

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

**William da Silva Martini**

**Síntese de nanopartículas de ouro e prata em óleo de mamona para a obtenção de espectros SERS de agrotóxicos**

Juiz de Fora

2020

**William da Silva Martini**

**Síntese de nanopartículas de ouro e prata em óleo de mamona para a obtenção de espectros SERS de agrotóxicos**

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Sant'Ana

Juiz de Fora

2020

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

Martini, William da Silva.

Síntese de nanopartículas de ouro e prata em óleo de mamona para a obtenção de espectros SERS de agrotóxicos / William da Silva Martini. -- 2020.

78 f. : il.

Orientador: Antonio Carlos Sant'Ana

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

1. Filmes finos. 2. Espectroscopia vibracional. 3. Ciências ambientais. I. Sant'Ana, Antonio Carlos, orient. II. Título.

**William da Silva Martini**

**Síntese de nanopartículas de ouro e prata em óleo de mamona para a obtenção de espectros SERS de agrotóxicos**

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

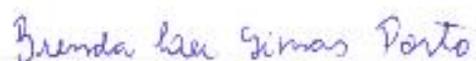
Aprovada em 17 de fevereiro de 2020.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof. Dr. Antonio Carlos Sant'Ana - Orientador  
Universidade Federal de Juiz de Fora



---

Prof. Dra. Brenda Lee Simas Porto  
Universidade Federal de Minas Gerais



---

Prof. Dr. Rodrigo Stephani  
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dedico este trabalho aos meus pais Heleno e Dalva por todo apoio, incentivo e amor que têm me dado durante estes anos. E, também, à minha avó Manuela, in memoriam, que nunca deixou de acreditar em mim e sempre me incentivou a não desistir dos estudos.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por conceder a oportunidade de fazer o mestrado e de estar sempre comigo neste trajeto.

Aos meus pais por todo apoio e esforço que fizeram para minha manutenção na universidade e à minha irmã Juliana que, mesmo nas brigas, me apoiou sempre e me defendeu nos momentos de dificuldades.

À minha tia Cléia, à minha madrinha Zica e às minhas primas Emanuellem e Cristiane e, especialmente, à minha avó Manuela e ao meu avô Lino que já não estão mais aqui, por me incentivarem nos estudos.

Ao professor Antonio Carlos por ter aceitado ser meu orientador, pelo apoio durante todo o projeto desenvolvido e pela paciência.

Ao Colégio de Aplicação João XXIII, ao professor Silvio Castro e à professora Fabiana Vieira pela oportunidade de trabalhar enquanto eu não tinha bolsa e pela experiência adquirida. À Cida e à Mariana por todo auxílio que me deram na escola. E a todos os meus alunos que convivi no tempo em que estive lá, aprendi mais do que ensinei.

Aos amigos que a vida me deu, Eduardo, André e Cassiano, por todo apoio que me deram em uma das fases mais difíceis da minha vida e que estiveram sempre ao meu lado.

Aos amigos do Anel de Esmeraldas, Paulo, Thaís, Luã, Thamyres, Hudson, Nathalia, Jéssica, Mariana, Guilherme, Bruno Rita, Pâmella, Beatriz, Hugo e Carlos Eduardo, pelos momentos de descontração, de apoio, pelos churrascos, rodízios e lanches.

Aos amigos Moyra, Bismark, Eduarda, Beatriz e Alvaro, pelos empréstimos de vidrarias, ajudas nas revisões de textos, viagens, passeios, cinemas e zoações.

Aos amigos da primeira graduação, Taimara, Fernanda, Felipe, Juliana, Kamila, Giselle, Nathália e Paulo Victor pelos 12 anos de amizade e pelo apoio durante a caminhada.

Aos amigos da faculdade, Bruno, Fábio, Francielly, Raiana, Kaíque, Nayton e Giovanni, pelas conversas, pelo apoio e pela força durante esta jornada.

Ao amigo Fernando, técnico de laboratório da UFJF, pela ajuda, pelo incentivo e pelos chocolates.

Ao meu grupo de pesquisa LabNano, ao professor Gustavo e à professora Celly, e aos amigos do laboratório, Flávia, Daphne, Linus, Gabriela e Patrícia BarSan, e aos demais pelo suporte durante o trabalho.

À Universidade Federal de Juiz de Fora e aos órgãos de fomento, Fapemig, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro para o desenvolvimento do projeto.

Em algum lugar, alguma coisa incrível está esperando para ser descoberta.  
(PALACIO, 2014).

## RESUMO

Substratos SERS baseados em filmes finos de nanopartículas metálicas de ouro e prata dispersas em óleo de mamona foram utilizados para caracterização da adsorção de moléculas de agrotóxicos. Foram analisadas as adsorções nas superfícies metálicas de ouro e prata de três agrotóxicos: 2,4-D, Diuron e Tebuconazol. Os filmes finos obtidos a partir das nanopartículas plasmônicas de Au e Ag dispersas em óleo de mamona permitiram a identificação da adsorção de moléculas de agrotóxicos pela espectroscopia por espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) que possui capacidade de detectar moléculas em concentrações de, aproximadamente, partes por milhão de unidades com mais eficiência quando comparada à técnica convencional de espectroscopia Raman. As atribuições de bandas para os agrotóxicos 2,4-D, Diuron e Tebuconazol foram feitas pela análise dos espectros SERS obtidos. Foi possível verificar que o sítio molecular envolvido na adsorção do agrotóxico 2,4-D sobre a superfície metálica é o grupo carboxilato, com o anel fenílico próximo a uma posição perpendicular à sua superfície. As atribuições do espectro SERS do Diuron permitiram inferir que os dois grupos de nitrogênio presentes nas moléculas são os sítios de interação com a superfície da nanopartícula de ouro. Já para o agrotóxico Tebuconazol, a intensificação das bandas SERS atribuídas aos modos normais do grupo triazol, permitiram afirmar que a interação com a superfície do metal ocorre por esse grupo funcional. O estudo das interações das moléculas de agrotóxicos com as nanopartículas metálicas em diferentes substratos permitiu determinar as condições mais favoráveis para a ocorrência de adsorção. Portanto, o filme fino obtido pela dissolução do analito na suspensão utilizada na deposição das nanopartículas foi o meio mais adequado para a obtenção dos espectros SERS dos agrotóxicos, indicando que a solubilidade no meio hidrofóbico favoreceu a adsorção na superfície metálica. Os grupos hidroxila, presentes na estrutura do triacilglicerol do óleo de mamona, mostraram-se agentes efetivos na formação e estabilização das nanopartículas metálicas sintetizadas e favoreceram a interação das moléculas de agrotóxicos em experimentos com filmes finos.

Palavras-chave: Filmes finos. Espectroscopia vibracional. Ciências ambientais.

## ABSTRACT

SERS substrates based on thin films from metallic gold and silver nanoparticles dispersed in castor oil were used for the characterization of the adsorption of pesticide molecules. The adsorption on the gold and silver metallic surfaces of three pesticides was analyzed: 2,4-D, Diuron and Tebuconazole. The thin films obtained from the plasmonic Au and Ag nanoparticles dispersed in castor oil allow the identification of the adsorption of pesticide molecules by surface enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy which technique has the capability of detecting molecules in concentrations of approximately parts per million units, when compared with the conventional Raman spectroscopy technique. The band assignments for the pesticides 2,4-D, Diuron and Tebuconazole were made by the analysis of the recorded SERS spectra. It was possible to verify that the molecular site involved in the adsorption of the 2,4-D pesticide on the metallic surface is the carboxylate group, with the phenyl ring close to a position perpendicular to its surface. The assignment to Diuron's SERS spectrum allowed us to infer that the two nitrogen groups present in the molecules are the sites of interaction with the surface of gold nanoparticle. On the other hand, for the Tebuconazole pesticide the intensification of SERS bands attributed to the normal modes of the triazole group, allows to affirm the interaction with the metal surface occurs by this functional group. The study of the interactions of pesticide molecules with the metallic nanoparticles in different substrates allowed the determination of the most favorable conditions for the occurrence of adsorption. Therefore, the thin film obtained by the dissolution of the analites in the suspension used for the deposition of the nanoparticles was the most suitable medium for obtaining the SERS spectra of the pesticides indicating that the solubility in the hydrophobic medium favored adsorption on the metal surface. The hydroxyl groups, present in the structure of the castor oil triacylglycerol, proved to be effective agents in the formation and stabilization of the synthesized metallic nanoparticles and favored the interaction of pesticide molecules in experiments with thin films.

Keywords: Thin films. Vibrational spectroscopy. Environmental science.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Consumo de agrotóxicos e afins no Brasil entre 2000-2018.....	18
Figura 2 - Fórmula estrutural da molécula do composto 2,4-D. ....	20
Figura 3 - Fórmula estrutural da molécula do composto Diuron. ....	21
Figura 4 - Fórmula estrutural da molécula do composto Tebuconazol.....	22
Figura 5 - Imagens do Cálice de Licurgo.....	23
Figura 6 - Representação esquemática da ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR). ....	24
Figura 7 - Fórmula estrutural da molécula do Ácido (9Z,12R)-12-hidroxi-9-octadecenoico (Ácido ricinoleico).....	26
Figura 8 - Tipos de espalhamento de luz: (a) espalhamento inelástico - região Stokes, (b) espalhamento elástico - Rayleigh e (c) espalhamento inelástico - região anti-Stokes. ....	28
Figura 9 - Esquema da preparação dos filmes finos de AuNP-OM-3 utilizados como substratos SERS. ....	38
Figura 10 - Fórmula estrutural da molécula do AMB.....	433
Figura 11 - Espectros UV-VIS-NIR (a) da suspensão aquosa de AuNP e (b) do óleo de mamona puro. ....	455
Figura 12 - Espectro UV-VIS-NIR da suspensão de AuNP-OM-1, obtida na fase oleosa após tentativa de transferência das AuNP entre as fases. ....	46
Figura 13 - Espectros UV-VIS-NIR das suspensões (a) AuNP-OM-2 e (b) AuNP-OM-3. ....	47
Figura 14 - Representação da natureza da interação entre a AuNP carregada e o óleo de mamona. ....	48
Figura 15 - Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais catalisada por base.....	49
Figura 16 - Espectro UV-VIS-NIR da suspensão AuNP-OM-3 (a) com acompanhamento da evolução da síntese por 24 h e (b) destacando-se o primeiro e o último espectros. ....	500
Figura 17 - Distribuição de tamanhos das AuNP-OM-3.....	51
Figura 18 - Espectros UV-VIS-NIR da suspensão AgNP-OM-1 e do óleo de mamona puro..	52
Figura 19 - Espectro UV-VIS-NIR da suspensão AgNP-OM-2 sintetizada em banho de gelo. ....	53
Figura 20 - Micrografia SEM da suspensão de AgNP-OM-1 em óleo de mamona. ....	54
Figura 21 - Distribuição de tamanhos das AgNP-OM-2.....	55

Figura 22 - Espectros UV-VIS-NIR dos filmes finos obtidos pelo Método 1 das (a) AuNP-OM-2 e (b) AuNP-OM-3. ....	57
Figura 23 - Espectros UV-VIS-NIR dos filmes finos obtidos a partir do Método 1 com (a) 8 deposições de AuNP-OM-3 e (b) com 9 deposições de AuNP-OM-3. ....	58
Figura 24 - Espectros UV-VIS-NIR dos filmes finos de AuNP-OM-3 obtidos a partir do Método 2 com as moléculas de (a) 2,4-D, (b) Diuron e (c) Tebuconazol. ....	59
Figura 25 - Espectro UV-VIS-NIR do filme fino de AgNP-OM-2 obtido a partir do Método 3. ....	60
Figura 26 - Espectros Raman do AMB no estado sólido excitado em (a) 1064 nm, e (b) 632,8 nm e (c) espectro SERS do AMB excitado em 632,8 nm. ....	61
Figura 27 - Espectros Raman do 2,4-D no estado sólido excitado em (a) 1064 nm e (b) em 632,8 nm; espectros SERS do 2,4-D (c) na suspensão coloidal AuNP-OM-3 excitado em 632,8 nm; (d) no filme de AuNP-OM-3 (Método 2) excitado em 632,8 nm; (e) e na suspensão coloidal AgNP-OM-2 excitado em 1064 nm. ....	63
Figura 28 - Espectros Raman do Diuron no estado sólido excitado em (a) 1064 nm e (b) em 632,8 nm; espectros SERS do Diuron (c) na suspensão coloidal AuNP-OM-3 excitado em 632,8 nm; (d) no filme de AuNP-OM-3 (Método 2) excitado em 632,8 nm; (e) e na suspensão coloidal AgNP-OM-2 excitado em 1064 nm. ....	66
Figura 29 - Espectros Raman do Tebuconazol no estado sólido excitado em (a) 1064 nm e (b) em 632,8 nm; espectros SERS do Tebuconazol (c) na suspensão coloidal AuNP-OM-3 excitado em 632,8 nm; (d) no filme de AuNP-OM-3 (Método 2) excitado em 632,8 nm; (e) e na suspensão coloidal AgNP-OM-2 excitado em 1064 nm. ....	68
Figura 30 - Espectros Raman (a) do óleo de mamona puro; espectros SERS das suspensões (b) AuNP-OM-3 e (c) AgNP-OM-2 expostas ao Tebuconazol. ....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de reagentes utilizados .....	333
Tabela 2 - Atribuição dos espectros Raman e SERS da molécula de 2,4-D. ....	644
Tabela 3 - Atribuição dos espectros Raman e SERS da molécula de Diuron. ....	677
Tabela 4 - Atribuição dos espectros Raman e SERS da molécula de Tebuconazol. ....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
AMB	Ácido 4-mercaptobenzóico
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AgNP	Nanopartículas de prata
AgNP-OM	Nanopartícula de prata dispersa em óleo de mamona
AuNP	Nanopartículas de ouro
AuNP-OM	Nanopartícula de ouro dispersa em óleo de mamona
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DLS	Espalhamento dinâmico da luz
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
FDA	Food and Drug Administration
LSPR	Ressonância de plásmon de superfície localizado
NPM	Nanopartícula metálica
SERS	Espalhamento Raman intensificado por superfície
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
UV-VIS-NIR	Espectrofotometria ultravioleta-visível e infravermelho próximo

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
1.1	AGROTÓXICOS.....	15
1.1.1	<b>Classificação dos agrotóxicos.....</b>	<b>18</b>
1.1.2	<b>História dos agrotóxicos .....</b>	<b>16</b>
1.1.3	<b>O consumo de agrotóxicos no Brasil .....</b>	<b>17</b>
1.1.4	<b>Características e funções dos agrotóxicos utilizados neste trabalho.....</b>	<b>19</b>
1.1.4.1	<i>Ácido 2,4-diclorofenoxiacético.....</i>	19
1.1.4.2	<i>Diuron .....</i>	21
1.1.4.3	<i>Tebuconazol .....</i>	22
1.2	NANOPARTÍCULAS METÁLICAS .....	23
1.2.1	<b>Contexto histórico .....</b>	<b>23</b>
1.2.2	<b>Ressonância de plásmon de superfície localizado (LSPR) .....</b>	<b>24</b>
1.2.3	<b>Aplicações das nanopartículas metálicas.....</b>	<b>25</b>
1.3	ÓLEO DE MAMONA.....	25
1.3.1	<b>Ácido Ricinoleico .....</b>	<b>26</b>
1.3.2	<b>Aplicações do óleo de mamona .....</b>	<b>26</b>
1.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN × ESPECTROSCOPIA SERS.....	27
1.4.1	<b>Espectroscopia Raman .....</b>	<b>28</b>
1.4.2	<b>Espectroscopia SERS.....</b>	<b>29</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>32</b>
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	32
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	32
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>33</b>
3.1	REAGENTES.....	33
3.2	SÍNTESE DAS AuNP E AgNP DISPERSAS EM ÓLEO DE MAMONA .....	34
3.2.1	<b>Síntese das AuNP dispersas em óleo de mamona (AuNP-OM).....</b>	<b>34</b>
3.2.1.1	<i>Síntese das AuNP-OM utilizando citrato de sódio como agente redutor (AuNP-OM-1).....</i>	34
3.2.1.2	<i>Síntese das AuNP-OM com adição de KOH e aquecimento (AuNP-OM-2 e AuNP-OM-3).....</i>	34
3.2.2	<b>Síntese das AgNP dispersas em óleo de mamona (AgNP-OM) .....</b>	<b>35</b>
3.2.2.1	<i>Síntese das AgNP-OM com adição de KOH e aquecimento (AgNP-OM-1).....</i>	35
3.2.2.2	<i>Síntese das AgNP-OM em banho de gelo (AgNP-OM-2) .....</i>	36

3.3	SÍNTESE DOS FILMES FINOS A PARTIR DAS AuNP E AgNP DISPERSAS EM ÓLEO DE MAMONA .....	36
<b>3.3.1</b>	<b>Síntese dos filmes finos de AuNP-OM-3 .....</b>	<b>36</b>
3.3.1.1	<i>Obtenção dos filmes finos de AuNP-OM-3 – Método 1 .....</i>	36
3.3.1.1.1	Processo de silanização das lâminas de vidro .....	37
3.3.1.1.2	Obtenção dos substratos SERS.....	37
3.3.1.2	<i>Obtenção dos filmes finos de AuNP-OM-3 – Método 2.....</i>	39
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AuNP-OM, AgNP-OM E DOS FILMES FINOS...	40
<b>3.4.1</b>	<b>Espectroscopia de absorção UV-VIS-NIR .....</b>	<b>40</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>41</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Espalhamento Dinâmico de Luz.....</b>	<b>41</b>
3.5	ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA .....	41
<b>3.5.1</b>	<b>Espectroscopia Raman .....</b>	<b>41</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Espectroscopia SERS .....</b>	<b>42</b>
3.6	UTILIZAÇÃO DO ÁCIDO 4-MERCAPTOBENZOICO.....	44
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>44</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AuNP E AgNP DISPERSAS EM ÓLEO DE MAMONA .....	44
<b>4.1.1</b>	<b>Caracterização das AuNP-OM .....</b>	<b>44</b>
4.1.1.1	<i>Caracterização das AuNP-OM por UV-VIS-NIR .....</i>	44
4.1.1.1.1	Caracterização da síntese de AuNP-OM-1 utilizando citrato de sódio como agente redutor.....	44
4.1.1.1.2	Caracterização das sínteses de AuNP-OM com adição de KOH e aquecimento..	46
4.1.1.1.3	Avaliação da formação da AuNP-OM-3 com o avanço do tempo de reação .....	49
<b>4.1.2</b>	<b>Caracterização das AgNP-OM.....</b>	<b>51</b>
4.1.2.1	<i>Caracterização das AgNP-OM por UV-VIS-NIR.....</i>	51
4.1.2.1.1	Caracterização da síntese das AgNP-OM-1 com adição de KOH e aquecimento	52
4.1.2.1.2	Caracterização da síntese das AgNP-OM-2 em banho de gelo.....	53
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS.....	56
<b>4.2.1</b>	<b>Caracterização dos filmes finos de AuNP-OM .....</b>	<b>56</b>
4.2.1.1	<i>Caracterização dos filmes finos de AuNP-OM-3 obtidos pelo Método 1.....</i>	56
4.2.1.2	<i>Caracterização dos filmes finos de AuNP-OM-3 obtidos pelo Método 2.....</i>	58
<b>4.2.2</b>	<b>Caracterização dos filmes finos de AgNP-OM.....</b>	<b>60</b>
4.2.2.1	<i>Caracterização do filme fino de AgNP-OM-2 obtido pelo Método 3.....</i>	59
4.3	ESPECTROSCOPIAS RAMAN E SERS DO AMB E DOS AGROTÓXICOS..	60
<b>4.3.1</b>	<b>Caracterização da adsorção da molécula-prova: AMB.....</b>	<b>60</b>

4.3.1.1	<i>Caracterização da molécula de AMB por espectroscopia Raman e por espectroscopia SERS.....</i>	61
4.3.2	<b>Caracterização das adsorções dos agrotóxicos: 2,4-D, Diuron e Tebuconazol.....</b>	<b>62</b>
4.3.2.1	<i>Caracterização da molécula do agrotóxico 2,4-D por espectroscopia Raman e Espectroscopia SERS.....</i>	62
4.3.2.2	<i>Caracterização da molécula do agrotóxico Diuron por espectroscopia Raman e Espectroscopia SERS.....</i>	65
4.3.2.3	<i>Caracterização da molécula do agrotóxico Tebuconazol por espectroscopia Raman e Espectroscopia SERS.....</i>	67
4.3.2.4	<i>Análise dos espectros SERS das moléculas de agrotóxicos na suspensão coloidal de AgNP-OM-2.....</i>	69
5	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>71</b>
5.1	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>72</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>73</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O intenso crescimento da população mundial vivenciado durante as últimas décadas, seguido do desenvolvimento tecnológico e da migração das pessoas para a zona urbana, trouxeram vários prejuízos ao meio ambiente. Alguns dos inúmeros fatores associados a esses danos causados ao ecossistema estão relacionados com as atividades dos setores agrícola e pecuário, que exigem a utilização de produtos químicos em áreas de cultivo agrícola para suprir o consumo e a demanda de alimentos (CHRISMAN *et al.*, 2009).

O aumento da procura e, conseqüentemente, da produção e utilização de novos produtos pela sociedade moderna tiveram como impactos a geração e o acúmulo de compostos químicos prejudiciais ao meio ambiente que, por sua vez, provocaram um aumento do número de áreas contaminadas por essas substâncias e de grandes quantidades de passivos ambientais registrados. Uma das causas que podem ser atribuídas às atividades antrópicas é a utilização de agrotóxicos (ALBUQUERQUE *et al.*, 2016). Jardim, Andrade e Queiroz (2009) relatam que a origem dessas áreas contaminadas e do passivo ambiental existente está relacionada, principalmente, com a falta de conhecimento para o manejo de substâncias perigosas, ao desrespeito aos procedimentos seguros e, também, à ocorrência de acidentes ou vazamentos durante o desenvolvimento de processos produtivos, de transporte ou de armazenamento de matérias-primas e de produtos. Como resultado, são gerados inúmeros problemas à sociedade, como prejuízos à saúde pública, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos utilizados para o consumo humano, restrições ao uso do solo e, até mesmo, danos ao patrimônio público e privado com a desvalorização das propriedades, além dos conseqüentes danos ao meio ambiente.

## 1.1 AGROTÓXICOS

Os agrotóxicos, também conhecidos como pesticidas, defensivos agrícolas ou agroquímicos, pertencem a um grupo de substâncias químicas utilizados na agricultura e que têm como finalidade prevenir, reduzir ou controlar os efeitos causados por pragas, doenças (incluindo humanas e animais) ou ervas daninhas e que interferem na produção, processamento, armazenamento, transporte ou distribuição de alimentos, produtos agrícolas e derivados (PERES; MOREIRA, 2003).

### 1.1.1 Classificação dos agrotóxicos

Os agrotóxicos são constituídos por compostos orgânicos sintéticos de massa molecular baixa, geralmente pouco solúveis em água e com alta atividade biológica (SOARES; FARIA; ROSA, 2016).

Essas substâncias são classificadas: de acordo com o tipo de agente patogênico que controlam (acaricidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, nematicidas, raticidas, vermífugos, entre outros); a estrutura química dos compostos ativos presentes nas formulações [*orgânicas*: carbamatos (nitrogenados), clorados, fosforados e clorofosforados; *inorgânicas*: cujas composições químicas apresentam arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo, cádmio, ferro, selênio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco e; *botânicas*: compostos de nicotina, piretrina, sabadina e rotenona (BAIRD, 2002)]; e os efeitos associados à saúde humana e ao meio ambiente (PERES; MOREIRA, 2003). São divididas em seis categorias de classificação toxicológica, representadas por um número e uma cor associada: Categorias 1 e 2 = faixa vermelha, Categoria 3 = faixa amarela, Categorias 4 e 5 = faixa azul e os ‘Não Classificados’ = faixa verde. A categoria 1 abrange as substâncias extremamente nocivas para o homem; a 2, os compostos altamente tóxicos; a categoria 3, os moderadamente tóxicos; a categoria 4 abrange os produtos considerados pouco tóxicos; a categoria 5, os compostos considerados improváveis de causar dano agudo ao ser humano; e o item ‘não classificado’, válido para substâncias de baixo potencial de risco, como as de origem biológica, por exemplo (ANVISA, 2019). Segundo a ANVISA (2019), todas estas informações devem estar contidas nos rótulos das embalagens dos produtos.

### 1.1.2 História dos agrotóxicos

“Os primeiros registros de substâncias usadas como agrotóxicos datam do ano de 1200 a.C. Mas foi no século XIX que surgiram os primeiros pesticidas manufaturados, a partir de compostos químicos extraídos de suas fontes botânicas e purificados em laboratórios. Durante essa época, a mistura destes compostos era utilizada no controle de pragas” (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009, p. 998 apud WARE; WHITACRE, 2004, p. 335).

Durante a era vitoriana, período entre os anos de 1837 e 1901, os métodos tradicionais de controle de pragas passaram a ser formalmente investigados e tratados como método científico. Como resultado, todos os compostos químicos que estavam documentadamente disponíveis em suas formas botânicas foram purificados para uso comercial e doméstico, e

foram misturados para produzir pesticidas mais eficientes. O modesto desenvolvimento de repelentes naturais e controles físicos de pragas transformou-se em indústrias químicas e agrícolas que buscavam métodos mais modernos e aprimorados. As ferramentas primitivas tinham agora um raciocínio científico para explicar a sua eficácia e identificar as suas formulações químicas, movendo-as do reino dos extratos naturais para os pesticidas sintetizados, e sinalizando o surgimento da revolução dos pesticidas químicos (LAB REPORTER, 2016).

O controle de pragas, que começou com ferramentas e métodos simples, foi refinado ao longo dos séculos e renasceu completamente durante a Segunda Guerra Mundial. O uso de pesticida provou ser um enorme benefício durante a guerra, já que os suprimentos eram limitados e insuficientes para atender às demandas do campo de batalha. O modelo agrícola, estabelecido na Europa e na América do Norte durante o período pós-Segunda Guerra Mundial, teve a sua base tecnológica fundamentada, principalmente, no emprego de agrotóxicos, na mecanização do campo, em cultivares de alto potencial de rendimento e em técnicas de irrigação, visando o crescimento dos índices de produtividade (LAB REPORTER, 2016).

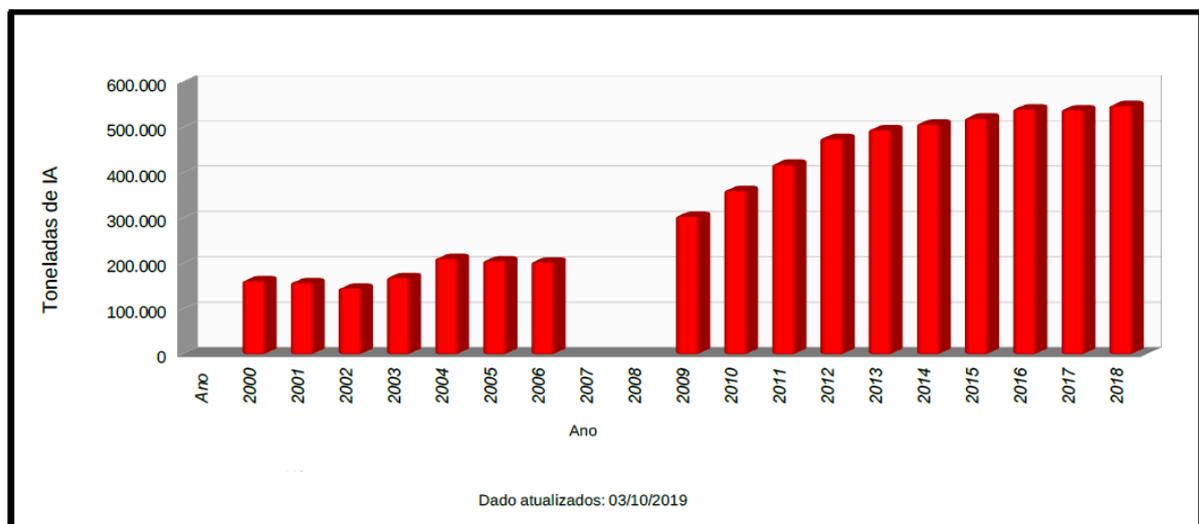
A partir do ano de 1960, o modelo agrícola, implementado nesses países, foi expandido para outras regiões do mundo chegando aos países em desenvolvimento por meio de um movimento conhecido como Revolução Verde. Dessa forma, pesquisadores de vários países industrializados prometiam, através da criação e da propagação de novas sementes e práticas agrícolas, um crescimento da produtividade na agricultura e a solução do problema da fome nos países em desenvolvimento. A inserção dessas novas práticas em países menos desenvolvidos levou ao aumento da produção agrícola sendo o Brasil e a Índia uns dos principais favorecidos. Juntamente com esses incentivos, surgiram, também, alguns problemas provocados pelo crescimento acelerado e desordenado do setor agrícola (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

### **1.1.3 O consumo de agrotóxicos no Brasil**

No início da década de 1990, o Brasil viveu um surto de desenvolvimento na agricultura, caracterizado pelo aumento da fronteira agrícola e pela disseminação de várias formas de culturas. Uma das maiores consequências desse crescimento foi o consumo elevado e descontrolado de agrotóxicos. Essas evidências foram comprovadas através de pesquisas realizadas pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 1998, que mostraram que o consumo de agrotóxicos comercializados no Brasil correspondeu à cerca de 307 mil

toneladas. O lucro elevado justifica, em parte, os argumentos para a utilização desses produtos no mercado agrícola, já que a agricultura é a atividade que mais movimentava a economia do país. Atualmente, o país é considerado um dos principais produtores agrícolas do mundo. Em contrapartida, devido a essa expansão do mercado de agrotóxicos, cerca de 190% na última década, o Brasil ocupa a primeira posição no *ranking* mundial de consumo desses produtos desde 2008 (LOPES; ALBUQUERQUE, 2018). Segundo o levantamento oficial feito pelo IBAMA, um dos órgãos responsáveis pelo controle e fiscalização do uso de agrotóxicos no país, foram comercializados um total de 549.280,44 toneladas das formulações consideradas como ingredientes ativos dessas substâncias no ano de 2018 no mercado interno brasileiro (IBAMA, 2019). A Figura 1, a seguir, mostra um gráfico que representa o histórico de consumo de agrotóxicos e afins no Brasil no período entre os anos 2000 e 2018.

Figura 1 - Consumo de agrotóxicos e afins no Brasil entre 2000-2018.



Fonte: IBAMA (2019).

Como informa o próprio site do IBAMA, informações sobre as quantidades de produto utilizadas e suas tendências ao longo do tempo podem auxiliar na regulamentação desses produtos, no direcionamento da fiscalização e em decisões sobre investimentos, estudos e pesquisas para registro de alternativas menos impactantes.

Desde a década de 1970, o Brasil possui legislações que regulamentam o registro, a produção, o uso e o comércio dessas substâncias em seu território. “Além da relativa frouxidão, que marca tais processos, exemplificada pela liberação de produtos proibidos em diversas regiões do planeta, a grande fragilidade está na fiscalização e nas medidas adotadas para que

tais legislações sejam cumpridas” relatam Lopes e Albuquerque (2018). O crescimento da produção agrícola, acompanhado pelo estímulo da utilização de agrotóxicos sem um controle mais efetivo do seu consumo, acaba implicando em um aumento dos impactos sobre os ecossistemas aquáticos e a biota do solo (ALBUQUERQUE *et al.*, 2016)

A aplicação incorreta e excessiva de agrotóxicos pode causar desequilíbrios ambientais com efeitos agudos e crônicos nos organismos vivos. A gravidade dos efeitos depende da toxicidade da substância, da dose, do tempo e do tipo de contato e do organismo exposto à essas substâncias. Os impactos na saúde humana ocorrem tanto pela exposição dos trabalhadores rurais aos agentes tóxicos durante as aplicações como por efeitos indiretos decorridos da presença de resíduos na água de abastecimento e nos alimentos. Alguns destes compostos podem permanecer no ambiente por longos períodos sem sofrer alterações (CHIARELLO *et al.*, 2016). Devido às suas características, como a elevada hidrofobicidade e baixa reatividade no meio ambiente, essas substâncias tendem a se acumularem ou bioconcentrarem nos tecidos dos organismos vivos, afetando a saúde humana e de animais. Diversas pesquisas apontam que o uso descontrolado de agrotóxicos resulta em um aumento das taxas de mortalidade por câncer, de casos de eventos adversos na gestação e riscos de contaminação crônica (MARTINI *et al.*, 2016). Estes e outros dados mostram o quanto é importante e significativo o desenvolvimento de pesquisas na área de agrotóxicos devido à sua grande utilização no país e a sua influência à saúde humana e ao ecossistema.

#### **1.1.4 Características e funções dos agrotóxicos utilizados neste trabalho**

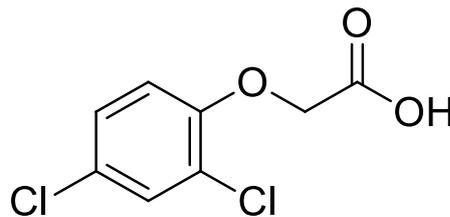
Os agrotóxicos 2,4-D, Diuron e Tebuconazol foram utilizados, neste trabalho, para a obtenção dos espectros SERS. Estas moléculas apresentam anéis aromáticos, que contribuem para um aumento da polarizabilidade molecular favorecendo o aparecimento do sinal SERS, além de possuírem átomos de nitrogênio e oxigênio que estão disponíveis como sítios de coordenação para a interação com a superfície metálica.

##### *1.1.4.1 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético*

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) (Figura 2), é um herbicida sistêmico comum usado no controle de ervas daninhas de folhas largas. É o herbicida mais utilizado no mundo e o terceiro mais utilizado na América do Norte (ANASTASSIADES; SCHWACK, 1998). O 2,4-D também é uma auxina sintética importante, frequentemente usada em laboratórios para

pesquisa de plantas e como complemento nos meios de cultura de células vegetais. Esse composto pode ser formulado como concentrados emulsionáveis, grânulos, concentrados solúveis e sólidos, grânulos dispersáveis em água e pós molháveis. Ele foi um dos ingredientes do agente laranja, o herbicida amplamente utilizado durante a Guerra do Vietnã (TROYER, 2001). Os seres humanos expostos a ácidos fenoxiacéticos ou clorofenóis mostraram um risco aumentado para o desenvolvimento de tumores malignos nos tecidos conjuntivos (HARDELL; SANDSTRÖM, 1979). Os resultados também indicaram que humanos em contato com ácidos fenoxiacéticos também podem desenvolver linfomas malignos (HARDELL *et al.*, 1981). O 2,4-D é suficientemente estável para contaminar o solo e águas subterrâneas, representando uma ameaça direta à saúde dos organismos vivos devido à sua genotoxicidade estabelecida e às propriedades de desregulação endócrina (COSTA *et al.*, 2010).

Figura 2 - Fórmula estrutural da molécula do composto 2,4-D.



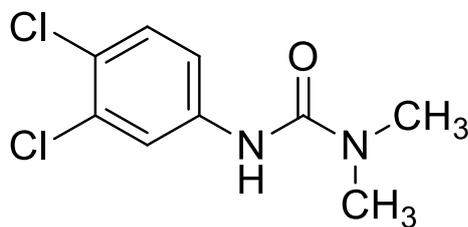
Fonte: Elaborado pelo autor.

A utilização de agrotóxicos organoclorados está relacionada a problemas ligados à sua persistência no meio ambiente. Nesses compostos, a ligação carbono-cloro, presente na estrutura molecular, é difícil de ser rompida, o que faz com que o cloro reduza a reatividade de outras ligações das moléculas orgânicas. Em muitas aplicações, a ausência de reatividade química é considerada uma vantagem importante, porém, também significa que, uma vez que os organoclorados tenham sido lançados no meio ambiente, eles se degradam muito lentamente, tendendo, portanto, a se acumularem e permanecerem indefinidamente em plantas, águas, solos ou sedimentos, e podendo integrar-se à cadeia alimentar, caso eles sejam liberados nesses locais (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

### 1.1.4.2 Diuron

O Diuron (3- (3,4-diclorofenil) -1,1-dimetilureia) (Figura 3), também conhecido como DCMU, é um herbicida da família química da ureia que tem como função inibir a fotossíntese. Foi introduzido pela Bayer em 1954. É um inibidor muito específico e sensível da fotossíntese, o processo pelo qual as plantas usam luz, água e dióxido de carbono da atmosfera para formar açúcares e celulose. Essa substância bloqueia o transporte de elétrons em um ponto crítico nesse processo. Ele bloqueia o local de ligação à plastoquinona, impedindo o fluxo de elétrons de onde é gerado, no fotossistema II, para a plastoquinona. Isso interrompe a cadeia fotossintética de transporte de elétrons na fotossíntese e, portanto, reduz a capacidade da planta de transformar energia luminosa em energia química (GIACOMAZZI; COCHET, 2004). Assim como o 2,4-D, o Diuron também é um composto organoclorado e pode se acumular no meio ambiente por longos períodos.

Figura 3 - Fórmula estrutural da molécula do composto Diuron.



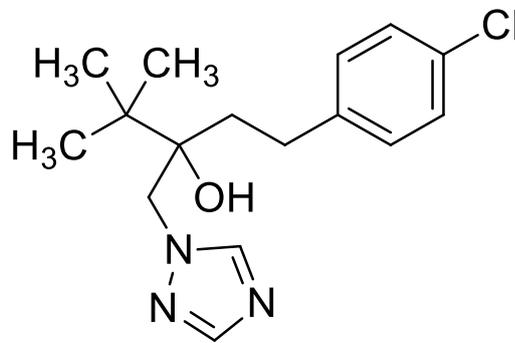
Fonte: Elaborado pelo autor.

O amplo uso do Diuron na agricultura pode perturbar o equilíbrio biológico e contaminar a água da superfície pela drenagem agrícola, penetrando lentamente no solo e contaminando águas subterrâneas. Como consequência, o Diuron pode gerar problemas ambientais e de saúde em potencial a partir do escoamento proveniente de terras agrícolas onde é amplamente utilizado. Além disso, o Diuron foi considerado persistente quando aplicado em alta dosagem no solo com uma meia-vida superior a 300 dias e altamente tóxico para alguns organismos não-alvo demonstrando uma potente toxicidade nos níveis celular e subcelular (FENG *et al.*, 2008).

### 1.1.4.3 Tebuconazol

O Tebuconazol [1- (4-clorofenil) -4,4-dimetil-3- (1,2,4-triazol-1-ilmetil) pentan-3-ol] (Figura 4) é um representante da classe de fungicidas triazol, que são usados na agricultura para controle de doenças de cereais, vegetais, frutas e nozes em todo o mundo. A atividade antifúngica dos triazóis baseia-se na sua capacidade de inibir a via de biossíntese do ergosterol via inibição da enzima 14- $\alpha$ -desmetilase, que bloqueia a conversão do lanosterol em ergosterol e resulta na interrupção do crescimento de fungos (ŽELONKOVÁ *et al.*, 2019).

Figura 4 - Fórmula estrutural da molécula do composto Tebuconazol.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos classificou o Tebuconazol no Grupo C, ‘Possível Carcinógeno Humano’, com base nas evidências científicas existentes sobre carcinogenicidade (U.S. Environmental Protection Agency, 2020). Esse composto tem um tempo de meia-vida no solo de 49 a 610 dias em condições aeróbicas e exibe mobilidade moderada (MUÑOZ-LEOZ *et al.*, 2011). É classificado como tóxico para organismos aquáticos (ŽELONKOVÁ *et al.*, 2019).

Želonková *et al.*, 2019 citam que a ligação do grupo triazol às proteínas plasmáticas tem uma relevância toxicológica, pois pode afetar significativamente sua distribuição e excreção de um organismo. Por sua penetração no sistema sanguíneo, pode se ligar às proteínas plasmáticas e, posteriormente, induzir alguma alteração na estrutura e na função da proteína (ŽELONKOVÁ *et al.*, 2019).

## 1.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

A síntese de sistemas coloidais compostos por nanopartículas metálicas (NPM) tem sido intensamente utilizada nos últimos anos, devido às suas propriedades físico-químicas específicas (CAPEK *et al.*, 2004) e mostra-se como uma alternativa no estudo dos agrotóxicos podendo ser empregados na degradação destas substâncias em ambientes aquáticos (RANI; SHANKER; JASSAL, 2017) ou utilizados como biossensores (SIMONIAN *et al.*, 2005).

### 1.2.1 Contexto histórico

O comportamento óptico de nanopartículas metálicas encanta a humanidade há vários séculos. Os primeiros relatos de sistemas em nanoescala datam de épocas bem anteriores à ciência moderna, em que nanopartículas metálicas eram utilizadas para produzir efeitos coloridos a vidros e cerâmicas, como, por exemplo, aqueles gerados pela combinação de nanopartículas de ouro e prata que conferem ao vidro do famoso Cálice de Licurgo (*Lycurgus Cup*) (Figura 5), confeccionado em Roma no século IV a.C., a cor esverdeada é observada por reflexão e avermelhada é visualizada por transmissão da luz (LOOS, 2014).

Figura 5 - Imagens do Cálice de Licurgo.



Fonte: Loos (2014).

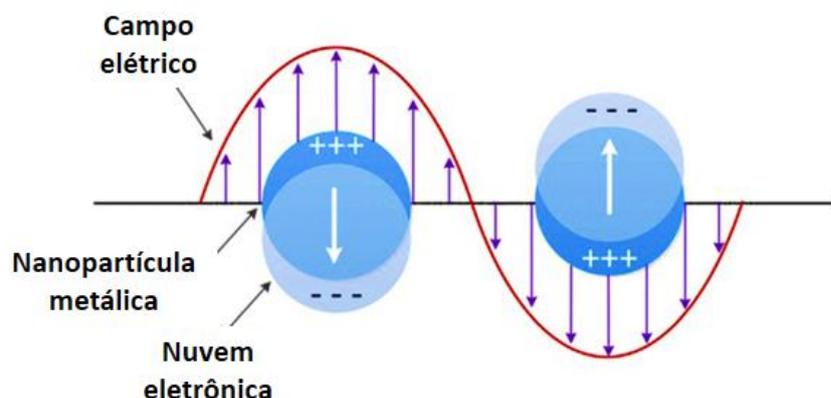
Além dos romanos, os artesãos medievais também exploraram o efeito da adição de partículas metálicas no vidro para criar vitrais (LOOS, 2014).

Estudos envolvendo o efeito da interação da luz em uma solução coloidal vêm crescendo significativamente juntamente com o desenvolvimento de novos métodos de síntese e caracterização que possibilitam o controle do tamanho e formato das nanopartículas para serem aplicadas em diversas situações. O aprimoramento das pesquisas nesta área pode ser atribuído à compreensão do efeito ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR; do inglês “*Localized Surface Plasmon Resonance*”), que explica o comportamento óptico destes materiais. Em 1908, Gustav Mie foi o primeiro a elucidar a origem das cores nestas estruturas. Posteriormente, sua teoria foi complementada com os modelos de Maxwell-Garnett que explicavam a interação das nanopartículas metálicas com o meio (SANTOS *et al.*, 2016).

### 1.2.2 Ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR)

Como explica Santos *et al.* (2016), a incidência de um campo elétrico homogêneo sobre a partícula metálica, resulta no deslocamento dos elétrons desta partícula no sentido contrário ao campo elétrico da onda incidente. Este deslocamento das cargas propicia a indução de um dipolo elétrico na partícula. O dipolo induzido promove o aparecimento de um campo elétrico restaurador na partícula, que tem a função de restaurar o equilíbrio dado pela distorção das cargas. Esta força restauradora e a indução do dipolo, quando acopladas, geram a ressonância plasmônica (SANTOS *et al.*, 2016). A Figura 6 ilustra o dipolo elétrico induzido e a força restauradora criada devido a separação das cargas na partícula.

Figura 6 - Representação esquemática da ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR).



Fonte: Adaptado de Sun, Chen e Lin (2016).

A ressonância entre a radiação incidente e o plasmon de superfície localizado resulta na intensificação do campo eletromagnético próximo à superfície das nanopartículas que permite a ocorrência de fenômenos espectroscópicos intensificados por superfície, como o efeito de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS; do inglês "*Surface Enhanced Raman Scattering*") (AROCA, 2006). Estes estudos proporcionaram uma ampla visão quanto as possíveis aplicações das nanopartículas metálicas.

### 1.2.3 Aplicações das nanopartículas metálicas

Em geral, as suspensões de nanopartículas metálicas são obtidas quimicamente por decomposição ou redução de compostos metálicos, geralmente empregando agentes redutores e solventes tais como citrato de sódio, que apresentam riscos ambientais e biológicos (BARDAJÍ *et al.*, 2002; DASH; SCOTT, 2009). Mas, podemos encontrar relatos na literatura (KUMAR *et al.*, 2008; RAVEENDRAN; FU; WALLEN, 2003), da utilização de métodos ecologicamente corretos para síntese e estabilização das nanopartículas metálicas e seu uso em solução. Recentemente, o óleo de mamona vem sendo utilizado para síntese química de nanopartículas de prata (AgNP) e nanopartículas de ouro (AuNP), sem a adição de agentes redutores externos, evitando, assim, alguns riscos biológicos e ambientais (KUMAR *et al.*, 2008). Relatos descrevendo métodos de síntese de coloides de AgNP utilizando óleo de mamona como agente estabilizante, dispersante e redutor, podem ser encontrados na literatura como, por exemplo, no trabalho desenvolvido por Rivera-Rangel *et al.* (2018) onde utilizou-se o óleo de mamona como fase orgânica para um sistema de microemulsão óleo-água para síntese verde de nanopartículas de prata.

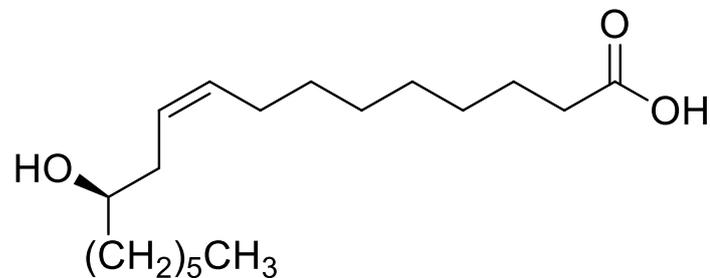
## 1.3 ÓLEO DE MAMONA

Dentre uma infinidade de óleos vegetais, o óleo de mamona (*Ricinus communis*), também conhecido como óleo de rícino, destaca-se por apresentar propriedades químicas e físicas singulares, diferenciando-se dos demais óleos vegetais pela grande quantidade de hidroxilas presentes em sua composição. É produzido por prensagem a frio das sementes da mamona e clarificado pelo calor (SILVA *et al.*, 2008) e também extraído a quente (MARTINI *et al.*, 2017). Em comparação com outros óleos, apresenta alta viscosidade, alta polaridade, baixa pressão de vapor e atividade óptica em comparação com outros óleos vegetais (BINDER *et al.*, 1962).

### 1.3.1 Ácido Ricinoleico

Em termos de constituição molecular, o óleo de mamona é uma mistura de triacilgliceróis formada, predominantemente, pela forma estérica do ácido ricinoleico – Ácido (9Z,12R)-12-hidroxi-9-octadecenoico (Figura 7). Este ácido graxo insaturado e hidroxilado não é comumente observado nas estruturas de outros óleos vegetais habitualmente utilizados como, por exemplo, os óleos de soja, milho e girassol (SILVA *et al.*, 2008).

Figura 7 - Fórmula estrutural da molécula do Ácido (9Z,12R)-12-hidroxi-9-octadecenoico (Ácido ricinoleico).



Fonte: Elaborado pelo autor.

O ácido ricinoleico possui a particularidade de ser um dos poucos ácidos graxos naturais cuja estrutura química possui três grupos funcionais altamente reativos que permitem a ocorrência de grande número de reações químicas (SAVY FILHO *et al.*, 1999).

O grupo hidroxila, presente na estrutura do ácido ricinoleico, confere ao óleo de mamona estabilidade e alta viscosidade, que é permitida em largas faixas de temperatura, explicada pela formação de ligações de hidrogênio intermoleculares, além de solidificar em baixas temperaturas (MULLER, 1978).

### 1.3.2 Aplicações do óleo de mamona

No decorrer dos anos, o óleo de mamona ganhou notoriedade por seus potentes efeitos medicinais e curativos (MCGAREY, 1994). McGarey (1994) relata alguns usos terapêuticos modernos do óleo que incluem medicamentos gastrointestinais, antimicrobianos, anti-inflamatórios e analgésicos. Ele reporta ainda os benefícios do óleo que podem ser obtidos por

aplicação tópica, e que parece ser útil para uma variedade de problemas de pele, como queratose, dermatose, cicatrização de feridas, acne, micose, verrugas e outras infecções da pele.

O óleo de mamona é classificado pela *Food and Drug Administration* (FDA) como um laxante estimulante seguro e eficaz. Também é usado para melhorar a penetração transdérmica de drogas e produtos químicos e apresenta efeitos supressores sobre tumores de câncer (JOHNSON JR., 2007; SHELKE *et al.*, 2006).

Como citam Díez-Pascual e Díez-Vicente (2015), houve um recorrente aumento em pesquisas com óleo de mamona por causa de seu uso como matéria-prima em revestimentos, adesivos, tintas, selantes, cosméticos, compostos encapsulantes e uma ampla variedade de outros produtos. Por apresentar em sua estrutura grupos funcionais hidroxila reativos, ele pode ser usado como um poliálcool para desenvolver novos materiais poliméricos “verdes”.

Segundo Silva *et al.* (2008), esses compostos constituídos por triacilgliceróis e ácidos graxos têm uma função química final-ligante que é capaz de interagir com as nanopartículas por meio de ligações químicas e, por apresentarem longas cadeias de átomos de carbono em sua composição, impedem sua aglomeração, levando a presumir que substâncias, como os óleos vegetais, possam ser utilizadas como agentes estabilizantes e/ou dispersantes para a preparação de coloides contendo nanopartículas metálicas.

#### 1.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN × ESPECTROSCOPIA SERS

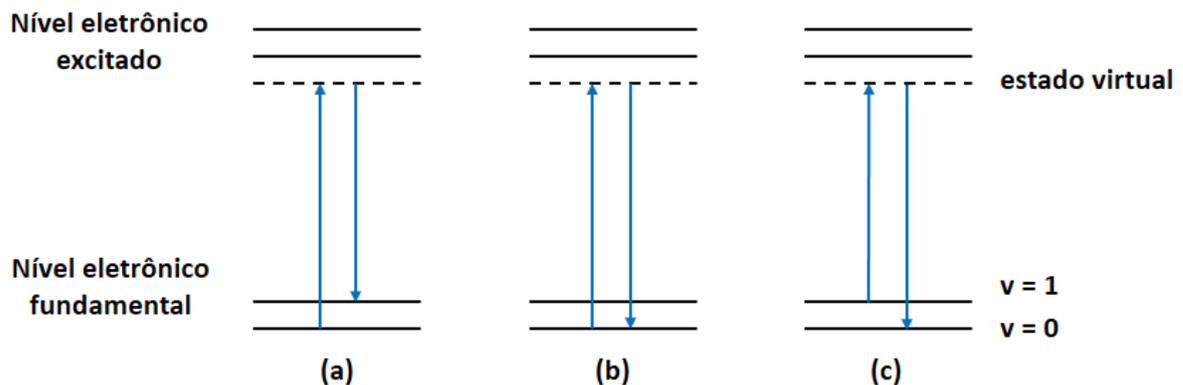
As técnicas de espectroscopia estudam a interação da radiação eletromagnética com a matéria, e um de seus principais objetivos é a determinação dos níveis de energia de diferentes estados de átomos ou moléculas. Os espectros, obtidos como resultado das análises por estas técnicas, indicam as transições entre os estados, ou seja, a diferença de energia entre estes estados, a partir das medidas das energias dos fótons que emergem do material. Para as moléculas, a região espectral na qual se observam as transições depende dos tipos de níveis de energia envolvidos: eletrônicos, situados na região do ultravioleta ou visível; vibracionais, localizados na região do infravermelho; ou rotacionais, encontrados na região de micro-ondas. Em virtude dessas diferentes regiões espectrais, são requeridos espectrômetros com elementos dispersivos e detectores apropriados. Assim, cada tipo de espectroscopia tem uma tecnologia própria (SALA, 2008).

### 1.4.1 Espectroscopia Raman

No nível molecular, a radiação pode interagir com a matéria por processos de absorção, emissão ou espalhamento, e este último pode ser elástico ou inelástico. O espalhamento elástico de fótons pela matéria é chamado de espalhamento Rayleigh, e está envolvido nos fenômenos de reflexão da luz, enquanto o espalhamento inelástico é chamado de espalhamento Raman (FARIA; SANTOS; GONÇALVES, 1997).

No espalhamento inelástico de luz, a componente de campo elétrico do fóton espalhado perturba a nuvem eletrônica da molécula e pode ser entendido como um processo de excitação do sistema para um estado “virtual” de energia (FARIA; SANTOS; GONÇALVES, 1997). Na prática, um feixe (fóton) de radiação laser (monocromática na região do visível, na maioria dos casos, no ultravioleta ou no infravermelho próximo) é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse. Ao incidir esse feixe sobre a área definida, ele é espalhado em todas as direções, mas uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da radiação incidente (SALA, 2008). A Figura 8 ilustra os tipos de mecanismos de espalhamento de luz observados na espectroscopia Raman.

Figura 8 - Tipos de espalhamento de luz: (a) espalhamento inelástico - região Stokes, (b) espalhamento elástico - Rayleigh e (c) espalhamento inelástico - região anti-Stokes.



Fonte: Adaptado de Faria, Santos e Gonçalves (1997).

O espalhamento inelástico de luz origina-se de dois mecanismos: excitação a partir de um estado vibracional fundamental ou a partir de um estado vibracional excitado. Na primeira situação, ocorre uma interação entre o fóton e a molécula, levando-a para um estado vibracional virtual de maior energia e, na sequência, surge um fóton espalhado e a molécula volta para um estado vibracional excitado. Nesse caso, o fóton espalhado tem energia menor do que o fóton

incidente e esse mecanismo é denominado de espalhamento Stokes (Figura 8a). Quando o processo inicia com a molécula no primeiro estado vibracional excitado, o fóton espalhado possui maior energia que o fóton incidente. Como a população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann, existe um número finito de moléculas que, nas condições ambientes, já estão vibracionalmente excitadas e quando a molécula retorna ao estado fundamental a partir de um estado virtual, um fóton com maior energia do que o fóton incidente é originado. Esse mecanismo é conhecido como anti-Stokes (Figura 8c) (FARIA; SANTOS; GONÇALVES, 1997). Um terceiro mecanismo de espalhamento de luz, é denominado espalhamento Rayleigh (Figura 8b). Neste espalhamento, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de frequência, ou seja, a radiação espalhada terá a mesma energia da radiação incidente. Diferente dos anteriores, o espalhamento Rayleigh é um tipo de espalhamento elástico, pois não há transferência de energia (SALA, 2008).

Na espectroscopia Raman, é possível realizar medidas de amostras em diferentes condições como, gases, líquidos, sólidos, sistemas binários e ternários como amostras semi-sólidas, pastas, géis e outras. Assim, esta técnica tem sido aplicada a análises qualitativas, quantitativas ou semi-quantitativas, em controle de qualidade e controle de processos industriais, agrícolas, alimentícias, petroquímicas, entre outras (FARIA, 2007). Mas como qualquer outra técnica, a espectroscopia Raman também possui limitações. Infelizmente, esse processo é pouco eficiente, um fóton Stokes para cada  $10^4$  fótons Rayleigh, portanto é necessário trabalhar com sólidos e líquidos puros para registrar um espectro significativo. Além disso, a espectroscopia Raman não permite detectar elementos presentes em quantidades-traços em determinados materiais (FARIA; AFONSO; EDWARDS, 2002).

#### **1.4.2 Espectroscopia SERS**

Em 1974, Fleischmann, Hendra e McQuillan relataram um espalhamento Raman incomumente forte observado a partir de experimentos realizados com a molécula de piridina adsorvida em eletrodos de prata eletroquimicamente rugosos. Os autores atribuíram o aprimoramento da intensidade Raman ao aumento na área de superfície pelo processo de rugosidade (FLEISCHMANN; HENDRA; MCQUILLAN, 1974). No entanto, dois anos depois, Jeanmarie e Van Duyne, bem como Albrecht e Creighton provaram, independentemente, que o aprimoramento do sinal era devido a mecanismos eletromagnéticos e químicos envolvidos. Somente em 1979, Martin Moskovits propôs a explicação teórica para

o aprimoramento do sinal de uma molécula adsorvida em eletrodos metálicos (MOSKOVITS, 1979). Esse novo fenômeno foi denominado espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) (SHIOHARA; WANG; LIZ-MARZÁN, 2014).

A técnica de espectroscopia SERS pode ser empregada para a detecção de quantidades subnanomolares de analitos, uma vez que esse é um dos métodos mais sensíveis para a identificação de moléculas adsorvidas em superfícies metálicas nanoestruturadas. Melhorias de sinal da ordem de  $10^4$  a  $10^6$  são frequentemente observadas, quando comparadas com a espectroscopia Raman e, em alguns sistemas, podem ser obtidos aprimoramentos no sinal de até  $10^{14}$  (ADDISON; BROLO, 2006).

A espectroscopia SERS tem sido usada para investigar um grande número de moléculas em superfícies metálicas especialmente preparadas. Para ácidos carboxílicos aromáticos, esses estudos concentram-se, principalmente, em responder questões como: conhecer a adsorção que ocorre através do grupo ácido carboxílico e/ou através do sistema  $\pi$ -elétron, ou se a orientação da molécula de superfície depende da concentração de adsorbato ou do valor do pH. Por exemplo, para o ácido benzoico, a orientação é perpendicular à superfície, não sendo encontrada outra evidência sugerindo que a interação ocorra através do anel aromático. No caso dos ácidos carboxílicos aromáticos substituídos com grupos hidroxila, tiol e amino e/ou um átomo de nitrogênio no anel, é possível observar vários exemplos do comportamento dessas moléculas em superfícies constituídas por nanopartículas metálicas (MICHOTA; BUKOWSKA, 2003).

Normalmente, quando uma espécie química, adsorvida em uma superfície rugosa em nível nanométrico de um metal de cunhagem como ouro (Au), prata (Ag) ou cobre (Cu), é excitada por um laser na região do visível ou infravermelho próximo, observa-se o efeito SERS. O sinal SERS pode ter origem a partir da combinação de dois mecanismos diferentes, eletromagnético e químico. No primeiro, os elétrons livres presentes na superfície das nanopartículas interagem com a radiação incidente aumentando o campo eletromagnético local e, conseqüentemente, intensificando o sinal Raman gerado. No segundo, conhecido como mecanismo químico, um complexo de transferência de carga entre a molécula adsorvida e a rugosidade da escala atômica na superfície do metal resulta em uma maior polarizabilidade do adsorbato. Neste caso, a diferença de energia entre os orbitais moleculares da fronteira da molécula adsorvida e o nível de Fermi do metal, ou seja, a energia do nível mais energético ocupado, está dentro da excitação do laser, levando a uma contribuição adicional similar ao efeito Raman ressonante (ADDISON; BROLO, 2006).

O espalhamento SERS tem motivado diversas pesquisas, como reportam Betz et al. (2014), desde a sua descoberta por causa de sua capacidade de produzir informações estruturais

a partir de quantidades mínimas de espécies adsorvidas. Os coloides de ouro e prata, e em particular os seus agregados, foram os primeiros sistemas observados como excelentes intensificadores do efeito SERS.

Em 1997, os espectros SERS de moléculas únicas foram relatados por dois grupos individuais (NIE; EMORY, 1997; KNEIPP *et al.*, 1997). A detecção de molécula única tornou o SERS uma das ferramentas mais poderosas na caracterização de adsorbatos moleculares. Desde então, um grande número de trabalhos tem sido relatado no campo da pesquisa SERS, incluindo aplicações de biossensoriamento ou detecção de contaminantes alimentares (SHIOHARA; WANG; LIZ-MARZÁN, 2014).

Os substratos SERS ativos podem ser preparados de várias formas, como coloides, eletrodos e filmes finos, estes constituídos sobre superfícies de suporte como vidro ou  $\text{SiO}_2$  / Si através da deposição de metais (Au, Ag e Cu). A temperatura dos substratos, a espessura do filme e a taxa de deposição são alguns dos fatores modulados para fornecer um substrato com maior aumento do espalhamento (ADDISON; BROLO, 2006) já que a técnica possui limitações devido à sua complexidade e compreensão limitada do mecanismo envolvido. A principal dificuldade encontrada é que mesmo variações muito pequenas na preparação do substrato, geralmente muito difíceis de controlar, podem causar alterações significativas no desempenho e na repetibilidade do sinal SERS (SHIOHARA; WANG; LIZ-MARZÁN, 2014). Devido a isso, estratégias de montagem baseadas em solução para o desenvolvimento de substratos SERS ativos têm sido um ponto focal de pesquisa nos últimos anos (DENG; DONG; COHEN, 2018). Em particular, a preparação de nanopartículas de ouro e prata em superfícies de vidro tem sido intensamente estudadas.

Assim, o presente trabalho visa o emprego de nanopartículas de ouro e prata sintetizadas em óleo de mamona e de filmes finos obtidos a partir destas que serão utilizados como substratos para caracterização da adsorção de agrotóxicos por espectroscopia SERS.

## 2 OBJETIVOS

A obtenção de um novo substrato SERS requer uma série de metodologias específicas para avaliar sua formação e desempenho de acordo com sua finalidade. Para isso, foram propostos os seguintes objetivos neste trabalho.

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Síntese das nanopartículas de ouro (AuNP) e nanopartículas de prata (AgNP) utilizando o óleo de mamona como agente dispersante e estabilizante, e utilização destas para a construção dos filmes finos nanoestruturados para estudo da adsorção dos agrotóxicos 2,4-D, Diuron e Tebuconazol por espectroscopia SERS.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar as AuNP e AgNP dispersas em óleo de mamona.

Sintetizar dos filmes finos de AuNP e AgNP dispersas em óleo de mamona.

Caracterizar as nanopartículas de AuNP e AgNP dispersas em óleo de mamona por espectroscopia UV-VIS-NIR e por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS).

Caracterizar os filmes finos nanoestruturados de AuNP e AgNP por espectroscopia UV-VIS-NIR.

Caracterizar, por espectroscopia SERS, a adsorção dos agrotóxicos nas AuNP e AgNP dispersas em óleo de mamona.

Caracterizar, por espectroscopia SERS, a adsorção dos agrotóxicos na superfície dos filmes finos de AuNP e AgNP.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

A metodologia desenvolvida neste trabalho encontra-se especificada nos tópicos desta seção.

#### 3.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados neste projeto encontram-se listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Lista de reagentes utilizados

Reagente	Fórmula/Estrutura	Teor (%)	Procedência
1,3-Propanoditiol	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH	99	Sigma-Aldrich
Tebuconazol	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O	99,4	Sigma-Aldrich
2-Mercaptoetanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	99	Sigma-Aldrich
Diuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	98	Sigma-Aldrich
(3-Mercaptopropil)trimetoxisilano	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	95	Sigma-Aldrich
2,4-D	Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	95	Sigma-Aldrich
Ácido 4-mercaptobenzoico (AMB)	HSC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H	90	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico	HCl	36,5 – 38	Sciavico
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	65	Synth
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95 – 99	Sigma-Aldrich
Ácido tetracloroaúrico trihidratado	HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	99	Sigma-Aldrich
Álcool etílico	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	95	Synth
Borohidreto de sódio	NaBH <sub>4</sub>	99	Sigma-Aldrich
Citrato de sódio	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	99	Fluka
Cloreto de potássio	KCl	99 – 100,5	Vetec
Hidróxido de potássio	KOH	85	Synth
Nitrato de prata	AgNO <sub>3</sub>	99,99	Sigma-Aldrich
Óleo de mamona	N.A.	95	Sigma-Aldrich
Peróxido de hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30	Sigma-Aldrich

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 3.2 SÍNTESE DAS AuNP E AgNP DISPERSAS EM ÓLEO DE MAMONA

As nanopartículas obtidas no presente trabalho foram sintetizadas através dos métodos apresentados a seguir.

### 3.2.1 Síntese das AuNP dispersas em óleo de mamona (AuNP-OM)

Foram otimizados dois métodos para obtenção das AuNP-OM, o primeiro está descrito no item 3.2.1.1 e o segundo descrito na seção 3.2.1.2.

#### 3.2.1.1 Síntese das AuNP-OM utilizando citrato de sódio como agente redutor (AuNP-OM-1)

Para a realização da síntese das nanopartículas de ouro foi realizado o seguinte procedimento baseado na metodologia de Frens (1973): em um balão de fundo redondo de três vias de 250 mL, equipado com 2 septos em um sistema de refluxo, foi adicionado 10 mL de uma solução de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, após atingir à temperatura de ebulição da solução, foi adicionado 3,5 mL de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$   $0,0387 \text{ mol L}^{-1}$ , ocorrendo uma mudança de coloração da solução de amarela para púrpura. Na etapa seguinte, foi feita a adição de 10 mL de óleo de mamona sob agitação magnética suspensão coloidal de cor púrpura obtida. Esta mistura foi aquecida a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2h e depois arrefecida novamente à temperatura ambiente. Formou-se uma mistura bifásica que foi separada e a fase orgânica foi centrifugada para eliminar resíduos de água. O coloide obtido foi seco a vácuo à temperatura ambiente utilizando uma estufa a vácuo, para evitar a ocorrência de alguma modificação na estrutura ou na estabilidade da nanopartícula, e armazenado na geladeira. A suspensão obtida nesta síntese foi denominada de AuNP-OM-1.

#### 3.2.1.2 Síntese das AuNP-OM com adição de KOH e aquecimento (AuNP-OM-2 e AuNP-OM-3)

Como outra estratégia para obtenção das AuNP-OM foi adotado o seguinte procedimento descrito na literatura (MORAIS *et al.*, 2015): em um balão de fundo redondo de 2 vias de 50 mL equipado com uma barra magnética, um septo e um condensador de refluxo, foi preparada uma mistura contendo 10,0 mL de óleo de mamona e 10,0 mL de etanol. Aguardou-se, aproximadamente, 5 min para que a mistura fosse homogeneizada. Em seguida,

foi adicionado 2,0 mL de uma solução aquosa de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ) e 1,0 mL de uma solução aquosa de  $\text{KOH}$  ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ). Inicialmente, a síntese foi preparada sob banho térmico com temperatura controlada a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  e agitação vigorosa. Após a adição dos reagentes, a temperatura do banho foi, então, imediatamente ajustada para  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e deixada sob agitação por 24 h, observando-se a mudança de coloração da suspensão coloidal de amarelada para púrpura. Após este intervalo de tempo, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente. A fase oleosa foi recuperada utilizando um funil de separação, lavada com água (10,0 mL), centrifugada por 20 minutos a 5000 rpm para remover o excesso de água, e seca em alto vácuo à temperatura ambiente por 7 h utilizando uma estufa a vácuo e armazenada na geladeira. A suspensão coloidal obtida foi denominada de AuNP-OM-2. Uma segunda tentativa de síntese foi realizada modificando apenas o volume da solução aquosa de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ) para 0,625 mL e foi denominada AuNP-OM-3.

### 3.2.2 Síntese das AgNP dispersas em óleo de mamona (AgNP-OM)

Assim como na síntese das AuNP-OM, também foram otimizados dois métodos para obtenção das AgNP-OM inéditas na literatura. O primeiro método está descrito na seção 3.2.2.1 e o segundo descrito na seção 3.2.2.2.

#### 3.2.2.1 Síntese das AgNP-OM com adição de KOH e aquecimento (AgNP-OM-1)

O procedimento utilizado na síntese das AuNP (MORAIS *et al.*, 2015) descrito no item 3.2.4 foi adaptado para a síntese das AgNP-OM-1: em um balão de fundo redondo de três vias de 100 mL equipado com uma barra magnética, dois septos e um condensador de refluxo, foi preparada uma mistura contendo 10,0 mL de óleo de mamona comercial, 10,0 mL de etanol e 2,0 mL de uma solução de  $\text{AgNO}_3$  ( $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ). A mistura foi aquecida a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  e foi adicionado 1,0 mL de uma solução aquosa de  $\text{KOH}$  ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) sob agitação vigorosa. A temperatura do banho foi então imediatamente ajustada para  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . A cor da mistura mudou para um amarelo escuro.

Após 24 h de agitação, a mistura foi resfriada até à temperatura ambiente, a fase oleosa foi recuperada, centrifugada a 5000 rpm durante 20 min para remover o excesso de água, e seca em alto vácuo à temperatura ambiente por 7 h utilizando uma estufa a vácuo e armazenada na geladeira.

### 3.2.2.2 Síntese das AgNP-OM em banho de gelo (AgNP-OM-2)

Uma outra alternativa para síntese da suspensão coloidal AgNP-OM foi adaptada da literatura (CREIGHTON; BLATCHFORD; ALBRECHT, 1979): em um balão de 2 vias de 50 mL, equipado com uma barra magnética e dois septos, foram adicionados 10,0 mL de óleo de mamona e 10,0 mL de etanol. A mistura reacional foi levada a um banho de gelo, onde se aguardou a uniformização da temperatura do sistema.

Em seguida, adicionou-se 3,0 mL de NaBH<sub>4</sub> (0,0044 mol L<sup>-1</sup>) e imediatamente adicionou-se 1,0 mL de AgNO<sub>3</sub> (0,0029 mol L<sup>-1</sup>). A mistura reacional permaneceu sob agitação durante 6 h, mantendo sempre o banho de gelo.

Após esse tempo, a mistura foi centrifugada durante 20 min a 5000 rpm e a fase orgânica recuperada e, posteriormente, seca a vácuo à temperatura ambiente por 12 h utilizando uma estufa a vácuo e armazenada na geladeira.

## 3.3 SÍNTESE DOS FILMES FINOS A PARTIR DAS AuNP E AgNP DISPERSAS EM ÓLEO DE MAMONA

Para utilização das AuNP-OM e AgNP-OM como substratos SERS, foram obtidos filmes finos sintetizados a partir das mesmas. Os métodos estão descritos a seguir.

Para a obtenção dos filmes finos de AuNP-OM-3, adaptou-se o procedimento descrito na literatura por Noman (2018) onde foram otimizados o tempo e o número de deposições das nanopartículas AuNP-OM-3 e AgNP-OM-2.

### 3.3.1 Síntese dos filmes finos de AuNP-OM-3

Foram utilizados três métodos para obtenção dos filmes finos de AuNP-OM-3 utilizados como substratos SERS descritos nas seções 3.3.1.1, 3.3.2.1 e 3.3.3.1.

#### 3.3.1.1 Obtenção dos filmes finos de AuNP-OM-3 – Método 1

Foram obtidos, primeiramente, os filmes finos constituídos de AuNP-OM-3 empregando o método 1.

### 3.3.1.1.1 Processo de silanização das lâminas de vidro

Lâminas de vidro para microscópio foram cortadas em quadrados com dimensão de aproximadamente  $(1,0 \times 1,0)$  cm<sup>2</sup>. Posteriormente, realizou-se o processo de limpeza das lâminas por imersão em etanol e sonicação durante 8 min seguida por outra imersão em acetona e mantidas em banho ultrassônico por mais 8 min à temperatura ambiente. Em seguida, as lâminas foram lavadas com água deionizada e imersas em uma solução de água régia (HCl/HNO<sub>3</sub> 3:1) por 24 h para retirar contaminantes persistentes. Após este intervalo de tempo, as lâminas de vidro foram retiradas da solução e lavadas, sucessivamente, com água deionizada e, subsequentemente, foram submergidas em uma solução piranha (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3:1) por 30 min para remover qualquer material orgânico - este processo também serve para modificação da superfície da lâmina para facilitar a ligação dos grupos silanóis ao vidro. Em seguida, foram lavadas com água e posteriormente secas na estufa sob vácuo.

Depois de limpas, as lâminas de vidro foram colocadas em um béquer contendo 10,0 mL de uma solução etanólica de (3-Mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS) a 5% (v/v) por, no mínimo, 12 h. Em seguida, foram lavadas copiosamente com etanol, e depois secas a 120 °C sob vácuo por 30 min utilizando uma estufa a vácuo.

### 3.3.1.1.2 Obtenção dos filmes finos utilizados como substratos SERS

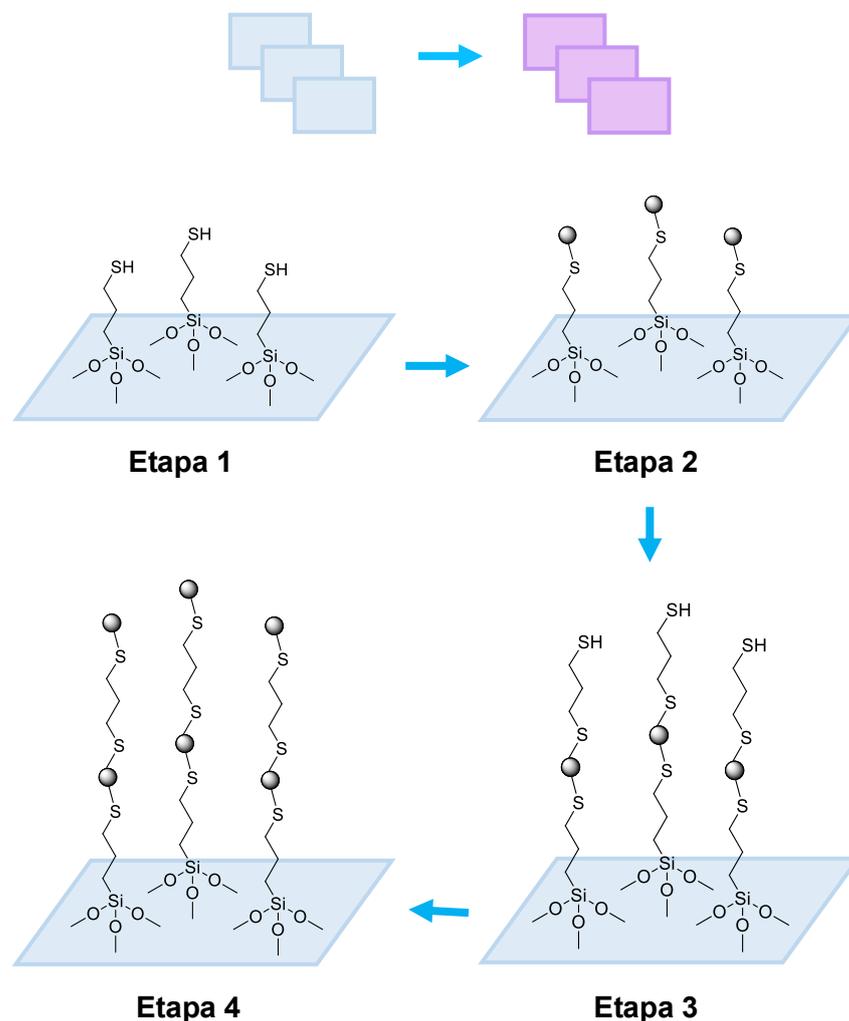
As lâminas silanizadas foram expostas a, aproximadamente, 10,0 mL da suspensão coloidal AuNP-OM-3 contida em um béquer e deixadas em repouso por 24 horas para formar um substrato simples de camada de nanopartículas. Após o período de tempo prescrito, as lâminas foram removidas da suspensão de nanopartículas com o auxílio de uma pinça e enxaguadas com etanol, seguido pela imersão em um béquer contendo 10,0 mL de uma solução etanólica de 1,3-Propanoditiol (PDT) na concentração de  $5,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> durante 15 min.

Para a adição de mais camadas de nanopartículas, as lâminas foram imersas, novamente, na suspensão de AuNP-OM-3 por 30 min, seguido da imersão na solução de PDT durante 15 min. Este processo foi repetido até que o número desejado de deposições de nanopartículas fosse obtido, variando entre 8 e 9 deposições. A última deposição foi feita utilizando as AuNP-OM-3. Os filmes de ouro foram secos a vácuo por 12 h e armazenados em um dessecador à temperatura ambiente sem exposição à luz ou ao calor. Após a etapa de secagem, foram adicionados 20 µL da solução de cada agrotóxico preparada na concentração de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e, também, do Ácido 4-mercaptobenzoico (AMB), comumente aplicado como molécula-

prova para avaliar a formação do filme fino na análise por SERS, na concentração de  $3 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> sobre os filmes e, posteriormente, foram secos em uma estufa sob vácuo por 20 min. Aguardou-se 30 min para análise por espectroscopia Raman.

A Figura 9, a seguir, ilustra, esquematicamente, o processo de formação dos filmes finos de AuNP-OM-3 obtidos neste presente trabalho, utilizado como substrato SERS.

Figura 9 - Esquema da preparação dos filmes finos de AuNP-OM-3 utilizados como substratos SERS.



Fonte: Adaptado de Fan e Brolo (2009).

Na primeira etapa, a superfície de uma lâmina de vidro limpa é modificada por uma solução etanólica de MPTMS para induzir a produção de grupos tióis. Na etapa 2, a lâmina de vidro modificada é imersa em uma suspensão de AuNP-OM-3 (círculos cinza), que irá aderir à superfície interagindo com os grupos tióis. Na etapa 3, a lâmina é mergulhada em uma solução

etanólica de PDT para adicionar mais grupos tióis à sua superfície. E, por fim, na última etapa (4), a lâmina é novamente imersa em uma suspensão de AuNP-OM-3 para receber uma camada adicional da suspensão coloidal. Os passos 3 e 4 são repetidos até que o número desejado de deposições seja alcançado.

### 3.3.1.2 Obtenção dos filmes finos de AuNP-OM-3 – Método 2

Os processos de limpeza e silanização das lâminas de vidro foram os mesmos adotados como descrito no item 3.3.1.1.1.

Para a obtenção dos filmes finos a partir deste método, cada uma das lâminas silanizadas foi colocada em um tubo de *Eppendorf* diferente contendo 1,5 mL da suspensão coloidal AuNP-OM-3 com seu respectivo agrotóxico e foram deixadas em repouso por 24 horas para formar um substrato simples de camada de nanopartículas. Os tubos de *Eppendorf* com as suspensões coloidais AuNP-OM-3 foram enumerados de 1 a 3 contendo, respectivamente, os agrotóxicos 2,4-D ( $3,167 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) Diuron ( $2,145 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) e Tebuconazol ( $2,274 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) separadamente.

Após o período de tempo prescrito, as lâminas foram removidas da suspensão de nanopartículas com o auxílio de uma pinça e enxaguadas com etanol. Em seguida, foram imersas, separadamente, em outros três tubos de *Eppendorf* contendo 1,5 mL de uma solução etanólica de PDT na concentração de  $5,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> durante 1 h.

Para a adição de mais camadas de nanopartículas, as lâminas foram imersas, novamente, nas suspensões AuNP-OM-3 contendo os agrotóxicos por 24 h, seguido da imersão na solução de PDT durante 1 h. Este processo foi repetido três vezes, completando, então, 3 deposições. Os filmes de ouro foram secos a vácuo por 7 h e armazenados em um dessecador à temperatura ambiente sem exposição à luz ou ao calor.

### 3.3.2 Síntese dos filmes finos de AgNP-OM-2

Para a obtenção do filme fino de AgNP-OM-2 foi adotado o procedimento descrito na seção 3.3.2.1.

### 3.3.2.1 Obtenção dos filmes finos de AgNP-OM-2 – Método 3

Os processos de limpeza e silanização das lâminas de vidro foram os mesmos adotados como descrito no item 3.3.1.1.1.

As lâminas silanizadas foram colocadas na suspensão coloidal AgNP-OM-2 obtida no item 3.2.2.2 e deixadas em repouso por 24 horas para formar um substrato simples de camada de nanopartículas. Após o período de tempo prescrito, os substratos foram removidos da suspensão de nanopartículas e enxaguados com etanol, seguido pela imersão em uma solução etanólica de 1,3-Propanoditiol (PDT) na concentração de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  durante 30 min.

Para a adição de mais camadas de nanopartículas, os substratos foram imersos, novamente, na suspensão de AgNP-OM por 2 horas, seguido da imersão na solução de PDT durante 30 min. Este processo foi repetido até completar 3 deposições de AgNP-OM. A última deposição foi feita utilizando 2-Mercaptoetanol na concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  durante 30 min. Os filmes de prata foram lavados com etanol, secos a vácuo por 12 h em uma estufa e armazenados em um dessecador à temperatura ambiente sem exposição à luz ou ao calor. Após a etapa de secagem, foram adicionados 20  $\mu\text{L}$  da solução de cada agrotóxico na concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  preparada sobre os filmes e, posteriormente, foram secos sob vácuo em uma estufa por 20 min. Aguardou-se 30 min para análise por espectroscopia Raman a fim de garantir a interação do agrotóxico com o filme fino.

## 3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AuNP-OM, AgNP-OM E DOS FILMES FINOS

As nanopartículas metálicas sintetizadas neste trabalho foram caracterizadas utilizando as técnicas descritas abaixo, bem como os procedimentos adotados.

### 3.4.1 Espectroscopia de absorção UV-VIS-NIR

As suspensões coloidais de ouro e prata dispersas em óleo de mamona foram analisadas utilizando um espectrômetro Shimadzu UV-1800 operando na região de 200 a 1100 nm. Utilizou-se cubetas de quartzo de caminho óptico 5 mm.

Os filmes finos de AuNP-OM-3 e AgNP-OM-2 foram analisados por transmitância inserindo a placa de vidro diretamente sobre o feixe de luz, utilizando, também, o espectrômetro Shimadzu UV-1800 operando na região de 200 a 1100 nm.

As medidas foram realizadas no Centro de Estudos em Materiais localizado no Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora.

### **3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês “*Scanning Electron Microscopy*”) foram obtidas em um microscópio eletrônico tipo “field emission gun” FEI, modelo Magellan, utilizando uma tensão de 5 kV, com corrente no filamento de 10  $\mu$ A. As amostras foram analisadas sobre fita de carbono.

As imagens foram obtidas no Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) localizado em Duque de Caxias no Rio de Janeiro.

### **3.4.3 Espalhamento Dinâmico de Luz**

As análises por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS, do inglês “*Dynamic Light Scattering*”) foram realizadas em um Zetasizer Nano ZS90, com medição do tamanho de 0,3 nm a 5  $\mu$ m de diâmetro com espalhamento óptico a 90 °.

As suspensões coloidais AuNP-OM e AgNP-OM foram diluídas em etanol na proporção de 1:30 sendo utilizado como meio dispersivo para as nanopartículas metálicas analisadas nestas condições.

As medidas foram realizadas no Centro de Estudos em Materiais localizado no Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora.

## **3.5 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA**

As análises espectroscópicas dos agrotóxicos e do AMB, utilizados neste trabalho, foram realizadas através das técnicas de espectroscopias Raman e SERS.

### **3.5.1 Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman dos agrotóxicos, 2,4-D, Diuron, Tebuconazol e do composto AMB, ambos no estado sólido, foram obtidos utilizando um espectrômetro Raman Bruker-Senterra dispersivo, equipado com um detector CCD refrigerado termoeletricamente, acoplado a um microscópio Olympus com uma lente objetiva de magnificação de curto alcance de 50 vezes

(NA = 0,51) com linha de excitação do laser com comprimento de onda de 632,8 nm, potência variando de 2,0 mW a 10 mW e tempo de integração de 20 segundos; e um espectrômetro FT-Raman Bruker-RFS-100, equipado com um detector de Germânio refrigerado por nitrogênio líquido, acoplado a um microscópio Olympus com uma lente objetiva de magnificação de longo alcance de 40 vezes com linha de excitação do laser Nd-YAG com comprimento de onda de 1064 nm e potência de 150 mW.

Os dados espectrais e figuras de mapeamento foram obtidos através do software Bruker-OPUS.

As medidas foram realizadas no Centro de Estudos em Materiais localizado no Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora.

### 3.5.2 Espectroscopia SERS

Os espectros SERS dos agrotóxicos 2,4-D, Diuron, Tebuconazol e do composto AMB adsorvidos nos filmes finos foram obtidos utilizando um espectrômetro Raman Bruker-Senterra dispersivo, equipado com um detector CCD refrigerado termoeletricamente, acoplado a um microscópio Olympus com uma lente objetiva de magnificação de curto alcance de 50 vezes (NA = 0,51) com linha de excitação do laser com comprimento de onda de 632,8 nm, potência de 5 mW e tempo de integração de 20 segundos.

Os filmes finos foram analisados em vários pontos da superfície utilizando a ferramenta *Mapping* do programa OPUS com varredura em uma matriz de 100 pontos.

As medidas foram realizadas no Centro de Estudos em Materiais localizado no Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora.

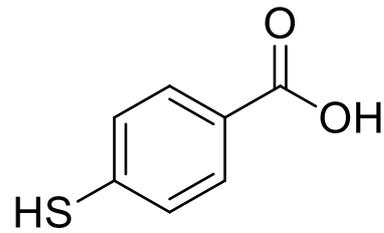
## 3.6 UTILIZAÇÃO DO ÁCIDO 4-MERCAPTobenzoico

Para investigar o desempenho do filme fino como substrato SERS, obtido a partir das AuNP-OM-3, foi utilizado o Ácido 4-mercaptobenzoico (AMB) como molécula-prova, uma vez que é conhecido pela literatura (MICHOTA; BUKOWSKA, 2003) como sendo favorável para a obtenção do sinal SERS.

Para realizar a análise por espectroscopia SERS, uma solução de AMB  $3,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> a pH natural foi exposta sobre o filme fino de AuNP-OM-3 durante 20 min para garantir a interação entre a molécula de AMB e o substrato. Em seguida, o filme foi lavado com água para retirar o excesso do analito e seco sob vácuo por 30 min.

Na Figura 10, está representada a fórmula estrutural da molécula-prova de AMB.

Figura 10 - Fórmula estrutural da molécula do AMB.



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todas as sínteses realizadas e descritas na Parte Experimental foram caracterizadas por espectroscopia UV-VIS-NIR e, quando necessários, foram obtidos espectros Raman no estado sólido dos compostos utilizados, bem como a caracterização da adsorção dos agrotóxicos e do AMB nas nanopartículas e nos filmes finos por espectroscopia SERS.

Os resultados obtidos encontram-se dispostos a seguir.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AuNP E AgNP DISPERSAS EM ÓLEO DE MAMONA

As nanopartículas metálicas de Au e Ag dispersas em óleo de mamona obtidas no trabalho foram caracterizadas pelas técnicas espectroscopia UV-VIS-NIR, SEM e DLS. Os resultados estão distribuídos nas seções a seguir.

#### 4.1.1 Caracterização das AuNP-OM

Para a caracterização das AuNP-OM, foram utilizadas as técnicas espectroscopia UV-VIS-NIR e DLS. Os procedimentos utilizados estão descritos na Seção 3.4 deste documento.

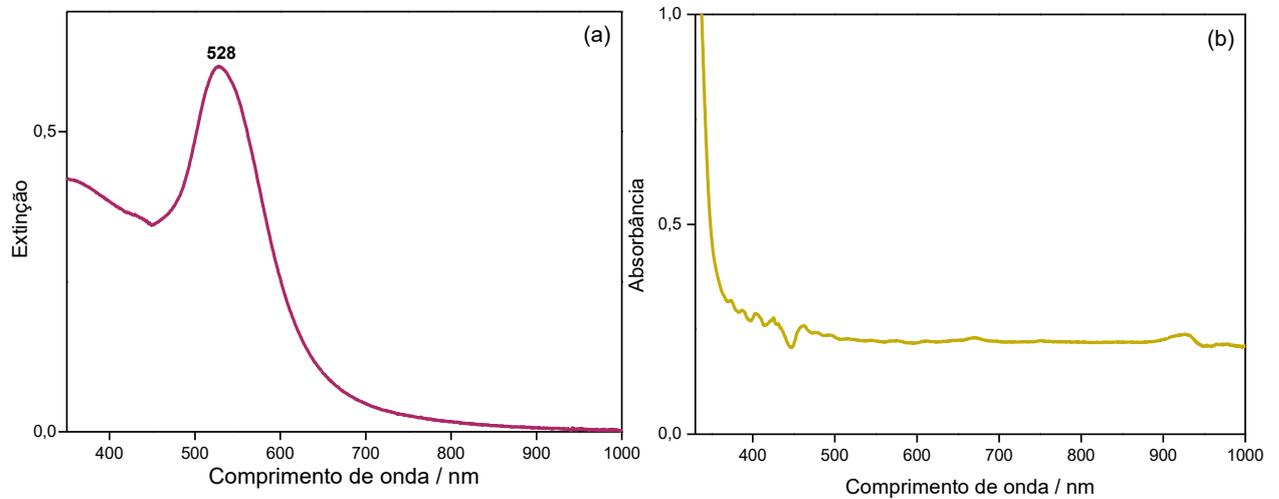
##### 4.1.1.1 Caracterização das AuNP-OM por UV-VIS-NIR

A fim de se obter informações sobre a formação das nanopartículas e sua distribuição de tamanhos, as suspensões coloidais de AuNP-OM foram analisadas por espectroscopia UV-VIS-NIR.

##### 4.1.1.1.1 Caracterização da síntese de AuNP-OM-1 utilizando citrato de sódio como agente redutor

Após a realização da síntese, foram obtidos os espectros de absorção na região UV-VIS-NIR da AuNP (Figura 11-a) e do óleo de mamona (Figura 11-b) para verificar possíveis bandas de absorção que pudessem interferir nos resultados do espectro das nanopartículas formadas.

Figura 11 - Espectros UV-VIS-NIR (a) da suspensão aquosa de AuNP e (b) do óleo de mamona puro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

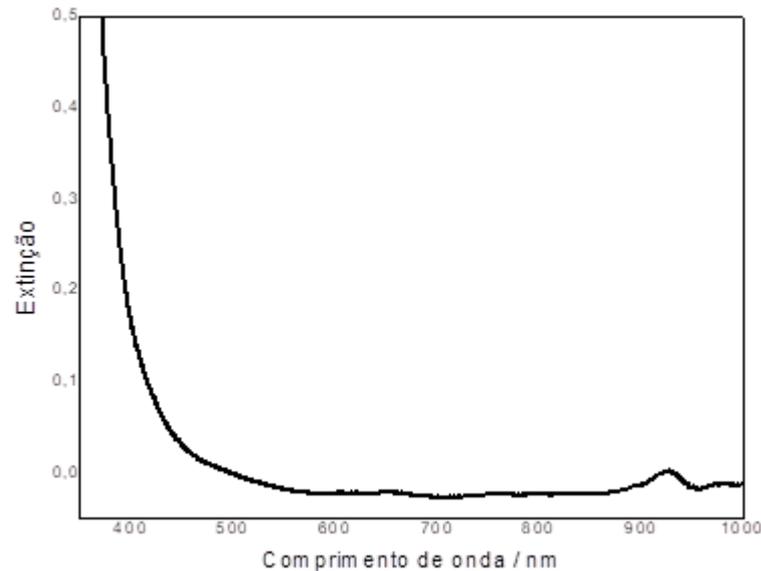
Para o espectro de absorção da AuNP foi utilizada água como referência e para o espectro do óleo de mamona foi utilizado o ar como referência

Como representado na Figura 11-a, ocorreu a formação das AuNP em solução aquosa a partir do método reproduzido por Frens (1973), evidenciado pela banda LSPR próxima de 528 nm.

No espectro de absorção do óleo de mamona puro (Figura 11-b), é possível observar que o mesmo não apresenta bandas LSPR na região do visível.

Como descrito no item 3.2.1, foi obtida uma suspensão de AuNP em meio oleoso por transferência de fase. Para observar se houve a migração das nanopartículas, foi feita a espectroscopia UV-VIS-NIR desta suspensão (Figura 12) utilizando o óleo de mamona como referência.

Figura 12 - Espectro UV-VIS-NIR da suspensão de AuNP-OM-1, obtida na fase oleosa após tentativa de transferência das AuNP entre as fases.



Fonte: Elaborado pelo autor.

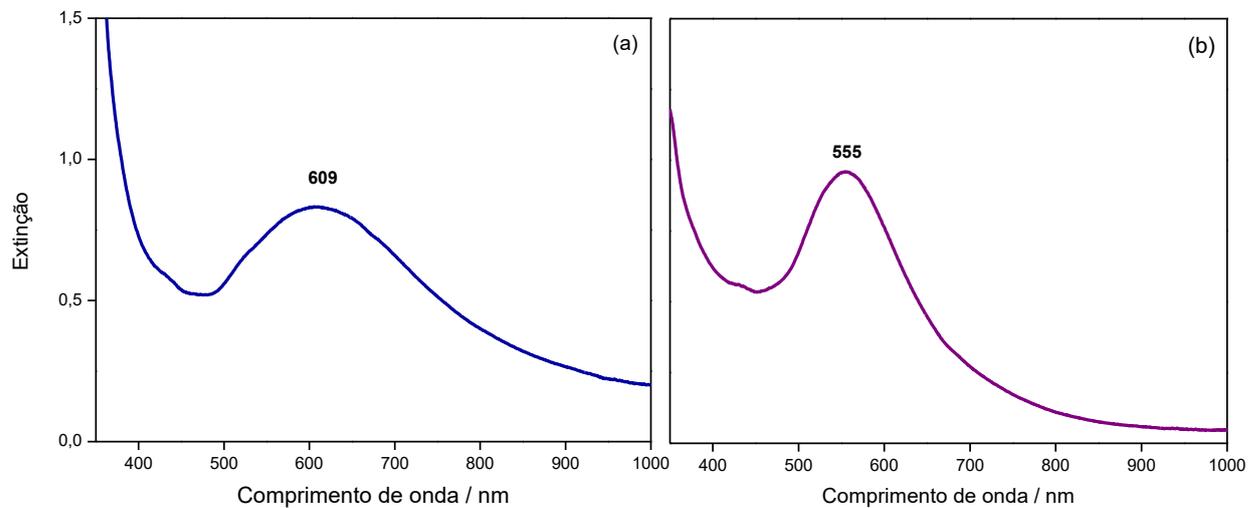
Através do espectro UV-VIS-NIR da tentativa de transferência das AuNP para o óleo de mamona, mostrado na Figura 12, pode-se perceber que ocorreu uma pequena migração das AuNP, não muito significativa, evidenciada pelo fundo de espalhamento observado no espectro, que está ausente no espectro do óleo puro na Figura 11-b (SANTOS *et al.*, 2016, p. 1099 apud GHOSH; PAL, 2007, p. 4804).

O método realizado, apesar de não ter sido efetivo, devido à dificuldade na observação da banda LSPR, possibilitou uma pequena transferência de fase das nanopartículas de ouro do meio aquoso para o meio oleoso com formação das AuNP-OM-1 em baixa concentração.

#### 4.1.1.1.2 Caracterização das sínteses de AuNP-OM com adição de KOH e aquecimento

Foram realizadas duas sínteses de AuNP dispersas em óleo de mamona em que se variou apenas o volume da solução de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  utilizada. Após a síntese das suspensões coloidais, foram obtidos os espectros de extinção UV-VIS-NIR das AuNP-OM-2 (Figura 13-a) e AuNP-OM-3 (Figura 13-b) utilizando o óleo de mamona como referência.

Figura 13 - Espectros UV-VIS-NIR das suspensões (a) AuNP-OM-2 e (b) AuNP-OM-3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

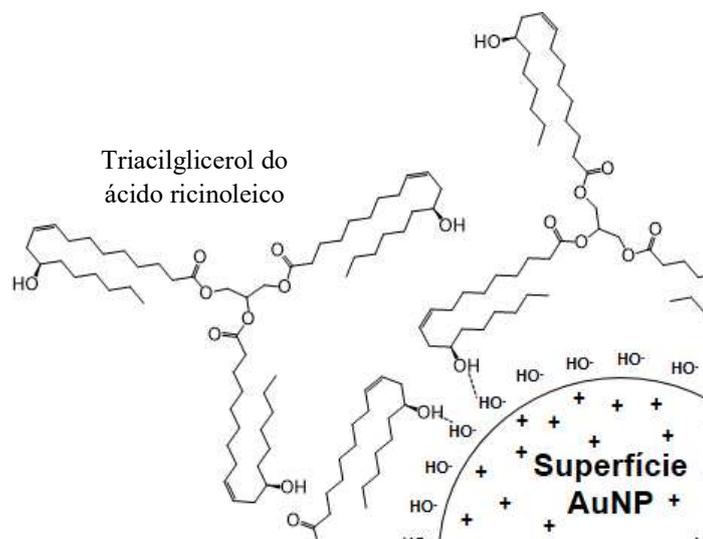
O deslocamento da banda LSPR para 609 nm, apresentada na Figura 13-a, mostra que as nanopartículas formadas possuem tamanhos maiores que as nanopartículas representadas na Figura 13-b com comprimento de onda máximo em 555 nm. Além disso, há uma distribuição maior de tamanhos ou agregações das nanopartículas na síntese AuNP-OM-2 que é indicada pelo alargamento da banda (SANTANA *et al.*, 2009). A explicação para o deslocamento da banda LSPR em relação às dimensões das nanopartículas está associado com a função dielétrica da NPM que apresenta um comportamento relacionado à função dielétrica do material como *bulk*. “Ao se aglomerarem para formação de *clusters*, ou nanopartículas com algumas dezenas ou mais de nanômetros, os orbitais eletrônicos dos átomos formadores das estruturas sobrepõem-se formando bandas de energia, como na formação de orbitais moleculares. Em materiais condutores como os metais, estas bandas se estruturam de tal forma que a banda de valência (BV) é totalmente preenchida e permeia a banda de condução (BC). A BC é semipreenchida, ou seja, os elétrons não preenchem todos os níveis possíveis no interior da banda” (SANTOS *et al.*, 2016, p. 1099 apud GHOSH; PAL, 2007, p. 4806). O alargamento da banda de absorção plasmônica, ocorre “uma vez que a densidade eletrônica não oscila em fase (homogeneamente), ocasionando que diferentes densidades eletrônicas sejam excitadas em diferentes frequências” (SANTOS *et al.*, 2016, p. 1099 apud GHOSH; PAL, 2007, p. 4805).

As suspensões coloidais obtidas neste estudo apresentaram absorção significativa no espectro visível observada pela transição LSPR das bandas referentes às AuNP-OM, evidenciando assim a formação das AuNP dispersas em óleo de mamona. Seus respectivos

comprimentos de onda de máxima absorção dependeram das condições de preparação adotadas em cada síntese.

Silva *et al.* (2008) propôs a natureza da interação entre a AuNP carregada e o óleo de mamona. A representação dessa proposta de interação foi adaptada e se encontra na Figura 14, a seguir.

Figura 14 - Representação da natureza da interação entre a AuNP carregada e o óleo de mamona.



Fonte: Adaptado de Silva *et al.* (2008).

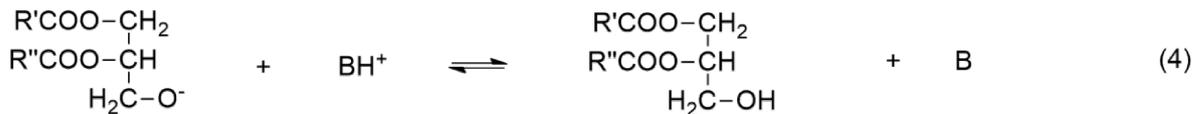
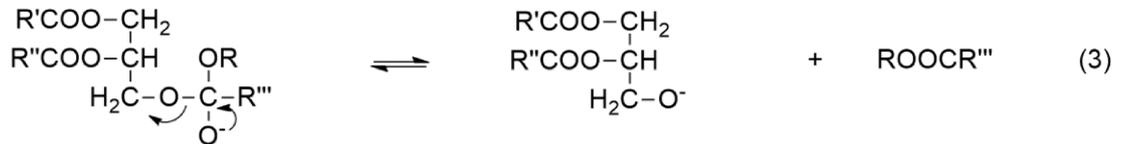
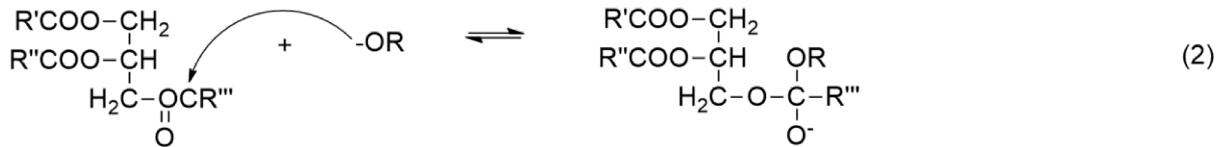
Como sugerido por Silva *et al.* (2008), ocorre a formação de ligações de hidrogênio resultantes da interação entre os grupos hidroxila presentes na estrutura do ácido ricinoleico e os grupos hidroxila carregados da AuNP produzidos pela adição de KOH. Essa interação permite que a suspensão coloidal de AuNP seja estabilizada no óleo de mamona.

Cabe destacar que Silva *et al.* (2008) relata que foram realizadas tentativas de se obter coloides estáveis utilizando óleos de sementes de soja ou algodão e que não tiveram sucesso. Essa observação reforça, então, a hipótese de que o grupo hidroxila, presente na cadeia do ácido ricinoleico, auxilia na estabilização das suspensões coloidais, uma vez que este grupo não está presente nos triacilgliceróis dos óleos de soja ou algodão, por exemplo.

Na síntese utilizada neste trabalho, a presença de uma base forte reagindo com o triacilglicerol proveniente do óleo de mamona e o etanol, indica que é possível que ocorra uma reação de transesterificação e que o etanol é desprotonado sendo um possível agente redutor na síntese, mas que podem haver outras espécies que sejam agentes redutores visto que a mudança

de cor da suspensão coloidal ocorre imediatamente após a adição do KOH. Na Figura 15, encontra-se o mecanismo de transesterificação em óleos vegetais quando esta é catalisada utilizando uma base forte.

Figura 15 - Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais catalisada por base.



R': cadeia carbônica do ácido carboxílico; R: grupo alquil do álcool; B: base inorgânica

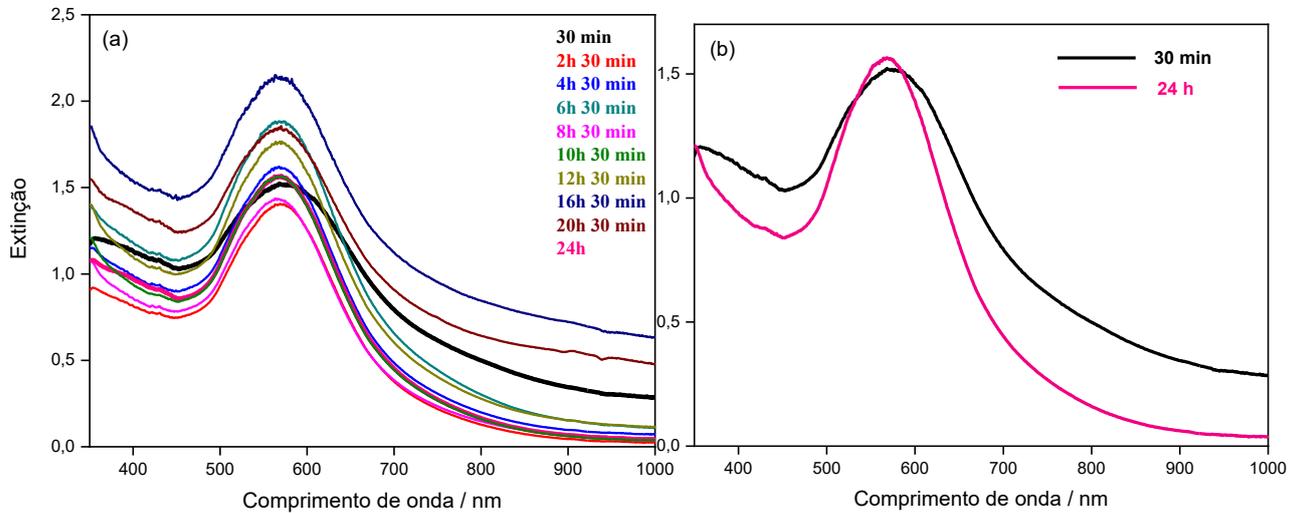
Fonte: Adaptado de Schuchardt, Sercheli e Vargas (1998).

Também foi medida a concentração de íons hidrogênio da suspensão coloidal, após os processos finais de lavagem e secagem com fita de pH, que indicou o valor de 5. Isso permite inferir se as moléculas utilizadas como analitos encontram-se em suas formas neutra, protonada ou desprotonada.

#### 4.1.1.1.3 Avaliação da formação da AuNP-OM-3 com o avanço do tempo de reação

A partir desta etapa, foi avaliada a formação das nanopartículas através do acompanhamento por espectroscopia UV-VIS-NIR do tempo de reação da síntese durante 24 h. Os resultados obtidos foram apresentados no espectro de extinção na Figura 16 a seguir.

Figura 16 - Espectro UV-VIS-NIR da suspensão AuNP-OM-3 (a) com acompanhamento da evolução da síntese por 24 h e (b) destacando-se o primeiro e o último espectros.



Fonte: Elaborado pelo autor.

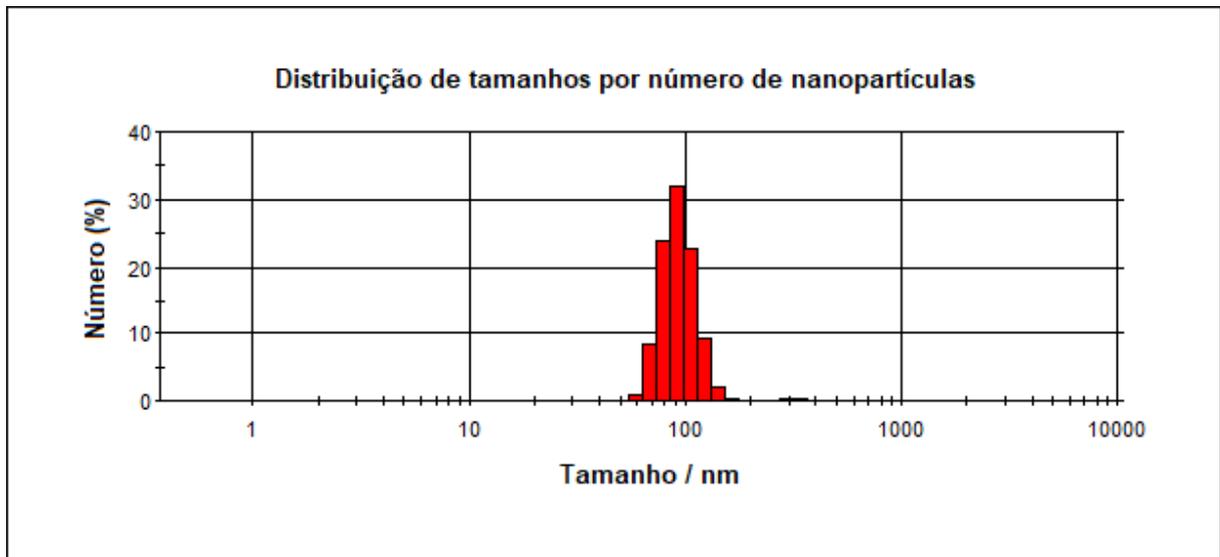
Como pode ser observado na Figura 16-b, à medida que ocorreu o avanço do tempo da reação, formou-se um maior número de nanopartículas de tamanhos menores. Isto é notado pelo estreitamento da banda LSPR no espectro UV-VIS-NIR da Figura 16-b no tempo de 24 h quando comparamos com a banda LSPR do espectro UV-VIS-NIR dos primeiros 30 minutos da síntese. Além disso, através do espectro, podemos inferir que a distribuição de tamanhos das nanopartículas fica mais uniforme, indicando que o tempo é um fator importante para garantir a estabilidade da camada protetora e, conseqüentemente, a formação das nanopartículas.

#### 4.1.1.1 Caracterização das AuNP-OM-3 por DLS

Os tamanhos das AuNP-OM-3 sintetizadas foram estimados utilizando a técnica de DLS, obtendo-se uma distribuição média a partir de medidas em triplicatas.

Encontra-se na Figura 17, a distribuição de tamanhos das nanopartículas por número de nanopartículas dada em nanômetros.

Figura 17 - Distribuição de tamanhos das AuNP-OM-3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Podemos constatar, através dos resultados encontrados utilizando a técnica DLS, que as AuNP-OM-3 possuem uma distribuição de tamanhos com, aproximadamente, 90 nm em sua maioria, correspondendo cerca de 33% do total de nanopartículas formadas e outras distribuições que variam entre 60 e 300 nm. Os dados obtidos corroboram com o espectro UV-VIS-NIR referente às AuNP-OM-3 (Figura 13-b), que apontava uma distribuição mais homogênea de tamanhos destas nanopartículas e, além disso, comprovam a formação das nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona.

#### 4.1.2 Caracterização das AgNP-OM

Para a caracterização das AgNP-OM, foram utilizadas as técnicas espectroscopia UV-VIS-NIR, SEM e DLS. Os procedimentos utilizados estão descritos na Seção 3.4 deste documento.

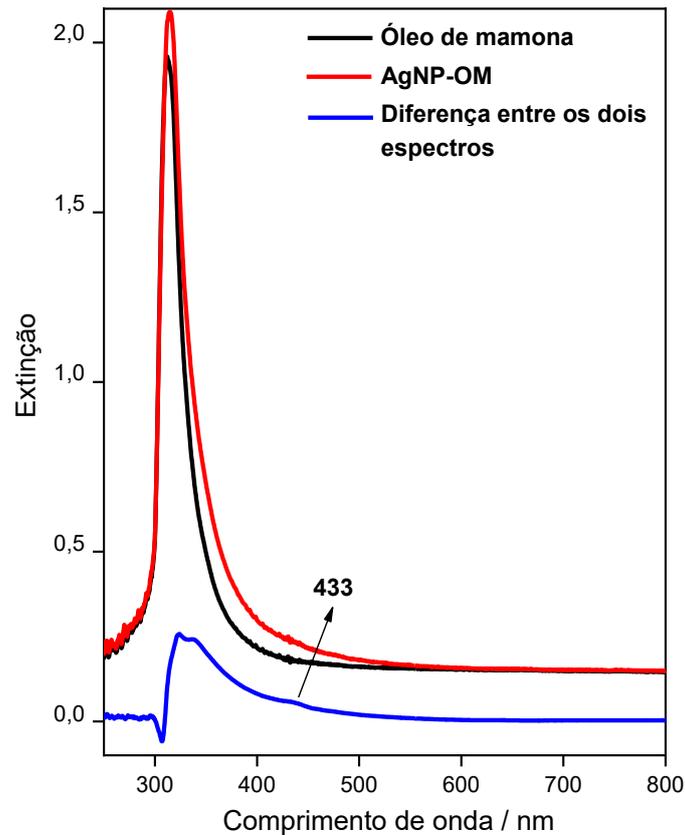
##### 4.1.2.1 Caracterização das AgNP-OM por UV-VIS-NIR

A fim de se obter informações sobre a formação das nanopartículas e sua distribuição de tamanhos, as suspensões coloidais de AgNP-OM foram analisadas por espectroscopia UV-VIS-NIR.

#### 4.1.2.1.1 Caracterização da síntese das AgNP-OM-1 com adição de KOH e aquecimento

O espectro de extinção no UV-VIS-NIR das AgNP-OM-1, representado na Figura 18, foi obtido após a síntese realizada que seguiu a mesma metodologia da síntese das AuNP-OM-3. Foi utilizado o ar como material de referência.

Figura 18 - Espectros UV-VIS-NIR da suspensão AgNP-OM-1 e do óleo de mamona puro.



A linha de cor azul, apresentada na Figura 18, indica a subtração entre os espectros do óleo de mamona puro e das AgNP-OM-1 obtidas para facilitar a visualização da banda LSPR formada em aproximadamente 433 nm, evidenciando a formação das AgNP em óleo de mamona. Além disso, pode ser visualizado um fundo de espalhamento no espectro referente às AgNP-OM-1, indicando a formação das nanopartículas de prata em óleo de mamona.

Através das análises dos resultados obtidos das sínteses utilizando Au e Ag como metais para obtenção das nanopartículas, pode-se dizer que o Au é um agente de oxidação mais forte que a Ag, pois esta não foi reduzida em quantidade apreciável pelo óleo de mamona. Esta informação é reafirmada pelos seus respectivos potenciais de redução:  $\text{Au}^{3+}$ :  $E^{\circ}_{\text{red}} = +1,50\text{V}$  e

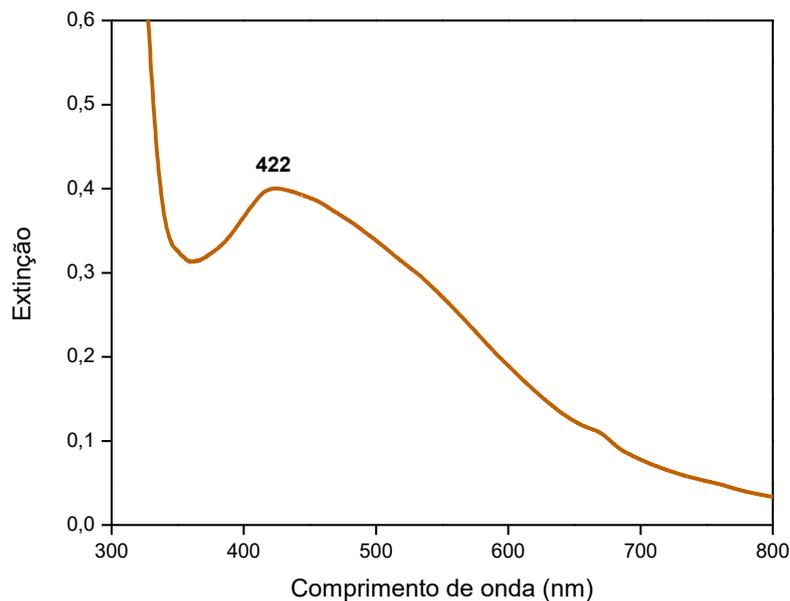
$\text{Ag}^{1+}$ :  $E^{\circ}_{\text{red}} = +0,80\text{V}$ . O espectro UV-VIS-NIR das AgNP-OM-1 não apresentou uma banda LSPR bem definida como nos espectros das AuNP-OM-3, o que tornaram inconclusivas algumas informações, como a distribuição de tamanhos das nanopartículas e suas dimensões.

#### 4.1.2.1.2 Caracterização da síntese das AgNP-OM-2 em banho de gelo

A síntese de AgNP em meio oleoso realizada sob aquecimento, descrita no item 4.3.1, não foi tão favorável à formação das nanopartículas quanto à síntese de AuNP. Então, foi proposto um outro método de obtenção das AgNP-OM utilizando o  $\text{NaBH}_4$  como um agente de redução ao meio para favorecer o aumento da formação das mesmas.

Após a realização da síntese das AgNP-OM-2, foi obtido o espectro de extinção no UV-VIS-NIR da suspensão em óleo de mamona (Figura 19) utilizando o ar como material de referência.

Figura 19 - Espectro UV-VIS-NIR da suspensão AgNP-OM-2 sintetizada em banho de gelo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

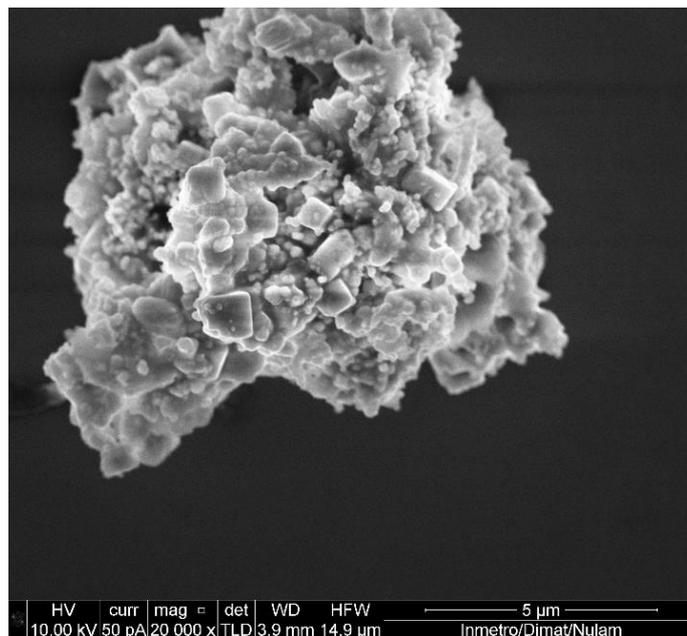
Pode-se observar, através do espectro UV-VIS-NIR da suspensão coloidal AgNP-OM-2 na Figura 19, uma banda LSPR de maior intensidade em 422 nm, que indica que houve a formação das nanopartículas, e que as mesmas possuem uma distribuição de tamanho heterogênea evidenciado pelo alargamento da banda. Mas, esta síntese mostrou-se mais eficiente do que a realizada utilizando KOH e aquecimento, já que a presença de um agente

reductor parece influenciar no aumento do número de nanopartículas de prata formadas no óleo de mamona. Além disso, não há relatos de síntese de AgNP em óleo de mamona na literatura, o que mostra que o método utilizado pode ser empregado para a obtenção de nanopartículas de prata a partir destes materiais.

#### 4.1.2.2 Caracterização das AgNP-OM-1 por SEM

Foi obtida a micrografia SEM da suspensão coloidal de AgNP-OM-1 sintetizada que pode informar a dimensão das nanopartículas formadas bem como seu formato. A imagem encontra-se na Figura 20.

Figura 20 - Micrografia SEM da suspensão de AgNP-OM-1 em óleo de mamona.



Fonte: Elaborado pelo autor.

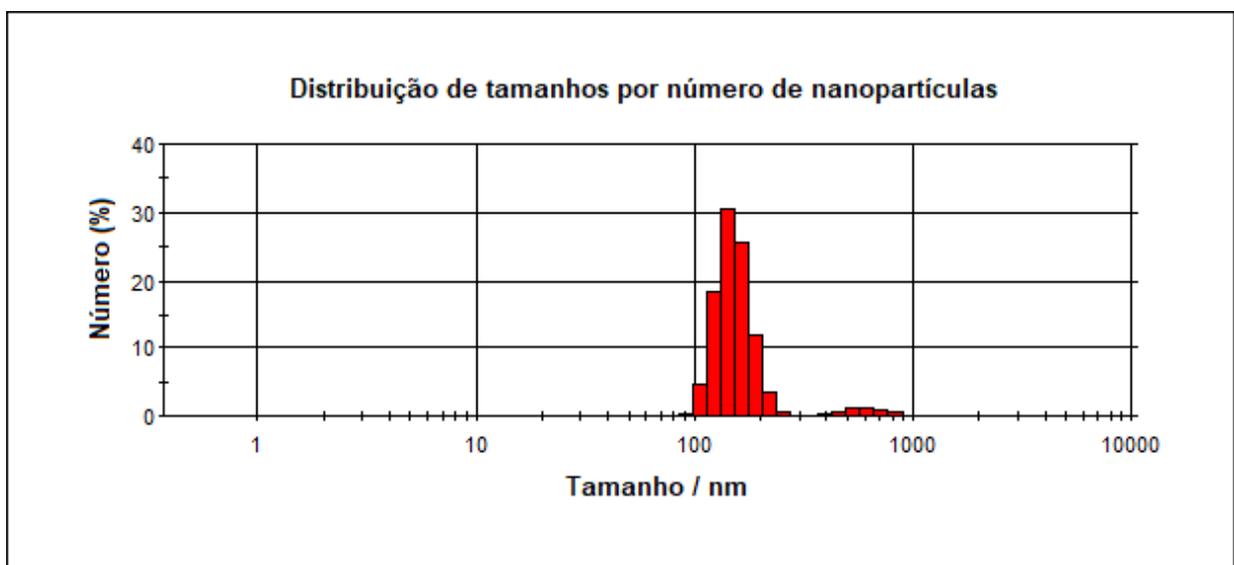
É possível observar, através da micrografia SEM apresentada na Figura 20, um grande aglomerado de materiais com partículas de morfologia aproximadamente cúbica e, também, AgNP de morfologia esférica com dimensões de aproximadamente 100 nm.

#### 4.1.2.3 Caracterização das AgNP-OM-2 por DLS

Os tamanhos das AgNP-OM-2 sintetizadas foram estimados utilizando a técnica de DLS, obtendo-se uma distribuição média a partir de medidas em triplicatas.

Encontra-se, na Figura 21, a distribuição de tamanhos das nanopartículas por número de nanopartículas dada em nanômetros.

Figura 21 - Distribuição de tamanhos das AgNP-OM-2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Podemos constatar, através dos resultados encontrados utilizando a técnica DLS, que as AgNP-OM-2 possuem uma distribuição de tamanhos com o predomínio do diâmetro de 150 nm em cerca de 31% do total de nanopartículas formadas, e outras variando entre 90 e 900 nm. Os dados obtidos corroboram com os resultados do espectro UV-VIS-NIR referentes às AgNP-OM-2 (Figura 19) que já indicava a formação de nanopartículas com uma distribuição heterogênea de tamanhos evidenciado pela banda LSPR larga e deslocada para a região do vermelho no espectro UV-VIS. Estes resultados permitem inferir, então, que ocorreu a formação das nanopartículas de prata dispersas em óleo de mamona.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS

Os filmes finos construídos a partir das nanopartículas metálicas de Au e Ag dispersas em óleo de mamona foram caracterizados utilizando a técnica espectroscópica UV-VIS-NIR.

### 4.2.1 Caracterização dos filmes finos de AuNP-OM

A técnica espectroscópica UV-VIS-NIR foi empregada para avaliar a formação de cada filme fino de AuNP-OM obtido através da deposição das nanopartículas na superfície da lâmina de vidro.

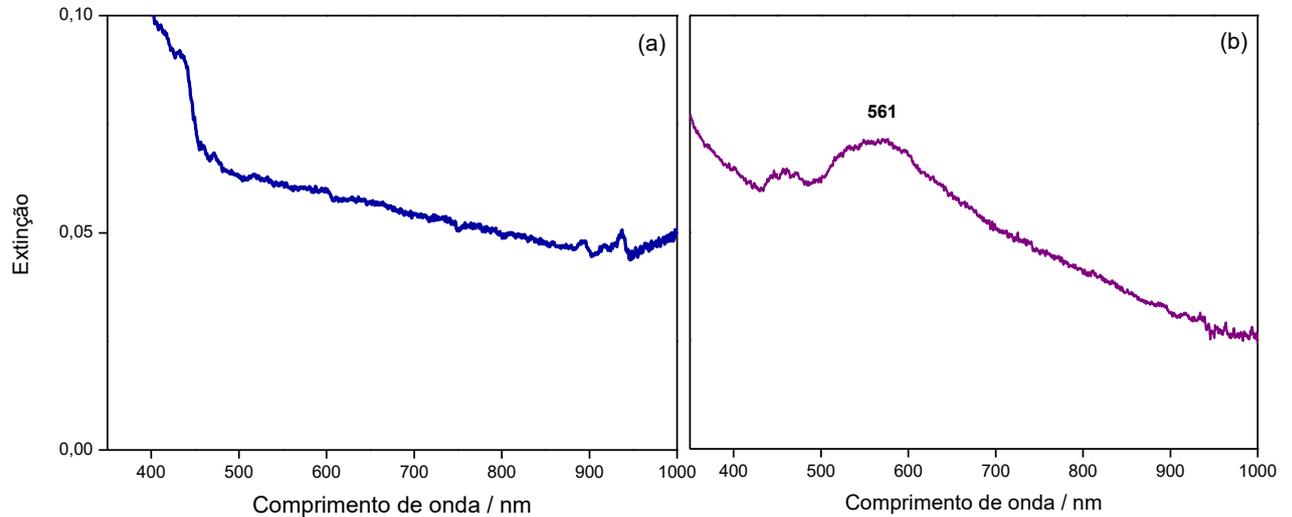
#### 4.2.1.1 Caracterização dos filmes finos de AuNP-OM-3 obtidos pelo Método 1

Após obtenção e otimização da síntese da suspensão coloidal AuNP-OM, os filmes finos foram construídos de acordo com o procedimento descrito na seção 3.3.

Primeiramente, fez-se um teste com as primeiras nanopartículas de ouro obtidas, AuNP-OM-2, já que a distribuição de tamanhos das nanopartículas é um parâmetro relevante.

Foram confeccionados dois filmes finos utilizando as primeiras suspensões coloidais obtidas. As lâminas de vidro, após silanização, foram expostas 10 vezes à suspensão de AuNP-OM-2 e AuNP-OM-3 separadamente. Após a deposição das nanopartículas nas lâminas de vidro, foram obtidos os espectros UV-VIS-NIR dos filmes AuNP-OM-2, aparentemente, com maior variação de distribuição de tamanho (Figura 22-a) e AuNP-OM-3, presumivelmente, com menor distribuição de tamanho (Figura 22-b).

Figura 22 - Espectros UV-VIS-NIR dos filmes finos obtidos pelo Método 1 das (a) AuNP-OM-2 e (b) AuNP-OM-3.



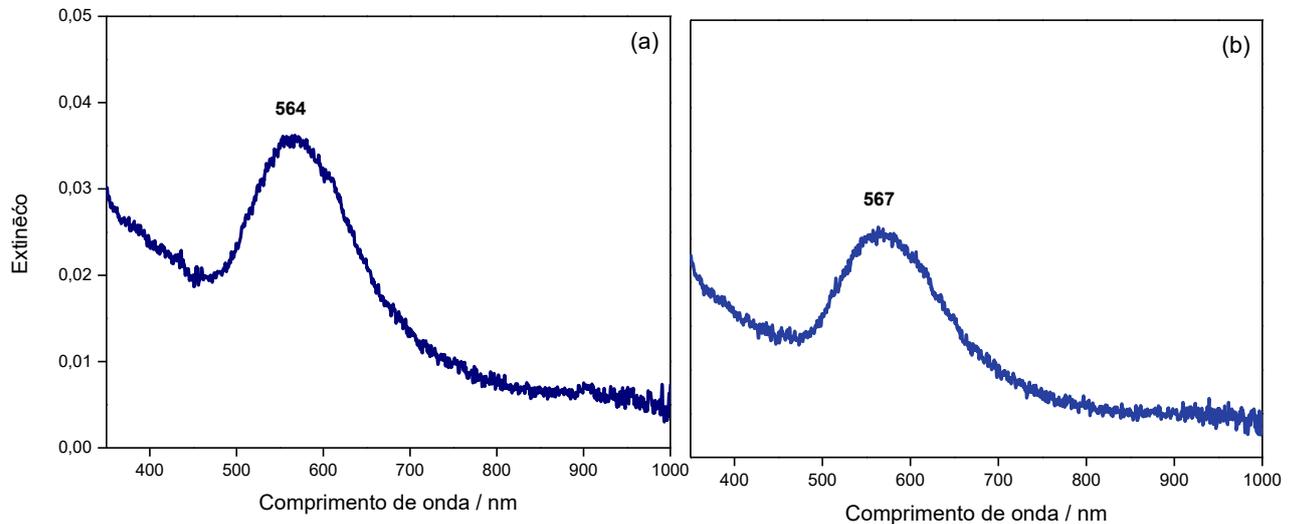
Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar que o espectro UV-VIS-NIR do filme 2 na Figura 22-b possui uma banda mais evidente do que o espectro UV-VIS-NIR do filme 1 na Figura 22-a. O que pode ser explicado é que as AuNP-OM-2 agregaram-se antes da formação do filme 1, dificultando assim a observação da banda LSPR no espectro UV-VIS-NIR. Isto pode ser inferido do espectro UV-VIS-NIR, obtido da síntese representado na Figura 13-a, que mostrava uma distribuição larga de tamanhos com muitas partículas grandes presentes. Já as nanopartículas do filme 2 apresentaram-se mais estáveis, deslocando bem pouco da região UV-VIS-NIR da suspensão coloidal original, o que é um comportamento esperado, pois as nanopartículas tendem a aumentar de tamanho por conta dos silanizantes utilizados que acabam levando à sua agregação.

Ficou estabelecido então que o filme fino a ser reproduzido seria o filme 2 composto pelas AuNP-OM-3.

Novos filmes foram formados e avaliados por espectroscopia de extinção UV-VIS-NIR. Os resultados encontram-se na Figura 23 em que (a) representa o filme com 8 deposições de AuNP-OM-3 e (b) representa o filme com 9 deposições de AuNP-OM-3.

Figura 23 - Espectros UV-VIS-NIR dos filmes finos obtidos a partir do Método 1 com (a) 8 deposições de AuNP-OM-3 e (b) com 9 deposições de AuNP-OM-3.



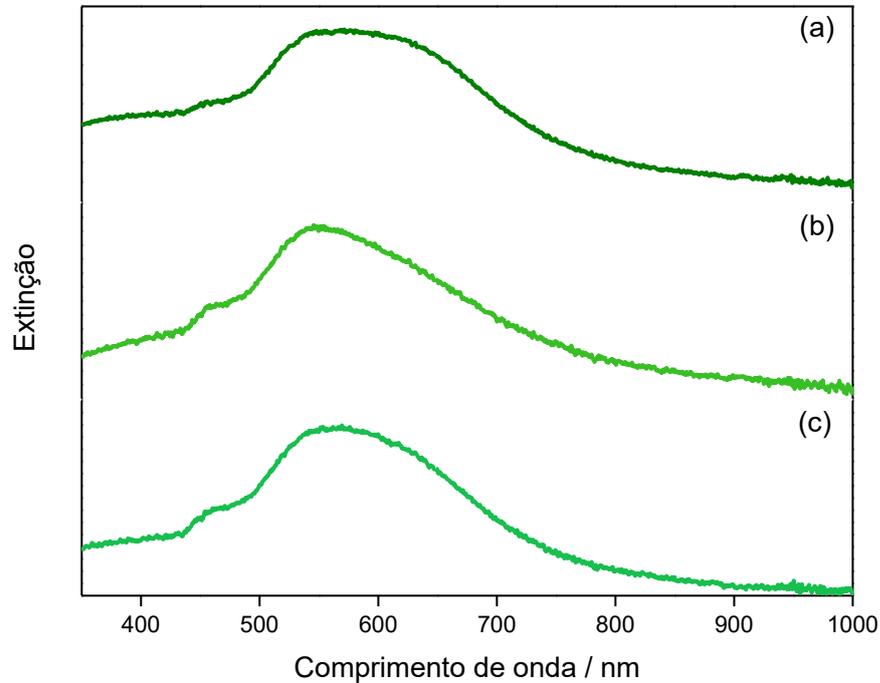
Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dos espectros UV-VIS-NIR acima, podemos concluir que as bandas LSPR em 564 e 567 nm de máxima absorção indicam a formação dos filmes finos de Au. O número de deposições, nesse caso, não interferiu na formação dos filmes, observando-se apenas um deslocamento da banda de máxima absorção entre os dois espectros, já que não se pode garantir a uniformidade da superfície do filme e, conseqüentemente, uma semelhança no perfil espectral dos mesmos devido à distribuição das nanopartículas em sua superfície, dependendo, portanto, da região analisada do filme.

#### 4.2.1.2 Caracterização dos filmes finos de AuNP-OM-3 obtidos pelo Método 2

Os filmes finos de AuNP-OM-3 sintetizados a partir do Método 2 foram caracterizados através da espectroscopia UV-VIS-NIR. Os espectros obtidos encontram-se na Figura 24.

Figura 24 - Espectros UV-VIS-NIR dos filmes finos de AuNP-OM-3 obtidos a partir do Método 2 com as moléculas de (a) 2,4-D, (b) Diuron e (c) Tebuconazol.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As bandas LSPR, com absorções observadas na região do visível, indicaram que ocorreu a formação dos filmes finos nanoestruturados correspondente à cada uma das moléculas de agrotóxico adicionadas antes na suspensão AuNP-OM-3. Estes substratos foram utilizados para obtenção dos espectros SERS.

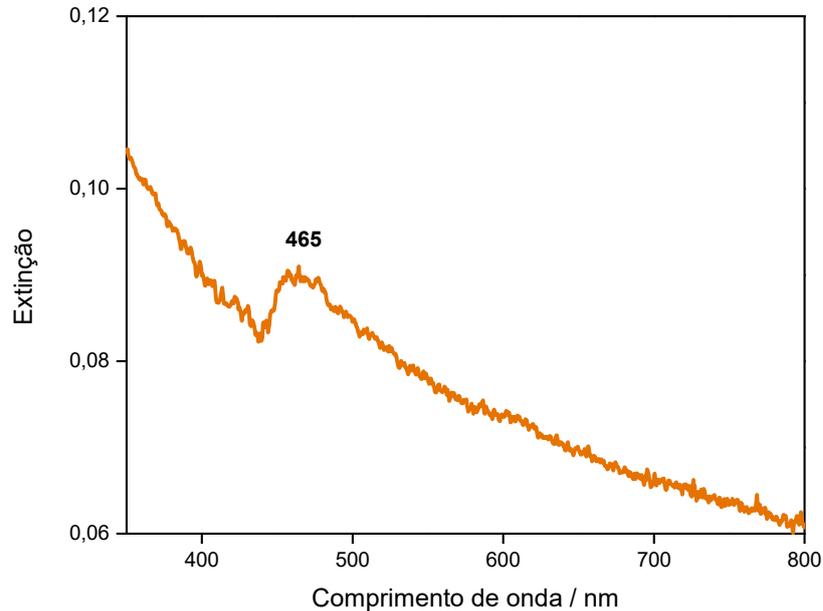
#### 4.2.2 Caracterização dos filmes finos de AgNP-OM

A técnica espectroscópica UV-VIS-NIR também foi empregada para avaliar a formação do filme fino de AgNP-OM obtido através da deposição das nanopartículas na superfície da lâmina de vidro.

##### 4.2.2.1 Caracterização do filme fino de AgNP-OM-2 obtido pelo Método 3

Para avaliar a formação do filme fino de AgNP-OM na superfície da lâmina de vidro, foi utilizada a técnica de UV-VIS-NIR, obtendo-se o espectro que se encontra na Figura 25 a seguir.

Figura 25 - Espectro UV-VIS-NIR do filme fino de AgNP-OM-2 obtido a partir do Método 3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através do espectro UV-VIS-NIR obtido na Figura 25, pode-se observar que houve a formação do filme fino de AgNP-OM-2 evidenciado pelo aparecimento da banda LSPR com intensidade relativa em, aproximadamente, 465 nm.

#### 4.3 ESPECTROSCOPIAS RAMAN E SERS DO AMB E DOS AGROTÓXICOS

As moléculas dos agrotóxicos 2,4-D, Diuron e Tebuconazol, bem como a molécula-prova de AMB foram analisadas por espectroscopia Raman a partir de dois espectrômetros diferentes. As condições de análises encontram-se descritas no decorrer do texto.

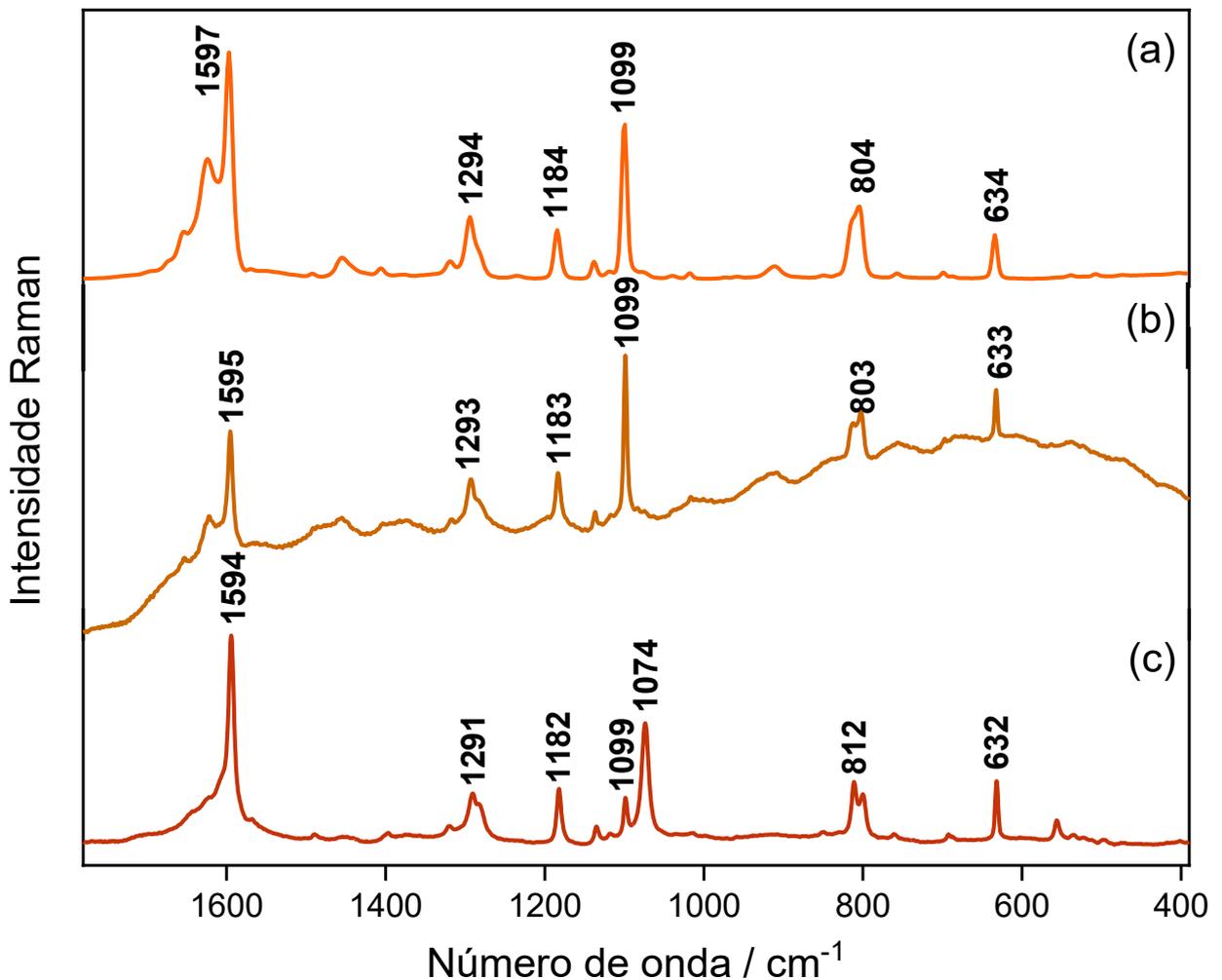
##### 4.3.1 Caracterização da adsorção da molécula-prova: AMB

A utilização da molécula de AMB serviu para avaliar o desempenho do filme fino AuNP-OM-3 obtido, uma vez que já é reportado na literatura como padrão para verificação da ocorrência do efeito SERS no substrato.

#### 4.3.1.1 Caracterização da molécula de AMB por espectroscopia Raman e por espectroscopia SERS

Foram obtidos os espectros Raman da molécula de AMB no estado sólido com a radiação de excitação de comprimento de onda 1064 nm com potência de 150 mW e com a radiação de excitação de comprimento de onda 632,8 nm com potência de 2 mW e o espectro SERS na radiação de excitação do laser no comprimento de onda de 632,8 nm com potência de 2 mW. Os espectros encontram-se na Figura 26 a seguir.

Figura 26 - Espectros Raman do AMB no estado sólido excitado em (a) 1064 nm, e (b) 632,8 nm e (c) espectro SERS do AMB excitado em 632,8 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se um fundo de fluorescência no espectro do AMB no estado sólido na Figura 26-b que é extinto no espectro SERS na Figura 26-c.

O espectro SERS do AMB (Figura 26-c) é dominado pelas bandas fortes em cerca de 1594 e 1074  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas à respiração do anel aromático em  $\nu_{12}$  e à vibração no anel aromático em  $\nu_{8a}$  que possui o modo de estiramento C-S, respectivamente. Uma outra banda em 1184  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_9$ ), correspondente aos modos de deformação C-H, também é observada (JIANG et al., 2013). Os resultados obtidos estão em acordo com dados previamente publicados na literatura (MICHOTA E BUKOWSKA, 2003).

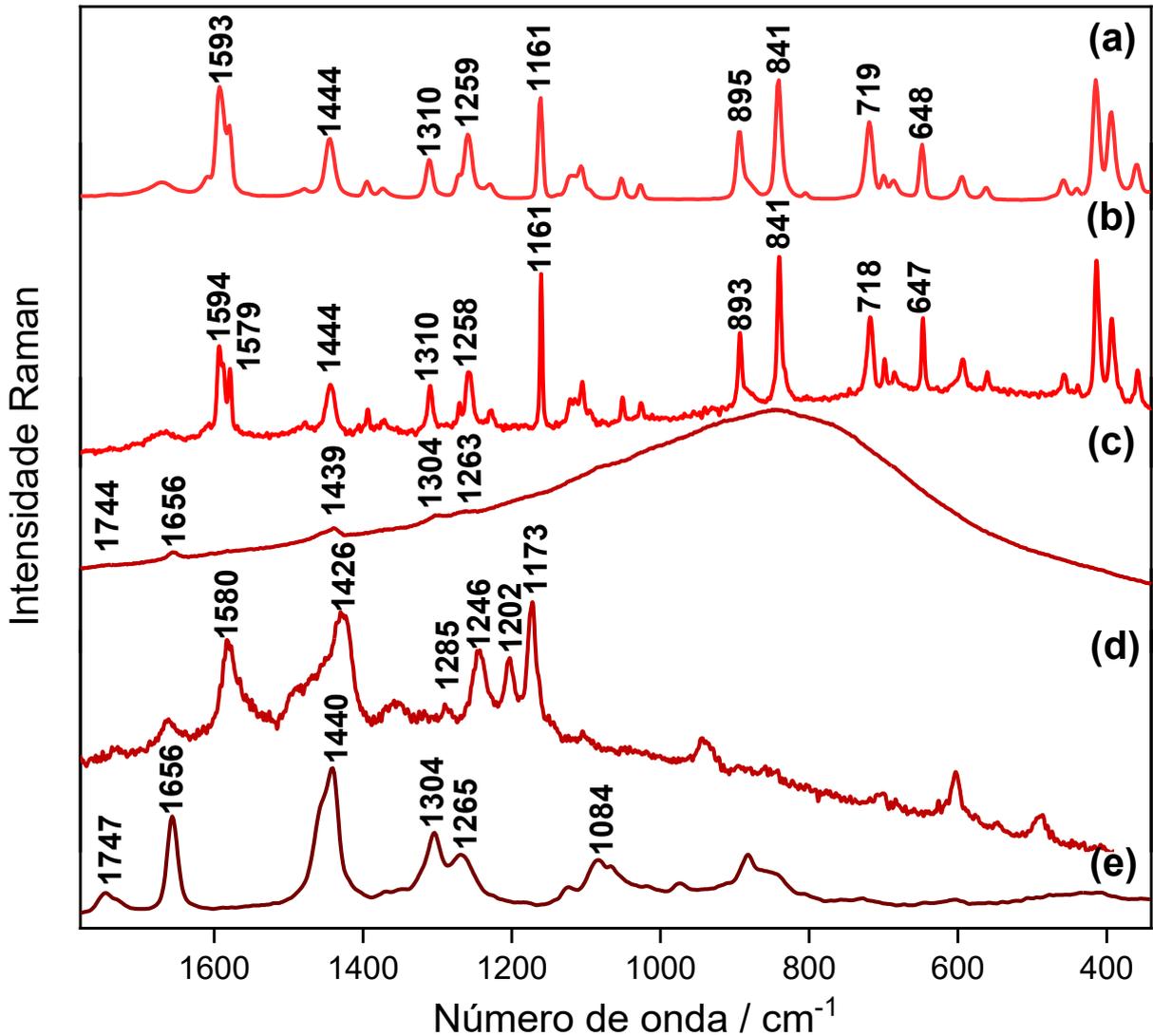
#### **4.3.2 Caracterização das adsorções dos agrotóxicos: 2,4-D, Diuron e Tebuconazol**

Através das técnicas espectroscópicas Raman e SERS foi possível caracterizar a interação entre os analitos e os filmes finos obtidos neste trabalho.

##### *4.3.2.1 Caracterização da molécula do agrotóxico 2,4-D por espectroscopia Raman e espectroscopia SERS*

Foram obtidos os espectros Raman da molécula do agrotóxico 2,4-D no estado sólido nas radiações de excitação do laser nos comprimentos de onda de 1064 nm, com potência de 150 mW e em 632,8 nm, com potência de 2 mW e os espectros SERS nas radiações de excitação do laser nos comprimentos de onda de 1064 nm, com potência de 950 mW e em 632,8 nm, com potência de 5 mW, para comparação e verificação de alguma mudança no perfil espectral após a interação / adsorção do mesmo nas suspensões coloidais de AuNP-OM-3 e AgNP-OM-2 e, também, na superfície do filme fino AuNP-OM-3 (Método 2). Os espectros encontram-se na Figura 27, a seguir.

Figura 27 - Espectros Raman do 2,4-D no estado sólido excitado em (a) 1064 nm e (b) em 632,8 nm; espectros SERS do 2,4-D (c) na suspensão coloidal AuNP-OM-3 excitado em 632,8 nm; (d) no filme de AuNP-OM-3 (Método 2) excitado em 632,8 nm; (e) e na suspensão coloidal AgNP-OM-2 excitado em 1064 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Não foi possível obter os espectros SERS da molécula do 2,4-D através dos filmes finos de AuNP-OM-3 e AgNP-OM-2 sintetizados a partir dos métodos 1 e 3 respectivamente.

Ao compararmos os espectros SERS da Figura 27-c e 27-e com o espectro Raman do óleo de mamona puro obtido anteriormente (MARTINI et al., 2017), podemos observar que os números de onda coincidem, o que mostra que a análise direta do 2,4-D nas nanopartículas em suspensão oleosa não foi eficiente. Este fato pode ser explicado devido à dificuldade de

adsorção dos agrotóxicos nas AuNP-OM-3 pela presença dos triglicerídeos dos ácidos graxos do óleo de mamona que impedem a interação entre as nanopartículas e as moléculas do agrotóxico. Logo, o efeito SERS do 2,4-D não é observado estas condições. No entanto, na Figura 27-d, o espectro SERS do 2,4-D pode ser observado, a partir da adsorção do agrotóxico ao filme fino AuNP-OM-3. O padrão espectral é semelhante ao obtido na literatura (COSTA et al., 2010).

Encontra-se, na Tabela 2 a seguir, a tentativa de atribuição do SERS do agrotóxico 2,4-D.

Tabela 2 - Atribuição dos espectros Raman e SERS da molécula de 2,4-D.

Raman Sólido*	SERS em filme fino AuNP-OM-3*	SERS (Lit.)**	Atribuição
(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	
1579	1580	-	v(COO <sup>-</sup> ) + (CC)anel
1444	1450(om)	?	?
-	1426	1418	v(COO <sup>-</sup> ) + v(CC)
1258	1246	1242	δ(CH)anel + v(CO)
-	1202	?	?
1161	1173	1171	δ(CH)anel

\*  $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$

\*\* Costa et al. (2009)

om: ombro; δ: variação de ângulo; v: estiramento; ?: sem informações

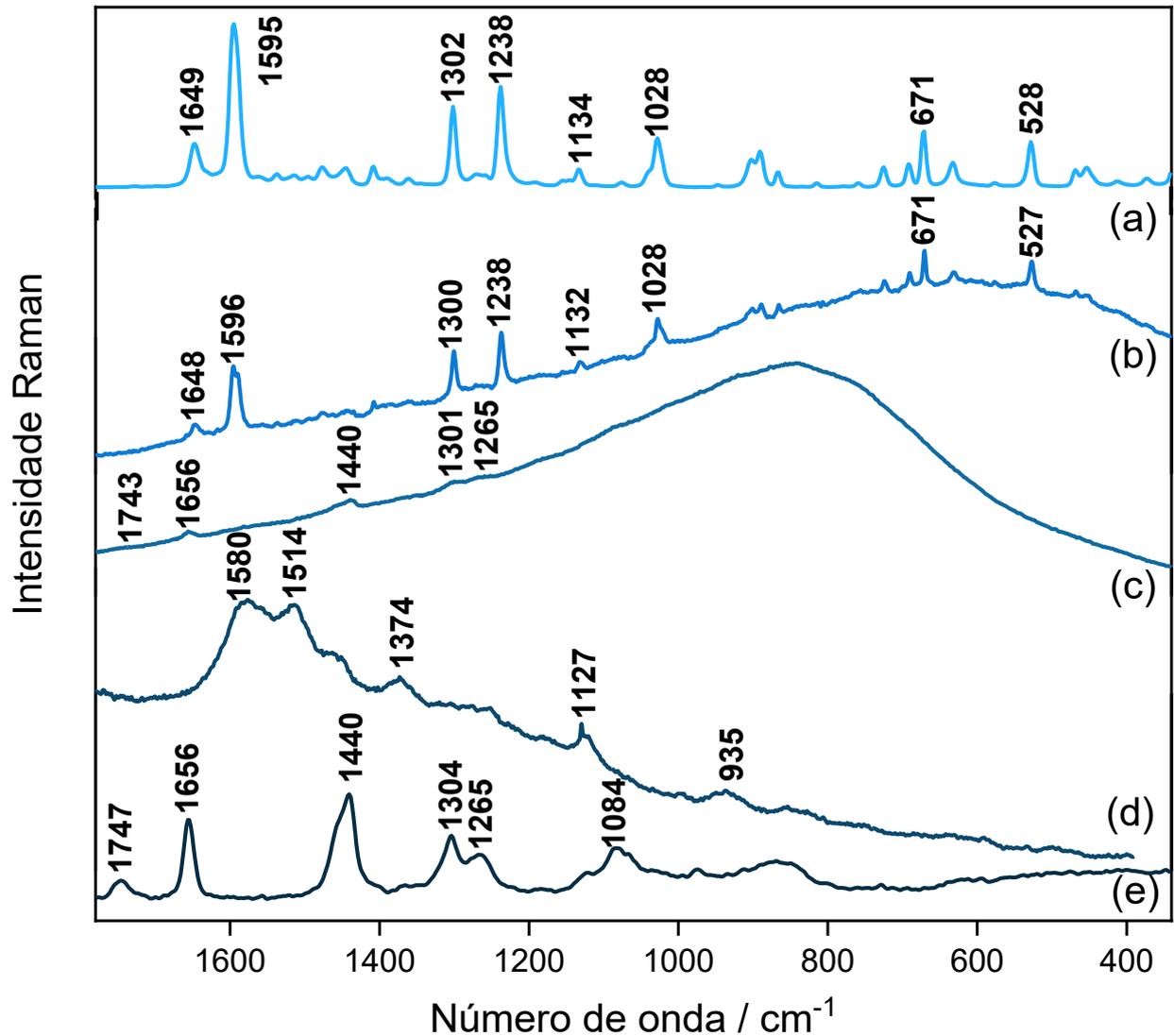
Fonte: Elaborado pelo autor.

As intensificações das bandas SERS em 1580 e 1423 cm<sup>-1</sup>, atribuídas aos modos normais com componentes dos estiramentos envolvendo os grupos carboxilato, indicam que este é um provável sítio de ancoramento do 2,4-D na superfície de ouro. As intensificações das bandas em 1246 e 1173 cm<sup>-1</sup>, atribuídas às variações de ângulo das ligações C-H do anel indicam que o grupo fenílico está mais próximo de uma posição perpendicular à superfície (MOSKOVITS, 1982).

#### *4.3.2.2 Caracterização da molécula do agrotóxico Diuron por espectroscopia Raman e Espectroscopia SERS*

Foram obtidos os espectros Raman da molécula do agrotóxico Diuron no estado sólido nas radiações de excitação do laser nos comprimentos de onda de 1064 nm, com potência de 150 mW e em 632,8 nm, com potência de 2 mW e os espectros SERS nas radiações de excitação do laser nos comprimentos de onda de 1064 nm, com potência de 950 mW e em 632,8 nm, com potência de 5 mW, para comparação e verificação de alguma mudança no perfil espectral após a interação / adsorção do mesmo nas suspensões coloidais de AuNP-OM-3 e AgNP-OM-2 e, também, na superfície do filme fino AuNP-OM-3 (Método 2). Os espectros encontram-se na Figura 28, a seguir.

Figura 28 - Espectros Raman do Diuron no estado sólido excitado em (a) 1064 nm e (b) em 632,8 nm; espectros SERS do Diuron (c) na suspensão coloidal AuNP-OM-3 excitado em 632,8 nm; (d) no filme de AuNP-OM-3 (Método 2) excitado em 632,8 nm; (e) e na suspensão coloidal AgNP-OM-2 excitado em 1064 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como no resultado anterior, os espectros SERS do Diuron obtidos em suspensões coloidais foram dominados pelas bandas dos ácidos graxos, mas foi possível obter o sinal SERS do agrotóxico adsorvido no filme fino AuNP-OM-3, como pode ser observado na Figura 28-d.

Encontra-se, na Tabela 3 a seguir, a tentativa de atribuição do SERS da molécula de Diuron.

Tabela 3 - Atribuição dos espectros Raman e SERS da molécula de Diuron.

Raman Sólido*	SERS em filme fino AuNP-OM-3*	Raman Ressonante (Lit.)**	Atribuição
(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	
1596	1580	1593	v(CC)anel
-	1514	1517	ω(fen-N-H)
-	1374	1365	v(OC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
1132	1127	-	δ(CH <sub>3</sub> )
-	935	913	ω(fen-N-H)

\*  $\lambda_0 = 632,8$  nm

\*\* Pei et al. (2012)

δ: variação de ângulo; v: estiramento; ω: abano; fen: anel fenílico

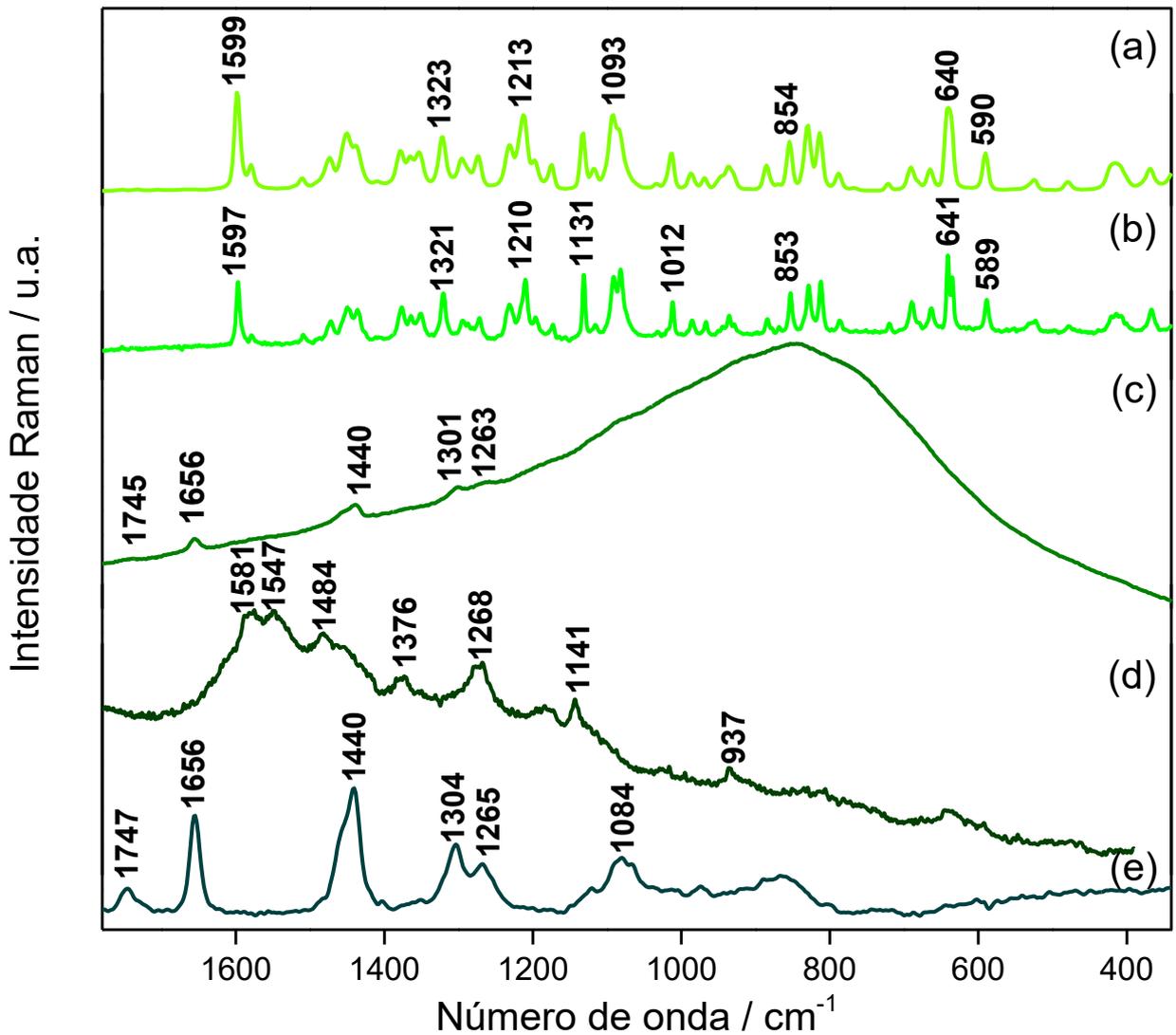
Fonte: Elaborado pelo autor.

As intensificações das bandas SERS em 1514, 1374 e 935 cm<sup>-1</sup>, atribuídas a modos normais envolvendo os dois nitrogênios da molécula, indicam que estes átomos podem ser os sítios de interação do Diuron com a superfície de ouro. A queda na intensidade relativa da banda em 1580 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento C-C do anel, permite supor que o anel fenílico está inclinado em relação à superfície metálica (MOSKOVITS, 1982).

#### 4.3.2.3 Caracterização da molécula do agrotóxico Tebuconazol por espectroscopia Raman e Espectroscopia SERS

Foram obtidos os espectros Raman da molécula do agrotóxico Tebuconazol no estado sólido nas radiações de excitação do laser nos comprimentos de onda de 1064 nm, com potência de 150 mW e em 632,8 nm, com potência de 2 mW e os espectros SERS nas radiações de excitação do laser nos comprimentos de onda de 1064 nm, com potência de 950 mW e em 632,8 nm, com potência de 5 mW, para comparação e verificação de alguma mudança no perfil espectral após a interação / adsorção do mesmo nas suspensões coloidais de AuNP-OM-3 e AgNP-OM-2 e, também, na superfície do filme fino AuNP-OM-3 (Método 2). Os espectros encontram-se na Figura 29, a seguir.

Figura 29 - Espectros Raman do Tebuconazol no estado sólido excitado em (a) 1064 nm e (b) em 632,8 nm; espectros SERS do Tebuconazol (c) na suspensão coloidal AuNP-OM-3 excitado em 632,8 nm; (d) no filme de AuNP-OM-3 (Método 2) excitado em 632,8 nm; (e) e na suspensão coloidal AgNP-OM-2 excitado em 1064 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Não foi possível obter os espectros SERS da molécula do Tebuconazol através dos filmes finos de AuNP-OM-3 e AgNP-OM-2 sintetizados a partir dos métodos 1 e 3.

Assim como nos dois agrotóxicos discutidos anteriormente, os espectros SERS do Tebuconazol obtidos em suspensões coloidais, também foram dominados pelas bandas dos ácidos graxos, mas no filme fino foi possível obter o espectro SERS do agrotóxico adsorvido

(Figura 29-d), com significativa semelhança com os espectros SERS de outros antifúngicos imidazólicos e triazólicos.

Encontra-se na Tabela 4 a seguir, a tentativa de atribuição do SERS da molécula de Tebuconazol.

Tabela 4 - Atribuição dos espectros Raman e SERS da molécula de Tebuconazol.

Raman Sólido*	SERS em filme fino AuNP-OM-3*	Raman triazol (Lit.)*	Atribuição
(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	
1597	1581	-	v(CC)fen
-	1547	-	v(CN)tr
1473	1484	1417	v(CN)tr
1376	1376	1378	v(CN)tr
1272	1268	1264	δ(CH)tr
1131	1141	1135	δ(CH)tr
936	937	-	δ(CNC)tr

\*  $\lambda_0 = 632,8$  nm

\*\* Wrzosek, Cukras e Bukowska (2012)

δ: variação de ângulo; v: estiramento; fen: anel fenílico; tr: triazol

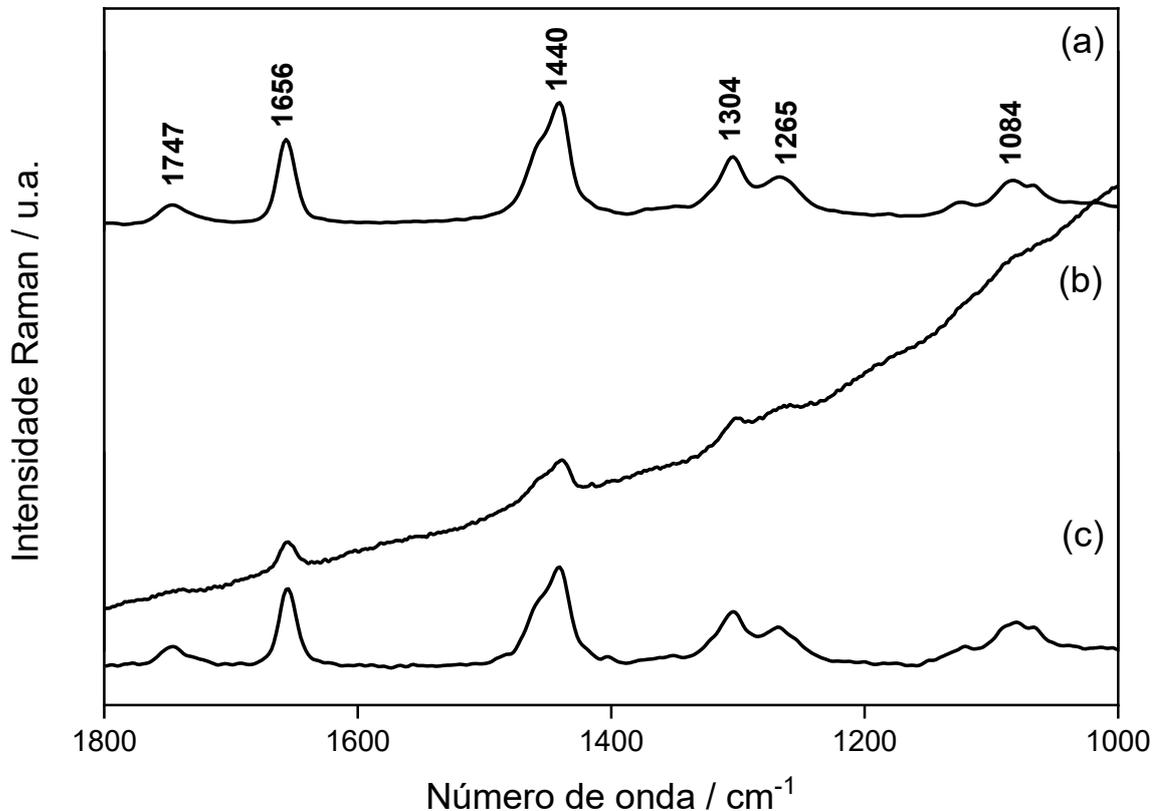
Fonte: Elaborado pelo autor.

No espectro SERS da molécula de Tebuconazol na Figura 29-d, observa-se a intensificação das bandas atribuídas aos modos normais do grupo triazol, que permite, então, inferir que a interação com a superfície metálica ocorre por este grupo funcional. Isto, de certa forma, é esperado, pois o imidazol e o triazol são fortes bases de Lewis para coordenação com ouro (FILGUEIRAS et al., 2017).

#### 4.3.2.4 Análise dos espectros SERS das moléculas de agrotóxicos na suspensão coloidal de AgNP-OM-2

Na Figura 30, encontram-se os espectros Raman do óleo de mamona puro (Figura 30-a) e SERS das suspensões de AuNP-OM-3 (Figura 30-b) e AgNP-OM-2 (Figura 30-c) depois de expostas ao Tebuconazol (mesmos espectros da Figura 29-c e 29-e).

Figura 30 - Espectros Raman (a) do óleo de mamona puro; espectros SERS das suspensões (b) AuNP-OM-3 e (c) AgNP-OM-2 expostas ao Tebuconazol.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar que os perfis espectrais de ambos os experimentos SERS foram semelhantes ao do padrão do óleo de mamona puro. Este resultado foi também observado para os outros agrotóxicos. Considerando que há maior concentração do óleo de mamona comparada com a dos agrotóxicos e que ambos podem interagir fortemente com a superfície metálica, pode-se concluir que foram obtidos os espectros SERS do óleo de mamona e este sinal se sobrepôs ao SERS dos analitos. Na construção dos filmes finos a partir do Método 2, a remoção do óleo de mamona permitiu a observação dos espectros SERS dos agrotóxicos. Quando comparamos com a dificuldade na obtenção dos sinais SERS dos agrotóxicos pelos Métodos 1 e 3, quando os filmes finos foram expostos posteriormente às soluções aquosas dos analitos, podemos concluir que o meio oleoso favoreceu as interações das moléculas de agrotóxicos com a superfície metálica enquanto que o meio aquoso não foi favorável.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizadas AgNP dispersas em óleo de mamona, inéditas na literatura. Porém, ainda são necessários mais estudos para sua utilização como substrato SERS na identificação de analitos como, por exemplo, os agrotóxicos.

Das suspensões coloidais de nanopartículas de ouro sintetizadas, as AuNP-OM-3 mostraram-se mais adequadas para utilização na construção dos filmes finos nanoestruturados, apresentando menor variação de tamanhos e, conseqüentemente, melhor formação e estabilidade em relação às outras AuNP-OM obtidas.

Os filmes finos de nanopartículas metálicas de Au e Ag dispersas em óleo de mamona, construídos neste trabalho, também não se encontram reportados na literatura e foram utilizados para caracterização, através da espectroscopia SERS, da adsorção de moléculas de agrotóxicos, e que apresentaram afinidade com o meio dispersivo.

A ferramenta de coleta automática de espectros permitiu a análise de centenas de pontos na superfície dos filmes sintetizados, que apontou uma distribuição heterogênea das nanopartículas ao longo do substrato devido a pouca reprodutibilidade dos espectros SERS obtidos para cada analito.

A fonte de excitação laser com comprimento de onda em 632,8 nm mostrou-se a mais adequada para os estudos SERS realizados, uma vez que esta radiação estava em ressonância com transições LSPR das nanoestruturas presentes na superfície do filme.

Observou-se uma melhor interação entre os agrotóxicos e as AuNP-OM-3 presentes nos filmes finos obtidos pelo Método 2, em que é feita a dissolução do analito na suspensão utilizada na deposição das nanopartículas, do que aqueles preparados pelos Métodos 1 e 3, indicando que a solubilidade no meio hidrofóbico favoreceu a adsorção na superfície metálica e, conseqüentemente, a obtenção dos espectros SERS dos analitos.

Através das atribuições realizadas para o espectro SERS do agrotóxico 2,4-D, foi possível verificar que o sítio de adsorção entre a superfície metálica da nanopartícula de Au e a molécula é o grupo carboxilato, com o anel fenílico próximo à uma posição perpendicular em sua superfície.

As atribuições do espectro SERS do Diuron permitiram inferir que os dois nitrogênios da molécula são os sítios de interação com a superfície do filme fino de AuNP em óleo de mamona.

Para o agrotóxico Tebuconazol, observou-se a intensificação das bandas no espectro SERS atribuídas aos modos normais do grupo triazol, possibilitando identificar que a interação com a superfície metálica de AuNP ocorre por este grupo funcional.

A utilização do óleo de mamona como meio dispersivo das nanopartículas de ouro favoreceu o processo de adsorção das moléculas dos agrotóxicos nos filmes finos nanoestruturados.

## 5.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os próximos passos que propomos para a complementação deste trabalho são:

- a) caracterizar as nanopartículas e os filmes finos de Au e Ag através de outras técnicas como SEM, Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, do inglês “Transmission electron microscopy”) ou Microscopia de Força Atômica (AFM, do inglês “*Atomic Force Microscope*”);
- b) caracterizar novas moléculas, através da técnica SERS, utilizando o filme fino AuNP-OM-3 obtido pelo Método 2 a fim de estudar afinidade e interação com o meio de adsorção;
- c) utilizar cálculos teóricos para melhorar a atribuição das bandas vibracionais das moléculas dos agrotóxicos;
- d) sintetizar os filmes finos de AgNP-OM-2 a partir do Método 2 para a obtenção dos espectros SERS dos agrotóxicos estudados.

## REFERÊNCIAS

- ADDISON, C. J.; BROLO, A. G. Nanoparticle-Containing Structures as a Substrate for Surface-Enhanced Raman Scattering. **Langmuir**, [s.l.], v. 22, n. 21, p.8696-8702, out. 2006.
- ALBUQUERQUE, A. F. *et al.* Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. **Environmental Science: Processes & Impacts**, [s.l.], v. 18, n. 7, p.779-787, 2016.
- ANASTASSIADES, M.; SCHWACK, W. Analysis of carbendazim, benomyl, thiophanate methyl and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in fruits and vegetables after supercritical fluid extraction. **Journal Of Chromatography A**, [s.l.], v. 825, n. 1, p.45-54, out. 1998.
- AROCA, R. **Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- BARDAJÍ, M. *et al.* Auophilic complexes as gold atom sources in organic media Electronic supplementary information (ESI) available: UV–vis spectra, TEM images and size histograms of colloids 1, 3 and 4. **Chemical Communications**, [s.l.], n. 6, p.598-599, 2002.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BETZ, J. F. *et al.* Simple SERS substrates: powerful, portable, and full of potential. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, [s.l.], v. 16, n. 6, p.2224-2239, 2014.
- BINDER, R. G. *et al.* Chromatographic Analysis of Seeds Oil. Fatty Acid Composition of Castor Oil. **The Journal Of The American Oil Chemistry Society**, [s.l.], v. 39, p.513-517, 1962.
- BOLETINS anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil: Boletim 2018. **IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis**. Brasília, [s.n.], 2018. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 30 dez. 2019.
- CAPEK, I. *et al.* Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. **Advances In Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 110, n. 1-2, p.49-74, 2004.
- CHIARELLO, M. *et al.* Determinação de agrotóxicos na água e sedimentos por HPLC-HRMS e sua relação com o uso e a ocupação do solo. **Química Nova**, [s.l.], v. 40, n. 2, p.158-165, out. 2016.
- CHRISMAN, J. de R. *et al.* Pesticide sales and adult male cancer mortality in Brazil. **International Journal Of Hygiene And Environmental Health**, [s.l.], v. 212, n. 3, p.310-321, maio 2009.
- COSTA, J. C. S. *et al.* Sensing of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by surface-enhanced Raman scattering. **Vibrational Spectroscopy**, [s.l.], v. 54, n. 2, p.133-136, nov. 2010.

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**, [s.l.], v. 75, p.790-798, 1979.

DASH, P.; SCOTT, R. W. J. 1-Methylimidazole stabilization of gold nanoparticles in imidazolium ionic liquids. **Chemical Communications**, [s.l.], n. 7, p.812-814, 2009.

DENG, J.; DONG, J.; COHEN, P. Rapid Fabrication and Characterization of SERS Substrates. **Procedia Manufacturing**, [s.l.], v. 26, p.580-586, 2018.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; DÍEZ-VICENTE, A. L. Wound Healing Bionanocomposites Based on Castor Oil Polymeric Films Reinforced with Chitosan-Modified ZnO Nanoparticles. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 16, n. 9, p.2631-2644, 2015.

EVALUATING Pesticides for Carcinogenic Potential. **U.S. Environmental Protection Agency**. Washington D.C., [s.n.], 2017. Disponível em: <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/evaluating-pesticides-carcinogenic-potential>. Acesso em: 04 jan. 2020.

FAN, M.; BROLO, A. G. Silver nanoparticles self assembly as SERS substrates with near single molecule detection limit. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 11, n. 34, p.7381-7389, 2009.

FARIA, D. L. A. de. O que é Microscopia Raman. **Boletim da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise**, Ano 10, p. 6-8, 2007.

FARIA, D. L. A. de; AFONSO, M. C.; EDWARDS, H. G. M. Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais. **Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia**, São Paulo, v. 72, p.249-267, nov. 2002.

FARIA, D. L. A. de; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 3, p.319-323, jun. 1997.

FENG, J. *et al.* Degradation of diuron in aqueous solution by ozonation. **Journal Of Environmental Science And Health Part B**, Nanjing, v. 43, p.576-587, fev. 2008.

FILGUEIRAS, A. L. *et al.* A SERS investigation of antimicrobial adsorption on silver nanoparticles as mediated by surface modifiers. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [s.l.], v. 48, n. 6, p.789-794, 31 mar. 2017.

FLEISCHMANN, M.; HENDRA, P. J.; MCQUILLAN, A. J. Raman Spectra Of Pyridine Adsorbed At A Silver Electrode. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 26, n. 2, p.163-166, 1974.

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

GHOSH, S. K.; PAL, T. Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 107, n. 11, p.4797-4862, nov. 2007.

GIACOMAZZI, S; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere**, [s.l.], v. 56, n. 11, p.1021-1032, set. 2004.

HARDELL, L. *et al.* Malignant lymphoma and exposure to chemicals, especially organic solvents, chlorophenols and phenoxy acids: a case-control study. **British Journal Of Cancer**, [s.l.], v. 43, n. 2, p.169-176, fev. 1981.

HARDELL, L; SANDSTRÖM, A. Case-control study: Soft-tissue sarcomas and exposure to phenoxyacetic acids or chlorophenols. **British Journal Of Cancer**, [s.l.], v. 39, n. 6, p.711-717, jun. 1979.

JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. de A.; QUEIROZ, S. C. do N. de. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global - Um enfoque às maçãs. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 4, p.996-1012, 2009.

JIANG, L. *et al.* Surface-enhanced Raman scattering spectra of adsorbates on Cu<sub>2</sub>O nanospheres: charge-transfer and electromagnetic enhancement. **Nanoscale**, [s.l.], v. 5, n. 7, p.2784-2789, 2013.

JOHNSON JR., W. Final Report on the Safety Assessment of Capsicum Annuum Extract, Capsicum Annuum Fruit Extract, Capsicum Annuum Resin, Capsicum Annuum Fruit Powder, Capsicum Frutescens Fruit, Capsicum Frutescens Fruit Extract, Capsicum Frutescens Resin, and Capsaicin<sup>1</sup>. **International Journal Of Toxicology**, [s.l.], v. 26, n. 1, p.3-106, 2007.

KNEIPP, K. *et al.* Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). **Physical Review Letters**, [s.l.], v. 78, n. 9, p.1667-1670, 3 mar. 1997.

KUMAR, A. *et al.* Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil. **Nature Materials**, [s.l.], v. 7, n. 3, p.236-241, 2008.

LEORDEAN, C.; CANPEAN, V.; ASTILEAN, S. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Analysis of Urea Trace in Urine, Fingerprint, and Tear Samples. **Spectroscopy Letters**, [s.l.], v. 45, n. 8, p.550-555, out. 2012.

LOOS, Marcio. **Carbon Nanotube Reinforced Composites: CNT Polymer Science and Technology**. Oxford: Elsevier, 2014. 304 p.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. de. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde em Debate**, [s.l.], v. 42, n. 117, p.518-534, jun. 2018.

MARTINI, L. C. P. *et al.* Uso da prescrição de agrotóxicos no Brasil: um estudo de caso na região de Tubarão - SC. **Extensio: Revista Eletrônica de Extensão**, v. 13, n. 23, p.71-82, 30 set. 2016.

- MARTINI, W. *et al.* Comparative Study of the Lipid Profiles of Oils from Kernels of Peanut, Babassu, Coconut, Castor and Grape by GC-FID and Raman Spectroscopy. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], p.390-397, 2017.
- MCGAREY, W. A. **The Oil That Heals: A Physician's Successes With Castor Oil Treatments**. Virginia Beach, VA: A.R.E. Press, 1993.
- MICHOTA, A.; BUKOWSKA, J. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of 4-mercaptobenzoic acid on silver and gold substrates. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [s.l.], v. 34, n. 1, p.21-25, jan. 2003.
- MORAIS, S. F. A. *et al.* Colloids based on gold nanoparticles dispersed in castor oil: Synthesis parameters and the effect of the free fatty acid content. **Comptes Rendus Chimie**, [s.l.], v. 18, n. 4, p.410-421, abr. 2015.
- MOSKOVITS, M. Surface selection rules. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 77, n. 9, p.4408-4416, nov. 1982.
- MOSKOVITS, M. Enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on electrodes--a theoretical model. **Solid State Communications**, Toronto, v. 32, n. 1, p.59-62, out. 1979.
- MULLER, H. G. **Introducción a la reología de los alimentos**. Editora Acribia, Zaragoza, 174 p. 1978.
- MUÑOZ-LEOZ, B. *et al.* Tebuconazole application decreases soil microbial biomass and activity. **Soil Biology And Biochemistry**, [s.l.], v. 43, n. 10, p.2176-2183, out. 2011.
- NIE, S.; EMORY, S. R. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. **Science**, [s.l.], v. 275, n. 5303, p.1102-1106, 21 fev. 1997.
- PALACIO, Raquel Jaramillo. **365 Dias Extraordinários**. Rio de Janeiro: Intrínseca, 2014. 432 p.
- PEI, Kemei *et al.* Resonance Raman spectroscopy and theoretical study on the photodissociation dynamics of diuron in S<sub>2</sub> state. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [s.l.], v. 43, n. 12, p.1969-1974, 16 jul. 2012.
- PERES, F.; MOREIRA, J. C. **É Veneno ou é Remédio?** Agrotóxicos, Saúde e Ambiente. Rio de Janeiro: Fiocruz, 2003. 384 p.
- RANI, M.; SHANKER, U.; JASSAL, V. Recent strategies for removal and degradation of persistent & toxic organochlorine pesticides using nanoparticles: A review. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 190, p.208-222, abr. 2017.
- RAVEENDRAN, P.; FU, J.; WALLEN, S. L. Completely "Green" Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 125, n. 46, p.13940-13941, 2003.
- REGULAMENTAÇÃO: Anvisa aprova novo marco regulatório para agrotóxicos. **ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Brasília, [s.n.], 2019. Disponível em:

[http://portal.anvisa.gov.br/noticias/-/asset\\_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/anvisa-aprova-novo-marco-regulatorio-para-agrotoxicos/219201](http://portal.anvisa.gov.br/noticias/-/asset_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/anvisa-aprova-novo-marco-regulatorio-para-agrotoxicos/219201). Acesso em: 10 jan. 2020.

RIVERA-RANGEL, R. D. *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles in oil-in-water microemulsion and nano-emulsion using geranium leaf aqueous extract as a reducing agent. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 536, p.60-67, 2018.

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

SANCHES, S. M. *et al.* Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p.53-58, dez. 2003.

SANT'ANA, A. C. *et al.* Size-dependent SERS enhancement of colloidal silver nanoplates: the case of 2-amino-5-nitropyridine. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [s.l.], v. 40, n. 2, p.183-190, fev. 2009.

SANTOS, J. *et al.* Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Química Nova**, [s.l.], p.1098-1111, jul. 2016.

SAVY FILHO, A.; BANZATTO, N. V.; BARBOZA, M. Z. Mamoneira. In: CATI (Campinas, SP). **Oleaginosas no Estado de São Paulo: análise e diagnóstico**. Campinas, p.29. 1999.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 9, n. 3, p.199-210, maio 1998.

SHELKE, N. B. *et al.* Development of transdermal drug-delivery films with castor-oil-based polyurethanes. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 103, n. 2, p.779-788, 2006.

SHIOHARA, A.; WANG, Y.; LIZ-MARZÁN, L. M. Recent approaches toward creation of hot spots for SERS detection. **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 21, p.2-25, dez. 2014.

SILVA, E. C. da *et al.* Synthesis of colloids based on gold nanoparticles dispersed in castor oil. **Journal Of Nanoparticle Research**, [s.l.], v. 10, n. 1, p.201-208, 2008.

SIMONIAN, A.L. *et al.* Nanoparticle-based optical biosensors for the direct detection of organophosphate chemical warfare agents and pesticides. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 534, n. 1, p.69-77, abr. 2005.

SOARES, D. F.; FARIA, A. M.; ROSA, A. H. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 22, n. 2, p.277-284, out. 2016.

SUN, L.; CHEN, P.; LIN, L. Enhanced Molecular Spectroscopy via Localized Surface Plasmon Resonance. **Applications Of Molecular Spectroscopy To Current Research In The Chemical And Biological Sciences**, [s.l.], p.383-404, out. 2016.

THE EVOLUTION of Chemical Pesticides. **Lab Reporter: A Quarterly Publication for Fisher Scientific**. EUA/Canadá, n. 4, 2016. Disponível em: <https://www.fishersci.com/us/en/scientific-products/publications/lab-reporter/2016/issue-4/the-evolution-chemical-pesticides.html>. Acesso em: 03 jul. 2019.

TROYER, J. R. In the beginning: the multiple discovery of the first hormone herbicides. **Weed Science**, [s.l.], v. 49, n. 2, p.290-297, mar. 2001.

WARE, G. W.; WHITACRE, D. M.; **The Pesticide Book: History of Pesticides**. 6. ed. Willoughby: Meister Media Worldwide, 2004.

WRZOSEK, B.; CUKRAS, J.; BUKOWSKA, J. Adsorption of 1,2,4-triazole on a silver electrode: surface-enhanced Raman spectroscopy and density functional theory studies. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [s.l.], v. 43, n. 8, p.1010-1017, 7 jun. 2012.

ŽELONKOVÁ, K. *et al.* Fungicide Tebuconazole Influences the Structure of Human Serum Albumin Molecule. **Molecules**, v. 24, n. 17, p.1-15, 2 set. 2019.