

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**DOUTORADO EM QUÍMICA**

**Gabriela de Paula Oliveira**

**DESENVOLVIMENTO DE SUBSTRATOS SERS FLEXÍVEIS PARA**  
**DETECÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS**

**Juiz de Fora**

**2024**

**DESENVOLVIMENTO DE SUBSTRATOS SERS FLEXÍVEIS PARA  
DETECÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS**

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

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade

Coorientador: Prof<sup>a</sup>. Dra. Mariana Ramos de Almeida

**Juiz de Fora**

**2024**

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

Oliveira, Gabriela de Paula .

Desenvolvimento de substratos SERS flexíveis para detecção de poluentes orgânicos / Gabriela de Paula Oliveira. -- 2024.

134 f. : il.

Orientador: Gustavo Fernandes Souza Andrade  
Coorientadora: Mariana Ramos de Almeida

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

1. Nanopartículas. 2. SERS. 3. Agrotóxicos. 4. Suporte flexível. 5. Quimiometria. I. Andrade, Gustavo Fernandes Souza , orient. II. Almeida, Mariana Ramos de, coorient. III. Título.

**Gabriela de Paula Oliveira**

**DESENVOLVIMENTO DE SUBSTRATOS SERS FLEXÍVEIS PARA DETECÇÃO DE  
POLUENTES ORGÂNICOS**

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

Aprovada em 01 de março de 2024.

**BANCA EXAMINADORA**

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

**Profa. Dra. Mariana Ramos de Almeida**  
- Coorientadora  
Universidade Federal de  
Minas Gerais

**Profa. Dra. Mónica Benicia Mamián López**  
Universidade Federal do ABC

**Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando**  
Universidade de São Paulo

**Prof. Dr. Luiz Antônio Sodré Costa**  
Universidade Federal de Juiz de Fora

**Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa**

Universidade Federal de Juiz de Fora

**Juiz de Fora, 11/01/2024.**



Documento assinado eletronicamente por Gustavo Fernandes Souza Andrade, Professor(a), em 01/03/2024, às 18:42, 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 Rafael Arromba de Sousa, Professor(a), em 01/03/2024, às 18:43, 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 Luiz Antonio Sodre Costa, Professor(a), em 01/03/2024, às 18:43, 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 Mariana Ramos de Almeida, Usuário Externo, em 01/03/2024, às 18:44, 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 MONICA BENICIA MAMIAN LOPEZ, Usuário Externo, em 01/03/2024, às 18:44, 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 Rômulo Augusto Ando, Usuário Externo, em 04/03/2024, às 15:36, 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](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador 1661294 e o código CRC DFF6FB03.

Dedico este trabalho ao meu filho Matheus, por ser a minha luz e alegria diária.

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar forças, coragem, proteção e pelas oportunidades que me proporcionou.

Ao meu filho, Matheus, meu incentivo, minha luz e minha alegria de todos os dias. Obrigada pelo amor, carinho, por me ensinar a aproveitar cada momento da vida, me mostrar o que realmente importa e por me tornar a melhor versão de mim mesma. O amor mais puro e sincero. Tudo o que eu faço é pensando em você.

Ao Linus, agradeço por simplesmente tudo, por ser meu companheiro de vida, de profissão e na aventura da maternidade, pelo amor, carinho, compreensão, paciência, pelas discussões sobre química e estar junto em todos os momentos bons ou ruins e por acreditar mais em mim do que eu mesma. Obrigada.

Aos meus pais, Marta e Cleber (*in memoriam*) por sempre me apoiarem em todas as minhas escolhas, por me incentivarem, e não medirem esforços para fazer tudo por mim. Obrigada por tudo. Ao meu pai querido, tenho certeza de que onde você estiver, está orgulhoso de mim. Aos meus irmãos, Márcio e Marcela por sempre me apoiarem, pela amizade. Obrigada.

Aos meus sogros, Aparecida e Júlio, agradeço por sempre torcerem por mim, por cuidar do Matheus nos momentos em que eu precisei e por sempre estarem ao meu lado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade, por todos os ensinamentos desde a iniciação científica, pela oportunidade de desenvolver esse trabalho, pela amizade, conselhos, incentivo, discussões, pela confiança. Obrigada por ser um grande orientador.

A minha coorientadora Prof<sup>a</sup> Dra Mariana Ramos de Almeida por ter aceitado ser minha coorientadora, por ter me acolhido tão bem na UFMG, pela confiança pela amizade e por ter me ensinado tanto, pelo incentivo, pelos cafezinhos.

Aos amigos da UFMG, Larissa, Camila, Mariana e Thalita pelo acolhimento e amizade.

A Prof<sup>a</sup> Dra. Ariete Righ por ter contribuído com esse trabalho, pelo acolhimento em seu laboratório e pelo uso do equipamento LabRam.

Ao Prof, Dr. Antônio Carlos Sant'Ana que também me acompanha há tantos anos, obrigada por ter contribuído tanto na minha formação.

A Prof<sup>a</sup> Celly Mieko, agradeço toda a contribuição na minha formação.

Aos amigos do LabNano, Paulo Henrique, Hudson, Flávia, Kleber, Rafael, Daphne, Pedro Victor, Marcus Vinicius, Cassiane, Lais, Victoria, Thayla. Agradeço a amizade, as

contribuições científicas, a torcida sempre por mim, os momentos de conversa e descontração na hora do café e por deixar o dia a dia bem mais divertido no laboratório. Aos amigos que já saíram do LabNano, Bruno, Aline, Bismark, Moyra, Paty Barsan e amiga Tamires. Obrigada pela amizade e pelo carinho.

Aos amigos da Física da UFJF, agradeço a amizade e os momentos de descontração.

Aos membros da banca, obrigada por terem aceitado o convite de participar e contribuir com esse trabalho.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

A CAPES pela bolsa de estudos durante o doutorado.

Ao CNPq, FAPEMIG e CAPES pelo apoio financeiro.

“... lembre-se de olhar para as estrelas, não para os próprios pés. Tente compreender o que vê e questione o que faz o universo existir. E por mais que a vida pareça difícil, sempre há algo que você pode e consegue fazer. Nunca desista. Deixe sua imaginação correr solta. Molde o futuro.”

(HAWKING, 2018)

## RESUMO

O presente trabalho consiste no uso de substratos SERS (espalhamento Raman intensificado por superfície) flexíveis à base de celulose e dos polímeros hidrofóbicos PTFE (politetrafluoretileno) e PDMS (polidimetisiloxano) para detecção de agrotóxicos. Os substratos flexíveis são promissores pois podem ser produzidos de acordo com a demanda, em diferentes tamanhos e formatos e permitem a detecção na superfície das amostras. No presente trabalho, inicialmente foram desenvolvidos substratos com nanopartículas de prata (AgNP) reduzidas por citrato de sódio imobilizadas sobre suportes de papel de filtro quantitativo e qualitativo, com diferentes tamanhos de poros, tratados com KCl e sobre os suportes hidrofóbicos para detecção do corante catiônico violeta genciana (VG) e do corante aniônico IR-820. Os substratos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por reflectância difusa no UV-VIS. Os substratos hidrofóbicos, devido à capacidade de concentrar as AgNP, apresentaram os menores valores de desvio padrão relativo (DPR) da intensidade SERS utilizando o corante VG, seguido dos substratos à base de celulose. Por outro lado, o substrato de PTFE apresentou DPR superior a 25% na detecção do IR-820. Os agrotóxicos imidacloprido e tiametoxam, das classes dos neonicotinoides, foram estudados nesse trabalho. Foram realizados cálculos teóricos utilizando a DFT para as moléculas de agrotóxicos livres e ligadas a cluster de 10 átomos de prata. Os principais modos vibracionais foram atribuídos para auxiliar na detecção das substâncias nos experimentos SERS. Para o estudo SERS dos agrotóxicos neonicotinoides foram utilizados substratos de papel de filtro tratado com KCl e com NaOH/quitosana e PTFE com AgNP obtidas com redução por NaBH<sub>4</sub> e a metodologia D-SERS. Foram utilizadas amostras dos agrotóxicos em água deionizada e em água potável.

A concentração mínima para detecção do imidacloprido por SERS obtida foi abaixo do valor máximo permitido pela legislação para água potável. Por fim, foi utilizada a água potável dopada para a detecção por SERS dos agrotóxicos isolados e de mistura dos agrotóxicos com concentração variando entre  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e  $1,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> com apoio do modelo de classificação SIMCA (modelagem flexível e independente por analogia de classe), obtendo 97% de eficiência

Palavras-chave: neonicotinoides; quimiometria; SERS; nanopartículas de prata; suporte flexível.

## ABSTRACT

The present work consists of the use of flexible SERS (surface-enhanced Raman scattering) substrates based on cellulose and the hydrophobic polymers PTFE (polytetrafluoroethylene) and PDMS (polydimethylsiloxane) for de identification of pesticides. Flexible substrates are promising as they can be produced according to demand, in different sizes and shapes and allow detection on the surface of samples. In the present work, substrates were initially developed with silver nanoparticles (AgNP) reduced by sodium citrate immobilized on quantitative and qualitative filter paper supports, with different pore sizes, treated with KCl and on hydrophobic supports to identify the cationic dye gentian violet (GV) and the anionic dye IR-820. The substrates were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and diffuse reflectance in UV-VIS. Hydrophobic substrates, due to their ability to concentrate AgNP, showed the lowest relative standard deviation (RSD) values of SERS intensity using GV dye, followed by cellulose-based substrates. In the other hand, the PTFE substrate showed RSD greater than 25% in identifying IR-820. The pesticides imidacloprid and thiamethoxam, from the neonicotinoid classes, were studied in this work. Theoretical calculations were carried out using DFT for free pesticide molecules and those linked to a cluster of 10 silver atoms. The main vibrational modes were assigned to aid in the identification of substances in the SERS experiments. For the SERS study of neonicotinoid pesticides, filter paper substrates treated with KCl and NaOH/chitosan and PTFE with AgNP obtained with reduction by NaBH<sub>4</sub> and the D-SERS methodology were used. Samples of pesticides used in deionized water and drinking water. The minimum concentration for identification of imidacloprid by SERS obtained was below the maximum value allowed by legislation for drinking water. Finally, doped drinking water was used for the identification by SERS of isolated pesticides and mixture of pesticides with concentration varying between  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> and  $1,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> through of the SIMCA classification model (flexible and independent modeling by class analogy), achieving 97% efficiency.

Keywords: neonicotinoids; chemometrics; SERS; silver nanoparticles; flexible support.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -(a) Uso agrícola dos agrotóxicos por continente, (b) Uso agrícola de agrotóxicos por país por tonelada de agrotóxicos. ....	26
Figura 2- Estrutura química (a) imidacloprido (b) tiametoxam. ....	28
Figura 3- Representação esquemática dos espalhamentos elásticos e inelástico (a) Rayleigh (b) Stokes (c) Anti-Stokes. ....	30
Figura 4- Diagrama de interação da molécula com o metal. ....	33
Figura 5- Esquema ilustrativo do mecanismo eletromagnético no efeito SERS. ....	34
Figura 6- Fator de Qualidade (Q) do LSPR para alguns metais numa interface metal/ar. ...	36
Figura 7- Esquema representativo da LSPR em uma esfera. ....	38
Figura 8- (a) Intensificação do campo elétrico para uma nanopartícula esférica de ouro (b) dímero de nanoesferas com distância de 2 nm (c) nanopartículas agregadas e múltiplos hot spots. ....	39
Figura 9- Representação esquemática da estrutura primária da (a) celulose (b) quitosana. ....	41
Figura 10- Esquema ilustrativo do procedimento de evaporação durante o processo D-SERS (a) Estado wet (b) estado de transformação (c) Estado dry. ....	44
Figura 11- Representação geométrica de duas componentes principais em um espaço com três variáveis ....	46
Figura 12- Análise de componentes principais aplicadas a uma matriz X, gerando uma matriz de escores, uma matriz de peso e uma matriz de resíduos. ....	47
Figura 13- Número de publicações relacionadas à detecção de agrotóxicos através da técnica SERS. Termo de busca na base Web of Science: “Pesticides and SERS”, no intervalo entre 2004 e 2024. Data de acesso 11/04/2024. ....	50
Figura 14- Espectro de extinção das AgNP utilizados os redutores (a) citrato de sódio (b) cloridato de hidroxilamina (c) borohidreto de sódio (Creighton) (d) borohidreto de sódio ....	60
Figura 15- Espectros de reflectância difusa dos substratos de papel de filtro com 1, 3 e 5 deposições de AgNP (a) QnFP; (b) QnFP com KCl; (c) QIFP1; (d) QIFP1 com KCl; (e) QIFP3; (f) QIFP3 com KCl; (g) QIFP4; (h) QIFP4 com KCl. ....	62
Figura 16- Micrografia eletrônica de varredura (a), QnFP; (b) QIFP3; (c) PTFE; (d) Ag5-QnFP; (e) Ag5-QIFP3; (f) Ag5-PTFE. ....	63

Figura 17- Micrografia (a) superfície do PDMS (b) camada do PDMS. ....	64
Figura 18- Estrutura química (a) VG (b) IR-820.....	64
Figura 19- Espectro Raman dos corantes no estado sólido (a) violeta genciana (b) IR-820 .....	65
Figura 20- (a) Espectro Raman do QnFP (b) Espectro SERS do VG no Ag-QnFP com 1 deposição de AgNP (c) Espectro SERS do VG no Ag-QnFP com 3 deposições de AgNP (d) Espectro SERS do VG no Ag-QnFP com 5 deposições de AgNP. As bandas marcadas com ‘c’ são características do citrato.....	67
Figura 21- Espectro SERS do VG com 5 deposições de AgNP (a) Ag5-QIFP1 (b) Ag5-QIFP3 (c) Ag5-QIFP4. As bandas marcadas com ‘c’ são características do citrato. ....	68
Figura 22- Espectro SERS VG em papel de filtro tratado com KCl com 5 deposições de AgNP (a)Ag5-QnFP (b) Ag5-QIFP1 (c) Ag5-QIFP3 (c) Ag5-QIFP4. As bandas marcadas com ‘c” são características do citrato.....	70
Figura 23- Mapa de intensidade da banda em 915 cm <sup>-1</sup> do corante VG (a) substrato Ag5- QnFP (b) Ag5-QIFP3 (c) variação de intensidade (Ag5-QnFP) (d) variação de intensidade (Ag5-QIFP3). ....	71
Figura 24- Espectro SERS do corante IR-820 no suporte de QIFP3 tratado com KCl e com 5 deposições de AgNP .....	72
Figura 25- Espectro SERS do VG 1,0×10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup> no substrato Ag5-QIFP3 pré-tratado com KCl. ....	73
Figura 26- (a) espectro Raman PTFE, (b) espectro SERS do VG no suporte de PTFE com 1 deposição de AgNP, (c) espectro SERS do VG no PTFE com 3 deposições de AgNP, (d) espectro SERS do VG no PTFE com 5 deposições de AgNP, (e) mapa de intensidade da banda em 915 cm <sup>-1</sup> no Ag5-PTFE, (f) variação da intensidade da banda em 915 cm <sup>-1</sup> .....	75
Figura 27-Espectro SERS do VG com diferentes concentrações no substrato Ag5-PTFE (a) 1,0 ×10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup> (b) 1,0 ×10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup> (c) 1,0 × 10 <sup>-8</sup> mol L <sup>-1</sup> .....	76
Figura 28- (a) Espectro SERS do IR-820 no substrato Ag5-PTFE (b) Mapa de intensidade da banda em 1626 cm <sup>-1</sup> do IR-820 (c) variação da intensidade da banda em 1626 cm <sup>-1</sup> .....	77
Figura 29- (a) Espectro Raman do PDMS sobre papel de filtro (b) Espectro SERS do VG no PDMS com 5 deposições de AgNP, (c) Mapa de intensidade SERS da banda em	

915 $\text{cm}^{-1}$ do VG sobre o PDMS com cinco deposições de AgNP (d) variação da intensidade da banda em $915\text{cm}^{-1}$ .....	78
Figura 30- (a) Espectro SERS da mistura de VG e IR-820 no substrato Ag5-PTFE (b) Espectro SERS da mistura de VG e IR-820 no substrato Ag5-QIFP3 tratado com KCl. ....	80
Figura 31- (a) Espectros SERS do VG ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) no substrato Ag5-PFTE ( $\text{NaBH}_4$ ) com diferentes tempos de armazenamento 1 dia a 3 meses (b) Média da intensidade da banda em $915\text{cm}^{-1}$ do VG com desvio padrão relativo com diferentes tempos de armazenamento.....	81
Figura 32- Estruturas otimizadas (a) tiametoxam (b) imidacloprido (c) tiametoxam e cluster $\text{Ag}_{10}$ (d) imidacloprido com $\text{Ag}_{10}$ .....	83
Figura 33- (a) Espectro Raman tiametoxam calculado (b) Espectro Raman tiametoxam na fase sólida (c) Espectro Raman do tiametoxam com $\text{Ag}_{10}$ calculado (d) Espectro SERS do tiametoxam adsorvido nas AgNP (coloide).....	85
Figura 34- (a) Espectro Raman calculado do imidacloprido (b) Espectro Raman do imidacloprido no estado sólido (c) Espectro Raman calculado do imidacloprido com o cluster $\text{Ag}_{10}$ (d) Espectro SERS do imidacloprido adsorvido no coloide de AgNP ( $\text{NaBH}_4$ ) .....	89
Figura 35- (a) Espectro Raman do imidacloprido com o cluster $\text{Ag}_{10}$ e do tiametoxam com o cluster $\text{Ag}_{10}$ (b) Espectro SERS experimental do imidacloprido e tiametoxam ( $\times 2$ ).....	91
Figura 36- Orbitais moleculares para a otimização do complexo tiametoxam- $\text{Ag}_{10}$ .....	92
Figura 37- Orbitais moleculares para a otimização do complexo imidacloprido- $\text{Ag}_{10}$ .....	93
Figura 38- Substrato Ag-QIFP3 tratado com KCl (a) Espectro SERS do imidacloprido adsorvido nas AgNP (citrato de sódio) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) Espectro SERS do tiametoxam adsorvido nas AgNP (citrato de sódio) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .....	95
Figura 39- (a) Espectro SERS do imidacloprido ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) adsorvido nas AgNP no suporte de Papel de filtro qualitativo de grau 3 tratado com NaOH e quitosana (b) Espectro Raman do papel de filtro tratado com NaOH e quitosana e com adição de AgNP.....	97
Figura 40- Espectro SERS do imidacloprido ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) adsorvido nas AgNP no suporte de papel de filtro qualitativo de grau 3 tratado com KCl.....	98

Figura 41- Espectro SERS do imidacloprido no substrato de PTFE (a) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (c) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....	100
Figura 42- Espectro SERS do imidacloprido ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) no suporte QIFP3 com tratamentos distintos (a) NaOH e quitosana (b) KCl.....	101
Figura 43- Espectro SERS do imidacloprido ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) no suporte QIFP3 tratado com NaOH e quitosana e com cinco deposições de AgNP.....	103
Figura 44- Espectro SERS do tiametoxam ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) no QIFP3 com NaOH e quitosana e com cinco deposições de AgNP.....	104
Figura 45- Espectro SERS do imidacloprido em diferentes concentrações no substrato de Ag5-QIFP3 tratado com KCl (a) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .....	105
Figura 46- Espectro SERS do tiametoxam em diferentes concentrações no substrato de Ag5-QIFP3 tratado com KCl (a) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .....	106
Figura 47- Espectro SERS do imidacloprido no substrato Ag5-PTFE com diferentes concentrações (a) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (c) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (d) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .....	107
Figura 48- Espectro SERS do tiametoxam no substrato Ag5-PTFE nas diferentes concentrações: (a) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; (c) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (d) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .....	108
Figura 49- Espectros SERS de soluções com mistura de agrotóxicos no coloide de AgNP em suspensão, na concentração total de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (a) 1:1 (imidacloprido:tiametoxam) (b) (1:3) (imidacloprido: tiametoxam) (c) (3:1) (imidacloprido:tiametoxam). • imidacloprido * tiametoxam.....	110
Figura 50- Mistura de agrotóxicos no substrato de PTFE na concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (a) 1:1 (imidacloprido:tiametoxam) (b) (1:3) (imidacloprido: tiametoxam) (c) (3:1) (imidacloprido:tiametoxam).....	111
Figura 51- Sistema de abastecimento de água da cidade de Juiz de Fora, MG.....	113
Figura 52- (a) Espectros SERS da água potável sem agrotóxicos sobre os substratos Ag5-PTFE; (b) Espectro SERS do imidacloprido ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ); (c) Espectro SERS do tiametoxam ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ); (d) espectro SERS da mistura equimolar do imidacloprido e tiametoxam, ambos na concentração $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .....	115

Figura 53- Análises das componentes principais para 2 PCs com os dados SERS dos agrotóxicos em água potável e da água potável. Imidacloprido (▼), tiametoxam (*), mistura (■) e branco (•).....	116
Figura 54- (a) Pesos em PC1 para o modelo PCA construído (b) Pesos em PC2 para o modelo de PCA construído.....	117
Figura 55- Modelo SIMCA para os espectros SERS dos agrotóxicos em água potável, sendo (▼) as amostras que contém agrotóxicos e (•) as amostras que não contém agrotóxicos.....	119

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores de DPR para os mapeamentos SERS dos corantes VG ou IR-820, como indicado na tabela, para os substratos flexíveis .....	79
Tabela 2- Atribuição das bandas Raman e SERS (em $\text{cm}^{-1}$ ) do tiametoxam. ....	86
Tabela 3- Atribuição dos modos vibracionais (em $\text{cm}^{-1}$ ) do imidacloprido .....	90
Tabela 4-Figuras de mérito para os pré-processamentos utilizados para o conjunto treinamento e teste. ....	118
Tabela 5- Coordenadas atômica da estrutura $\text{Ag}_{10}$ .....	132
Tabela 6- Coordenadas atômicas da estrutura imidacloprido.....	132
Tabela 7- Coordenadas atômica da estrutura do complexo: $\text{Ag}_{10}$ -imidacloprido. ....	133
Tabela 8- Coordenadas atômica da estrutura do tiametoxam.....	134
Tabela 9- Coordenadas atômica da estrutura do complexo: $\text{Ag}_{10}$ -imidacloprido .....	134

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DDT- diclorodifenil-tricoloroetano

PND-Plano Nacional de Desenvolvimento

nACHhRS- receptores nicotínicos de acetilcolina

EFSA- Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar

IBAMA- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária

USGS- Serviço Geológico dos Estados Unidos

HPLC- cromatografia líquida de alta performance

GC- Cromatografia gasosa

SERS- espalhamento Raman intensificado por superfície

LSP- plasmon de superfície localizado

LSPR- ressonância de plasmon de superfície localizado

UV-VIS- Ultravioleta-visível

BC- Banda de condução

BV- Banda de valência

HOMO- orbital molecular ocupado de maior energia

LUMO- orbital molecular desocupado de menor energia

AgNP- nanopartículas de prata

NP-nanopartículas

PTFE- politetrafluoroetileno

PDMS- polidimetisiloxano

D-SERS- SERS Dinâmico

PCA- análise de componentes principais

CPs- componentes principais

SIMCA- modelagem flexível e independente por analogia de classe

VP-verdadeiro positivo

VP-verdadeiro negativo

FP-falso positivo

FN-falso negativo

TFP- taxa de falso positivos

TFN- taxa de falso negativo

MEV-microscopia eletrônica de varredura

WLS- mínimos quadrados ponderados

SNV- variação normal padrão

MSC- correção de espalhamento multiplicativa

MC-centrar na média

QIFP1-papel de filtro qualitativo de grau 1

QIFP3-papel de filtro qualitativo de grau 3

QIFP4-papel de filtro qualitativo de grau 4

QnFP-papel de filtro quantitativo

Ag-QnFP- substrato de papel de filtro quantitativo com nanopartículas de prata

Ag-QIFP1-substrato de papel de filtro qualitativo de grau 1 com nanopartículas de prata

Ag-QIFP3-substrato de papel de filtro qualitativo de grau 3 com nanopartículas de prata

Ag-QIFP4- substrato de papel de filtro qualitativo de grau 4 com nanopartículas de prata

Ag5-QIFP3- substrato de papel de filtro qualitativo de grau 3 com 5 deposições de nanopartículas de prata

Ag5-PTFE- substrato de PTFE com 5 deposições de nanopartículas de prata

VG-violeta genciana

DPR- desvio padrão relativo

Ag-cit- nanopartículas reduzidas utilizado citrato de sódio como agente redutor

Ag-NaBH<sub>4</sub>- nanopartículas reduzidas utilizando borohidreto de sódio como agente redutor

$\vec{P}$ - Polarizabilidade

$\alpha$ - Tensor de polarizabilidade da molécula

$\alpha_{ij}$ - Polarizabilidade molecular nas componentes  $i$  e  $j$

$\vec{E}$ - Campo elétrico da radiação incidente

$\epsilon_m$ - permissividade do meio circundante

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	23
1.1	AGROTÓXICOS.....	24
1.1.2	<b>Neonicotinoides</b> .....	27
1.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	29
1.3	SERS.....	31
1.3.1	<b>Nanopartículas</b> .....	36
1.3.2	<b>Substratos SERS ativos</b> .....	40
1.3.3	<b>D-SERS</b> .....	43
1.4	MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS UTILIZADOS.....	45
1.4.1	<b>Análise de Componentes Principais (PCA)</b> .....	45
1.4.2	<b>Modelagem flexível e independente por analogia de classe (SIMCA)</b> .....	48
1.5	REVISÃO DA LITERATURA PARA O ESTUDO SERS DE AGROTÓXICOS.....	50
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	53
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	54
3.1	MATERIAIS.....	54
3.2	EQUIPAMENTOS.....	54
3.3	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	55
3.3.1	<b>Síntese de nanopartículas de prata com o redutor citrato de sódio</b> .....	55
3.3.2	<b>Síntese de nanopartículas de prata com o redutor hidroxilamina</b> .....	55
3.3.3	<b>Síntese de nanopartículas de prata com o redutor borohidreto de sódio</b> .....	56
3.4	PREPARO DOS SUBSTRATOS.....	56
3.5	ANÁLISE EM ÁGUA POTÁVEL.....	57
3.6	PROCESSAMENTO DE DADOS.....	57
3.7	DETALHES COMPUTACIONAIS DOS CÁLCULOS DE ESTRUTURA MOLECULAR.....	58

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>59</b>
4.1	SÍNTESE DE AgNP.....	59
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS FLEXÍVEIS E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO SERS PARA ESTUDO DE CORANTES.....	61
4.2.1	<b>Caracterização dos substratos.....</b>	<b>61</b>
4.2.2	<b>Papel de filtro quantitativo.....</b>	<b>64</b>
4.2.3	<b>Papel de filtro qualitativo.....</b>	<b>67</b>
4.2.4	<b>Papeis de filtro tratados com KCl.....</b>	<b>69</b>
4.2.5	<b>Suportes hidrofóbicos.....</b>	<b>74</b>
4.2.6	<b>Mistura dos corantes IR-820 e Violeta Genciana.....</b>	<b>79</b>
4.2.7	<b>Teste de estabilidade do suporte de PTFE.....</b>	<b>80</b>
4.2.8	<b>Conclusões parciais.....</b>	<b>81</b>
4.3	CÁLCULOS DE ESTRUTURA E ESPECTRO VIBRACIONAL DE AGROTÓXICOS E MODELOS DE COMPLEXOS COM ÁTOMOS DE Ag E COMPARAÇÃO COM ESPECTROS SERS.....	82
4.3.1	<b>Otimização da estrutura das moléculas.....</b>	<b>82</b>
4.3.2	<b>Estudo dos espectros Raman e SERS com o apoio dos resultados computacionais.....</b>	<b>84</b>
4.3.3	<b>Avaliação do HOMO e LUMO dos complexos dos agrotóxicos com Ag<sub>10</sub>.....</b>	<b>91</b>
4.3.4	<b>Conclusões Parciais.....</b>	<b>93</b>
4.4	SERS DOS NEONICOTINOIDES NOS SUBSTRATOS FLEXÍVEIS–DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA EM ÁGUA DEIONIZADA.....	94
4.4.1	<b>Substratos utilizando as AgNP reduzidas com citrato de sódio (AgNP-cit).....</b>	<b>94</b>
4.4.2	<b>Substratos utilizando as AgNP reduzidas com hidroxilamina.....</b>	<b>96</b>
4.4.3	<b>Substratos utilizando a AgNP reduzidas com borohidreto de sódio. (AgNP-NaBH<sub>4</sub>).....</b>	<b>98</b>
4.4.3.1	Síntese de AgNP (NaBH <sub>4</sub> ) com tamanhos pequenos.....	98
4.4.3.2	Síntese de AgNP (NaBH <sub>4</sub> ) com tamanhos maiores.....	100

<b>4.4.2</b>	<b>Conclusões parciais</b> .....	112
4.5	APLICAÇÃO DOS SUBSTRATOS SERS FLEXÍVEIS.....	112
<b>4.5.1</b>	<b>Conclusões parciais</b> .....	119
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
5.1	PERSPECTIVAS.....	120
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	121
	<b>ANEXO A- Coordenadas atômica das estruturas otimizadas</b> .....	132
	<b>ANEXO B- Artigos e capítulos de livros publicados</b> .....	136

## 1 INTRODUÇÃO

Desde a segunda Guerra Mundial (1939-1945) houve uma urgência em aumentar a produção de alimentos, controlar pragas e doenças na agricultura (POPP; PETŐ; NAGY, 2013). Anos mais tarde ocorreu no mundo a chamada ‘revolução verde’, principalmente entre as décadas de 1960 e 1970. Nesse período, houve um grande estímulo em produzir novas tecnologias agrícolas e alto investimento para melhoramento genético das principais safras, fatores que ajudaram a impulsionar o desenvolvimento de agrotóxicos. No Brasil, na época da revolução verde houve um grande incentivo do governo para que os agricultores adotassem o novo modelo de agricultura, como a criação de um sistema nacional de crédito rural em 1965, que auxiliava na compra de agrotóxicos, entre outras políticas públicas.

Atualmente, o Brasil é o primeiro país que mais consome agrotóxicos. Junto com o uso excessivo de agrotóxicos e com os riscos decorrentes à saúde humana e ao meio ambiente, há necessidade de técnicas analíticas que possam identificar os agrotóxicos em diferentes matrizes. As técnicas analíticas mais comuns utilizadas para detectar agrotóxicos em diferentes matrizes são: cromatografia líquida de alta performance (HPLC), cromatografia gasosa (GC) e HPLC acoplado ao espectrômetro de massas e GC acoplado ao espectrômetro de massas. Porém, esses métodos necessitam de pré-tratamento das amostras, requerem um grande tempo de análise para cada amostra (ou seja, apresentam baixa frequência analítica) e alto gasto de solventes (XU *et al.*, 2023). Com isso, a técnica de espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS) tem ganhado destaque na literatura recente em análise alimentar e do meio ambiente devido ao potencial de diminuir gasto de solventes e por ser uma técnica de rápida análise. Entre os desenvolvimentos recentes, tem ficado mais claro que a técnica SERS se torna ainda mais poderosa quando aliada a ferramentas quimiométricas, como será apresentado mais adiante nessa Introdução.

Nas próximas seções dessa Introdução serão apresentados alguns aspectos relevantes sobre as características e prevalência do uso de agrotóxicos, especialmente da subclasse de agrotóxicos estudado nesse trabalho, os neonicotinoides; aspectos básicos e aplicações das técnicas de espalhamento Raman e SERS; métodos quimiométricos e suas aplicações na expansão da aplicabilidade da técnica SERS.

## 1.1 AGROTÓXICOS

Agrotóxicos são substâncias utilizadas para prevenir, destruir ou controlar espécies prejudiciais à produção agrícola, incluindo insetos, fungos ou qualquer espécie indesejada (XU *et al.*, 2017). Os agrotóxicos podem ser classificados a partir de diferentes abordagens:

a) de acordo com a praga que combatem, como inseticidas (insetos), fungicidas (fungos), herbicidas (ervas daninhas);

b) de acordo com o nível de toxicidade: atualmente, a classificação da Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) no Brasil, segue o sistema de classificação unificado globalmente (*Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals-GHS*) (BRAGA *et al.*, 2020), que classifica os agrotóxicos em categorias de 1 (extremamente tóxico), 2, 3, 4, a 5 (improvável de causar dano agudo), além de não classificado (DA SILVA *et al.*, 2020);

c) classificação referente à origem, como orgânico (natural ou sintético), inorgânicos e biopesticidas. Dentro o grupo sintético, temos os agrotóxicos classificados por sua composição química, como organofosforados, organoclorados e neonicotinoides, entre outras classes.

Há uma variedade de termos para se referir aos agrotóxicos como: defensivos agrícolas, pesticidas, praguicidas, agroquímico, produto fitossanitário e biocida. O termo agrotóxicos foi adotado no Brasil, por meio da Lei dos Agrotóxicos, publicada em 1989 (SILVA *et al.*, 2005) (BRASIL, 1989) (BRASIL, 2023).

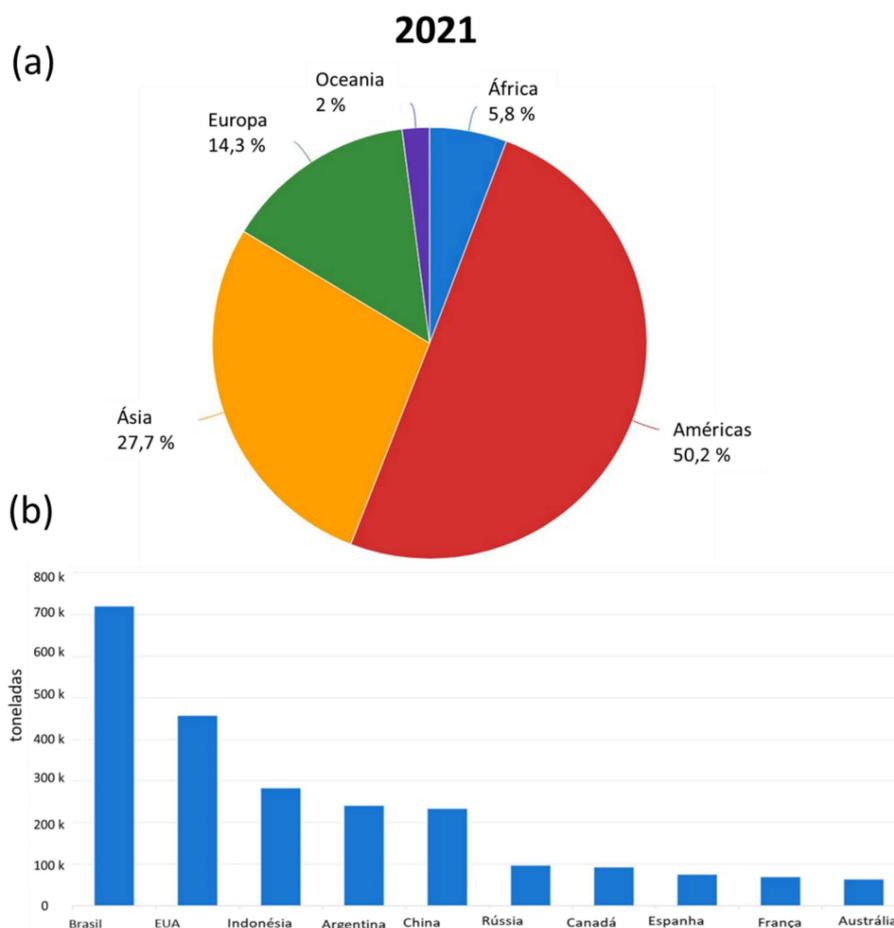
Os agrotóxicos são utilizados desde os tempos antigos, já que os agricultores cultivam há séculos vegetação “venenosa” e nutritiva no mesmo local devido ao efeito de proteção das plantas tóxicas para eliminar insetos (ABUBAKAR *et al.*, 2019). No século XVI eram muito utilizados mercúrio, arsênio e nicotina, que foram utilizadas até o início da era dos agrotóxicos sintéticos, na década de 1940 (TUDI *et al.*, 2021).

Um evento importante na história do uso dos agrotóxicos foi a descoberta do DDT (diclorodifenil-tricloroetano) por Paul Muller em 1939. O DDT foi amplamente utilizado na agricultura devido a seu baixo custo e alta eficiência. Além disso, foi utilizado contra os vetores da malária e durante a Segunda Guerra Mundial para a prevenção de tifo (D’AMATO; TORRES; MALM, 2002). Em 1962, depois da bióloga marinha, ecologista e escritora norte-americana Rachel Carson publicar o livro “Primavera Silenciosa” (CARSON, 2010) mostrando os efeitos nocivos do DDT, vários países proibiram seu uso e

passaram a buscar agrotóxicos que apresentassem menor risco (ABUBAKAR *et al.*, 2019) (JARMAN; BALLSCHMITER, 2012). Por outro lado, nessa mesma época, entre 1960 e 1970, estava em andamento a revolução verde, gerando maior incentivo ao uso de agrotóxicos e conseqüentemente aumentando a sua utilização na agricultura.

No Brasil, a partir do II Plano Nacional de Desenvolvimento (PND) (BRASIL, 1974) em 1975, ocorreu a disseminação do uso de agrotóxicos na agricultura. A partir do PND houve também a criação do sistema nacional de crédito rural, que facilitou a compra de agrotóxicos por parte dos agricultores. Atualmente, o Brasil é o primeiro país que mais consome agrotóxicos, de acordo com os dados recentes de 2022. A Figura 1(a) mostra os dados mais recentes da distribuição percentual do uso de agrotóxicos no mundo por continente no ano de 2021, e pode-se notar que as Américas são os continentes que mais consomem pesticidas. Em termos de países, a Figura 1(b) mostra o consumo em toneladas anuais de agrotóxicos em aplicações para uso agrícola, e nota-se que o Brasil é o país que mais consome agrotóxicos, seguido dos Estados Unidos da América e da China continental dentro do período relatado (FAO, 2022). Em contrapartida o Brasil foi um dos maiores produtores de soja em 2021, assim como café verde, laranja, cana de açúcar, entre outros alimentos e produtos, o que ampara o grande consumo de agrotóxicos.

Figura 1- (a) Uso agrícola dos agrotóxicos por continente, (b) Uso agrícola de agrotóxicos por país por tonelada de agrotóxicos.



Fonte: Adaptado de (FAO,2022).

No Brasil, os agrotóxicos ativos mais vendidos no ano de 2022, segundo o boletim anual do IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais) sobre a produção, importação, extração e venda de agrotóxicos (IBAMA, 2022) são glifosato, 2,4-D e atrazina. É interessante ressaltar que o uso da atrazina é proibido pela União Europeia. Em termos de classe, a classe mais vendida em 2022 foi herbicida, seguido dos fungicidas e dos inseticidas (IBAMA, 2022). Ainda segundo os dados publicados pelo IBAMA, em 2022 foram vendidas aproximadamente 800 mil toneladas de agrotóxicos no nosso país. As regiões do Brasil que mais adquiriram os agrotóxicos foram as regiões Centro-Oeste, seguido da região Sudeste, Sul, Nordeste e Norte. Segundo a Anvisa, atualmente há 548 monografias autorizadas (ingredientes ativos permitidos) para o uso agrícola e não agrícola (ANVISA, 2024).

### 1.1.2 Neonicotinoides

Os neonicotinoides são um grupo de inseticidas sintéticos quimicamente semelhantes à nicotina, que incluem o imidacloprido, tiametoxam, tiacloprido, nitempiram, acetamiprido, clotianidina e dinotefurano (WANG *et al.*, 2022). Os neonicotinoides são considerados substitutos de vários inseticidas, como os organofosforados e carbamatos, e foram introduzidos na agricultura devido à menor toxicidade, maior potência contra os insetos e maior alvo de insetos. Essa classe de agrotóxicos é utilizada em uma grande variedade de culturas agrícolas, como vegetais, frutas cítricas, arroz, algodão, milho, batata, soja, fumo entre outros. O mecanismo de atuação dos neonicotinoides em insetos consiste na interação com os receptores nicotínicos de acetilcolina (nAChRs) do sistema nervoso central, resultando em paralisia e morte do inseto (THOMPSON *et al.*, 2020). Em seres humanos, as pesquisas sobre os efeitos à saúde ainda não são conclusivas, embora recentemente sugiram estudos que indicam efeitos prejudiciais para o sistema nervoso e para o cérebro (KLINGELHÖFER *et al.*, 2022). Para as abelhas, esses agrotóxicos apresentam uma alta toxicidade. Estudos recentes indicam que os neonicotinoides afetam a capacidade da abelha retornar para a colmeia, alteram sua reprodução e causam sintomas como movimentos descoordenados e convulsões (BUSZEWSKI *et al.*, 2019) (ZHANG *et al.*, 2023). Em 2013 a EFSA (Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar) declarou que os neonicotinoides constituem um risco inaceitavelmente elevado para abelhas (KLINGELHÖFER *et al.*, 2022).

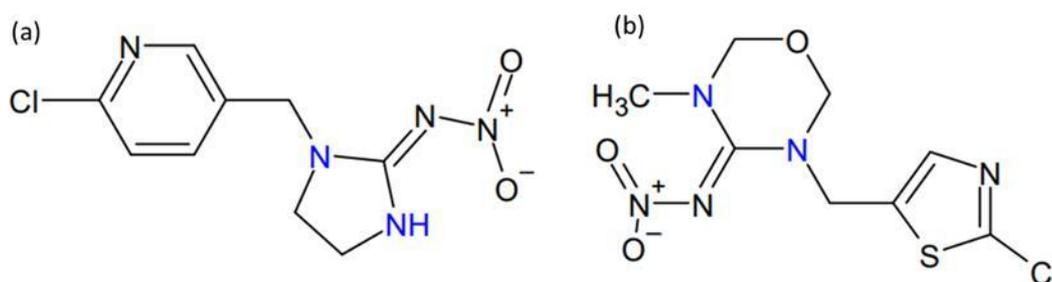
Recentemente também foi avaliado os efeitos do imidacloprido e clotianidina em animais selvagens vertebrados, como mamíferos, aves, peixes, anfíbios e répteis. Os estudos realizados indicam efeitos que incluíram genotoxicidade, citotoxicidade, função imunológica prejudicada e redução do crescimento (GIBBONS; MORRISSEY; MINEAU, 2015). Um outro estudo investigou a contaminação com neonicotinoides em 198 espécies de abelhas de todos os continentes, exceto Antártida e algumas ilhas isoladas. Os resultados obtidos mostraram que 75 % das amostras continham um neonicotinoide, 45% possuíam dois ou mais e 10% possuíam dois a três neonicotinoides (MITCHELL *et al.*, 2017). As abelhas contribuem com aproximadamente 80% da polinização por insetos e sua redução poderia gerar um grande impacto ambiental (MOREIRA *et al.*, 2017).

Os dois agrotóxicos estudados no presente trabalho foram imidacloprido e tiametoxam. O imidacloprido foi o primeiro neonicotinoide comercializado em 1991, apresenta a fórmula molecular  $C_9H_{10}ClN_5O_2$ , massa molecular de  $256,1 \text{ g mol}^{-1}$  e faz parte

da primeira geração de neonicotinoides. O tiametoxam faz parte da segunda geração de neonicotinoides, introduzido em 1998, apresenta fórmula molecular  $C_8H_{10}ClN_5O_3$  e massa molar de  $291,78 \text{ g mol}^{-1}$  (WANG *et al.*, 2022).

Na Figura 2 está representado a estrutura química plana dos dois agrotóxicos. Ambos possuem em sua estrutura uma ligação N-grupo nitro e são denominadas como neonicotinoides do tipo nitroguanidina (BUSZEWSKI *et al.*, 2019). Uma característica dos neonicotinoides comerciais é a presença de pelo menos um nitrogênio  $sp^3$ , que é parte de um anel heterocíclico ou de uma parte acíclica. Essa característica é apresentada tanto pelo imidacloprido quanto pelo tiametoxam.

Figura 2- Estrutura química (a) imidacloprido (b) tiametoxam.



Fonte: (EWERE; REICHEL-T-BRUSHETT; BENKENDORFF, 2021).

Os neonicotinoides foram rapidamente popularizados, são registrados em 120 países e representam 25% dos inseticidas usados no mundo (THOMPSON *et al.*, 2020). Na agricultura podem ser aplicados por vários métodos que incluem aplicação foliar por equipamento para pulverização aérea, terrestre, irrigação do solo, injeção em árvores e sementes. A persistência dos neonicotinoides no solo, água e na biota apresenta um potencial problema de saúde ambiental, porque os neonicotinoides têm um tempo de meia vida longo no solo, apresentam alta solubilidade em água e baixa sorção no solo; esses fatores contribuem para a persistência e transpores desses inseticidas no ambiente (THOMPSON *et al.*, 2020).

Estudo recente conduzido pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS) mostrou que pelo menos um neonicotinoide foi detectado em 53% das águas superficiais coletadas em todo país, sendo o imidacloprido o mais frequentemente detectado, seguido de clotianidina e tiametoxam (ZHANG *et al.*, 2018).

Segundo a revisão da norma de potabilidade da água para consumo humano no Brasil de 2020, dado pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 2020), o limite permitido para o

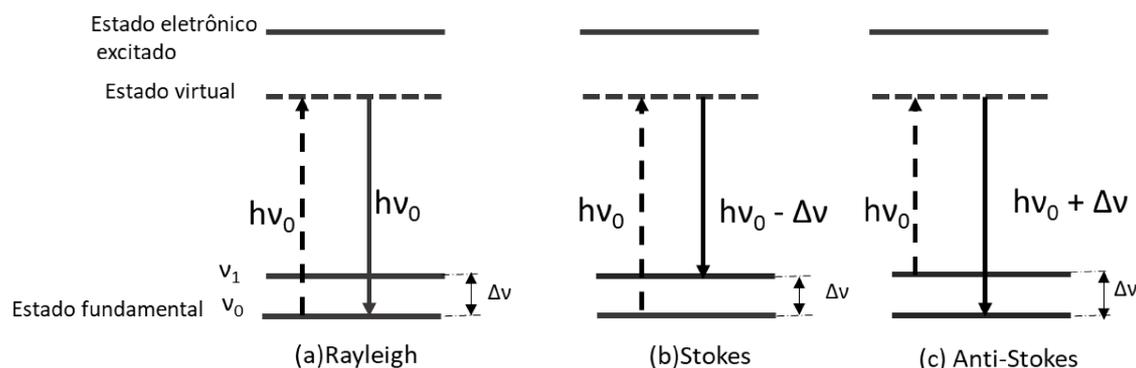
tiametoxam é  $72,0 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ). No Brasil, não há definição para os limites de imidacloprido em água potável; por isso, nessa tese serão utilizados os limites obtidos da agência Health Canada, que apresenta diretrizes de qualidade da água potável. Os valores permitidos pela Health Canada para o imidacloprido é de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $1,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) e para o tiametoxam é de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $1,67 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ) (SULTANA *et al.*, 2018).

## 1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O efeito de espalhamento Raman foi observado experimentalmente pela primeira vez por Chandrasehara Venkata Raman e Kariamanickam Srinivasa Krishnan em 1928. O efeito Raman é baseado no espalhamento inelástico da radiação monocromática incidente na molécula (SALA, 2008). A radiação pode ser espalhada de modo elástico ou inelástico, ou seja, o fóton espalhado possui energia igual ou diferente em relação ao fóton incidente. Um esquema com as diferentes possibilidades de espalhamento está apresentado na Figura 3.

Na situação em que o espalhamento é elástico, esse espalhamento é conhecido como espalhamento Rayleigh, representado na Figura 3(a). No espalhamento Rayleigh, quando a luz com energia  $h\nu_0$  entra em contato com a molécula, resulta em perturbação dos estados moleculares, atingindo um estado virtual, representado pela linha pontilhada horizontal; ao retornar para o mesmo estado que o inicial, espalha a luz com mesma energia  $h\nu_0$ . A maior parte dos fótons é espalhada elasticamente. No espalhamento Stokes, Figura 3(b), a molécula entra em contato com um fóton de energia  $h\nu_0$ , sofre uma perturbação de todos os seus níveis de energia, e retorna para um estado vibracional excitado, espalhando um fóton com energia menor que do fóton incidente ( $h\nu_0 - \Delta\nu$ ). No espalhamento anti-Stokes, a molécula inicialmente está em um estado vibracional excitado, interage com o fóton, sofre uma perturbação e passa para o estado virtual e retorna para o estado fundamental, de menor energia espalhando um fóton de energia maior que a incidente ( $h\nu_0 + \Delta\nu$ ) (SALA, 2008). Para condições ambiente, a população dos estados vibracionais obedece a Lei de distribuição de Boltzmann, de modo que os estados vibracionais excitados possuem menor população do que o estado fundamental. Assim, a intensidade do espalhamento Raman anti-Stokes é menor do que para o espalhamento Stokes. Em espectrômetros Raman, a configuração padrão de operação está direcionada à obtenção de espectros Raman Stokes.

Figura 3- Representação esquemática dos espalhamentos elásticos e inelástico (a) Rayleigh (b) Stokes (c) Anti-Stokes.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Na espectroscopia Raman, a atividade está ligada à variação do momento de dipolo induzido na molécula pela radiação excitante. Quando a radiação incidente interage com a molécula, promove a ocorrência de momento de dipolo induzido,  $\vec{P}$ , na molécula, conforme expresso na Equação 1, onde  $\alpha$  é o tensor de polarizabilidade da molécula e  $\vec{E}$  o campo elétrico da radiação incidente.

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

Equação 1

A polarizabilidade pode ser entendida como a facilidade da molécula deformar a nuvem eletrônica na presença do campo elétrico (SALA, 2008). Algumas vibrações da molécula provocam mudanças na polarizabilidade molecular. Para que um modo vibracional seja ativo no Raman, é necessário que a polarizabilidade se altere com a vibração molecular.

O espalhamento inelástico fornece informações das transições vibracionais permitidas de uma molécula. Os modos de vibração da molécula são vistos no espectro Raman como bandas em frequências específicas. Os modos vibracionais são uma aproximação, que descreve as diferentes vibrações moleculares pela combinação de coordenadas internas de vibração, que caracterizam os deslocamentos das ligações ou ângulo das ligações através de aproximações do oscilador harmônico.

A intensidade Raman é dada pela Equação 2, que mostra a dependência com o quadrado dos elementos do tensor de polarizabilidade e a quarta potência da frequência da radiação incidente para o espalhamento Raman.

$$I_{mn} = \left(\frac{16\pi^2}{9c^4}\right) I_0 v^4 \sum_{i,j} |(\alpha_{ij})_{mn}|^2$$

Equação 2

Onde  $I_0$  é a intensidade incidente,  $C$  é uma constante que depende do sistema de unidade utilizado,  $v$  é a frequência da radiação espalhada,  $\alpha_{ij}$  é o tensor de polarizabilidade nas componentes  $i$  e  $j$ .

A espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa na caracterização de moléculas, elucidação da estrutura química e de ligações dos compostos, além de permitir obter impressões digitais espectroscópicas das moléculas. No entanto, em amostras diluídas ou para investigações de monocamada, os sinais são bastante fracos devido à baixa secção de choque do espalhamento Raman (da ordem de  $10^{-30}$  cm<sup>2</sup> por molécula) (FARIA; TEMPERINI; SALA, 1999).

### 1.3 SERS

O fenômeno de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) foi observado pela primeira vez em 1973 na piridina adsorvida em um eletrodo de prata que foi tornado rugoso através de ciclos de oxirredução quando Fleischman e colaboradores tentaram aumentar o número de moléculas adsorvidas na superfície do eletrodo. Naquele experimento, os autores obtiveram um espectro da piridina com alta relação sinal/ruído, mas atribuíram o aumento da intensidade Raman ao aumento da área superficial causada pelos ciclos de oxirredução (FLEISCHMANN; HENDRA; MCQUILLAN, 1974). Foi apenas dois anos mais tarde com dois trabalhos independentes de Jeanmaire e Van Duyne (JEANMAIRE; DUYNE, 1977) e Creighton e Albrecht (ALBRECHT; CREIGHTON, 1977) que o efeito ficou caracterizado como um efeito de intensificação. Os autores desses dois artigos mostraram que o aumento da relação sinal/ruído dos espectros Raman da piridina nos eletrodos de prata não poderia ser apenas pelo aumento da área superficial pois a intensificação era da ordem de  $10^5$ - $10^6$ , bem mais do que o esperado pelo aumento da rugosidade. O conceito de efeito óptico intensificado por superfícies metálicas foi posteriormente estabelecido inicialmente por Moskovits (MOSKOVITS, 1978).

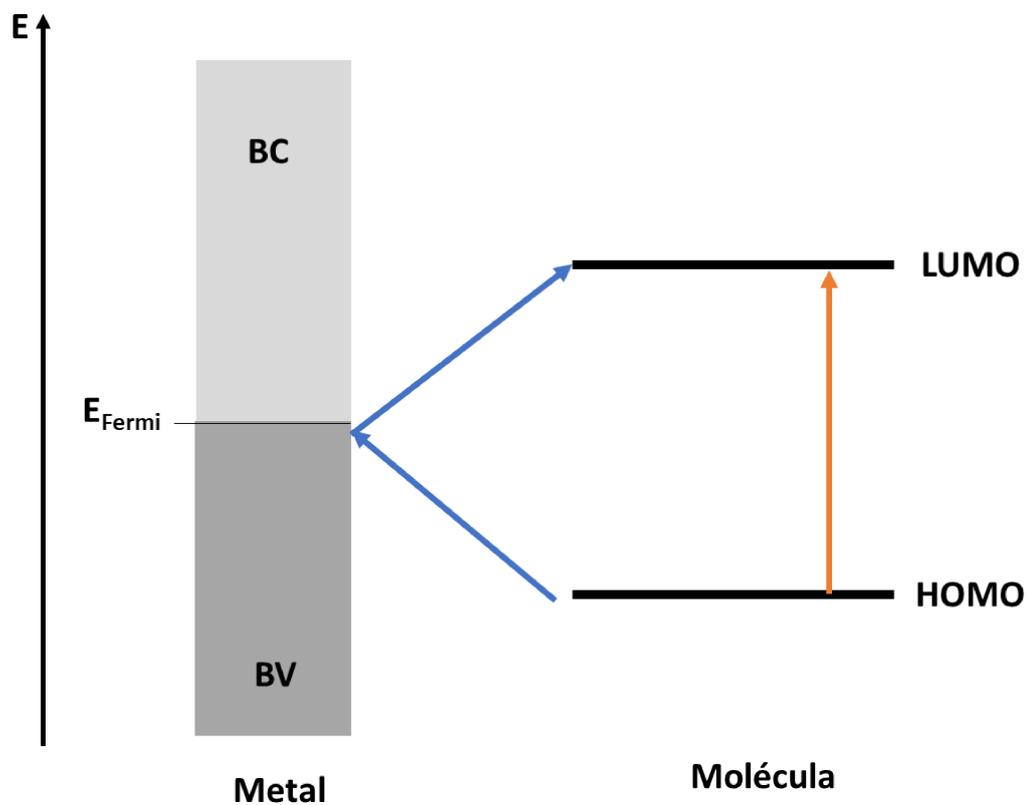
O efeito SERS é um fenômeno associado à intensificação em várias ordens de magnitude do sinal Raman de analitos próximos a nanoestruturas metálicas (DING *et al.*,

2017; FAN; ANDRADE; BROLO, 2011). Atualmente, são aceitos dois modelos para explicar a intensificação do efeito SERS, chamados de modelo eletromagnético e modelo químico.

O mecanismo químico está relacionado com a interação da molécula com a nanoestrutura plasmônica através da formação de um complexo de superfície. O diagrama do mecanismo químico está representado na Figura 4. A formação do complexo de superfície altera a energia dos estados da molécula, resultando em transferência de carga (OTTO, 2005) (ZHAN et al., 2018).

A formação do complexo de superfície pode ser definida como o acoplamento entre as bandas eletrônicas do metal aos orbitais moleculares da molécula adsorvida. Esse processo altera a população do estado eletrônico da molécula e a sua polarizabilidade, ou seja, atua no termo dentro do somatório da Equação 3, gerando um aumento do sinal Raman. Por outro lado, as NP metálicas com dezenas de nanômetros de tamanho possuem níveis de energia contínuo denominados bandas de Valência (BV) que são preenchidos até o nível de Fermi; acima do nível de Fermi os níveis eletrônicos estão desocupados e são denominados bandas de condução (BC). O nível de Fermi das nanopartículas se encontra entre os orbitais moleculares ocupados da molécula (HOMO) e os orbitais desocupados da molécula (LUMO), assim o elétron pode ser transferido do orbital molecular HOMO para a BC do metal ou os elétrons do metal podem ser transferidos da BC para o orbital molecular LUMO (CONG *et al.*, 2020).

Figura 4- Diagrama de interação da molécula com o metal.



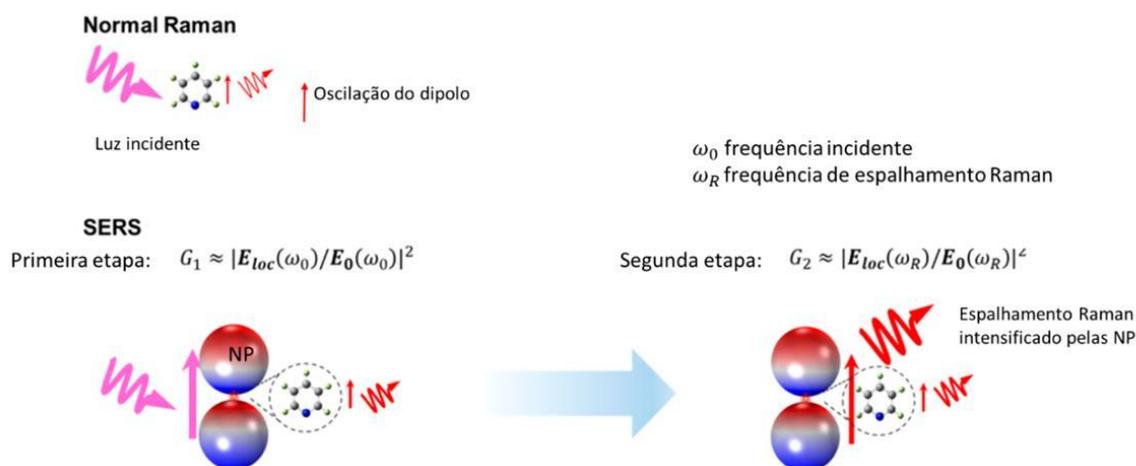
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A intensificação prevista pelo modelo químico é da ordem de 10 a 100 vezes, valor muito menor do que a máxima intensificação que pode ser obtida pelo efeito SERS e, portanto, é essencial que mais efeitos sejam considerados. No entanto, devido à descrição de interações específicas, o modelo químico permite propor uma explicação para as diferenças observadas nos espectros SERS experimentais em relação ao espectro Raman da molécula livre, como deslocamentos de algumas bandas para maiores ou menores números de onda, alterações das intensidades relativas e surgimentos de novas bandas. A intensificação SERS dada pelo mecanismo químico é altamente dependente da natureza química da molécula adsorvida na superfície metálica.

O mecanismo eletromagnético está relacionado com um fenômeno denominado ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR) e a intensificação do campo eletromagnético próximo à superfície das nanopartículas plasmônicas quando excitadas por uma radiação com a frequência adequada (MOSKOVITS, 2005). O efeito eletromagnético pode ser dividido em duas etapas, como mostrado na Figura 5. A primeira considera a intensificação do campo eletromagnético local próximo à superfície do metal,

principalmente nas regiões interpartículas; nessa etapa,  $G_1$  é o fator de intensificação do campo elétrico. A segunda etapa está relacionada a intensificação do fóton Raman gerado pela molécula devido à presença de nanopartículas, ou seja, à intensificação da radiação espalhada;  $G_2$  é o fator de intensificação da segunda etapa (LI *et al.*, 2017).

Figura 5- Esquema ilustrativo do mecanismo eletromagnético no efeito SERS.



Fonte: Adaptado de (LI *et al.*, 2017)

Para os modos vibracionais de baixa frequência das moléculas adsorvidas, a frequência incidente e espalhada são geralmente comparáveis e, portanto, os fatores de intensificação  $G_1$  e  $G_2$  são similares; dessa forma, a intensificação SERS prevista pelo mecanismo eletromagnético é proporcional à quarta potência do campo eletromagnético local.

A Equação 3 expressa a intensificação SERS como resultado dos dois mecanismos de intensificação. Os dois primeiros termos do lado direito da equação referem-se ao mecanismo eletromagnético, que atua sobre os campos elétricos, e o termo dentro do somatório refere-se ao mecanismo químico, que atua sobre a polarizabilidade.

$$I(SERS) \propto |E_0(\nu_0)|^2 |E_s(\nu_r)|^2 (\nu_0 - \bar{\nu}_r)^4 \sum_{i,j} \alpha_{ij}$$

Equação 3

onde  $E_0$  e  $E_s$  são os campos elétricos incidente e espalhado, respectivamente  $\nu_0$ ,  $\nu_r$  são as frequências das radiações incidente, do modo vibracional e espalhada, respectivamente, e  $\alpha_{ij}$  a polarizabilidade molecular nas componentes  $i$  e  $j$ .

A intensificação SERS é tipicamente entre  $10^5$  e  $10^6$  vezes (FAN; ANDRADE; BROLO, 2011), mas existem intensificações maiores, como no regime de SERS de uma

única molécula (*single-molecule*), sendo possível intensificações da ordem de  $10^7$  e  $10^8$  vezes em situações otimizadas. A intensificação SERS é dada pela média das intensificações geradas pelos *hot spots*, que são os pontos de maior intensificação do campo eletromagnético local, gerados pela interação dos plasmon de superfície de duas ou mais nanopartículas metálicas muito próximas. Dessa forma, se uma molécula se encontra nessas regiões terá grandes intensificações do sinal Raman, muito maiores do que moléculas que estejam próximas à nanopartícula, mas fora da região do *hot spot* (DING *et al.*, 2016).

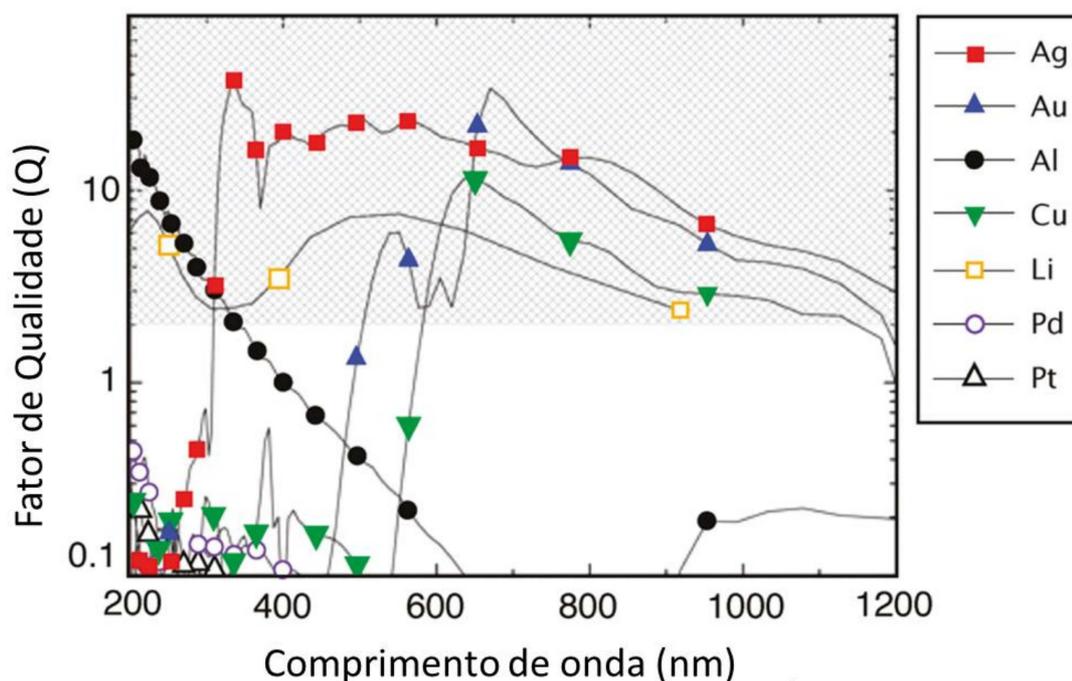
Os metais de cunhagem são os mais utilizados na construção de substratos SERS devido à função dielétrica desses metais (CONG *et al.*, 2020). Na Equação 4 é mostrada a expressão para o fator de qualidade,  $Q$ , que relaciona as duas partes da constante dielétrica, a parte real,  $\epsilon'$ , e a parte imaginária,  $\epsilon''$ . A parte real está relacionada ao espalhamento e a parte imaginária à absorção de luz. A função dielétrica do metal reflete a interação entre seus elétrons e a luz. A habilidade do metal suportar o plasmon de superfície depende da sua função dielétrica. (RYCENGA *et al.*, 2011) É interessante que a parte real apresente valores altos e negativos enquanto a parte imaginária tenha valores baixos e positivos.

$$Q = \frac{\omega \left( \frac{d\epsilon'}{d\omega} \right)}{2(\epsilon''(\omega))^2}$$

Equação 4

A Figura 6 apresenta um gráfico do fator de qualidade ( $Q$ ) em função do comprimento de onda para alguns metais. Para que um metal seja ideal para a espectroscopia SERS é importante que o fator de qualidade (Equação 4) seja maior que 2 no intervalo de frequência de interesse e desejável que seja maior que 10. Observamos que a Ag apresenta um alto fator de qualidade na região entre 300 e 1200 nm, enquanto o ouro apresenta um alto fator de qualidade entre 500 e 1200 nm e o cobre apresenta um alto fator de qualidade na região entre 600 e 1200 nm. Dessa forma, a Ag apresenta grande vantagem em relação ao Au e Cu, pois pode suportar plasmon de superfície na região do visível e do infravermelho-próximo, enquanto os últimos apresentam alta eficiência apenas para comprimentos de onda acima de 600 nm.

Figura 6- Fator de Qualidade (Q) do LSPR para alguns metais numa interface metal/ar.



Fonte: Adaptado de (RYCENGA *et al.*, 2011).

### 1.3.1 Nanopartículas

Para que o efeito SERS ocorra de maneira eficiente, os metais plasmônicos devem se apresentar nanoestruturados. Entre as nanoestruturas possíveis, para o presente trabalho vão ser discutidas as nanopartículas dos metais de cunhagem, que foram o tipo de nanoestrutura plasmônica utilizado ao longo de todo o trabalho. As nanopartículas de metais plasmônicos são comumente utilizadas na espectroscopia SERS, mas também apresentam grande destaque na literatura em razão da vasta aplicação em diferentes campos da ciência. Essas aplicações advêm de propriedades que surgem na escala nanométrica, devido ao aumento da área superficial e às propriedades ópticas características destes metais nessa dimensão (SAHA *et al.*, 2012).

As nanopartículas metálicas são utilizadas há séculos, sem conhecimento da escala, como nos vitrais coloridos das igrejas medievais que apresentavam nanopartículas de ouro para alguns tons de vermelho e na taça de Licurgo, do século IV d.C., que apresenta uma coloração verde quando a luz é refletida pelo vidro que a compõe e vermelha quando a luz é transmitida através desse vidro. Para a taça de Licurgo foi determinado que a birrefringência

era devida à presença de nanopartículas de ouro e prata (FERREIRA; RANGEL, 2009). Foi apenas no século XX, no entanto, com o avanço da nanociência que se determinou por microscopia eletrônica de transmissão que essas nanopartículas no vidro da taça é que davam essa característica (BARBER; FREESTONE, 1990).

A primeira síntese de nanopartículas reportada na literatura é de 1857, por Faraday, que sintetizou um coloide de ouro a partir da redução dos íons tetracloroáurico (III) com fósforo, mas sem determinar o tamanho das nanopartículas formadas (FARADAY, 1857). A determinação do tamanho de nanopartículas de ouro (AuNP) foi estudada 100 anos depois por Turkevich, através de um microscópio eletrônico de transmissão

Nanopartículas de prata (AgNP) também foram sintetizadas no século XIX mas, por muitos anos, a obtenção dessas nanopartículas visava apenas maximizar a atividade bactericida bem conhecida da prata. Em termos de espectroscopias intensificadas, o primeiro trabalho foi realizado por Creighton e Albrecht (CREIGHTON; BLATCHFORD; ALBRECHT, 1979), que utilizaram AgNP coloidal obtida por redução por borohidreto de sódio para obter o espectro SERS da piridina. Em 1982 foram sintetizadas AgNP pela redução de um sal de prata com citrato de sódio por Lee e Meisel (LEE; MEISEL, 1982), método que ainda tem sido bastante utilizado atualmente, devido à simplicidade no preparo. Além dos métodos de preparação citados acima, que levam a nanopartículas com um controle de tamanho e formas limitados, o interesse em aplicações levou ao desenvolvimento de muitos métodos de preparação de nanopartículas desses dois metais (XIA *et al.*, 2017). No presente trabalho, foram utilizadas nanopartículas obtidas com metodologias como as propostas por Creighton ou Lee e Meisel devido à simplicidade e facilidade de obtenção.

As nanopartículas metálicas plasmônicas apresentam propriedades ópticas características devido à presença de elétrons livres na superfície. Quando uma nanopartícula metálica muito menor que o comprimento de onda é excitada pela onda eletromagnética incidente com frequência angular  $\omega$  e amplitude  $E$ , o campo elétrico oscilante faz com que os elétrons de condução da superfície das nanopartículas oscilem coletivamente dando origem a um dipolo induzido (CHUNG *et al.*, 2011). Essa excitação coletiva é denominada plasmon de superfície localizado (LSP). A magnitude do dipolo está expressa na Equação 5 e é proporcional à permissividade do meio circundante ( $\epsilon_m$ ), à polarizabilidade da esfera metálica ( $\alpha$ ) e à intensidade do campo elétrico incidente ( $\vec{E}(\omega)$ ) (CHEN *et al.*, 2014).

$$\vec{p} = \epsilon_m \alpha \vec{E}$$

Equação 5

A polarizabilidade pode ser expressa pela Equação 6.

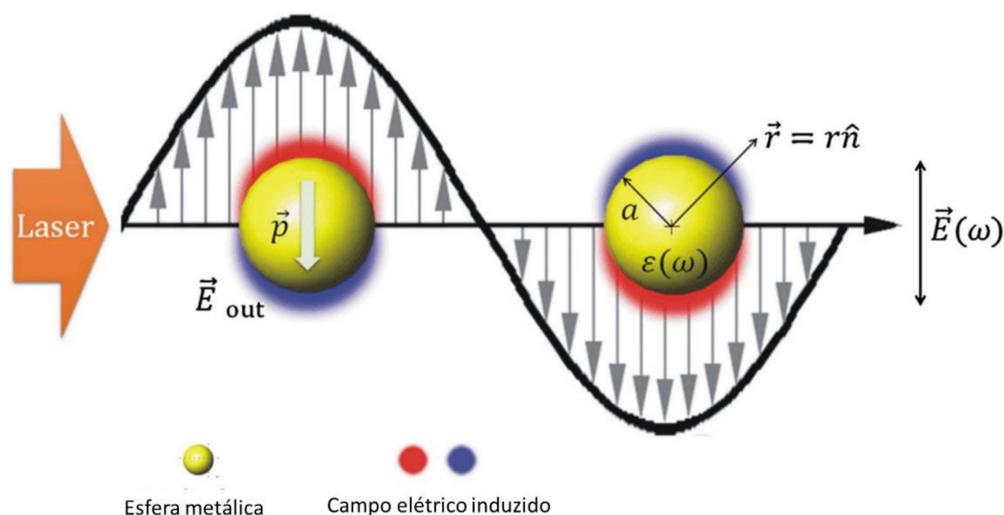
$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}$$

Equação 6

A ressonância ocorre quando o comprimento de onda de oscilação dos elétrons coincide com a radiação eletromagnética, que resulta no termo denominador da Equação 4 que descreve o tensor de polarizabilidade, quando tende a zero  $\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m \rightarrow 0$ , resulta em  $\alpha \rightarrow \infty$ , ou seja, em uma polarizabilidade máxima. A frequência da oscilação corresponde à ressonância de plasmon de superfície localizado, LSPR. Para que esse termo seja minimizado, o componente real da função dielétrica do metal deve ser negativo e com módulo igual ao negativo do dobro da constante dielétrica do meio; essa condição está associada à definição do fator de qualidade na Equação 4.

Na Figura 7 está representada esquematicamente a LSPR, que se caracteriza pela geração de um dipolo elétrico devido à mudança no modo de oscilação da nuvem eletrônica da nanopartícula com a incidência de um campo eletromagnético.

Figura 7- Esquema representativo da LSPR em uma esfera.



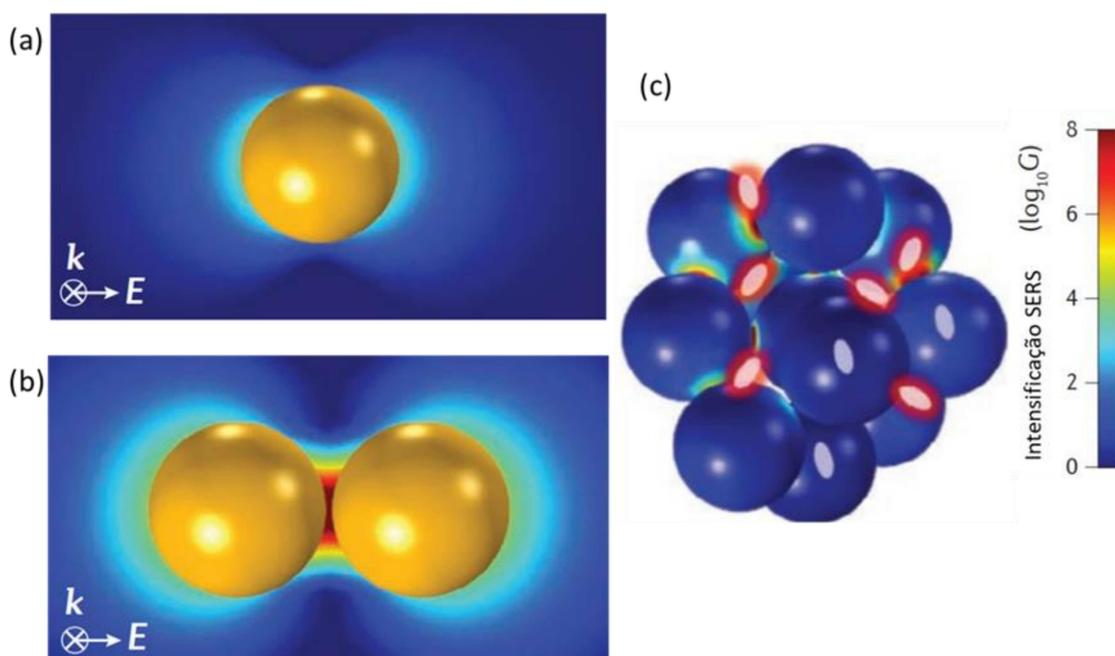
Fonte: Adaptado de (CHEN *et al.*, 2014).

A LSPR é observada em nanoestruturas de diversos materiais. Para os metais Ag, Au e Cu a frequência de oscilação é observada como uma banda de extinção (absorção + espalhamento) na região do visível ao infravermelho próximo (PETRYAYEVA; KRULL, 2011). Para nanopartículas esféricas é observado apenas uma banda no espectro de extinção.

Devido à LSPR, nas proximidades da nanoestrutura do metal há intensificação do campo elétrico devido à superposição do campo elétrico induzido sobre o campo elétrico

incidente. Na Figura 8 temos simulações da distribuição do campo elétrico em nanopartículas de ouro de acordo com uma escala de cores que varia as cores do vermelho até o azul, sendo a coloração avermelhada indicativa de um intenso campo elétrico. Na Figura 8(a), podemos observar que nas vizinhanças de algumas partes da nanopartícula há um forte aumento do campo elétrico. Essa intensificação do campo elétrico ao redor de uma nanopartícula isolada é conhecida como *hot spot* de primeira geração. Pode-se notar que, para uma esfera a intensificação prevista é moderada. A segunda geração de *hot spots* é gerada a partir de nanoestruturas interagentes, com *nanogap* interpartículas controláveis, como os dímeros de nanopartículas, que têm a simulação da distribuição do campo elétrico mostrada na Figura 8(b), ou como as nanopartículas agregadas, ilustradas na Figura 8(c). Esses tipos de *hot spots* apresentam grande intensificação SERS, sendo duas a quatro ordens de grandeza mais eficientes que as nanoestruturas individuais (DING *et al.*, 2016, 2017).

Figura 8- (a) Intensificação do campo elétrico para uma nanopartícula esférica de ouro (b) dímero de nanoesferas com distância de 2 nm (c) nanopartículas agregadas e múltiplos hot spots.



Fonte: Adaptado de (DING *et al.*, 2016)

### 1.3.2 Substratos SERS ativos

O termo substratos SERS ativos indica materiais que têm em sua constituição nanoestruturas plasmônicas em determinados arranjos ou de maneira aleatória e que podem ser utilizados para a obtenção de espectros SERS de substâncias de interesse. As nanopartículas em suspensão coloidal têm sido o tipo de substrato SERS mais utilizado por muitos anos. Devido a esse grande interesse, a literatura apresenta métodos de síntese de diversos formatos e tamanhos (REGUERA *et al.*, 2017). Por outro lado, as nanopartículas de metais plasmônicos apresentam algumas limitações, como fácil agregação na presença do analito (FAN; ANDRADE; BROLO, 2011), que é adicionado a suspensão para realizar as medidas SERS e devido à alta reatividade entre as nanopartículas; a agregação descontrolada ocasiona em perda do sinal SERS e na diminuição drástica da reprodutibilidade experimental (DE OLIVEIRA *et al.*, 2016).

Uma alternativa para manter a estabilidade das nanopartículas plasmônicas é promover a adesão delas em suportes como silício, vidro, alumínio. Com esse procedimento, uma vez que as NP estão imobilizadas, as nanoestruturas se tornam mais estáveis e a agregação diminui na presença do analito. Esse tipo de substratos é amplamente utilizado para a detecção de diferentes analitos com uma boa reprodutibilidade e alta sensibilidade, porém são rígidos, frágeis e não permitem a obtenção dos espectros SERS de analitos em superfícies não planares. Por causa dessa limitação, há muitos estudos na literatura que reportam a construção de substratos SERS utilizando suportes flexíveis, que incluem papel (XIE *et al.*, 2020), polímeros (ALYAMI; QUINN; IACOPINO, 2019), fitas adesivas, (CHEN *et al.*, 2016) lixas (SHINKI; SARKAR, 2022), ou hastes flexíveis com algodão (KONG *et al.*, 2020). A flexibilidade dos suportes permite que o substrato SERS resultante tenha contato completo com o analito mesmo em superfícies irregulares. Dessa forma, torna-se possível a amostragem em superfícies irregulares por métodos como “wipe”, “paste”, and “peel” e medida SERS diretamente no mesmo substrato.

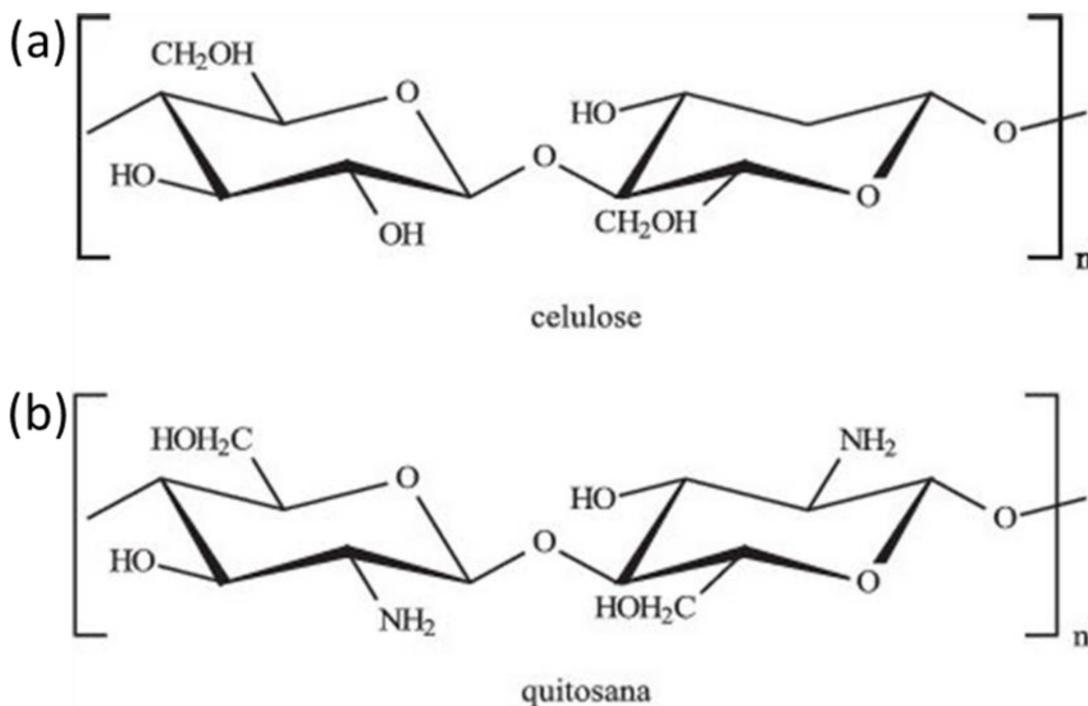
Os substratos SERS flexíveis podem ser preparados em diferentes tamanhos e formatos conforme a demanda e por diferentes metodologias para a deposição das nanopartículas e dos analitos, como *in situ*, onde as nanopartículas são sintetizadas diretamente no suporte, *dip coating*, onde as nanopartículas e o analito são depositados no suporte por imersão, *drop casting*, que caracteriza a adição das nanopartículas e do analito por gotejamento, técnica utilizada nesse trabalho, *injeção printing*, a deposição é feita por

impressão, entre outros métodos (ZHANG *et al.*, 2021). Substratos flexíveis combinados com espectrômetros Raman portáteis são candidatos promissores para aplicações em detecção de amostras reais e em tempo real.

O papel de filtro é um tipo de suporte flexível à base de celulose que tem sido intensamente estudado como suporte SERS devido à sua elevada porosidade, que permite a fácil deposição de nanopartículas metálicas. Além disso, o papel de filtro tem alta concentração de celulose, preço acessível e a possibilidade de funcionalização da celulose com diferentes grupos químicos (GE *et al.*, 2017). Adicionalmente, a celulose apresenta bandas SERS muito fracas, que resulta em baixa interferência durante os experimentos com os analitos de interesse (OGUNDARE; VAN ZYL, 2019).

A celulose é composta por unidade de  $\beta$ -D glucopirranose ( $C_6H_{12}O_6$ ) conectadas através de ligação  $\beta$ -1,4-glicosídica. A celulose é rica em grupos hidroxila, que formam as ligações de hidrogênio entre as moléculas e dentro das cadeias (HU; PU; SUN, 2021). A estrutura primária da celulose está apresentada na Figura 9(a).

Figura 9- Representação esquemática da estrutura primária da (a) celulose (b) quitosana.



Fonte: (ASSIS; DA SILVA, 2003)

O primeiro trabalho reportado na literatura utilizando celulose como suporte modificado por AgNP para obter um substrato SERS foi descrito por Tran em 1984 (TRAN,

1984). Com esse substrato foram obtidos espectros SERS dos corantes cristal violeta, verde de malaquita e fucsina básica. No mesmo ano, Vo-Dinh e colaboradores (VO-DINH *et al.*, 1984) utilizaram papel de filtro como suporte, modificado por AgNP, para obter um substrato SERS para detectar traços de compostos orgânicos (ácido benzoico, pireno, acridina, carbazol e 1-aminopirina). Substratos à base de celulose são reportados na literatura recente em diversas aplicações para estudos SERS como: bioanálise, drogas ilegais, segurança alimentar, detecção de corantes, agrotóxicos, entre outros (OGUNDARE; VAN ZYL, 2019).

Apesar de um longo histórico como suporte para substratos SERS, a celulose apresenta uma baixa afinidade pela Ag, resultando em concentração insuficiente de *hot spots* para obter um alto desempenho SERS. Adicionalmente, o efeito de capilaridade nas fibras que compõem a celulose pode resultar em substratos com distribuição de Ag muito heterogêneas. Devido a essas características, têm sido estudadas modificações nas superfícies dos suportes à base de celulose (ZHANG *et al.*, 2021).

As modificações reportadas na literatura para favorecer a interação de AgNP apresentam diversas abordagens diferentes. Uma dessas abordagens envolve o tratamento da celulose com íons cloreto (HASI *et al.*, 2015), que foi um dos tratamentos utilizado nesse trabalho. A utilização do tratamento com cloreto foi motivada pela ligação favorável de Cl<sup>-</sup> com as AgNP, reduzindo o efeito da repulsão eletrostática e aumentando a taxa de agregação das nanopartículas; dessa forma, há maior geração de *hot spots*, favorecendo o aumento da intensificação SERS (DAS; UPPAL; GUPTA, 2006) (MORAM *et al.*, 2018). O outro tratamento utilizado nesse trabalho consistiu em modificar a estrutura da celulose com NaOH, seguido por quitosana. Nesse processo, a adição de NaOH à celulose resultou na reação das hidroxilas presentes na celulose com a base, formando alcóxido de sódio e tornando a superfície da celulose mais negativa. A seguir foi adicionada quitosana, um polissacarídeo natural catiônico que apresenta estrutura química semelhante a celulose, sua estrutura primária está representada na Figura 9(b). A quitosana é solúvel em solução aquosa apenas em meio ácido, que permite a protonação dos grupos amino, tornando a quitosana um polycation; no presente trabalho, foi utilizado ácido acético para dissolver a quitosana (DE OLIVEIRA *et al.*, 2016). Essa solução foi adicionada ao papel de filtro já tratado com NaOH. Nessa etapa, a quitosana, que apresenta boa afinidade pela superfície negativa das AgNP, interage eletrostaticamente com as AgNP e com a superfície negativa da celulose. Além disso, a quitosana também pode atuar como agente estabilizante das AgNP.

Outros dois materiais estudados nesse trabalho como suportes para os substratos SERS foram os filmes poliméricos de polidimetisiloxano (PDMS) e politetrafluoroetileno (PTFE). O PTFE apresenta propriedades interessantes como altas hidrofobicidade, estabilidade química e resistência mecânica (GU *et al.*, 2022). Esse polímero tem sido utilizado como suporte SERS devido à facilidade em alcançar boa reprodutibilidade, alta intensificação Raman e devido à sua capacidade em concentrar as nanopartículas e o analito (LU *et al.*, 2012). Entre as aplicações, já foi demonstrado que o uso de PTFE como suporte para substratos SERS pode permitir a detecção em regimes de uma única molécula (LU *et al.*, 2012). Uma comparação de desempenho SERS foi realizada entre substratos que tinham PTFE ou vidro como suportes. O vidro, por ser hidrofílico, tende a difundir as soluções de NP e do analito por uma área maior do que o PTFE, ao invés de concentrar em uma região pequena. As AgNP depositadas sobre vidro ficam distribuídas por essa área grande da superfície, com baixa cobertura, dificultando a formação de agregados e os *hot spots*. Por outro lado, o PTFE, por ser hidrofóbico permite concentrar as suspensões de AgNP e soluções de analitos em uma região menor do que o vidro, gerando um maior número de agregados de AgNP, com conseqüente maior número de *hot spots* do que obtido nos suportes de vidro. Essas propriedades fazem com que a intensificação SERS seja superior a intensificação obtida no vidro (LU *et al.*, 2012).

O PDMS também tem sido bastante utilizado como suporte na construção de substratos SERS devido à estabilidade, uniformidade, fácil preparação e transparência óptica. (FORTUNI *et al.*, 2017). Estudos recentes mostraram a eficiência do PDMS como suporte na construção de substratos SERS para detectar o corante cristal violeta e o agrotóxico tiram em peixes e na casca de laranjas. Na abordagem reportada, o substrato baseado em AgNP e PDMS foi aderido à superfície de interesse e foi realizada a detecção dos espectros SERS por retroiluminação direta. O estudo apresentado também demonstrou a possibilidade de detecção por SERS utilizando microextração, fornecendo método alternativo de detecção em amostras reais (ALYAMI; QUINN; IACOPINO, 2019).

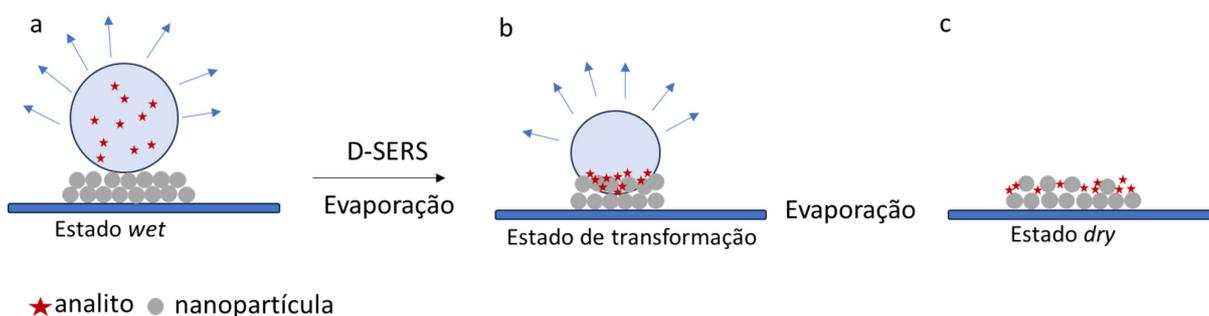
### 1.3.3 D-SERS

D-SERS (SERS dinâmico) é um método desenvolvido para coletar dados espectrais SERS durante o processo de transição do analito do estado úmido para o estado seco. Durante o processo de transição resultante da evaporação do solvente, as nanopartículas se

reorganizam, diminuindo a distância média entre elas, o que permite formar um grande número de *hot spots* (SUN *et al.*, 2022) O aumento do número de *hot spots* é essencial para um alto desempenho dos substratos SERS e desperta o interesse há algum tempo, pois ocasiona o aumento da intensificação do campo eletromagnético, intensificando em grande proporção o sinal SERS de moléculas adsorvidas na superfície metálica (ZHU *et al.*, 2014).

Nesse trabalho, foi utilizado uma adaptação da metodologia D-SERS. A Figura 10 apresenta um esquema ilustrativo do processo de evaporação do solvente contendo o analito. Na Figura 10(a) temos sobre um suporte hidrofóbico as AgNP depositadas e uma gota contendo o analito. Inicia-se o processo de evaporação do solvente; após evaporação parcial, no chamado estado de transformação entre os estados *wet* e *dry*, as nanopartículas e os analitos se reorganizam. Nesse estado há um aumento significativo da intensidade SERS devido ao aumento da concentração tanto de *hot spots* quanto do analito. No estado *dry*, quando o solvente vaporizou completamente, os *hot spots* criados podem ficar em uma orientação desfavorável ao efeito SERS, ou se apresentar em uma posição desfavorável e, com isso, diminuir a intensificação SERS (ZHU *et al.*, 2014). As medidas são realizadas durante o estado de transformação.

Figura 10- Esquema ilustrativo do procedimento de evaporação durante o processo D-SERS (a) Estado *wet* (b) estado de transformação (c) Estado *dry*.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Essa metodologia é bastante promissora para a detecção de traços de analitos por SERS, pois induz a uma pré-concentração das moléculas de analito durante o processo de evaporação. Outra vantagem interessante é a proteção pelo solvente da molécula do analito da degradação térmica que pode ser causada pelo laser durante as medidas SERS (YANG *et al.*, 2011). Na literatura, a metodologia D-SERS tem sido bastante utilizada para detectar agrotóxicos em baixas concentrações utilizando substrato de papel de filtro (ZHU *et al.*, 2014) e suportes de silício (MA *et al.*, 2015) (WENG *et al.*, 2018). Nesse trabalho, a metodologia D-

SERS foi utilizada para parte dos estudos dos agrotóxicos imidacloprido e tiametoxam em água deionizada e para o estudo em água potável.

#### 1.4 MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS UTILIZADOS

Quimiometria pode ser definida como “a disciplina química que utiliza métodos matemáticos, estatísticos e outros métodos que empregam lógica formal para projetar ou selecionar procedimentos de medição e experimentos ideais, e para fornecer o máximo de informações químicas relevantes através da análise de dados químicos” (KOWALSKI, 1975). A primeira referência ao termo “quimiometria” na literatura é da década de 1970 (ROHMAN; WINDARSIH, 2020). A quimiometria pode ser dividida em: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimentos de padrões e calibração multivariada.

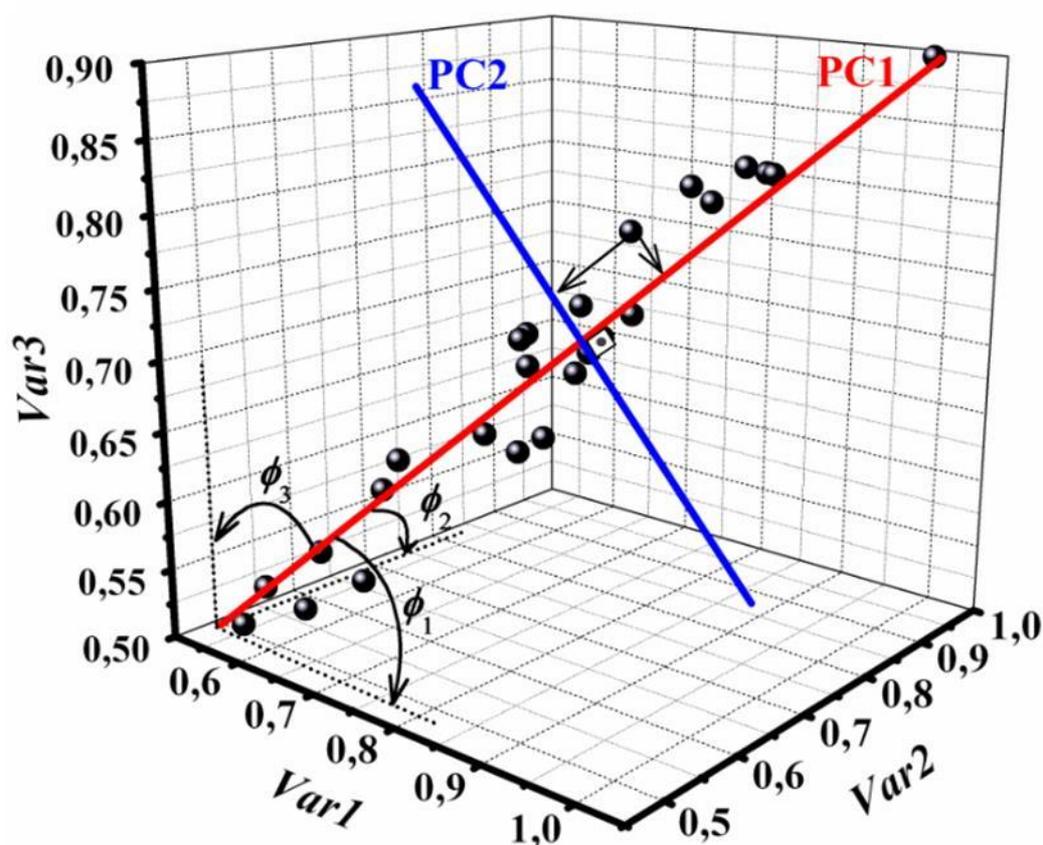
As técnicas de reconhecimento de padrões são utilizadas para identificar semelhanças e diferenças entre as amostras e podem ser divididas em métodos não supervisionados e supervisionados. Os métodos não supervisionados não necessitam de conhecimento prévio, ou seja, não necessitam de conjunto de amostras previamente definido. Nessa categoria, um dos métodos mais empregados é a análise de componentes principais (PCA). Por outro lado, os métodos supervisionados necessitam de conhecimento inicial sobre uma classe ou mais de amostras, sendo os dados divididos em conjunto treinamento (ou calibração) e teste (ou validação). Entre os métodos de classificação supervisionados, o SIMCA (Modelagem Independente por Analogia de Classe) é bastante empregado na construção de modelos de classificação.

##### 1.4.1 Análise de componentes principais (PCA)

A PCA é um método de análise exploratória utilizado para reconhecer padrões dentro de um conjunto de dados e tem o objetivo de reduzir a dimensionalidade de uma matriz de dados, através da decomposição matricial, extraindo o máximo de informação (variância). A partir da combinação linear das variáveis originais são determinadas novas variáveis chamadas de componentes principais (CPs), que armazenam o máximo de informação dos dados em um número significativamente pequeno de CPs. A primeira componente principal, que apresenta a maior quantidade de informação, é definida na direção de maior variância dos dados originais; a segunda componente principal é definida no sentido ortogonal a

primeira com maior variância, e as componentes subsequentes são ortogonais às duas anteriores. As componentes principais são calculadas em ordem decrescente de significância e são perpendiculares entre si, portanto elas contêm informações diferentes e complementares (FERREIRA, 2015). A Figura 11 exemplifica a descrição das componentes principais.

Figura 11- Representação geométrica de duas componentes principais em um espaço com três variáveis



Fonte: Adaptado de (TEÓFILO, 2013)

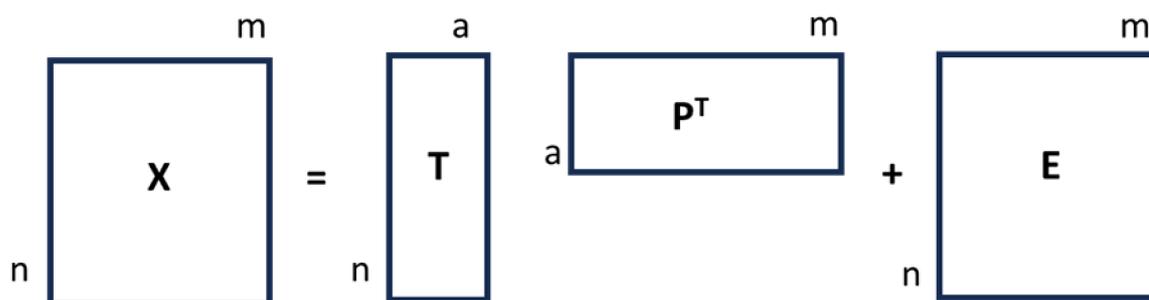
Na PCA, do ponto de vista matemático, a matriz original de dados ( $X$ ) com  $n$  linhas (amostras) e  $m$  colunas (variáveis) é decomposta em um produto de duas matrizes, denominada escores ( $T$ ) com  $n$  linhas e  $a$  colunas (número de componentes principais) e pesos ( $P$ ) com  $a$  linhas e  $m$  colunas, mais a matriz ( $E$ ) de resíduos contendo o que não foi modelado pela PCA, como mostrado na Equação 7 (BRO; SMILDE, 2014) e esquematizado na Figura 12. A matriz dos escores expressa as relações entre as amostras, enquanto a matriz dos pesos expressa as relações entre as variáveis

$$X = T \cdot P^T + E$$

Equação 7

Sendo  $P^T$  a transposta de  $P$ .

Figura 12- Análise de componentes principais aplicadas a uma matriz  $X$ , gerando uma matriz de escores, uma matriz de peso e uma matriz de resíduos.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A PCA é um dos métodos mais importantes na quimiometria sendo a base de muitos métodos de classificação e calibração multivariada. Em condições ideais, a PCA pode permitir classificar amostras por agrupamentos nos gráficos de componentes principais.

A etapa de pré-processamento dos dados é fundamental na análise multivariada o principal objetivo é eliminar informações irrelevantes e extrair informações precisas dos dados e realçar as sutis diferenças entre diferentes amostras. Em dados espectrais, como espectros Raman, o principal objetivo do pré-tratamento é eliminar ruídos, fundo de fluorescência, ruído do detector, flutuações de potência do laser, entre outros. (XU *et al.*, 2020b) (DOS SANTOS *et al.*, 2023). Existe uma variedade de pré-processamentos que podem ser utilizados: normalização de espectros, centralização dos dados na média, aplicação de correção multiplicativa de espalhamento (MSC), padronização normal de sinal (SNV), derivação, suavização com o algoritmo de Savitzky-Golay. O MSC e o SNV são utilizados para amenizar problemas relacionados a dispersão da luz. A suavização é utilizada para eliminar os ruídos e ao mesmo tempo reter as informações. A derivação é utilizada para corrigir a linha base nos espectros devido à fluorescência das amostras ou à radiação de corpo negro emitida pela amostra. Para a construção dos modelos quimiométricos utilizando dados de espectroscopia é recomendado centrar os dados na média, por último. Para obter um melhor efeito, os pré-tratamentos precisam ser executados em uma ordem lógica (XU *et al.*, 2020).

### 1.4.2 Modelagem flexível e independente por analogia de classe (SIMCA)

SIMCA é um método de modelagem de classe, foi introduzido em 1976 por Wold, (WOLD, 1976) foi o primeiro método de classificação introduzido na Quimiometria. O SIMCA é baseado na análise de componentes principais, que são as direções de máxima variância. O SIMCA pode ser utilizado como método de modelagem de classe única ou método de modelagem de várias classes.

Cada classe é modelada independentemente com o número de CPs selecionados por validação cruzada (LÓPEZ *et al.*, 2014). O modelo faz a atribuição de uma amostra se ela pertence ou não pertence a classe modelada.

Com esse tipo de modelagem, se for necessário pode ser adicionada uma nova classe ao modelo sem a necessidade de refazer todo o processo de modelagem (FERREIRA, 2015). Para a classificação, o modelo avalia os escores e os resíduos de cada amostra dentro da PCA para a classe modelada, sob um determinado limite de confiança.

Os critérios para atribuição das amostras são baseados nas estatísticas  $Q$  (resíduos espectrais) e  $T^2$  de *Hotelling* (refere-se à influência de cada amostra no modelo), que são importantes na detecção de amostras anômalas (DOS SANTOS *et al.*, 2023). As amostras são atribuídas às respectivas classes de acordo com a distância entre uma amostra ao centro da classe modelada, onde  $d_i$  é a distância da amostra  $i$  à classe modelada e pode ser expressa pela Equação 8.  $T_{95\%}^2$  e  $Q_{95\%}$  são os valores limites calculados para 95% de confiança (ALVES *et al.*, 2020).

$$d_i = \sqrt{\left(\frac{T^2}{T_{95\%}^2}\right)^2 + \left(\frac{Q}{Q_{95\%}}\right)^2}$$

Equação 8

As amostras pertencentes à classe modelada que forem corretamente classificadas são chamadas de verdadeiro positivo (VP), enquanto as amostras que foram verdadeiramente classificadas como não pertencente a classe modelada, são chamadas de verdadeiros negativos (VN). Já as amostras que não pertence à classe e foram classificadas como pertencentes são chamadas de falso positivo (FP) e as amostras que pertencem a classe e foram classificadas como não pertencentes são chamadas de falso negativo (FN) (ALVES *et al.*, 2020) A taxa de falsos positivos, TFP, é definida pela Equação 9.

$$TFP = \frac{FP}{FP + VN}$$

Equação 9

De forma similar é definida a taxa de falso negativo, TFN, como na Equação 10

$$TFN = \frac{FN}{FN + VP}$$

Equação 10

As figuras de mérito utilizadas para avaliar os modelos de classificação são as taxas de sensibilidade, especificidade/seletividade e acurácia/eficiência (ALVES *et al.*, 2020). A sensibilidade mostra a habilidade do modelo classificar corretamente as amostras positivas e pode ser calculada como na Equação 11.

$$\text{Sensibilidade} = \frac{VP}{VP + FN}$$

Equação 11

A especificidade representa a capacidade do modelo em classificar corretamente as amostras negativas e pode ser calculada como descrito na Equação 12.

$$\text{Especificidade} = \frac{VN}{VN + FP}$$

Equação 12

A acurácia ou eficiência, é uma figura de mérito global do modelo, e é calculada através do número de amostras classificadas corretamente independentemente da classe pelo número total de amostras, como na Equação 13.

$$\text{Eficiência} = \frac{VP + VN}{VP + VN + FP + FN}$$

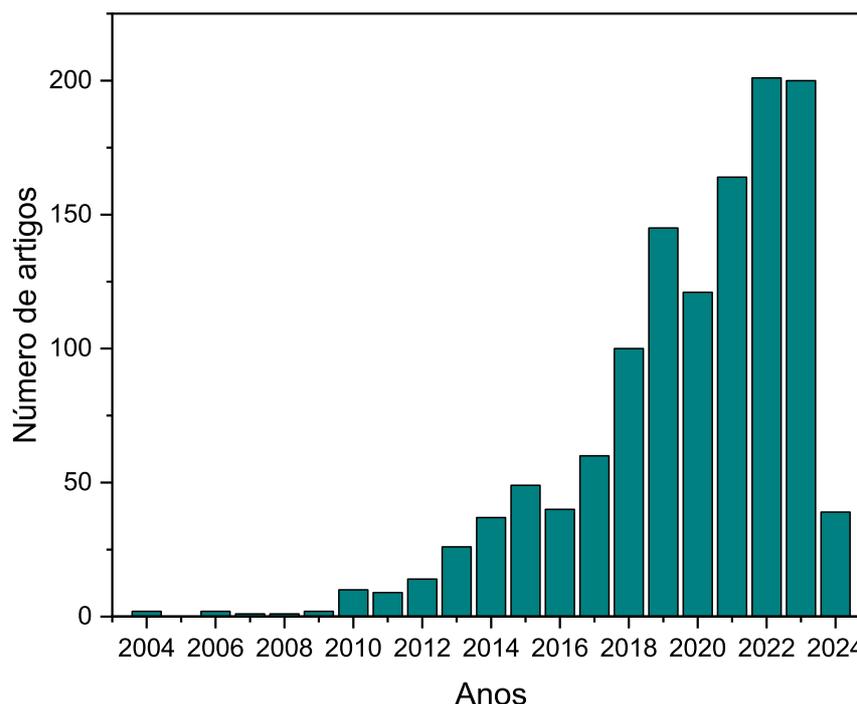
Equação 13

Os métodos de modelagem de classe podem ser aplicados a problemas em que existe apenas uma classe de interesse e são utilizados para estudar a classificação das amostras com a classe que está sendo modelada. Nesse trabalho o método de modelagem de classe foi utilizado com amostras de água potável, contendo os agrotóxicos estudados, imidacloprido, tiametoxam e mistura dos agrotóxicos, com o propósito de classificar as amostras que contém esses agrotóxicos das amostras de água potável que não tem a presença desses dois agrotóxicos.

## 1.5 REVISÃO DA LITERATURA PARA O ESTUDO SERS DE AGROTÓXICOS

O primeiro trabalho de detecção de agrotóxicos utilizando SERS foi reportado na literatura em 1987 por Alak e Vo-Dinh (ALAK; VO-DINH, 1987). Nesse trabalho foram utilizadas AgNP para detectar oito agrotóxicos da classe organofosforados. Desde então, há um aumento do número de trabalhos publicados utilizando SERS na detecção de agrotóxicos, como mostrado na Figura 13, que ilustra uma busca na base de dados de artigos científicos *Web of Science* com os termos “pesticides and SERS” no período entre 2004 e 2024. Na Figura 13 é possível notar o aumento do número de publicações no decorrer do período 20 anos.

Figura 13-Número de publicações relacionadas à detecção de agrotóxicos através da técnica SERS. Termo de busca na base *Web of Science*: “Pesticides and SERS”, no intervalo entre 2004 e 2024. Data de acesso 11/04/2024.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Apesar da evolução na detecção de agrotóxicos em diferentes matrizes, grande parte dos trabalhos publicados reportam a detecção em amostras enriquecidas no laboratório; mas os estudos têm avançado para permitir a detecção em amostras reais. As nanopartículas de Ag e Au são comumente utilizadas na construção dos substratos SERS devido ao alto

desempenho SERS típico dessas nanoestruturas, alta estabilidade química e à boa interação com as moléculas de agrotóxicos. As nanopartículas de fácil preparação foram utilizadas em diversos trabalhos para detecção de agrotóxico em suspensão coloidal ou depositadas sobre substratos rígidos ou flexíveis (LIU *et al.*, 2022; PANG; YANG; HE, 2016). Como um exemplo, nanopartículas esféricas de prata reduzidas por cloridrato de hidroxilamina foram utilizadas para detectar três agrotóxicos, acetamiprido, clorpirifós e carbendazim na superfície de maçãs em diferentes concentrações da mistura dos agrotóxicos. (ZHAI *et al.*, 2017).

Agrotóxicos da classe dos neonicotinoides também foram estudados utilizando diferentes suportes. AgNS (nanostrelas de prata) preparadas sobre substrato sólido e rígido foram utilizadas na detecção de imidacloprido em baixas concentrações. (ABU BAKAR; SHAPTER, 2023). Assim como AuNP preparadas pela redução de sal de ouro com citrato de sódio foram utilizadas para detectar imidacloprido na matriz de água de abastecimento público em Madison, EUA e em água do lago de Medotain em Madison, EUA, apoiadas por análise multivariada (PCA); nesse trabalho, o substrato utilizado foi suspensão coloidal das AuNP (CAI; CHO; WEI, 2023).

AgNP em forma de nanoflores foram utilizadas para detectar imidacloprido em chá verde. Essa síntese requer mais etapas no procedimento, sendo assim não é metodologia simples e rápida como AgNP esféricas. As AgNP foram depositadas sobre a superfície do silício para realizar a detecção do agrotóxico utilizando linha laser em 785 nm e com apoio dos modelos quimiométricos foi realizado a quantificação do agrotóxico em diferentes concentrações. O modelo GA-PLS apresentou os melhores resultados (CHEN *et al.*, 2019).

Um sensor foi relatado na literatura em 2019 baseado em AuNP compactadas e modeladas a partir de um filme de sílica mesoporoso (MSF) para detectar os agrotóxicos 2,4-D, pimetrozina, além do neonicotinoide tiametoxam. A síntese das nanopartículas AuNP@MSF apresenta diversas etapas e requer grande tempo de preparo. Nesse trabalho foram utilizadas matrizes reais, como água de abastecimento público, maçã e leite para detecção apenas do 2,4-D em baixas concentrações, enquanto os outros dois agrotóxicos foram detectados também em baixas concentrações em água deionizada (XU *et al.*, 2020a).

Alguns métodos de extração que podem ser interessantes quando a detecção direta não é possível ou quando deseja extrair o analito e realizar a detecção são relatados na literatura. Um método bastante utilizado é o QuEChERS (rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro). Esse método foi utilizado para detectar múltiplos agrotóxicos, incluído o

tiametoxam em amostras de arroz. As AuNP foram utilizadas como substratos SERS, além disso foi utilizado um equipamento Raman portátil (LOGAN *et al.*, 2022).

Apesar da literatura apresentar diversos trabalhos com a detecção de agrotóxicos em diferentes matrizes, ainda é um grande desafio conseguir a obtenção dos espectros SERS das moléculas, apesar da grande maioria dos agrotóxicos ter uma estrutura química com afinidade com as nanopartículas, a baixa seção de choque e o pequeno tamanho da molécula podem ser alguns fatores que dificultam a detecção fácil dos agrotóxicos. Como consequência, muitas vezes as nanopartículas precisam ser funcionalizadas para melhorar a interação com o agrotóxico, ou é preciso utilizar nanopartículas que gerem mais *hot spots* ou realizar métodos de agregação. No presente trabalho foram desenvolvidos métodos com o objetivo de aumentar a concentração de nanopartículas, induzir a agregação e para aumentar a interação das nanopartículas com os suportes utilizados.

## 2 OBJETIVOS

Construir e avaliar sensores SERS flexíveis baseados em nanopartículas de Ag suportadas em papel, PDMS e PTFE para detecção dos corantes IR-820, violeta genciana e dos inseticidas imidacloprido e tiametoxam.

Os objetivos específicos são:

- a) sintetizar e caracterizar AgNP;
- b) modificar a superfície do papel de filtro com KCl para promover a agregação das AgNP e NaOH/quitosana para aumentar interação com as AgNP;
- c) comparar os diferentes suportes de papel de papel de filtro quantitativo e qualitativo, e os suportes hidrofóbicos de PDMS e PTFE, para construção de substratos SERS flexíveis;
- d) caracterizar os substratos por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- e) determinar o desempenho SERS dos substratos com os corantes IR-820 e violeta genciana, como moléculas provas.
- f) Realizar o estudo teórico através da DFT para as moléculas de agrotóxicos livres e com um cluster de 10 átomos.
- g) Determinar o desempenho dos substratos SERS para detectar os agrotóxicos neonicotinoides imidacloprido e tiametoxam.
- h) Testar o desempenho dos sensores SERS para detecção de imidacloprido e tiametoxam em água potável e classificar as amostras através do método quimiométrico SIMCA.

### 3 METODOLOGIA

Nessa seção será apresentado os materiais e equipamentos utilizados durante a tese, a metodologia das diferentes sínteses de AgNP, o preparo dos diferentes substratos flexíveis, os detalhes computacionais e das análises quimiométricas e o procedimento para as análises em água potável.

#### 3.1 MATERIAIS

Reagentes: citrato de sódio (Merck-99 %); nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) (Sigma Aldrich-99%), borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) (Sigma Aldrich), hidroxilamina (Sigma-Aldrich), imidacloprido (Fluka), tiametoxam (Fluka), cloreto de potássio (KCl) (Sigma Aldrich), violeta genciana (Synth), hidróxido de sódio (NaOH) (marca), quitosana de baixo peso molecular (Sigma-Aldrich), ácido clorídrico (Synth), papel de filtro qualitativo grau 1 (tamanho do poro: 11  $\mu\text{m}$ ), grau 3 (tamanho do poro 20-25  $\mu\text{m}$ ) e grau 4 (tamanho do poro 390  $\mu\text{m}$ ) (Whatman), papel de filtro quantitativo de filtração lenta (FUSION), membrana de politetrafluoretileno (PTFE) (Allcrom)

Todos os reagentes foram utilizados sem tratamentos adicionais.

As soluções aquosas para o desenvolvimento dos substratos e testes de amostras padrão foram preparadas usando água deionizada de um sistema Millipore Sinergy-UV com resistividade de 18,2  $\text{M}\Omega \text{ cm}$ . As soluções aquosas que utilizaram água do sistema de fornecimento urbano que foram adquiridas pela autora diretamente do sistema domiciliar e armazenadas para preparação das soluções.

#### 3.2 EQUIPAMENTOS

As espectroscopias eletrônicas no UV-VIS foram obtidas no espectrômetro Ocean Optics 2000+XR1+ES com fontes de excitação entre 190 e 2200 nm.

As espectroscopias intensificadas por superfície foram realizadas utilizando um espectrômetro Raman dispersivo da marca Bruker, modelo SENTERRA com radiação excitante da linha laser em  $\lambda_0 = 633\text{nm}$  de um laser HeNe, utilizando objetiva com aumento de  $50\times$  ( $\text{NA}=0,50$ ) e potência variando entre 0,2 mW e 2 mW para os substratos e potência de 10 mW para as suspensões coloidais e 60 s de acumulação, localizado no Departamento de Química da UFJF, e um espectrômetro da marca Horiba, modelo LabRam, com radiação

excitante com linha laser em  $\lambda_0 = 633\text{nm}$  de um laser HeNe utilizando objetiva com aumento de  $50\times$  ( $\text{NA}=0,50$ ), potência entre  $0,08\text{mW}$  e  $0,6\text{ mW}$ , tempo de acumulação de  $60\text{ s}$  para os espectros pontuais e  $3\text{ s}$  para os pontos nos mapeamentos Raman localizado no Departamento de Física da UFMG em Belo Horizonte, MG.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio de varredura de feixe duplo, eletrônico e iônico, FEI Quanta 3D FEG, que faz parte do centro de microscopia da UFMG em Belo Horizonte, MG.

### 3.3 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

As nanopartículas de prata (AgNP) esféricas foram sintetizadas seguindo três procedimentos reportados na literatura a fim de obter a suspensão coloidal com menor interferência no espectro dos agentes redutores utilizados.

#### 3.3.1 Síntese de nanopartículas de prata com o redutor citrato de sódio

A síntese seguiu o procedimento reportado por Lee e Meisel (LEE; MEISEL, 1982). Em  $18\text{ mg}$  de  $\text{AgNO}_3$  adicionaram-se  $100\text{ mL}$  de água deionizada. Essa solução foi levada à ebulição, sob refluxo. A seguir adicionaram-se  $2,0\text{ mL}$  de solução de citrato de sódio ( $1\text{ \%m/V}$ ) e o aquecimento foi mantido por  $1\text{ h}$ . A suspensão resultante apresentou coloração amarelo-esverdeada. Após o resfriamento a temperatura ambiente, foi armazenada a  $4\text{ }^\circ\text{C}$  para utilização posterior.

Para a preparação dos substratos SERS, a suspensão coloidal passou por duas etapas de centrifugação a  $6500\text{ rpm}$  por  $30\text{ min}$ , utilizando água deionizada para a redispersão do precipitado.

#### 3.3.2 Síntese de nanopartículas de prata com o redutor hidroxilamina

A síntese seguiu o procedimento reportado por Leopold e Lendl (LEOPOLD; LENDL, 2003).  $10\text{ mL}$  de uma solução de  $\text{AgNO}_3$  ( $1,0\times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ ) foram adicionados a  $90\text{ mL}$  de solução de hidroxilamina ( $1,67\times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ ) contendo  $3,33\times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaOH}$ , sob agitação constante. A síntese apresentou coloração amarelo-esverdeada. Após o resfriamento a temperatura ambiente, foi armazenada a  $4\text{ }^\circ\text{C}$  para utilização posterior.

A fim de retirar o excesso de reagentes e concentrar as nanopartículas, foram feitas duas etapas de centrifugação a 6000 rpm por 30 min.

### 3.3.3 Síntese de nanopartículas de prata com o redutor borohidreto de sódio

A síntese seguiu o procedimento reportado Emonds-Alt *et al.* (EMONDS-ALT *et al.*, 2019), adaptado da síntese reportada por Creighton em 1979 (CREIGHTON; BLATCHFORD; ALBRECHT, 1979). Inicialmente adicionou-se o redutor NaBH<sub>4</sub> ( $2,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) em um balão com banho de gelo sob agitação vigorosa e adicionou-se AgNO<sub>3</sub> ( $2,5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) gota a gota e manteve-se a agitação por 30 min. A suspensão resultante apresentou coloração marrom. Após o resfriamento a temperatura ambiente, foi armazenada a 4 °C para utilização posterior.

Para utilizar a síntese nos suportes de papel e de PTFE, foi feita uma etapa de centrifugação a 6100 rpm por 30 min.

## 3.4 PREPARO DOS SUBSTRATOS

Os suportes flexíveis de papel de filtro e PTFE foram cortados aproximadamente com uma área de 1cm<sup>2</sup>. Os papeis de filtro passaram por dois tipos de pré-tratamento diferente. Um pré-tratamento com KCl (0,30 mol L<sup>-1</sup>) e o outro com NaOH (1,0 mol L<sup>-1</sup>) e quitosana (1,0 g L<sup>-1</sup>). As soluções foram gotejadas no papel de filtro, que foram secos à temperatura de 50°C. Após o pré-tratamento foram adicionadas 10 µL de AgNP também por gotejamento, por cinco vezes; a cada adição o papel foi seco à temperatura de 50° C.

Para o suporte de PTFE observou-se que durante a evaporação o volume da gota diminui junto com a área de contato, o que induziu uma mudança visual na coloração das nanopartículas devido ao aumento da concentração de AgNP.

Para a análise dos agrotóxicos em água deionizada foi gotejada uma gota do agrotóxico com concentrações variadas ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> a  $1,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>), esperou-se evaporar alguns minutos a temperatura ambiente e foi feita a análise SERS antes que a gota secasse completamente.

### 3.5 ANÁLISE EM ÁGUA POTÁVEL

Foram selecionados dois pontos de coleta na cidade de Juiz de Fora-MG. Um ponto de coleta na “cidade baixa” e um ponto de coleta na “cidade alta”. Essa denominação será explicada durante a discussão dos resultados obtidos. Foram coletadas amostras de água em dias diferentes nos dois pontos de coleta, diretamente de pontos de fornecimento da rede pública municipal. As amostras de água foram centrifugadas por 10 min a 14 000 rpm, retirou-se metade do sobrenadante; a seguir, o sobrenadante foi filtrado utilizando um filtro com membrana PES de 0,22  $\mu\text{m}$ . Para os estudos SERS, foi fortificada a amostra com os agrotóxicos, e seguiram-se as diluições.

O substrato baseado em PTFE como suporte foi escolhido para essas análises. Os substratos foram preparados utilizando a síntese da seção 3.3.3 e com cinco deposições de AgNP; a seguir à preparação do substrato, foram depositadas no dia da análise as amostras de água com agrotóxicos. As concentrações finais de agrotóxicos utilizadas variaram entre  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.6 PROCESSAMENTO DE DADOS

Os mapas de intensidade SERS e a os modelos PCA e SIMCA foram realizados utilizando o programa MATLAB, versão 7.10 (The MathWorks, Natick, MA, EUA) e o PLS toolbox, versão 5.2.2 (Eigenvector Research, Manson, WA, EUA). Os dados passaram por uma etapa de pré-processamento que consistiu na correção de linha base utilizando o processamento WLS (mínimos quadrados ponderados) com polinômio de 2 ordem, seguido do processamento SNV (variação normal padrão).

Para a parte de aplicação dos substratos em água potável, foi construído um modelo exploratório, PCA, e um modelo classificatório, SIMCA. Os dados espectrais passaram por diferentes tipos de pré-tratamento a fim de obter o melhor resultado para o modelo. Os pré-processamentos testados foram WLS e a seguir SNV, WLS e a seguir MSC (correção de espalhamento multiplicativa), SNV, 1ª derivada e, por fim, os dados foram centrados na média. O pré-processamento ideal foi avaliado através das figuras de mérito para o modelo classificatório.

Para o modelo SIMCA, as 51 amostras contendo agrotóxicos foram divididas em um conjunto de treinamento e um conjunto teste pelo algoritmo de Kennard-Stone, que permite

garantir a homogeneidade e representatividade das amostras. (KENNARD; STONE, 1969). Para o conjunto treinamento foram selecionadas 34 amostras e para o conjunto teste 17 amostras, todas contendo agrotóxicos. Após a modelagem, as amostras de água sem agrotóxicos foram adicionadas no conjunto teste.

### 3.7 DETALHES COMPUTACIONAIS DOS CÁLCULOS DE ESTRUTURA MOLECULAR

Os cálculos de estrutura molecular e espectroscopia vibracional foram realizados utilizando o software Gaussian 09 (M. J. FRISCH *et al.*, 2009). As geometrias foram otimizadas utilizando a DFT (Teoria do funcional da densidade) com o funcional PBE (ADAMO; BARONE, 1999). Foi escolhido o conjunto de funções base 6-31+G(2df) (HEHRE; DITCHFIELD; POPLE, 1972) para todos os átomos, exceto para os átomos de prata, para os quais foi utilizado o conjunto LANL2DZ (ECP) para descrever os elétrons de valência e da camada interna. O solvente (água) foi incluído nos cálculos como um continuum dielétrico por meio da abordagem IEFPCM (Integral Equation Formalism Polarized Continuum Model) (MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009). O cálculo de frequência vibracional e atividade Raman foi realizado utilizando o mesmo nível de teoria das otimizações de estrutura eletrônica. Os espectros de atividade Raman foram gerados durante os cálculos e, para calcular a intensidade Raman para uma temperatura e frequência de excitação finitas, os valores do espectro de atividade Raman ( $S_i$ ) foram convertidos através da Equação 14 (COLLIER; MAGDÓ; KLOTS, 1999).

$$I = \frac{(2\pi^2 h / 45)(\nu_0 - \nu_i)^4}{(1 - \exp(-\frac{h\nu_i}{kT}))(\nu_i)} \cdot S_i$$

Equação 14

Onde  $I$  é a intensidade Raman,  $S_i$  é a atividade de espalhamento Raman calculado,  $\nu_0$  a frequência da linha laser,  $\nu_i$  frequência vibracional e  $T$  a temperatura da amostra (assumida como 300 K no presente estudo).

As atribuições dos modos vibracionais foram realizadas com o apoio do programa de Análise de Distribuição de Energia Vibracional, VEDA4xx (JAMRÓZ, 2013).

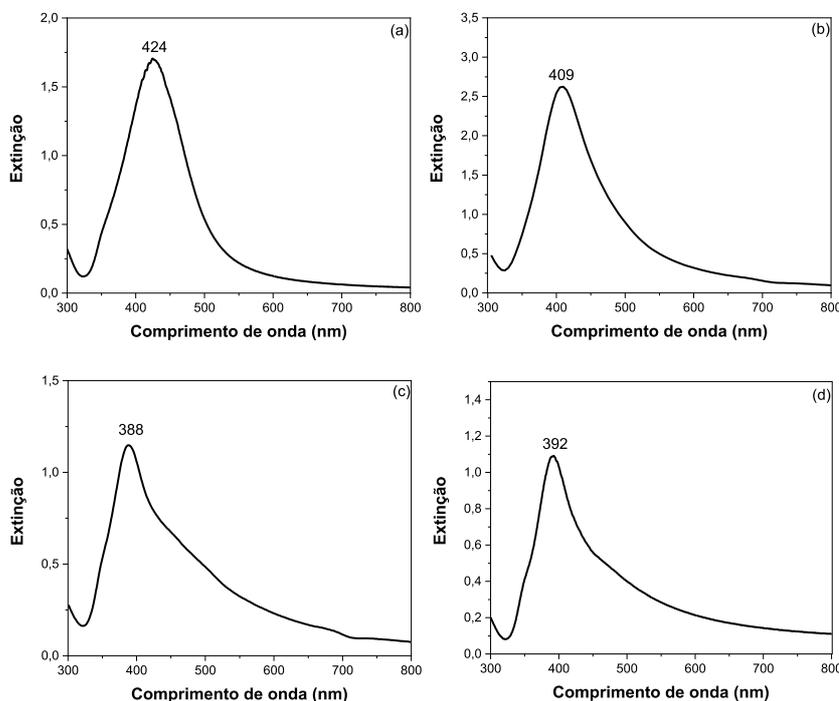
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões serão divididos em cinco subseções: a primeira tratará dos resultados de caracterização das nanopartículas sintetizadas nesse trabalho; a segunda apresentará a caracterização dos substratos construídos e o estudo do desempenho como substratos SERS para corantes com diferentes cargas; a terceira parte apresentará os estudos SERS das moléculas de agrotóxicos apoiados por cálculos teóricos; a quarta parte envolverá os estudos SERS das moléculas de agrotóxicos sobre os substratos flexíveis em água deionizada; a quinta vai discutir os estudos para analisar os agrotóxicos em diferentes em amostras de água potável através da técnica SERS com apoio de métodos quimiométricos.

### 4.1 SÍNTESE DE AgNP

As AgNP foram caracterizadas inicialmente por espectroscopia no UV-VIS. A extinção do plasmon de superfície localizado para a prata ocorre na região do visível, resultando em uma banda característica da LSPR no espectro no UV-VIS dessas nanopartículas. Os espectros das suspensões coloidais obtidas utilizando diferentes redutores estão apresentados na Figura 14.

Figura 14-Espectro de extinção das AgNP utilizados os redutores (a) citrato de sódio (b) cloridato de hidroxilamina (c) borohidreto de sódio (Creighton) (d) borohidreto de sódio



Fonte: Elaborado pela própria autora (2024)

Observamos que tanto o máximo quanto o formato da linha da banda de extinção diferem para cada redutor utilizado. Na Figura 14 (a) as nanopartículas foram sintetizadas utilizando citrato de sódio como agente redutor, e apresenta uma banda em 424 nm bastante larga, mas com a extinção praticamente nula na região de 600 nm e uma banda simétrica em comparação com as demais; essa síntese resulta em AgNP esféricas com tamanho médio de aproximadamente 40 nm (LEE; MEISEL, 1982). As nanopartículas sintetizada utilizando o cloridrato de hidroxilamina, Figura 14b, apresentam uma banda em menor comprimento de onda, 409 nm, e mais alargada para maiores comprimentos de onda do que foi observado para as AgNP sintetizadas com citrato de sódio. Já as nanopartículas sintetizadas pelo método de Creighton, Figura 14c, apresentaram uma banda LSPR em 388 nm, o menor dos quatro procedimentos, o que indicam que o método resulta em nanopartículas com menor tamanho; por outro lado, a banda LSPR é bastante assimétrica e se estende para comprimentos de onda maiores com apreciável intensidade. Observamos a presença de um ombro em aproximadamente 460 nm, que pode estar relacionado com a formação de aglomerados de AgNP. Finalmente, as AgNP sintetizadas com  $\text{NaBH}_4$  com maiores concentrações dos reagentes apresenta uma banda em 392 nm (Figura 14d), indicando que esse método resulta em nanopartículas maiores que as nanopartículas realizadas pelo método

de Creighton, também é possível observar um ombro em aproximadamente 500 nm, indicando a presença de aglomerados de AgNP

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS FLEXÍVEIS E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO SERS PARA ESTUDO DE CORANTES

Nessa seção serão apresentadas as caracterizações dos substratos SERS baseados em AgNP e suportes flexíveis, papel, PTFE e PDMS, utilizados para os estudos com corantes catiônico e aniônico. Os substratos foram caracterizados por reflectância difusa no UV-VIS, espectroscopia Raman e por MEV. Após a caracterização será apresentada a avaliação do desempenho SERS dos substratos para o estudo do corante catiônico violeta genciana (VG) e do corante aniônico IR-820. Além disso os substratos foram avaliados quanto a estabilidade por três meses.

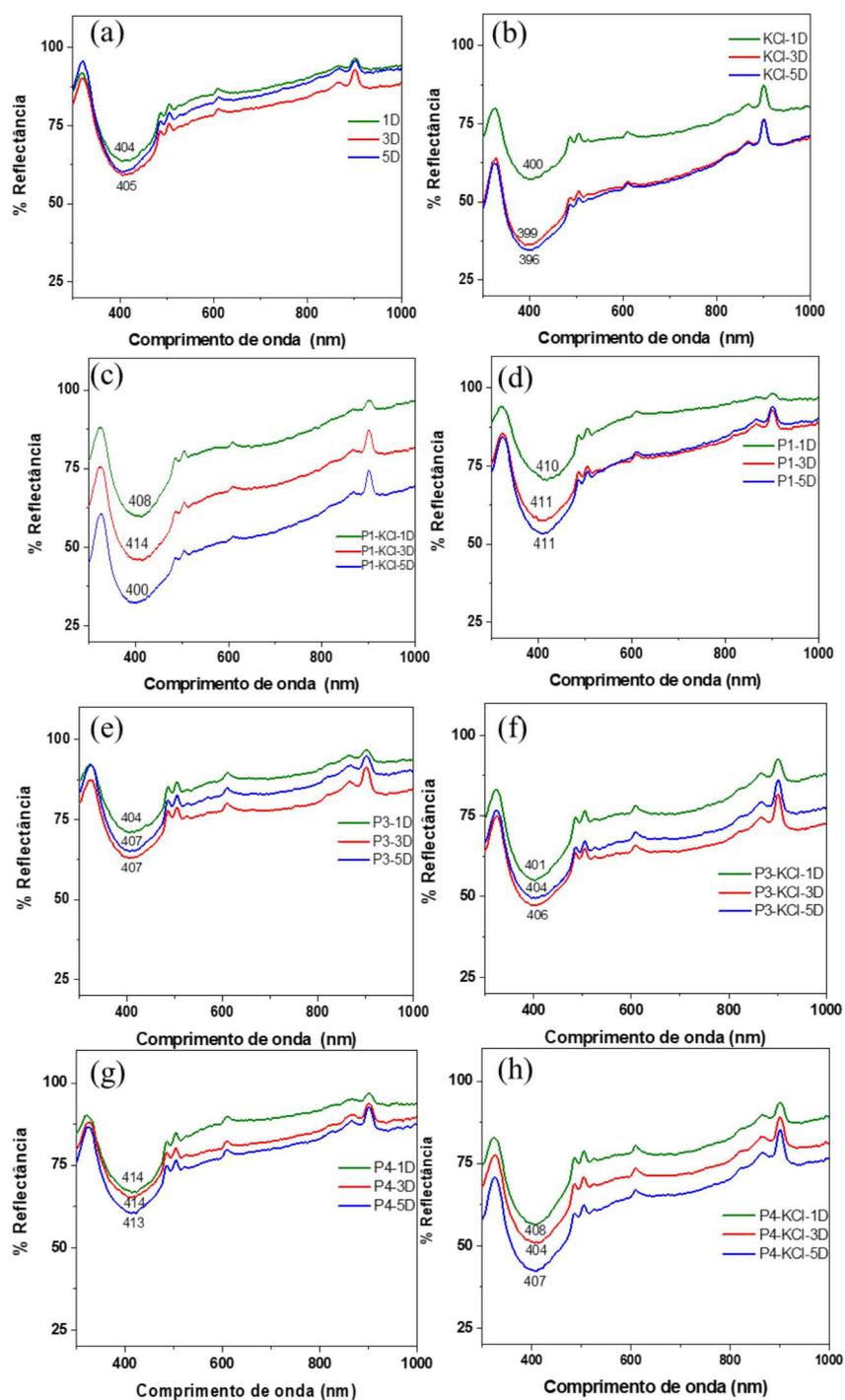
### 4.2.1 Caracterização dos substratos

Os substratos utilizados para o estudo com os corantes foram construídos utilizando as AgNP reduzidas com citrato de sódio. Foram utilizados os suportes de papel de filtro qualitativo (QIFP), quantitativo (QnFP) e os suportes hidrofóbicos de PTFE e PDMS.

Os papéis de filtro passaram por tratamento com KCl antes da adição das AgNP. Após a modificação foi observado em todos os substratos a mudança amarelo esverdeado mais intenso. Inicialmente, os substratos foram caracterizados por espectroscopia por reflectância difusa no UV-VIS (RD-UV-VIS). Na Figura 15 estão presentes os espectros RD-UV-VIS dos substratos com e sem tratamento com KCl, com 1, 3, e 5 deposições de AgNP dos suportes de QIFP e QnFP. Podemos observar que os espectros sem tratamento (Figura 15 a,c,e,g) apresentam uma banda larga de reflectância em 400 nm, característica de banda LSPR de nanoesfeirioides de prata, o que reforça a observação visual de que houve deposição de AgNP nos dois tipos de suportes de papel. Podemos observar nos espectros RD-UV-VIS para os substratos tratados com KCl um deslocamento entre 2-3 nm para menor comprimento de onda, mas não foi possível observar nenhuma tendência clara para essa variação entre os diferentes tipos de papel. Outra característica observada na maioria dos espectros foi a diminuição da porcentagem de reflectância com o aumento do número de

deposições de AgNP, o que indica que houve aumento da quantidade de nanopartículas depositadas à medida que novos procedimentos de deposição foram realizados.

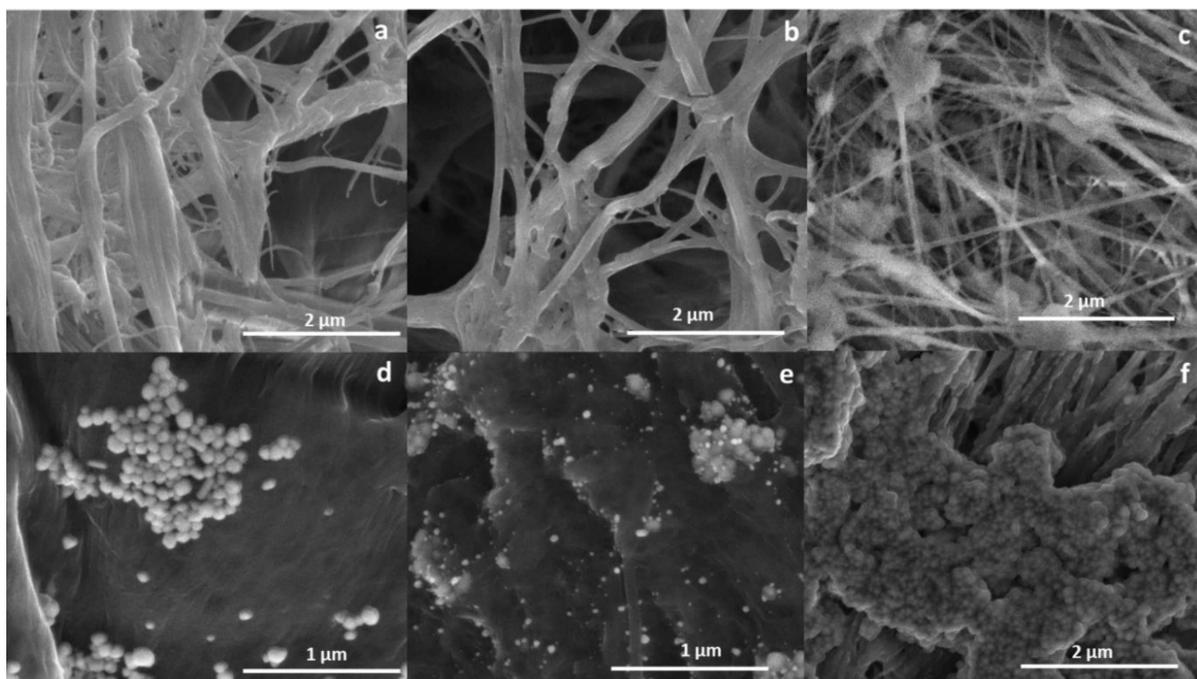
Figura 15- Espectros de reflectância difusa dos substratos de papel de filtro com 1, 3 e 5 deposições de AgNP (a) QnFP; (b) QnFP com KCl; (c) QIFP1; (d) QIFP1 com KCl; (e) QIFP3; (f) QIFP3 com KCl; (g) QIFP4; (h) QIFP4 com KCl.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Para conhecimento da organização das fibras dos suportes, e da distribuição das nanopartículas sobre os suportes, foram realizadas análises por MEV. Na Figura 16 estão presentes as micrografias do QnFP (Figura 16a), papel de filtro qualitativo de grau 3 (Figura 16b), membrana de PTFE (Figura 16c) e nas Figura 16(d-f) estão presentes as micrografias dos suportes com 5 deposições de AgNP nos papeis de filtro correspondentes. De acordo com as micrografias da Figura 16(a) e Figura 16(b) os suporte QnFP e QIFP e apresentam fibras de celulose com espessura variando em torno de 10 a 500 nm enquanto a membrana de PTFE, micrografia apresentada na Figura 16(c), apresenta fibras mais finas e com menor dispersão na espessura, exceto na região de entrelaçamento das fibras, em que há um emaranhamento considerável. As micrografias para Ag5-QnFP (papel de filtro quantitativo com 5 deposições de AgNP) e Ag5-QIFP3 (papel de filtro qualitativo grau 3, com 5 deposições de AgNP) apresentam aglomerados de AgNP e uma distribuição heterogênea sobre as fibras de celulose (Figura 16 (d) e Figura 16 (e)), com regiões com aglomeração de nanopartículas e muitas áreas sem nenhuma AgNP. Para o substrato de PTFE com AgNP (Ag5-PTFE) notamos a formação de grandes aglomerados de AgNP sobres as fibras, provavelmente devido a hidrofobicidade do suporte, que favorece esse processo durante a secagem da suspensão de nanopartículas.

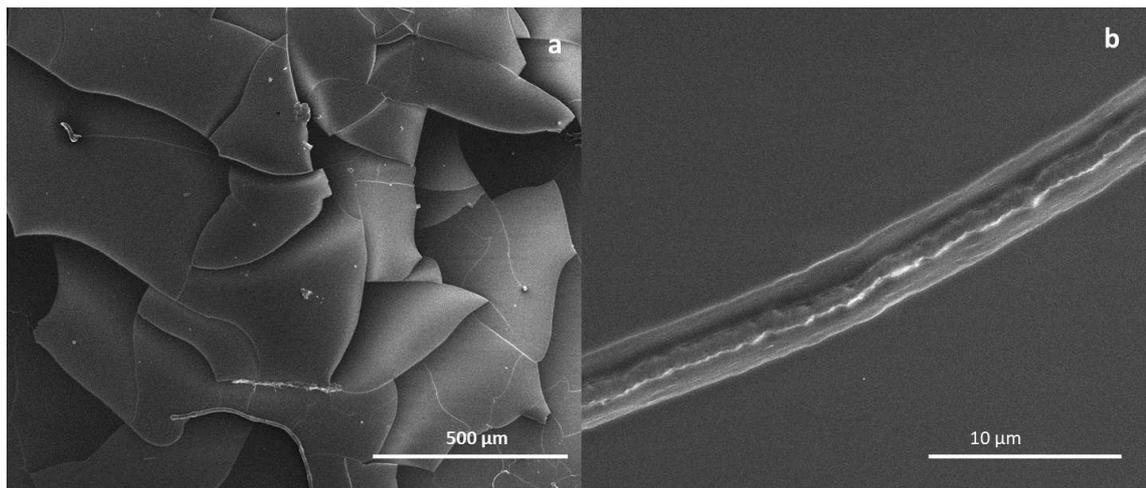
Figura 16- Micrografia eletrônica de varredura (a), QnFP; (b) QIFP3; (c) PTFE; (d) Ag5-QnFP; (e) Ag5-QIFP3; (f) Ag5-PTFE.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Na Figura 17 está apresentada a micrografia MEV para o suporte de PDMS, observamos na Figura 17 (a) a superfície homogênea do suporte sem a presença de fibras devido a técnica de fabricação; na Figura 17 (b) temos a micrografia da camada de PDMS. Não foi possível obter a micrografia do PDMS com as AgNP pois nesse substrato as AgNP não aderiram bem na superfície do PDMS, tal que durante o procedimento para realizar as micrografias as AgNP foram removidas.

Figura 17- Micrografia (a) superfície do PDMS (b) camada do PDMS.

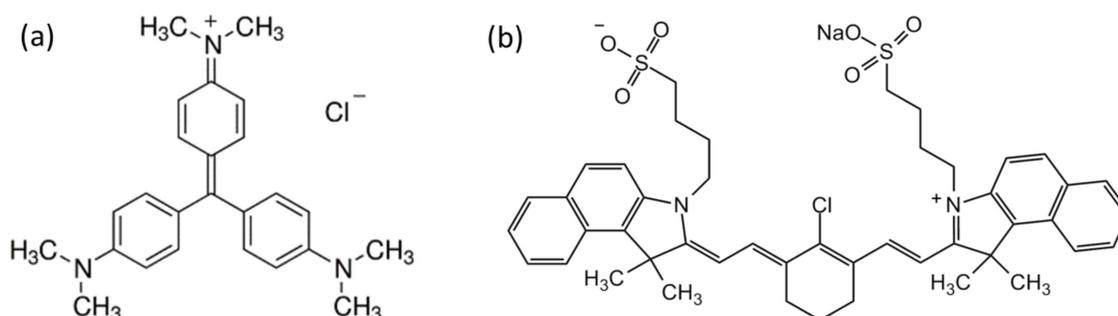


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

#### 4.2.2 Papel de filtro quantitativo

Os corantes VG e IR-820 foram utilizados na primeira etapa do trabalho como moléculas-prova para estudar o desempenho SERS dos diferentes substratos preparados nesse trabalho. Na Figura 18 está representado a estrutura química plana dos dois corantes.

Figura 18- Estrutura química (a) VG (b) IR-820



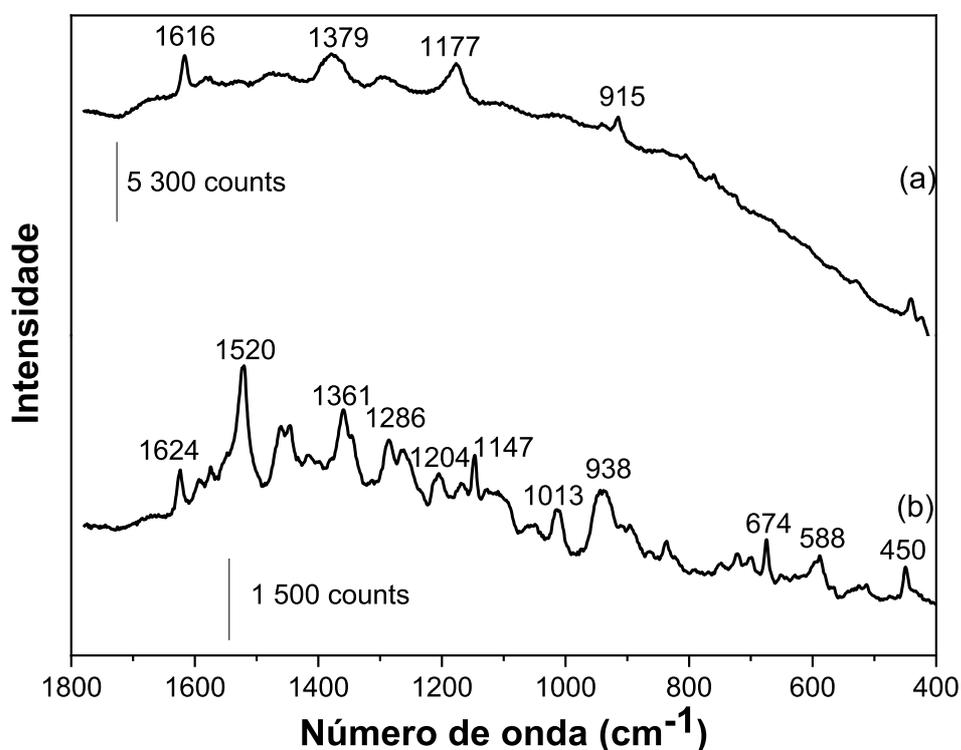
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Na Figura 19(a) está presente o Raman do sólido do corante violeta genciana e na Figura 19(b) o Raman do sólido do corante IR-820. Conhecer os espectros dos sólidos é

fundamental para a posterior aplicação SERS dos substratos com os corantes. Podemos observar as principais bandas dos corantes destacadas. A banda em  $915\text{ cm}^{-1}$  do VG é a bandas que iremos monitorar durante o estudo dos substratos, apesar não apresentar maior intensidade no espectro do sólido, a banda em  $915\text{ cm}^{-1}$  está presente em uma região que não há bandas do agente redutor, portanto não haverá sobreposição de bandas interferindo na análise do corante nos substratos estudados, além disso essa banda está presente em concentrações menores, inclusive tendo sido reportado a detecção do corante em regimes de uma única molécula utilizando a banda marcadora em  $915\text{ cm}^{-1}$  (CAÑAMARES *et al.*, 2008).

Enquanto para o IR-820, a banda escolhida foi a banda em  $1624\text{ cm}^{-1}$  para evitar sobreposição das bandas do próprio corante. Como a região em que a banda se encontra ser região em que podem ser observadas bandas associadas à presença carbono amorfo, foram utilizados durante os experimentos o menor tempo de acumulação possível e a menor potência disponível no equipamento para evitar tais dificuldades.

Figura 19- Espectro Raman dos corantes no estado sólido (a) violeta genciana (b) IR-820

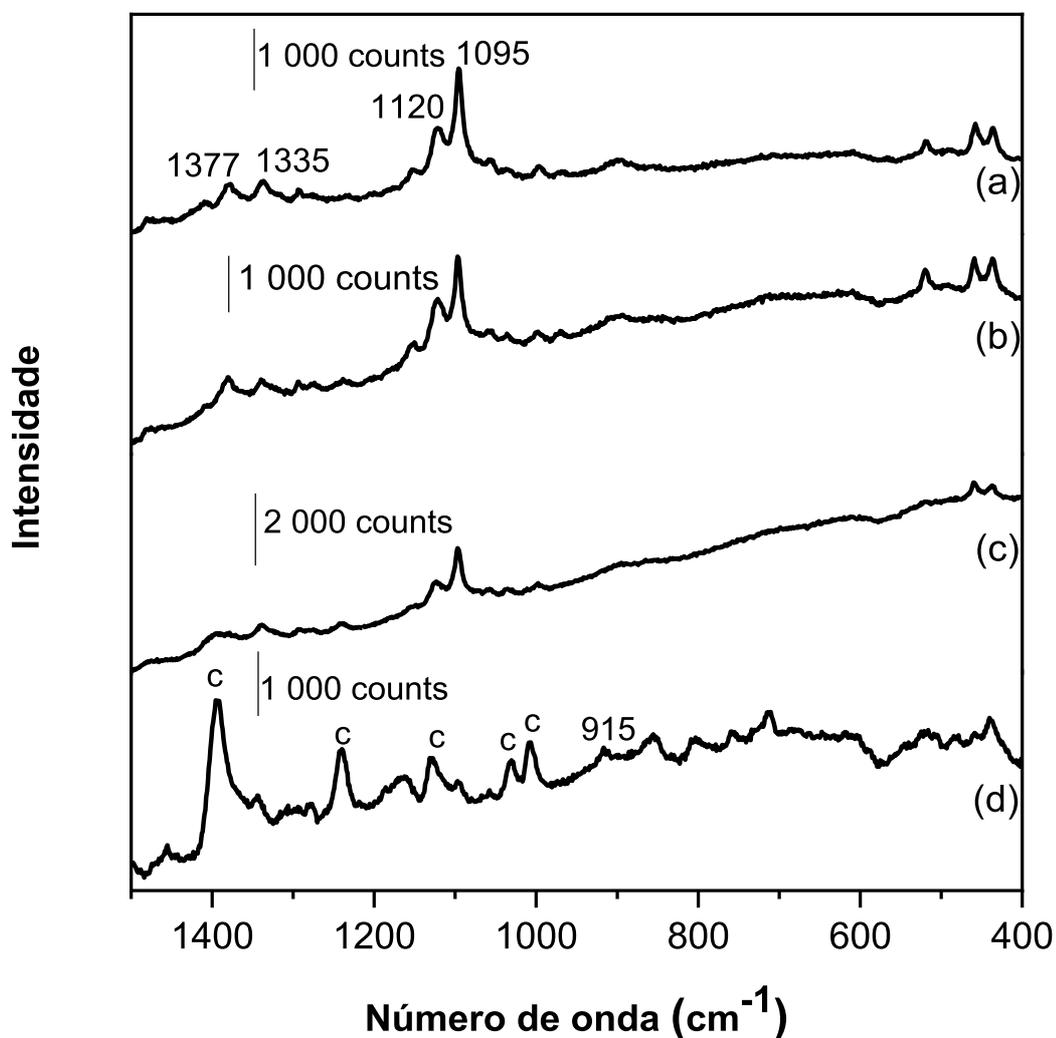


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 20 (a) mostra o espectro Raman do suporte QnFP, apresentando duas bandas Raman intensas em  $1095$  e  $1120\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas ao modo de estiramento

COC da ligação glicosídica das fibras de celulose (FECHNER *et al.*, 2010) . Figura 20 (b-d) mostra os espectros SERS do VG depositado a partir de uma solução  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> no substrato de Ag-QnFP com uma, três e cinco deposições de AgNP, respectivamente. Somente bandas da celulose são observadas na Figura 20 (b) e Figura 20 (c), o que foi devido à pequena quantidade de nanopartículas presentes no substrato, que conseqüentemente gera poucos *hot spots* e não intensifica suficiente o sinal Raman do analito para ser observado nos espectros obtidos. Na Figura 20(d) há mudanças espectrais relevantes e são observadas bandas SERS, mas principalmente bandas associadas ao citrato de sódio, utilizado como agente redutor da prata e como camada protetora das AgNP, marcadas com “c” no espectro. A banda em 1008 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao modo de estiramento CO do citrato, a banda em 1239 cm<sup>-1</sup> é atribuída a deformação angular COO do citrato e a banda em 1393 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao modo de estiramento COO do citrato (ZHANG *et al.*, 2013) Apenas a banda fraca em 915 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a vibração de respiração de um dos anéis aromáticos do VG (LIU *et al.*, 2010). As bandas referentes ao corante e ao citrato apareceram após 5 deposições de AgNP, o que indica que o aumento da quantidade de AgNP aumentou o número de *hot spots* o suficiente para a observação de efeito SERS; contudo, o grande excesso de citrato na superfície das nanopartículas dificulta a interação do corante catiônico com a superfície negativa das nanopartículas.

Figura 20- (a) Espectro Raman do QnFP (b) Espectro SERS do VG no Ag-QnFP com 1 deposição de AgNP (c) Espectro SERS do VG no Ag-QnFP com 3 deposições de AgNP (d) Espectro SERS do VG no Ag-QnFP com 5 deposições de AgNP. As bandas marcadas com 'c' são características do citrato.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

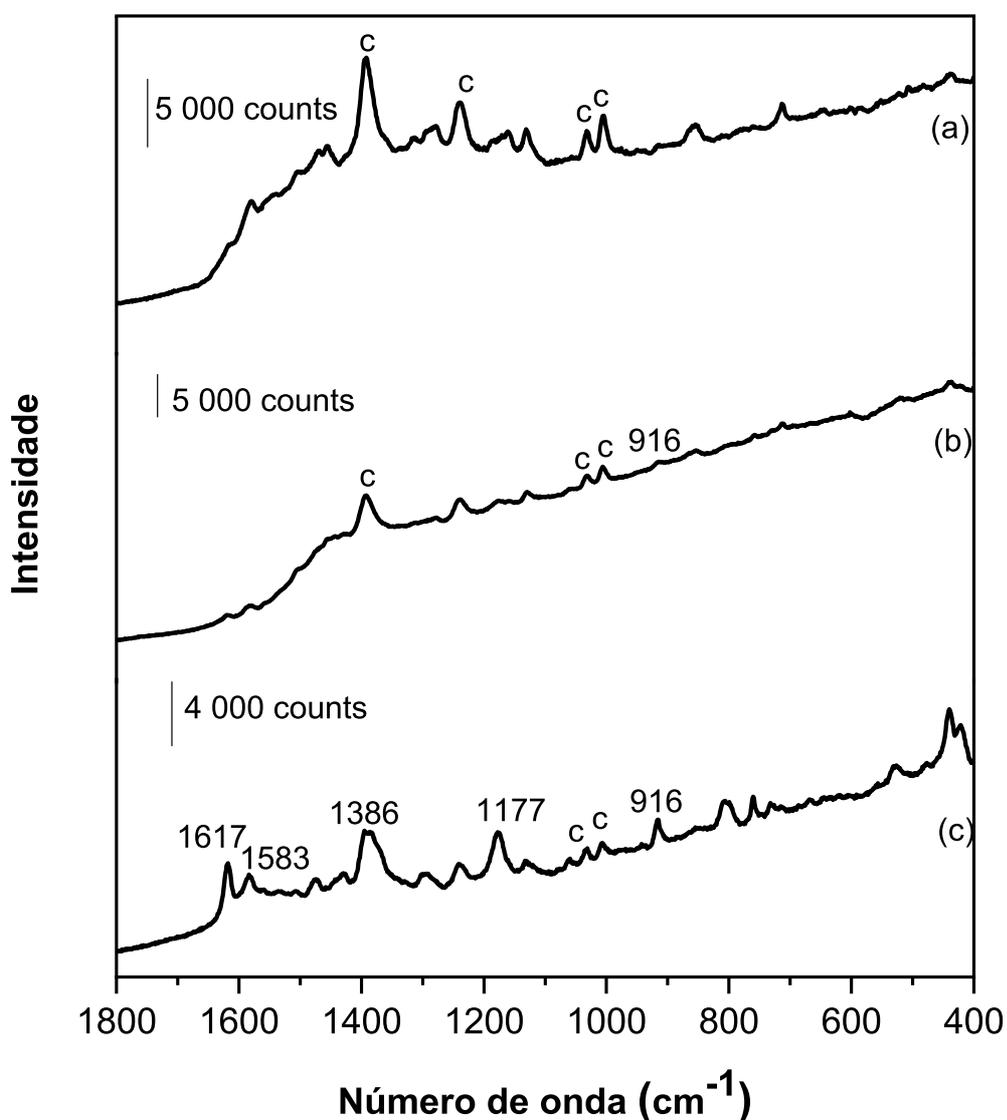
#### 4.2.3 Papel de filtro qualitativo

A Figura 21 apresenta os espectros SERS do corante VG nos substratos Ag-QIFP1 (a), Ag-QIFP3 (b) e Ag-QIFP4 com 5 deposições de AgNP e sem nenhum tipo de pré-tratamento.

O espectro SERS do corante no substrato construído com papel de filtro qualitativo de grau 1, Figura 21(a) mostra apenas bandas atribuídas ao citrato, já que coincidem com o

que foi discutido na seção 4.2.2, e não foi possível detectar visualmente nenhuma banda SERS característica do corante VG. Na Figura 21 (b) com o suporte de papel de filtro qualitativo de grau 3 é possível notar a presença de apenas uma banda característica do corante VG em  $916\text{ cm}^{-1}$  e na Figura 21(c) observamos algumas bandas características do VG e algumas bandas características do citrato. Além da banda em  $916\text{ cm}^{-1}$ , observam-se as bandas em  $1177\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação angular CH no plano do anel, em  $1386\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento N-fenil, e  $1581$  e  $1619\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento da ligação CC dos anéis aromáticos (LIU *et al.*, 2010).

Figura 21- Espectro SERS do VG com 5 deposições de AgNP (a) Ag5-QIFP1 (b) Ag5-QIFP3 (c) Ag5-QIFP4. As bandas marcadas com 'c' são características do citrato.

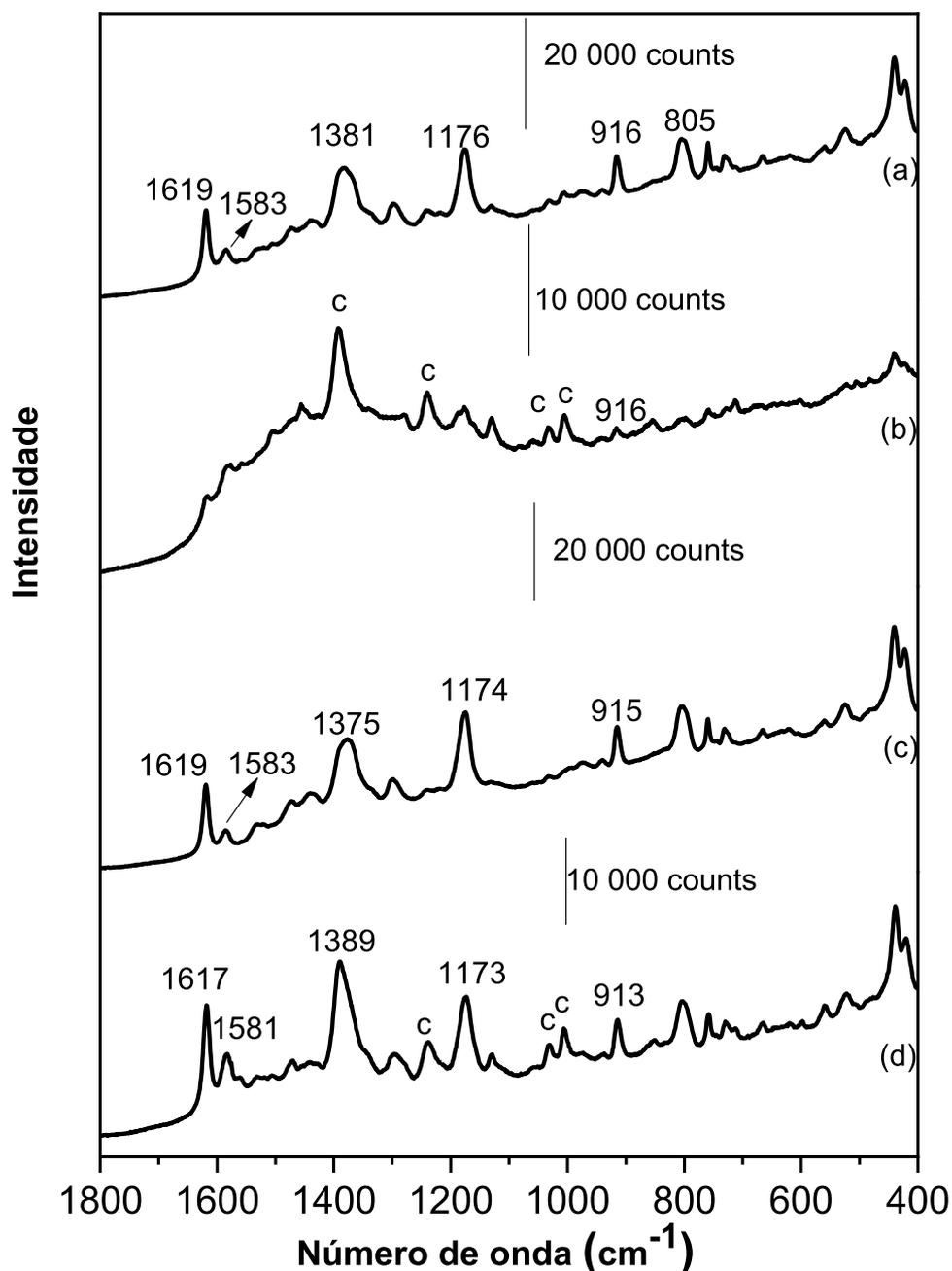


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

#### 4.2.4 Papéis de filtro tratados com KCl

Os papéis de filtro qualitativo e quantitativo passaram por uma etapa de tratamento com KCl antes de cinco deposições de AgNP. Na Figura 22 estão presentes os espectros do corante VG nos substratos Ag5-QIFP e Ag5-QnFP tratados com KCl. Na Figura 22 (a) está presente o espectro SERS do VG no substrato Ag5-QnFP, pode-se notar há presença das bandas características do VG, que já foram discutidas na seção 4.2. 2 e não há presença de bandas características do citrato; o mesmo pode ser observado no espectro SERS do VG da Figura 22(c) para o substrato de Ag5-QIFP3. Para os substratos de Ag5-QIFP1 e Ag5-QIFP4 (Figura 22(b) e (d)) observamos algumas bandas características do corante e bandas características do citrato; as bandas do citrato dominam o espectro SERS para o substrato Ag5-QIFP1, especialmente. Pode-se inferir do aumento da intensidade SERS do corante VG que o pré-tratamento do papel de filtro com KCl permite que a molécula de corante se aproxime da superfície da nanopartícula pela remoção de parte da camada protetora de citrato pelo ânion cloreto resultando em maior intensidade das bandas do corante e diminuindo a presença das bandas de citrato de sódio nos espectros SERS. Além disso, o tratamento com cloreto de sódio pode resultar em agregação parcial das nanopartículas, o que levaria a uma maior intensidade do campo eletromagnético local no substrato em comparação com o substrato sem agregação, que apresenta uma predominância de nanopartículas individuais (LEOPOLD *et al.*, 2018) (MORAM *et al.*, 2018).

Figura 22- Espectro SERS VG em papel de filtro tratado com KCl com 5 deposições de AgNP (a) Ag5-QnFP (b) Ag5-QIFP1 (c) Ag5-QIFP3 (c) Ag5-QIFP4. As bandas marcadas com 'c' são características do citrato.

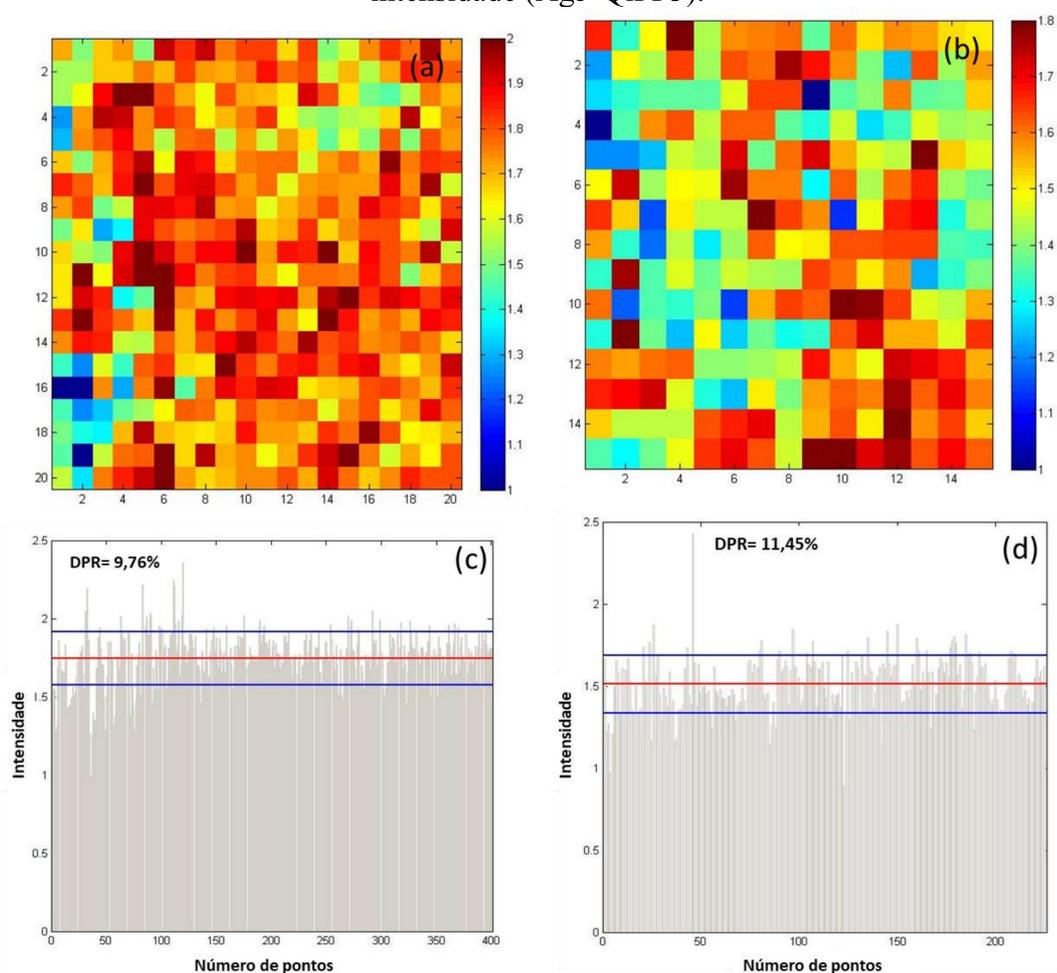


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Os substratos que Ag5-QnFP e Ag5-QIFP3 apresentaram o melhor desempenho SERS para o VG e, por isso, foram avaliados quanto à distribuição espacial de intensidade SERS através de um mapeamento utilizando a banda em  $915\text{ cm}^{-1}$  do VG com 400 pontos (Ag5-QnFP) e 300 pontos (Ag5-QIFP3), que estão apresentados na Figura 23(a) e na Figura 23 (b), respectivamente. Os conjuntos de espectros passaram por duas etapas de pré-

processamento, com correção de linha base e SNV, que estão descritas em detalhes no item 3.6. Os mapas SERS para os dois substratos na Figura 23 mostram eventos com intensidade semelhantes, já que podem ser observadas pequena variação nas cores que indicam a intensidade SERS. O substrato Ag5-QnFP apresentou um valor de desvio padrão relativo (DPR) de 9,76 % (Figura 23c), enquanto o substrato Ag5-QIFP3 apresentou DPR de 11,45%. A porcentagem de DPR relatada na literatura para bons substratos SERS varia entre 15-20 % (PANNEERSELVAM *et al.*, 2017) e, portanto, esse resultado mostra que ambos os substratos possuem boa homogeneidade espacial no que se refere ao desempenho SERS, embora o Ag5-QnFP tenha apresentado melhor uniformidade.

Figura 23- Mapa de intensidade da banda em  $915\text{ cm}^{-1}$  do corante VG (a) substrato Ag5-QnFP (b) Ag5-QIFP3 (c) variação de intensidade (Ag5-QnFP) (d) variação de intensidade (Ag5-QIFP3).

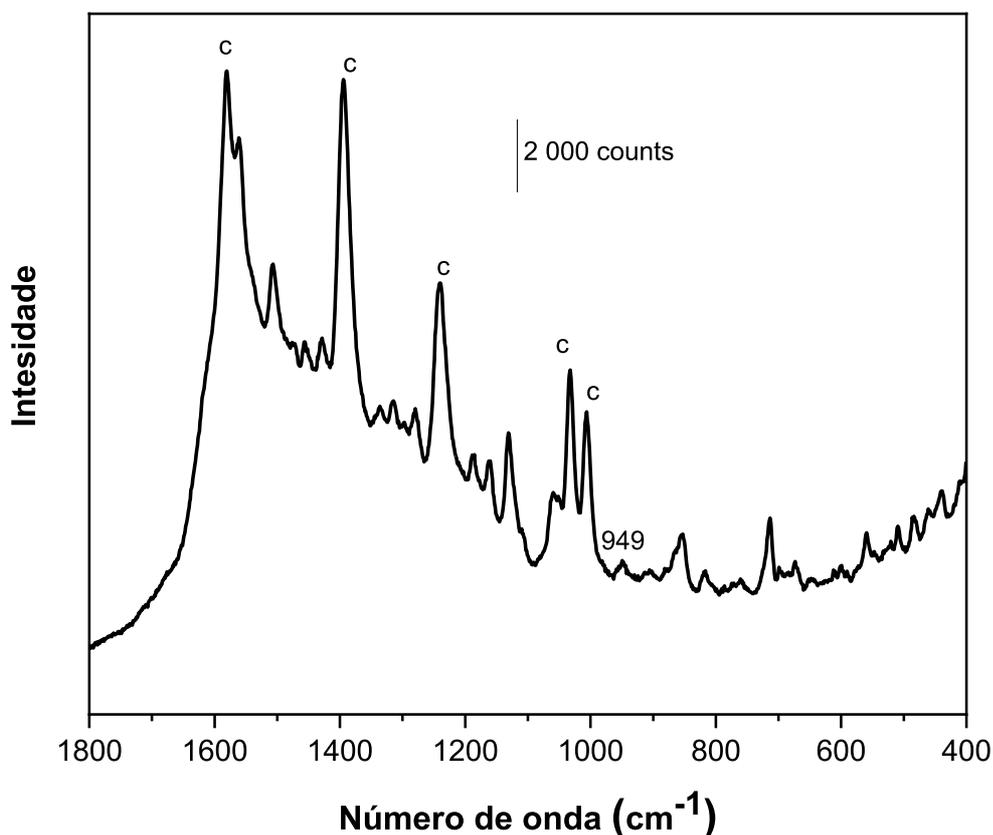


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Na Figura 24 está apresentado o espectro do corante aniônico IR-820 no suporte de QIFP3, tratado com KCl e com 5 deposições de AgNP. As bandas marcadas 'c' são referentes ao citrato. Podemos observar uma banda destacada em  $949\text{ cm}^{-1}$  que é

característica do corante e pode ser atribuída à deformação angular CH, mas somente esta banda pode ser associada ao IR-820. Nota-se que o tratamento com KCl foi satisfatório para o corante catiônico, porém não foi eficaz para o corante aniônico.

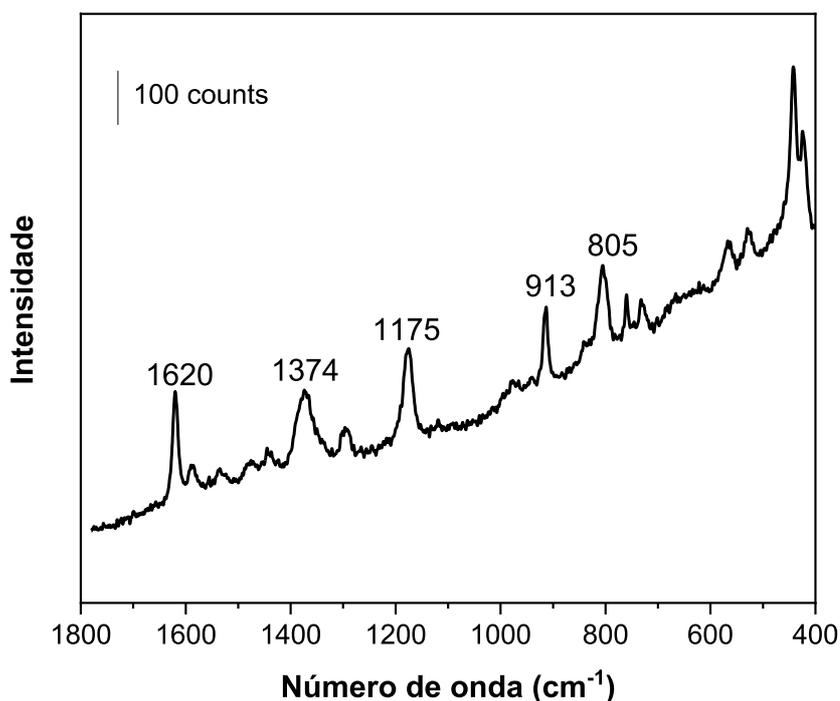
Figura 24- Espectro SERS do corante IR-820 no suporte de QIFP3 tratado com KCl e com 5 deposições de AgNP



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Foram obtidos espectros em diferentes concentrações utilizando o substrato Ag5-QIF3 com o corante VG para verificar o limite de detecção visual. Nesse tese estamos utilizando o limite de detecção visual, ou seja até com qual concentração é possível detectar bandas características do analito. Na Figura 25 está presente o espectro do corante na concentração de  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>; abaixo dessa concentração não foi possível detectar bandas do corante, apenas bandas de citrato, sendo assim essa concentração foi considerada o limite de detecção visual para o VG utilizando o substrato Ag5-QIF3.

Figura 25- Espectro SERS do VG  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> no substrato Ag5-QIFP3 pré-tratado com KCl.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Outro estudo realizado para o substrato Ag5-QIFP3 foi o cálculo do fator de intensificação. Como as nanopartículas estão imobilizadas no substrato, optou-se por realizar um cálculo de fator de intensificação baseado na área que as nanopartículas ocupam no substrato e o corante. Foi utilizado a Equação 15 para realizar o cálculo.

$$EF = \frac{I_{SERS}/N_{SERS}}{I_{Raman}/N_{Raman}}$$

Equação 15

$I_{SERS}$  E  $I_{Raman}$  foram medidos pela área da banda com o máximo em 915  $\text{cm}^{-1}$  no espectro SERS do corante VG e no espectro Raman do sólido, respectivamente. O  $N_{Raman}$  (número de moléculas espalhadoras no espectro Raman) foi calculado considerando a densidade do corante, metade do volume confocal com abertura de  $25 \times 1000 \mu\text{m}^2$  para o espectrômetro Raman utilizado (Bruker, modelo SENTERRA) que foi medido com o valor de  $26,1 \mu\text{m}^3$  (MARQUES; ANDRADE, 2024) e o número de Avogadro e a massa molecular do corante.

Para o cálculo de  $N_{SERS}$ , assumiu-se que o substrato SERS teria 5 monocamadas de nanopartículas esféricas com o mesmo tamanho (80 nm) que foram medidas pela micrografia

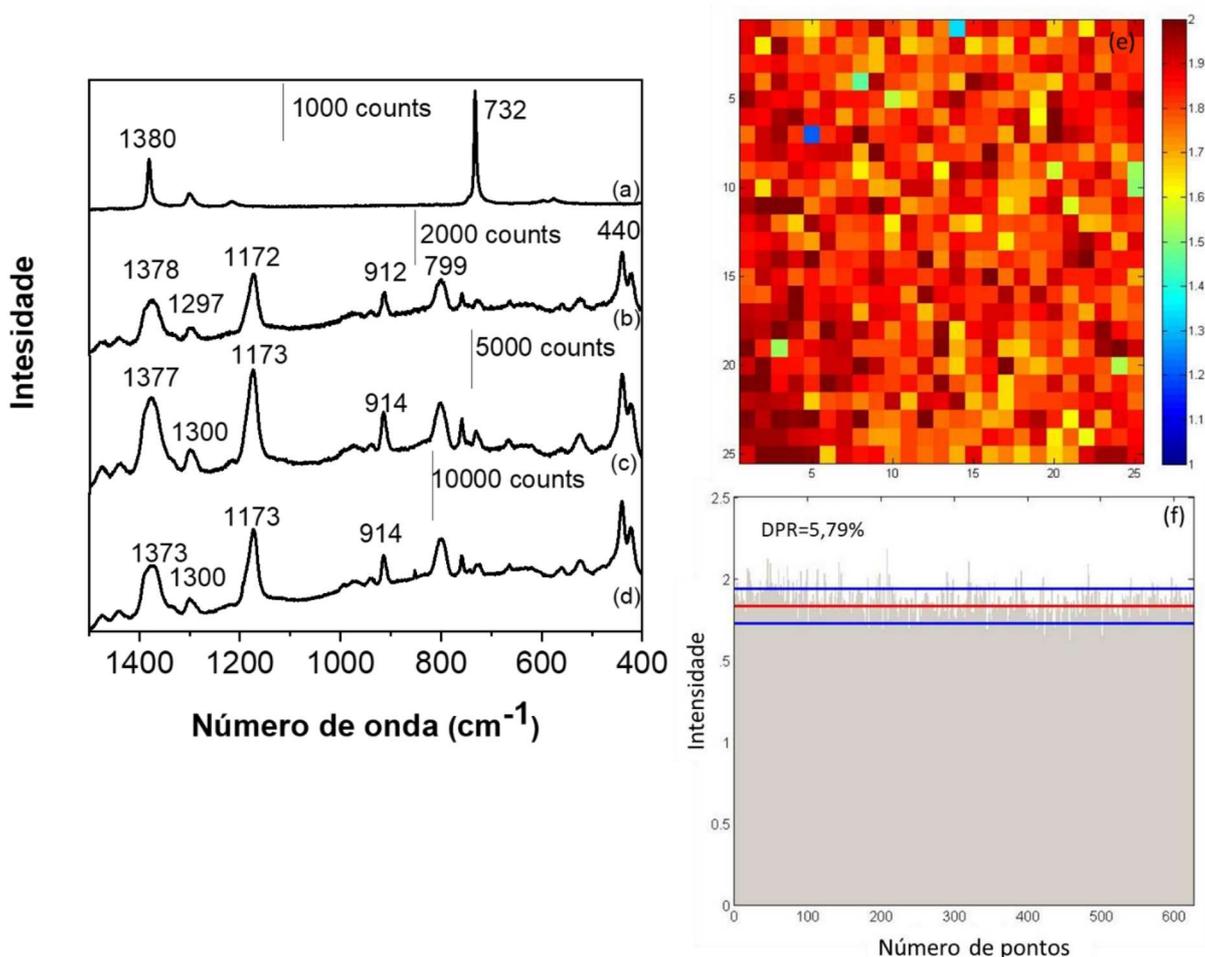
eletrônica de varredura, perfeitamente compactadas, o que resulta em 74,05% do volume ocupado pelas nanoesferas. O volume total para o experimento SERS foi estimado como a área confocal vezes a altura de 5 monocamadas de AgNP resultando em 328 AgNP nesse volume. O número de moléculas de corante foi calculado considerando uma monocamada de moléculas cobrindo cada AgNP. Para obter o número de moléculas por AgNP, a área esférica foi dividida pela área de uma molécula de corante (estimada a partir da estrutura otimizada do corante em um cálculo eletrônico de estrutura); esse número foi multiplicado pelo número de nanopartículas. A partir das estimativas de  $N_{\text{Raman}}$  e  $N_{\text{SERS}}$  e das intensidades experimentais de Raman e SERS ( $I_{\text{Raman}}$  e  $I_{\text{SERS}}$ , respectivamente), utilizando a Equação 15. O valor de EF obtido foi de  $8,2 \times 10^3$  vezes para o VG sobre Ag5-QIFP3.

#### 4.2.5 Suportes hidrofóbicos

Os suportes hidrofóbicos e poliméricos de PTFE e PDMS foram utilizados para a construção de substratos. Na Figura 26 (a) está presente o espectro Raman da membrana de PTFE e as Figura 26(b)-(d) mostra os espectros SERS com uma, três e cinco deposições de AgNP, respectivamente. As bandas SERS características do VG são observadas nos três substratos, sem a presença das bandas do citrato. A banda em  $1300 \text{ cm}^{-1}$  que está presente nos espectros SERS pode ser associada ao suporte PTFE. É notado que a intensidade SERS aumenta com o aumento do número de deposições de AgNP.

Para avaliar a homogeneidade do substrato foi feito um mapa de intensidade SERS com a banda em  $915 \text{ cm}^{-1}$ , foram feitos 625 pontos, no substrato com 5 deposições de AgNP, apresentado na Figura 26(e). No mapeamento, podemos notar que há pouca variação da coloração associada à intensidade SERS, além disso foi calculado o DPR nas intensidades SERS da banda em  $915 \text{ cm}^{-1}$ , gerando um valor de 5,79 % (Figura 26e), sendo um valor baixo de DPR, de acordo com a literatura, o que indica que o substrato apresenta boa homogeneidade relativa à distribuição de desempenho SERS.

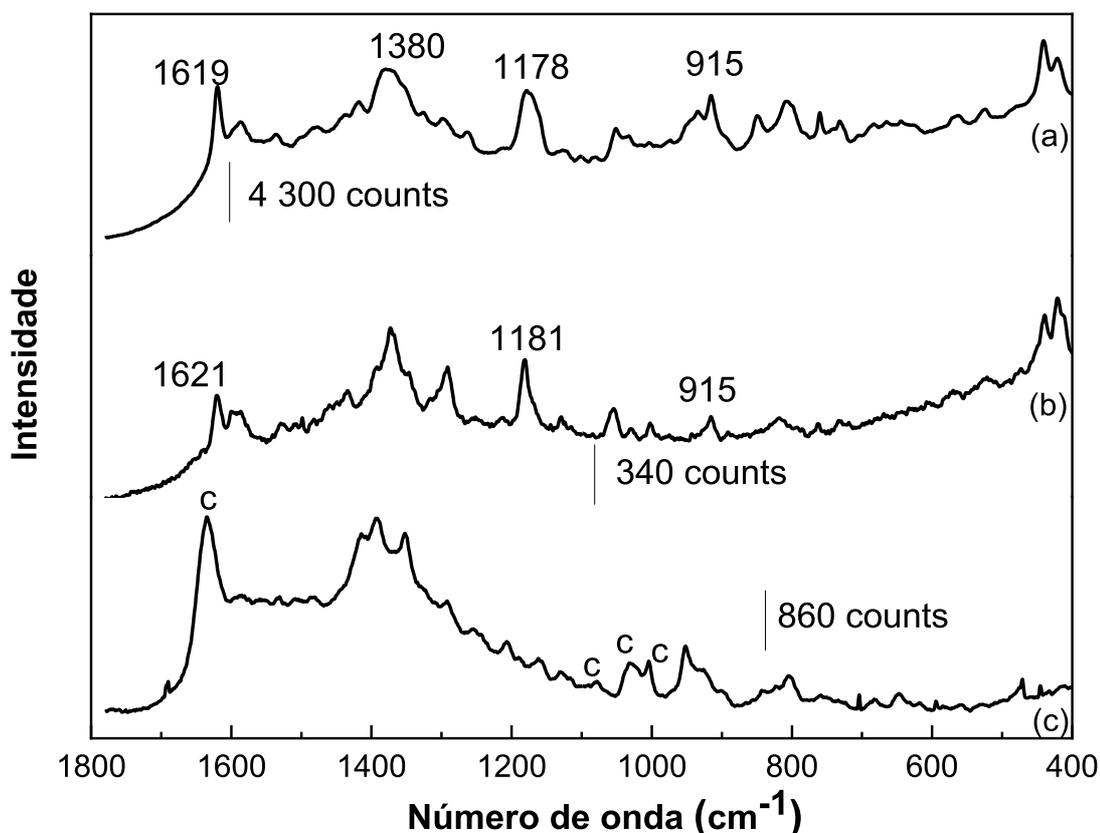
Figura 26- (a) espectro Raman PTFE, (b) espectro SERS do VG no suporte de PTFE com 1 deposição de AgNP, (c) espectro SERS do VG no PTFE com 3 deposições de AgNP, (d) espectro SERS do VG no PTFE com 5 deposições de AgNP, (e) mapa de intensidade da banda em  $915\text{ cm}^{-1}$  no Ag5-PTFE, (f) variação da intensidade da banda em  $915\text{ cm}^{-1}$



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

O substrato com cinco deposições de AgNP foi utilizado para verificar o limite de detecção visual do VG. A Figura 27 mostra o limite de detecção do VG, podendo-se notar que foi possível detectar as bandas características do corante até a concentração de  $1,0 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ . Para concentrações menores, como mostra a Figura 27c nota-se apenas a presença de bandas referentes ao citrato de sódio. Também foi realizado o mesmo cálculo de fator de intensificação feito para o substrato Ag5-QIFP3, considerando a mesma aproximação para o número de nanopartículas e para a adsorção do corante VG, e o valor obtido para o fator de intensificação foi de  $1,31 \times 10^5$  vezes para o substrato Ag5-PTFE.

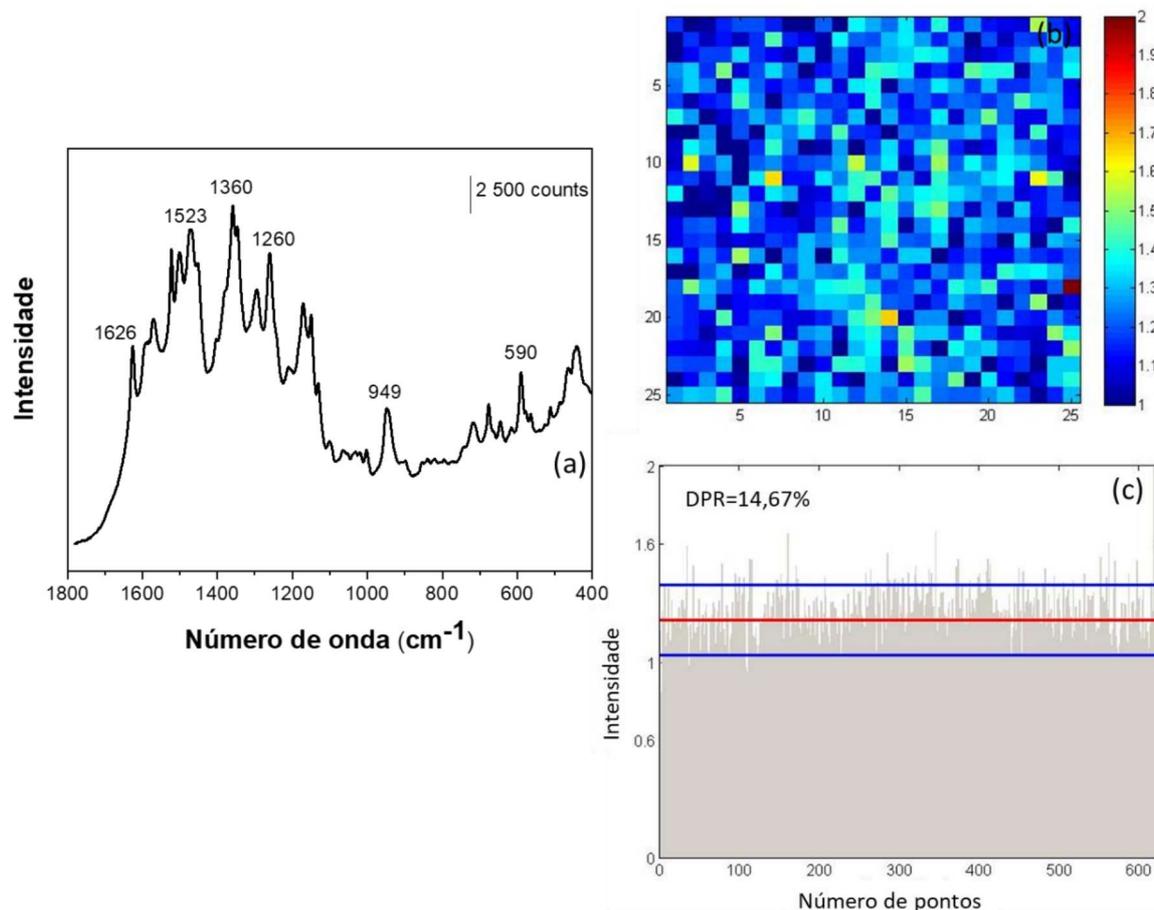
Figura 27-Espectro SERS do VG com diferentes concentrações no substrato Ag5-PTFE (a)  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (b)  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  (c)  $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

A Figura 28(a) apresenta o espectro SERS de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de IR-820 no substrato Ag5-PTFE. As bandas destacadas em  $1626 \text{ cm}^{-1}$  e  $1523 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento CC do corante. A banda em  $949 \text{ cm}^{-1}$ , também observada no espectro SERS, pode ser atribuída à deformação angular CCC. Para verificar a homogeneidade do desempenho SERS do substrato com o corante aniônico, foi feito um mapeamento com 625 pontos utilizando a banda em  $1626 \text{ cm}^{-1}$ , apresentado na Figura 28b. Pode ser observado pela escala de cores que a maioria dos espectros não apresentam alta intensidade dessa banda, porém a escala de cores mostra que muitos pontos apresentam coloração semelhante; assim, foi realizado o cálculo do DPR e o valor obtido foi de 14,67 %. Esse valor é maior do que o obtido com o mesmo substrato para a molécula de corante catiônico, o que pode ser explicado considerando a carga negativa na superfície das nanopartículas, que faz com que a interação mais forte seja pelo corante de carga positiva.

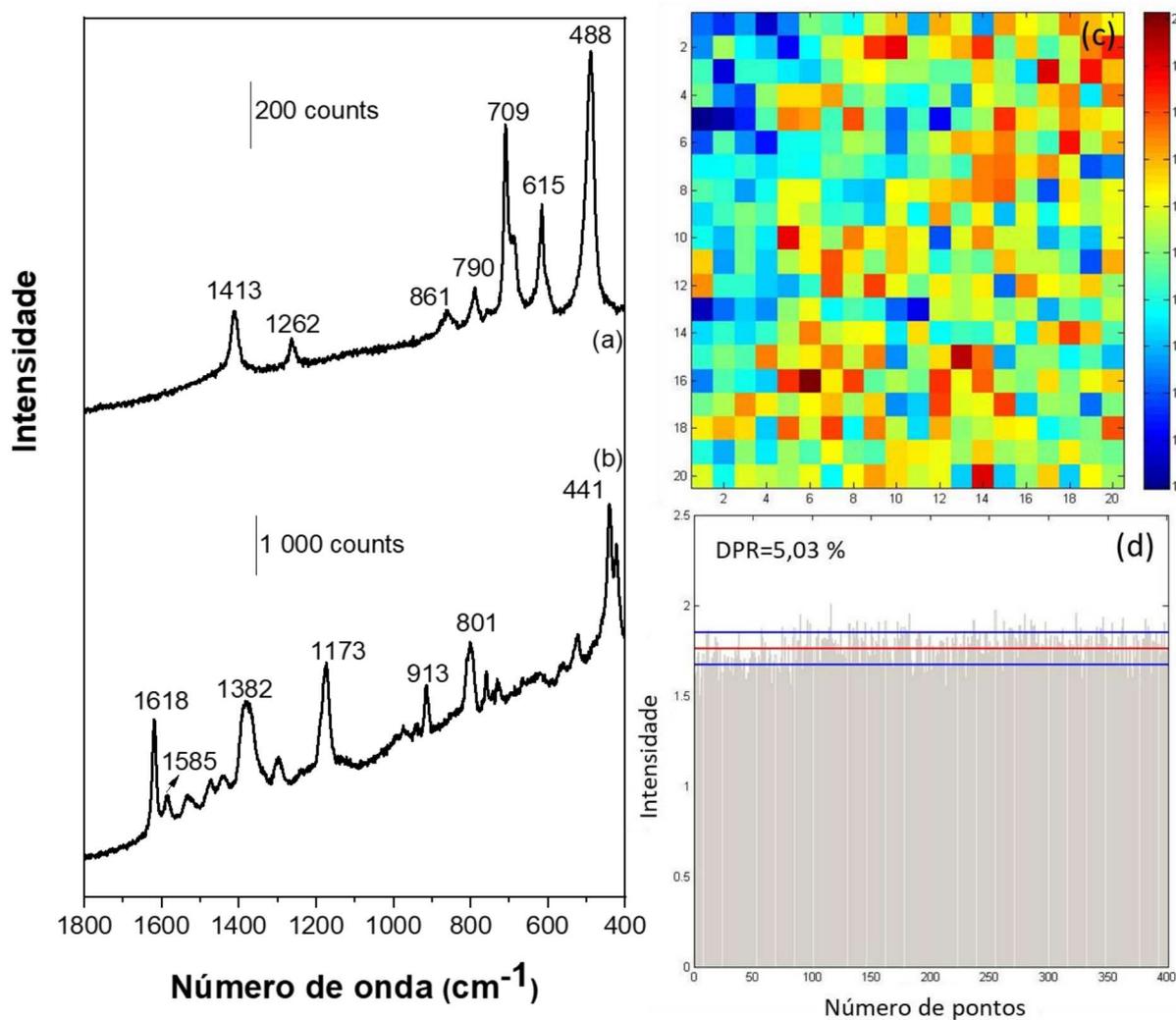
Figura 28- (a) Espectro SERS do IR-820 no substrato Ag5-PTFE (b) Mapa de intensidade da banda em  $1626\text{ cm}^{-1}$  do IR-820 (c) variação da intensidade da banda em  $1626\text{ cm}^{-1}$



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Outro suporte hidrofóbico estudado foi o filme de PDMS. Na Figura 29(a) está presente o espectro Raman do polímero PDMS sobre o papel de filtro, no qual podemos observar as bandas características do PDMS, como descritas na literatura. A Figura 29 (b) apresenta o espectro do corante catiônico VG no substrato preparado à base de PDMS sobre papel, onde podem ser notadas as bandas características do corante, destacadas no espectro; além disso, não foram observadas bandas características do citrato nem do PDMS. A Figura 29(c) apresenta um mapeamento SERS de 400 pontos do corante sobre o substrato de PDMS; no mapeamento podemos observar que há bastante pontos com coloração semelhantes, o que se reflete no cálculo das variações de intensidade da banda em  $915\text{ cm}^{-1}$ , como mostra a Figura 29 (d). Além disso, o valor de DPR obtido para o SERS do VG nesse substrato para a banda escolhida, foi de 5,03 %, novamente resultando em um substrato com o desempenho SERS bastante homogêneo em relação ao que tem sido discutido na literatura.

Figura 29- (a) Espectro Raman do PDMS sobre papel de filtro (b) Espectro SERS do VG no PDMS com 5 deposições de AgNP, (c) Mapa de intensidade SERS da banda em 915  $\text{cm}^{-1}$  do VG sobre o PDMS com cinco deposições de AgNP (d) variação da intensidade da banda em 915  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Para resumir os substratos preparados nesse trabalho, a Tabela 1 apresenta uma breve comparação com os respectivos valores de DRP obtidos. Nota-se que os menores valores de DRP obtidos são para os substratos hidrofóbicos.

Tabela 1- Valores de DPR para os mapeamentos SERS dos corantes VG ou IR-820, como indicado na tabela, para os substratos flexíveis

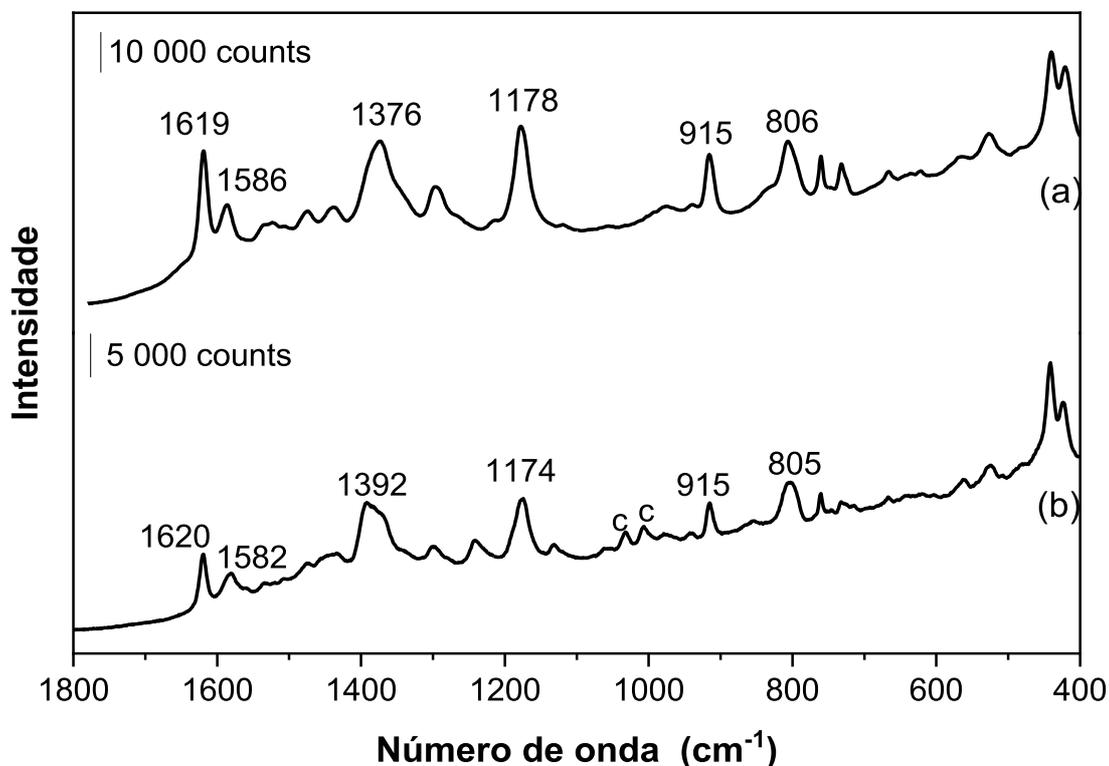
<b>Substrato</b>	<b>Corante</b>	<b>DPR (%)</b>
<b>Ag5-QnFP</b>	VG	9,76
<b>Ag5-QIFP3</b>	VG	11,45
<b>Ag5-PTFE</b>	VG	5,79
	IR-820	14,67
<b>Ag5-PDMS</b>	VG	5,03

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

#### 4.2.6 Mistura dos corantes IR-820 e Violeta Genciana

Foi realizado uma mistura equimolar dos corantes VG e IR-820 ambos na concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, que foi aplicada nos substratos Ag5-QIFP3 tratado com KCl e Ag5-PTFE. Na Figura 30 (a) está apresentado o espectro SERS da mistura no substrato de Ag5-PTFE e na Figura 30(b) no substrato Ag5-QIFP3 tratado com KCl. Conforme pode ser observado na Figura 30, ambos os espectros apresentam uma alta relação sinal/ruído (S/N); por outro lado, todas as bandas observadas nos espectros estão associadas apenas ao VG sem qualquer banda SERS detectável do corante aniônico IR-820. Esse resultado confirma que os substratos estudados possuem maior afinidade com corantes catiônicos devido à carga do corante e à carga na superfície das nanopartículas utilizadas.

Figura 30- (a) Espectro SERS da mistura de VG e IR-820 no substrato Ag5-PTFE (b) Espectro SERS da mistura de VG e IR-820 no substrato Ag5-QIFP3 tratado com KCl.



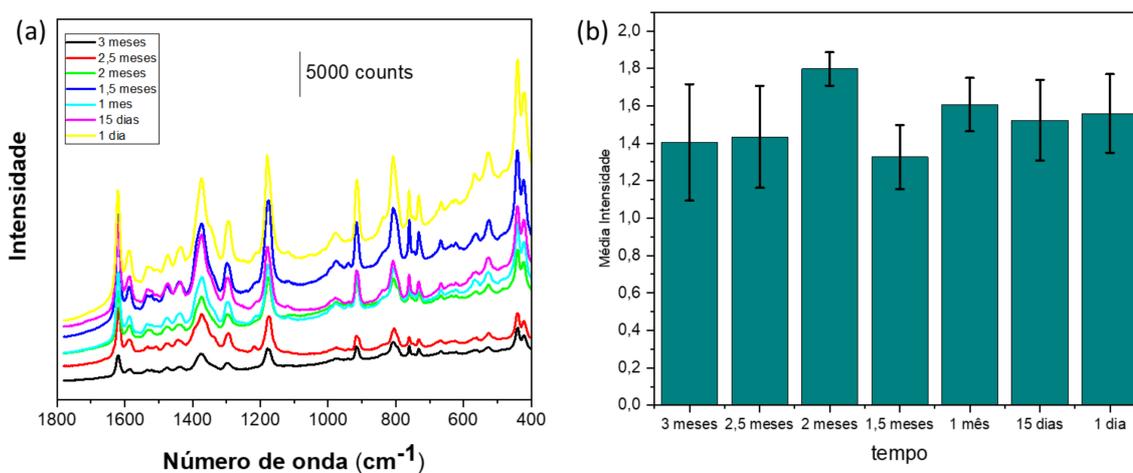
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

#### 4.2.7 Teste de estabilidade do suporte de PTFE

Foi realizado um teste de estabilidade do substrato baseado no suporte de PTFE utilizando AgNP preparadas pela redução com borohidreto de sódio na construção pelo método reportado na seção 3.3.3. Foram preparados substratos Ag5-PTFE em triplicata com intervalo de 15 dias durante três meses, e os espectros SERS do VG nesses substratos foram obtidos no mesmo dia, nas mesmas condições espectrais para todas as amostras. A Figura 31(a) mostra os espectros SERS do corante VG ( $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) obtidos para uma réplica dos substratos construídos. Podemos observar que o substrato produzido com o maior intervalo de tempo antes dos experimentos apresenta sinal do corante menor que o substrato produzido um dia antes das medidas SERS. Por outro lado, é interessante notar que os espectros SERS do VG apresentam intensidade similar para os substratos preparados entre 1 e 2 meses, com algumas flutuações de intensidade; por outro lado os espectros diminuiram consideravelmente de intensidade para as medidas de 2,5 e 3 meses. A Figura 31(b) mostra

o gráfico de barras com o desvio padrão relativo calculados para cada conjunto de substratos avaliados. Podemos notar que os substratos armazenados por maior tempo (3 meses e 2,5 meses) apresentaram um maior desvio padrão, enquanto a média das intensidades para os substratos com 1 mês, 15 dias e 1 dia foram próximas.

Figura 31- (a) Espectros SERS do VG ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) no substrato Ag5-PFTE ( $\text{NaBH}_4$ ) com diferentes tempos de armazenamento 1 dia a 3 meses (b) Média da intensidade da banda em  $915 \text{ cm}^{-1}$  do VG com desvio padrão relativo com diferentes tempos de armazenamento.



Fonte: Elaborado pela própria autora (2024)

Por fim, podemos concluir que os substratos apresentam uma boa estabilidade e podem ser produzidos com um tempo considerável antes dos experimentos SERS e armazenados, desde que em ambiente seco e com temperatura próxima à ambiente e pouca luz, podendo ser utilizados para posteriores análises.

#### 4.2.8 Conclusões parciais

Diferentes substratos SERS flexíveis foram construídos com base na deposição de AgNP por *drop casting* sobre celulose e sobre suportes de filmes poliméricos e foram estudados para avaliar o desempenho com corantes catiônicos e aniônicos. Foi utilizado papel de filtro com quatro porosidades diferentes e dois suportes poliméricos hidrofóbicos. As AgNP reduzidas com citrato de sódio apresentam sinal SERS considerável do agente redutor adsorvido na superfície da prata, o que indica que o citrato evita que os analitos com baixa afinidade pela prata se aproximem, adsorvam e apresentem espectros SERS observáveis. O pré-tratamento com KCl e a utilização de suportes hidrofóbicos de PTFE e

PDMS evitaram a interferência do agente redutor nos espectros e melhoram o desempenho SERS dos substratos sólidos. Os substratos de papel de filtro sem pré-tratamento com KCl foram ineficazes para a obtenção dos espectros SERS do VG. Os substratos de papel de filtro mais eficazes foram o Ag-QnFP e Ag-QIFP3 tratados com KCl e os dois suportes hidrofóbicos devido à ausência das bandas de citrato e a baixos valores de DPR. O substrato Ag5-PTFE apresentou bom desempenho SERS com o corante aniônico IR-820, no entanto, o valor de DPR foi superior ao do corante catiônico, o que se acredita ser devido à baixa afinidade do IR-820 com a superfície carregada negativamente das AgNP. O melhor desempenho dos suportes hidrofóbicos pode estar relacionado a capacidade de concentrar as nanopartículas na superfície durante o processo de secagem. Por fim, a mistura de corantes mostrou que os substratos são seletivos a detectar corantes catiônicos numa mistura entre corantes catiônico e aniônico. O teste de estabilidade para o PTFE mostrou que os substratos podem ser preparados com um intervalo de tempo de até dois meses e ainda podem ser utilizados obtendo um alto desempenho SERS.

### 4.3 CÁLCULOS DE ESTRUTURA E ESPECTRO VIBRACIONAL DE AGROTÓXICOS E MODELOS DE COMPLEXOS COM ÁTOMOS DE Ag E COMPARAÇÃO COM ESPECTROS SERS

Nessa seção serão apresentados os resultados dos cálculos DFT realizados para os agrotóxicos neonicotinoides estudados: imidacloprido e tiametoxam e os cálculos dos agrotóxicos junto com um cluster de 10 átomos de prata ( $Ag_{10}$ ). É interessante notar que as estruturas químicas dos dois agrotóxicos são bastante diferentes entre si, apesar dos dois pertencerem à mesma classe de agrotóxicos, o que levou à discussão dos resultados de forma independente no presente estudo. Estes resultados vão servir para suportar a análise dos resultados SERS nos substratos desenvolvidos no item 4.2. As coordenadas atômicas de todas as estruturas reportadas nesse subitem estão apresentadas no anexo A.

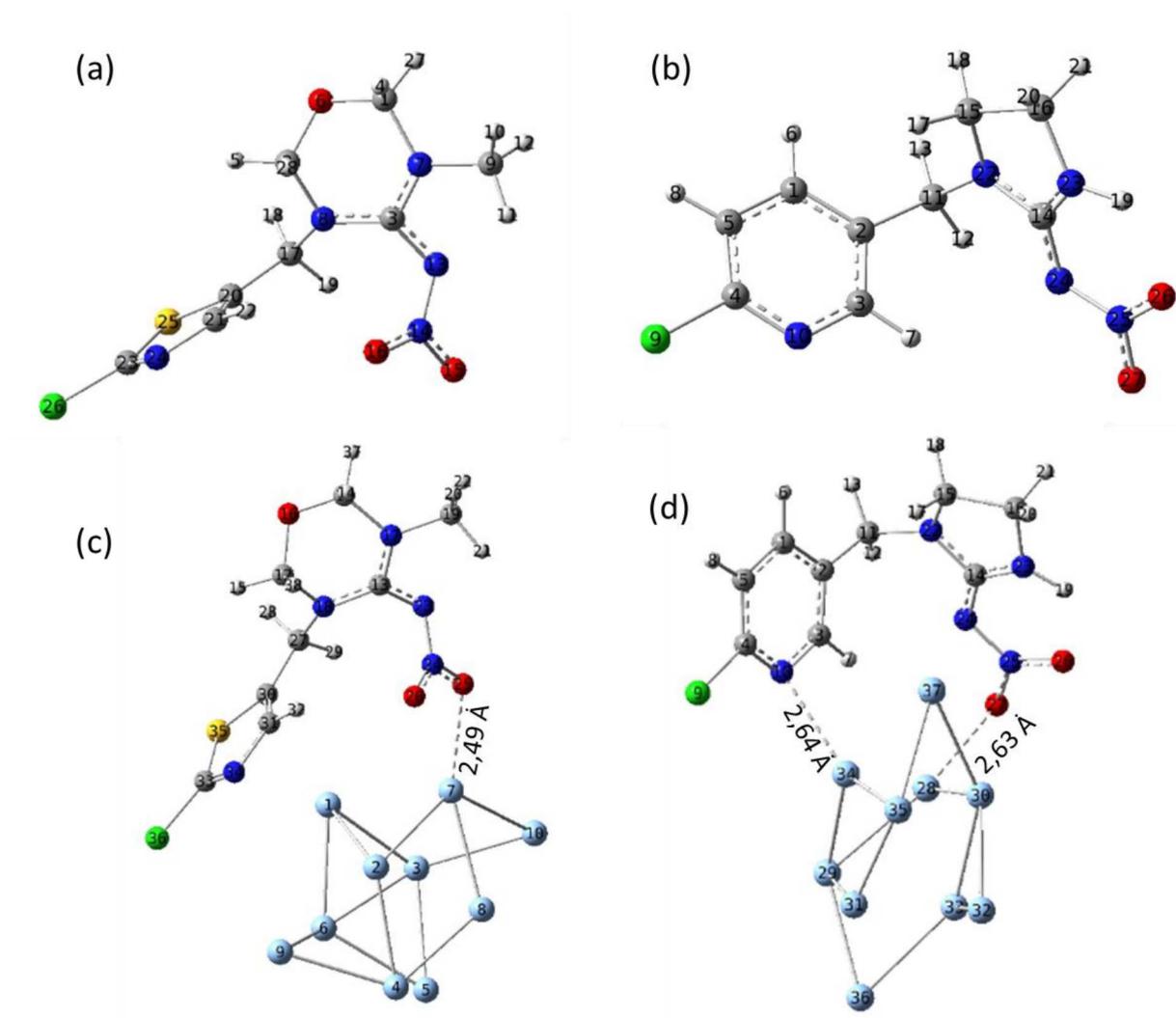
#### 4.3.1 Otimização da estrutura das moléculas

A Figura 32(a) e (c) apresenta a estrutura otimizada do tiametoxam e do complexo de tiametoxam com o cluster  $Ag_{10}$  ( $Ag_{10}$ -tiametoxam), considerando como solvente implícito a água, com numeração dos átomos utilizada para a atribuição vibracional mais adiante.

Nota-se na figura que houve uma pequena mudança em alguns ângulos e distâncias de ligação no cálculo da estrutura do Ag<sub>10</sub>-tiametoxan em comparação com a molécula livre; além disso, é possível perceber que a distância de ligação no principal sítio de adsorção, marcada na Figura 32(c) foi a Ag(7)-O(25) = 2,49 Å. Vale a pena ressaltar que a numeração dos átomos da molécula livre e da molécula com Ag<sub>10</sub> estão diferentes, por isso os mesmos átomos tiveram numeração diferente na tabela de atribuições.

A Figura 32 (b) e (d) apresentam a estrutura otimizada do imidacloprido e do complexo Ag<sub>10</sub>-imidacloprido. Os dois principais sítios de adsorção dessa molécula com os átomos de prata do Ag<sub>10</sub> estão marcados na Figura 32(d), e são Ag(34)-O(16) = 2,63 Å e Ag(28)-N(27) = 2,64 Å.

Figura 32- Estruturas otimizadas (a) tiametoxam (b) imidacloprido (c) tiametoxam e cluster Ag<sub>10</sub> (d) imidacloprido com Ag<sub>10</sub>



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

A partir das estruturas otimizadas dos compostos livres e dos respectivos complexos com o cluster  $\text{Ag}_{10}$ , considerando água como solvente implícito, foram utilizados para calcular os espectros vibracionais e os orbitais moleculares HOMO e LUMO nos mesmos níveis de teoria.

#### 4.3.2 Estudo dos espectros Raman e SERS com o apoio dos resultados computacionais

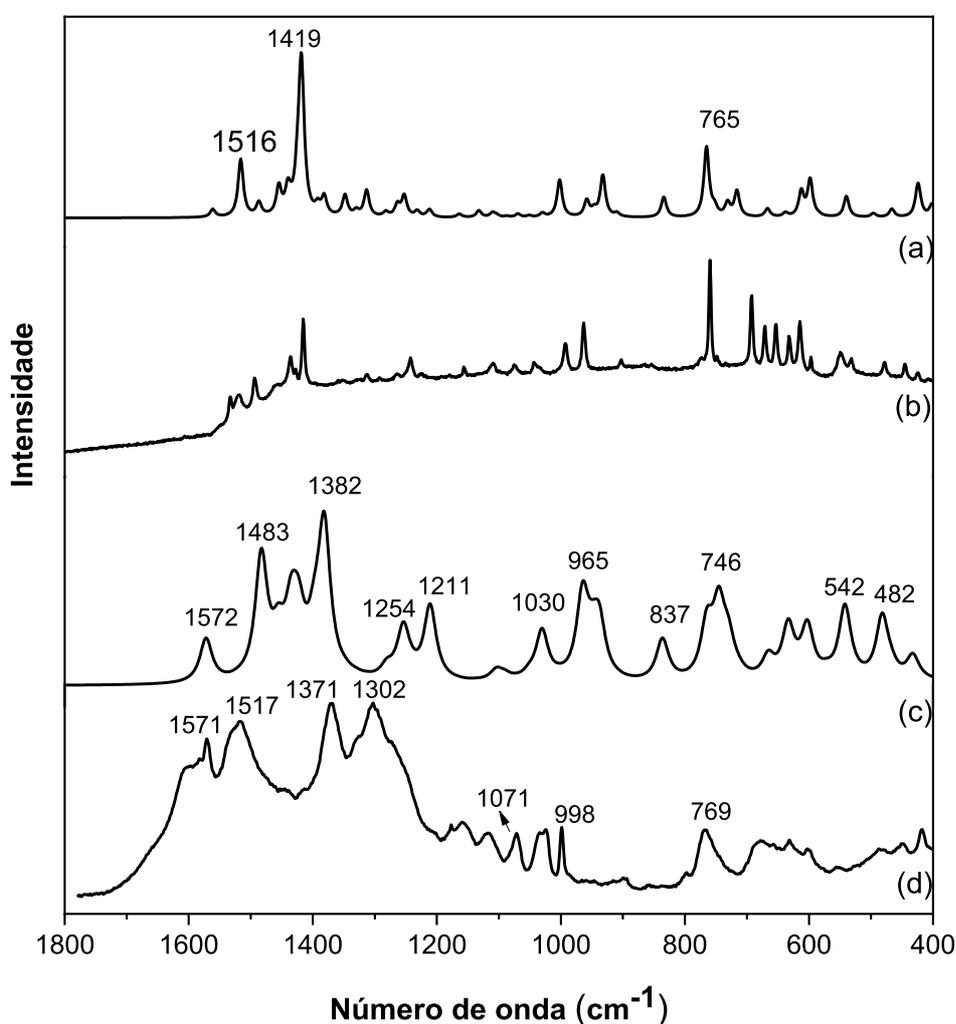
Os espectros SERS experimentais para os dois agrotóxicos foram realizados em uma solução coloidal de AgNP obtidas por redução com borohidreto de sódio ( $\text{AgNP-NaBH}_4$ ) (seção 3.3.3) com concentração final de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . A Figura 33 mostra os espectros Raman teórico e experimental (estado sólido) e os espectros SERS teórico e experimental para o tiametoxam. As propostas de atribuição para as principais bandas Raman e SERS na região entre  $1800 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , obtidas a partir da literatura e de apoio do software de cálculo de distribuição de energia potencial vibracional Veda 4xx (JAMRÓZ, 2013), estão apresentadas na Tabela 2.

O espectro Raman experimental apresenta bandas de alta intensidade em 1465, 963, 759 e  $692 \text{ cm}^{-1}$ . A banda em 1415 foi atribuída ao estiramento da ligação (ON) do grupo nitro e a deformação angular do grupo  $\text{CH}_2$  ligado ao anel oxadiazina. A banda em  $963 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento (NN) do átomo de nitrogênio do grupo nitro e do átomo de nitrogênio ligado ao anel oxadiazina. A banda em  $759 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à deformação fora do plano (ONON), ao estiramento (SC) do anel tiazol e à deformação angular (CCN) do nitrogênio do anel oxadiazina e do carbono do anel tiazol. Podemos observar no espectro pequenos deslocamentos do espectro Raman calculado para o experimental, o que pode ser associado parcialmente à anarmonicidade, que não foi considerada nos cálculos DFT e a limitações do modelo, que considera a molécula em solução aquosa, enquanto os espectros Raman foram obtidos para o tiametoxam no estado sólido.

No espectro SERS em solução aquosa observamos bandas de alta intensidade em 1369, 1302, 1071 e  $998 \text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1369 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento (ON) do grupo nitro e a deformação angular do grupo  $\text{CH}_2$  do anel oxadiazina. A banda em  $1302 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento ON do grupo nitro, a deformação angular HCC e a torsão HCCS do grupo tiazol. A banda em  $1071 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento NN do átomo de nitrogênio do grupo nitro e do átomo de nitrogênio ligado ao anel oxadiazina e a torsão do grupo HCOC do anel oxadiazina. A banda em  $998 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento NN do nitrogênio

ligado ao anel oxadiazina. Esses modos vibracionais possuem grandes componentes perpendiculares à superfície de Ag e, pelas regras de seleção de superfície (MOSKOVITS; DILELLA; MAYNARD, 1988), modos perpendiculares apresentam intensificação preferencial em relação ao Raman. Com isso em mente, podemos notar que os modos vibracionais envolvem o grupo nitro indicando que a interação do tiametoxam com a superfície de Ag é dada preferencialmente através do oxigênio do grupo nitro, como proposto nesse trabalho.

Figura 33- (a) Espectro Raman tiametoxam calculado (b) Espectro Raman tiametoxam na fase sólida (c) Espectro Raman do tiametoxam com Ag10 calculado (d) Espectro SERS do tiametoxam adsorvido nas AgNP (coloide).



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Tabela 2- Atribuição das bandas Raman e SERS (em  $\text{cm}^{-1}$ ) do tiametoxam.

V <sub>calc.</sub> (Raman)	V <sub>exp.</sub> (Raman)	Atribuição**	V <sub>calc.</sub> * (SERS)	V <sub>exp.</sub> (SERS)	Atribuição **
1561	1534	$\nu(\text{N}_7\text{C}_3)$ (49%)	1572	1571	$\nu(\text{N}_{17}\text{C}_{13})$ (49%), $\nu(\text{N}_{23}\text{C}_{13})$ (16%)
1516	1517	$\nu(\text{C}_{21}\text{C}_{20})$ (59%), $\nu(\text{C}_{20}\text{C}_{17})$ (11%), $\delta(\text{H}_{22}\text{C}_{21}\text{H}_{24})$ (14%)	-	-	-
1487	1593	$\nu(\text{N}_8\text{C}_3)$ (23%), $\nu(\text{N}_{13}\text{C}_3)$ (20%)	1483	1517	$\nu(\text{N}_{18}\text{C}_{13})$ (22%), $\nu(\text{N}_{23}\text{C}_{13})$ (16%), $\tau(\text{H}_{28}\text{C}_{27}\text{C}_{30}\text{S}_{35})$ (11%)
1455	1457	$\delta(\text{H}_{27}\text{C}_1\text{H}_4)$ (63%),	1431	-	$\delta(\text{H}_{37}\text{C}_{11}\text{H}_{14})$ (58%)
1419	1415	$\nu(\text{O}_{15}\text{N}_{14})$ (39%), $\nu(\text{O}_{16}\text{N}_{14})$ (28%), $\delta(\text{H}_{11}\text{C}_9\text{H}_{10})$ (10%)	1398	1368	$\delta(\text{H}_{21}\text{C}_{19}\text{H}_{20})$ (31%), $\nu(\text{O}_{26}\text{N}_{24})$ (18%), $\nu(\text{O}_{25}\text{N}_{24})$ (15%), $\delta(\text{H}_{20}\text{C}_{10}\text{H}_{22})$ (12%)
1213	-	$\tau(\text{H}_{12}\text{C}_9\text{N}_7\text{C}_1)$ (16%), $\nu(\text{N}_7\text{C}_9)$ (16%), $\delta(\text{N}_7\text{C}_3\text{N}_8)$	1211	1160	$\tau(\text{H}_{22}\text{C}_{19}\text{N}_{17}\text{C}_{11})$ (17%), $\nu(\text{N}_{17}\text{C}_{11})$ (14%)
1002	992	$\nu(\text{N}_{14}\text{N}_{13})$ (13%), $\tau(\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_6\text{C}_1)$ (11%),	1031	1071	$\nu(\text{N}_{24}\text{N}_{23})$ (12%), $\tau(\text{H}_{15}\text{C}_{12}\text{O}_{16}\text{C}_{11})$ (10%),
958	963	$\nu(\text{N}_{14}\text{N}_{13})$ (20%), $\nu(\text{N}_8\text{C}_{17})$ (15%),	965	1024	$\nu(\text{N}_{24}\text{N}_{23})$ (22%), $\nu(\text{N}_{18}\text{C}_{27})$ (12%),
-	-	-	949	998	$\tau(\text{H}_{29}\text{C}_{27}\text{C}_{30}\text{S}_{35})$ (15%), $\nu(\text{N}_{17}\text{C}_{11})$ (14%), $\delta(\text{H}_{29}\text{C}_{27}\text{C}_{30})$ (11%)
765	759	$\gamma(\text{O}_{15}\text{N}_{13}\text{O}_{16}\text{N}_{14})$ (23%)	765	769	$\nu(\text{S}_{35}\text{C}_{30})$ (26%), $\delta(\text{N}_{18}\text{C}_{27}\text{C}_{30})$ (20%)

		$\nu(\text{S}_{25}\text{C}_{20})$ (16%), $\delta(\text{C}_{20}\text{C}_{17}\text{N}_8)$ (12%),			
-	-		745	766	$\gamma$ ( $\text{O}_{26}\text{Ag}_7\text{N}_{23}\text{N}_{24}$ ) (27%), $\delta$ ( $\text{O}_{25}\text{N}_{24}\text{N}_{23}$ ) (17%)
667	-	$\sigma(\text{N}_{13}\text{N}_7\text{N}_8\text{C}_3)$ (14%), $\nu(\text{S}_{25}\text{C}_{20})$ (11%),	666	678	$\delta(\text{N}_{18}\text{C}_{12}\text{O}_{16})$ (11%),
638	-	$\sigma(\text{N}_{13}\text{N}_7\text{N}_{21}\text{C}_{20})$ (17%), $\delta(\text{O}_6\text{C}_2\text{N}_8)$ (17%)	634	633	$\gamma(\text{N}_{23}\text{N}_{17}\text{N}_{18}\text{C}_{13})$ (28%), $\delta(\text{N}_{23}\text{N}_{24}\text{O}_{26})$ (14%)
598	-	$\delta(\text{O}_{15}\text{N}_{14}\text{O}_{16})$ (14%), $\delta(\text{O}_{16}\text{N}_{14}\text{N}_{13})$ (11%)	603	603	$\delta(\text{N}_{23}\text{N}_{24}\text{O}_{25})$ (20%), $\delta(\text{N}_{18}\text{C}_{12}\text{O}_{16})$ (14%)
540	-	$\delta(\text{C}_1\text{O}_6\text{C}_2)$ (12%), $\tau(\text{O}_6\text{C}_2\text{N}_8\text{C}_3)$ (11%),	542	487	$\sigma(\text{C}_{13}\text{C}_{12}\text{C}_{27}\text{N}_{18})$ (16%), $\tau(\text{C}_{12}\text{N}_{18}\text{C}_{13}\text{N}_{17})$ (13%), $\delta(\text{C}_{12}\text{N}_{18}\text{C}_{13})$ (12%), $\delta(\text{N}_{18}\text{C}_{12}\text{O}_{16})$ (10%)
423	-	$\nu(\text{Cl}_{26}\text{C}_{23})$ (23%), $\delta(\text{C}_9\text{N}_7\text{O}_1)$ (14%)	482	448	$\delta(\text{N}_{17}\text{C}_{13}\text{N}_{18})$ (18%), $\delta(\text{N}_{23}\text{N}_{24}\text{O}_{25})$ (16%) $\nu(\text{N}_{23}\text{C}_{13})$ (12%)

$\nu$ : stretching;  $\delta$ : bending;  $\tau$ : torsion;  $\gamma$ : out-of-plane bending. \* Espectro ‘SERS’

considerado como o espectro Raman do complexo  $\text{Ag}_{10}$ -tiametoxan. \*\* Atribuição obtida a partir do cálculo de distribuição de energia potencial pelo software Veda 4xx (JAMRÓZ, 2013).

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

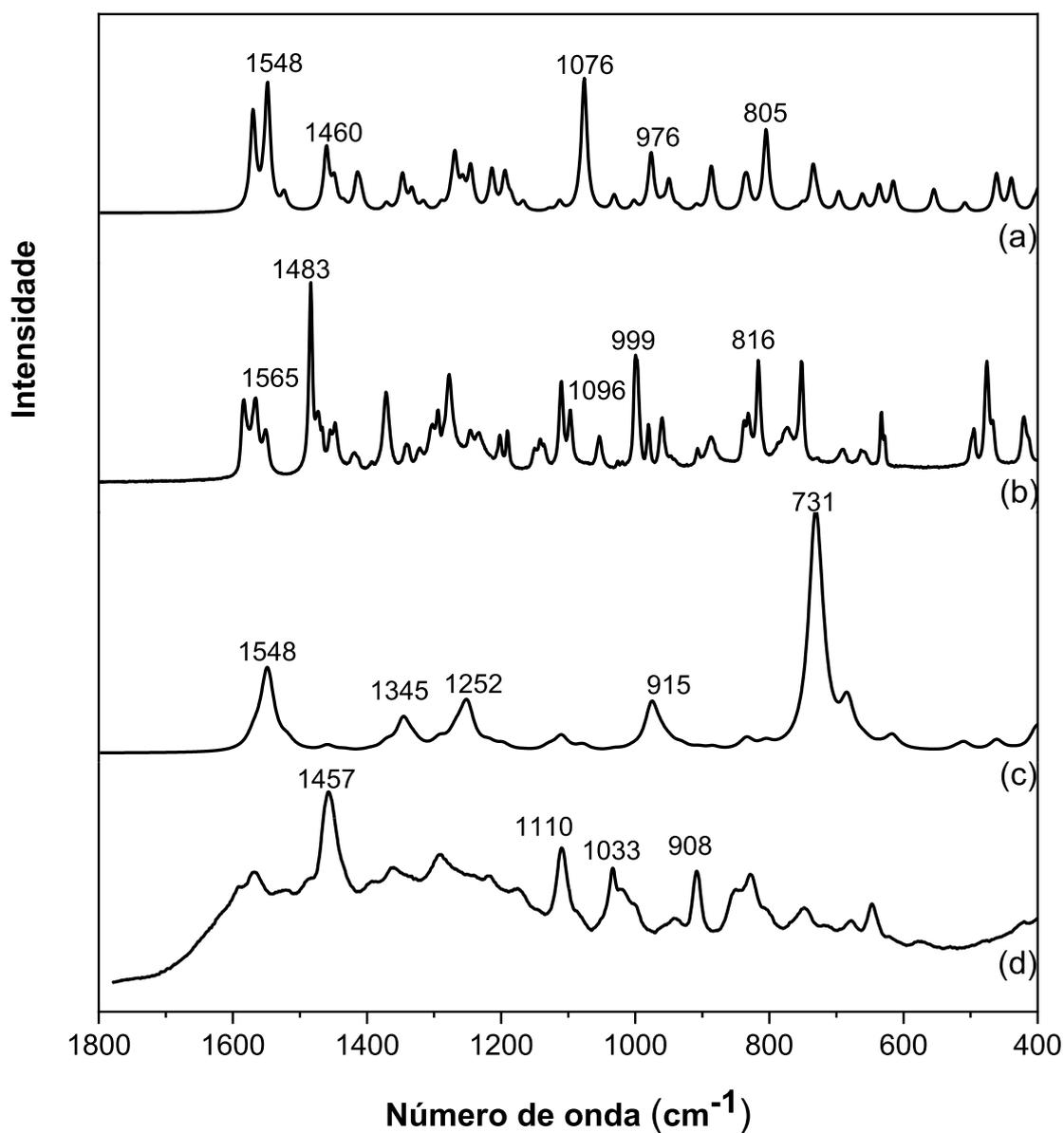
A atribuição das bandas do espectro SERS do tiametoxam na Tabela 2 com base nas estruturas otimizadas indica a intensificação de bandas associadas aos grupos  $\text{N}_{23}\text{-N}_{24}\text{O}_2$ ,  $\text{N}_{23}\text{-C}_{13}$  e  $\text{N}_{24}\text{O}_2$ . Essa atribuição indica que a previsão de maior proximidade do grupo nitro do tiametoxam com a superfície metálica é bastante razoável, de acordo com regras de seleção de superfície. Nesse sentido, o cálculo da estrutura e do espectro SERS permitem fazer uma proposição de adsorção do tiametoxam em superfície associado à geometria

otimizada para a substância na Figura 32, que envolve a interação mais forte do grupo nitro com a superfície de Ag.

A Figura 34 mostra os espectros calculados para o imidacloprido e para o complexo imidacloprido com cluster Ag<sub>10</sub>, além dos espectros experimentais do imidacloprido na fase sólida e o espectro SERS do imidacloprido adsorvido nas AgNP (NaBH<sub>4</sub>). A tentativa de atribuição dos modos vibracionais está apresentada na Tabela 3. As bandas em 1548, 1460, 1076, 976, 805 cm<sup>-1</sup> foram observadas no espectro Raman teórico. A banda em 1548 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao estiramento das ligações N<sub>23</sub>C<sub>14</sub>, N<sub>24</sub>C<sub>14</sub> e a deformação angular H<sub>19</sub>N<sub>23</sub>C<sub>16</sub>. A banda em 1460 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao modo de deformação angular do H<sub>17</sub>C<sub>15</sub>H<sub>18</sub> e H<sub>21</sub>C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>, a banda em 1076 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao modo estiramento das ligações N<sub>10</sub>C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>C<sub>4</sub>, Cl<sub>5</sub>C<sub>4</sub> e a deformação angular H<sub>8</sub>C<sub>5</sub>C<sub>4</sub>. A banda em 976 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao estiramento das ligações O<sub>26</sub>N<sub>25</sub>, N<sub>25</sub>N<sub>24</sub>, N<sub>22</sub>C<sub>15</sub> e a banda em 805 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao estiramento da ligação C<sub>11</sub>C<sub>2</sub> e a deformação angular N<sub>10</sub>C<sub>4</sub>C<sub>5</sub>. Podemos observar que os espectros experimental e teórico apresentam diferenças na posição de algumas bandas, como foi discutido para os espectros do tiametoxam. Os mesmos modos vibracionais foram destacados no Raman do imidacloprido com Ag<sub>10</sub>, com deslocamentos consideráveis para maior número de onda. As bandas em 1096, 999 e 815 cm<sup>-1</sup> há uma coordenada interna a mais na distribuição de energia potencial desses modos, como apresentado na Tabela 3.

As bandas em 1457, 1110, 1033 e 908 cm<sup>-1</sup> foram destacadas no espectro SERS experimental. A banda em 1457 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao modo de deformação angular do H<sub>21</sub>C<sub>16</sub>H<sub>20</sub> e H<sub>17</sub>C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>, a banda em 1110 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a deformação angular H<sub>12</sub>C<sub>11</sub>C<sub>2</sub> e ao estiramento da ligação N<sub>22</sub>C<sub>15</sub>, a banda em 1033 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída aos modos de deformação angular H<sub>8</sub>C<sub>5</sub>C<sub>4</sub>, estiramento da ligação Cl<sub>9</sub>C<sub>4</sub> e estiramento da ligação N<sub>10</sub>C<sub>4</sub> do anel que possui o grupo piridina, a banda em 908 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída aos estiramentos das ligações N<sub>25</sub>N<sub>24</sub> e O<sub>26</sub>N<sub>25</sub>. A Tabela 3 apresenta mais detalhes da atribuição das principais bandas teórica e experimental.

Figura 34- (a) Espectro Raman calculado do imidacloprido (b) Espectro Raman do imidacloprido no estado sólido (c) Espectro Raman calculado do imidacloprido com o cluster Ag<sub>10</sub> (d) Espectro SERS do imidacloprido adsorvido no coloide de AgNP (NaBH<sub>4</sub>)



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

O cálculo teórico e os espectros experimentais auxiliam a entender a adsorção da molécula com as nanopartículas: geralmente moléculas que apresentam grupo piridina em sua estrutura têm preferência em se ligar ao metal através do N da piridina, porém existe mais que um sítio de adsorção na molécula, como mostrado na estrutura otimizada do imidacloprido com o cluster de prata.

Tabela 3- Atribuição dos modos vibracionais (em  $\text{cm}^{-1}$ ) do imidacloprido

v cal. (Raman)	v exp. (Raman)	Atribuição **	v cal. (SERS)	v exp. * (SERS)	Atribuição **
1548	1565	$\nu(\text{N}_{24}\text{C}_{14})$ (32%), $\nu(\text{N}_{23}\text{C}_{14})$ (23%), $\delta(\text{H}_{19}\text{N}_{23}\text{C}_{16})$ (11%)	1548	1568	$\nu(\text{N}_{23}\text{C}_{14})$ (33%), $\nu(\text{N}_{24}\text{C}_{14})$ (32%), $\delta(\text{H}_{19}\text{N}_{23}\text{C}_{16})$ (11%)
1460	1483	$\delta(\text{H}_{17}\text{C}_{15}\text{H}_{18})$ (42%), $\delta(\text{H}_{21}\text{C}_{16}\text{H}_{20})$ (38%)	1459	1457	$\delta(\text{H}_{21}\text{C}_{16}\text{H}_{20})$ (42%), $\delta(\text{H}_{17}\text{C}_{15}\text{H}_{18})$ (38%)
1347	1370	$\tau(\text{H}_{21}\text{C}_{16}\text{N}_{23}\text{C}_{14})$ (24%), $\tau(\text{H}_{20}\text{C}_{16}\text{N}_{23}\text{H}_{14})$ (13%), $\tau(\text{H}_{17}\text{C}_{15}\text{N}_{22}\text{C}_{11})$ (10%), $\nu(\text{N}_{24}\text{C}_{14})$ (11%)	1345	1360	$\tau(\text{H}_{21}\text{C}_{16}\text{N}_{23}\text{C}_{14})$ (23%), $\tau(\text{H}_{17}\text{C}_{15}\text{N}_{22}\text{C}_{11})$ (14%), $\tau(\text{H}_{20}\text{C}_{16}\text{N}_{23}\text{H}_{14})$ (12%), $\nu(\text{N}_{24}\text{C}_{14})$ (11%)
1289		$\tau(\text{H}_{13}\text{C}_{11}\text{C}_2\text{C}_3)$ (15%), $\nu(\text{N}_{22}\text{C}_{15})$ (11%)	1292		$\nu(\text{N}_{22}\text{C}_{15})$ (13%), $\tau(\text{H}_{13}\text{C}_{11}\text{C}_2\text{C}_3)$ (13%), $\tau(\text{H}_{17}\text{C}_{15}\text{N}_{22}\text{C}_{11})$ (10%)
1113		$\delta(\text{H}_{12}\text{C}_{11}\text{C}_2)$ (14%), $\nu(\text{N}_{22}\text{C}_{15})$ (12%)	1110	1110	$\delta(\text{H}_{12}\text{C}_{11}\text{C}_2)$ (17%), $\nu(\text{N}_{22}\text{C}_{15})$ (14%)
1076	1096	$\nu(\text{N}_{10}\text{C}_4)$ (27%), $\nu(\text{C}_5\text{C}_4)$ (19%), $\delta(\text{H}_8\text{C}_5\text{C}_4)$ (14%), $\nu(\text{Cl}_9\text{C}_4)$ (10%)	1078	1033	$\nu(\text{N}_{10}\text{C}_4)$ (26%), $\nu(\text{Cl}_9\text{C}_4)$ (12%), $\delta(\text{H}_8\text{C}_5\text{C}_4)$ (10%)
976	999	$\nu(\text{N}_{25}\text{N}_{24})$ (31%), $\nu(\text{O}_{26}\text{N}_{25})$ (11%), $\nu(\text{N}_{22}\text{C}_{15})$ (10%)	976	908	$\nu(\text{N}_{25}\text{N}_{24})$ (28%), $\nu(\text{O}_{26}\text{N}_{25})$ (11%)
805	816	$\delta(\text{N}_{10}\text{C}_4\text{C}_5)$ (23%), $\nu(\text{C}_{11}\text{C}_2)$ (13%)	805		$\nu(\text{C}_{11}\text{C}_2)$ (13%)
735	752	$\delta(\text{O}_{27}\text{N}_{25}\text{O}_{26})$ (31%), $\delta(\text{O}_{26}\text{N}_{25}\text{N}_{24})$ (14%)	731	677	$\delta(\text{O}_{26}\text{N}_{25}\text{N}_{24})$ (28%), $\nu(\text{N}_{22}\text{C}_{14})$ (10%)
696	693	$\gamma(\text{N}_{24}\text{N}_{23}\text{N}_{22}\text{C}_{14})$ (72%)	684	647	$\gamma(\text{N}_{24}\text{N}_{23}\text{N}_{22}\text{C}_{14})$ (59%)
615	632	$\delta(\text{C}_1\text{C}_5\text{C}_4)$ (30%), $\delta(\text{C}_4\text{N}_{10}\text{C}_3)$ (19%), $\delta(\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_5)$ (17%), $\nu(\text{C}_5\text{C}_4)$ (11%)	617		$\delta(\text{C}_4\text{N}_{10}\text{C}_3)$ (30%), $\delta(\text{C}_1\text{C}_5\text{C}_4)$ (22%), $\delta(\text{C}_2\text{C}_3\text{N}_{10})$ (19%)
508	495	$\gamma(\text{C}_{11}\text{C}_1\text{C}_3\text{C}_2)$ (13%), $\gamma(\text{Cl}_9\text{N}_{10}\text{C}_5\text{C}_4)$ (21%),	510	-	$\gamma(\text{Cl}_9\text{N}_{10}\text{C}_5\text{C}_4)$ (20%), $\gamma(\text{C}_{11}\text{C}_1\text{C}_3\text{C}_2)$ (16%),
461	475	$\nu(\text{N}_{24}\text{C}_{14})$ (20%), $\nu(\text{N}_{25}\text{N}_{24})$ (15%),	461	-	$\delta(\text{O}_{27}\text{N}_{25}\text{N}_{24})$ (23%),

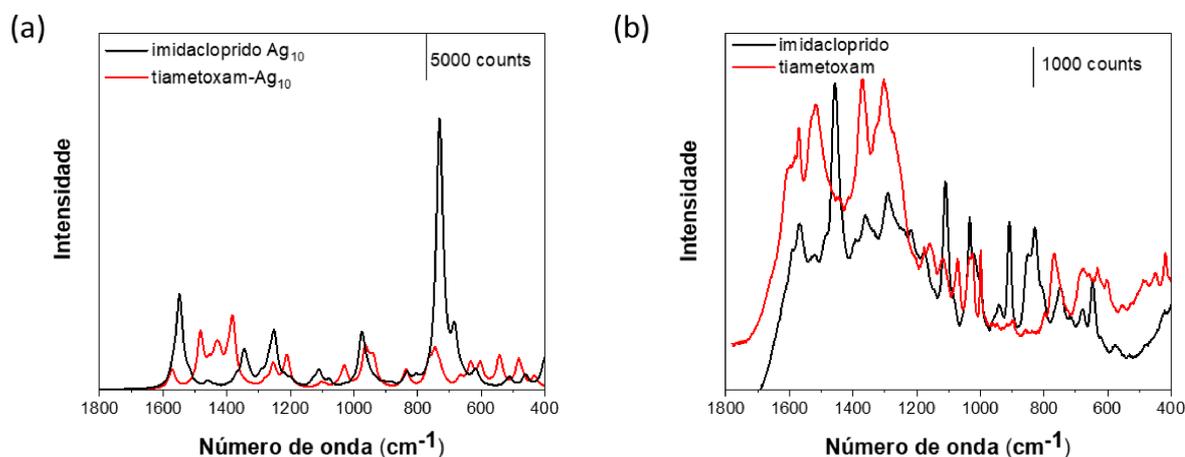
		$\delta(\text{O}_{27}\text{N}_{25}\text{O}_{26})$ (11%), $\delta(\text{C}_{14}\text{N}_{22}\text{C}_{11})$ (12%)			$\nu(\text{N}_{24}\text{C}_{14})$ (19%), $\nu(\text{N}_{25}\text{N}_{24})$ (12%), $\delta(\text{C}_{14}\text{N}_{22}\text{C}_{11})$ (10%)
--	--	---	--	--	---

$\nu$ : stretching;  $\delta$ : bending;  $\tau$ : torsion;  $\gamma$ : out-of-plane bending. \* Espectro ‘SERS’ considerado como o espectro Raman do complexo  $\text{Ag}_{10}$ -tiametoxan. \*\* Atribuição obtida a partir do cálculo de distribuição de energia potencial pelo software Veda 4xx (JAMRÓZ, 2013).

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Na Figura 35 está presente os espectros Raman calculado para os dois agrotóxicos com o cluster  $\text{Ag}_{10}$  e o espectro SERS experimental dos dois agrotóxicos, nota-se que a maioria das bandas dos agrotóxicos estão presentes em posições diferentes, podendo diferenciar as bandas características de cada molécula. Algumas bandas aparecem na mesma região, portanto em uma mistura de pesticida podemos ter um deslocamento e uma junção de duas bandas das duas moléculas, com as bandas em  $836\text{ cm}^{-1}$  e bandas próximas como a banda em  $1250\text{ cm}^{-1}$  do imidacloprido e a banda em  $1258\text{ cm}^{-1}$  do tiametoxam. Esses espectros são interessantes pois em uma mistura de agrotóxicos que será avaliado posteriormente podemos detectar a presença dos dois agrotóxicos.

Figura 35- (a) Espectro Raman do imidacloprido com o cluster  $\text{Ag}_{10}$  e do tiametoxam com o cluster  $\text{Ag}_{10}$  (b) Espectro SERS experimental do imidacloprido e tiametoxam ( $\times 2$ ).



Fonte: Elaborado pela própria autora (2024).

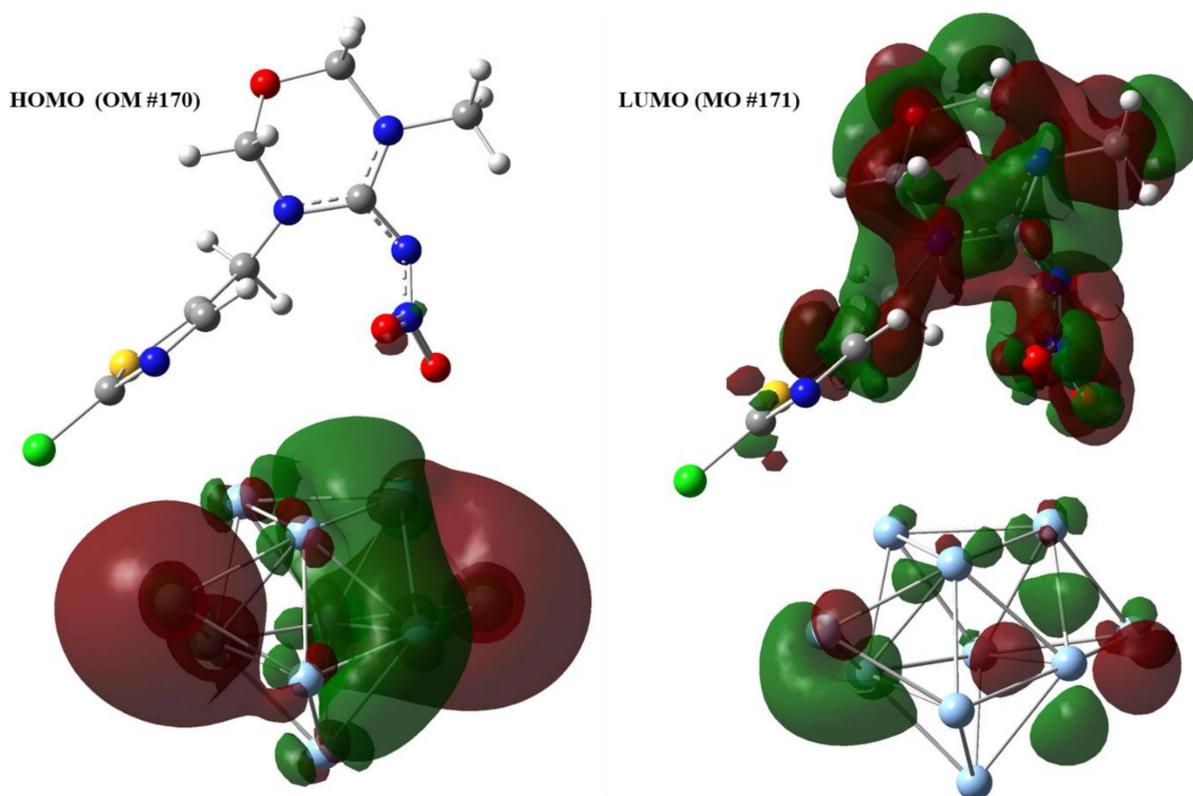
#### 4.3.3 Avaliação do HOMO e LUMO dos complexos dos agrotóxicos com $\text{Ag}_{10}$

A Figura 36 apresenta os orbitais moleculares de fronteira, orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO), resultantes da otimização DFT da estrutura do tiametoxan com o cluster com 10 átomos de

Ag, enquanto a Figura 37 apresenta os orbitais moleculares de fronteira resultantes da otimização do imidacloprido com o cluster  $Ag_{10}$ .

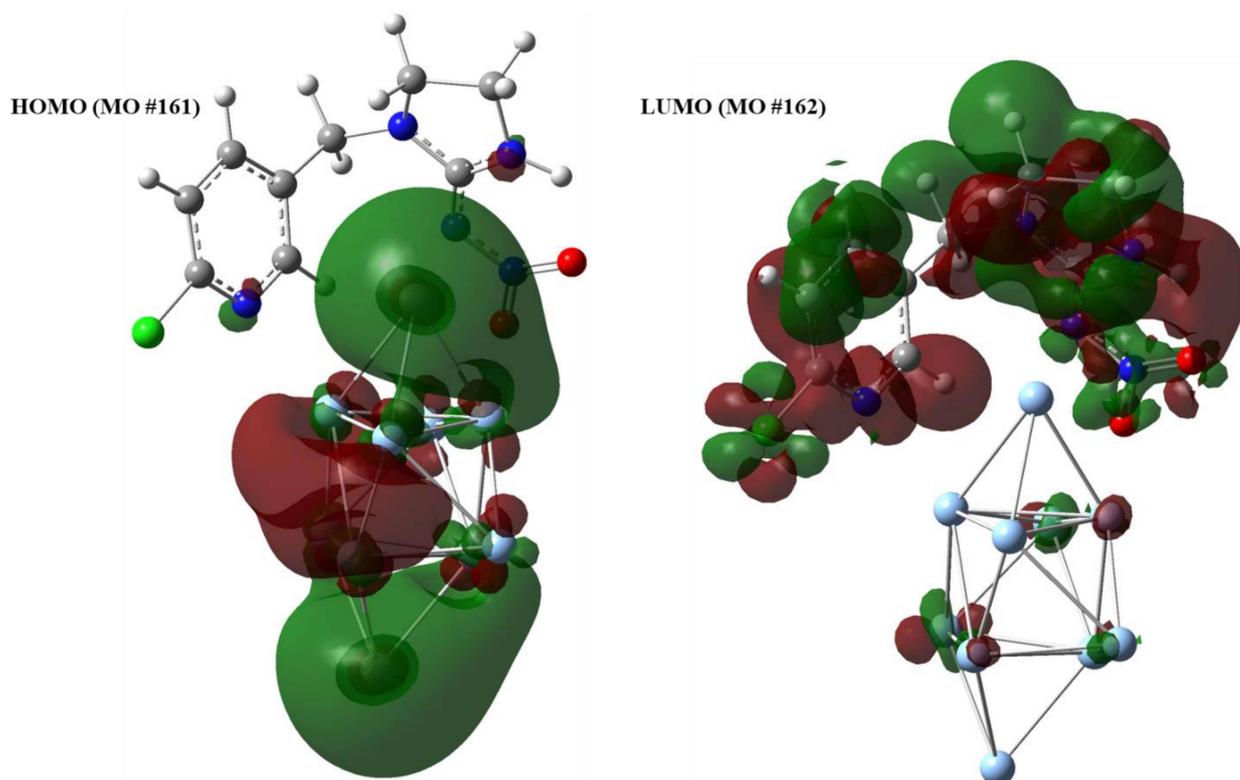
O HOMO apresenta densidade de carga principalmente no cluster de  $Ag_{10}$  para os dois compostos; por outro lado, o LUMO apresenta uma densidade de carga que está distribuída por toda a estrutura do adsorbato. Esse comportamento indica que a transição HOMO-LUMO para essas duas substâncias envolve a transferência de carga entre os átomos de Ag e as moléculas adsorvidas. A partir dessa transição pode ser feita uma analogia com a transferência de elétrons do nível de Fermi do metal para o orbital LUMO das moléculas de agrotóxicos adsorvidas, o que caracteriza uma transferência de carga metal-molécula envolvida nesses dois adsorbatos.

Figura 36- Orbitais moleculares para a otimização do complexo tiametoxam- $Ag_{10}$ .



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura 37- Orbitais moleculares para a otimização do complexo imidacloprido-Ag<sub>10</sub>



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

#### 4.3.4 Conclusões Parciais

Nessa seção foram otimizadas as moléculas dos agrotóxicos livres e com o cluster de 10 átomos de Ag. Foi possível observar que os sítios de adsorção do imidacloprido com o cluster são principalmente através do átomo de nitrogênio do anel piridínico e pelo oxigênio do grupo nitro, enquanto a molécula de tiametoxam teve o principal sítio de adsorção pelo átomo de nitrogênio. A partir das estruturas otimizadas foi estudado a transferência de cargas entre os orbitais HOMO e LUMO, observamos que os orbitais HOMO apresentam toda a densidade de carga no cluster e os orbitais LUMO apresentam a densidade na molécula, mostrando a transferência de carga entre o metal e a molécula adsorvida. Os principais modos vibracionais das moléculas livres e do complexo com Ag<sub>10</sub> foram atribuídos com auxílio do programa VEDA4xx.

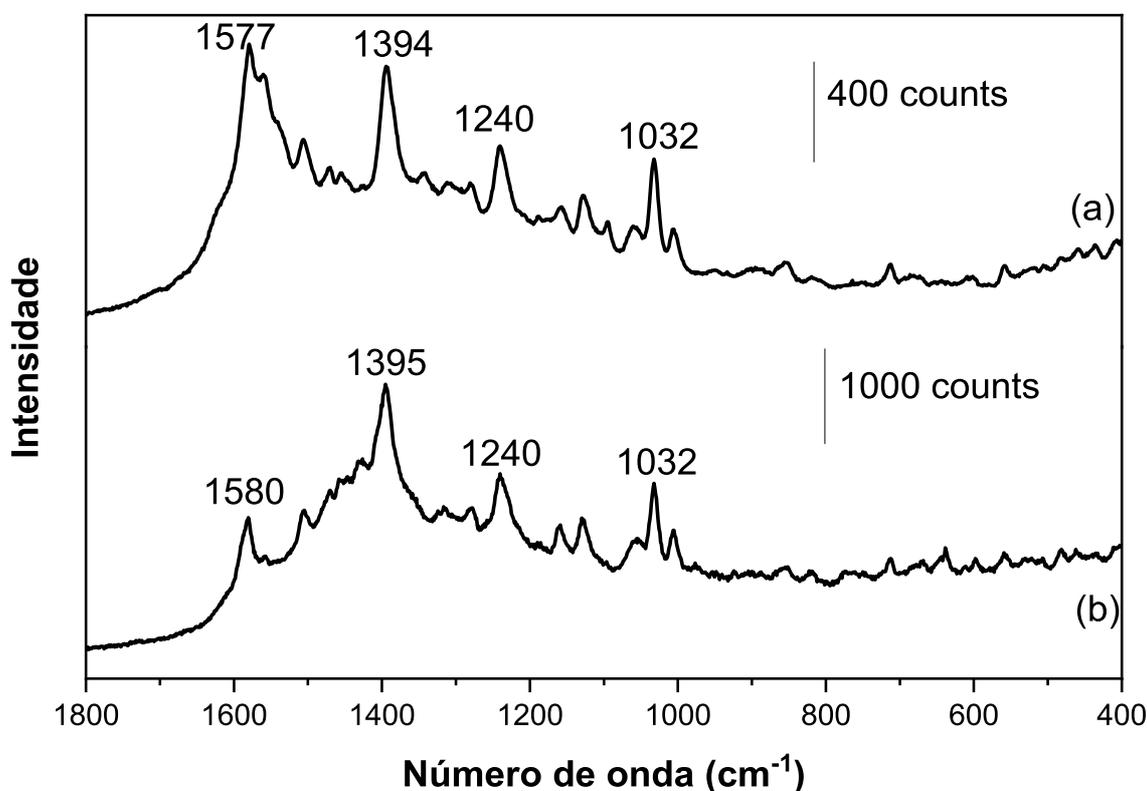
#### 4.4 SERS DOS NEONICOTINOIDES NOS SUBSTRATOS FLEXÍVEIS – DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA EM ÁGUA DEIONIZADA

Nessa seção serão apresentados os resultados SERS dos neonicotinoides em água deionizada utilizando os substratos baseados em suportes de PTFE e QIFP3, com dois tipos de pré-tratamento: KCl e NaOH e quitosana. Para a construção dos substratos, foram utilizadas AgNP obtidas com o uso dos redutores: citrato de sódio, cloridrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) e borohidreto de sódio. Todos os substratos dessa seção foram preparados com cinco deposições de AgNP.

##### 4.4.1 Substratos utilizando as AgNP reduzidas com citrato de sódio (AgNP-cit)

As AgNP-cit foram utilizadas na construção dos substratos SERS sobre suporte de papel de filtro qualitativo grau 3 que passaram por pré-tratamento com KCl. Os espectros SERS dos agrotóxicos imidacloprido e tiametoxam na concentração de  $1,0\times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> utilizando esses substratos estão presentes na Figura 38. Nesta figura, observa-se que os dois espectros são bastante semelhantes, mas não há presença de bandas características dos agrotóxicos estudados em nenhum dos dois espectros. Verificou-se que as bandas presentes nos dois espectros são relativas ao citrato de sódio. Portanto, chegou-se à conclusão de que, para análise dos agrotóxicos, o pré-tratamento do suporte de papel com KCl não permitiu a observação do espectro SERS característicos das moléculas nem a uma concentração relativamente elevado; esse fato é atribuído à prevenção da ligação das moléculas do analito com as AgNP, similar ao que foi discutido na seção 4.2 para o corante catiônico VG.

Figura 38- Substrato Ag-QIFP3 tratado com KCl (a) Espectro SERS do imidacloprido adsorvido nas AgNP (citrato de sódio)  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (b) Espectro SERS do tiametoxam adsorvido nas AgNP (citrato de sódio)  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Os espectros SERS dos agrotóxicos não apresentou nenhuma banda característica, e foi dominado pelas bandas de citrato. Esse fato é diferente do que foi observado para os corantes, como discutido na seção 4.2. Essa variação de desempenho dos substratos pode ter sido causada por uma combinação de três características dos agrotóxicos: i) Como a molécula dos agrotóxicos é consideravelmente menor que os corantes utilizados na primeira parte do trabalho, a aproximação com a superfície das nanopartículas pode ter sido mais dificultada pelos íons de citrato, o que se reflete na intensidade SERS; ii) ainda consequência da número de átomos e pelos grupos químicos presentes, a seção de choque Raman intrínseca dos agrotóxicos é, certamente, muito menor que para os corantes, de modo que a intensidade SERS também é desfavorecida; iii) finalmente, os agrotóxicos, diferente dos corantes estudados, não apresentam nenhum fenômeno de pré-ressonância ou ressonância que poderia gerar um forte aumento da intensidade Raman. Pode-se considerar que a combinação desses fatores não permitiu o aparecimento das bandas características dos agrotóxicos nos espectros SERS. Por isso, foram buscados os procedimentos de sínteses

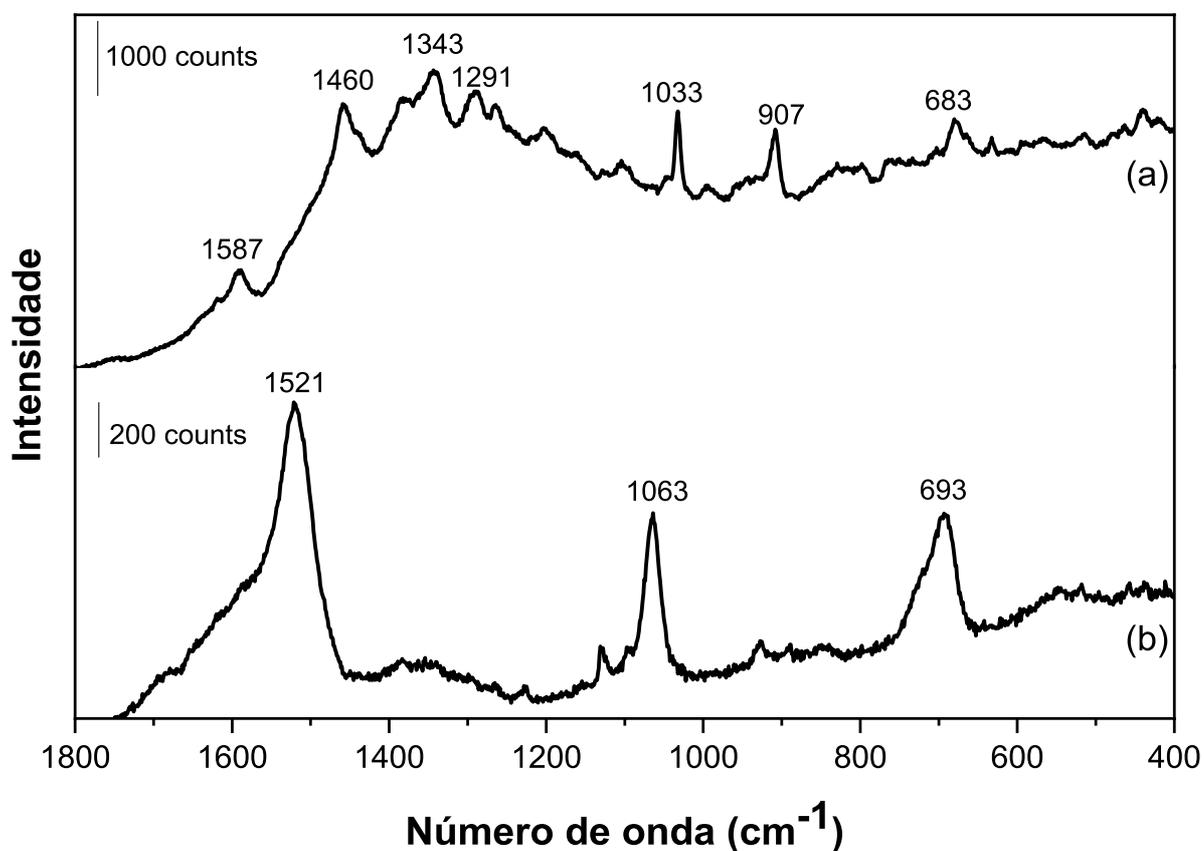
descritas na metodologia que utilizaram cloridrato de hidroxilamina ou borohidreto de sódio como agentes redutores dos íons  $\text{Ag}^+$ .

#### 4.4.2 Substratos utilizando as AgNP reduzidas com hidroxilamina

Os substratos construídos com as AgNP utilizando cloridrato de hidroxilamina como agente redutor tiveram dois tipos distintos de pré-tratamento do papel de filtro, o tratamento com KCl e o tratamento com NaOH e quitosana. O tratamento com KCl foi discutido na seção 4.2. O tratamento com NaOH torna a superfície da celulose negativa, pois causa a desprotonação parcial dos grupos OH ácidos na estrutura do polissacarídeo, e a quitosana, que é um biopolímero com estrutura semelhante à da celulose que pode ser solubilizado em meio aquoso ácido através da protonação de grupos amino na sua estrutura. Essa protonação faz com que a quitosana tenha boa afinidade pela superfície da celulose tratada com íons hidróxido; além disso, a quitosana apresenta grande afinidade por AgNP e, como as nanopartículas não têm grande afinidade pela celulose, a interação pode ser mediada pela quitosana. Como base nessa discussão, foi escolhida a quitosana para estudar o melhor tipo de pré-tratamento do papel.

Na Figura 39 (a) está presente o espectro SERS do imidacloprido no substrato de AgNP obtidas por redução com hidroxilamina sobre papel de filtro qualitativo grau 3 tratado com NaOH e quitosana. No espectro SERS podemos observar as bandas características do imidacloprido em 1460, 1033 e 907  $\text{cm}^{-1}$ , além de outras bandas de menor intensidade, que já foram discutidas na seção 4.3.2 e na Figura 39 (b) o espectro Raman do suporte com o tratamento e as AgNP depositadas. Nota-se que o substrato apresenta algumas bandas referentes ao cloridrato de hidroxilamina, mas essas apresentam posições bastante diferentes das bandas observadas no espectro SERS do imidacloprido. Dessa forma, o tratamento com NaOH e quitosana e as AgNP obtidas com redução por hidroxilamina permitiram a detecção das bandas características do imidacloprido.

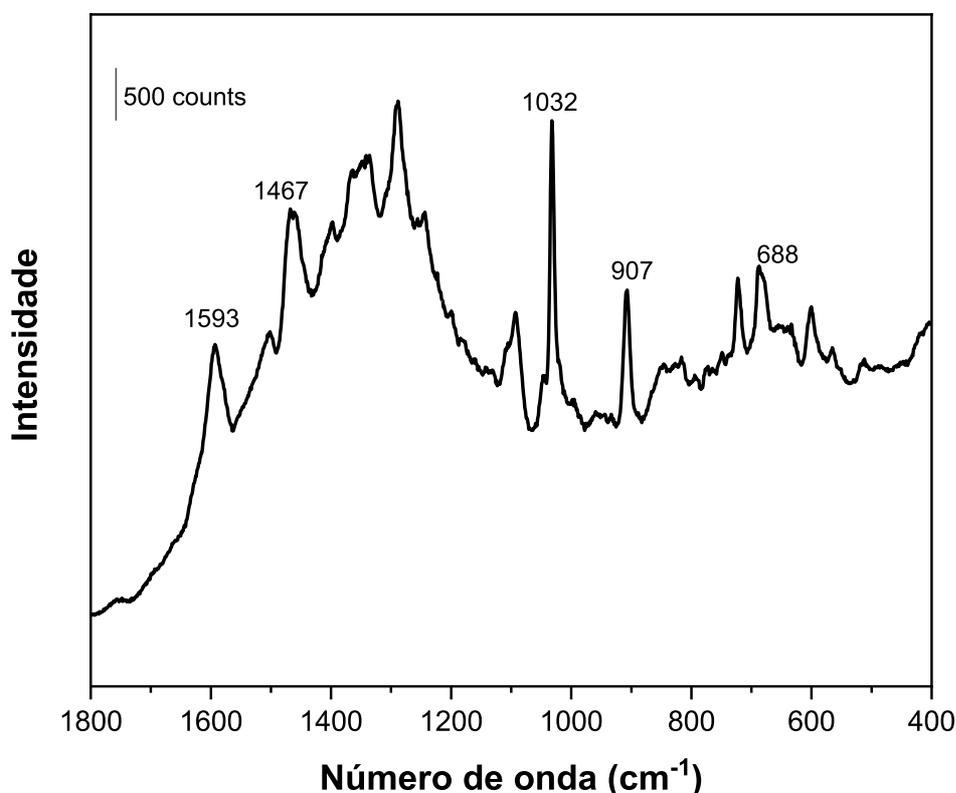
Figura 39- (a) Espectro SERS do imidacloprido ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) adsorvido nas AgNP no suporte de Papel de filtro qualitativo de grau 3 tratado com NaOH e quitosana (b) Espectro Raman do papel de filtro tratado com NaOH e quitosana e com adição de AgNP



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

O suporte QIPF3 também passou por pré-tratamento com KCl e foi utilizado na obtenção dos espectros SERS do imidacloprido. Nota-se na Figura 40 as bandas características do imidacloprido, como as bandas em 1467, 1032 e 907  $\text{cm}^{-1}$ . Algumas dessas bandas apresentam um pequeno deslocamento entre os espectros SERS obtidos, o que pode ser devido ao tipo de tratamento no papel.

Figura 40- Espectro SERS do imidacloprido ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) adsorvido nas AgNP no suporte de papel de filtro qualitativo de grau 3 tratado com KCl



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Como pode ser observado nos resultados SERS para esse substrato, os dois pré-tratamentos do QIFP3 utilizados permitiram a detecção das bandas SERS do imidacloprido, porém não foram eficazes na detecção do tiametoxam (resultados não apresentados). Portanto, apesar dos substratos preparados nessa parte do trabalho terem apresentado um alto desempenho SERS para o estudo do imidacloprido, diante da dificuldade na obtenção dos espectros do tiametoxam, optou-se por testar mais uma metodologia de síntese de AgNP utilizando agora o borohidreto de sódio como agente redutor dos íons  $\text{Ag}^+$ .

#### 4.4.3 Substratos utilizando a AgNP reduzidas com borohidreto de sódio. (AgNP- $\text{NaBH}_4$ )

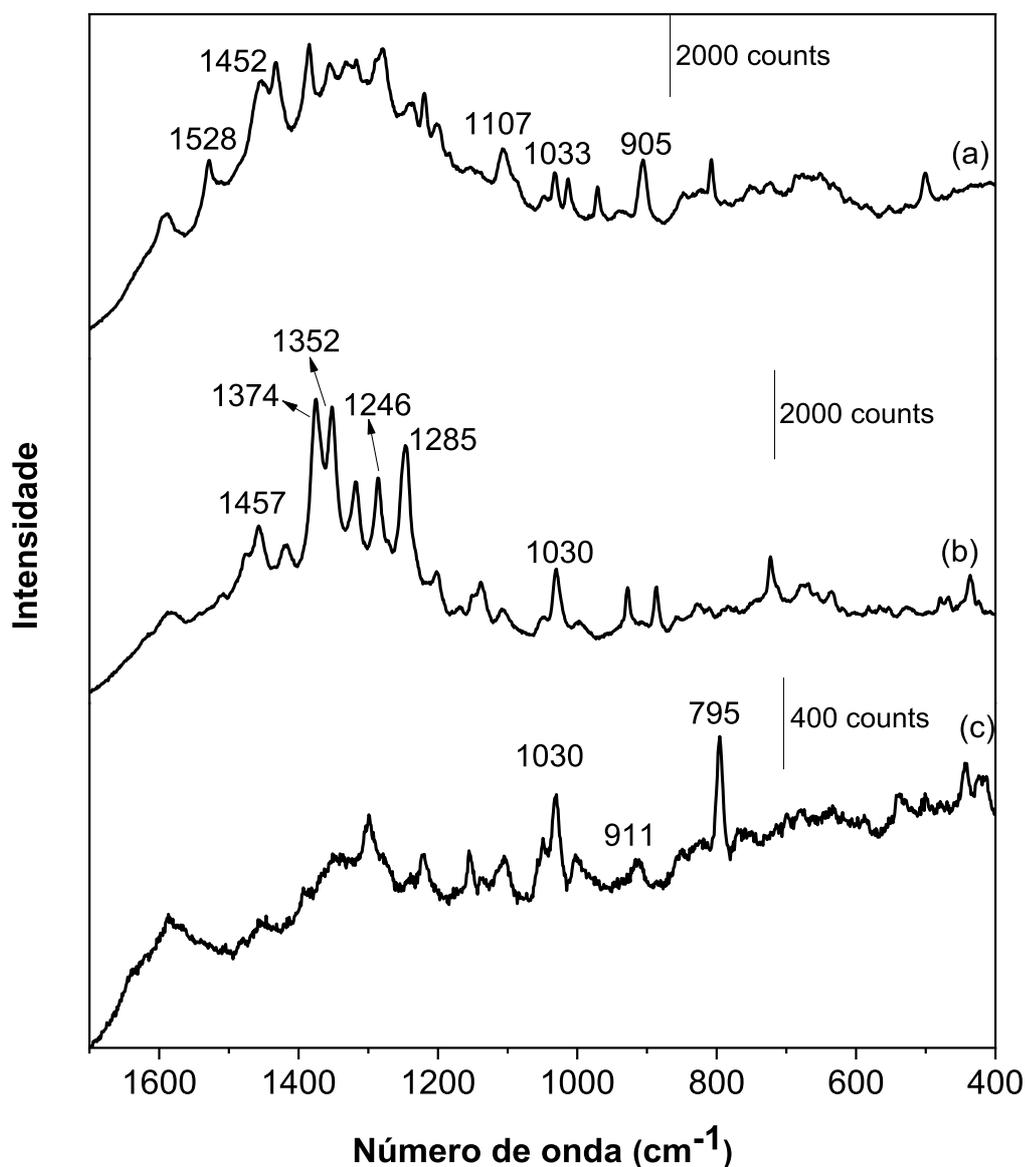
Para as AgNP- $\text{NaBH}_4$  foram utilizados os suportes de QIFP3 com o pré-tratamento com NaOH e quitosana e o pré-tratamento com KCl. É interessante notar que também foi utilizado o suporte de PTFE nessa seção. As sínteses de AgNP utilizando borohidreto de

sódio como redutor foram realizadas com dois procedimentos distintos; as variações envolveram a concentração de agente redutor e de nitrato de prata, que resultaram em nanopartículas esféricas com tamanho diferentes.

#### *4.4.3.1- Síntese de AgNP (NaBH<sub>4</sub>) com tamanhos pequenos*

Nessa seção serão apresentados os resultados utilizando as AgNP reduzidas por borohidreto de sódio como reportado por Creighton, que resultam em AgNP com tamanho médio de 15 nm (CREIGHTON; BLATCHFORD; ALBRECHT, 1979). Na Figura 41 está presente os espectros SERS do imidacloprido variando a concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  no substrato de PTFE. Nota-se que para as concentrações maiores é possível detectar as principais bandas características do imidacloprido, em 1452, 1107, 1033 e  $907 \text{ cm}^{-1}$ , porém, para menores concentrações poucas bandas podem ser identificadas no espectro que possam ser associadas ao agrotóxico. A banda em  $795 \text{ cm}^{-1}$  é referente ao suporte de PTFE.

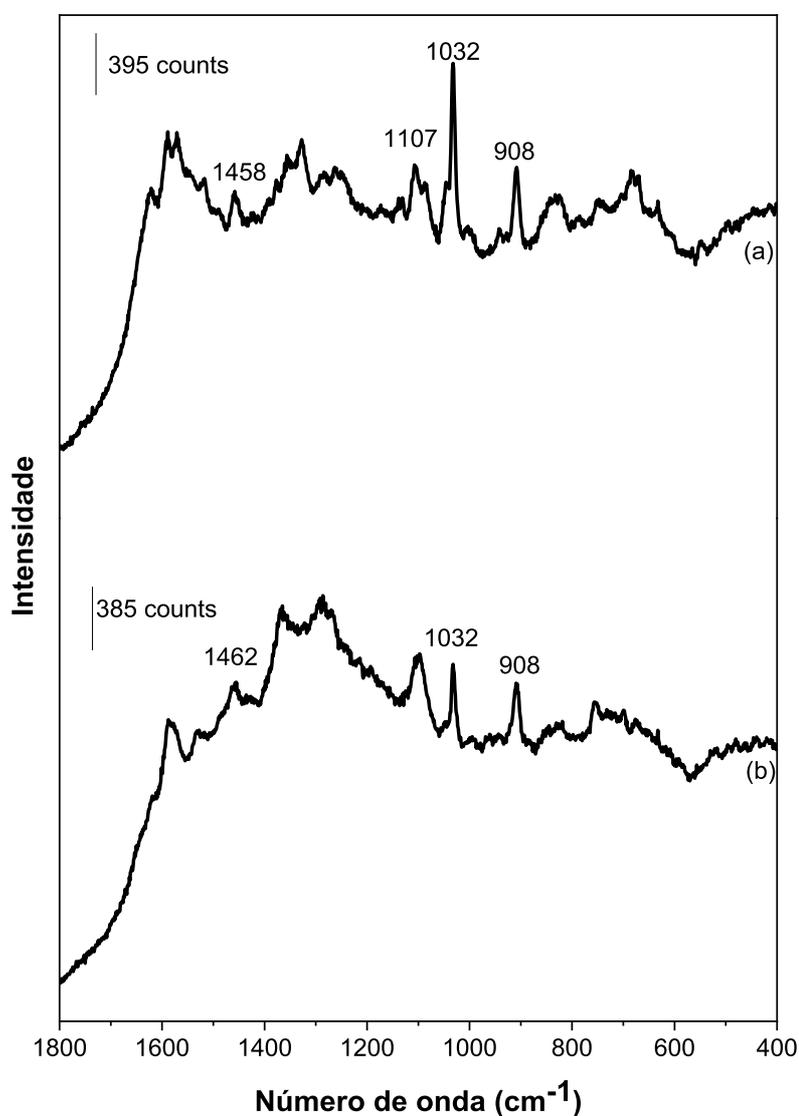
Figura 41- Espectro SERS do imidacloprido no substrato de PTFE (a)  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$   
(b)  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (c)  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Elaborado pela própria autora (2024)

Foram analisados os suportes de QIFP3 com os tratamentos NaOH e quitosana e KCl. Na Figura 42 está presente os espectros SERS do imidacloprido ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) com os substratos com diferentes tipos de pré-tratamento. Podemos observar algumas bandas características do agrotóxico em 1458, 1033 e 907  $\text{cm}^{-1}$  nos dois substratos estudados, porém os espectros apresentam uma baixa relação sinal/ruído e dessa forma muitas bandas que são características e apresentam menor intensidade não foram observadas.

Figura 42- Espectro SERS do imidacloprido ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) no suporte QIFP3 com tratamentos distintos (a) NaOH e quitosana (b) KCl



Fonte: Elaborado pela própria autora (2024)

O agrotóxico tiametoxam também foi estudado nos substratos, porém não foi possível obter um espectro com bandas características do pesticida (resultado não apresentado). Por isso, foi realizada uma nova abordagem para obtenção das AgNP e para a obtenção dos espectros SERS, que será apresentada na seção 4.3.3.2.

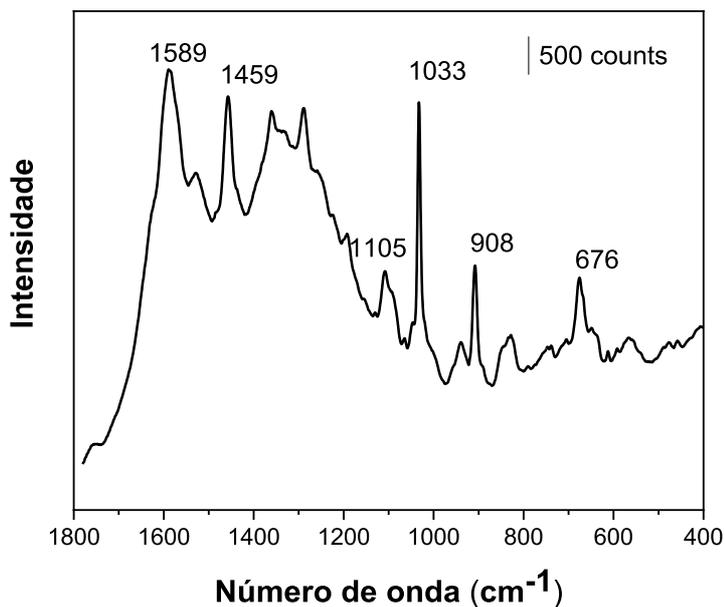
#### 4.4.3.2 Síntese de AgNP ( $\text{NaBH}_4$ ) com tamanhos maiores

Nessa seção serão apresentados os espectros dos agrotóxicos e das misturas realizadas utilizando a síntese de AgNP reduzida com borohidreto de sódio, reportada por

(EMONDS-ALT *et al.*, 2019), que apresenta concentrações diferentes dos reagentes em relação a síntese reportada por Creighton resultando em nanopartículas esféricas de tamanho maior do que a daquele trabalho, com uma média reportada de 25 nm (EMONDS-ALT *et al.*, 2019). Além da preparação de AgNP maiores, nessa parte do trabalho foi utilizada uma abordagem chamada de D-SERS para a obtenção dos espectros (QIAN *et al.*, 2013). Essa abordagem para a obtenção dos espectros SERS em substratos baseados em suportes sólidos consiste na obtenção dos espectros Raman em uma condição em que a solução contendo o analito, depositada por gotejamento, ainda não secou completamente, como foi discutido na Introdução dessa tese, seção 1.2.3. 10  $\mu\text{L}$  do analito foi depositado por *drop-casting* nos substratos e, logo em seguida, foi realizada a obtenção de vários espectros SERS através do modo *live spectrum* do espectrômetro utilizado, foi observado que a intensidade, assim como a relação sinal/ruído aumentava conforme a evaporação da gota até atingir um estado ótimo no qual foram coletados os espectros do modo de coleção regular; caso maiores tempos fossem considerados, ocorria a diminuição da intensidade SERS e da relação sinal/ruído. Essa abordagem visa garantir que os efeitos térmicos da exposição ao laser sejam minimizados, e pode resultar em um aumento das intensidades SERS devido ao aumento tanto da concentração de analito devido à evaporação parcial do solvente quanto do número de *hot spots*. Foi estudado novamente o substrato de QIFP3 tratado com NaOH e quitosana, KCl e o substrato de PTFE.

Na Figura 43 está presente o espectro do imidacloprido no substrato QIFP3 tratado com NaOH e quitosana, podemos observar as bandas características do agrotóxico em 1589, 1459, 1033, 908  $\text{cm}^{-1}$  que apresentam alta intensidade e bandas de menores intensidades características também do imidacloprido; além disso, observarmos que o espectro apresenta uma alta relação sinal/ruído.

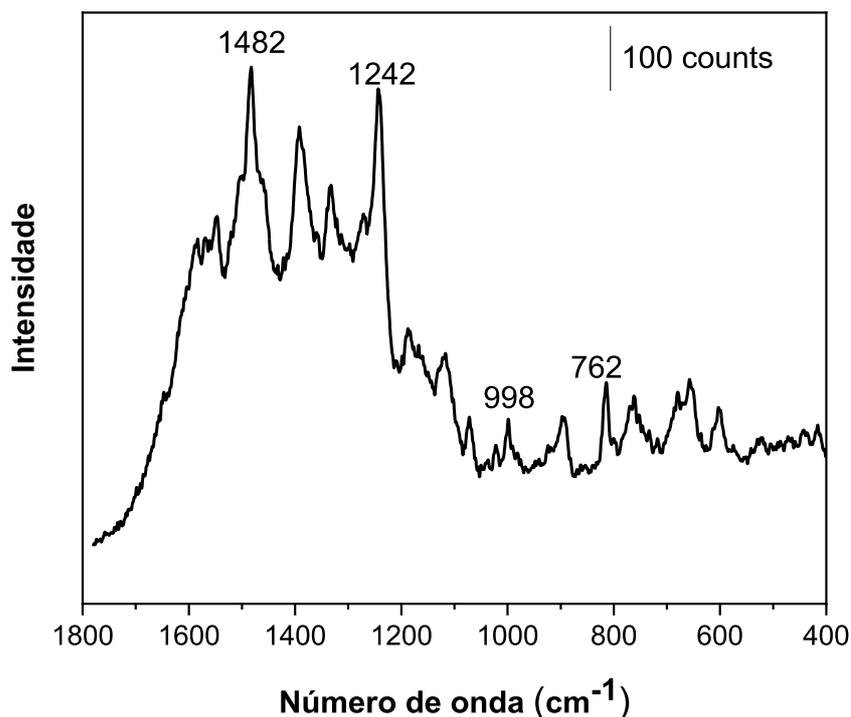
Figura 43- Espectro SERS do imidacloprido ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) no suporte QIFP3 tratado com NaOH e quitosana e com cinco deposições de AgNP.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

O tiametoxam também foi estudado por SERS no suporte QIFP3 tratado com NaOH e quitosana. Nesse substrato foi possível obter o espectro SERS com bandas características do agrotóxico discutidas na seção 4.3.2, porém, com um deslocamento maior em relação ao espectro da substância sólida; isto foi observado, por exemplo, para as bandas 1482 e 1242 cm<sup>-1</sup>, além da banda de menor intensidade em 998 cm<sup>-1</sup>. Foi necessário agregar as nanopartículas para obter o espectro do tiametoxam e, por isso, foi adicionado uma gota de HCl (0,01 mol L<sup>-1</sup>) no substrato após a adição do analito.

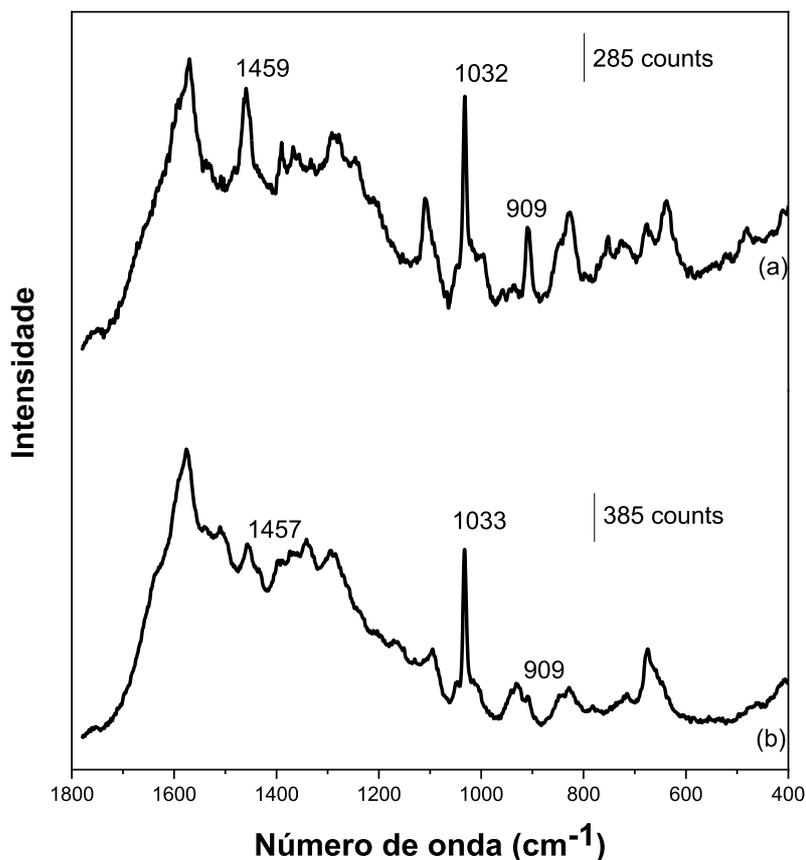
Figura 44- Espectro SERS do tiametoxam ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) no QIFP3 com NaOH e quitosana e com cinco deposições de AgNP.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Foi estudado o efeito do pré-tratamento com KCl do substrato Ag5-QIFP3 no desempenho SERS para o imidacloprido. Na Figura 45 estão apresentados os espectros SERS do imidacloprido em diferentes concentrações sobre o Ag5-QIFP3 após o tratamento com KCl, e podemos observar que para o imidacloprido foi possível detectar as bandas características do agrotóxico até a concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Abaixo dessa concentração, o espectro apresentou uma baixa relação sinal/ruído e bandas características apenas do agente redutor; sendo assim, não foi possível detectar as bandas características do agrotóxico para concentrações abaixo de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

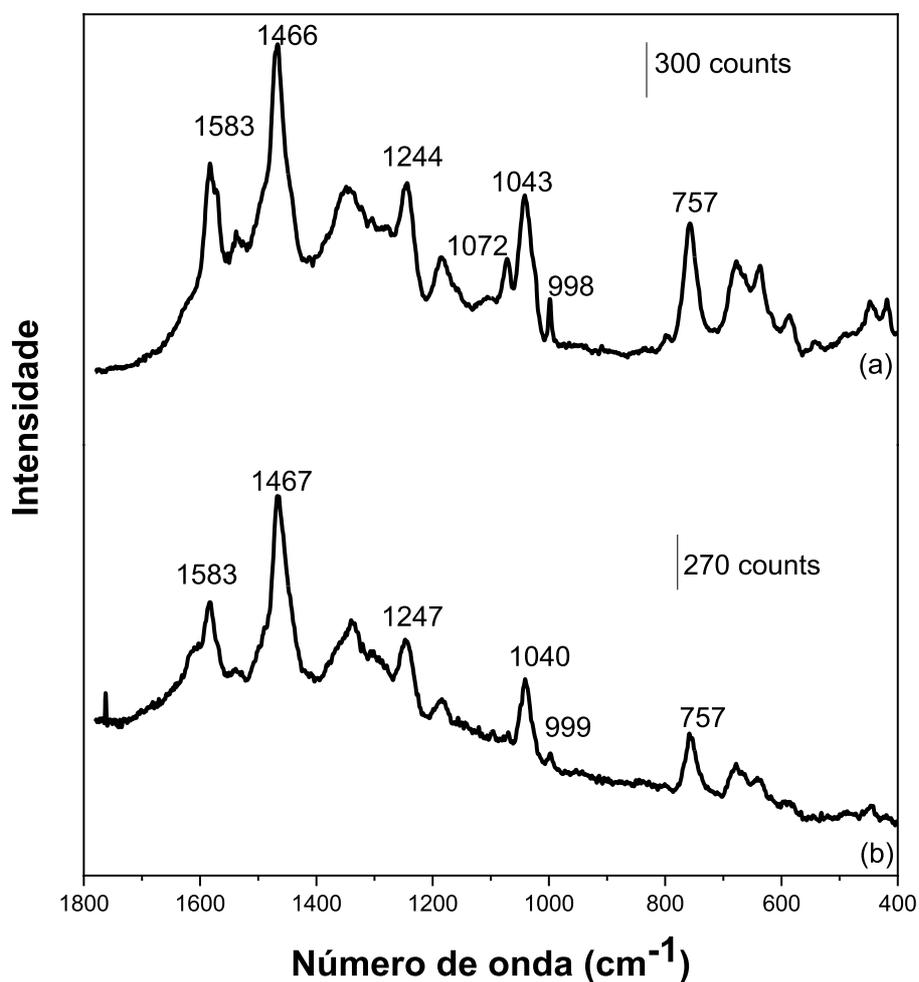
Figura 45- Espectro SERS do imidacloprido em diferentes concentrações no substrato de Ag5-QIFP3 tratado com KCl (a)  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (b)  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Na Figura 46 está presente os espectros SERS para o tiametoxam utilizando o substrato Ag5-QIFP3 que foi tratado com KCl e adição de uma gota de solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl no substrato após a adição do analito. De modo semelhante ao que foi observado para o imidacloprido, foi possível detectar as bandas características do agrotóxico em 1583, 1466, 1244, 1072, 1043, 998, 757 cm<sup>-1</sup>. É interessante notar que foram feitas as análises SERS até a concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Nesse substrato foi possível detectar um maior número de bandas características do agrotóxico em relação ao substrato tratado com NaOH e quitosana.

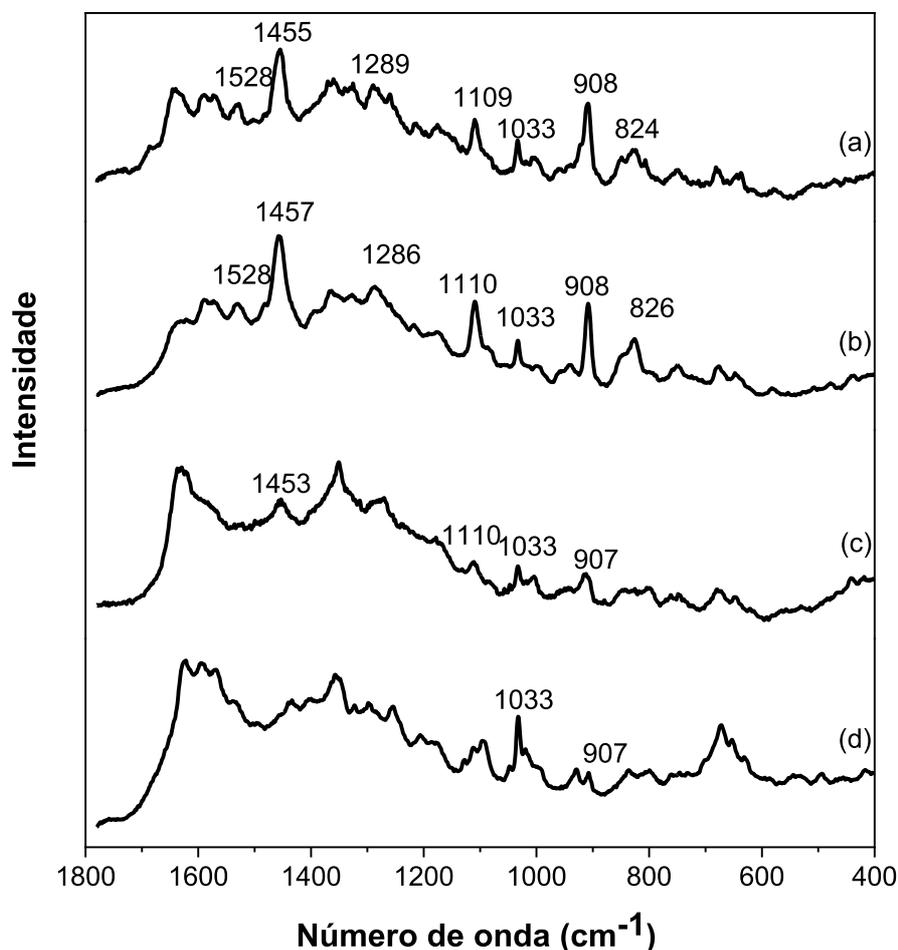
Figura 46- Espectro SERS do tiametoxam em diferentes concentrações no substrato de Ag5-QIFP3 tratado com KCl (a)  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (b)  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

A seguir, foi utilizado o substrato de PTFE com a deposição das nanopartículas preparadas com  $\text{NaBH}_4$  para obter tamanhos maiores para a análise SERS dos agrotóxicos. Na Figura 47 estão presentes os espectros SERS do imidacloprido em diferentes concentrações. Podemos destacar as bandas características em 1528, 1454, 1289, 1109, 1033, 908, 824  $\text{cm}^{-1}$ . Nesse substrato foi possível identificar bandas SERS características do agrotóxico até a concentração de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

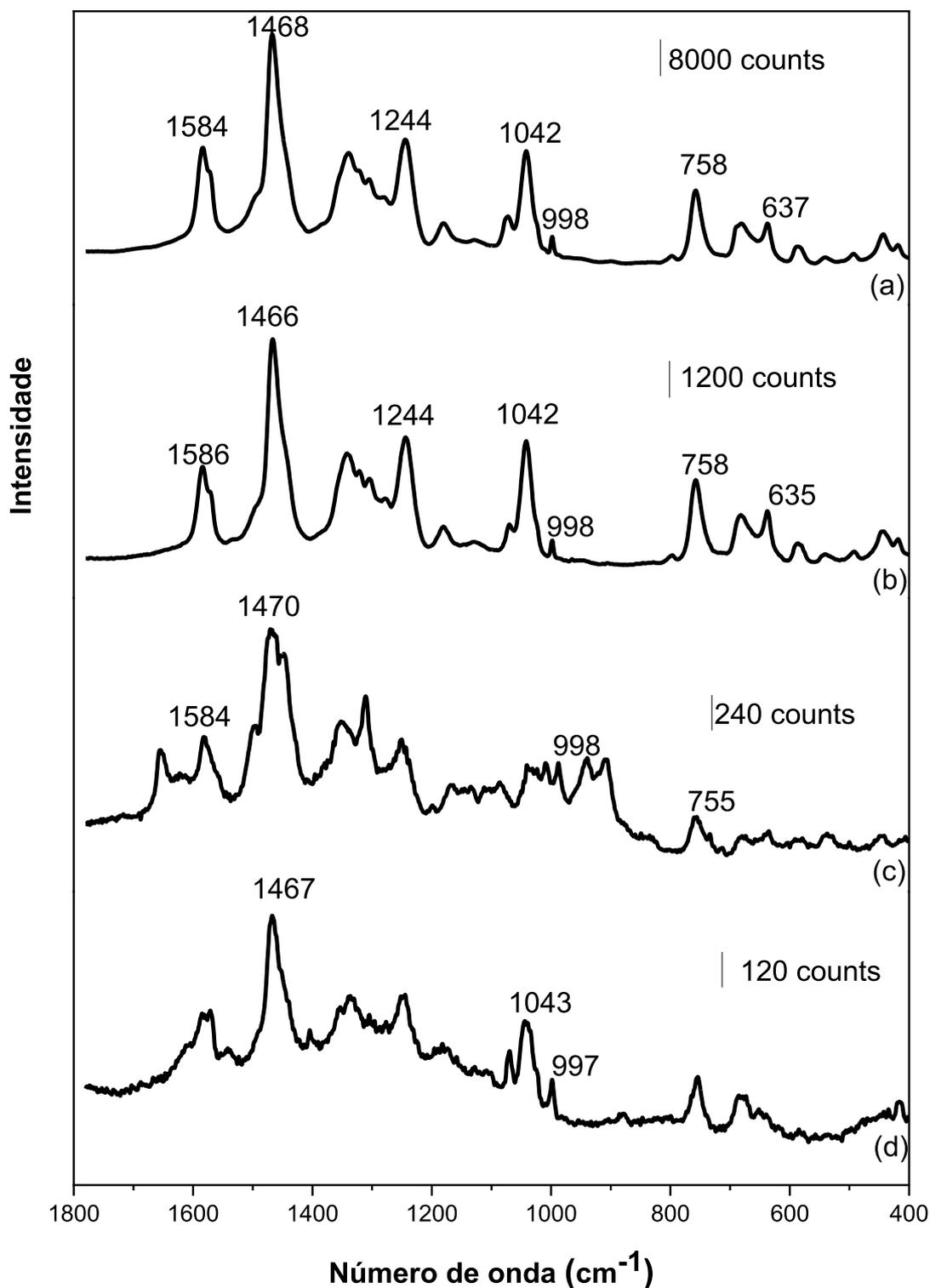
Figura 47- Espectro SERS do imidacloprido no substrato Ag5-PTFE com diferentes concentrações (a)  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (b)  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> (c)  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (d)  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Na Figura 48 está presente os espectros SERS do tiametoxam em diferentes concentrações, as principais bandas estão destacadas nos espectros, como as bandas em 1584, 1469, 1244, 1042, 998, 758, 637 cm<sup>-1</sup>. Nota-se que os espectros apresentam uma alta relação sinal/ruído. Foi possível detectar as bandas do agrotóxico até a concentração de  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>.

Figura 48- Espectro SERS do tiametoxam no substrato Ag5-PTFE nas diferentes concentrações: (a)  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; (c)  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (d)  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .



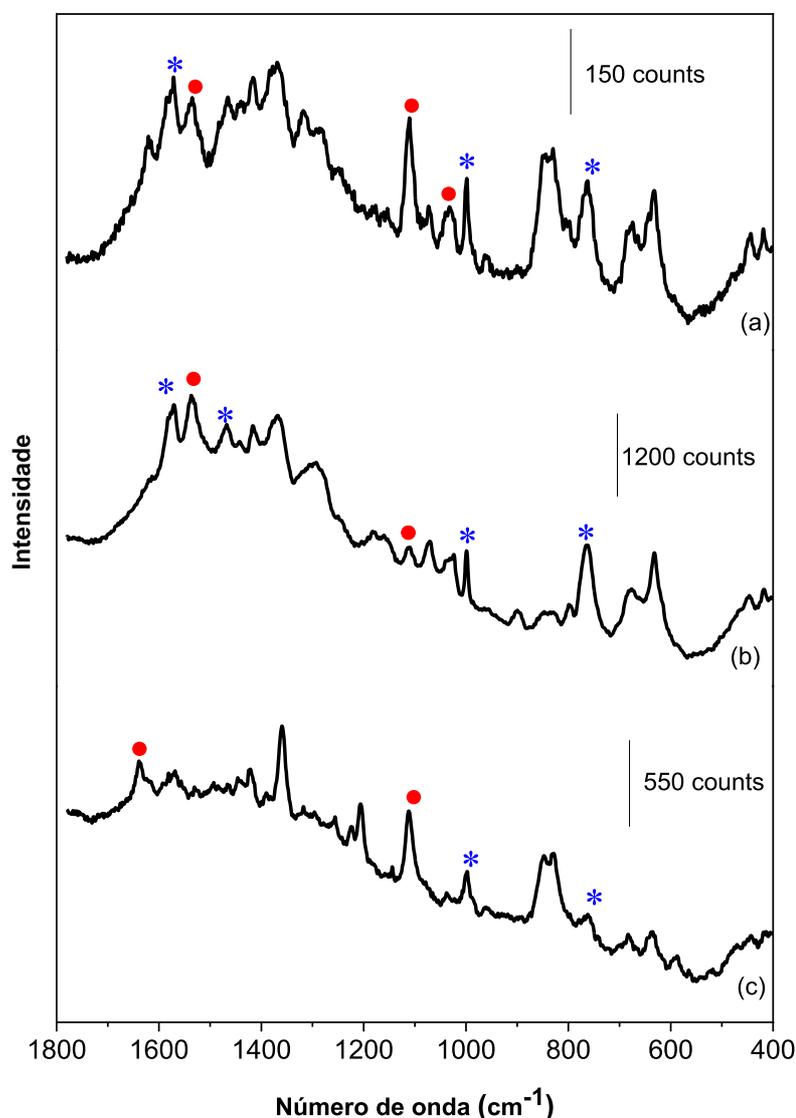
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Com os resultados apresentados acima para os dois agrotóxicos de interesses nesse trabalho, imidacloprido e tiametoxam, é razoável afirmar que o substrato Ag5-PTFE obtido

utilizado AgNP reduzidas com  $\text{NaBH}_4$  de tamanho maior em combinação com a metodologia D-SERS para obter os espectros foi bastante eficaz na obtenção dos espectros SERS dos agrotóxicos até baixas concentrações. Segundo os limites permitidos em água portátil, dados no item 1.1.2 dessa tese, o limite de detecção por SERS obtido para o imidacloprido estão abaixo do limite permitido pela legislação da agência Health Canada, enquanto os limites obtidos para o tiametoxam estão acima dos limites permitidos pela agência Health Canada e no Brasil, pelo Ministério da Saúde.

Para avançar com a análise do desempenho SERS do substrato Ag-PTFE, foi realizado um ensaio SERS com misturas dos agrotóxicos estudados na proporção molar de 1:1 (imidacloprido:tiametoxam), 1:3 (imidacloprido:tiametoxam) e 3:1 (imidacloprido:tiametoxam) tanto em AgNP em suspensão coloidal como no substrato Ag-PTFE. Na Figura 49 está presente os espectros SERS das misturas de agrotóxicos no coloide de AgNP e na Figura 50 está presente os espectros SERS das misturas de agrotóxicos no substrato de Ag-PTFE. Podemos observar na Figura 49 bandas destacadas referente ao imidacloprido (marcadas com  $\bullet$ ) em 1537, 1109, 1033 e 907  $\text{cm}^{-1}$  e bandas destacadas referentes ao tiametoxam (marcadas com  $*$ ) em 1570, 1468, 1000, 766  $\text{cm}^{-1}$ . É interessante notar que há um pequeno deslocamento dessas bandas em relação a cada agrotóxico puro, que tiveram seus espectros SERS discutidos na seção 4.3.2. Na Figura 35 foi mostrado que algumas bandas SERS dos agrotóxicos estão bem próximas e algumas sobrepostas, por isso ao realizar a mistura experimental podemos ter a junção dessas bandas e os pequenos deslocamentos observados. Em todas as proporções analisadas apresentadas na Figura 49 foi possível distinguir algumas bandas características de cada pesticida e observaram-se variações de intensidades relativas das bandas de cada pesticida de acordo com a proporção molar utilizada.

Figura 49- Espectros SERS de soluções com mistura de agrotóxicos no coloide de AgNP em suspensão, na concentração total de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> (a) 1:1 (imidacloprido:tiametoxam) (b) (1:3) (imidacloprido: tiametoxam) (c) (3:1) (imidacloprido:tiametoxam). • imidacloprido \* tiametoxam

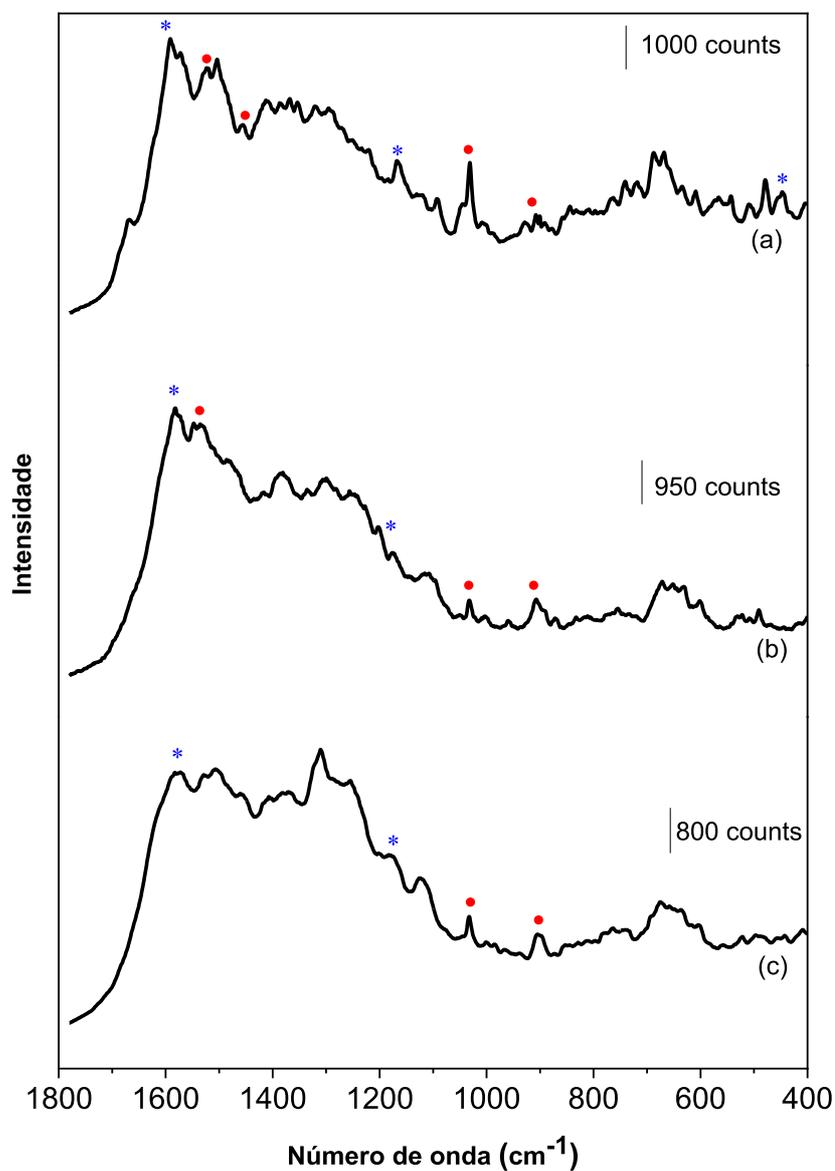


Fonte: Elaborado pela própria autora (2024)

A Figura 50 apresenta os espectros SERS das misturas dos agrotóxicos nas mesmas proporções utilizadas para o coloide de Ag, mas depositadas no substrato Ag5-PTFE. Podem ser identificadas bandas características do imidacloprido (•) em 1528, 1457, 1033 e 907 cm<sup>-1</sup> e do tiametoxam (\*) em 1582, 1180, 447 cm<sup>-1</sup>. Na proporção equimolar é possível identificar um maior número de bandas características dos dois agrotóxicos, e nas outras misturas há maior presença das bandas do imidacloprido, mesmo quando este está em menor proporção na mistura. É interessante ressaltar que com esse estudo SERS não é possível

quantificar cada pesticida presente na mistura ou mesmo a proporção entre eles, mas é possível afirmar que os dois agrotóxicos estão presentes.

Figura 50- Mistura de agrotóxicos no substrato de PTFE na concentração de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  (a) 1:1 (imidacloprido:tiametoxam) (b) (1:3) (imidacloprido:tiametoxam) (c) (3:1) (imidacloprido:tiametoxam).



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

#### 4.4.2 Conclusões parciais

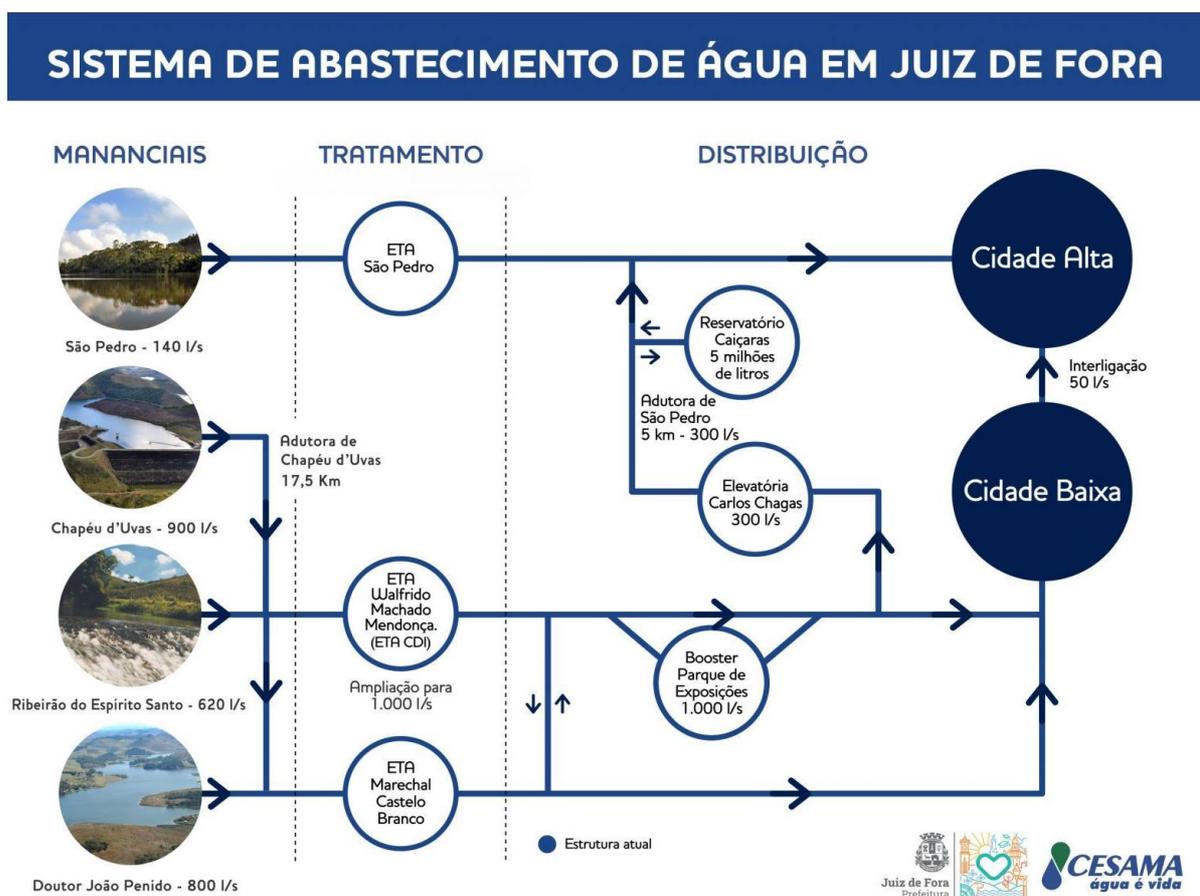
Nessa seção foram estudados dois tipos de suporte (Papel de filtro qualitativo de grau 3, QIFP3 e PTFE) para a construção de substratos SERS flexíveis. Para o suporte QIFP3 foram estudados dois tipos de pré-tratamento: NaOH e quitosana/KCl. Foram utilizados quatro tipos de nanopartículas esféricas, obtidas pelo uso de diferentes condições experimentais e agentes redutores dos íons  $\text{Ag}^+$ . Os substratos construídos com AgNP reduzidas com citrato de sódio sobre os dois tipos de suporte não foram eficazes na análise SERS dos agrotóxicos, resultando em espectros com apenas bandas características do íon citrato. Os substratos obtidos com AgNP reduzidas com cloridrato de hidroxilamina apresentaram um alto desempenho SERS com o imidacloprido em altas concentrações, porém em baixas concentrações e com o tiametoxam, o desempenho não foi satisfatório. Os substratos obtidos com AgNP reduzidas com borohidreto de sódio foram eficazes na obtenção dos espectros do imidacloprido até a concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , mas não apresentaram bom desempenho para o tiametoxam. Por fim, a utilização de AgNP reduzidas com borohidreto de sódio em concentrações maiores, que resultam em AgNP maiores, resultou em substratos com alto desempenho SERS para os dois agrotóxicos estudados em ambos os suportes; entre eles, o substrato de PTFE apresentou maior desempenho, e foi possível chegar a limites de detecção de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  para os dois agrotóxicos estudados. Além disso, é relevante destacar que só foi possível obter os espectros SERS com alta relação sinal/ruído utilizando a metodologia D-SERS. Esse substrato também foi utilizado para o estudo de diferentes misturas dos agrotóxicos, resultando na possibilidade de detectar mais de um pesticida simultaneamente por SERS.

#### 4.5 APLICAÇÃO DOS SUBSTRATOS SERS FLEXÍVEIS

Nessa seção serão apresentados os resultados do modelo de classificação multivariado construído empregando os substratos SERS otimizados para detectar a presença do imidacloprido e tiametoxam em amostras de água de abastecimento. Foram escolhidos dois pontos de coleta na cidade de Juiz de Fora, um ponto na chamada Cidade Alta de Juiz de fora e um ponto na chamada Cidade Baixa de Juiz de Fora. Essa é uma nomenclatura para designar um conjunto de bairros da cidade que têm como características para classificação a diferença de altitude, mas que também são servidos por reservatórios de

água potável diferentes. Na Figura 51 está representado um resumo sobre os mananciais e a distribuição da água nas diferentes regiões da cidade de Juiz de Fora. Pode ser observado na figura que o abastecimento da água é feito através de quatro principais mananciais (São Pedro, Chapéu d'Uvas, Ribeirão do Espírito Santo e Doutor João Penido) e que cada um é responsável por uma porcentagem do abastecimento para as regiões da Cidade Alta e da Cidade Baixa. Por causa dessa distribuição dos mananciais, foram escolhidos os dois pontos de coleta. As amostras foram coletadas nos meses de setembro e dezembro para analisar a variabilidade sazonal da água potável.

Figura 51- Sistema de abastecimento de água da cidade de Juiz de Fora, MG.



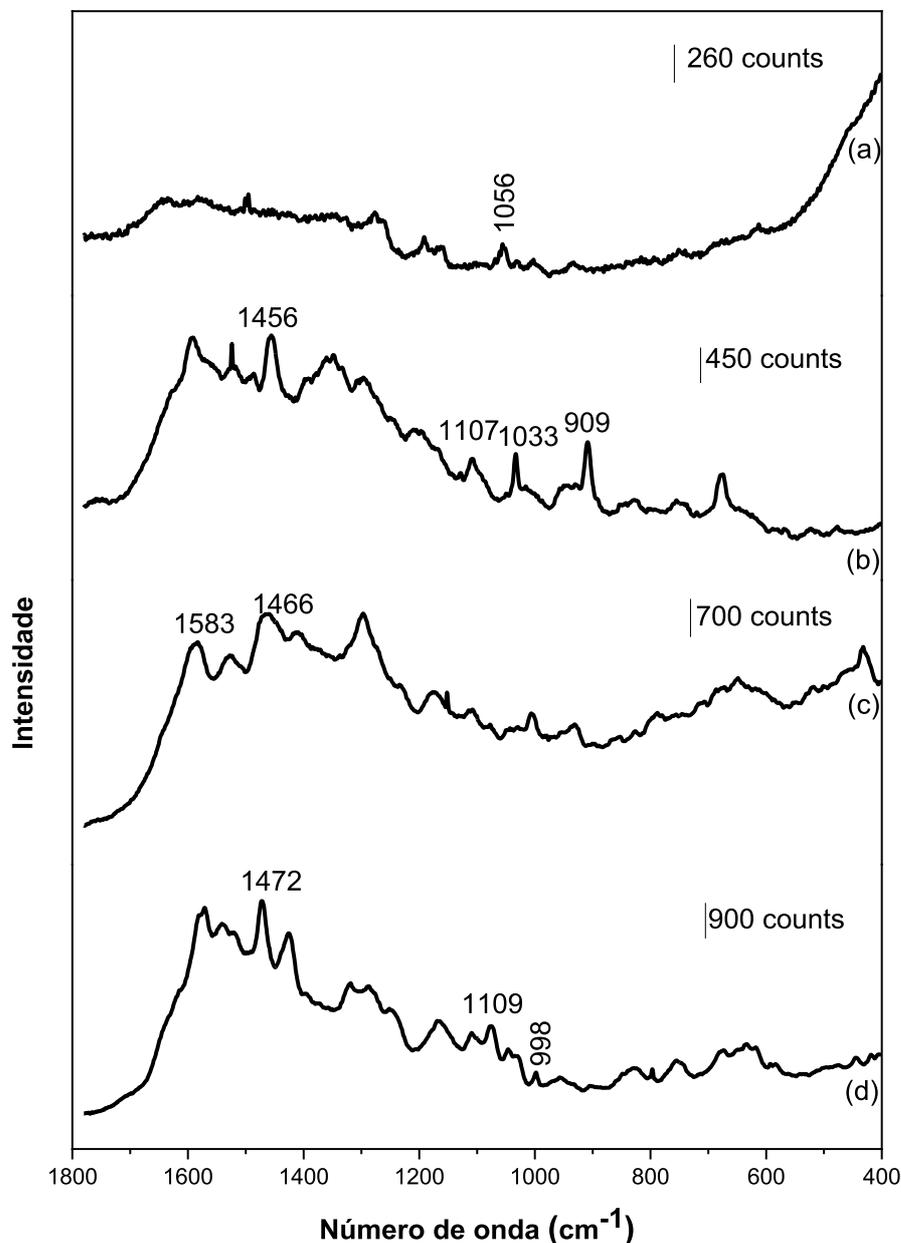
Fonte: (CESAMA, 2024)

Os agrotóxicos em água potável foram avaliados utilizando o substrato de AgNP reduzidas com borohidreto de sódio sobre PTFE, Ag5-PTFE, com cinco deposições. Foram estudados o imidacloprido, tiametoxam e a mistura equimolar com as concentrações variando entre  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> a  $1,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. As soluções dos agrotóxicos foram preparadas com a água potável obtidas nos dois pontos de coleta discutidos acima.

A Figura 52 mostra espectros SERS representativos para as análises de imidacloprido e tiametoxam depositados a partir de soluções em água potável no substrato Ag5-PTFE. Na

Figura 52 (a) está presente também o espectro SERS da água potável, sem adição de agrotóxico, no qual foram observadas algumas bandas de baixa intensidade, que podem estar relacionadas com os produtos de oxidação do íon borohidreto, que se mantêm adsorvidos nas AgNP. Na Figura 52 (b) está presente o espectro SERS do imidacloprido em água potável sobre o substrato Ag-PTFE, no qual podem ser observadas as bandas em 1456, 1109, 1033 e 900  $\text{cm}^{-1}$  que já foram discutidas nas seções anteriores e que são características do agrotóxico. A Figura 52 (c) está presente o espectro SERS do tiametoxam em água potável no substrato Ag-PTFE e nota-se que também foi possível identificar as bandas características do agrotóxico. A Figura 52(d) mostra o espectro SERS da mistura equimolar dos agrotóxicos em água potável sobre o substrato Ag-PTFE, no qual podem ser notadas bandas características do imidacloprido e do tiametoxam, assim como tinha sido possível observar para a mistura em água deionizada. Portanto, a metodologia utilizada foi eficaz na detecção dos agrotóxicos na matriz de água de potável.

Figura 52- (a) Espectros SERS da água potável sem agrotóxicos sobre os substratos Ag5-PTFE; (b) Espectro SERS do imidacloprido ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ); (c) Espectro SERS do tiametoxam ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ); (d) espectro SERS da mistura equimolar do imidacloprido e tiametoxam, ambos na concentração  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



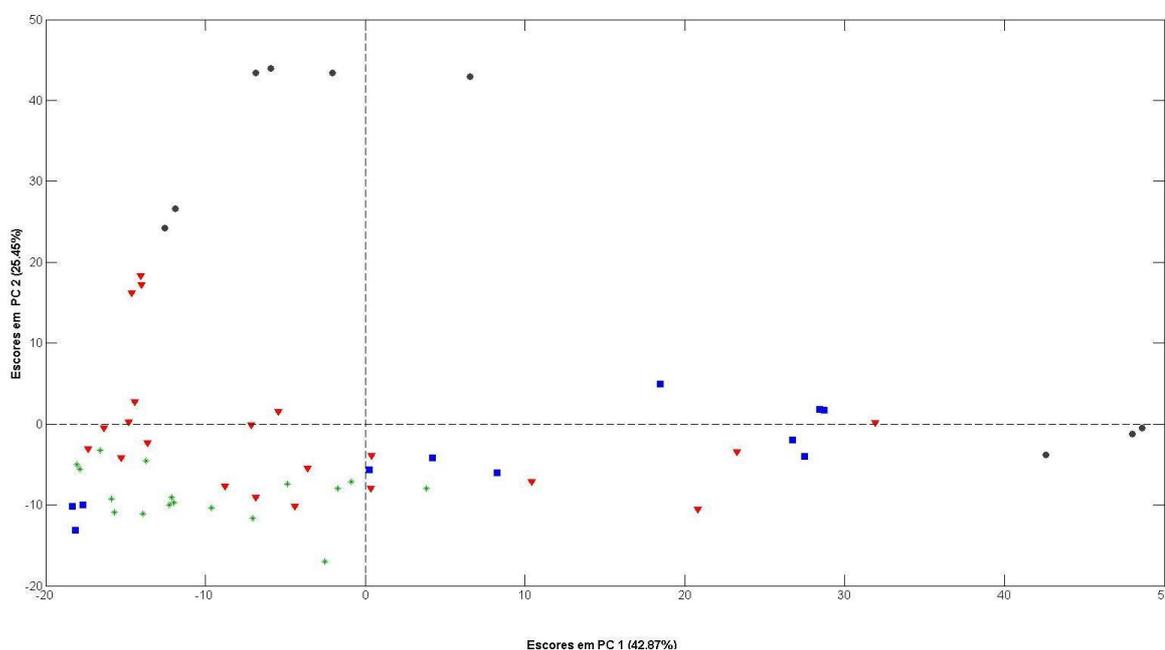
Fonte: Elaborado pela própria autora (2024)

A partir desse resultado inicial promissor da obtenção dos espectros SERS dos agrotóxicos dissolvidos em uma matriz mais complexa do que a água deionizada, foram feitas as análises com diferentes concentrações de agrotóxicos e da mistura, em diferentes amostras de água potável, que foram coletadas em dias diferentes. O objetivo desta parte do trabalho foi o desenvolvimento de um modelo de classificação multivariado empregado o

método SIMCA para detectar de forma automatizada a presença dos agrotóxicos em amostras de água potável.

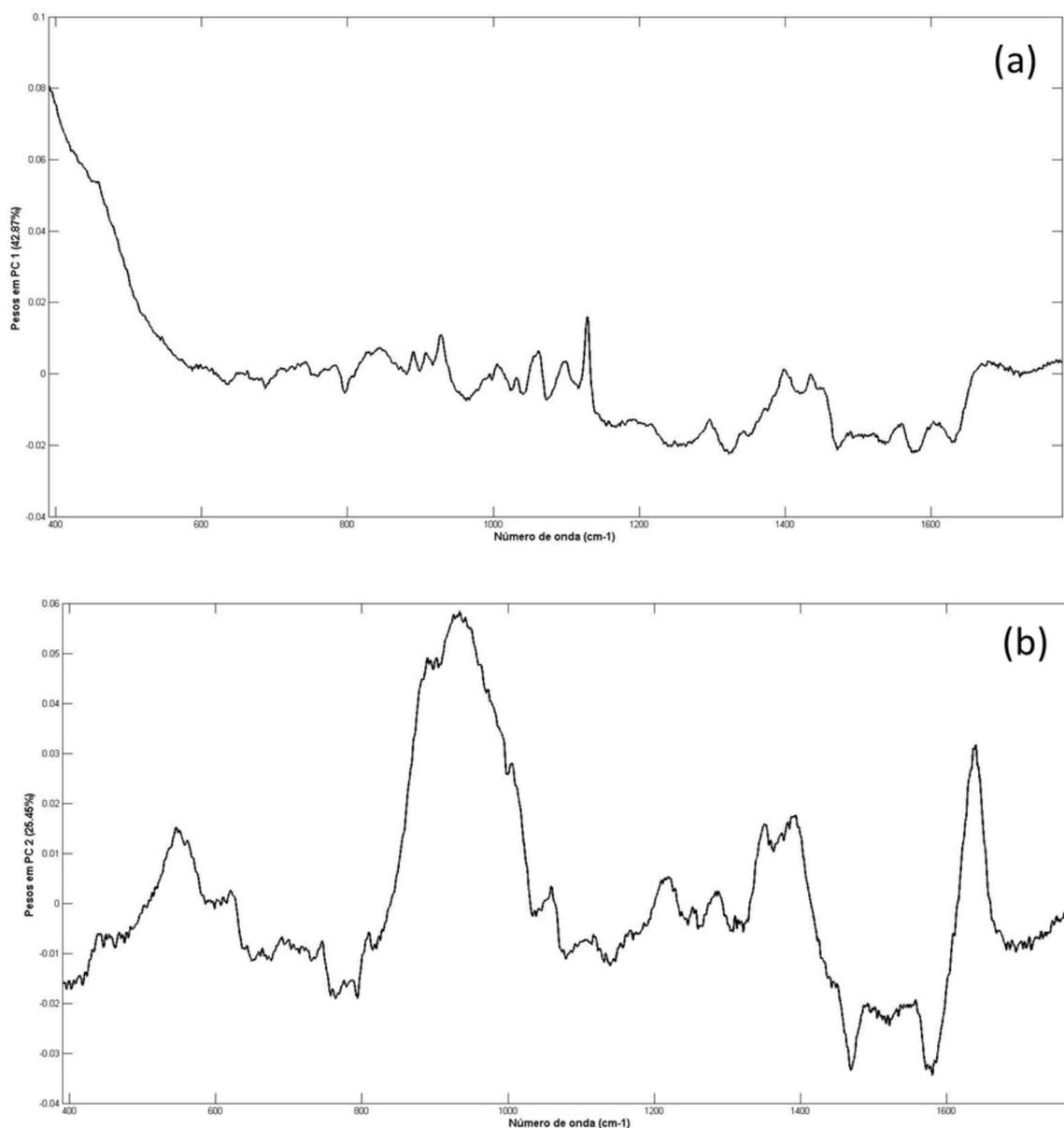
Inicialmente, foi realizada a análise exploratória dos dados por PCA, a fim de visualizar o perfil dos dados e os agrupamentos. Na Figura 53 está apresentado o gráfico dos escores obtido para o modelo PCA com duas componentes principais que explicam 68,32 % da variância total dos dados. Foram retiradas duas amostras anômalas, que apresentaram alto valor de Q residual e alto valor de  $T^2$ . No gráfico apresentado na figura, de PC1 vs. PC2, é possível observar uma tendência de agrupamento das amostras. No lado negativo da PC2 está distribuída a maioria das amostras contendo imidacloprido e tiametoxam enquanto no lado positivo da PC2 estão distribuídas algumas amostras da mistura de agrotóxicos e a maioria das amostras contendo somente água potável. Nota-se, portanto, que há uma separação entre a classe de amostras que possuem agrotóxicos e as amostras que não possuem agrotóxicos e, dessa forma, os resultados obtidos pela PCA indicam que o modelo SIMCA apresentará um desempenho de classificação satisfatório.

Figura 53- Análises das componentes principais para 2 PCs com os dados SERS dos agrotóxicos em água potável e da água potável. Imidacloprido (▼), tiametoxam (\*), mistura (■) e branco (•).



Fonte: Elaborado pela própria autora (2024)

Figura 54- (a) Pesos em PC1 para o modelo PCA construído (b) Pesos em PC2 para o modelo de PCA construído.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

O gráfico de pesos vs. número de onda (Figura 54) traz informações a respeito das variáveis (bandas) que foram importantes e influenciam na tendência de agrupamento das amostras. Observa-se na Figura 53 que algumas bandas são significativas para o comportamento das amostras, que são as bandas nas regiões características dos agrotóxicos e da mistura de agrotóxicos, que foram discutidas na Figura 52 e observamos algumas bandas que são referentes ao substrato e as amostras de água potável.

Uma etapa importante na construção do modelo SIMCA foi o pré-processamento de dados. Foram testados diferentes tipos de pré-processamento na construção do modelo SIMCA e a avaliação foi feita a partir das figuras de mérito sensibilidade, especificidade e eficiência, que foram calculadas e estão apresentadas Tabela 4. Como podemos observar na tabela, os melhores modelos foram construídos a partir dos pré-processamentos: WLS+SNV+ MC e WLS +MSC+MC. A partir desses modelos, foi possível obter 97% de eficiência para os conjuntos testes dos dois modelos. Foi selecionado o pré-processamento WLS+SNV+MC para a construção do modelo para análise das amostras.

Tabela 4-Figuras de mérito para os pré-processamentos utilizados para o conjunto treinamento e teste.

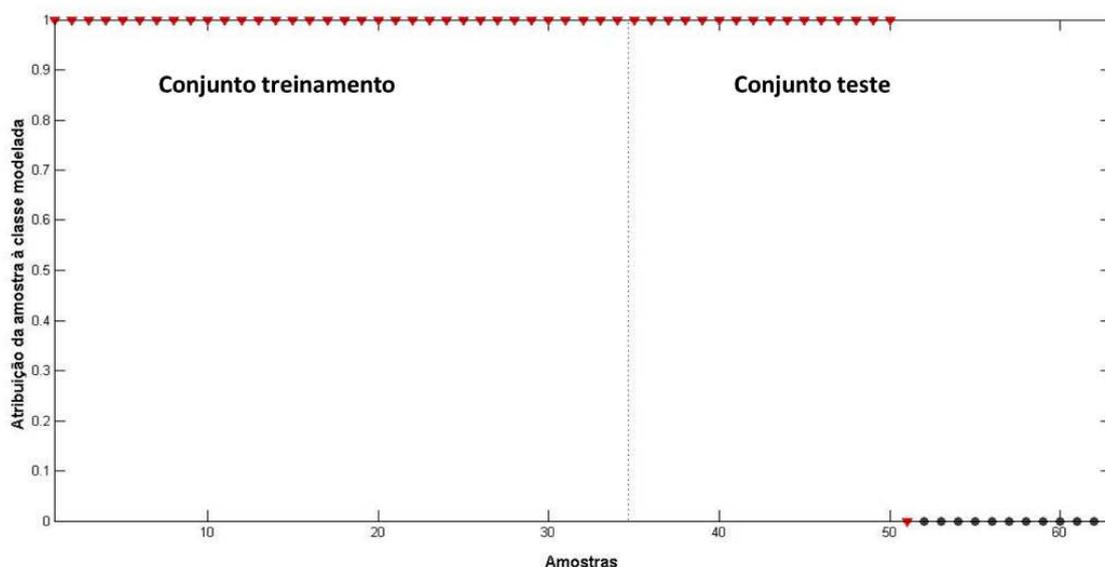
Pré-processamento*	PCs	Treinamento	Teste		
		Sensibilidade	Sensibilidade	Especificidade	Eficiência
WLS + SNV+ MC	3	1,00	0,94	1,00	0,97
WLS+MSC + MC	3	0,94	0,94	1,00	0,97
1ª derivada+ MC	3	0,82	1,0	1,00	0,97

\* As siglas na tabela significam: WLS = mínimos quadrados ponderados, SNV = variação normal padrão, MSC = correção de espalhamento multiplicativa e MC = centrar na média.

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Foram selecionadas 51 amostras contendo os dois tipos de agrotóxicos e a mistura e 12 amostras de água sem agrotóxicos. O conjunto de amostras com agrotóxicos foi dividido em teste e treinamento. As amostras de água sem agrotóxicos foram concatenadas ao conjunto teste. A Figura 55 mostra a classificação de amostras de imidacloprido, tiametoxam e da mistura equimolar dos dois analitos com concentrações variando entre  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  em matriz de água potável e amostras de água potável.

Figura 55- Modelo SIMCA para os espectros SERS dos agrotóxicos em água potável, sendo (▼) as amostras que contém agrotóxicos e (•) as amostras que não contém agrotóxicos.



Fonte: Elaborado pela própria autora (2024).

Na Figura 55 pode ser observado que para o conjunto treinamento todas as amostras contendo agrotóxicos foram classificadas corretamente, enquanto no conjunto teste que contém amostras de água com e sem agrotóxicos, uma amostra pertencente à classe alvo foi classificada erroneamente (falso negativo) e nenhuma amostra não pertencentes à classe alvo foi classificada erroneamente (falso positivo), mostrando assim que o modelo possui especificidade suficiente; o bom desempenho desses parâmetros forneceu um modelo com 97 % de eficiência.

#### 4.5.1 Conclusões parciais

O substrato hidrofóbico de PTFE desenvolvido nesse trabalho junto com a metodologia D-SERS, aliados ao modelo de modelagem de classe SIMCA possibilitou a classificação de amostras de água potável contendo os dois agrotóxicos estudados nesse trabalho em diferentes concentrações e amostras de água potável sem agrotóxicos obtendo eficiência de 97 %. Dessa forma, a técnica SERS aliada a métodos quimiométricos se torna uma ferramenta poderosa para aplicação em amostras reais.

## 5 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram estudados três tipos de suportes para a construção de substratos SERS: papel de filtro, PTFE e PDMS. Nos suportes de papel de filtro foram estudados dois tipos de pré-tratamento: KCL e NaOH/quitosana. Primeiro, foi realizado o estudo dos substratos com AgNP-citrato, com o pré-tratamento com KCl e avaliando corantes catiônico (VG) e aniônico (IR-820). Os substratos foram caracterizados por MEV e reflectância difusa e o desempenho SERS foi avaliado. Os substratos hidrofóbicos apresentaram o menor valor de desvio padrão relativo, seguido dos substratos de papel de filtro. Esses substratos construídos com AgNP-citrato não puderam ser utilizados para o estudo dos agrotóxicos devido às fortes bandas do agente redutor nos espectros SERS. Por isso, foram estudadas as nanopartículas obtidas através da redução do  $\text{AgNO}_3$  com outros dois redutores:  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ . Os substratos obtidos utilizando as duas nanopartículas depositadas sobre os suportes flexíveis foram eficazes na obtenção dos espectros SERS do imidacloprido, mas ineficaz na obtenção dos espectros do tiametoxam. A metodologia D-SERS foi utilizada como uma alternativa no estudo dos agrotóxicos, utilizando AgNP reduzidas por  $\text{NaBH}_4$  em uma metodologia que fornece nanopartículas de tamanho maiores do que o método de Creighton. Esse sistema se mostrou bastante eficaz na obtenção dos espectros dos dois agrotóxicos, obtendo resultados SERS para a detecção do imidacloprido abaixo da concentração máxima permitida em água potável. Por fim, essa metodologia foi utilizada para estudar os agrotóxicos em água potável utilizando o método de modelagem de classe, SIMCA e obtendo 97% de eficiência.

### 5.1 PERSPECTIVAS

O substrato com AgNP reduzidas por  $\text{NaBH}_4$  sobre PTFE foram eficazes na detecção dos agrotóxicos até baixas concentrações e na detecção de diferentes proporções dos agrotóxicos, utilizando a metodologia D-SERS. Além disso, esse substrato junto com a metodologia D-SERS foi aplicado a amostras de agrotóxicos em água potável aliados ao modelo SIMCA; esse conjunto de abordagens mostrou eficiente e apresenta uma boa perspectiva para aplicação em amostras reais. No entanto, ainda é preciso tornar o modelo mais robusto inserido mais amostras, assim fica como perspectiva do trabalho, aumentar o modelo de classificação.

## REFERÊNCIAS

- ABU BAKAR, N.; SHAPTER, J. G. Silver nanostar films for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) of the pesticide imidacloprid. **Heliyon**, v. 9, n. 3, p. 1-8, 2023.
- ABUBAKAR, Y.; TIJJANI, H.; EGBUNA, C.; ADETUNJI, C. O.; KALA, S.; KRYEZIU, T. L.; PATRICK-IWUANYANWU, K. C. Pesticides, history, and classification. *In*: EGBUNA, C.; SAWICKA, B. **Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control**, 1. ed [s.l.] Elsevier, 2019. p. 29–42.
- ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, 1999.
- ALAK, A. M.; VO-DINH, T. Surface-Enhanced Raman Spectrometry of Organophosphorus Chemical Agents. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 17, p. 2149–2153, 1987.
- 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, 1977.
- ALVES, I. M.; MELO, N. O.; MARINHO, P. A.; ALMEIDA, M. R. Liquid–liquid extraction-assisted SERS-based detection of clonazepam in spiked drinks. **Vibrational Spectroscopy**, v. 110, n. 103112, p.1-6, 2020.
- ALYAMI, A.; QUINN, A. J.; IACOPINO, D. Flexible and transparent Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)-Active Ag NPs/PDMS composites for in-situ detection of food contaminants. **Talanta**, v. 201, p. 58–64, 2019.
- ANVISA. **Monografias Autorizadas**. 22 ago. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas-por-letra>. Acesso em: 4 jan. 2024.
- ASSIS, O. B. G.; DA SILVA, V. L. Caracterização Estrutural e da Capacidade de Absorção de Água em Filmes Finos de Quitosana Processados em Diversas Concentrações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.4, p.223-228, 2003.
- BARBER, D. J.; FREESTONE, I. C. AN INVESTIGATION OF THE ORIGIN OF THE COLOUR OF THE LYCURGUS CUP BY ANALYTICAL TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY. **Archaeometry**, v. 32, n. 1, p. 33–45, 1990.
- BRAGA, A. R. C.; DE ROSSO, V. V.; HARAYASHIKI, C. A. Y.; JIMENEZ, P. C.; CASTRO, Í. B. Global health risks from pesticide use in Brazil. **Nature Food**, v. 1, n. 6, p. 312–314, 2020.

BRASIL. LEI Nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Brasília, DF. 1989.

BRASIL. Revisão da Norma de Potabilidade, Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5/2017 Procedimentos de controle e de vigilância da qualidade de água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/saude/pt-br/aceso-a-informacao/participacao-social/consultas-publicas/2020/arquivos/MinutaConsultan332020.pdf>>. Acesso em: 29 jan. 2024.

BRASIL. Lei nº 14.785 de 27 de dezembro de 2023. 2023. Disponível em: <https://legislacao.presidencia.gov.br/atos/?tipo=LEI&numero=14785&ano=2023&ato=f7ecXVU90MZpWT826>. Acesso em: 5 jan. 2024.

BRASIL, P. da R. II PLANO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO (1975-1979). 1974.

BRO, R.; SMILDE, A. K. Principal component analysis. **Analytical Methods**, v.6, p-2812-2831, 2014.

BUSZEWSKI, B.; BUKOWSKA, M.; LIGOR, M.; STANECZKO-BARANOWSKA, I. A holistic study of neonicotinoids neuroactive insecticides—properties, applications, occurrence, and analysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v.26, p. 34723-34740, 2019.

CAI, S.; CHO, S. W.; WEI, H. Rapid Prescreening of Trace Imidacloprid in Drinking Water via Concentration-Dependent Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Patterns. **ACS ES and T Engineering**, v. 3, n. 11, p. 1875–1885, 2023.

CAÑAMARES, M. V.; CHENAL, C.; BIRKE, R. L.; LOMBARDI, J. R. DFT, SERS, and Single-Molecule SERS of Crystal Violet. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 51, p. 20295–20300, 2008.

CARSON, R. **Primavera Silenciosa**. 1. ed. São Paulo: Gaia, 2010.

CESAMA. **MANANCIAS**. Juiz de Fora, Disponível em: <https://www.cesama.com.br/manancias>. Acesso em: 6 jan. 2024.

CHEN, J.; HUANG, Y.; KANNAN, P.; ZHANG, L.; LIN, Z.; ZHANG, J.; CHEN, T.; GUO, L. Flexible and Adhesive Surface Enhance Raman Scattering Active Tape for Rapid Detection of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 4, p. 2149–2155, 2016.

CHEN, Q.; HASSAN, M. M.; XU, J.; ZAREEF, M.; LI, H.; XU, Y.; WANG, P.; AGYEKUM, A. A.; KUTSANEDZIE, F. Y. H.; VISWADEVARAYALU, A. Fast sensing of imidacloprid residue in tea using surface-enhanced Raman scattering by comparative multivariate calibration. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 211, p. 86–93, 2019.

CHEN, X. J.; CABELLO, G.; WU, D. Y.; TIAN, Z. Q. Surface-enhanced Raman spectroscopy toward application in plasmonic photocatalysis on metal nanostructures **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.21, p. 54-80, 2014.

CHUNG, T.; LEE, S. Y.; SONG, E. Y.; CHUN, H.; LEE, B. Plasmonic nanostructures for nano-scale bio-sensing. **Sensors**, v. 11, n. 11, p. 10907–10929, 2011.

COLLIER, W. B.; MAGDÓ, I.; KLOTS, T. D. Infrared and Raman spectra of bicyclic molecules using scaled noncorrelated and correlated ab initio force fields. **Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 12, p. 5710–5720, 1999.

CONG, S.; LIU, X.; JIANG, Y.; ZHANG, W.; ZHAO, Z. Surface Enhanced Raman Scattering Revealed by Interfacial Charge-Transfer Transitions. **The Innovation**, v.1 p. 1-21, 2020.

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, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, v. 75, p. 790–798, 1979.

DA SILVA, A. C. G.; SOUSA, I. P.; DOS SANTOS, T. R. M.; VALADARES, M. C. Assessing agricultural toxicity in Brazil: Advances and opportunities in the 21st century. **Toxicological Sciences**, p. 1-10, 2020.

D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental- uma revisão **Quim. Nova**, v.25, n. 6, p. 995-1002, 2002.

DAS, K.; UPPAL, A.; GUPTA, P. K. Hyper-Rayleigh scattering and continuum generation of salt induced aggregates of Silver nanoparticles: The effect of cation size (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>). **Chemical Physics Letters**, v. 426, n. 1–3, p. 155–158, 2006.

DE OLIVEIRA, D. G.; PEIXOTO, L. P. F.; SÁNCHEZ-CORTÉS, S.; ANDRADE, G. F. S. Chitosan-based improved stability of gold nanoparticles for the study of adsorption of dyes using SERS. **Vibrational Spectroscopy**, v. 87, p. 8–13, 2016.

DING, S. Y.; YI, J.; LI, J. F.; REN, B.; WU, D. Y.; PANNEERSELVAM, R.; TIAN, Z. Q. Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials. **Nature Reviews Materials**, v. 1, n. 6, p.1-16, 2016.

DING, S. Y.; YOU, E. M.; TIAN, Z. Q.; MOSKOVITS, M. Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy. **Chemical Society Reviews**, v. 46, p. 4042-4076, 2017.

DOS SANTOS, D. P.; SENA, M. M.; ALMEIDA, M. R.; MAZALI, I. O.; OLIVIERI, A. C.; VILLA, J. E. L. Unraveling surface-enhanced Raman spectroscopy results through chemometrics and machine learning: principles, progress, and trends. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 415, p. 3945-3966, 2023.

EMONDS-ALT, G.; MIGNOLET, B.; MALHERBE, C.; MONBALIU, J. C. M.; REMACLE, F.; EPPE, G. Understanding chemical interaction between phosphonate-derivative molecules and a silver surface cluster in SERS: A combined experimental and computational approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 40, p. 22180–22187, 2019.

EWERE, E. E.; REICHEL-TBRUSHETT, A.; BENKENDORFF, K. Impacts of neonicotinoids on molluscs: What we know and what we need to know. **Toxics**, v. 9, n. 21, p. 1-29, 2021.

FAN, M.; ANDRADE, G. F. S.; BROLO, A. G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 693, n. 1–2, p. 7–25, 2011.

FAO. Pesticides use, pesticides trade and pesticides indicators- Global, regional and country trends, 1990-2020. **FAOSTAT Analytical Briefs**, n. 46 p-1-13, 2022.

FARADAY, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. **Philosophical Transactions**, v. 147, p. 145-181, 1857.

FARIA, D. L. A. de; TEMPERINI, M. L. A.; SALA, O. Vinte anos de efeito SERS. **Química Nova**, v. 22, p. 541-552, 1999.

FECHNER, P. M.; WARTEWIG, S.; KIESOW, A.; HEILMANN, A.; KLEINEBUDDE, P.; NEUBERT, R. H. H. Interaction of water with different cellulose ethers: a Raman spectroscopy and environmental scanning electron microscopy study. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 57, n. 6, p. 689–698, 2010.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. do C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, p.1860-1870, 2009.

FERREIRA, Marcia. M. C. **Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações**. 1. Ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2015.

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

FORTUNI, B.; INOSE, T.; UEZONO, S.; TOYOUCHI, S.; UMEMOTO, K.; SEKINE, S.; FUJITA, Y.; RICCI, M.; LU, G.; MASUHARA, A.; HUTCHISON, J. A.; LATTEINI, L.; UJI-I, H. In situ synthesis of Au-shelled Ag nanoparticles on PDMS for flexible, long-life, and broad spectrum-sensitive SERS substrates. **Chemical Communications**, v. 53, n. 82, p. 11298–11301, 2017.

GE, S.; ZHANG, L.; ZHANG, Y.; LAN, F.; YAN, M.; YU, J. Nanomaterials-modified cellulose paper as a platform for biosensing applications. **Nanoscale**, v. 9, n. 13, p. 4366–4382, 2017.

GIBBONS, D.; MORRISSEY, C.; MINEAU, P. A review of the direct and indirect effects of neonicotinoids and fipronil on vertebrate wildlife. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 1, p. 103–118, 2015.

GU, Y.; LI, Q.; YIN, M.; YANG, D.; YANG, Y. A super-hydrophobic perfluoropolyether coated polytetrafluoroethylene sheets substrate for detection of acetamiprid surface-enhanced Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 278, p. 1-10, 2022.

HASI, W.-L.-J.; LIN, X.; LOU, X.-T.; LIN, S.; YANG, F.; LIN, D.-Y.; LU, Z.-W. Chloride ion-assisted self-assembly of silver nanoparticles on filter paper as SERS substrate. **Applied Physics A**, v. 118, n. 3, p. 799–807, 2015.

HAWKING, S. **BREVES RESPOSTAS PARA GRANDES QUESTÕES**. 1. ed. Rio de Janeiro: Intrínseca, 2018.

HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 56, n. 5, p. 2257–2261, 1972.

HU, B.; PU, H.; SUN, D. W. Multifunctional cellulose based substrates for SERS smart sensing: Principles, applications and emerging trends for food safety detection. **Trends in Food Science and Technology**, v. 110, p. 304-320, 2021.

IBAMA. **Painéis de informações de agrotóxicos**. Brasília, 15 dez. 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#:~:text=Boletim%202022,Decreto%20n%C2%B0%204.074%2F2002>. Acesso em: 4 jan. 2024.

JAMRÓZ, M. H. Vibrational energy distribution analysis (VEDA): Scopes and limitations. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 114, p. 220–230, 2013.

JARMAN, W. M.; BALLSCHMITER, K. From coal to DDT: The history of the development of the pesticide DDT from synthetic dyes till Silent Spring. **Endeavour**, v. 36, n. 4, p. 131-142, 2012.

JEANMAIRE, D. L.; DUYNE, R. P. V. A. Surface raman spectroelectrochemistry. Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 84, n.1, p. 1-20, 1977.

KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer Aided Design of Experiments. **Technometrics**, v. 11, n. 1, p137-148, 1969.

KLINGELHÖFER, D.; BRAUN, M.; BRÜGGMANN, D.; GRONEBERG, D. A. Neonicotinoids: A critical assessment of the global research landscape of the most extensively used insecticide. **Environmental Research**, v. 213, p. 1-13, 2022.

KONG, L.; HUANG, M.; CHEN, J.; LIN, M. Fabrication of sensitive silver-decorated cotton swabs for SERS quantitative detection of mixed pesticide residues in bitter gourds. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 29, p. 12779–12784, 2020.

KOWALSKI, B. R. Chemometrics: Views and Propositions. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 15, n. 4, p. 201–203, 1975.

LEE, P. C.; MEISEL, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 17, p. 3391–3395, 1982.

LEOPOLD, N.; LENDL, B. A new method for fast preparation of highly surface-enhanced raman scattering (SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 24, p. 5723–5727, 2003.

LEOPOLD, N.; STEFANCU, A.; HERMAN, K.; TÓDOR, I. S.; IANCU, S. D.; MOISOIU, V.; LEOPOLD, L. F. The role of adatoms in chloride-activated colloidal silver nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering enhancement. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 9, n. 1, p. 2236–2247, 2018.

LI, J. F.; ZHANG, Y. J.; DING, S. Y.; PANNEERSELVAM, R.; TIAN, Z. Q. Core-shell nanoparticle-enhanced raman spectroscopy. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 7, p. 5002-5069, 2017.

LIU, C.; XU, D.; DONG, X.; HUANG, Q. A review: Research progress of SERS-based sensors for agricultural applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 128, p. 90–101, 2022.

LIU, F.; GU, H.; YUAN, X.; MOE, X. D. Semi-Quantitative Analysis of Gentian Violet by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Using Silver Colloids. **Applied Spectroscopy**, v. 64, n. 11, p. 1301–1307, 2010.

LOGAN, N.; HAUGHEY, S. A.; LIU, L.; BURNS, D. T.; QUINN, B.; CAO, C.; ELLIOTT, C. T. Handheld SERS coupled with QuEChERS for the sensitive analysis of multiple pesticides in basmati rice. **npj Science of Food**, v. 6, n. 1, p. 1-11, 2022.

LÓPEZ, M. I.; TRULLOLS, E.; CALLAO, M. P.; RUISÁNCHEZ, I. Multivariate screening in food adulteration: Untargeted versus targeted modelling. **Food Chemistry**, v. 147, p. 177–181, 2014.

LU, L. Q.; ZHENG, Y.; QU, W. G.; YU, H. Q.; XU, A. W. Hydrophobic Teflon films as concentrators for single-molecule SERS detection. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 39, p. 20986–20990, 2012.

M. J. FRISCH; G. W. TRUCKS; H. B. SCHLEGEL; G. E. SCUSERIA; M. A. ROBB; J. R. CHEESEMAN; G. SCALMANI; V. BARONE; B. MENNUCCI; G. A. PETERSSON; H. NAKATSUJI; M. CARICATO; X. LI, H. P. H.; A. F. IZMAYLOV; J. BLOINO; G. ZHENG; J. L. SONNENBERG; M. HADA; M. EHARA; K. TOYOTA; R. FUKUDA; J. HASEGAWA; M. ISHIDA; T. NAKAJIMA; Y. HONDA; O. KITAO; H. NAKAI; T. VREVEN; J. A. MONTGOMERY; JR., J. E. P.; F. OGLIARO; M. BEARPARK; J. J. HEYD, E. B.; K. N. KUDIN; V. N. STAROVEROV; R. KOBAYASHI; J. NORMAND; K. RAGHAVACHARI; A. RENDELL; J. C. BURANT; S. S. IYENGAR; J. TOMASI; M. COSSI; N. REGA; J. M. MILLAM; M. KLENE; J. E. KNOX; J. B. CROSS; V. BAKKEN; C. ADAMO; J. JARAMILLO; R. GOMPERTS; R. E. STRATMANN; O. YAZYEVA. J. AUSTIN; R. CAMMI, C. P.; J. W. OCHTERSKI; R. L. MARTIN; K. MOROKUMA; V. G. ZAKRZEWSKI; G. A. VOTH; P. SALVADOR; J. J. DANNENBERG; S. DAPPRICH; A. D. DANIELS; Ö. FARKAS; J. B. FORESMAN; J. V. ORTIZ; J. CIOSLOWSKI; AND D. J. FOX. **Gaussian 09**, 2009.

MA, B.; LI, P.; YANG, L.; LIU, J. Based on time and spatial-resolved SERS mapping strategies for detection of pesticides. **Talanta**, v. 141, p. 1–7, 2015.

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 18, p. 6378–6396, 2009.

MARQUES, F. M.; ANDRADE, G. F. S. Determination of the confocal volume of a Raman microscope for probing for single-molecule SERS applications. **Quarks**, v. 5, n. 1, p. 1-13, 2024.

MITCHELL, E. A. D.; MULHAUSER, B.; MULOT, M.; MUTABAZI, A.; GLAUSER, G.; AEBI, A. A worldwide survey of neonicotinoids in honey. **Science**, v. 358, n. 6359, p. 109–111, 2017.

MORAM, S. S. B.; BYRAM, C.; SHIBU, S. N.; CHILUKAMARRI, B. M.; SOMA, V. R. Ag/Au Nanoparticle-Loaded Paper-Based Versatile Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates for Multiple Explosives Detection. **ACS Omega**, v. 3, n. 7, p. 8190–8201, 2018.

MOREIRA, A. A. G.; DE LIMA-NETO, P.; CAETANO, E. W. S.; BARROSO-NETO, I. L.; FREIRE, V. N. The vibrational properties of the bee-killer imidacloprid insecticide: A molecular description. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 185, p. 245–255, 2017.

- MOSKOVITS, M. Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 69, n. 9, p. 4159–4161, 1978.
- MOSKOVITS, M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief retrospective. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, n. 6–7, p. 485–496, 2005.
- MOSKOVITS, M.; DILELLA, D. P.; MAYNARD, K. J. Surface Raman spectroscopy of a number of cyclic aromatic molecules adsorbed on silver: selection rules and molecular reorientation. **Langmuir**, v. 4, n. 1, p. 67–76, 1988.
- OGUNDARE, S. A.; VAN ZYL, W. E. A review of cellulose-based substrates for SERS: fundamentals, design principles, applications. **Cellulose**, v. 26, p. 6489–6528, 2019.
- OTTO, A. The ‘chemical’ (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, n. 6–7, p. 497–509, 2005.
- PANG, S.; YANG, T.; HE, L. Review of surface enhanced Raman spectroscopic (SERS) detection of synthetic chemical pesticides. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 85, p. 73–82, 2016.
- PANNEERSELVAM, R.; LIU, G. K.; WANG, Y. H.; LIU, J. Y.; DING, S. Y.; LI, J. F.; WU, D. Y.; TIAN, Z. Q. Surface-enhanced Raman spectroscopy: Bottlenecks and future directions. **Chemical Communications**, v. 54, n. 1, p. 10–25, 2017.
- PETRYAYEVA, E.; KRULL, U. J. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing-A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 706, p. 8–24, 2011.
- POPP, J.; PETŐ, K.; NAGY, J. Pesticide productivity and food security. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 33, n. 1, p. 243–255, 2013.
- QIAN, K.; YANG, L.; LI, Z.; LIU, J. A new-type dynamic SERS method for ultrasensitive detection. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 44, n. 1, p. 21–28, 2013.
- REGUERA, J.; LANGER, J.; JIMÉNEZ DE ABERASTURI, D.; LIZ-MARZÁN, L. M. Anisotropic metal nanoparticles for surface enhanced Raman scattering. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 13, p. 3866–3885, 2017.
- ROHMAN, A.; WINDARSIH, A. The application of molecular spectroscopy in combination with chemometrics for halal authentication analysis: A review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 14, p. 1–18, 2020.
- RYCENGA, M.; COBLEY, C. M.; ZENG, J.; LI, W.; MORAN, C. H.; ZHANG, Q.; QIN, D.; XIA, Y. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 6, p. 3669–3712, 2011.

SAHA, K.; AGASTI, S. S.; KIM, C.; LI, X.; ROTELLO, V. M. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 5, p. 2739-2779, 2012.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 1. ed. São Paulo : UNESP, 2008.

SHINKI; SARKAR, S. Daily-Life Candidates as Flexible SERS Substrates for Pesticide Detection: a Comparative Study. **Plasmonics**, v. 17, n. 3, p. 1293–1303, 2022.

SILVA, J. M. da; NOVATO-SILVA, E.; FARIA, H. P.; PINHEIRO, T. M. M. Agrotóxico e trabalho: uma combinação perigosa para a saúde do trabalhador rural. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 10, n. 4, p-891-903, 2005.

SULTANA, T.; MURRAY, C.; KLEYWEGT, S.; METCALFE, C. D. Neonicotinoid pesticides in drinking water in agricultural regions of southern Ontario, Canada. **Chemosphere**, v. 202, p. 506–513, 2018.

SUN, X.; ZHANG, D.; ZHAO, L.; SHI, B.; SUN, Y.; SHI, J.; BATTINO, M.; WANG, G.; WANG, W.; ZOU, X. A novel strategy based on dynamic surface-enhanced Raman scattering spectroscopy (D-SERS) for the discrimination and quantification of hydroxyl-sanshools in the pericarps of genus *Zanthoxylum*. **Industrial Crops and Products**, v. 183, p. 1-8, 2022.

TEÓFILO, R. F. 1. ed. **Métodos Quimiométricos: Uma Visão Geral - Conceitos básicos de quimiometria**. Viçosa: UFV, 2013.

THOMPSON, D. A.; LEHMLER, H. J.; KOLPIN, D. W.; HLADIK, M. L.; VARGO, J. D.; SCHILLING, K. E.; LEFEVRE, G. H.; PEEPLES, T. L.; POCH, M. C.; LADUCA, L. E.; CWIERTNY, D. M.; FIELD, R. W. A critical review on the potential impacts of neonicotinoid insecticide use: Current knowledge of environmental fate, toxicity, and implications for human health. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 22, p. 1315-1346, 2020.

TRAN, C. D. In situ identification of paper chromatogram spots by surface- enhanced Raman scattering. **Journal of Chromatography**, v. 292, p. 432-438, 1984.

TUDI, M.; RUAN, H. D.; WANG, L.; LYU, J.; SADLER, R.; CONNELL, D.; CHU, C.; PHUNG, D. T. Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, p. 2-23, 2021.

VO-DINH, Tuan.; HIROMOTO, M. Y. K.; BEGUN, G. M.; MOODY, R. L. Surface-enhanced Raman spectrometry for trace organic analysis. **Analytical Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 1667–1670, 1984.

WANG, Y.; FU, Y.; WANG, Y.; LU, Q.; RUAN, H.; LUO, J.; YANG, M. A comprehensive review on the pretreatment and detection methods of neonicotinoid insecticides in food and environmental samples. **Food Chemistry**: **X**, v. 15, p. 1-14, 2022.

WENG, S.; QIU, M.; DONG, R.; WANG, F.; HUANG, L.; ZHANG, D.; ZHAO, J. Fast detection of fenthion on fruit and vegetable peel using dynamic surface-enhanced Raman spectroscopy and random forests with variable selection. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 200, p. 20–25, 2018.

WOLD, S. Pattern recognition by means of disjoint principal components models. **Pattern Recognition**, v. 8, p. 127-139, 1976.

XIA, Y.; GILROY, K. D.; PENG, H.; XIA, X. Seed-Mediated Growth of Colloidal Metal Nanocrystals. **Angewandte Chemie**, v. 129, n. 1, p. 60–98, 2017.

XIE, J.; LI, L.; KHAN, I. M.; WANG, Z.; MA, X. Flexible paper-based SERS substrate strategy for rapid detection of methyl parathion on the surface of fruit. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 231, p. 1-8, 2020.

XU, M. L.; GAO, Y.; HAN, X. X.; ZHAO, B. Detection of Pesticide Residues in Food Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: A Review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 32, p. 6719–6726, 2017.

XU, R.; DAI, S.; DOU, M.; YANG, J.; WANG, X.; LIU, X.; WEI, C.; LI, Q.; LI, J. Simultaneous, Label-Free and High-throughput SERS Detection of Multiple Pesticides on Ag@Three-Dimensional Silica Photonic Microsphere Array. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 71, n. 6, p. 3050–3059, 2023.

XU, Y.; KUTSANEDZIE, F. Y. H.; HASSAN, M.; ZHU, J.; AHMAD, W.; LI, H.; CHEN, Q. Mesoporous silica supported orderly-spaced gold nanoparticles SERS-based sensor for pesticides detection in food. **Food Chemistry**, v. 315, 2020a.

XU, Y.; ZHONG, P.; JIANG, A.; SHEN, X.; LI, X.; XU, Z.; SHEN, Y.; SUN, Y.; LEI, H. Raman spectroscopy coupled with chemometrics for food authentication: A review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v.131, p. 1-14, 2020b.

YANG, L.; LIU, H.; WANG, J.; ZHOU, F.; TIAN, Z.; LIU, J. Metastable state nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy for highly sensitive detection. **Chemical Communications**, v. 47, n. 12, p. 3583–3585, 2011.

ZHAI, C.; PENG, Y.; LI, Y.; CHAO, K. Extraction and identification of mixed pesticides' Raman signal and establishment of their prediction models. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 48, n. 3, p. 494–500, 2017.

ZHAN, C.; CHEN, X. J.; YI, J.; LI, J. F.; WU, D. Y.; TIAN, Z. Q. From plasmon-enhanced molecular spectroscopy to plasmon-mediated chemical reactions. **Nature Reviews Chemistry**, v. 2, p. 216-230, 2018.

ZHANG, D.; PU, H.; HUANG, L.; SUN, D.-W. Advances in flexible surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates for nondestructive food detection: Fundamentals and recent applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 109, p. 690–701, 2021.

ZHANG, Q.; LI, Z.; CHANG, C. H.; LOU, J. L.; ZHAO, M. R.; LU, C. Potential human exposures to neonicotinoid insecticides: A review. **Environmental Pollution**, v. 236, p. 71-81, 2018.

ZHANG, X.; HUANG, Y.; CHEN, W. J.; WU, S.; LEI, Q.; ZHOU, Z.; ZHANG, W.; MISHRA, S.; BHATT, P.; CHEN, S. Environmental occurrence, toxicity concerns, and biodegradation of neonicotinoid insecticides. **Environmental Research**, v. 218, p. 1-15, 2023.

ZHANG, Y.; WANG, F.; YIN, H.; HONG, M. Nonuniform Distribution of Capping Ligands Promoting Aggregation of Silver Nanoparticles for Use as a Substrate for SERS. **Advances in Nanoparticles**, v. 02, n. 02, p. 104–111, 2013.

ZHU, Y.; LI, M.; YU, D.; YANG, L. A novel paper rag as “D-SERS” substrate for detection of pesticide residues at various peels. **Talanta**, v. 128, p. 117–124, 2014.

## ANEXO A- Coordenadas atômica das estruturas otimizadas

Tabela 5- Coordenadas atômica da estrutura Ag<sub>10</sub>

	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>Ag<sub>1</sub></b>	-0.0047870	2.4377520	1.0738890
<b>Ag<sub>2</sub></b>	0.9573810	1.1075090	-1.2470710
<b>Ag<sub>3</sub></b>	-1.4168800	-0.0173370	1.4104270
<b>Ag<sub>4</sub></b>	1.7997750	1.5453010	-0.9849360
<b>Ag<sub>5</sub></b>	0.0044560	-2.4383860	1.0730790
<b>Ag<sub>6</sub></b>	1.4155640	0.0166760	1.4099040
<b>Ag<sub>7</sub></b>	-1.7989710	1.5454370	-0.9847530
<b>Ag<sub>8</sub></b>	-0.9564820	-1.1068230	-1.2468670
<b>Ag<sub>9</sub></b>	3.6368310	0.4699810	-0.2510970
<b>Ag<sub>10</sub></b>	-3.6368890	-0.4695080	-0.2525760

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Tabela 6- Coordenadas atômicas da estrutura imidacloprido.

	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>C<sub>1</sub></b>	2.1671340	2.1671340	0.9767400
<b>C<sub>2</sub></b>	1.0635210	0.4361970	0.9626050
<b>C<sub>3</sub></b>	1.2440850	-0.8248720	0.3721860
<b>C<sub>4</sub></b>	3.4212240	-0.3834070	-0.1473500
<b>C<sub>5</sub></b>	3.3797880	0.8983300	0.4131420
<b>H<sub>6</sub></b>	2.0853260	2.2969700	1.4330150
<b>H<sub>7</sub></b>	0.4166690	-1.5452260	0.3407840
<b>H<sub>8</sub></b>	4.2588530	1.5468870	0.4080130
<b>Cl<sub>9</sub></b>	4.9253400	-0.9407330	-0.8714810
<b>N<sub>10</sub></b>	2.4028560	-1.2362800	-0.1773860
<b>C<sub>11</sub></b>	-0.2797530	0.8342300	1.5526070
<b>H<sub>12</sub></b>	-0.7085390	0.0036910	2.1349590
<b>H<sub>13</sub></b>	-0.1508980	1.6975470	2.2285620
<b>C<sub>14</sub></b>	-2.1805270	0.3572170	-0.0027780
<b>C<sub>15</sub></b>	-1.1152630	2.3967690	-0.3017330
<b>C<sub>16</sub></b>	-2.3965920	2.3558510	-1.1591620
<b>H<sub>17</sub></b>	-0.2013350	2.3095030	-0.9209370
<b>H<sub>18</sub></b>	-1.0410490	3.3048660	0.3171940
<b>H<sub>19</sub></b>	-3.6323220	0.5357740	-1.4293780
<b>H<sub>20</sub></b>	-2.2179530	2.6521250	-2.2034000
<b>H<sub>21</sub></b>	3.1957220	2.9904250	-0.7334810
<b>N<sub>22</sub></b>	-1.2687070	1.2052790	0.5455760
<b>N<sub>23</sub></b>	-2.7701320	0.9403290	-1.0686150

<b>N<sub>24</sub></b>	-2.3321890	-0.8671290	0.5448100
<b>N<sub>25</sub></b>	-3.3219820	-1.6617760	0.0620450
<b>O<sub>26</sub></b>	-4.1205750	-1.2937600	-0.8427900
<b>O<sub>27</sub></b>	-3.3962300	-2.7946820	0.5799510

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Tabela 7- Coordenadas atômica da estrutura do complexo: Ag<sub>10</sub>-imidacloprido.

	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>C<sub>1</sub></b>	5.3125260	2.4089890	-1.0887660
<b>C<sub>2</sub></b>	4.7620160	1.2070560	-1.5660010
<b>C<sub>3</sub></b>	3.3702220	1.1600600	1.7351890
<b>C<sub>4</sub></b>	3.1005870	3.3068030	-0.9860420
<b>C<sub>5</sub></b>	4.4755850	3.4899200	-0.7930600
<b>H<sub>6</sub></b>	6.3950440	2.5088820	-0.9518280
<b>H<sub>7</sub></b>	2.8823230	0.2516200	-2.1094860
<b>H<sub>8</sub></b>	4.8700350	4.4403580	-0.4265210
<b>Cl<sub>9</sub></b>	2.0040780	4.6234010	-0.6115480
<b>N<sub>10</sub></b>	2.5458250	2.1866780	-1.4437980
<b>C<sub>11</sub></b>	5.6100990	-0.0207740	-1.8552640
<b>H<sub>12</sub></b>	5.2024100	-0.5752370	-2.7145650
<b>H<sub>13</sub></b>	6.6452330	0.2749480	-2.0964520
<b>C<sub>14</sub></b>	4.7398910	-1.9034500	-0.4591010
<b>C<sub>15</sub></b>	6.4295740	-0.6375330	0.4974320
<b>C<sub>16</sub></b>	6.1635520	-1.8792790	1.3729690
<b>H<sub>17</sub></b>	6.0282960	0.2833220	0.9647250
<b>H<sub>18</sub></b>	7.4970440	-0.4901900	0.2711280
<b>H<sub>19</sub></b>	4.4508240	-3.2550140	1.0547980
<b>H<sub>20</sub></b>	6.0154170	-1.6248050	2.4332640
<b>H<sub>21</sub></b>	6.9750210	-2.6253760	1.2879330
<b>N<sub>22</sub></b>	5.6779560	-0.9509200	-0.7278090
<b>N<sub>23</sub></b>	4.9288970	-2.3998580	0.7805800
<b>N<sub>24</sub></b>	3.8098050	-2.1705650	-1.3999690
<b>N<sub>25</sub></b>	2.9158180	-3.1544620	-1.1482610
<b>O<sub>26</sub></b>	2.9432570	-3.8733770	-0.1144030
<b>O<sub>27</sub></b>	2.0090890	-3.2838130	-2.0109550
<b>Ag<sub>28</sub></b>	0.1480750	-1.4544190	-1.6539290
<b>Ag<sub>29</sub></b>	-1.7328190	0.5940630	-2.2017990
<b>Ag<sub>30</sub></b>	-0.0326350	-1.3110910	1.1466900
<b>Ag<sub>31</sub></b>	-2.4583190	1.2794220	0.3993920
<b>Ag<sub>32</sub></b>	-2.5406540	-0.7761090	2.3599770
<b>Ag<sub>33</sub></b>	-2.4162230	-1.5256820	-0.3564970
<b>Ag<sub>34</sub></b>	0.3663220	1.1386330	-0.3845140

<b>Ag<sub>35</sub></b>	-0.4392700	1.2622030	2.3159000
<b>Ag<sub>36</sub></b>	-4.4089720	0.1308550	-1.4300230
<b>Ag<sub>37</sub></b>	2.1616820	0.2813670	1.8673380

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Tabela 8- Coordenadas atômica da estrutura do tiametoxam

	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>C<sub>1</sub></b>	3.5172210	-2.0515730	-0.0828370
<b>C<sub>2</sub></b>	1.2245170	-1.9749280	-0.2313480
<b>C<sub>3</sub></b>	2.3303900	0.1209830	0.0806170
<b>H<sub>4</sub></b>	3.7593230	-2.4869280	-1.0757400
<b>H<sub>5</sub></b>	0.3095480	-2.4866750	0.0963900
<b>O<sub>6</sub></b>	2.3266690	-2.5803680	0.4392360
<b>N<sub>7</sub></b>	3.4342090	-0.5850910	-0.2407240
<b>N<sub>8</sub></b>	1.1481120	-0.5654040	0.1397090
<b>C<sub>9</sub></b>	4.6977810	0.0673430	-0.5762860
<b>H<sub>10</sub></b>	5.2335500	-0.5710240	-1.2991780
<b>H<sub>11</sub></b>	4.5002380	1.0473450	-1.0292060
<b>H<sub>12</sub></b>	5.3246580	0.1970720	0.3241210
<b>N<sub>13</sub></b>	2.5163110	1.4230210	0.4128700
<b>N<sub>14</sub></b>	1.5960590	2.3331970	-0.0071580
<b>O<sub>15</sub></b>	1.6434440	3.4481320	0.5581110
<b>O<sub>16</sub></b>	0.8016180	2.0871390	-0.9455970
<b>C<sub>17</sub></b>	0.0576430	-0.1569550	1.0297010
<b>H<sub>18</sub></b>	0.0272020	-0.8532920	1.8918200
<b>H<sub>19</sub></b>	0.2889630	0.8365580	1.4453790
<b>C<sub>20</sub></b>	-1.2738710	-0.1512600	0.3218020
<b>C<sub>21</sub></b>	-1.5573850	-0.1255390	-1.0251720
<b>H<sub>22</sub></b>	-0.8014770	-0.0962410	-1.8123400
<b>C<sub>23</sub></b>	-3.6308020	-0.1537470	-0.3008290
<b>N<sub>24</sub></b>	-2.8916960	-0.1271830	-1.3764340
<b>S<sub>25</sub></b>	-2.7685010	-0.1878090	1.2134680
<b>Cl<sub>26</sub></b>	-5.3531000	-0.1562740	-0.3218090
<b>H<sub>27</sub></b>	4.3211590	-2.2909120	0.6362170
<b>H<sub>28</sub></b>	1.3477710	2.0692540	-1.3279410

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Tabela 9- Coordenadas atômica da estrutura do complexo: Ag<sub>10</sub>-imidacloprido

	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>Ag<sub>1</sub></b>	-0.5736680	0.4367730	1.5514060
<b>Ag<sub>2</sub></b>	0.2334500	0.6951210	-1.1490310

<b>Ag3</b>	1.6420770	-1.3316430	1.5996260
<b>Ag4</b>	2.9611670	1.0752880	-1.6638990
<b>Ag5</b>	4.0855480	-0.4530860	0.4700400
<b>Ag6</b>	2.0292030	1.4180350	1.0378750
<b>Ag7</b>	-0.5391500	-1.8688390	-0.2108830
<b>Ag8</b>	2.0561000	-1.5489490	-1.2431350
<b>Ag9</b>	1.4648580	3.3450160	-0.9127200
<b>Ag10</b>	1.3710110	-3.8577510	0.3953720
<b>C11</b>	-8.3728760	-0.7817770	-0.5960590
<b>C12</b>	-6.9173260	0.9592290	-0.2339990
<b>C13</b>	-5.9439400	-1.2196740	-0.3959360
<b>H14</b>	-8.7895140	-0.4642260	-1.5754580
<b>H15</b>	-6.7861340	1.8814420	0.3480000
<b>O16</b>	-8.0968390	0.3142390	0.2323250
<b>N17</b>	-7.1562550	-1.5786510	-0.8570990
<b>N18</b>	-5.7676140	0.0828830	-0.0186730
<b>C19</b>	-7.3915010	-2.8653890	-1.5088040
<b>H20</b>	-8.1418300	-2.7187940	-2.3041440
<b>H21</b>	-6.4565290	-3.2337500	-1.9493920
<b>H22</b>	-7.7743550	-3.6045560	-0.7829050
<b>N23</b>	-5.0220590	-2.2084290	-0.2331090
<b>N24</b>	-3.7582700	-1.9489640	-0.6345090
<b>O25</b>	-2.8802630	-2.7409740	-0.1852700
<b>O26</b>	-3.4802620	-1.0321290	-1.4358990
<b>C27</b>	-4.8071070	0.4556470	1.0249000
<b>H28</b>	5.3666420	0.6677940	1.9580310
<b>H29</b>	-4.1609080	-0.4101930	1.2424990
<b>C30</b>	-3.9777920	1.6529980	0.6378900
<b>C31</b>	-3.7657080	2.2347050	-0.5922260
<b>H32</b>	-4.2018350	1.8766330	-1.5271490
<b>C33</b>	-2.5193990	3.6093090	0.5865940
<b>N34</b>	-2.9425590	3.3431040	-0.6192000
<b>S35</b>	-3.0803350	2.5346390	1.8416430
<b>Cl36</b>	-1.4645430	4.9103190	0.9710790
<b>H37</b>	-9.1057890	-1.4151010	-0.0657310
<b>H38</b>	-7.0118380	1.1938250	-1.3123060

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

## **ANEXO B- Artigos e capítulos de livros publicados**

Durante o período do doutorado, esses trabalhos foram publicados, não tendo necessariamente relação com o presente trabalho de doutorado:

ANDRADE, GUSTAVO F.S.; OLIVEIRA, R.; MARQUES, FLÁVIA C.; MARTINI, W.S.; **OLIVEIRA, GABRIELA P.**; SANT'ANA, A. C.; TOLEDO, P.H.M. Surface-Enhanced Raman Scattering of Food Contaminantes, In: Roger Narayan. (Org.). Encyclopedia of Sensors and Biosensors. 1ed. Amsterdam: Elsevier, 2022, v.6, p1-13.

**OLIVEIRA, Gabriela P.**; NEVES, TATIANA; PEIXOTO, LINUS; LANDI, SANDRA; ARCHANJO, BRÁULIO; ANDRADE, GUSTAVO. Synthesis and Characterization of Au@MnO<sub>2</sub> Nanoparticles as Plasmon Enhanced Spectroscopy Substrates. JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY, v. 34, p. 778-784, 2023.

JEBAKUMARI, K. A. E.; MURUGASENAPATHI, N. K.; Peixoto, L. P. F. **OLIVEIRA, G. P.**; Andrade, Gustavo F.S.; GOPINATH, S. C. B.; TAMILARASAN, P. Surface-enhanced Raman scattering in biosensing technologies. In: Murugan Veerapandian; James Joseph; Mohana Marimuthu. (Org.). Health and Environmental Applications of Biosensing Technologies. 1ed. Amsterdã: Elsevier, 2023, v., p. 355-391.

**OLIVEIRA, GABRIELA P.**; RIGHI, ARIETE; ALMEIDA, MARIANA R.; ANDRADE, GUSTAVO F.S. Development of homogeneous flexible substrates and evaluation of SERS performance for anionic and cationic dyes. VIBRATIONAL SPECTROSCOP, v. 129, p. 103617, 2023.