboxílico e 550 mg (2,30 mmol) de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram solubilizados em uma mistura contendo 64 mL de água deionizada e 16 mL de DMF. Essa mistura foi transferida para um balão e ficou sob sistema de refluxo com agitação e aquecimento a 135°C por 24 h. Ao final o sólido branco obtido foi filtrado, lavado com DMF a quente e com etanol e posto para secar a temperatura ambiente.

3.3.3 Síntese da MIL-53-BDC

A MOF MIL-53-BDC foi sintetizada com base na metodologia descrita no trabalho de Ahadi e colaboradores (Ahadi *et al.*, 2022). Inicialmente 650 mg (1,73 mmol) de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 144 mg (0,87 mmol) do ácido 1,4-benzenodicarboxílico foram solubilizados em 10 mL de água deionizada. A mistura foi então exposta a ondas ultrassônicas por 30 min para dissolução e, em seguida, foi transferida para uma autoclave de 80 mL com revestimento interno de aço e Teflon. Por fim, a mistura resultante foi levada para estufa onde a amostra ficou a 220°C por 24 horas.

A autoclave foi resfriada e a fase sólida foi separada e lavada com DMF para remover moléculas de ácido tereftálico não reagidos presos nos poros da rede. A mistura foi colocada de volta na autoclave e posteriormente no forno para ser aquecida a 150°C por 12 h. Por fim, a fase sólida foi separada por centrifugação e lavada com metanol e posta para secar na estufa a 150°C *overnight*. O material obtido foi um sólido branco denominado MIL-53-BDC.

3.3.4 Síntese da HKUST-1

A síntese da MOF HKUST-1 foi efetuada com base no trabalho de Hassan e colaboradores (Hassan *et al.*, 2018) onde 260 mg (1,24 mmol) do ligante ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) foram solubilizados em um frasco contendo 20,0 mL de etanol; em um outro frasco com 20,0 mL de etanol, 298 mg (1,28 mmol) de nitrato de cobre trihidratado foram solubilizados. A mistura das duas soluções ficou sob agitação durante 10 min. O produto obtido foi centrifugado por 5 minutos, o sobrenadante foi descartado e o produto final foi posto para secar a temperatura ambiente.

3.4 MODIFICAÇÃO DA UiO-66 COM METODOLOGIA *SHIP IN BOTTLE*

A modificação da MOF UiO-66 foi realizada utilizando a metodologia *ship in bottle* com base no trabalho descrito por Cao e colaboradores (Cao *et al.*, 2017), onde 25 mg da UiO-66 previamente preparada foram suspensos em 25 mL de solução aquosa de HAuCl_4 0,1 % m/v. A suspensão foi continuamente agitada por 2 h a 50° C; quando a suspensão começou a efervescer, 200 μL de citrato de sódio 20 % m/v foram adicionados e a agitação continuou por 40 min em temperatura de ebulição. Após o resfriamento, o composto sintetizado foi lavado três vezes com água deionizada por meio de centrifugação e seco a temperatura ambiente. O composto modificado por esse método foi denominado UiO-66(HAuCl_4). Para ser utilizada como substrato SERS, foi preparada uma suspensão desse material com concentração de 2 mg mL^{-1} .

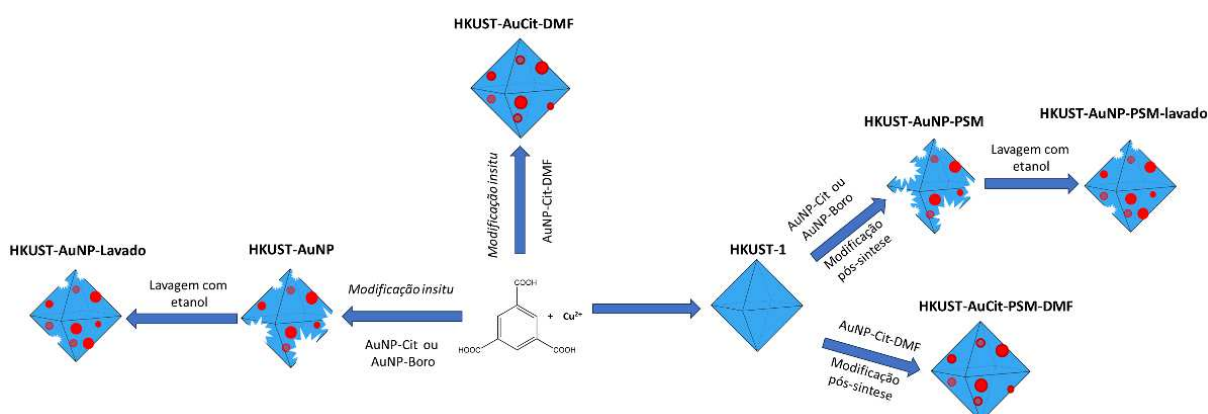
3.5 MODIFICAÇÃO DA UiO-66, MIL-53-TDC E MIL-53-BDC COM METODOLOGIA DE MODIFICAÇÃO PÓS-SÍNTESE

A metodologia de modificação pós-síntese das MOFs UiO-66 e MIL-53-TDC é uma adaptação do trabalho de Fu e colaboradores (Fu *et al.*, 2021). Em um frasco do tipo eppendorf foram adicionados 1000 μL de AuNP-Cit e 100 μL de solução de brometo de tetradeciltrimetilamônio (MTAB) (0,001 mg mL^{-1}); a mistura ficou sob agitação *overnight* e, em seguida, foi centrifugada por 12 min sob força de 12396 g. O sobrenadante foi descartado e a mistura foi ressuspensa com 500 μL de água deionizada e foi denominada AuCit-MTAB. Em outro frasco do tipo eppendorf foram preparados 500 μL de suspensão de UiO-66 em água deionizada (2 mg mL^{-1}). As suspensões de AuNPs modificadas com MTAB e a UiO-66 (2 mg mL^{-1}) foram misturadas e o sistema ficou em vórtex *overnight*. O composto obtido foi denominado UiO-66_AuCit-MTAB. O mesmo procedimento foi adotado para a modificação pós-síntese da MIL-53-TDC e MIL-53-BDC e os compostos obtidos foram denominados respectivamente MIL-53-TDC_AuCit-MTAB e MIL-53-BDC_AuCit-MTAB.

3.6 MODIFICAÇÃO DA MOF HKUST-1 COM AuNP

O Esquema 1 mostra um resumo da síntese da HKUST-1 e das modificações da MOF realizadas *in situ* e pós-síntese com diferentes nanopartículas de ouro, além da lavagem com etanol. A MOF HKUST-1 foi modificada com AuNP seguindo dois métodos modificação *bottle around ship* (*in situ*) e modificação pós síntese (PSM). A modificação *bottle around ship* foi realizada utilizando o trabalho de Hassan e colaboradores (Hassan *et al.*, 2018) como referência. Inicialmente, 260 mg (1,24 mmol) do ligante ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) foram solubilizados em um frasco contendo 20,0 mL de etanol; em um outro frasco com 20,0 mL de etanol, 298 mg (1,28 mmol) de nitrato de cobre trihidratado foram solubilizados. As duas soluções foram misturadas e essa mistura ficou sob agitação. Após 5 min de reação, foram adicionados 10,0 mL de coloide de ouro à solução, que ficou sob agitação por mais 5 min. O produto obtido foi centrifugado por 5 min a sob força de 5410 g. O sobrenadante foi descartado e o produto final foi armazenado a temperatura ambiente. A modificação da HKUST-1 foi realizada utilizando dois tipos de coloide de ouro. Uma modificação foi feita utilizando nanopartículas de ouro sintetizada com citrato de sódio e o composto foi denominado HKUST-AuCit. A segunda modificação foi feita utilizando nanopartículas de ouro sintetizadas com borohidreto de sódio e o composto obtido foi denominado HKUST-AuBoro.

Esquema 1: Síntese da HKUST-1, modificações com diferentes partículas de AuNPs e lavagem com etanol.



Na modificação pós-síntese (PSM), 50 mg da HKUST-1 sintetizada previamente foram adicionados em 5 mL do coloide de ouro, formando uma suspensão que ficou sob

agitação durante 50 min. A mistura foi centrifugada e o sobrenadante foi descartado, a MOF modificada foi seca a temperatura ambiente e os materiais foram denominados HKUST-AuCit-PSM e HKUST-AuBoro-PSM.

Para avaliar a influência da água na estrutura da HKUST-1, o procedimento de modificação pós-sintética da MOF foi realizado utilizando água deionizada em vez de AuNPs. A HKUST-1 obtida após esse procedimento foi denominada HKUST-água-PSM.

As amostras de HKUST-1, modificadas pelos métodos *in situ* e pós-síntese (PSM) com AuNP-Cit ou AuNP-Boro, foram submetidas a um procedimento de lavagem com etanol. Nesse processo, 5,0 mg de cada amostra foram suspensos em 2,0 mL de etanol absoluto, agitados durante a noite em condições ambiente, centrifugados, e o sobrenadante foi descartado. O sólido resultante foi deixado para secar à temperatura ambiente. Os produtos lavados foram designados HKUST-AuCit-lavado, HKUST-AuBoro-lavado, HKUST-AuCit-PSM-lavado e HKUST-AuBoro-PSM-lavado, correspondendo às versões lavadas com etanol de HKUST-AuCit, HKUST-AuBoro, HKUST-AuCit-PSM e HKUST-AuBoro-PSM, respectivamente.

O meio de dispersão das nanopartículas estabilizadas com citrato (AuNP-Cit) foi alterado de água para N,N-dimetilformamida (DMF). O colóide resultante foi denominado AuNP-Cit-DMF. A HKUST-1 foi modificada com AuNP-Cit-DMF utilizando as mesmas metodologias de modificação *in situ* e pós-síntese descritas acima. Os materiais resultantes foram denominados HKUST-AuCit-DMF e HKUST-AuCit-PSM-DMF, respectivamente.

3.7 CARACTERIZAÇÕES

A seguir serão apresentados as técnicas e os equipamentos utilizados para caracterizar os materiais sintetizados.

3.7.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Raman Bruker, modelo SENTERRA, equipado com microscópio óptico Olympus BX51 e linhas lasers de excitação em 532, 633 e 785 nm. Os espectros apresentados foram obtidos a partir de um mapeamento com seleção de nove pontos distintos da amostra; em cada ponto foi obtido um espectro com a radiação excitante em 785 nm, utilizando lente objetiva de magnificação de 50×, abertura

numérica de 0.51, com potência laser de 50 mW e tempo de acumulação de 30 s e de 40 s. Os espectros apresentados neste trabalho são a média dos espectros em diversos pontos, com a finalidade de obter alta relação sinal/ruído sem a degradação da amostra.

3.7.2 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no espectrômetro infravermelho Bruker modelo Vertex70, com módulo Hyperion acoplado, utilizando um módulo de refletância total atenuada, ATR (*Attenuated Total Reflectance*), com refletor de diamante, resolução de 4 cm^{-1} e faixa espectral entre 400 a 4000 cm^{-1} .

3.7.3 Espectroscopia no UV-VIS-NIR por transmissão e reflectância difusa

As medidas de refletância difusa e absorção no UV-Vis-NIR foram obtidas no espectrofotômetro Ocean Optics USB 2000 + XR1-ES, NIR 256-2.1 na faixa de 200 a 2800 nm. Para os espectros de absorção, foi utilizada cela de quartzo com caminho óptico de 10 mm. Para os espectros por reflectância difusa foi utilizado acessório com fibra óptica especial que serve tanto para excitação e coleção da luz acoplada a acessório que garante o ângulo de experimentação constante; o padrão de reflexão utilizado foi sulfato de bário.

3.7.4 Difração de raios x de policristais (DRX)

As medidas de difração de raios X de policristais foram realizadas em dois equipamentos. O primeiro foi o difratômetro Bruker, modelo D8 Advance DaVinci com geometria Bragg-Brentano θ - θ , tubo de cobre ($1,54056\text{ \AA}$), filtro de Ni e detector linear LynxEye, operando com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, utilizando a faixa angular de 5 a 70° . O outro equipamento utilizado foi o difratômetro Bruker modelo D8 Advance com detector de LynXeye configurado para experimentos Bragg-Brentano, filmes finos e porta amostra de placa e capilar, tubo de cobalto ($1,78897\text{ \AA}$), operando com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, utilizando faixa angular entre 5 e 70° .

3.7.5 Espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS)

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) foi empregada para realizar uma análise qualitativa da composição elementar dos materiais. Para essa análise, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Hitachi TM3030 equipado com um módulo EDS SwiftED3000, operando a 15,0 kV com um tempo de aquisição de 10 segundos.

3.7.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras foram obtidas usando um instrumento FEI Quanta 250 com uma tensão de aceleração de elétrons de 30 kV e um detetor de elétrons retroespalhados.

3.7.7 Análise termogravimétrica (TG)

Para avaliar o comportamento térmico das amostras, foram realizadas análises termogravimétricas (TG) e análise térmica diferencial (DTA), em uma termobalança Shimadzu 60H. Os efeitos da energia térmica foram avaliados durante o aquecimento a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ entre 25 e 600°C sob um fluxo de ar constante (50 mL min^{-1}). Curvas TG de primeira ordem foram obtidas para confirmar a faixa de fenômenos térmicos.

3.8 PREPARO DO SUBSTRATO SERS

As MOFs dopadas com nanopartículas de ouro foram utilizadas como substrato SERS para detecção do pesticida tebuconazol e do corante azul do Nilo. O material híbrido foi utilizado para detecção do pesticida tebuconazol em água potável do sistema de abastecimento de Juiz de Fora e em água mineral. Nesse processo a água potável e a água mineral foram filtradas utilizando em filtros com membrana PES de $22\text{ }\mu\text{m}$ e em seguida essas amostras de água foram fortificadas com a solução dos pesticidas preparadas inicialmente em água deionizada.

Os espectros SERS foram obtidos em um slide de vidro recoberto com alumínio tratado. O tratamento desse papel alumínio foi realizado com base no trabalho descrito por

Hou e colaboradores (Hou *et al.*, 2018). Um pedaço de alumínio com dimensões próximas de $5 \times 3 \text{ cm}^2$ foi lavado com propanona, seguido de álcool isopropílico e por fim água deionizada; após a secagem, foi mergulhado em solução de KOH 30 % onde ficou por 60 s. Por fim, o alumínio foi lavado seguindo o procedimento anterior e foi posto para secar sob temperatura ambiente. Esse tratamento tem o objetivo de aumentar a rugosidade do alumínio e permitir uma melhora na eficiência do efeito SERS.

Em um frasco do tipo eppendorf foram adicionados 50 μL da suspensão de uma MOF dopada com AuNP, 100 μL da solução do analito. Essa mistura foi agitada manualmente e ficou em repouso por 2 h. Em seguida, 10 μL da mistura foram depositados em um slide de vidro recoberto com papel alumínio tratado. Os espectros SERS foram obtidos no espectrômetro Bruker SENTERRA com linha laser 785 nm, 50 mW, mapeamento com seleção de 16 pontos e tempo de acumulação de 40 s.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados são apresentados em dois eixos principais: (i) avaliação da estabilidade estrutural da HKUST-1 após modificação com AuNPs e (ii) aplicação da UiO-66, MIL-53-TDC e MIL-53-BDC modificadas como substratos SERS.

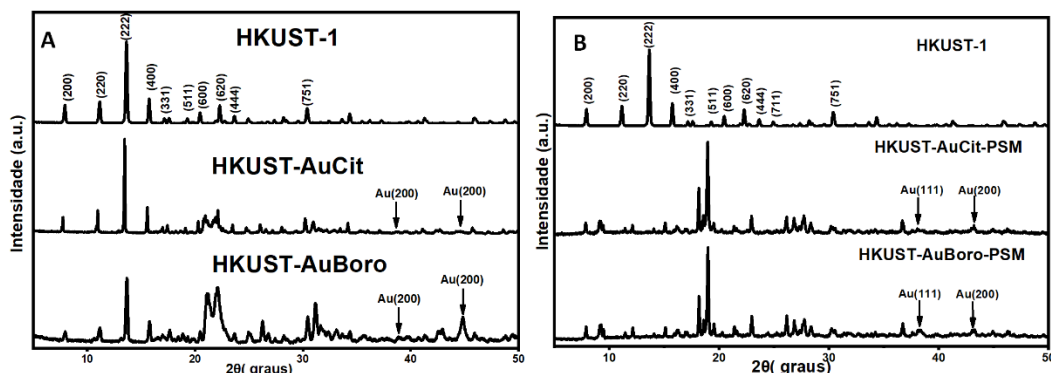
4.1 MODIFICAÇÃO DA HKUST-1 COM AuNP

A HKUST-1 foi modificada com as nanopartículas de ouro AuNP-Cit e AuNP-Boro utilizando os métodos de modificação *in situ* e pós-síntese que serão descritos com mais detalhes nos próximos tópicos.

4.1.1 Modificação *in situ* e modificação pós-síntese

A Figura 16 apresenta difratogramas de raios X por policristais da HKUST-1 antes e depois da modificação com AuNP pelos dois métodos. Os resultados obtidos por DRX na Figura 16A para as amostras HKUST-AuCit e HKUST-AuBoro mostram um padrão de difração que apresenta alguma semelhança com a HKUST-1 pura, com os picos principais da MOF nas regiões de baixo ângulo presentes no difratograma da HKUST-1 modificada, especificamente os três primeiros picos característicos do material atribuídos aos planos (200), (220) e (222) (Chen, Yipei *et al.*, 2018b; Sagar e Kukkar, 2023). Dois picos de baixa intensidade foram identificados na HKUST-AuCit e na HKUST-AuBoro em 38,40° e 44,35°, que podem ser atribuídos aos planos (111) e (200) do ouro (Roddu *et al.*, 2020), respectivamente, indicando a presença de AuNP na estrutura da MOF. No entanto, a região de difração na faixa de 17-35° mostrou várias mudanças que não podem ser facilmente associadas ao difratograma original da HKUST-1, especialmente na faixa de 20-25°. Essas mudanças foram mais pronunciadas no difratograma da HKUST-AuBoro e indicaram surgimento de uma nova fase da MOF com a modificação *in situ*.

Figura 16 - DRX da HKUST-1 pura e da HKUST-1 contendo AuNP para (A) modificação *in situ* e (B) modificação pós-síntese.

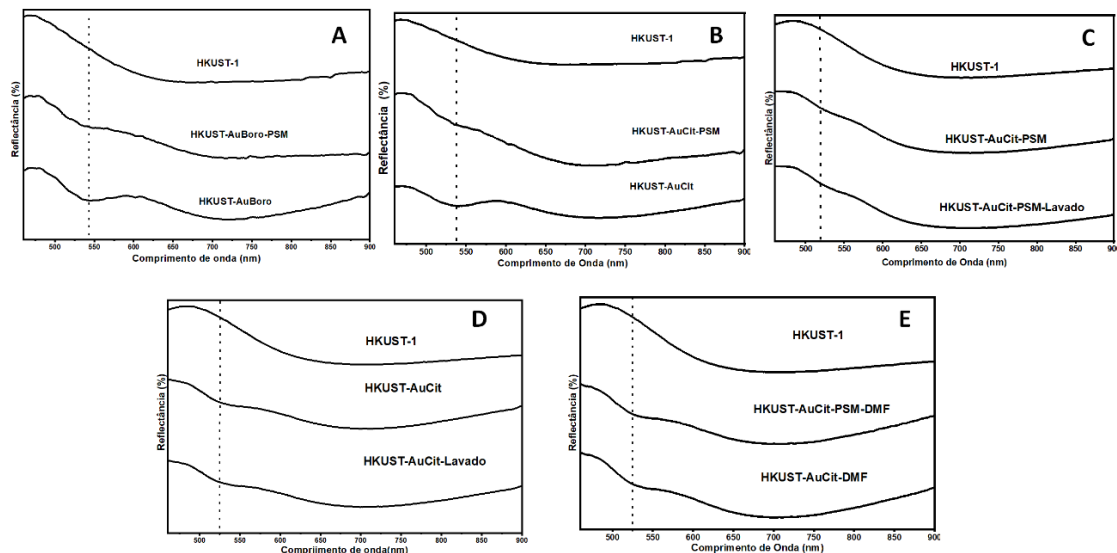


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Na Figura 16 B estão os difratogramas obtidos para a HKUST-1 modificada pelo método de modificação pós-síntese. Os difratogramas da HKUST-AuCit-PSM e da HKUST-AuBoro-PSM apresentaram alterações significativas no padrão de difração em toda a faixa angular. Os picos relacionados aos planos (111) e (200) do ouro ainda foram observados. Ainda assim, os picos principais característicos da HKUST-1 não puderam ser identificados no difratograma da MOF após a modificação com ouro pelo método de pós-síntese, o que indica uma mudança na estrutura da HKUST-1. Para as modificações *in situ* e pós-síntese, os picos adicionais observados não correspondem a precursores da MOF, como nitrato de cobre (II) tri-hidratado ou o ligante ácido trimésico como está demonstrado na Figura A1 do apêndice A.

Os espectros de refletância difusa no UV-Vis-NIR obtidos para a HKUST-1 pura e das amostras modificadas com nanopartículas de ouro (AuNPs) por meio de métodos *in situ* e PSM, estão na Figura 17. Em todas as amostras modificadas (HKUST-AuCit, HKUST-AuCit-PSM, HKUST-AuBoro e HKUST-AuBoro-PSM), observa-se uma banda adicional centrada em torno de 540 nm, atribuída à ressonância plasmônica localizada das AuNPs. Essa banda indica a associação da HKUST-1 com as AuNP. A MOF modificada com AuNP-Boro apresentaram a banda mais intensa em relação as modificadas com AuNP-Cit.

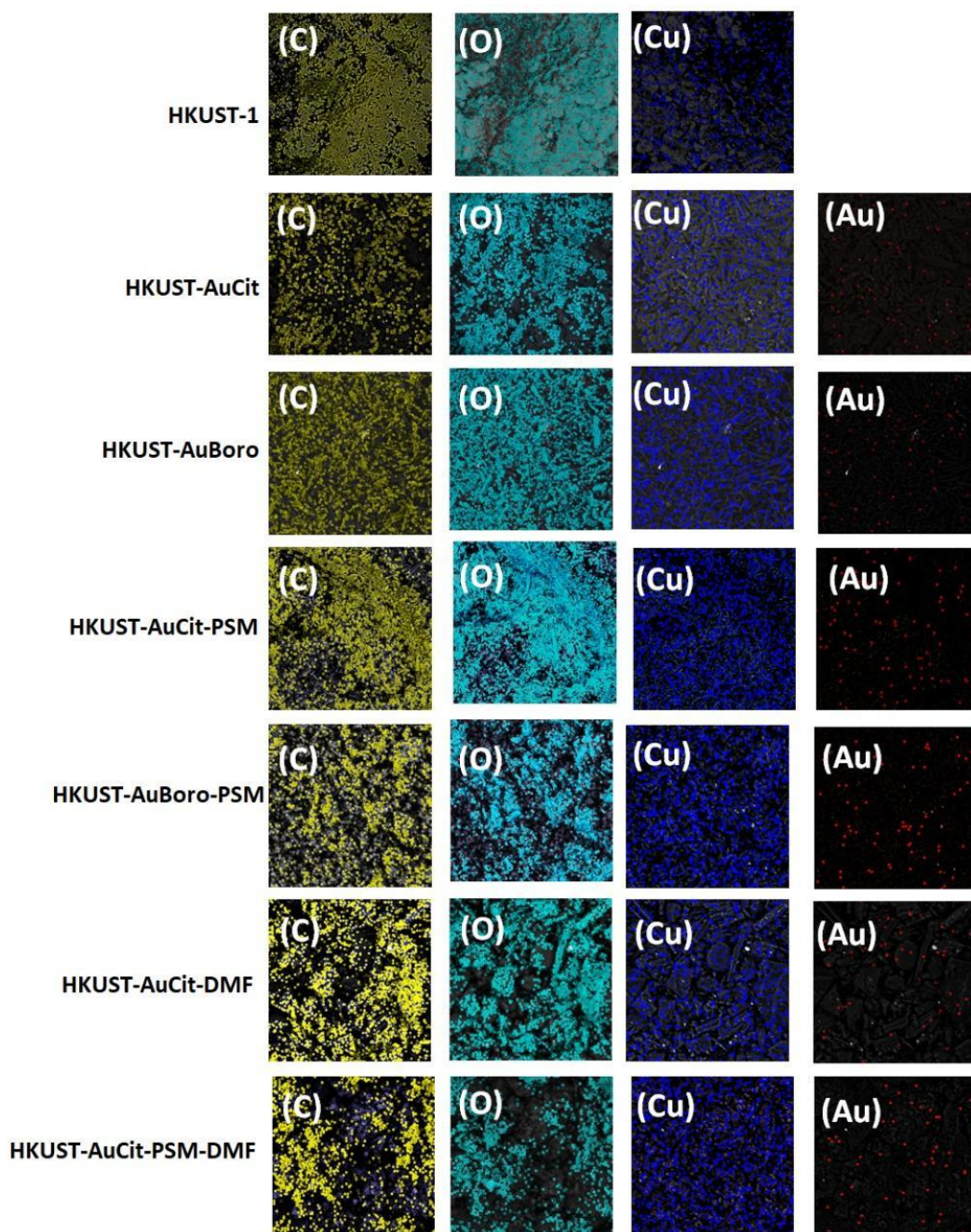
Figura 17 - Espectros de refletância difusa UV-Vis comparando HKUST-1 com HKUST-1 modificada com AuNP *in situ* e PSM (A) AuNP-Boro e (B) AuNP-Cit. Espectros obtidos para HKUST-1 regenerado com etanol após modificação (C) pós-síntese, (D) *in situ* com (E) AuNP-Cit.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Outra importante técnica de análise utilizada para comprovar a presença de nanopartículas de ouro na estrutura da HKUST-1 foram os mapas de distribuição elementar obtidos por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). Os mapas estão apresentados na Figura 18 para a amostra de HKUST-1 pura e as amostras modificadas com nanopartículas de ouro (AuNPs) preparadas utilizando diferentes estratégias. Em todos os casos, observa-se claramente a presença dos elementos carbono (C), oxigênio (O) e cobre (Cu), elementos característicos da estrutura da HKUST-1. Para as amostras de HKUST-1 modificadas com AuNPs, os mapas elementares revelam a presença do elemento ouro distribuído homogeneamente sobre a superfície do HKUST-1, confirmando a presença das AuNPs na estrutura da MOF.

Figura 18 - Análise de mapeamento elemental por EDS de amostras de HKUST-1 modificadas com nanopartículas de ouro (AuNP) por diferentes métodos.

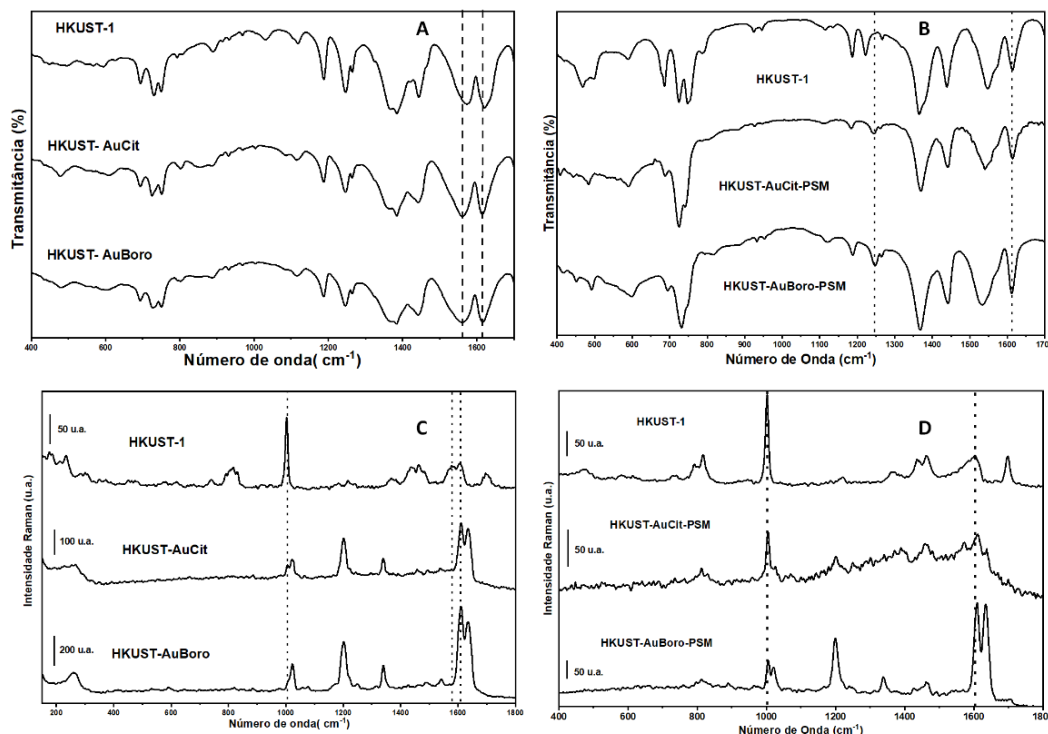


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Os espectros vibracionais e Raman no IV da MOF HKUST-1 pura e modificada com nanopartículas de ouro preparadas com a utilização de dois redutores, citrato (AuNP-Cit) e borohidreto (AuNP-Boro) são apresentados na Figura 19. A HKUST-1 pura e os materiais obtidos com as modificações por AuNPs realizadas *in situ* (HKUST-AuCit e HKUST-AuBoro) apresentaram perfil espectral no IV muito parecido com a HKUST-1. A Figura

19A compara as amostras modificadas *in situ*, mostrando que a HKUST-1 e a HKUST-1 modificada têm o mesmo perfil espectral. Algumas das bandas identificadas nos espectros IV das amostras puras e modificadas são as bandas em 480 cm^{-1} atribuída ao estiramento Cu-O (Todaro *et al.*, 2016), duas bandas em 726 e 752 cm^{-1} atribuídas à deformação angular fora do plano das ligações C-H e a banda em 1117 cm^{-1} atribuída à deformação angular no plano das ligações C-H. Em todos os espectros obtidos, as bandas atribuídas a $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ aparecem em 1445 e 1382 cm^{-1} , respectivamente. As bandas em 1573 e 1625 cm^{-1} no espectro no infravermelho da HKUST-1 não modificada, atribuídas ao estiramento CC do grupo fenil, foram identificadas em 1562 e 1615 cm^{-1} , respectivamente, no espectro da HKUST-1 modificada com AuNP. A mudança dessas bandas nos espectros IV da MOF modificada com AuNP indica a interação com as nanopartículas. Nos espectros no infravermelho da HKUST-AuCit-PSM e da HKUST-AuBoro-PSM na Figura 19 B, as bandas em 1220 , 1573 e 1625 cm^{-1} da HKUST-1 pura mudaram de forma semelhante ao da HKUST-1 modificada *in situ* (Figura 19A). As semelhanças espectrais no infravermelho indicam mudanças regulares com a modificação.

Figura 19 - Espectros de absorção na região do IV das amostras modificadas *in situ* (A) e pós-síntese (B). Espectros Raman das amostras modificadas *in situ* (C) e pós-síntese (D). A identificação de cada amostra está indicada em cada uma das figuras.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O espectro Raman (Figura 19. C e D) da HKUST-1 apresentou alterações semelhantes no perfil espectral, independentemente de ter sido modificada pelo método *in situ* ou pós-síntese. A banda em 1006 cm^{-1} , a mais intensa no espectro Raman da HKUST-1, atribuída ao modo de respiração do grupo aromático, foi observada como um ombro para uma banda em 1025 cm^{-1} nos espectros Raman da HKUST-AuCit e HKUST-AuBoro; por outro lado, para HKUST-AuCit-PSM e HKUST-AuBoro-PSM, a mais intensa das duas é a banda em 1006 cm^{-1} . Ambas as bandas observadas podem ser atribuídas ao modo de respiração do anel benzeno; isso indica que o aparecimento da banda em 1025 cm^{-1} nos espectros da HKUST-1 contendo AuNP pode ser atribuído à mudança na coordenação do anel aromático na presença das AuNPs.

A banda atribuída ao modo $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$, que aparece em 1460 cm^{-1} no espectro da HKUST-1 pura, apresentou intensidade muito baixa no caso da HKUST-1 modificada com AuNP. A banda atribuída ao modo $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ foi observada em 1382 cm^{-1} no espectro da HKUST-1, mas não foi identificada no espectro da MOF modificada com AuNPs. Na

HKUST-1 pura, as bandas em 1580 e 1605 cm^{-1} são atribuídas ao modo de estiramento CC do anel aromático, enquanto nos espectros da HKUST-1 modificada com AuNPs, essas bandas se deslocaram para maiores números de onda em 1610 e 1630 cm^{-1} , respectivamente.

Foram observadas alterações espectrais mais pronunciadas nos espectros Raman quando comparados aos espectros de infravermelho. As mudanças mais significativas, incluindo a intensificação de bandas específicas no espectro Raman da HKUST-1, podem ser atribuídas ao efeito SERS induzido pela presença das AuNPs associadas à estrutura da HKUST-1. A ocorrência desse efeito promove a intensificação de bandas que não são observadas no espectro Raman da HKUST-1 em condições convencionais, uma vez que as AuNPs amplificam preferencialmente os modos vibracionais de grupos localizados próximos à superfície das nanopartículas (Cao *et al.*, 2017). As mudanças em bandas dos espectros Raman discutidas anteriormente podem ser atribuídas às interações específicas das AuNPs com a estrutura da MOF diretamente em contato com a superfície da nanopartícula, intensificadas pelo efeito SERS (Guselnikova *et al.*, 2019; Wang, H.-L. *et al.*, 2021).

A Tabela 1, Tabela 2 e a Tabela 3 mostram, respectivamente, a tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais da HKUST-1 pura, da HKUST-1 modificada pelo método *in situ* e pelo método PSM com nanopartículas de ouro. Algumas das principais bandas identificadas no espectro estão registradas nas tabelas, como a banda em 1006 cm^{-1} atribuída ao modo de respiração do anel que aparece em 1025 cm^{-1} no espectro da MOF contendo ouro.

Tabela 1 - Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais ativos nos espectros Raman e infravermelho para HKUST-1.

Raman (cm^{-1})	IV (cm^{-1})	Atribuição ^a
1605	1625	ν_{CC}
1580	1573	ν_{CC}
1460	1445	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$
1365	1382	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$
1200	-----	$\delta\text{C-H}$
1006	-----	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})$
-----	1117	$\delta\text{C-H}$
820	726-752	$\beta\text{C-H}$
-----	480	$\nu(\text{Cu-O})$

280	-----	$\nu(\text{Cu-O}_{\text{água}})$
173-191	-----	$\nu(\text{Cu-Cu})$

^a ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento antissimétrico, δ = deformação angular no plano; β = deformação angular fora do plano.

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 2 - Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais ativos nos espectros Raman e infravermelho para HKUST-1 modificada pelo método *in situ*.

Raman (cm^{-1})	IV (cm^{-1})	Atribuição ^a
1630	---	ν_{CC}
1610	1615	ν_{CC}
-----	1562	ν_{CC}
1460	1446	$\nu_{as}\text{COO}^-$
-----	1382	$\nu_s\text{COO}^-$
1200	-----	$\delta\text{C-H}$
1025	-----	$\nu_s(\text{C}=\text{C})$
-----	1117	$\delta\text{C-H}$
820	726-752	$\gamma\text{C-H}$
-----	480	$\nu(\text{O-Cu-O})$
264	-----	$\nu(\text{Cu-O}_{\text{água}})$
173-191	-----	$\nu(\text{Cu-Cu})$

^a ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento antissimétrico, δ = deformação angular no plano; β = deformação angular fora do plano

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 3 - Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais ativos nos espectros Raman e infravermelho para HKUST-1 modificada pelo método PSM.

Raman (cm^{-1})	IV (cm^{-1})	Atribuição ^a
1630	---	ν_{CC}
1610	1615	ν_{CC}
-----	1562	ν_{CC}
1460	1446	$\nu_{as}\text{COO}^-$

-----	1382	$\nu_s\text{COO}^-$
1200	-----	$\delta\text{C-H}$
1025	-----	$\nu_s(\text{C}=\text{C})$
-----	1117	$\delta\text{C-H}$
820	726-752	$\gamma\text{C-H}$
-----	480	$\nu(\text{O-Cu-O})$
264	-----	$\nu(\text{Cu-O}_{\text{água}})$
191	-----	$\nu(\text{Cu-Cu})$

^a ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento antissimétrico, δ = deformação angular no plano; β = deformação angular fora do plano

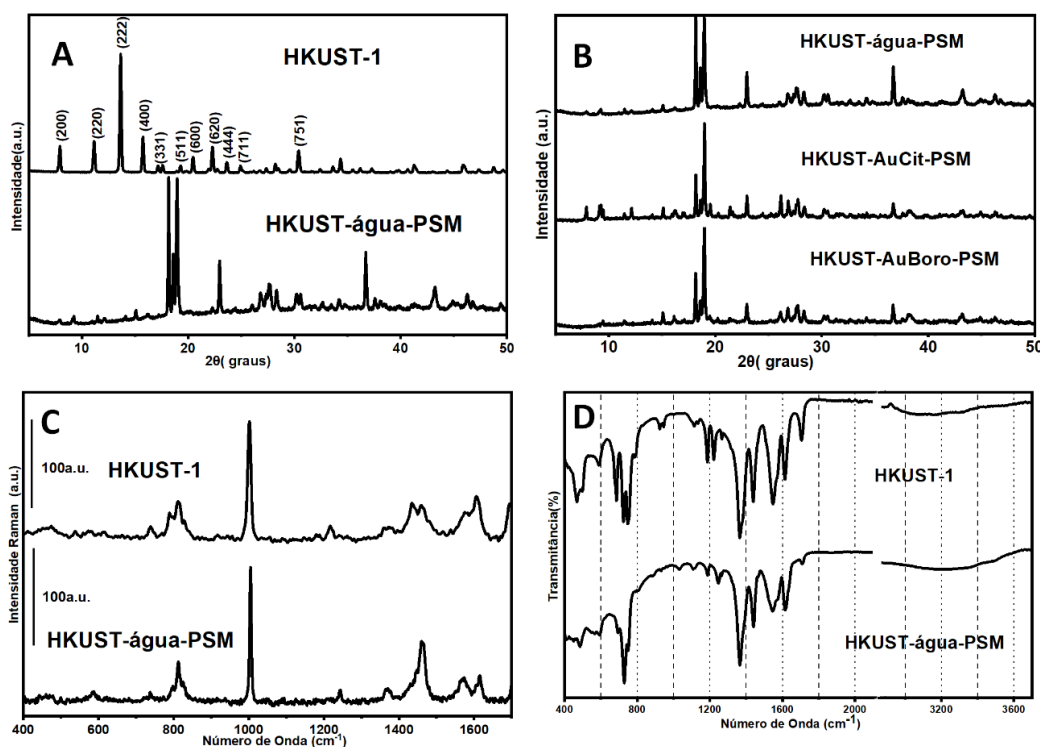
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Para obter mais informações sobre o papel das AuNPs nas alterações espectrais da MOF, foi realizado um experimento utilizando apenas água deionizada ao invés de coloide de AuNPs. O procedimento utilizou o mesmo processo de modificação pós-síntese, exceto que o coloide de AuNPs foi substituído por água deionizada, resultando na amostra HKUST-água-PSM. Os difratogramas da HKUST-1 pura e da HKUST-água-PSM são mostrados na Figura 20A. Há uma mudança significativa no padrão de difração da MOF após a modificação, caracterizada pelo desaparecimento dos principais picos da HKUST-1. O perfil de difração do material HKUST-água-PSM é muito semelhante às amostras HKUST-AuCit-PSM e HKUST-AuBoro-PSM como está demonstrado na Figura 20B. Essa mudança foi detectável principalmente pela análise por DRX.

As Figura 20C e D apresentam os espectros Raman e no IV das amostras HKUST-1 originais e da contraparte modificada com água, HKUST-água-PSM. Houve uma ligeira alteração no perfil espectral da MOF após a modificação para ambas as técnicas. No espectro Raman, a posição das bandas permaneceu a mesma, com o destaque para a banda em 1006 cm^{-1} , mas a intensidade relativa das bandas em 1550 e 1618 cm^{-1} inverteu-se no espectro da HKUST-água-PSM em comparação com o HKUST-1. Nos espectros no IV a amostra HKUST-água-PSM exibiu apenas mudanças relativamente pequenas, com a alteração mais relevante sendo o deslocamento da banda de 1220 para 1246 cm^{-1} , refletindo o comportamento observado nos materiais HKUST-AuCit-PSM e HKUST-AuBoro-PSM. Conforme mostrado na Figura 13B, os difratogramas dos materiais HKUST-AuCit-PSM e HKUST-AuBoro-PSM exibem o mesmo perfil que o HKUST-água-PSM, porém, os

espectros Raman apresentam comportamentos distintos. A modificação pós-sintética leva à degradação da MOF de maneira semelhante à observada na presença de água deionizada.

Figura 20 - (A) DRX da HKUST-1 pura e da HKUST-água-PSM. (B) DRX da HKUST-água-PSM, HKUST-AuCit-PSM e HKUST-AuBoro-PSM. (C) Espectro Raman e espectro no IV (D) da HKUST-1 e da HKUST-água-PSM.

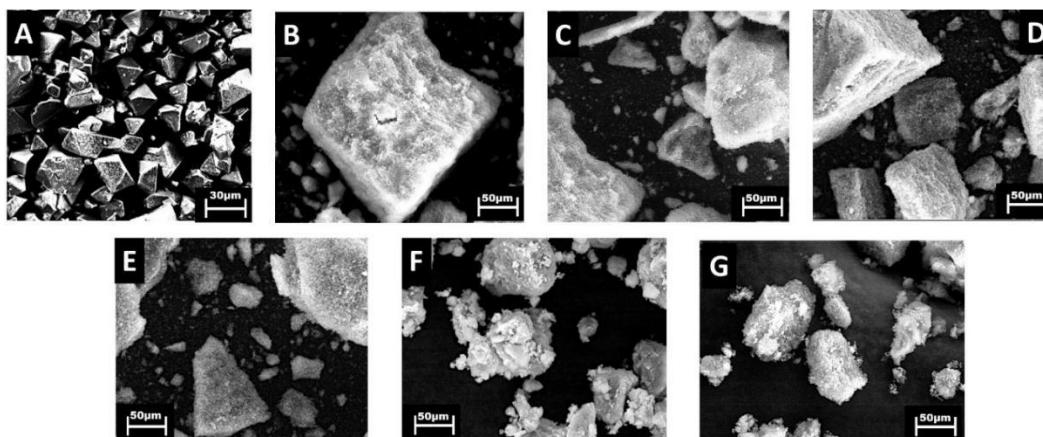


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O padrão de difração do material HKUST-água-PSM é muito semelhante ao documentado no estudo de Majano *et al.* (Majano *et al.*, 2014), em que a estrutura da HKUST-1 entrou em colapso após ser exposta a 77 % de umidade durante 2 meses. Em nossa investigação atual, a exposição direta da HKUST-1 à água líquida dos colóides AuNPs parece acelerar o processo de degradação. De acordo com relatos da literatura, a exposição prolongada da HKUST-1 à água pode levar ao colapso completo da rede, resultando na formação de um material híbrido composto por BTC e várias espécies de óxidos de cobre (Álvarez *et al.*, 2017; McHugh *et al.*, 2018; Peterson *et al.*, 2009), o que provavelmente é o resultado do processo de modificação. A comparação dos difratogramas das espécies citadas, no entanto, não conseguiu explicar as mudanças estruturais causadas pela modificação com AuNPs aquosas.

A Figura 21 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da HKUST-1 pura e modificada com nanopartículas de ouro (AuNPs). Os microcristais de HKUST-1 apresentaram morfologia octaédrica (Figura 21A). Após a interação das AuNPs com a estrutura da MOF, as micrografias de MEV (Figura 21 3B-E) mostraram intensas alterações na morfologia dos microcristais, que passaram a apresentar formas e bordas irregulares com muito menos nitidez. As alterações na morfologia dos microcristais após a associação com as AuNPs, evidenciadas pela análise de MEV, indicam a degradação da MOF após a modificação com AuNPs.

Figura 21 - MEV da HKUST-1 (A), HKUST-AuCit (B), HKUST-AuBoro (C), HKUST-AuCit-PSM (D), HKUST-AuBoro-PSM (E), HKUST-AuCit-DMF (F) e HKUST-AuCit-PSM-DMF (G).

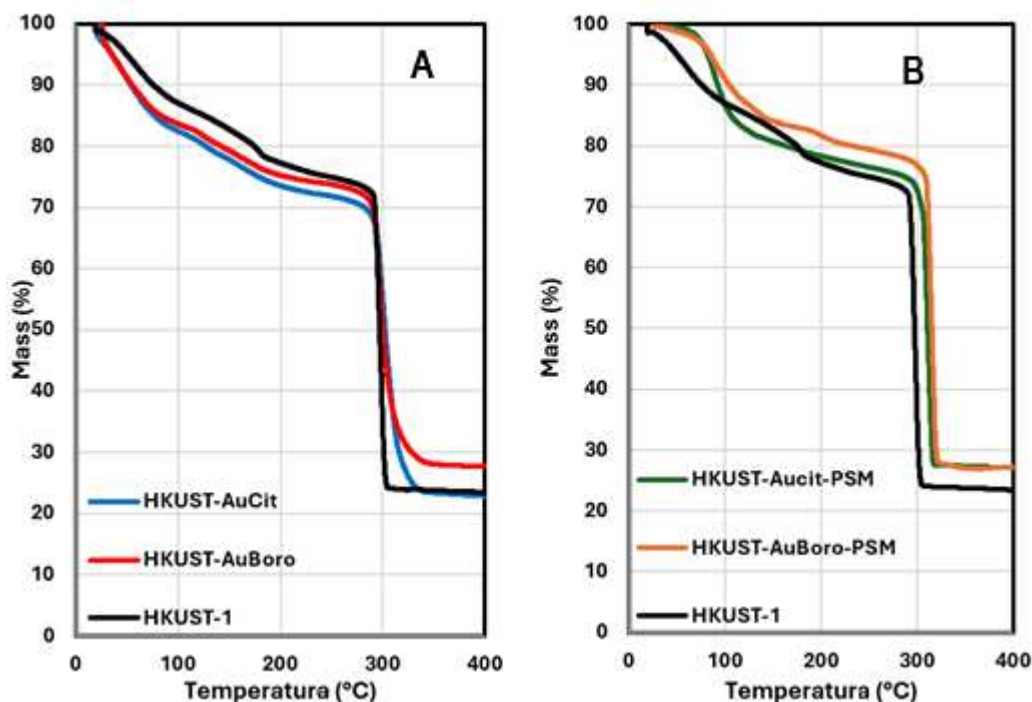


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Outro estudo realizado foi a análise termogravimétrica (TG) da HKUST-1 modificada com ouro para obter mais informações sobre a influência da água na estabilidade térmica da MOF como está demonstrado na Figura 22. As análises foram realizadas para as amostras modificadas *in situ* (Figura 22A) e PSM (Figura 22B). Com temperatura variando entre 25 até 400 °C. Observa-se um decaimento entre 25 e 100 °C que pode ser atribuído a saída de água da estrutura da MOF, sendo que para a HKUST-1 modificada *in situ* a queda foi mais acentuada. Próximo de 300 °C ocorre uma perda de massa que pode ser atribuída ao colapso completo da MOF. Foi observada uma maior porcentagem de massa residual acima de 300 °C para a MOF modificada pelo método PSM em relação a MOF pura que pode ser atribuído a presença de ouro além dos resíduos de óxido de cobre. Para a MOF modificada

in situ essa porcentagem de massa residual foi maior apenas para a HKUST-AuBoro. Isso pode ser um indicativo de menor quantidade de ouro na estrutura da HKUST-AuCit.

Figura 22 - Curvas de TG comparando a HKUST-1 pura com a MOF modificada com as nanopartículas de ouro pelos métodos (A) *in situ* e (B) PSM.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

4.1.2 Influência da lavagem com etanol no processo de modificação da HKUST-1 com AuNP

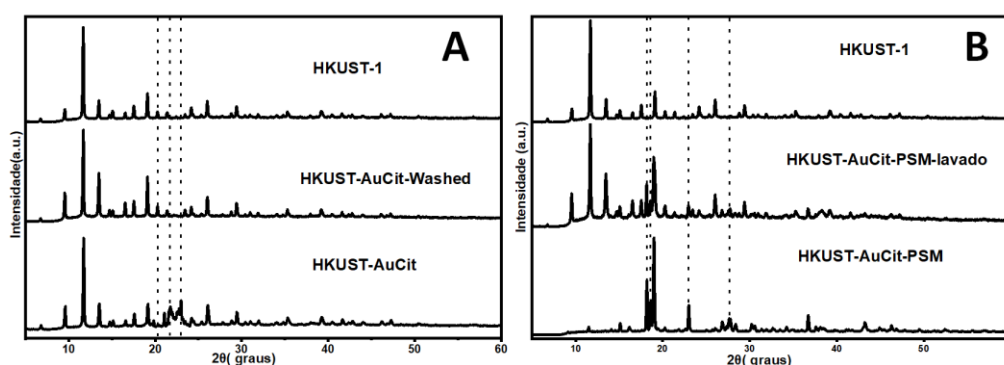
A seção anterior apresentou evidências de que a água induz a degradação da HKUST-1 durante o processo de modificação com AuNPs em meio aquoso. A influência da água na instabilidade estrutural dessa MOF já foi relatada na literatura (Xue *et al.*, 2020), e tem sido atribuída principalmente à sua elevada afinidade pelos íons Cu^{2+} . Essa interação pode resultar na ruptura das ligações metal-ligante e, conseqüentemente, na perda da estrutura cristalina característica do material. A forte interação entre o íon de cobre e o átomo de oxigênio da água gera energia suficiente para clivar as ligações Cu–O que envolve o carboxilato da SBU, o que expõe novos sítios metálicos que se coordenam com moléculas de água adicionais em um processo em cadeia. Esse mecanismo promove a substituição progressiva dos ligantes orgânicos por moléculas de água, comprometendo, em última

instância, a conectividade entre os aglomerados metálicos e os ligantes (Gentile *et al.*, 2020; McHugh *et al.*, 2018; Xue *et al.*, 2020).

Vários estudos envolvendo a modificação da HKUST-1 com AuNPs optam por utilizar etanol em diferentes estágios do processo, seja durante a preparação de suspensões coloidais, lavagem ou redispersão do material. No presente estudo, foi avaliada a influência do etanol na regeneração da HKUST-1 após modificação com nanopartículas de ouro usando as duas metodologias *in situ* e PSM. A Figura 23 mostra o difratograma da amostra de HKUST-1 comparado às amostras modificadas com AuNPs antes e depois do processo de lavagem com etanol. Para a HKUST-1 modificada com AuNP no processo *in situ* foi possível observar a regeneração completa da MOF, evidenciada pelo desaparecimento dos picos entre 20-25°. A Figura 23B mostra a comparação dos difratogramas da MOF modificada pelo método PSM. Pode-se observar que, após o processo de lavagem, os picos característicos principais da HKUST-1 reapareceram, como aqueles entre 5-15°, mas alguns picos associados à estrutura degradada permaneceram observáveis, incluindo aqueles entre 17-20° e os picos em 22° e 27°.

A presença desses picos residuais indica que o processo de lavagem não foi suficiente para restaurar a fase cristalina da MOF modificada pelo método PSM, em comparação com a MOF modificada *in situ*. Isso corrobora a observação de que o processo de modificação pós-sintética (PSM) é mais agressivo do que o processo *in situ*.

Figura 23 - Difratogramas comparando a HKUST-1 modificada com AuNP antes e depois da lavagem com etanol para modificação *in situ* (A) e PSM (B).

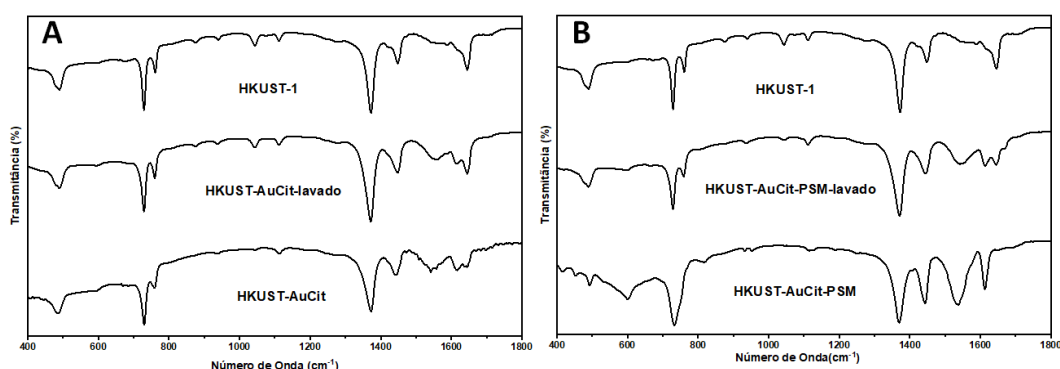


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Os espectros no infravermelho apresentados na Figura 24 comparam a HKUST-1 pura com amostras modificadas com AuNP-Cit pelos métodos *in situ* e PSM, antes e

depois dos processos de lavagem com etanol. Observou-se uma melhoria na relação sinal-ruído, que pode ser atribuída à remoção de moléculas de água coordenadas da estrutura. Nenhuma alteração relevante foi observada após a lavagem da HKUST-1 modificada com AuNP. Houve uma melhora na relação sinal-ruído dos espectros, que pode ser atribuída à remoção das moléculas de água coordenadas à estrutura.

Figura 24 - (A) Espectros infravermelho comparando HKUST-1, HKUST-AuCit e HKUST-AuCit lavado. (B) Espectros infravermelho comparando HKUST-1, HKUST-AuCit-PSM e HKUST-AuCit-PSM lavado.



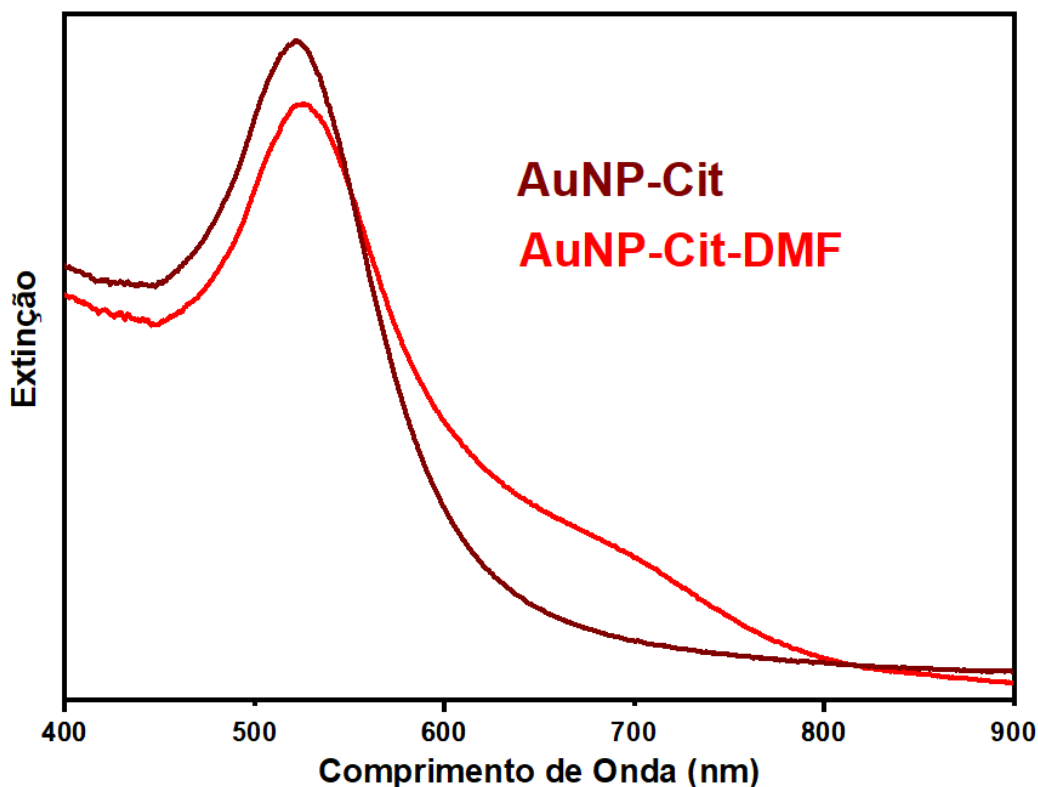
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Majano e colaboradores(2014) propuseram que a regeneração da HKUST-1 degradada ocorre por meio de um processo assistido por solvente, no qual o etanol atua como agente mediador. Após a degradação, a estrutura original entra em colapso para formar uma mistura de trimesato parcialmente coordenado e espécies de cobre-oxo. Quando o material degradado é exposto ao etanol, esse solvente rompe as interações do tipo ligações de hidrogênio e aumenta a mobilidade do ácido trimésico, permitindo sua coordenação novamente aos íons de cobre. Assim, a estrutura porosa e cristalina da HKUST-1 é parcialmente ou quase completamente restaurada, recuperando a estrutura original. De acordo com os autores, esse processo aproveita um “efeito memória” do material porque, após a degradação, o ácido trimésico e as espécies de cobre permanecem intimamente misturados e parcialmente organizados em níveis locais; então, quando o etanol é introduzido, os blocos de construção se reagrupam na arquitetura original da HKUST-1. Os resultados do presente trabalho concordam com essas observações. No entanto, a capacidade do etanol de restaurar a estrutura da HKUST-1 é limitada quando a estrutura é fortemente afetada, como no caso da modificação PSM.

4.1.3 Modificação *in situ* e PSM da HKUST-1 com AuNP-Cit-DMF

A água presente no coloide de AuNPs influencia a estrutura da HKUST-1 e, portanto, o etanol tem sido usado para impedir a entrada de água no sistema ou para regenerar o material após a modificação com nanopartículas. Uma abordagem alternativa para modificar a HKUST-1 com AuNPs, evitando a degradação estrutural, é empregar nanopartículas dispersas em um meio que não comprometa a estrutura da MOF, como AuNPs dispersas em *N,N*-dimetilformamida (DMF). Para realizar a modificação no meio proposto, o meio de dispersão do coloide AuNP-Cit foi alterado de suspensão aquosa para suspensão em DMF; o material resultante foi denominado AuNP-Cit-DMF. Como mostrado na Figura 25, ocorre um leve deslocamento e alargamento na banda LSPR após a troca de solvente. Esse alargamento pode estar associado à agregação parcial e o deslocamento associado à mudança do índice de refração do meio, já que o índice de refração do DMF é 1,430 e o da água é de 1,333(Bozorova *et al.*, 2025). Apesar das pequenas alterações, as nanopartículas permaneceram estáveis no meio de DMF.

Figura 25 - Espectro UV-Vis comparando os coloides em suspensão aquosa AuNP-Cit e em suspensão em DMF AuNP-Cit-DMF.

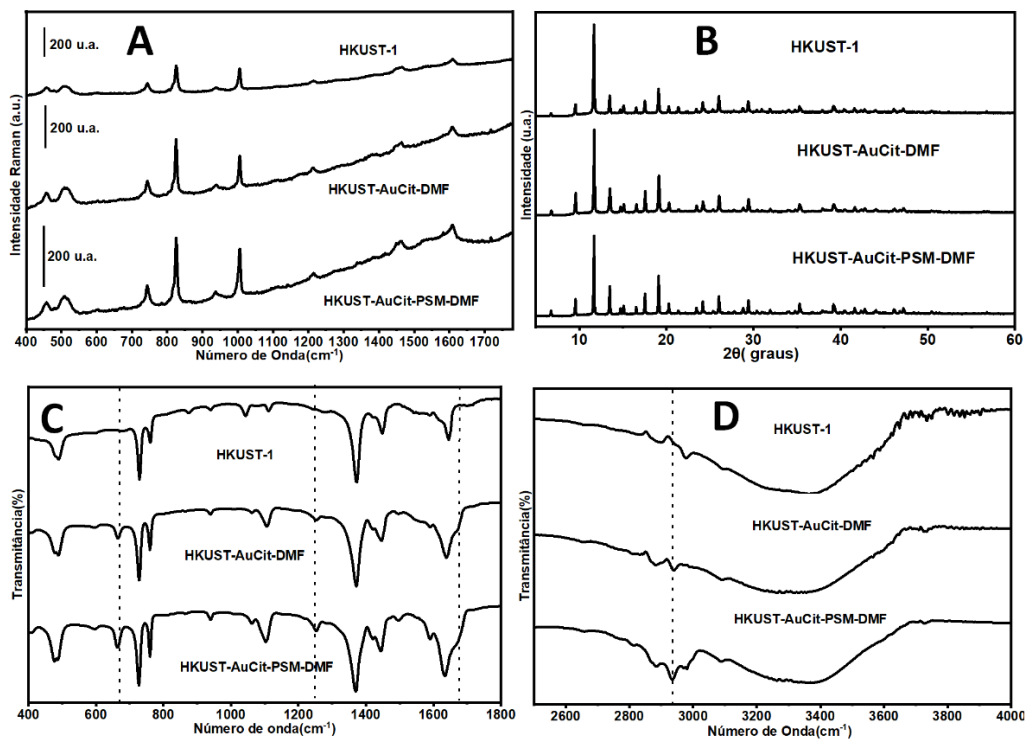


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 26 A apresenta os espectros Raman da HKUST-1 após modificação *in situ* e PSM usando AuNP-Cit-DMF. Nenhuma mudança significativa foi observada no perfil espectral Raman após a associação entre nanopartículas de ouro (AuNPs) e a estrutura da MOF. As principais bandas vibracionais foram observadas nas mesmas posições, incluindo a banda do modo de respiração do anel aromático BTC em 1006 cm^{-1} .

A Figura 26 B mostra os difratogramas comparando a HKUST-1 pura e a HKUST-1 modificada com AuNP-Cit-DMF. Nenhuma alteração foi observada no padrão de difração após a associação com as nanopartículas metálicas, indicando que a estrutura da MOF não foi degradada. O espectro de refletância difusa no UV-Vis-NIR (Figura 17) e o mapa de análise elementar por EDS (Figura 18) confirmaram qualitativamente a presença de AuNPs dentro da estrutura da HKUST-1.

Figura 26 - Espectros Raman (A), Difratomogramas (B) e espectros no IV na região de baixa frequência (400–1800 cm^{-1}) (C) e na região de alta frequência (2600–4000 cm^{-1}) (D) da HKUST-1, HKUST-AuCit-DMF e HKUST-AuCit-PSM-DMF.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 26 C e a Figura 26 D apresentam os espectros no IV da HKUST-1 modificada com AuNP-Cit-DMF. As bandas características da HKUST-1 foram observadas sem alteração na posição. No entanto, novas bandas em 659, 1256, 1678 e 2935 cm^{-1} foram identificadas, as quais foram associadas à presença de DMF dentro do material da MOF modificada.(Alfonso-Herrera *et al.*, 2024; Sharma *et al.*, 2007)

Em relação à morfologia da HKUST-1, como mostrado nas imagens do material modificado obtidas por MEV (Figura 21F-G), nenhuma alteração morfológica significativa foi observada, ao contrário das alterações vistas na MOF modificada com AuNP-Cit aquoso. A morfologia da HKUST-AuCit-DMF é comparável à da HKUST-AuCit-PSM-DMF. Assim, as análises de Raman, FTIR, XRD e SEM indicam que não houve alteração estrutural significativa entre os métodos *in situ* e PSM quando AuNP-Cit-DMF foi usado para modificar a HKUST-1.

As evidências obtidas por espectroscopia Raman, no IV, DRX e MEV indicam que a troca do solvente das AuNPs por DMF permitiu a obtenção da HKUST-1 modificada com

AuNP, preservando a estrutura da MOF. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que, embora as moléculas de DMF possam ser adsorvidas nos poros da estrutura da MOF, sua afinidade pelos íons Cu^{2+} é significativamente menor do que com moléculas de água, não sendo suficiente para desencadear processos de degradação estrutural (Alfonso-Herrera *et al.*, 2024).

Enquanto a água atue como um agente desestabilizador da HKUST-1, em virtude de sua capacidade de promover a clivagem das ligações metal-ligante por hidrólise, o DMF não apresenta o mesmo efeito deletério sobre a rede da MOF (Ediati *et al.*, 2021). Dessa forma, a substituição do meio aquoso por DMF mostrou-se uma estratégia eficaz para preservar a conectividade estrutural do material durante a modificação com AuNPs.

Em resumo os resultados demonstram que a estabilidade estrutural da HKUST-1 frente à modificação com AuNPs é fortemente dependente do meio dispersante utilizado. A água atua como principal agente de degradação, promovendo ruptura das ligações Cu-carboxilato e o colapso parcial ou total da rede cristalina. O método *in situ* mostrou-se menos agressivo, enquanto o método pós-síntese resultou em degradação estrutural mais intensa. A substituição do meio aquoso por DMF representa uma estratégia promissora para preservar a integridade estrutural da MOF durante a interação com nanopartículas plasmônicas.

Devido à sua instabilidade em água, a HKUST-1 não foi utilizada como substrato SERS para detecção dos pesticidas nos experimentos realizados após essa constatação. A fim de garantir a possibilidade de avaliar MOF dopadas com AuNPs para detecção de pesticidas em água, a HKUST-1 foi substituída pela MIL-53-TDC, a MIL-53-BDC e a UiO-66, que são estáveis em meio aquoso. Os resultados obtidos para a modificação dessas MOFs serão apresentados nas seções 4.2 e 4.3.

4.2 MODIFICAÇÃO DA UIO-66 COM AUNP E UTILIZAÇÃO COMO SUBSTRATO SERS NA DETECÇÃO DE PESTICIDA

A MOF UiO-66 foi modificada através de dois métodos diferentes: método *ship in bottle*, onde o precursor das nanopartículas de ouro, HAuCl_4 , foi introduzido nos poros da MOF e em seguida ocorreu um processo de redução e crescimento das nanopartículas com citrato de sódio para obter o material UiO-66(HAuCl_4) e o outro modo foi a modificação pós-síntese onde a AuCit-MTAB foi utilizada para obtenção do material UiO-66_AuCit-MTAB. Os processos de modificações pós-síntese e *ship in bottle* foram realizados em meio

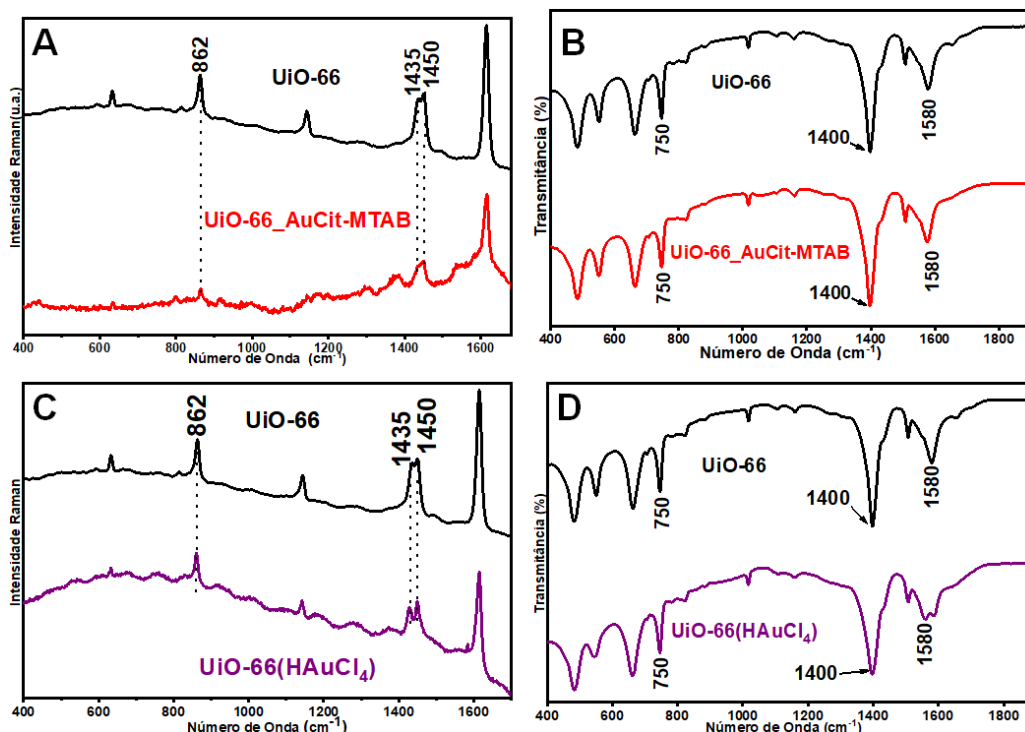
aquoso devido à elevada estabilidade da UiO-66 que está associada à alta conectividade do *cluster* $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, que formam ligações metal–oxigênio mais robustas do que aquelas observadas na HKUST-1. A UiO-66 modulada com ácido fórmico apresenta poros com dimensões que variam entre 15 a 20 Å (Shan *et al.*, 2018) e as nanopartículas sintetizadas no presente trabalho AuNP-Cit possui diâmetro médio de 12 nm e a AuNP-Boro apresenta diâmetro médio de 35 nm como está demonstrado na Figura A1 do apêndice.

Nos espectros Raman da Figura 27A observa-se que tanto a UiO-66 quanto a UiO-66_AuCit-MTAB apresentam as bandas nas mesmas posições; por exemplo, a banda em 1616 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento ($\text{C}=\text{C}$) do anel aromático e as bandas em 1450 e 1435 cm^{-1} , que podem ser atribuídas respectivamente aos modos de estiramento antissimétrico e simétrico do grupo carboxilato. A banda em 862 cm^{-1} é atribuída ao modo de deformação angular fora do plano (C-H) e a banda em 632 cm^{-1} é atribuída ao modo estiramento Zr-O (Fu *et al.*, 2021; Wang, Y. L. *et al.*, 2021; Winarta *et al.*, 2020). Apesar da posição das bandas permanecer a mesma observa-se uma diminuição na relação sinal ruído após a modificação da UiO-66 pelo método pós-síntese.

Comparando os espectros Raman da UiO-66 e UiO-66(HAuCl_4) na Figura 27C, o perfil espectral também permaneceu o mesmo com as bandas nas mesmas posições, porém não ocorreu uma diminuição da relação sinal/ruído após a modificação da MOF, como foi observado para o método *ship in bottle*; por outro lado observa-se um fundo de fluorescência que pode ser atribuído ao modo como foi realizado a modificação da MOF que possibilita a o crescimento de AuNP nos poros da UiO-66.

Na Figura 27B são apresentados os espectros no infravermelho das amostras UiO-66 e a UiO-66_AuCit-MTAB. Observa-se que o perfil espectral permanece inalterado, sem deslocamentos significativos de bandas características do material. As bandas em 1580 e 1400 cm^{-1} correspondem, respectivamente, aos modos de estiramento antissimétrico e simétrico do grupo carboxilato. A banda em 750 cm^{-1} é atribuída ao modo de deformação fora do plano C-H enquanto a banda em 658 cm^{-1} está associada ao estiramento da ligação Zr-O (Milakin *et al.*, 2023; Winarta *et al.*, 2020). De modo semelhante, ao comparar os espectros das MOFs UiO-66 e UiO-66(HAuCl_4), Figura 27D, também não são observadas mudanças significativas no perfil espectral após a modificação com AuNPs, indicando que a estrutura química da MOF permaneceu preservada.

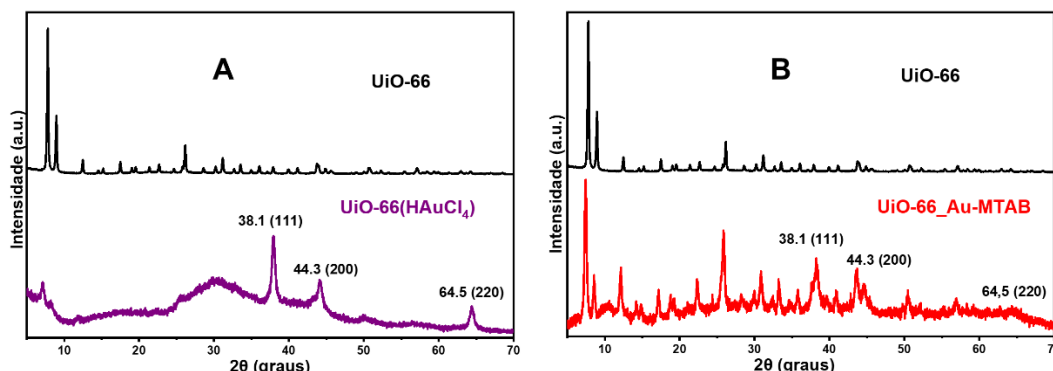
Figura 27 - Espectros Raman comparando as amostras UiO-66 pura com as amostras (A) UiO-66_AuCit-MTAB e (C) UiO-66(HAuCl₄). Espectros no IV comparando as amostras UiO-66 pura com as amostras (B) UiO-66_AuCit-MTAB e (D) UiO-66(HAuCl₄).



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Na Figura 28 são apresentados os difratogramas de raios X da UiO-66 pura das amostras modificada com ouro pelos métodos *ship in bottle* e pós-síntese. No difratograma da UiO-66(HAuCl₄) foram identificados três picos característicos do ouro em 38.1°, 44.3° e 64.5° atribuídos respectivamente aos planos (111), (200) e (220) (Roddu *et al.*, 2020), indicando a presença de nanopartículas de ouro na estrutura da MOF. Entretanto observa-se a formação de um caráter amorfo após o processo de modificação com ouro, sendo identificados apenas dois picos na região abaixo de 10°, característicos da MOF pura, após a modificação. Esses resultados sugerem perda parcial de cristalinidade e possível desordem estrutural da rede da MOF em decorrência do processo de modificação pelo método *ship in bottle*.

Figura 28 - DRX comparando as amostras UiO-66 pura com as amostras (A) UiO-66(HAuCl₄) e (B) UiO-66_AuCit-MTAB.

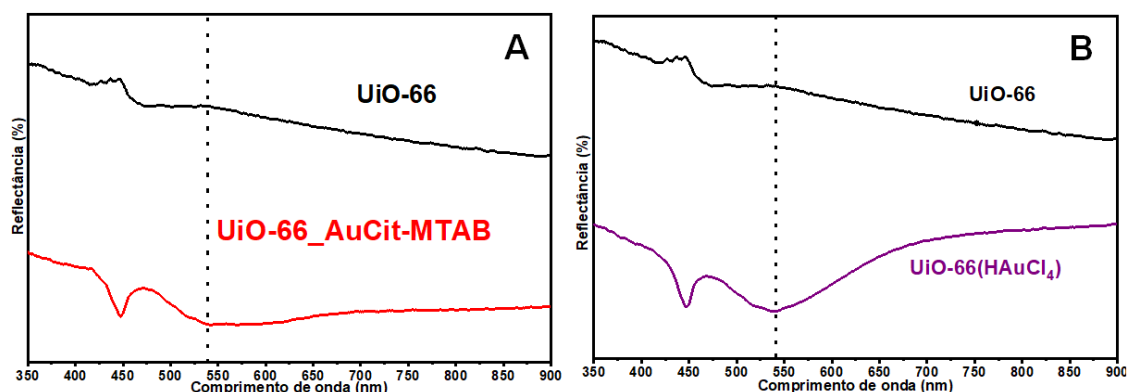


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O difratograma da UiO-66_AuCit-MTAB (Figura 28B) apresenta apenas um aumento do ruído de fundo quando comparado ao da UiO-66 pura, mantendo os principais picos característicos da estrutura cristalina. A presença dos três picos atribuídos ao ouro confirma a modificação bem-sucedida também por esse método. Embora a intensidade dos picos do ouro seja inferior à observada para a UiO-66(HAuCl₄), não se verifica formação de fase amorfa nem perda significativa de cristalinidade. Os resultados apresentados na Figura 28 indicam que o método *ship in bottle* promove maior impacto na cristalinidade da UiO-66, enquanto a modificação pós-síntese com AuCit-MTAB permite melhor preservação da estrutura cristalina da MOF. Isso pode ser atribuído a presença do surfactante MTAB que facilita a interação da AuNP com a estrutura da UiO-66.

Os produtos sintetizados referentes a UiO-66, UiO-66(HAuCl₄) e UiO-66_AuCit-MTAB também foram analisados por espectroscopia UV-Vis por refletância difusa, como conforme ilustrado na Figura 29. Observa-se que a UiO-66_AuCit-MTAB apresenta um mínimo de refletância na região de 548 nm (Figura 29A). Esse mínimo não está presente no espectro obtido da UiO-66, a banda observada nessa região corresponde à região típica de extinção da AuNPs. Na Figura 29B a mesma banda é observada para o espectro da UiO-66(HAuCl₄) na região de 548 nm. Portanto, este resultado é mais um indício da associação de AuNPs com a MOF pelos métodos de modificação pós-síntese e *ship in bottle*.

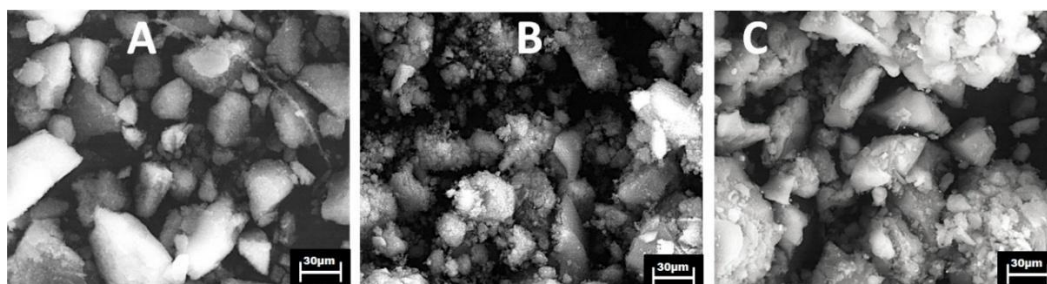
Figura 29 - Espectros de refletância difusa no UV-Vis comparando as amostras UiO-66 pura com as amostras (A) UiO-66_AuCit-MTAB e (B) UiO-66(HAuCl₄).



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 30 apresenta as micrografias da MEV da UiO-66 pura e das amostras modificadas com ouro, UiO-66_AuCit-MTAB e UiO-66(HAuCl₄). A UiO-66 exibe cristais com morfologia bem definida e distribuição de tamanho homogênea, característica típica desse material(Wang, Y. L. *et al.*, 2021).

Figura 30 - Microscopia Eletrônica de Varredura da (A) UiO-66 pura e das amostras modificadas com ouro (A) UiO-66_AuCit-MTAB e (B) UiO-66(HAuCl₄).



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

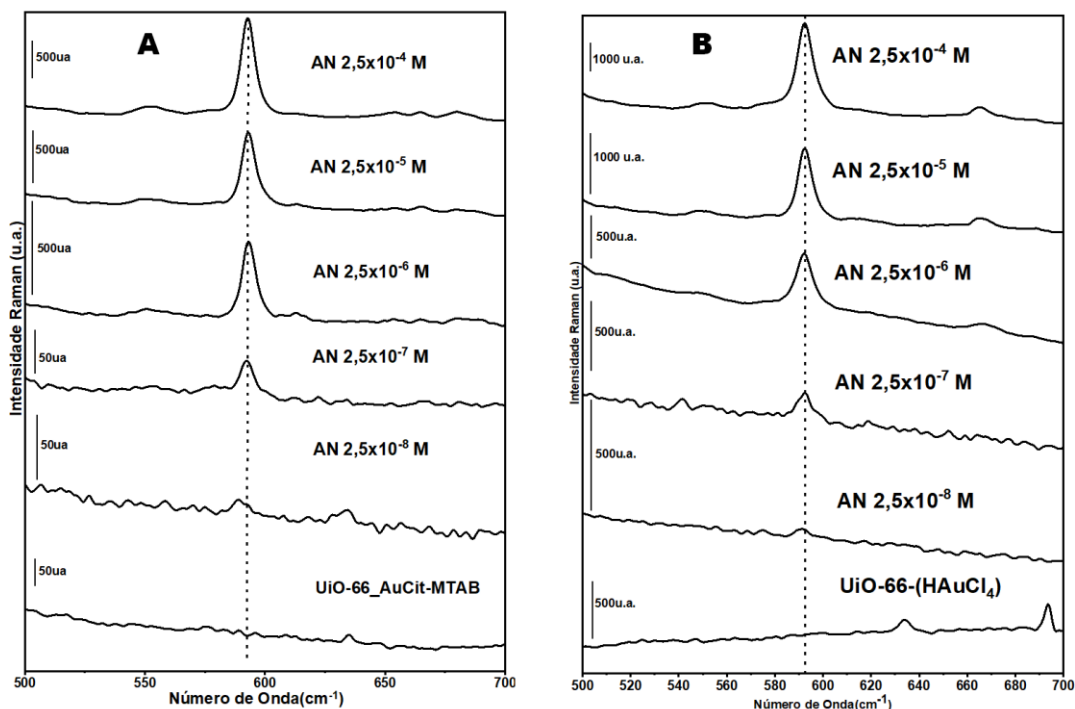
As imagens obtidas por MEV demonstram que mesmo após a modificação com ouro as o material mantém aspecto semelhante ao da MOF pura, ainda que se observem regiões com maior aglomeração que pode estar associada à presença de ouro. Isso sugere que o caráter amorfo identificado por DRX ocorre predominantemente em nível estrutural/cristalino, sem provocar colapso morfológico microscópico detectável na escala analisada (Schaate *et al.*, 2011).

O material UiO-66_AuCit-MTAB não apresentou alterações morfológicas significativas mesmo que seu difratograma tenha sido mais ruidoso em comparação à UiO-66. Nota-se apenas discreto aumento de rugosidade superficial e presença de pequenas partículas aderidas, provavelmente relacionadas à modificação com nanopartículas de ouro.

Após a obtenção e caracterização das MOFs UiO-66_AuCit-MTAB e UiO-66(HAuCl₄), avaliou-se a potencial aplicação desses materiais como substratos SERS. Para essa finalidade, o corante azul do Nilo (AN) foi empregado como molécula prova, devido à sua elevada secção de choque intrínseca para o espalhamento Raman(Rathod *et al.*, 2022), característica que favorece a obtenção de sinais intensificados. Os espectros SERS do AN na presença dos substratos UiO-66_AuCit-MTAB e UiO-66(HAuCl₄) estão na Figura 31. A banda mais intensa do corante em 591 cm⁻¹, atribuída ao modo de deformação angular C-N-C(Rathod *et al.*, 2022) foi utilizada como referência para avaliar o desempenho SERS dos materiais híbridos.

Os espectros foram obtidos com a concentração do corante variando de $2,5 \times 10^{-4}$ até $2,5 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹. Em toda a faixa de concentração investigada, foi possível identificar as bandas características do AN para ambos os materiais, evidenciando a capacidade em promover intensificação do sinal Raman mesmo em baixas concentrações do corante.

Figura 31 - Espectros SERS do corante azul do Nilo em diferentes concentrações nos substratos (A) UiO-66_AuCit-MTAB e (B) UiO-66(HAuCl₄).



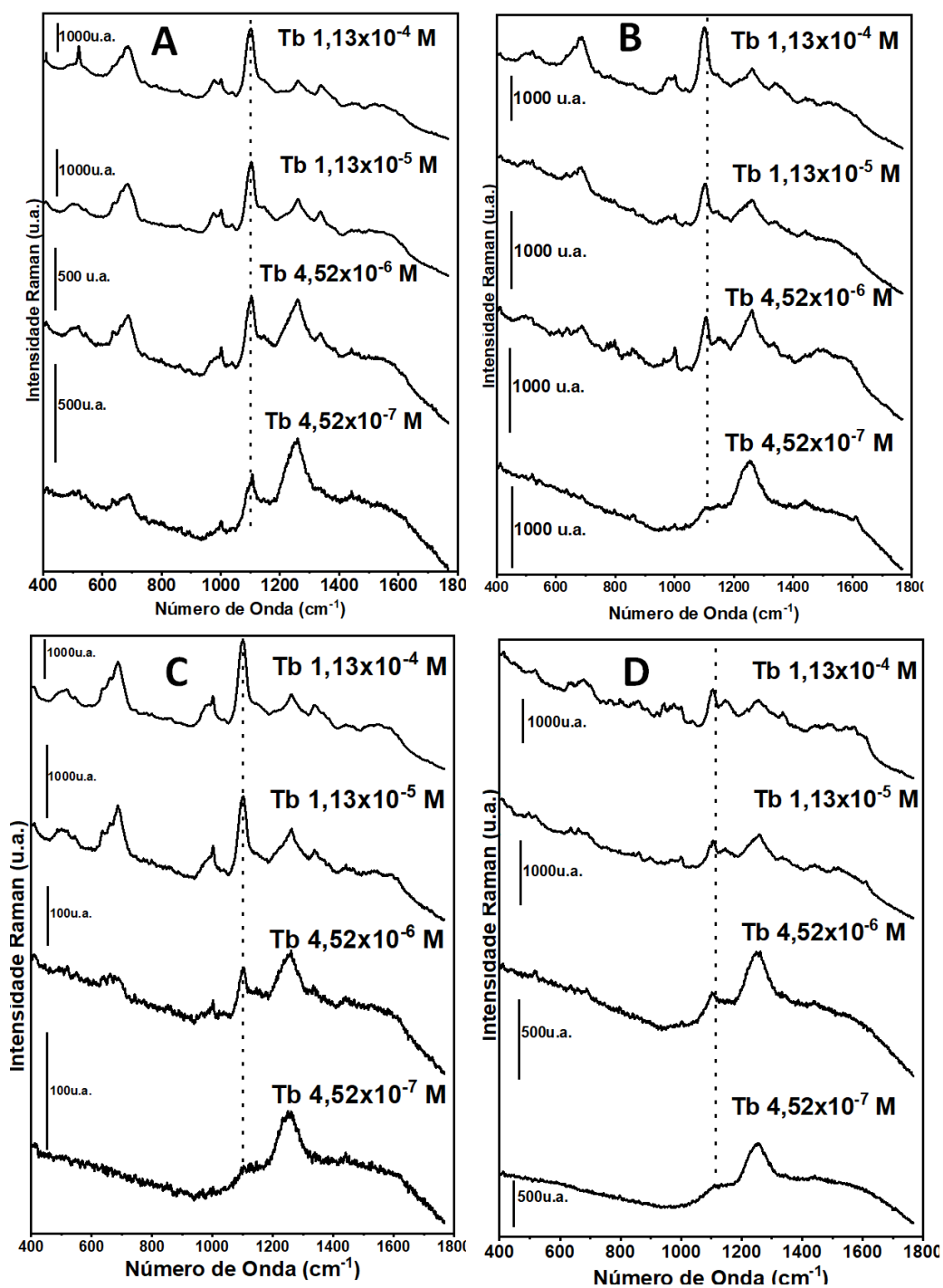
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Após avaliação da capacidade de se utilizar os materiais UiO-66_AuCit-MTAB e UiO-66(HAuCl₄) como substrato SERS, foi realizado o experimento de análise do pesticida tebuconazol (Tb). As soluções aquosas do pesticida variaram de concentração na faixa entre $1,13 \times 10^{-4}$ e $4,52 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. A Figura 32 apresenta os espectros SERS do tebuconazol obtidos em diferentes concentrações, tanto em água de abastecimento (Figura 32 A e B) quanto em água mineral (Figura 32 C e D), utilizando os substratos desenvolvidos neste trabalho. A banda característica do pesticida em aproximadamente 1100 cm⁻¹, atribuída aos modos vibracionais $\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \nu(\text{CCl})$ (Oliveira, de e Sant'Ana, 2023), foi empregada como referência para a identificação e comparação do desempenho dos materiais.

Uma diferença relevante entre os substratos foi a forma de modificação: a UiO-66(HAuCl₄) foi a obtida a partir da modificação *ship in bottle*, enquanto UiO-66(AuCit-MTAB) foi obtida pelo método de modificação pós-síntese. No método *ship in bottle* as chances de ter AuNPs no interior dos poros da MOF são maiores do que para a modificação pós-síntese, e isso pode beneficiar o aumento da eficiência do material como substrato para o efeito SERS.

Figura 32 - Espectros SERS do pesticida tebuconazol (Tb) em diferentes concentrações.

(A) e (B) correspondem aos espectros obtidos em água de abastecimento para UiO-66_AuCit-MTAB e UiO-66(HAuCl₄), respectivamente. (C) e (D) apresentam os espectros obtidos em água mineral respectivamente para UiO-66_AuCit-MTAB e UiO-66(HAuCl₄).



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Observa-se que, para ambos os substratos, a intensidade da banda em 1100 cm^{-1} diminui progressivamente com a redução da concentração do pesticida, mantendo-se ainda detectável até $4,52 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$. Esse comportamento evidencia a sensibilidade dos materiais para detecção do tebuconazol em baixas concentrações. A UiO-66_AuCit-MTAB (Figura 32 A e C) apresenta bandas mais definidas e melhor relação sinal/ruído, especialmente nas menores concentrações, sugerindo maior eficiência na geração de “hot spots” e melhor interação entre o pesticida e a superfície ativa contendo AuNPs.

Já a UiO-66(HAuCl₄) (Figura 32B e D), embora também permita a detecção do analito em toda a faixa estudada, apresenta espectros com maior nível de ruído e menor definição em concentrações mais baixas, o que pode estar relacionado à perda parcial de cristalinidade previamente observada por DRX. Além disso, a comparação entre as matrizes aquosas indica que a presença de íons e outras espécies dissolvidas na água de abastecimento e mineral não impediu a identificação da banda característica do tebuconazol, porém, a detecção em água de abastecimento foi mais eficiente do que a detecção em água mineral.

A Tabela 4 apresenta os valores da intensidade Raman (I_{Raman}) referentes a banda em 1100 cm^{-1} e da relação sinal/ruído (SNR) obtidos para o tebuconazol em água de abastecimento, nas concentrações de $1,13 \times 10^{-4}$ a $4,52 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$, utilizando os substratos UiO-66_AuCit-MTAB e UiO-66(HAuCl₄). A Tabela 5 apresenta esses mesmos resultados obtidos para água mineral.

A análise dos dados apresentados nas duas tabelas permite avaliar de forma comparativa o desempenho SERS dos substratos UiO-66_AuCit-MTAB e UiO-66(HAuCl₄) na detecção de tebuconazol em diferentes matrizes aquosas. Observa-se que tanto a intensidade Raman quanto o SNR diminuem progressivamente com a redução da concentração do pesticida, comportamento esperado, uma vez que a menor quantidade de moléculas adsorvidas na superfície das AuNPs presentes na MOF.

Para as análises em água de abastecimento, a UiO-66_AuCit-MTAB apresentou valores superiores de intensidade Raman e SNR em toda a faixa de concentração investigada. O SNR variou de 85 ($1,13 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$) para 28 ($4,52 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$), mantendo-se detectável mesmo na menor concentração avaliada. Em contrapartida, a UiO-66(HAuCl₄) apresentou SNR inicial com valor de 52 na maior concentração, com redução progressiva até 33 em $4,52 \times 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$ não sendo possível obter resposta detectável em $4,52 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$. Esses resultados indicam maior eficiência da UiO-66_AuCit-MTAB na geração de sinal intensificado e melhor relação sinal/ruído, especialmente em baixas concentrações.

Tabela 4 - Valores da intensidade Raman (I_{Raman}) da banda em $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ e da relação sinal/ruído (SNR) obtidos para o tebuconazol em água de abastecimento, nas concentrações de $1,13 \times 10^{-4}$ a $4,52 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando os substratos UiO-66_AuCit-MTAB e UiO-66(HAuCl₄)

	[Tebuconazol] em água abastecimento/ mol L^{-1}	I_{Raman}	SNR
UiO-66_AuCit-MTAB	$1,13 \times 10^{-4}$	9110	85
	$1,13 \times 10^{-5}$	4085	50
	$4,52 \times 10^{-6}$	1820	33
	$4,52 \times 10^{-7}$	785	28
UiO-66(HAuCl₄)	$1,13 \times 10^{-4}$	4468	52
	$1,13 \times 10^{-5}$	3517	44
	$4,52 \times 10^{-6}$	1968	33
	$4,52 \times 10^{-7}$	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 5 - Valores da intensidade Raman (I_{Raman}) da banda em $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ e da relação sinal/ruído (SNR) obtidos para o tebuconazol em água mineral, nas concentrações de $1,13 \times 10^{-4}$ a $4,52 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando os substratos UiO-66_AuCit-MTAB e UiO-66(HAuCl₄).

	[Tebuconazol] em água mineral/ mol L^{-1}	I_{Raman}	SNR
UiO-66_AuCit-MTAB	$1,13 \times 10^{-4}$	5005	57
	$1,13 \times 10^{-5}$	2444	39
	$4,52 \times 10^{-6}$	1065	24
	$4,52 \times 10^{-7}$	-	-
UiO-66(HAuCl₄)	$1,13 \times 10^{-4}$	3504	44
	$1,13 \times 10^{-5}$	2129	35
	$4,52 \times 10^{-6}$	1037	24
	$4,52 \times 10^{-7}$	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Nas análises realizadas em água mineral, ambos os materiais apresentaram redução global dos valores de intensidade Raman e SNR quando comparados aos obtidos em água de abastecimento. Para a UiO-66_AuCit-MTAB, o SNR variou de 57 ($1,13 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)

para 24 ($4,52 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹), enquanto para a UiO-66(HAuCl₄) os valores variaram de 44 para 24 no mesmo intervalo de concentração. Em $4,52 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, não foi possível detectar o analito em nenhum dos substratos.

A aproximação dos valores de SNR em $4,52 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ sugere que, nessa matriz, a composição iônica pode influenciar de maneira semelhante a eficiência SERS de ambos os substratos UiO-66_AuCit-MTAB e UiO-66(HAuCl₄). Isso pode ser devido à competição por sítios ativos ou interferência na adsorção do tebuconazol na superfície das AuNPs presentes na MOF.

Os resultados SERS apresentados evidenciam que a matriz aquosa exerce influência significativa na resposta SERS, afetando tanto a intensidade do sinal Raman quanto a SNR. Ainda assim, observa-se uma tendência consistente de maior intensidade Raman e melhores valores de SNR para a UiO-66_AuCit-MTAB, particularmente nas concentrações mais elevadas e na matriz de água de abastecimento, indicando maior número de sítios ativos capazes de promover intensificação SERS.

A redução geral da intensidade em relação aos experimentos realizados em água de torneira pode estar associada à presença de diferentes espécies iônicas na água mineral, que podem competir por sítios ativos na superfície das AuNPs ou alterar a adsorção do tebuconazol na MOF. Ainda assim, os resultados demonstram que ambos os materiais mantêm capacidade de detecção do pesticida em matriz real, com limite de detecção de $4,52 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ em água mineral e melhor desempenho global para a UiO-66_AuCit-MTAB.

4.3 MODIFICAÇÃO DAS MOFs MIL-53-TDC E MIL-53-BDC COM AuNPs E SUA UTILIZAÇÃO COMO SUBSTRATO SERS PARA DETECTAR PESTICIDAS

A MIL-53-BDC é uma MOF baseada em alumínio que possui como ligante tereftalato (BDC). Por outro lado, a MOF MIL-53-TDC é constituída por Al³⁺ coordenado pelo ligante 2,5-tiofenodicarboxilato (TDC), um ligante dicarboxilato contendo um anel tiofeno. Essas duas MOFs apresentam a topologia típica da família MIL-53, formada por cadeias infinitas de octaedros de AlO₆ que delimitam canais unidimensionais. As duas MOFs foram modificadas com nanopartícula de ouro pelo mesmo método de modificação pós-síntese utilizando AuCit-MTAB. Diferente da UiO-66, não foi possível realizar a modificação pelo

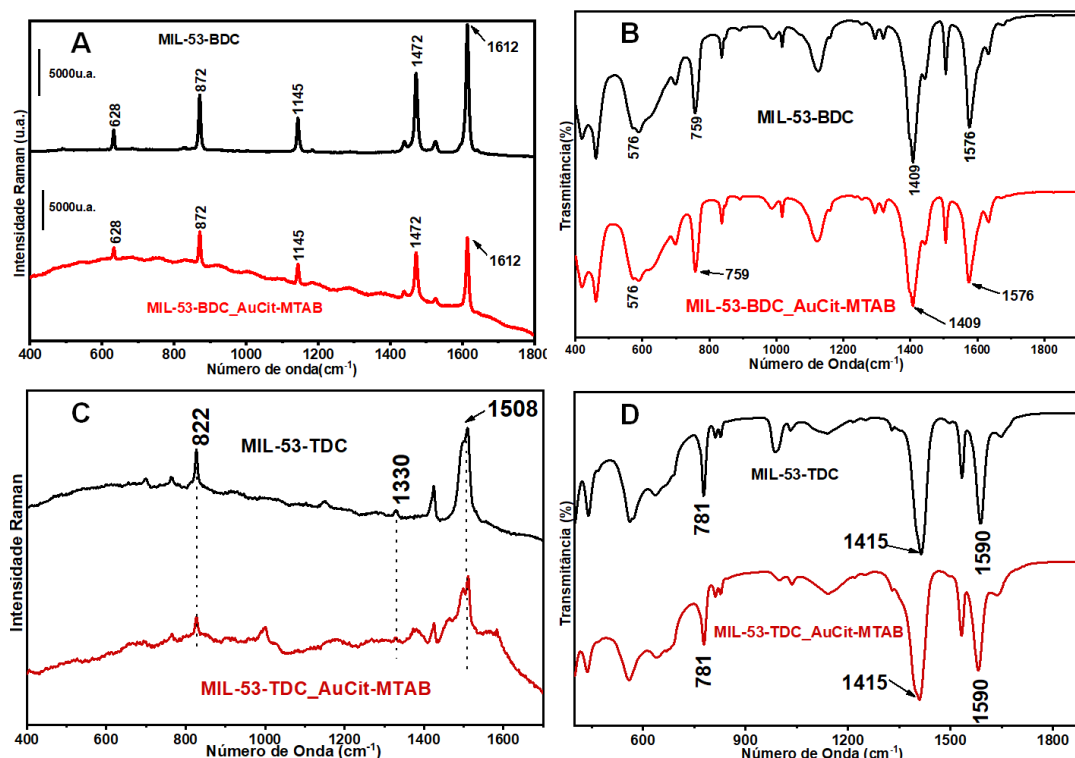
método *ship in bottle* para essas MOFs devido ao problema de agregação das nanopartículas que promovia degradação completa das MOFs.

Os espectros Raman e no IV das MOFs MIL-53-BDC e MIL-53-TDC antes e após a modificação com AuCit-MTAB estão na Figura 33. Nos espectros Raman obtidos para a MIL-53-BDC pura e com AuNPs (Figura 33) observa-se que as bandas permanecem nas mesmas posições após o processo de modificação com AuNPs. As bandas em 1472 e 1612 cm^{-1} podem ser atribuídas, respectivamente, aos modos de estiramento simétrico e antissimétrico do grupo carboxilato. A banda em 1145 cm^{-1} é atribuída a um modo combinado envolvendo o estiramento CC e a deformação angular no plano da ligação CH ($\nu_{\text{CC}} + \delta_{\text{CH}}$). Observam-se também bandas características em 872 cm^{-1} atribuída ao modo de deformação do grupo carboxilato $\delta(\text{COO}^-)$ e uma banda em 628 cm^{-1} atribuída ao estiramento Al-O, que não sofreram alterações com a modificação por AuCit-MTAB.

A manutenção do número de onda de todas essas bandas na MOF modificada evidencia que a coordenação metal-ligante foi mantida após a interação com as AuNPs. A principal diferença observada no espectro Raman da MIL-53-BDC_AuCit-MTAB é a presença de um fundo de fluorescência mais pronunciado, possivelmente associado à presença das nanopartículas de ouro ou a espécies residuais do processo de modificação.

Nos espectros IV da MIL-53-BDC e MIL-53-BDC_AuCit-MTAB da Figura 33B verifica-se que o perfil espectral permaneceu igual após a associação com AuNP. As bandas mais intensas permaneceram nas mesmas posições, destacando-se as bandas em 1409 e 1576 cm^{-1} , atribuídas respectivamente aos modos de estiramento simétrico e antissimétrico do grupo carboxilato e as bandas em 759 e 576 cm^{-1} , atribuídas respectivamente aos modos de deformação angular C-H fora do plano e estiramento da ligação Al-O (Hoffman et al., 2018; Rehman et al., 2024).

Figura 33 - (A) Espectros Raman e no (B) IV da MIL-53-BDC pura e do material modificado MIL-53-BDC_AuCit-MTAB. (C) Espectros Raman e no (D) IV da MIL-53-TDC pura da MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

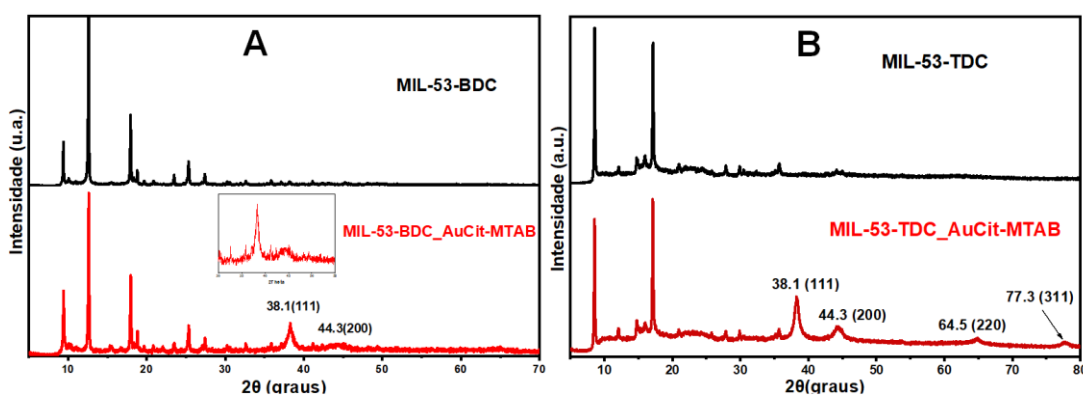
Na Figura 33 C estão os espectros Raman da MIL-53-TDC e da MIL-53-TDC_AuCit-MTAB. Observa-se que os materiais possuem o mesmo perfil espectral, porém a MOF modificada possui uma relação sinal-ruído menor do que a MOF pura, ao ponto de ser possível observar uma banda larga, que se trata de artefato, em 1240 cm^{-1} que aparece na linha laser 785 nm em condições de baixa intensidade no espectrômetro Raman utilizado no presente estudo. As principais bandas observadas em ambos os espectros estão nas mesmas posições, como as bandas em 1508 e 1330 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato, a banda em 1426 cm^{-1} , atribuída ao estiramento ($\text{C}=\text{C}$) do anel aromático, e a banda em 822 cm^{-1} , atribuída à deformação angular fora do plano C-H (Embrecchts *et al.*, 2020; Rehman *et al.*, 2024b; Sangeetha Margreat *et al.*, 2020).

Os espectros no IV da MIL-53-TDC e da MIL-53-TDC_AuCit-MTAB (Figura 33D) demonstram que o perfil espectral da MIL-53-TDC permaneceu o mesmo após a modificação com ouro. As bandas em 1590 e 1415 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, aos modos de estiramento antissimétrico e simétrico de grupos carboxilatos presentes na MOF

pura e modificada, confirmando a desprotonação do grupo COOH do ligante com a coordenação. O modo de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático foi atribuído à banda em 1530 cm^{-1} . A banda atribuída ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{S})$ foi observada em 781 cm^{-1} nos espectros da MIL-53-TDC e da MIL-53-TDC_AuCit-MTAB (Sangeetha Margreat *et al.*, 2020; Sha e Yan, 2023; Tschense *et al.*, 2017). A presença dessas bandas nas mesmas posições no espectro da MOF modificada, indica que a interação com as AuNPs não promoveu alterações significativas na coordenação metal-ligante nem na estrutura química dos ligantes orgânicos. Os resultados Raman e IV demonstram que a modificação com AuNPs não comprometeu a integridade estrutural da MIL-53-BDC e MIL-53-TDC, preservando os principais modos vibracionais associados aos grupos carboxilatos, ao anel aromático e às ligações metal-oxigênio.

A Figura 34 apresenta os difratogramas de raios X das MOFs MIL-53-BDC e MIL-53-TDC puras, bem como dos materiais híbridos obtidos após a modificação com ouro pelo método pós-síntese. No difratograma da MIL-53-BDC (Figura 34A), observa-se que as posições dos picos característicos da MOF foram preservadas após a interação com as AuNPs, indicando manutenção da estrutura cristalina do material. Além disso, foram identificados dois picos adicionais atribuídos ao ouro metálico (Roddu *et al.*, 2020) confirmando a presença das nanopartículas no material híbrido. A boa definição e intensidade desses picos sugerem presença de ouro associado à MOF.

Figura 34 - Difratogramas de raios X das MOFs puras e após interação com AuNPs. (A) MIL-53-BDC e MIL-53-BDC_Au-MTAB, (B) MIL-53-TDC e MIL-53-TDC_AuNP-MTAB.



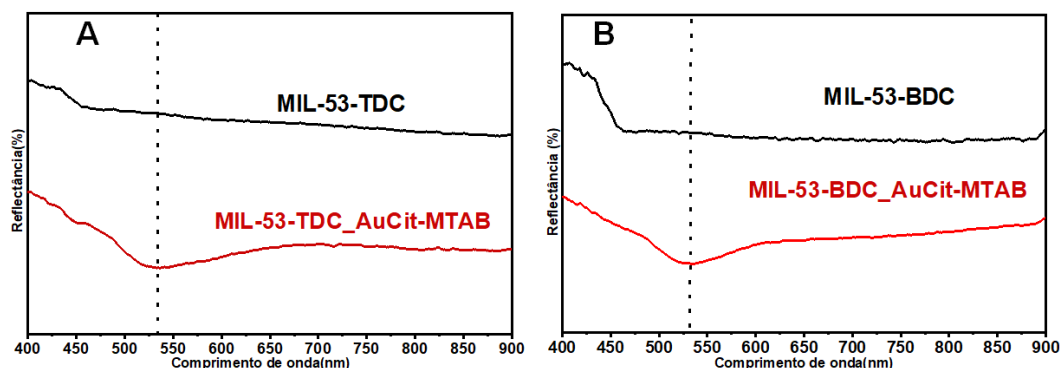
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Para a MIL-53-TDC (Figura 34 B), também se verifica que os picos característicos da estrutura permanecem nas mesmas posições após o processo de modificação pós-síntese, evidenciando preservação da rede cristalina. Foram observados quatro picos atribuídos a presença de AuNP na estrutura da MIL-53-TDC_AuCit-MTAB diferente da MIL-53-BDC_AuCit-MTAB onde foram identificados apenas dois picos atribuídos ao ouro metálico, com menor intensidade quando comparados aos observados para a MIL-53-TDC_AuCit-MTAB. Essa diferença pode indicar a menor quantidade de ouro na estrutura da MIL-53-BDC_AuCit-MTAB. A interação com as AuNPs não comprometeu a cristalinidade da MIL-53-BDC e nem da MIL-53-TDC, sendo possível confirmar a presença de ouro metálico nos materiais híbridos por meio dos picos adicionais observados nos difratogramas.

A MIL-53-TDC, MIL-53-BDC, MIL-53-TDC_AuCit-MTAB e MIL-53-BDC_AuCit-MTAB foram analisados por espectroscopia UV-Vis-NIR por refletância difusa, como apresentado na Figura 35. Observa-se que a MIL-53-TDC_AuCit-MTAB possui um mínimo de refletância na região de 548 nm sendo que esse mínimo não está presente no espectro obtido da MIL-53-TDC. Uma banda observada nessa região pode ser associada à região típica de extinção das AuNPs. A mesma banda em torno de 548 nm é observada para o espectro da MIL-53-BDC_AuCit-MTAB. Este resultado é mais um indício da associação entre AuNPs com a estrutura das duas MOFs pelo método de modificação pós-síntese.

A nanopartícula AuCit-MTAB foi utilizada para modificação pós-síntese das MOFs, possuem diâmetro próximo de 15 nm de acordo com resultados de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) (Figura B2). Por outro lado, a MIL-53-BDC e MIL-53-TDC possuem poros 1,74 nm e 0,92 nm respectivamente (Ahadi *et al.*, 2022; Tannert *et al.*, 2018), respectivamente. Devido a essa diferença entre o diâmetro das nanopartículas e o tamanho dos poros, é muito razoável assumir que as AuNP se encontram preferencialmente na superfície das MOFs.

Figura 35 - Espectros de refletância difusa no UV comparando as amostras (A) MIL-53-TDC com a MIL-53-TDC_AuCit-MTAB e (B) MIL-53-BDC com a MIL-53-BDC_AuCit-MTAB.

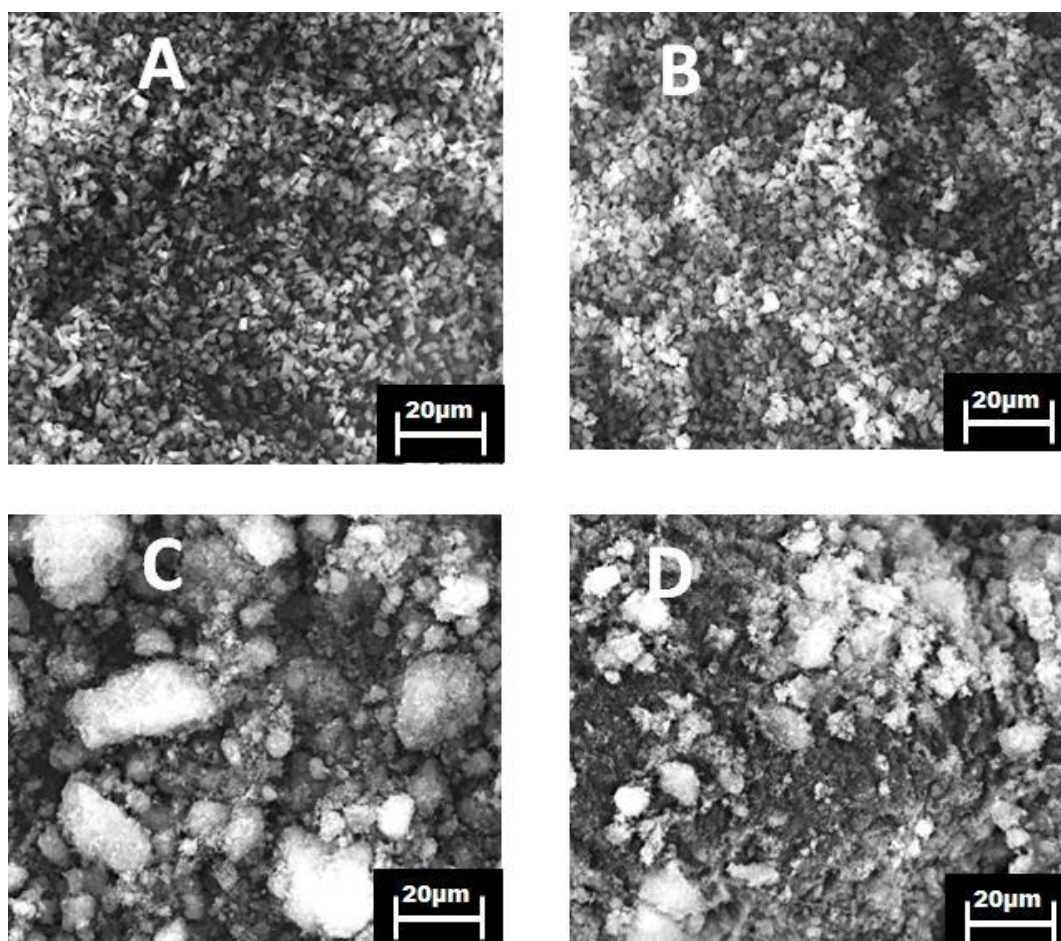


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 36 apresenta as micrografias obtidas por MEV da MIL-53-BDC e MIL-53-TDC antes e após a modificação com AuCit-MTAB. Na micrografia da MIL-53-BDC observa-se que após a modificação da MOF a sua morfologia é preservada, mantendo o aspecto particulado demonstrando que a alteração não ocorreu após a entrada das AuNPs. Para a MIL-53-TDC, verifica-se que morfologia é composta por partículas de tamanhos variados, com aglomerados mais evidentes e presença de cristais com facetas bem definidas. Após a modificação com ouro, a MIL-53-TDC_AuCit-MTAB mantém o perfil morfológico predominante, embora apresente maior grau de aglomeração o que pode estar relacionado à interação com as nanopartículas de ouro.

As micrografias de MEV indicam que o processo de modificação não promoveu alterações drásticas na morfologia das MOFs, preservando a estrutura externa dos cristais. As diferenças observadas concentram-se principalmente na textura superficial e no grau de aglomeração, sugerindo que a interação com as AuNPs ocorre predominantemente na superfície dos materiais, sem provocar colapso estrutural visível na escala analisada.

Figura 36 - MEV das amostras (A) MIL-53-BDC (B) MIL-53-BDC_AuCit-MTAB, (C) MIL-53-TDC e (D) MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.



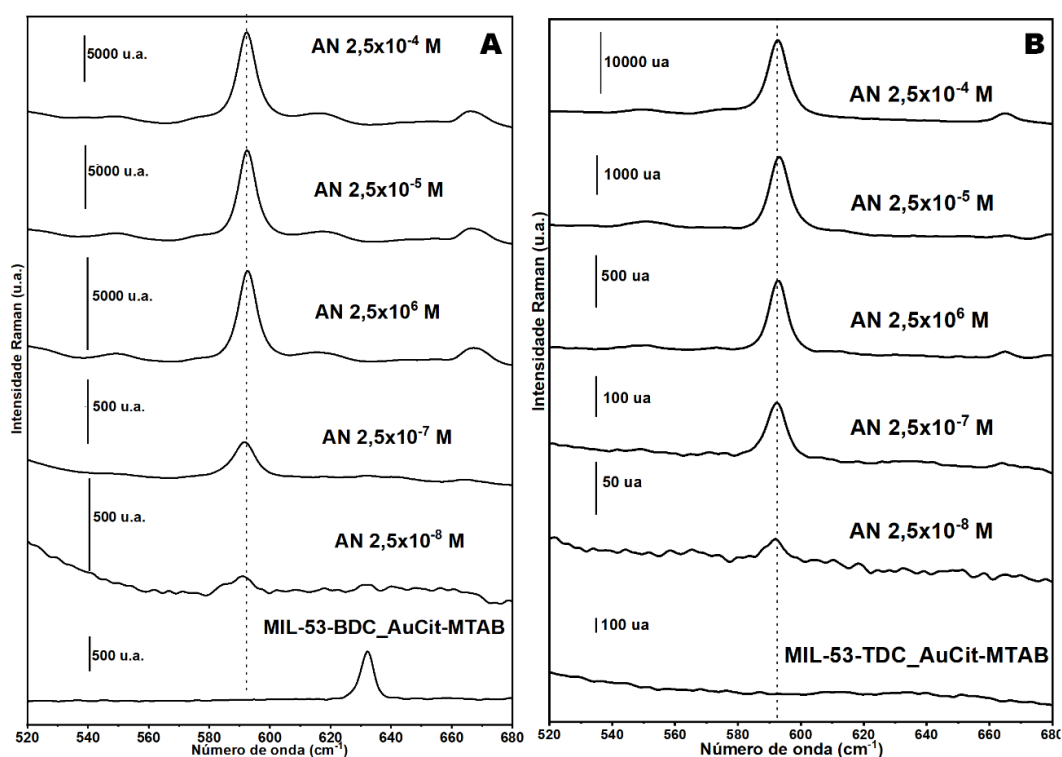
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Após a obtenção e caracterização das MOFs híbridas MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e MIL-53-TDC_AuCit-MTAB, avaliou-se a capacidade desses materiais como substratos SERS. Para essa finalidade, utilizou-se novamente o AN. A Figura 37 apresenta os espectros SERS do azul do Nilo preparado em água deionizada na presença dos substratos MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e MIL-53-TDC_AuCit-MTAB. A banda em 591 cm^{-1} , atribuída ao modo de deformação angular C-N-C (Rathod *et al.*, 2022) foi selecionada como sinal analítico de referência para comparar o desempenho dos materiais, sendo monitorada em uma faixa de concentração do corante de $2,5 \times 10^{-4}$ até $2,5 \times 10^{-8}\text{ mol L}^{-1}$.

Para ambos os materiais híbridos foi possível identificar claramente a banda em 591 cm^{-1} , característica do AN, em toda a faixa de concentrações investigada. Observa-se a redução gradual da intensidade do sinal com a diminuição da concentração, conforme

esperado, porém sem desaparecimento da banda em 591 cm^{-1} na menor concentração avaliada. Esses resultados evidenciam que tanto a MIL-53-BDC_AuCit-MTAB quanto a MIL-53-TDC_AuCit-MTAB são capazes de promover significativa intensificação do espalhamento Raman, demonstrando potencial aplicação como substratos SERS sensíveis para detecção de espécies em baixas concentrações. A capacidade de detectar o AN até $2,5 \times 10^{-8}\text{ mol L}^{-1}$ reforça o potencial desses materiais híbridos para aplicações analíticas em amostras ambientais mais complexas, onde interferentes podem estar presentes.

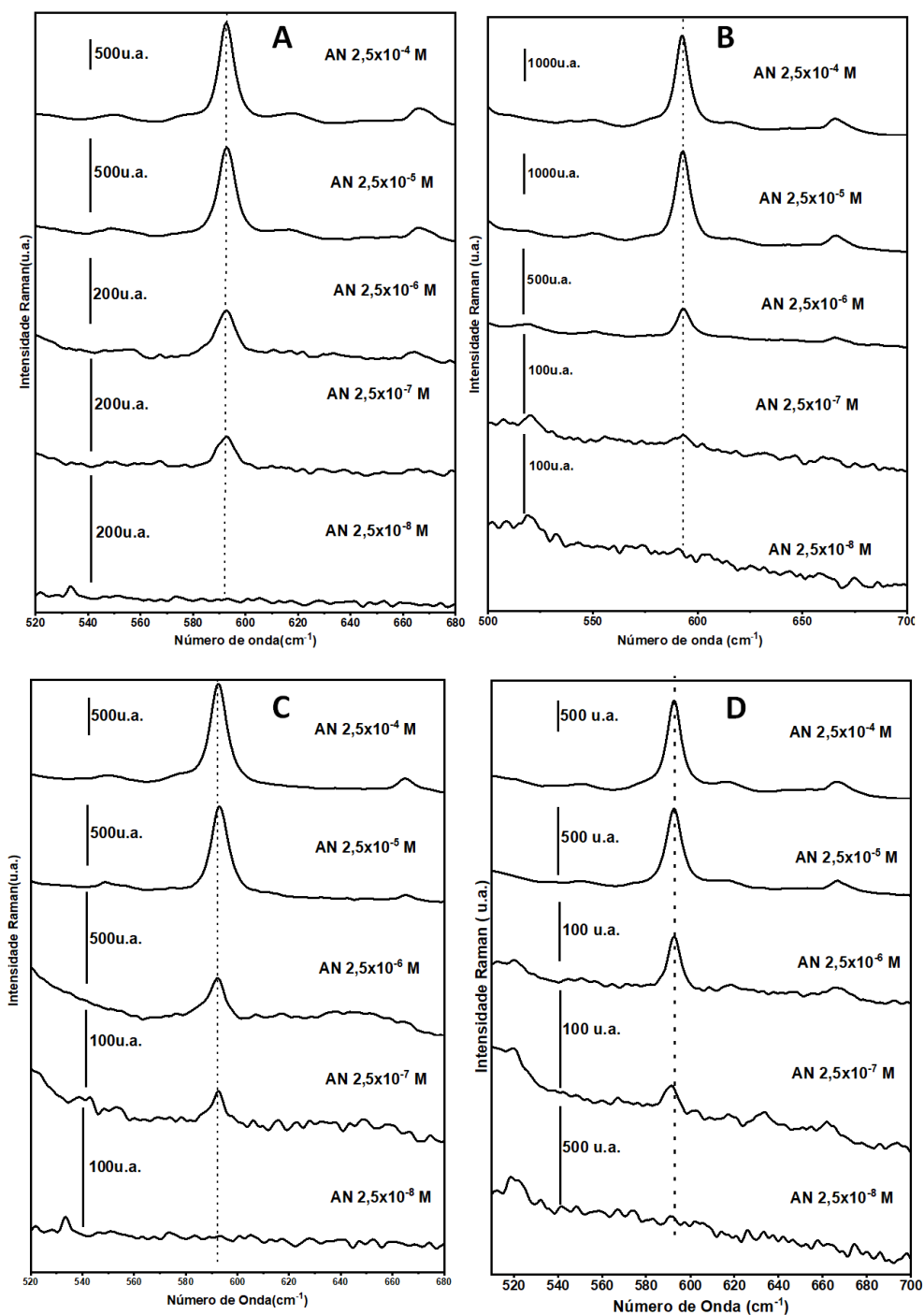
Figura 37 - SERS do corante azul do Nilo em água deionizada obtido com os substratos (A) MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e (B) MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Foi realizada uma avaliação do desempenho desses materiais como substrato SERS em água de abastecimento e em água mineral. Para isso, o AN foi utilizado mais uma vez como molécula prova. Foram preparadas soluções do corante em água mineral e em água de abastecimento com a concentração variando entre $2,5 \times 10^{-4}$ até $2,5 \times 10^{-8}\text{ mol L}^{-1}$. A Figura 38 apresenta os espectros SERS do AN obtidos em diferentes matrizes aquosas, empregando os substratos MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.

Figura 38 - SERS do corante azul do Nilo em água de abastecimento obtido com os substratos (A) MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e (B) MIL-53-TDC_AuCit-MTAB. SERS do corante azul do Nilo em água mineral obtido com os substratos (C) MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e (D) MIL-53-TDC_AuCit-MTAB



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

As Figura 38 A e Figura 38 B correspondem aos experimentos realizados em água de abastecimento enquanto as Figura 38 C e Figura 38 D referem-se às análises conduzidas em água mineral. Em todos os casos, a linha pontilhada indica a banda em 591 cm^{-1} , atribuída ao modo de deformação angular C-N-C, utilizada como sinal analítico de referência.

Para os experimentos em água de abastecimento (Figura 38 A e B), observa-se que em ambos os substratos a banda característica do corante em 591 cm^{-1} foi identificada até a concentração de $2,5 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ essa concentração mínima foi diferente da observada para sistema em água deionizada ($2,5 \times 10^{-8}\text{ mol L}^{-1}$). Observa-se com a diminuição da concentração uma redução progressiva da intensidade do sinal e um aumento do nível de ruído nas concentrações mais baixas, possivelmente associado à presença de espécies iônicas e outros constituintes da água de abastecimento, que podem interferir na adsorção do corante ou na eficiência dos sítios ativos SERS fazendo com que a detecção não chegue até a concentração de $2,5 \times 10^{-8}\text{ mol L}^{-1}$.

Nos experimentos realizados em água mineral (Figura 38C e D), observa-se comportamento semelhante, com preservação do perfil espectral e identificação da banda do corante até a concentração do AN de $2,5 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$. Em algumas concentrações intermediárias e mais baixas, percebe-se variação na intensidade relativa e na razão sinal-ruído, o que pode estar relacionado à composição específica da água mineral, incluindo diferentes concentrações de sais dissolvidos, que podem influenciar a interação entre o corante, as AuNPs e a superfície da MOF.

Os resultados demonstram que ambos os substratos possuem bom desempenho SERS não apenas em água deionizada, mas também em matrizes reais, como água de abastecimento e água mineral. Para uma melhor análise do desempenho dos materiais como substrato SERS nas diferentes matrizes foi realizado cálculo da intensidade Raman e da relação sinal ruído (SNR) do espectro SERS do corante azul do Nilo. Os dados obtidos estão reunidos na Tabela 6 para água de abastecimento e na Tabela 7 para água mineral. A análise quantitativa apresentada nas tabelas para água de abastecimento e para água mineral está diretamente relacionada aos perfis espectrais observados na Figura 38.

Tabela 6 - Valores da intensidade Raman (I_{Raman}) da banda em 591 cm^{-1} e da relação sinal/ruído (SNR) obtidos para o corante azul do Nilo em água de abastecimento, nas concentrações de $2,5 \times 10^{-4}$ a $2,5 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$, utilizando os substratos MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.

	[NA] em água de abastecimento / mol L^{-1}	I_{Raman}	SNR
MIL-53-BDC_AuCit-MTAB	$2,5 \times 10^{-4}$	6250	65
	$2,5 \times 10^{-5}$	5327	56
	$2,5 \times 10^{-6}$	2721	45
	$2,5 \times 10^{-7}$	959	32
	$2,5 \times 10^{-8}$	-----	-----
MIL-53-TDC_AuCit-MTAB	$2,5 \times 10^{-4}$	7009	68
	$2,5 \times 10^{-5}$	4862	55
	$2,5 \times 10^{-6}$	2142	36
	$2,5 \times 10^{-7}$	563	17
	$2,5 \times 10^{-8}$	-----	-----

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 7 - Valores da intensidade Raman (I_{Raman}) da banda em 591 cm^{-1} e da relação sinal/ruído (SNR) obtidos para o corante azul do Nilo em água mineral, nas concentrações de $2,5 \times 10^{-4}$ a $2,5 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$, utilizando os substratos MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.

	[AN] em água mineral / mol L^{-1}	I_{Raman}	SNR
MIL-53-BDC_AuCit-MTAB	$2,5 \times 10^{-4}$	6634	65
	$2,5 \times 10^{-5}$	4261	52
	$2,5 \times 10^{-6}$	2283	28
	$2,5 \times 10^{-7}$	992	23
	$2,5 \times 10^{-8}$	-----	-----
MIL-53-TDC_AuCit-MTAB	$2,5 \times 10^{-4}$	5219	63
	$2,5 \times 10^{-5}$	4248	53
	$2,5 \times 10^{-6}$	1933	32
	$2,5 \times 10^{-7}$	646	22
	$2,5 \times 10^{-8}$	-----	-----

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

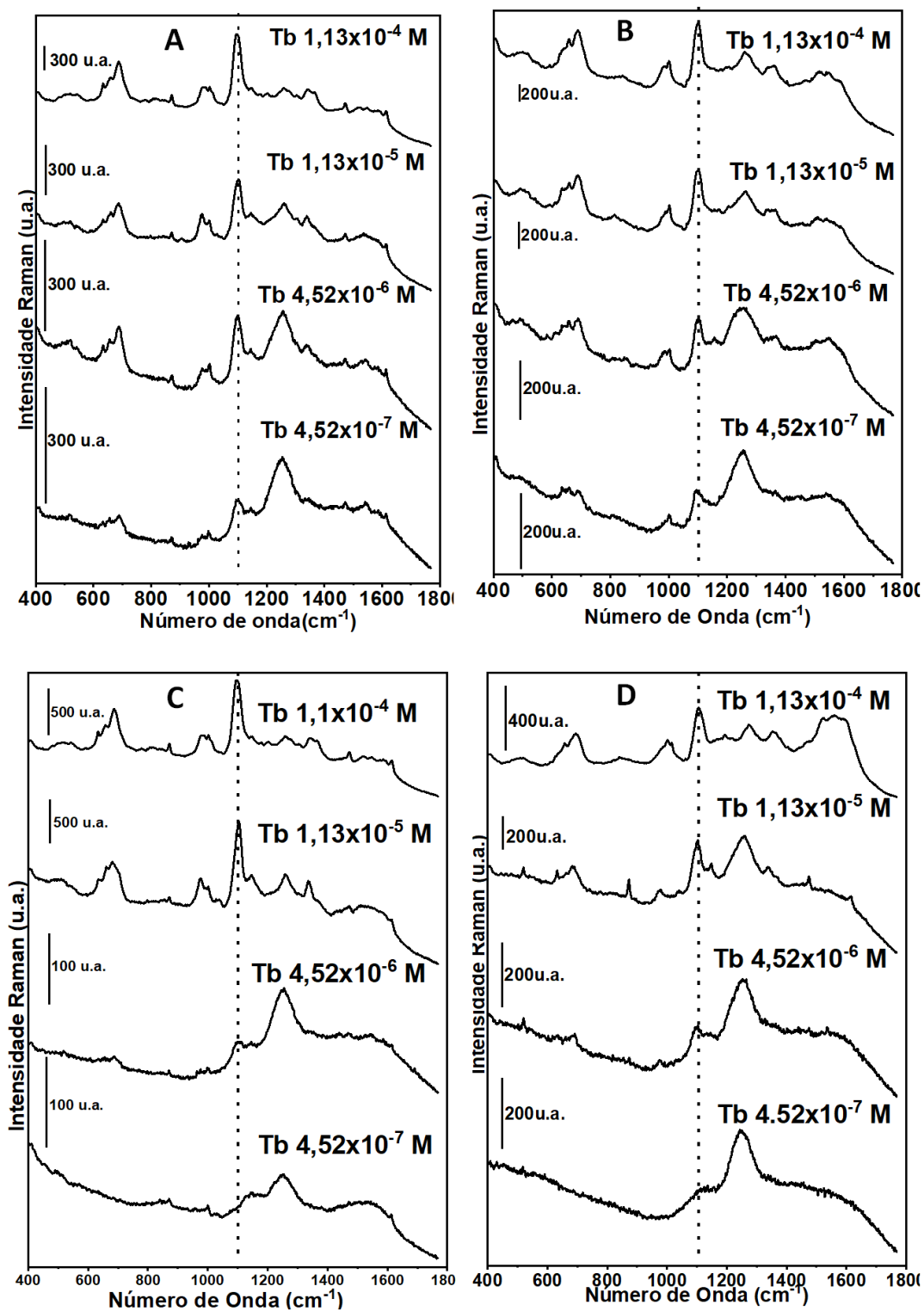
A análise conjunta dos resultados obtidos em água de abastecimento e em água mineral permite comparar o desempenho SERS dos substratos MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e MIL-53-TDC_AuCit-MTAB em diferentes matrizes reais, evidenciando a influência do meio na intensidade Raman (I_{Raman}) e na relação sinal-ruído (SNR). Em ambas as matrizes se observa o mesmo comportamento: diminuição progressiva da intensidade Raman e da SNR com a redução da concentração do azul do Nilo, mantendo-se sinal detectável até $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ enquanto em $2,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ não foi possível identificar a banda do corante. Isso indica que, independentemente da matriz, o limite de detecção experimental está próximo de $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para os dois materiais.

Comparando os substratos, em água de abastecimento a MIL-53-TDC_AuCit-MTAB e MIL-53-BDC_AuCit-MTAB apresentaram valores de SNR próximos na concentração mais alta (68 e 65 respectivamente), nas concentrações mais baixas ($2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$), a MIL-53-BDC_AuCit-MTAB exibiu SNR superior (32 para BDC e 17 para TDC), indicando melhor desempenho. Em água mineral, o comportamento foi parecido na maior concentração ($2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) ambos os materiais híbridos apresentaram valores próximos de SNR (65 para BDC e 63 para TDC) nas menores concentrações ($2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$), ambos apresentaram SNR próximos (23 para BDC e 22 para TDC), sugerindo desempenho comparável nessa matriz.

Assim, a comparação entre as duas tabelas evidencia que o desempenho SERS não depende apenas da estrutura do substrato, mas também da composição da matriz aquosa. A presença de íons dissolvidos e outras espécies na água de abastecimento e na água mineral pode influenciar na adsorção do corante e na interação do analito com as AuNPs presentes na MOF refletindo nas variações observadas de intensidade Raman e no valor da SNR. Ainda assim, MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e a MIL-53-TDC_AuCit-MTAB demonstram comportamento consistente e capacidade de detecção em matrizes reais.

A Figura 39 apresenta os espectros SERS do pesticida tebuconazol (Tb) obtidos em diferentes matrizes aquosas utilizando os substratos híbridos MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e MIL-53-TDC_AuCit-MTAB. As Figura 39 A e Figura 39B correspondem às análises realizadas em água de abastecimento, enquanto as figuras Figura 39 C e Figura 39 D apresentam os experimentos realizados em água mineral. A banda analisada para fins comparativos foi a situada em 1100 cm^{-1} , característica do tebuconazol, destacada pela linha pontilhada nos espectros.

Figura 39 - SERS do pesticida tebuconazol (Tb) em água de abastecimento obtidos com os substratos (A) MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e (B) MIL-53-TDC_AuCit-MTAB. SERS do pesticida tebuconazol (Tb) em água mineral obtidos com os substratos (C) MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e (D) MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Nos experimentos realizados em água de abastecimento (Figura 39A e Figura 39B), observa-se que a banda característica do pesticida em 1100 cm^{-1} é claramente identificada nas maiores concentrações ($1,13 \times 10^{-4}$ e $1,13 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$) para ambos os substratos. Com a diminuição da concentração até $4,52 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$, ocorre redução progressiva da intensidade do sinal e aumento relativo do ruído. Ainda assim continua possível identificar a banda característica do pesticida indicando que os materiais são capazes de promover intensificação SERS suficiente para detecção do pesticida em baixas concentrações, mesmo na presença de constituintes típicos da água de abastecimento.

Para os experimentos em água mineral (C e D), nas concentrações mais elevadas ($1,13 \times 10^{-4}$ e $1,13 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$), os espectros SERS apresentam bandas mais intensas e bem definidas, porém para as concentrações mais baixas ocorre diminuição considerável da intensidade. A concentração de $4,52 \times 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$ foi a mais baixa em que a banda característica do tebuconazol foi identificada para os dois substratos.

Comparativamente, ambos os substratos demonstram desempenho satisfatório na detecção do tebuconazol em matrizes reais, mantendo a identificação da banda característica em 1100 cm^{-1} até a ordem de $10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Os resultados indicam que ambos os materiais híbridos são eficazes na detecção SERS do tebuconazol em matrizes reais, mantendo identificação espectral até a ordem de $10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ em água de abastecimento e $10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$ em água mineral. A manutenção das bandas características em água de abastecimento e água mineral demonstra a robustez dos substratos frente à presença de espécies interferentes, reforçando seu potencial para aplicações em monitoramento ambiental de contaminantes orgânicos.

Para avaliar o desempenho dos materiais como substratos SERS em diferentes matrizes, foram calculadas a intensidade Raman e a relação sinal-ruído (SNR) dos espectros SERS do pesticida tebuconazol. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8, para as amostras em água de abastecimento e na Tabela 9 para as amostras em água mineral. A análise quantitativa descrita nessas tabelas correlaciona-se diretamente com os perfis espectrais SERS da Figura 39.

Tabela 8 - Valores da intensidade Raman (I_{Raman}) da banda em 1100 cm^{-1} e da relação sinal/ruído (SNR) obtidos para o pesticida tebuconazol em água de abastecimento, nas concentrações de $1,13 \times 10^{-4}$ a $4,52 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$, utilizando os substratos MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e para a MIL-53-TDC_AuCit-MTAB

	[Tebuconazol] – água de abastecimento/ mol L^{-1}	I_{Raman}	SNR
MIL-53-BDC_AuCit-MTAB	$1,13 \times 10^{-4}$	6113	63
	$1,13 \times 10^{-5}$	2829	38
	$4,52 \times 10^{-6}$	1204	25
	$4,52 \times 10^{-7}$	989	22
MIL-53-TDC_AuCit-MTAB	$1,13 \times 10^{-4}$	5497	59
	$1,13 \times 10^{-5}$	2671	44
	$4,52 \times 10^{-6}$	1356	27
	$4,52 \times 10^{-7}$	1094	24

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 9 - Valores da intensidade Raman (I_{Raman}) da banda em 1100 cm^{-1} e da relação sinal/ruído (SNR) obtidos para o pesticida tebuconazol em água mineral, nas concentrações de $1,13 \times 10^{-4}$ a $4,52 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$, utilizando os substratos MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e para a MIL-53-TDC_AuCit-MTAB

	[Tebuconazol] – água mineral/ mol L^{-1}	I_{Raman}	SNR
MIL-53-BDC_AuCit-MTAB	$1,13 \times 10^{-4}$	6442	57
	$1,13 \times 10^{-5}$	3063	34
	$4,52 \times 10^{-6}$	952	23
	$4,52 \times 10^{-7}$	-----	-----
MIL-53-TDC_AuCit-MTAB	$1,13 \times 10^{-4}$	5778	62
	$1,13 \times 10^{-5}$	2792	50
	$4,52 \times 10^{-6}$	562	17
	$4,52 \times 10^{-7}$	-----	-----

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A análise comparativa dos resultados SERS obtidos para o tebuconazol em água de abastecimento e água mineral, considerando a banda característica em 1100 cm^{-1} e os valores de I_{Raman} e da SNR evidenciam a influência tanto da concentração do analito quanto

da matriz aquosa no desempenho dos substratos MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e MIL-53-TDC_AuCit-MTAB.

Em água de torneira, ambos os materiais apresentaram redução progressiva da intensidade Raman e da SNR com a diminuição da concentração, mantendo sinal SERS detectável até $4,52 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. O material MIL-53-BDC_AuCit-MTAB exibiu maior SNR na concentração mais elevada (SNR = 63). Nas concentrações mais baixas, ambos os materiais apresentaram desempenhos próximos, como evidenciado pela proximidade nos valores de SNR. Esses resultados indicam que, em água de torneira, ambos os substratos apresentam desempenho semelhante, com leve vantagem do TDC próximo ao limite de detecção. Em água mineral, o comportamento geral também foi de decréscimo da intensidade e do valor de SNR com a redução da concentração. Entretanto, diferentemente do observado em água de abastecimento, nenhum dos materiais apresentou sinal detectável em $4,52 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, indicando que, em água mineral o limite de detecção situa-se em torno de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para os dois materiais. O valor máximo permitido do pesticida tebuconazol em água potável segundo as normas brasileiras é de 180 ug L^{-1} ($5,85 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) para as MOFs MIL-53-BDC e MIL-53TDC modificadas com ouro foi possível detectar o pesticida até a concentração de $4,52 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em água de abastecimento e em água deionizada.

Os resultados demonstram que o desempenho SERS é dependente não apenas das características estruturais das MOFs dopadas com ouro, mas também da composição da amostra real. A presença de íons e outras espécies dissolvidos na água mineral parece exercer influência mais pronunciada na eficiência de intensificação SERS das AuNPs presentes na MOF. Isso reduz o limite de detecção em comparação com a água de abastecimento. Como está demonstrado nas tabelas de composição dessas águas no Apêndice C, a água mineral possui maior quantidade de íons do que a água de torneira. Os íons competem com os analitos pelos sítios de adsorção da MOF, o que, consequentemente, diminui a capacidade de detectar as substâncias orgânicas presentes, principalmente em condições de baixa concentração. Ambos os substratos demonstram potencial para aplicação na detecção de tebuconazol em amostras ambientais reais, com desempenho analítico consistente até a ordem de $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, dependendo da matriz avaliada.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram realizadas modificações das MOFs HKUST-1, UiO-66, MIL-53-BDC e MIL-53-TDC com nanopartículas de ouro sendo realizada e avaliação do desempenho como substratos SERS para as MOFs UiO-66, MIL-53-BDC e MIL-53-TDC dopadas com ouro. As modificações com ouro foram realizadas utilizando diferentes métodos para cada uma das MOFs, de acordo com as necessidades experimentais: para a HKUST-1, foi realizado um estudo da estabilidade dessa MOF frente à modificação com AuNPs em meio aquoso; para as MOFs UiO-66, MIL-53-BDC e MIL-53-TDC que são estáveis em meio aquoso, foi realizada uma avaliação da capacidade de detectar o pesticida tebuconazol em matrizes compostas por água mineral e em matrizes compostas por água de abastecimento.

A modificação da HKUST-1 foi realizada através de duas estratégias distintas: modificação *in situ* e PSM. A análise por DRX revelou que ambas as abordagens induziram a degradação parcial da estrutura da HKUST-1, sendo que a PSM causou alterações estruturais mais pronunciadas do que o método *in situ*. Esse maior grau de degradação foi atribuído à maior quantidade de água introduzida na estrutura da MOF durante a modificação PSM. A utilização de etanol para mitigar ou reverter a degradação estrutural mostrou-se moderadamente eficaz, uma vez que o maior teor de água associado à PSM resultou em recuperação parcial, e não completa, da estrutura da MOF após a lavagem com etanol. Em contraste, o emprego de AuNPs suspensas em DMF (AuCit-DMF) possibilitou modificar a HKUST-1 sem que ocorresse degradação estrutural. O método de modificação utilizando AuNP dispersas em DMF demonstrou ser uma estratégia confiável para a modificação da HKUST-1 com ouro, pois preserva sua integridade estrutural.

A UiO-66 foi modificada com AuNP utilizando duas metodologias distintas: modificação pelo método *ship in bottle* e PSM. Na avaliação desses dois materiais. UiO(HAuCl₄) e UiO-66_AuCit-MTAB, como substratos SERS para detecção de tebuconazol em água mineral e em água de abastecimento, a UiO-66_AuCit-MTAB apresentou bandas com valores de intensidade Raman e SNR mais altos do que a UiO-66(HAuCl₄), indicando maior eficiência na detecção do tebuconazol; isto foi atribuído à melhor interação entre o pesticida e as AuNPs na UiO-66_AuCit-MTAB. Em água de abastecimento a eficiência dos dois materiais híbridos foi melhor do que em água mineral.

A MIL-53-BDC e MIL-53-TDC foram modificadas apenas pelo método PSM utilizando AuCit-MTAB para a obtenção, respectivamente, dos materiais híbridos MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e MIL-53-TDC_AuCit-MTAB. Em água de abastecimento, os substratos MIL-53-BDC_AuCit-MTAB e MIL-53-TDC_AuCit-MTAB apresentaram desempenho semelhante, com sinal detectável até $4,52 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ já em água mineral a capacidade caiu e o sinal foi detectável até $4,52 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

A análise comparativa da detecção de tebuconazol mostrou que a intensidade Raman e a SNR diminuem com a redução da concentração, sendo influenciadas tanto pelo tipo de analito quanto pela matriz aquosa. A presença de sais minerais em maior quantidade dificulta a interação do analito com os sítios da MOF onde se encontram as AuNPs. Assim, o desempenho SERS depende tanto das características estruturais das MOFs quanto da composição da matriz, mas ambos os substratos demonstram potencial para detecção de tebuconazol em amostras reais até a faixa de 10^{-6} - $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, conforme a matriz analisada. O valor máximo permitido do pesticida tebuconazol em água potável segundo as normas brasileiras é de 180 ug L^{-1} ($5,85 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) no presente trabalho foi possível chegar até a concentração de $4,52 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para água de abastecimento. Os resultados demonstraram o potencial de utilização dos materiais híbridos MIL-53-BTC_AuCit-MTAB, MIL-53(Al)-TDC_AuCit-MTAB, UiO(HAuCl₄) e UiO-66_AuCit-MTAB como substrato SERS na detecção do pesticida tebuconazol em água. Assim, essa abordagem representa uma possível ferramenta de detecção rápida do contaminante tebuconazol em água.

REFERÊNCIAS

- ACAYABA, R. D. *et al.* Occurrence of pesticides in waters from the largest sugar cane plantation region in the world. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 8, p. 9824–9835, 6 fev. 2021.
- ADENIYI, O. *et al.* Quantitation of Pesticide Residue in Water and Food in Louisiana, USA. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 8, p. 1145–1157, 2016.
- AHADI, N. *et al.* Facile synthesis of hierarchically structured MIL-53(Al) with superior properties using an environmentally-friendly ultrasonic method for separating lead ions from aqueous solutions. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, 1 dez. 2022.
- ALBRECHT, M. G.; CREIGHTON, J. A. Anomalous intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 15, p. 5215–5217, 1 jun. 1977.
- ALFONSO-HERRERA, L. A. *et al.* Elucidating Structural Stability, Bandgap, and Photocatalytic Hydrogen Evolution of (H₂O/DMF)@HKUST-1 Host-Guest Systems. **ChemPlusChem**, v. 89, n. 5, 1 maio 2024.
- AL-JADIR, T. M.; SIPERSTEIN, F. R. The influence of the pore size in Metal–Organic Frameworks in adsorption and separation of hydrogen sulphide: A molecular simulation study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 271, p. 160–168, 15 nov. 2018.
- ÁLVAREZ, J. R. *et al.* Structure stability of HKUST-1 towards water and ethanol and their effect on its CO₂ capture properties. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 28, p. 9192–9200, 2017.
- ARENAS-VIVO, A. *et al.* An Ag-loaded photoactive nano-metal organic framework as a promising biofilm treatment. **Acta Biomaterialia**, v. 97, p. 490–500, 1 out. 2019.
- AROCA, R. **Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy**. Chichester: John Wiley & Sons, 2006.
- ARRUDA, E. L. DE *et al.* O contexto histórico da agricultura no Brasil e o despertar dos movimentos agroecológicos visando sistemas agrícolas mais sustentáveis. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 13, p. e46111335026, 27 set. 2022.
- BIRKE, R. L.; LOMBARDI, J. R. Relative contributions of Franck–Condon to Herzberg–Teller terms in charge transfer surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 22, p. 224107, 14 jun. 2020.
- BOUR, J. R. *et al.* Bioinspired chemistry at MOF secondary building units. **Chemical Science**, v. 11, n. 7, p. 1728–1737, 21 fev. 2020.

BOZOROVA, D. *et al.* Heteromolecular Structure Formation in Binary Solutions of Dimethylformamide-Water and Tetrahydrofuran-Water: FTIR and Refractometry. **Latvian Journal of Physics and Technical Sciences**, v. 62, n. 4, p. 14–28, 1 ago. 2025.

BŮŽEK, D. *et al.* Metal-organic frameworks: Vs. buffers: Case study of UiO-66 stability. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 8, n. 3, p. 720–734, 7 fev. 2021.

ČADKOVÁ, E. *et al.* The influence of copper on tebuconazole sorption onto soils, humic substances, and ferrihydrite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 6, p. 4205–4215, 18 jun. 2013.

CAMARGO, F. A. O. *et al.* Brazilian Agriculture in Perspective. *Em: Advances in Agronomy*. [s.l.] Academic Press Inc., 2017. v. 141p. 53–114.

CAO, J.; SUN, T.; GRATTAN, K. T. V. Chemical Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors : A review. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 195, p. 332–351, 2014.

CAO, X. *et al.* SERS-active metal-organic frameworks with embedded gold nanoparticles. **Analyst**, v. 142, n. 14, p. 2640–2647, 21 jul. 2017.

CHEETHAM, A. K.; KIESLICH, G.; YEUNG, H. H.-M. Thermodynamic and Kinetic Effects in the Crystallization of Metal–Organic Frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 51, n. 3, p. 659–667, 20 mar. 2018.

CHEN, L.; LUQUE, R.; LI, Y. Controllable design of tunable nanostructures inside metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 15, p. 4614–4630, 2017.

CHEN, YU-ZHEN *et al.* Metal–organic framework-derived porous materials for catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 362, p. 1–23, maio 2018.

CHEN, YIPEI *et al.* High efficiency synthesis of HKUST-1 under mild conditions with high BET surface area and CO₂ uptake capacity. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 28, n. 5, p. 584–589, out. 2018a.

_____. High efficiency synthesis of HKUST-1 under mild conditions with high BET surface area and CO₂ uptake capacity. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 28, n. 5, p. 584–589, 1 out. 2018.

CHUI, S. S.-Y. *et al.* A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. **Science**, v. 283, n. 5405, p. 1148–1150, 19 fev. 1999.

CONDE-GONZÁLEZ, J. E. *et al.* Adsorption of silver nanoparticles from aqueous solution on copper-based metal organic frameworks (HKUST-1). **Chemosphere**, v. 150, p. 659–666, maio 2016.

CREIGHTON, J. A.; BLATCHFORD, C. G.; ALBRECHT, M. G. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. **Journal of the Chemical Society**, v. 75, p. 790, 1979.

DERKACHOVA, A.; KOLWAS, K.; DEMCHENKO, I. Dielectric Function for Gold in Plasmonics Applications: Size Dependence of Plasmon Resonance Frequencies and Damping Rates for Nanospheres. **Plasmonics**, v. 11, n. 3, p. 941–951, 14 jun. 2016.

DÍAZ-RAMÍREZ, M. L. *et al.* Fluorometric detection of iodine by MIL-53(Al)-TDC. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 20, p. 6572–6577, 28 maio 2020.

DOMÁN, A. *et al.* Role of water molecules in the decomposition of HKUST-1: Evidence from adsorption, thermoanalytical, X-ray and neutron scattering measurements. **Applied Surface Science**, v. 480, p. 138–147, 30 jun. 2019.

EDIATI, R. *et al.* Optimization of the use of mother liquor in the synthesis of HKUST-1 and their performance for removal of chromium (VI) in aqueous solutions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 39, 1 fev. 2021.

EGHBALINEJAD, M. *et al.* Nano-enabled pesticides: a comprehensive toxicity assessment of tebuconazole nanoformulations with nematodes at single species and community level. **Environmental Sciences Europe**, v. 36, n. 1, 1 dez. 2024.

EMBRECHTS, H. *et al.* In situ Raman and FTIR spectroscopic study on the formation of the isomers MIL-68(Al) and MIL-53(Al). **RSC Advances**, v. 10, n. 13, p. 7336–7348, 19 fev. 2020.

EVANS, A.; LUEBKE, R.; PETIT, C. The use of metal–organic frameworks for CO purification. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 23, p. 10570–10594, 2018.

FAN, H.; YANG, C.; ZHOU, Y. Ultralong mean free path phonons in HKUST-1 and their scattering by water adsorbates. **Physical Review B**, v. 106, n. 8, 15 ago. 2022.

FENG, L. *et al.* Strategically improving the intrinsic proton conductivity of UiO-66-NH₂ by post-synthesis modification. **Dalton Transactions**, v. 50, n. 17, p. 5943–5950, 2021.

FERA, M. T.; CAMERA, E. LA; SARRO, A. DE. New triazoles and echinocandins: mode of action, in vitro activity and mechanisms of resistance. **Expert Review of Anti-infective Therapy**, v. 7, n. 8, p. 981–998, 10 out. 2009.

FÉREY, G.; SERRE, C. Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1380, 2009.

FERNANDES, C. L. F. *et al.* Distribution of pesticides in agricultural and urban soils of Brazil: a critical review. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 22, n. 2, p. 256–270, 2020.

FERREIRA, A. F. P. *et al.* Methane purification by adsorptive processes on MIL-53(Al). **Chemical Engineering Science**, v. 124, p. 79–95, mar. 2015.

FLEISCHMANN, M.; HENDRA, P. J.; MCQUILLAN, A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. **Chemical Physics Letters**, v. 26, n. 2, p. 163–166, maio 1974.

FONSECA, R. R. F.; Q. FERREIRA, R. DE; LUZ, P. P. **MOF-modified electrodes applied as electrochemical sensors for voltammetric determinations** *Journal of Solid State Electrochemistry* Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, , 1 mar. 2025.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). **FAOSTAT**. Disponível em: <<https://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>>. Acesso em: 3 mar. 2026.

FREM, R. *et al.* MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS): UMA FASCINANTE CLASSE DE MATERIAIS INORGÂNICOS POROSOS. **Química Nova**, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 2018.

FRENS, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. **Nature Physical Science**, v. 241, n. 105, p. 20–22, jan. 1973.

FU, J. *et al.* UiO-66 metal-organic frameworks/gold nanoparticles based substrates for SERS analysis of food samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 1161, p. 338464, 29 maio 2021.

GARUD, A. *et al.* A Scientific Review of Pesticides: Classification, Toxicity, Health Effects, Sustainability, and Environmental Impact. **Cureus**, 27 ago. 2024.

GATIDOU, G.; STASINAKIS, A. S.; IATROU, E. I. Assessing single and joint toxicity of three phenylurea herbicides using *Lemna minor* and *Vibrio fischeri* bioassays. **Chemosphere**, v. 119, p. S69–S74, jan. 2015.

GENTILE, F. S. *et al.* Metal defects in HKUST-1 MOF revealed by vibrational spectroscopy: a combined quantum mechanical and experimental study. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 21, p. 10796–10812, 2020.

GÖKPINAR, S.; DIMENT, T.; JANIAC, C. Environmentally benign dry-gel conversions of Zr-based UiO metal-organic frameworks with high yield and the possibility of solvent re-use. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 30, p. 9895–9900, 2017.

GONZÁLEZ-MARTÍ, G. A. *et al.* Confinement of H₂O and EtOH to enhance CO₂ capture in MIL-53(Al)-TDC. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 28, p. 9459–9465, 2018.

GU, J. *et al.* Structurally Distinct Metal–Organic and H-Bonded Networks Derived from 5-(6-Carboxypyridin-3-yl)isophthalic Acid: Coordination and Template Effect of 4,4'-Bipyridine. **Crystal Growth & Design**, v. 16, n. 8, p. 4658–4670, 3 ago. 2016.

GUO, Y. *et al.* Molecular Sensitivities of Substrate-Supported Gold Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 12, p. 7336–7346, 28 mar. 2019.

GUSELNIKOVA, O. *et al.* Metal-organic framework (MOF-5) coated SERS active gold gratings: A platform for the selective detection of organic contaminants in soil. **Analytica Chimica Acta**, v. 1068, p. 70–79, 2019.

HABIBZADEH, S. *et al.* Hepatotoxicity after exposure to tebuconazole: A case report and brief review. **Hepatitis Monthly**, v. 19, n. 7, 1 jul. 2019.

HAO, J. *et al.* Functionalization of Metal–Organic Frameworks for Photoactive Materials. **Advanced Materials**, v. 30, n. 17, p. 1705634, abr. 2018.

HASSAN, M. H. *et al.* Metallic Nanoparticles Assimilation within Metal–Organic Framework Monolith. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 39, p. 32942–32945, 3 out. 2018.

HOFFMAN, A. E. J. *et al.* Elucidating the Vibrational Fingerprint of the Flexible Metal–Organic Framework MIL-53(Al) Using a Combined Experimental/Computational Approach. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 5, p. 2734–2746, 8 fev. 2018.

HOU, H. C. *et al.* A Cost-Efficient Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Molecular Detection Technique for Clinical Applications. **Journal of Electronic Materials**, v. 47, n. 9, p. 5378–5385, 1 set. 2018.

HOU, Y. *et al.* **Applying molecular docking to pesticides** *Pest Management Science* John Wiley and Sons Ltd, , 1 nov. 2023.

IBADI, I.; NASERI, A.; KHALILZADEH, B. Development of an electrochemical biosensor based on MOF@AuNPs nanocomposite for early-stage evaluation of ovarian cancer via CA125 oncomarker in human serum samples. **Sensing and Bio-Sensing Research**, v. 49, 1 ago. 2025.

JAIN, P. K. *et al.* Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 14, p. 7238–7248, 1 abr. 2006.

JEANMAIRE, D. L.; DUYNE, R. P. VAN. Surface raman spectroelectrochemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 84, n. 1, p. 1–20, nov. 1977.

JEON, H. BIN; TSALU, P. V.; HA, J. W. Shape Effect on the Refractive Index Sensitivity at Localized Surface Plasmon Resonance Inflection Points of Single Gold Nanocubes with Vertices. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 13635, 20 dez. 2019.

JIANG, Y. *et al.* Microwave-assisted synthesis of ultrafine Au nanoparticles immobilized on MOF-199 in high loading as efficient catalysts for a three-component coupling reaction. **Nano Research**, v. 10, n. 3, p. 876–889, 1 mar. 2017.

JIN, A.-P. *et al.* [Zn(OOCH)₂(4,4'-bipyridine)] : A metal-organic-framework (MOF) with x-ray-induced photochromic behaviour at room temperature. **Dyes and Pigments**, v. 163, n. December 2018, p. 656–659, abr. 2019.

KAWAMURA, G.; NOGAMI, M.; MATSUDA, A. Shape-Controlled Metal Nanoparticles and Their Assemblies with Optical Functionalities. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, n. 631350, p. 1–17, 2013.

KHAN, IBRAHIM; SAEED, K.; KHAN, IDREES. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908–931, nov. 2019.

KHAN, N. A.; HASAN, Z.; JHUNG, S. H. Beyond pristine metal-organic frameworks: Preparation and application of nanostructured, nanosized, and analogous MOFs. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 376, p. 20–45, 2018.

KHUDOZHITKOV, A. E. *et al.* Dynamics of propene and propane in ZIF-8 probed by solid-state ²H NMR. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 10, p. 5976–5984, 2020.

LAHA, P. *et al.* Ag Nanoparticles Embedded with an Al(III) MOF as Catalysts for the A3Coupling Reaction and CO₂Conversion into Oxazolidinones. **ACS Applied Nano Materials**, v. 8, n. 36, p. 17600–17609, 12 set. 2025.

LESTARI, W. W. *et al.* Solvothermal and electrochemical synthetic method of HKUST-1 and its methane storage capacity. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 107, n. 012030, p. 1–12, 5 fev. 2016.

LI, C. *et al.* Recent development and applications of electrical conductive MOFs. **Nanoscale**, v. 13, n. 2, p. 485–509, 2021.

LI, T. *et al.* Rational design of phosphorescent iridium(III) complexes for emission color tunability and their applications in OLEDs. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 374, p. 55–92, nov. 2018.

LI, Z.; LIU, Z.; CHEN, Y. A green strategy for decoration of silver nanoparticles on MOF for catalytic reduction and cytotoxic activity against colon cancer. **Alexandria Engineering Journal**, v. 93, p. 67–72, 1 abr. 2024.

LI, Z.; WANG, W.; YIN, Y. Colloidal Assembly and Active Tuning of Coupled Plasmonic Nanospheres. **Trends in Chemistry**, v. 2, n. 7, p. 593–608, jul. 2020.

LIS, D.; CECCHET, F. Localized surface plasmon resonances in nanostructures to enhance nonlinear vibrational spectroscopies: towards an astonishing molecular sensitivity. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 5, n. 1, p. 2275–2292, 28 nov. 2014.

LIU, J. *et al.* Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 16, p. 6011–6061, 2014.

LIU, J. *et al.* Two-dimensional metal-organic frameworks nanosheets: Synthesis strategies and applications. **Inorganica Chimica Acta**, v. 483, n. June, p. 550–564, nov. 2018.

LIU, Y. *et al.* Cu₂O-directed: In situ growth of Au nanoparticles inside HKUST-1 nanocages. **Nanoscale**, v. 8, n. 45, p. 19075–19085, 7 dez. 2016.

LIU, Y. *et al.* Integrating catalytic role of gold nanoparticles with in-situ confinement effect of zirconium-based metal-organic frameworks for electrochemical determination of methylmercury. **Electrochimica Acta**, v. 471, 10 dez. 2023.

LOISEAU, T. *et al.* A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. **Chemistry – A European Journal**, v. 10, n. 6, p. 1373–1382, 19 mar. 2004.

LÓPEZ-OLVERA, A. *et al.* SO₂Capture by Two Aluminum-Based MOFs: Rigid-like MIL-53(Al)-TDC versus Breathing MIL-53(Al)-BDC. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 13, n. 33, p. 39363–39370, 25 ago. 2021.

LV, M.; PU, H.; SUN, D. W. Defect-engineered MOF-based magnetic SERS substrate with “berries-on-hedgehog” morphology for sensitive detection of organophosphorus pesticide residues in rice samples. **Food Chemistry**, v. 489, 15 out. 2025.

MA, T. *et al.* Application of MOF-based materials in electrochemical sensing. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 47, p. 17121–17129, 2020.

MA, Y.-C. *et al.* Au nanoparticles with enzyme-mimicking activity-ornamented ZIF-8 for highly efficient photodynamic therapy. **Biomaterials Science**, v. 7, n. 7, p. 2740–2748, 2019.

MAIER, S. A. **Plasmonics: Fundamentals and Applications**. New York: Springer, 2007.
MAJANO, G. *et al.* Solvent-mediated reconstruction of the metal-organic framework HKUST-1 (Cu₃(BTC)₂). **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 25, p. 3855–3865, 2 jul. 2014.

MARTINS, V.; M. RONCONI, C. Coordination Networks: Design, Synthesis, Topology and Photophysical Properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 1318–1341, 2017.

MATSUYAMA, K. *et al.* Preparation of catalytically active Au nanoparticles by sputter deposition and their encapsulation in metal-organic framework of Cu₃(BTC)₂. **Materials Letters**, v. 261, n. 127124, p. 1–4, fev. 2020.

MCHUGH, L. N. *et al.* Hydrolytic stability in hemilabile metal–organic frameworks. **Nature Chemistry**, v. 10, n. 11, p. 1096–1102, 1 nov. 2018.

MILAKIN, K. A. *et al.* Effect of a Zr-Based Metal-Organic Framework Structure on the Properties of Its Composite with Polyaniline. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 15, n. 19, p. 23813–23823, 17 maio 2023.

MORIS, S. *et al.* Nanodecoration of single crystals of 5,11,17,23-tetra-. **J. Chil. Chem. Soc.**, v. 62, p. 3772–3778, 2017.

MOSKOVITS, M. Surface-enhanced Raman spectroscopy : a brief retrospective. **JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY**, v. 36, n. 6, p. 485–496, 2005.

NAIMI JOUBANI, M.; ZANJANCHI, M. A.; SOHRABNEZHAD, S. The carboxylate magnetic – Zinc based metal-organic framework heterojunction: Fe₃O₄-COOH@ZIF-8/Ag/Ag₃PO₄ for plasmon enhanced visible light Z-scheme photocatalysis. **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 1, p. 29–39, jan. 2020.

NGUYEN, H. T. *et al.* A mild and efficient method for the synthesis of pyrroles using MIL-53(Al) as a catalyst under solvent-free sonication. **RSC Advances**, v. 9, n. 16, p. 9093–9098, 2019.

OLIVEIRA, R. DE; SANT'ANA, A. C. Featured Properties of the Adsorption of Tebuconazole on Ag Surface Characterized through SERS Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2023.

OTAL, E. *et al.* **A panchromatic modification of Metal-Organic Frameworks' light absorption spectra.** [s.l: s.n.].

PARK, J.; SHUMAKER-PARRY, J. S. Structural Study of Citrate Layers on Gold Nanoparticles: Role of Intermolecular Interactions in Stabilizing Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 1907–1921, 2014.

PETERSON, G. W. *et al.* Ammonia Vapor Removal by Cu₃(BTC)₂ and Its Characterization by MAS NMR. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 31, p. 13906–13917, 6 ago. 2009.

PETRYAYEVA, E.; KRULL, U. J. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 706, n. 1, p. 8–24, nov. 2011.

RANANAWARE, P. *et al.* **Nanoparticle-encapsulated metal-organic frameworks: innovative design strategies and biomedical applications** Nano Trends Elsevier B.V., , 1 set. 2025.

RATHOD, J. *et al.* Hybrid Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates for the Trace Detection of Ammonium Nitrate, Thiram, and Nile Blue. **ACS Omega**, 2022.

RAZAVI, S. A. A.; MORSALI, A. Metal ion detection using luminescent-MOFs: Principles, strategies and roadmap. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 415, p. 213299, jul. 2020.

REHMAN, T. U. *et al.* Unveiling the MIL-53(Al) MOF: Tuning Photoluminescence and Structural Properties via Volatile Organic Compounds Interactions. **Nanomaterials**, v. 14, n. 5, 1 mar. 2024.

Unveiling the MIL-53(Al) MOF: Tuning Photoluminescence and Structural Properties via Volatile Organic Compounds Interactions. **Nanomaterials**, v. 14, n. 5, 1 mar. 2024.

RODDU, A. K. *et al.* **Theoretical Analysis Properties of Gold Nanoparticles Resulted by Bioreduction Process** Journal of Physics: Conference Series. **Anais...** Institute of Physics Publishing, 26 fev. 2020

RÖSLER, C.; FISCHER, R. A. Metal–organic frameworks as hosts for nanoparticles. **CrystEngComm**, v. 17, n. 2, p. 199–217, 2015.

ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 4, p. 1304–1315, 2006.

RU, E. C. LE; ETCHEGOIN, P. G.; MEYER, M. Enhancement factor distribution around a single surface-enhanced Raman scattering hot spot and its relation to single molecule detection. **Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 20, 2006.

RU, E. LE; ETCHEGOIN, P. **Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy : and related plasmonic effects**. Amsterdam: Elsevier, 2009.

SADHU, M. *et al.* Ag-based magnetic metal organic framework nanocomposite as catalyst for nitrophenol removal. **Catalysis Communications**, v. 183, 1 out. 2023.

SAGAN, C. **The Demon-Haunted World: Science as a Candle in the Dark**. New York: Random House Publishing Group, 1996.

SAGAR, V.; KUKKAR, D. Facile adsorption of organophosphate pesticides over HKUST-1 MOFs. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 195, n. 9, 1 set. 2023.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Editora Unesp, 2008.

SANGEETHA MARGREAT, S. *et al.* DFT, spectroscopic, DSC/TGA, electronic, biological and molecular docking investigation of 2,5-thiophenedicarboxylic acid: A promising anticancer agent. **Journal of Molecular Structure**, v. 1200, 15 jan. 2020.

SANTOS, D. P.; TEMPERINI, M. L. A.; BROLO, A. G. Intensity Fluctuations in Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering. **Accounts of Chemical Research special**, v. 52, p. 456–464, 2019.

SCHAAATE, A. *et al.* Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: From nano to single crystals. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 24, p. 6643–6651, 6 jun. 2011.

SCHOEDEL, A. *et al.* **Structures of Metal-Organic Frameworks with Rod Secondary Building Units** **Chemical Reviews** American Chemical Society, 12 out. 2016.

SHA, H.; YAN, B. Eu³⁺ functionalized metal-organic framework for selective monitoring of emerging environmental pollutants non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Analytica Chimica Acta**, v. 1272, 1 set. 2023.

SHAN, B. *et al.* Investigation of Missing-Cluster Defects in UiO-66 and Ferrocene Deposition into Defect-Induced Cavities. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 42, p. 14233–14241, 24 out. 2018.

SHARMA, A. *et al.* Fourier transform infrared spectral study of N,N'-dimethylformamide-water-rhodamine 6G mixture. **Molecular Physics**, v. 105, n. 1, p. 117–123, jan. 2007.

SHU, T. *et al.* Highly stable Co₃O₄ nanoparticles/carbon nanosheets array derived from flake-like ZIF-67 as an advanced electrode for supercapacitor. **Chemical Engineering Journal**, v. 419, n. April, p. 129631, set. 2021.

SINGH, A. K. *et al.* Fungicide Residue Degradation in Hot Water Treated Apple. **Applied Fruit Science**, 26 fev. 2024.

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 933–969, 2012.

SU, J. *et al.* **Localized surface plasmon resonance enhanced photodetector: Physical model, enhanced mechanism and applications** **Frontiers of Physics** Higher Education Press Limited Company, , 1 dez. 2024.

TANNERT, N. *et al.* Evaluation of the highly stable metal-organic framework MIL-53(Al)-TDC (TDC = 2,5-thiophenedicarboxylate) as a new and promising adsorbent for

heat transformation applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 36, p. 17706–17712, 2018.

TODARO, M. *et al.* Investigation by Raman Spectroscopy of the Decomposition Process of HKUST-1 upon Exposure to Air. **Hindawi Publishing Corporation Journal of Spectroscopy**, v. 2016, 2016.

TSCHENSE, C. B. L. *et al.* New Group 13 MIL-53 Derivates based on 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid. **Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 643, n. 21, p. 1600–1608, 17 nov. 2017.

WANG, C. *et al.* Metal–organic framework-derived one-dimensional porous or hollow carbon-based nanofibers for energy storage and conversion. **Materials Horizons**, v. 5, n. 3, p. 394–407, 2018.

WANG, H.-L. *et al.* Advances of surface-enhanced Raman and IR spectroscopies: from nano/microstructures to macro-optical design. **Light: Science & Applications**, v. 10, n. 1, p. 161, 4 dez. 2021.

WANG, K. *et al.* In Situ One-Step Synthesis of Platinum Nanoparticles Supported on Metal–Organic Frameworks as an Effective and Stable Catalyst for Selective Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural. **ACS Omega**, v. 5, n. 26, p. 16183–16188, 7 jul. 2020.

WANG, Y.; IRUDAYARAJ, J.; IRUDAYARAJ, J. Surface-enhanced Raman spectroscopy at single-molecule scale and its implications in biology. **Philosophia Transactions of the Royal Society**, v. 368, n. 1611, p. 1–10, 2013.

WANG, Y. L. *et al.* UiO-66-based metal organic frameworks for the photodegradation of acetaminophen under simulated solar irradiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, 1 out. 2021.

WINARTA, J. *et al.* A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal–Organic Framework. **Crystal Growth and Design**, v. 20, n. 2, p. 1347–1362, 5 fev. 2020.

WOŹNIAK, A. *et al.* Size and shape-dependent cytotoxicity profile of gold nanoparticles for biomedical applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 28, n. 6, 1 jun. 2017.

XIANG, W. *et al.* Nanoparticle / Metal – Organic Framework Composites for Catalytic Applications : Current Status and Perspective. **Molecules**, v. 22, p. 1–24, 2017.

XU, Z. *et al.* Topic Review : Application of Raman Spectroscopy Characterization in Micro / Nano-Machining. **Micromachines**, v. 9, n. 361, p. 1–23, 2018.

XUE, W. *et al.* Theoretical insights into the initial hydrolytic breakdown of hkust-1. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 3, p. 1991–2001, 23 jan. 2020.

YAGHI, O. M.; LI, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal–Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. **American Chemical Society**, v. 117, n. May 31, p. 10401–10402, 1995.

YE, Z. *et al.* Magnetic MIL(Fe)-type MOF-derived N-doped nano-ZVI@C rods as heterogeneous catalyst for the electro-Fenton degradation of gemfibrozil in a complex aqueous matrix. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 266, n. October 2019, p. 118604, 2020.

ŽELONKOVÁ, K. *et al.* Fungicide tebuconazole influences the structure of human serum albumin molecule. **Molecules**, v. 24, n. 17, 2 set. 2019.

ZHANG, D. *et al.* A highly effective SERS platform formed by the fabrication of Ag@ZIF-8@Au nanoparticles for rapid detection of acetamiprid in environment. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 308, 5 mar. 2024.

ZHANG, Y. *et al.* Occurrence and risk assessment of azole fungicides during the urban water cycle: A year-long study along the Yangtze River, China. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 141, p. 16–25, 1 jul. 2024.

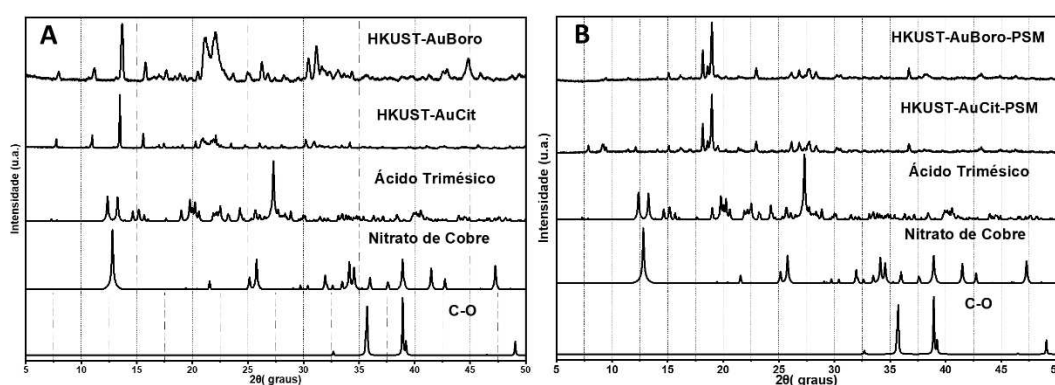
ZHAO, Z. *et al.* Au Nanoparticle-Loaded UiO-66 Metal–Organic Framework for Efficient Photocatalytic N₂ Fixation. **Processes**, v. 12, n. 1, 1 jan. 2024.

ZHENG, P. *et al.* Optical properties of symmetry-breaking tetrahedral nanoparticles. **Nanoscale**, v. 12, n. 2, p. 832–842, 2020.

APÊNDICE A - Caracterizações da HKUST-1 pura e modificada com ouro

A Figura A1 mostra uma comparação entre os padrões de difração de raios X das amostras de HKUST-1 modificadas e os padrões de difração dos precursores da MOF, ácido trimésico e sal de nitrato de cobre (II), juntamente com óxido de cobre (II), que foi incluído para verificar a possível presença de produtos de degradação na estrutura após a modificação *in situ* e PSM com nanopartículas de ouro (AuNP). Nenhum pico característico associado a esses compostos foi observado nos difratogramas das amostras de HKUST-1 modificada.

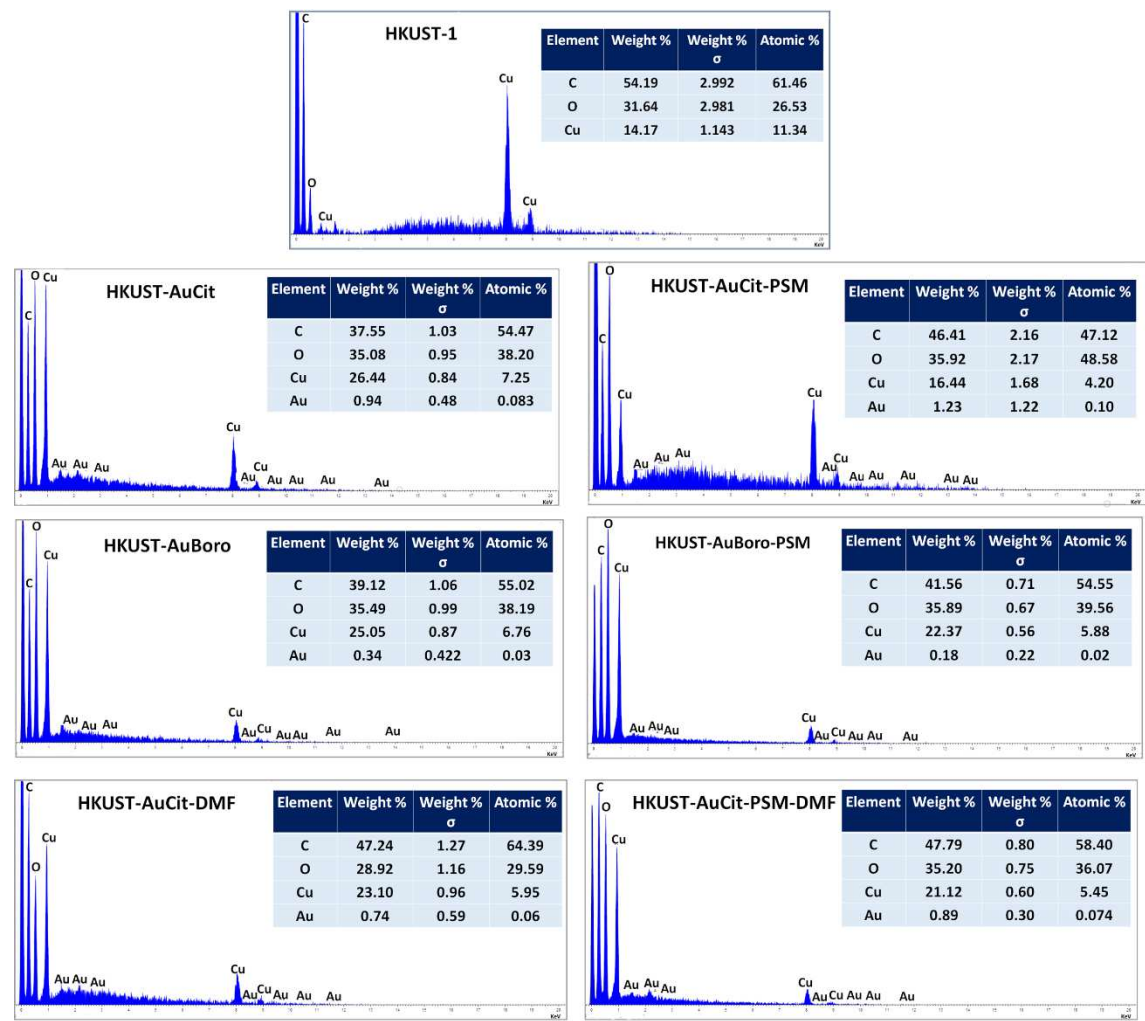
Figura A1 - Comparação dos padrões de difração de raios X padrão do ácido trimésico, nitrato de cobre(II) tri-hidratado e óxido de cobre(II) com os das amostras modificadas *in situ* (A) e as modificadas via modificação pós-sintética (B).



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura A2 mostra os espectros EDS comparando as amostras modificadas com nanopartículas de ouro (AuNP). Pode-se observar que todos os espectros apresentam os picos típicos da HKUST-1, relacionados aos elementos constituintes da MOF (Cu, C e O). Além disso, os espectros EDS da HKUST-1 modificada mostraram picos adicionais atribuídos ao ouro, indicando a presença das nanopartículas. Em contraste com o HKUST-1 puro, todas as amostras modificadas apresentam picos adicionais correspondentes ao ouro, indicando a entrada bem-sucedida de nanopartículas de ouro na estrutura da MOF.

Figura A2 - Espectros EDS de amostras de HKUST-1 dopadas com nanopartículas de ouro (AuNP) por diferentes métodos.

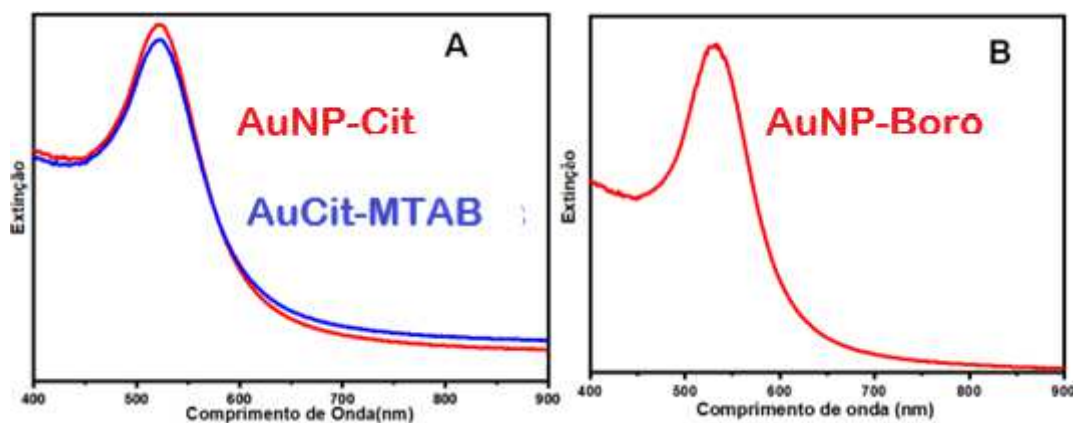


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

APÊNDICE B - Caracterização das Nanopartículas utilizadas

A Figura B1A mostra os espectros UV-Vis obtidos para AuNP-Cit e AuNP-Cit+MTAB. Após a adição do MTAB ocorreu uma diminuição do máximo de extinção e uma leve agregação, porém não ocorreu deslocamento do máximo. A Figura B1B mostra o espectro UV-Vis obtido para a nanopartícula de ouro sintetizada com borohidreto de sódio, AuNP-Boro. Em ambas as medidas se observa um máximo de extinção em 535 nm.

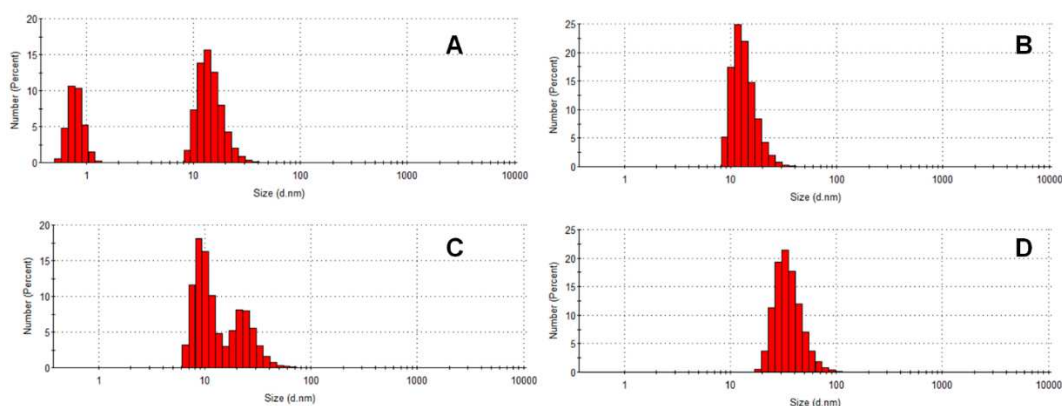
Figura B1 - Espectros de extinção das nanopartículas (A) AuNP-Cit e AuNP-Cit+MTAB e da (B) AuNP-Boro.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Todas as nanopartículas utilizadas nesse trabalho foram caracterizadas por Dispersão Dinâmica de Luz (DLS) para avaliar os perfis de distribuição de tamanho das nanopartículas como está demonstrado na Figura B2. As AuNP-Cit apresentaram tamanho médio em torno de 12 nm, valor compatível com a faixa tipicamente observada para nanopartículas de ouro sintetizadas pelo método de Frens. A modificação com MTAB resultou em uma distribuição mais estreita com tamanho médio de 15 nm, indicando aumento da estabilidade coloidal e redução da polidispersão. A amostra AuNP-Cit-DMF apresentou distribuição bimodal com valores de 10 nm e 25 nm, sugerindo a ocorrência de agregação parcial das nanopartículas. Já as AuNP-Boro exibiram tamanhos significativamente maiores ($\approx 35\text{--}40$ nm), comportamento que difere do esperado para sistemas reduzidos exclusivamente por NaBH_4 , indicando possível agregação parcial das nanopartículas.

Figura B2 - Histogramas de distribuição do diâmetro hidrodinâmico (d, nm) por intensidade DLS para (A) AuNP-Cit, (B) AuCit-MTAB, (C) AuNP-Cit-DMF e (D) AuNP.

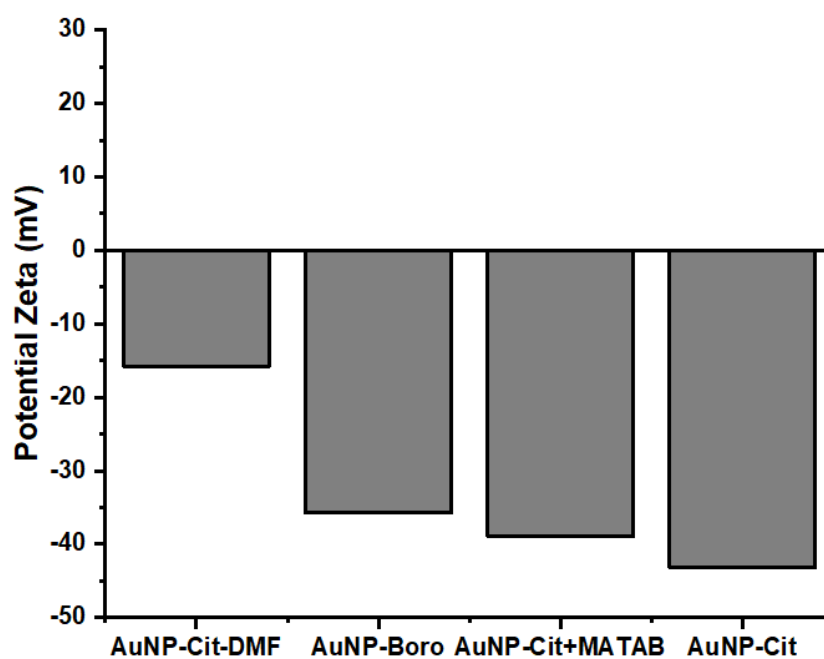


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Também foi realizado análise do potencial zeta dessas nanopartículas como está demonstrado na Figura B3. Os resultados de potencial zeta indicam que as nanopartículas AuNP-Cit, AuNP-Cit+MTAB e AuNP-Boro apresentam elevada estabilidade coloidal, com valores inferiores a -30 mV. A amostra AuNP-Cit apresentou a maior estabilidade (-43 mV), enquanto a AuNP-Cit-DMF exibiu potencial zeta de aproximadamente -16 mV, sugerindo menor repulsão eletrostática entre as partículas. Esse comportamento é consistente com a distribuição bimodal observada para AuNP-Cit-DMF, indicando possível agregação parcial das nanopartículas. De modo geral, os resultados estão em concordância com o comportamento esperado para nanopartículas de ouro estabilizadas por citrato e outros agentes superficiais.

Essas análises fornecem informações importantes sobre a estabilidade coloidal e o comportamento de dispersão das nanopartículas de ouro (AuNPs) sintetizadas. Todas as amostras apresentaram valores de potencial zeta negativos e distribuição de tamanho com pouco caráter heterogêneo.

Figura B3 - Potencial das nanopartículas AuNP-Cit, AuNP+MTAB, AuNP-Cit-DMF e AuNP-Boro.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

APÊNDICE C - Características das águas mineral e de abastecimento utilizadas

A água mineral e a água de abastecimento utilizadas para as análises do pesticida e do corante possuem diferenças em relação a composição das soluções. As tabelas C1 e C2 apresentam os íons presentes em cada uma das águas.

A Tabela C1 apresenta os parâmetros de qualidade da água da Represa de São Pedro fornecidos pela CESAMA entre os anos de 2006 e 2017, bem como as unidades de medida. Como não houve regularidade nas análises dos parâmetros, a Tabela 1 apresenta também o número de observações á os dados da Tabela C2 foram retirados do rótulo da água mineral utilizada.

Tabela C 1 - Parâmetros de qualidade da água da Represa de São Pedro e seus limites máximos estabelecidos.

Parâmetros	Unidade	Nº obs	Limites
pH	—	142	≥ 6 e ≤ 9
Turbidez	—	142	≤ 40
Ferro	mg L ⁻¹	135	$\leq 0,3$
Alumínio	mg L ⁻¹	69	$\leq 0,1$
Cloretos	mg L ⁻¹	139	≤ 250
Dureza	mg L ⁻¹	124	≥ 500
Oxigênio Consumido	mg L ⁻¹	129	≥ 5
Oxigênio Dissolvido	mg L ⁻¹	81	≤ 6
Condutividade elétrica	mg L ⁻¹	138	≤ 100
Nitrogênio Total	mg L ⁻¹	86	$\leq 7,02$
Fósforo Total	mg L ⁻¹	101	$\leq 0,02$

Fonte: Cesama (2020).

Tabela C 2 - Composição da amostra de água mineral utilizada.

Parâmetro	Unidade	mg L⁻¹	Valor
HCO₃⁻	mg L ⁻¹		89.330
K⁺	mg L ⁻¹		0.952
Na⁺	mg L ⁻¹		1.000
Ca²⁺	mg L ⁻¹		15.400
Mg²⁺	mg L ⁻¹		8.260
SO₄²⁻	mg L ⁻¹		0.070
NO₃⁻	mg L ⁻¹		2.550
Cl⁻	mg L ⁻¹		0.270
Ba²⁺	mg L ⁻¹		—
F⁻	mg L ⁻¹		0.040
Sr²⁺	mg L ⁻¹		—
Li⁺	mg L ⁻¹		—
pH			7,61
Condutividade elétrica		μS cm⁻¹	158.8

Fonte: Campos do Jordão – São Paulo, Água Santa spring. Report No. 604/LAMIN/2022