

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

Bismark Nogueira da Silva

**Desenvolvimento de nanopartículas metálicas e bimetálicas sobre filmes de
polímeros condutores como substrato SERS reutilizáveis**

Juiz de Fora
2023

Bismark Nogueira da Silva

Desenvolvimento de nanopartículas metálicas e bimetálicas sobre filmes de polímeros condutores como substrato SERS reutilizáveis

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

Orientador: Profa. Dra. Celly Mieko Shinohara Izumi

Juiz de Fora

2023

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

da Silva, Bismark Nogueira.

Desenvolvimento de nanopartículas metálicas e bimetálicas sobre filmes de polímeros condutores como substrato SERS reutilizáveis / Bismark Nogueira da Silva. -- 2023.

141 f.

Orientadora: Celly Mieko Shinohara Izumi

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.

1. PANI. 2. Nanopartículas plasmônicas. 3. Substratos SERS. 4. Substratos reutilizáveis. I. Izumi, Celly Mieko Shinohara, orient. II. Título.

Bismark Nogueira da Silva

Desenvolvimento de nanopartículas metálicas e bimetálicas sobre filmes de polímeros condutores como substrato SERS reutilizáveis

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

Aprovada em 24 de agosto de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Celly Mieko Shinohara Izumi - Orientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora

Profa. Dra. Marcia Laudelina Arruda Temperini
Universidade de São Paulo

Profa. Dra. Mónica Benicia Mamián-Lopez
Universidade Federal do ABC

Prof. Dr. Alexandre Cuin
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Wagner de Assis Alves

Juiz de Fora, 08/08/2023.



Documento assinado eletronicamente por **Celly Mieko Shinohara Izumi, Professor(a)**, em 24/08/2023, às 18:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcia Laudelina Arruda Temperini, Usuário Externo**, em 24/08/2023, às 18:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **MONICA BENICIA MAMIAN LOPEZ, Usuário Externo**, em 24/08/2023, às 18:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wagner de Assis Alves, Professor(a)**, em 24/08/2023, às 18:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Cuin, Professor(a)**, em 25/08/2023, às 08:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1397550** e o código CRC **EA658A10**.

Dedico este trabalho aos meus pais
Lúcia e Sebastião.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por toda as bênçãos concedidas durante o doutorado.

Aos meus pais por todo o apoio concedido.

À professora Celly M. S. Izumi, por todo empenho e dedicação em me orientar.

Aos professores do LabNano UFJF Dr. Gustavo Andrade e Dr. Antônio Sant'Ana pela disposição em ajudar sempre quando solicitados.

À Moyra e à Flávia, pela amizade, ajuda e parceria essenciais no desenvolvimento do meu trabalho.

Aos colegas de laboratório Beatriz Moraes, Álvaro e Gabriela Calisto por todo apoio e amizade.

Aos amigos do LabNano William, Hudson, Paulo, Rafael, Daphne, Hugo, Beatriz Barbosa, Linus e Gabi por todo auxílio concedido durante a execução do trabalho.

À professora Dra. Márcia L. A. Temperini pelas contribuições dadas para desenvolvimento do trabalho durante a qualificação.

Ao professor Dr. Alexandre Cuin pela ajuda no manuseio do difratômetro, pelas dúvidas esclarecidas e contribuições concedidas durante a qualificação.

Aos professores Jairo e Frederico e ao aluno de doutorado Victor da UFV-RP pela parceria no desenvolvimento do trabalho.

Ao Pedro pela ajuda na realização das medidas MEV.

À Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFJF e agências de fomento FAPEMIG e CNPq.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Neste trabalho, a polianilina (PANI) com morfologia de nanofibras e bulk foram preparadas e misturadas com acetato de celulose (CA) para a formação de um filme plástico, flexível e auto-suportado. Essa blenda polimérica foi tratada com o ácido clorídrico ou mandélico ou tânico para dopagem da PANI. Esses filmes foram então utilizados como agentes redutores de íons Ag^+ e Au^{3+} para a síntese de nanopartículas de Ag (AgNPs) e Au (AuNPs). Além disso, foram preparadas NPs bimetálicas Ag-Au. Esses materiais foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as espectroscopias Raman e absorção no UV-VIS. As imagens MEV mostraram que sobre a blenda PANI/CA tratadas com diferentes ácidos foram formadas NPs com morfologias e tamanhos variados devido às diferentes propriedades superficiais da PANI. Já a difração de raios X confirmou a formação das NPs metálicas, que são estruturas cristalinas, sobre a blenda polimérica amorfa. As espectroscopias Raman e de reflectância no visível, permitiram a observação da permanência do estado dopado da PANI durante o processo de síntese desses nanocompósitos. Resultado esse associado com as propriedades redox da PANI e o processo de hidrólise do CA. A atividade SERS destes filmes foi testada utilizando corante azul do Nilo (AN) na concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ como molécula prova. Diferentes intensificações do sinal SERS desse corante foram obtidos nesses substratos devido as características morfológicas das NPs metálicas variando de 10^3 até 10^5 . Além disso, a reutilização desses substratos foi testada através da lavagem desses sistemas com solvente e também utilizando radiação UV. Os filmes contendo AuNPs apresentaram maior estabilidade em comparação com as AgNPs que teve sua eficiência diminuída mais bruscamente durante o processo de reutilização. A degradação do corante via radiação UV evidenciou ser uma metodologia mais interessante para remoção da molécula prova e posterior reutilização do substrato SERS.

Palavras-chave: PANI. Nanopartículas plasmônicas. Substratos SERS. Substratos reutilizáveis.

ABSTRACT

Polyaniline (PANI) with nanofiber and bulk morphologies were prepared and blended with cellulose acetate (CA) to form a plastic, flexible, and free-standing film. The PANI/CA was treated with hydrochloric or mandelic or tannic acid for PANI doping. These films were then used as reducing agents for Ag^+ and Au^{3+} ions to synthesize silver nanoparticles (AgNPs) and gold nanoparticles (AuNPs). Additionally, bimetallic Ag-Au NPs were prepared. These materials were characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), and Raman and UV-VIS absorption spectroscopies. SEM images showed that different acids used in the treatment of the PANI/CA blend led to different morphologies and sizes of NPs due to the different surface properties of PANI. X-ray diffraction confirmed the formation of metallic NPs, which exhibited crystalline structures on the amorphous polymer blend. Raman and visible reflectance spectroscopies allowed the observation of the persistent doped state of PANI during the synthesis process of these nanocomposites. This result is associated with the redox properties of PANI and the hydrolysis process of CA. SERS activity of films was tested using Nile blue dye (NB) at a concentration of 1.0×10^{-4} mol L⁻¹ as a probe molecule. Different enhancements of the SERS signal of NB dye were obtained on these substrates due to the morphological characteristics of the metallic NPs, ranging from 10^3 to 10^5 . Furthermore, the reusability of these substrates was tested by washing the systems with solvent and also using UV radiation. Films containing AuNPs showed greater stability compared to AgNPs, which had their efficiency reduced more sharply during the reusability process. The degradation of the dye via UV radiation proved to be a more interesting methodology for removing the probe molecule and subsequent reuse of the SERS substrate.

Keywords: PANI. Plasmonic nanoparticles. SERS substrates. Reusable substrates.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-	Diagrama esquemático do espalhamento a) Rayleigh, b) Anti-Stokes, c) Stokes e d) Raman Ressonante.	23
Figura 2-	Esquema da ressonância de plasmon de superfície localizada em nanopartículas metálicas.	24
Figura 3-	Gráfico de Fator de Qualidade (Q) versus comprimento de onda para os metais Ag, Al, Au, Cu, Li, Pd e Pt.	26
Figura 4-	Distribuição do campo elétrico para (a) nanopartícula isolada e (b) um dímero de nanopartículas	27
Figura 5-	Diagrama de intensificação SERS através do efeito químico.	28
Figura 6-	Escala com valores de condutividade de materiais isolantes, semicondutores, metais e polímeros condutores.	29
Figura 7-	Estrutura dos polímeros poliacetileno, polianilina e polipirrol e seus respectivos valores de condutividade.	30
Figura 8-	Representação da estrutura geral da PANI.	32
Figura 9-	Esquema do processo de interconversão dos diferentes estados de oxidação da PANI e dos processos de dopagem oxidativa e por tratamento com ácido protônico.	33
Figura 10-	Imagens Microscopia Eletrônica de Varredura da PANI com morfologia a) bulk e b) nanofibras.	34
Figura 11-	Imagens Microscopia Eletrônica de Varredura de filme a) poroso e b) denso de PANI.	35
Figura 12-	Imagens Microscopia Eletrônica de Varredura das estruturas de Ag formadas sobre no filme poroso de PANI.	36
Figura 13-	Imagens Microscopia Eletrônica de Varredura das estruturas de Ag formadas sobre no filme denso de PANI.	36
Figura 14-	Estrutura do diacetato de celulose (Ac = grupo acetil).	38
Figura 15-	Espectros Raman ($\lambda_0 = 633$ nm) das formas EB, PB e ES da PANI	40
Figura 16-	Estrutura química dos compostos fenazina, fenoxazina e safranina.	41
Figura 17-	Espectro Raman do CA ($\lambda_0 = 1064$ nm).	43
Figura 18-	Espectros UV-Vis da PANI nas formas a) ES, b) EB e c) PB.	44

Figura 19- Imagens da solução de PANI/CA a) despejada sobre uma superfície lisa, b) espalhada com bastão de vidro e c) do filme após secagem.....	49
Figura 20- Estruturas dos ácidos a) mandélico e b) tânico.....	49
Figura 21- Estrutura do corante azul do Nilo (AN).....	51
Figura 22- Esquema de reutilização dos substratos SERS. a) Imersão do filme por 24 h em solução do corante, b) medida Raman, c) imersão por 24 h em etanol e d) realização de nova medida Raman.	52
Figura 23- Esquema de reutilização dos substratos SERS. a) Imersão do filme por 24 h em solução do corante, b) medida Raman, c) limpeza com lâmpada UV por 8 h e d) realização de nova medida Raman.	53
Figura 24- a) Imagem da suspensão das nanofibras com coloração verde escuro após 5 min de agitação e b) imagem MEV das nanofibras PANI dopadas com HCl sobre slide de silício.....	55
Figura 25- Padrão de difração das nanofibras PANI dopadas com HCl.	56
Figura 26- Espectros a) UV-VIS-NIR e b) Raman (lasers $\lambda_0 = 632,8; 785$ e 1064 nm) das nanofibras PANI.	57
Figura 27- Imagens a) óptica e b) MEV do filme de CA.	58
Figura 28- Padrão de difração do filme de CA.....	59
Figura 29- Espectros a) UV-VIS-NIR e b) Raman (utilizando o laser $\lambda_0 = 1064$ nm) do filme de CA.....	60
Figura 30- Imagens a) óptica e b) MEV do filme $ES_{(clorídrico)}/CA$	61
Figura 31- Padrão de difração de raios X do filme $ES_{(clorídrico)}/CA$	61
Figura 32- Espectros de a) reflectância e b) Raman do filme (utilizando os lasers $\lambda_0 = 632,8; 785$ e 1064 nm) do $ES_{(clorídrico)}/CA$	62
Figura 33- Imagens MEV das estruturas (a) cúbicas e (b) globulares formadas sobre a superfície do filme $ES_{(clorídrico)}/CA@Ag-AgCl$	63
Figura 34- Padrão de difração de raios X do filme $ES_{(clorídrico)}/CA@Ag-AgCl$	64
Figura 35- Espectros de a) reflectância e b) Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) do filme $ES_{(clorídrico)}/CA@Ag-AgCl$	65
Figura 36- a) Espectro Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) do corante AN a) sólido e b) solução $1,0 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹	66
Figura 37- a) Espectro Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) do filme $ES_{(clorídrico)}/CA$ após imersão no corante AN ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹) e b) espectro SERS do AN ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹) adsorvido no substrato $ES_{(clorídrico)}/CA@Ag-AgCl$	67

Figura 38-	Imagens MEV das estruturas globulares (a) dispersas e (b) aglomeradas formadas sobre a superfície do filme ES _(clorídrico) /CA@Ag.....	69
Figura 39-	Padrão de difração de raios X do filme ES _(clorídrico) /CA@Ag.	69
Figura 40-	Espectros de reflectância e Raman ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) do filme ES _(clorídrico) /CA@Ag.	70
Figura 41-	Esquema apresentando a) a estrutura da PANI-ES dopada com HCl, b) oxidação parcial da PANI-ES e formação de AgNPs e AgCl, c) redução da PANI-PB e d) redução do AgCl e dopagem da PANI com ácido acético....	71
Figura 42-	Espectros Raman ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) do filme de a) CA, b) tratado com AgNO ₃ e c) AgNO ₃ seguido do tratamento com hidrazina.	72
Figura 43-	a) Espectro SERS médio do AN: I - adsorvido sobre o filme ES _(clorídrico) /CA@Ag, II - lavado por 24 h no etanol e III - lavado pela segunda vez por 24 h no etanol. b) I-Espectro SERS médio do AN após segunda imersão no AN (azul) e lavado duas vezes de 24 h cada em etanol (preto) e II – após a terceira imersão no AN.	74
Figura 44-	Gráfico da intensidade média da banda 592 cm ⁻¹ dos espectros medidos em cada etapa durante os três ciclos de utilização e lavagem do substrato ES _(clorídrico) /CA@Ag.	76
Figura 45-	Mapeamentos SERS (50 × 50 μm – 100 medidas) do AN sobre o substrato ES _(clorídrico) /CA@Ag após a a) primeira (1 ^a AN), b) segunda (2 ^a AN) e c) terceira (3 ^a AN) imersão na solução do corante.....	77
Figura 46-	Imagens MEV das estruturas de Au ⁰ formadas sobre o filme ES _(clorídrico) /CA@Au com morfologias de a) fios, bastões e fitas e b) aglomerados de estruturas esféricas.....	78
Figura 47-	Padrão de difração de raios X do filme ES _(clorídrico) /CA@Au.	79
Figura 48-	Espectros de a) reflectância e b) Raman (laser $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) do filme ES _(clorídrico) /CA@Au.	80
Figura 49-	a) Espectro SERS médio do AN: I - adsorvido sobre o filme ES _(clorídrico) /CA@Au, II - lavado pela primeira vez por 24 h no etanol e III - lavado pela segunda vez (24 h) em etanol e IV – lavado pela terceira vez (24 h) no etanol. b) I-Espectro SERS médio do AN após segunda imersão no AN, II – lavado três vezes de 24 h cada no etanol e III – após a terceira imersão no AN (azul).	81

Figura 50-	Gráfico da intensidade média da banda 592 cm ⁻¹ dos espectros medidos em cada etapa durante os três ciclos de utilização e lavagem do substrato ES _(clorídrico) /CA@Au.	82
Figura 5-	Mapeamentos SERS (50 × 50 μm – 100 medidas) do AN sobre o substrato ES _(clorídrico) /CA@Au após a a) primeira (1 ^a AN), b) segunda (2 ^a AN) e c) terceira (3 ^a AN) imersão na solução do corante.....	83
Figura 52-	Padrão de difração de raios X do filme EB/CA.	83
Figura 53-	Espectros de a) reflectância e b) Raman (λ ₀ = 785 nm) do filme EB/CA. ...	85
Figura 54-	Imagens MEV a) das estruturas microesféricas formadas sobre o filme ES _(mandélico) /CA@Ag, b) folhas de Ag que compõe essas estruturas e nanoestruturas globulares c) dispersas e d) aglomeradas formadas sobre ES _(mandélico) /CA@Au.	87
Figura 55-	Padrão de difração dos filmes a) ES _(mandélico) /CA b) ES _(mandélico) /CA@Ag e c) ES _(mandélico) /CA@Au.	88
Figura 56-	Padrão de difração de raios X do AgCl formado na reação entre a solução de AgNO ₃ e o ácido mandélico contaminado.....	89
Figura 57-	Espectros de reflectância dos filmes a) ES _(mandélico) /CA b) ES _(mandélico) /CA@Ag e c) ES _(mandélico) /CA@Au.....	90
Figura 58-	Espectros de Raman (λ ₀ = 785 nm) dos filmes a) ES _(mandélico) /CA b) ES _(mandélico) /CA@Ag e c) ES _(mandélico) /CA@Au.....	91
Figura 59-	a) Espectros SERS do AN (azul) e do filme ES _(mandélico) /CA@Ag lavado em etanol (preto) (λ ₀ = 785 nm) no I-primeiro, II-segundo e III-terceiro ciclo de utilização e lavagem. b) Gráfico com a intensidade média da banda 592 cm ⁻¹ em todas as etapas dos três ciclos.	92
Figura 60-	Mapeamentos SERS (50 × 50 μm – 100 medidas) do AN sobre o substrato ES _(tânico) /CA@Ag após a a) primeira (1 ^a AN), b) segunda (2 ^a AN) e c) terceira (3 ^a AN) imersão na solução do corante.....	93
Figura 61-	a) Espectros SERS do AN (azul) e do filme ES _(mandélico) /CA@Au lavado em etanol (preto) (λ ₀ = 785 nm) no I-primeiro, II-segundo e III-terceiro ciclo de utilização e lavagem. b) Gráfico com a intensidade média da banda 592 cm ⁻¹ em todas as etapas dos três ciclos.	94
Figura 62-	Mapeamentos SERS (50 × 50 μm – 100 medidas) do AN sobre o substrato ES _(mandélico) /CA@Au após a a) primeira (1 ^a AN), b) segunda (2 ^a AN) e c) terceira (3 ^a AN) imersão na solução do corante.....	95

Figura 63-	Imagens MEV das a) microesferas de Ag aglomeradas e b) nanofolhas sobre o filme ES _(tânico) /CA@Ag e microesferas de espinhos c) aglomeradas e d) isoladas sobre o filme ES _(tânico) /CA@Au.	96
Figura 64-	Padrão de difração dos filmes a) ES _(tânico) /CA b) ES _(tânico) /CA@Ag e c) ES _(tânico) /CA@Au.	97
Figura 65-	Espectros de reflectância dos filmes a) ES _(tânico) /CA, b) ES _(tânico) /CA@Ag e c) ES _(tânico) /CA@Au.	98
Figura 66-	Espectros Raman (utilizando o laser $\lambda_0 = 785$ nm) dos filmes a) ES _(mandélico) /CA, b) ES _(mandélico) /CA@Ag, c) ES _(mandélico) /CA@Au, d) ES _(tânico) /CA, e) ES _(tânico) /CA@Ag e f) ES _(tânico) /CA@Au.	99
Figura 67-	a) Espectros SERS do AN (azul) e do filme ES _(tânico) /CA@Ag lavado em etanol (preto) ($\lambda_0 = 785$ nm) no I-primeiro, II-segundo e III-terceiro ciclo de utilização e lavagem. b) Gráfico com a intensidade média da banda 592 cm ⁻¹ em todas as etapas dos três ciclos.	100
Figura 68-	Mapeamentos SERS (50 × 50 μm – 100 medidas) do AN sobre o substrato ES _(tânico) /CA@Ag após a a) primeira (1 ^a AN), b) segunda (2 ^a AN) e c) terceira (3 ^a AN) imersão na solução do corante.	101
Figura 69-	a) Espectros SERS do AN (azul) e do filme ES _(tânico) /CA@Au lavado em etanol (preto) ($\lambda_0 = 785$ nm) no I-primeiro, II-segundo e III-terceiro ciclo de utilização e lavagem. b) Gráfico com a intensidade média da banda 592 cm ⁻¹ em todas as etapas dos três ciclos.	102
Figura 70-	Mapeamentos SERS (50 × 50 μm – 100 medidas) do AN sobre o substrato ES _(tânico) /CA@Au após a a) primeira (1 ^a AN), b) segunda (2 ^a AN) e c) terceira (3 ^a AN) imersão na solução do corante.	103
Figura 71-	Padrão de difração EB bulk em pó.	104
Figura 72-	Espectros a) UV-Vis e b) Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) da EB bulk em pó.	105
Figura 73-	Imagens MEV das folhas de Ag sobre o filme da EB _(bulk) /CA@Ag com a) menor e b) maior magnificação e das c) microestruturas esféricas formadas de d) folhas e estruturas irregulares sobre o filme EB _(bulk) /CA@Au.	106
Figura 74-	Padrão de difração do filme EB _{Bulk} /CA@Ag.	107
Figura 75-	Espectros de reflectância dos filmes a) EB _(bulk) /CA, b) EB _(bulk) /CA@Ag e EB _(bulk) /CA@Au.	108
Figura 76-	Espectros de Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) dos filmes a) EB _(bulk) /CA, b) EB _(bulk) /CA@Ag e c) EB _(bulk) /CA@Au.	109

Figura 77-	a) Espectros SERS do AN (azul) e do filme ES _(bulk) /CA@Ag lavado em etanol (preto) ($\lambda_0 = 785$ nm) no I-primeiro, II-segundo e III-terceiro ciclo de utilização e lavagem. b) Gráfico com a intensidade média da banda 592 cm ⁻¹ em todas as etapas dos três ciclos.....	110
Figura 78-	Mapeamentos SERS (50 × 50 μm – 100 medidas) do AN sobre o substrato ES _(bulk) /CA@Ag após a a) primeira (1 ^a AN), b) segunda (2 ^a AN) e c) terceira (3 ^a AN) imersão na solução do corante.....	111
Figura 79-	Mapeamentos SERS (50 × 50 μm – 100 medidas) do AN sobre o substrato ES _(bulk) /CA@Au após a a) primeira (1 ^a AN), b) segunda (2 ^a AN) e c) terceira (3 ^a AN) imersão na solução do corante.....	112
Figura 80-	Mapeamentos SERS (50 × 50 μm – 100 medidas) do AN sobre o substrato ES _(bulk) /CA@Au após a a) primeira (1 ^a AN), b) segunda (2 ^a AN) e c) terceira (3 ^a AN) imersão na solução do corante.....	113
Figura 81-	Imagens MEV do filme ES _(tânico) /CA@Au-Au(1s) com a) menor e b) maior magnificação.....	114
Figura 82-	Imagens MEV do filme a) ES _(tânico) /CA@Au-Au(5s) e b) ES _(tânico) /CA@Au-Au(10s).....	115
Figura 83-	Padrão de difração de raios X para os filmes a) ES _(tânico) /CA@Au-Au(1s) e b) ES _(tânico) /CA@Au-Au(5s) e c) ES _(tânico) /CA@Au-Au(10s).....	116
Figura 84-	Espectros de reflectância dos filmes a) ES _(tânico) /CA@Au-Au(1s) e b) ES _(tânico) /CA@Au-Au(5s) e c) ES _(tânico) /CA@Au-Au(10s).....	117
Figura 85-	Espectro Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) dos filmes a) ES _(tânico) /CA@Au-Au(1s) e b) ES _(tânico) /CA@Au-Au(5s) e c) ES _(tânico) /CA@Au-Au(10s).....	118
Figura 86-	Espectro SERS médio ($\lambda_0 = 785$ nm) do AN adsorvido sobre os filmes ES _(tânico) /CA@Au-Au(1s), ES _(tânico) /CA@Au-Au(5s) e ES _(tânico) /CA@Au-Au(10s).....	119
Figura 87-	Mapeamentos SERS (50 × 50 μm – 100 medidas) do AN sobre os substratos a) ES _(tânico) /CA@Au-Au(1s), b) ES _(tânico) /CA@Au-Au(5s) e c) ES _(tânico) /CA@Au-Au(10s).....	119
Figura 88-	a) Espectros SERS do AN (azul) e do filme ES _(tânico) /CA@Ag-Au(10s) lavado em etanol (preto) ($\lambda_0 = 785$ nm) no I-primeiro, II-segundo e III-terceiro ciclo de utilização e lavagem. b) Gráfico com a intensidade média da banda 592 cm ⁻¹ em todas as etapas dos três ciclos.....	120
Figura 89-	Espectro de emissão da lâmpada UV.....	121

Figura 90-	a) Espectros SERS do AN (azul) e do filme ES _(tânico) /CA@Au irradiado com luz UV (preto) ($\lambda_0 = 785$ nm) no I-primeiro, II-segundo e III-terceiro ciclo de utilização e limpeza. b) Gráfico com a intensidade média da banda 592 cm ⁻¹ em todas as etapas dos três ciclos.	122
Figura 91-	Mapeamentos SERS (50 × 50 μm – 100 medidas) do AN sobre o substrato ES _(tânico) /CA@Au após a a) primeira (1 ^a AN), b) segunda (2 ^a AN) e c) terceira (3 ^a AN) imersão na solução do corante.....	123
Figura 92-	a) Espectros SERS ($\lambda_0 = 785$ nm) do I-AN e do II - filme ES _(tânico) /CA@Ag após 10 h de radiação UV. b) Gráfico com a intensidade média da banda 592 cm ⁻¹ dos dois espectros.	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Potenciais de redução dos íons Au ³⁺ , Ag ⁺ e PANI.....	34
Tabela 2 - Atribuição das bandas vibracionais (cm ⁻¹) observadas nos espectros Raman ($\lambda_0 = 633, 676,4$ e 1064 nm) da ES, EB e PB.	42
Tabela 3 - Atribuição das bandas vibracionais (cm ⁻¹) observadas no espectro Raman ($\lambda_0 = 1064$ nm) do CA (Fujisawa et al., 2016).	43
Tabela 4 - Atribuição das bandas Raman do corante AN.	75
Tabela 5 – Tabela com os valores de FI do AN adsorvido sobre os substratos formados pela blenda PANI/CA após a primeira imersão na solução do corante.....	126

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E DE SÍMBOLOS

λ -	Comprimento de onda
\vec{E}_{out} -	Campo local
E^0 -	Potencial de redução
\hat{n} -	Vetor unitário na direção do momento dipolo induzido
α_0 -	Valor de equilíbrio do elemento de polarizabilidade
ν_0 -	Frequência da luz incidente
ν_v -	Frequência vibracional
AgNPs-	Nanopartículas de prata
APS-	Persulfato de Amônio
AuNPs-	Nanopartículas de ouro
B-	Grupo benzenico
BC-	Banda de condução
BV-	Banda de valência
CA-	Acetato de celulose
Cl ⁻ -	Íon cloreto
e ⁻ -	Elétron
EB-	Base de esmeraldina base
ES-	Sal de esmeraldina
GS-	Graus de substituição
h -	Constante de Planck
Im(ϵ)-	Parte imaginária da constante dielétrica
LB-	Base de leucoesmeraldina
LSPR-	Ressonância do plasmon de superfície localizado
MNPs-	Nanopartículas metálicas
N-	Número de medidas
AN-	Azul do Nilo
NPs-	Nanopartículas
PA-	Poliacetileno
PANI-	Polianilina
PB-	Base de pernigranilina
PB-	Penigranilina base

Pho-	Fenoxazina
Phz-	Fenazina
PPy-	Polipirrol
Q-	Grupo quinônico
Re(ϵ)-	Parte real da constante dielétrica
Saf-	Safranina
SERS-	Espectroscopia Raman intensificada por superfície
SQ-	Grupo semiquinônico
t-	Tempo
UV-	Ultravioleta
UV-VIS-NIR-	Espectroscopia de absorção no ultravioleta, visível e infravermelho próximo
β -	Deformação angular (no plano)
γ -	Deformação fora do plano
$\epsilon(\omega)$ -	Permissividade do metal
ϵ_0 -	Permissividade do vácuo
ϵ_m -	Permissividade do meio circundante
v-	Estiramento
E -	Campo elétrico
P -	Dipolo induzido
Q -	Fator de qualidade
q -	Coordenada normal interna
α -	Polarizabilidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	ESPECTROSCOPIA RAMAN E O EFEITO SERS.....	21
1.2	POLÍMEROS CONDUTORES.....	28
1.2.1	Polianilina	31
1.3	ACETATO DE CELULOSE	37
1.4	RECICLABILIDADE DOS SUBSTRATOS SERS	38
1.5	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	39
1.5.1	Espectroscopia Raman	39
1.5.2	Espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR e reflectância	43
1.5.3	Difração de raios X	44
1.5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
2	OBJETIVOS	46
2.1	OBJETIVOS GERAIS	46
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
3	PARTE EXPERIMENTAL	47
3.1	REAGENTES.....	47
3.2	SÍNTESE DAS NANOFIBRAS de PANI.....	47
3.3	SÍNTESE DA EB BULK	47
3.4	SÍNTESE DOS FILMES DAS BLENDS PANI/CA.....	48
3.4.1	Preparação dos filmes ES_(clorídrico)/CA e EB_(bulk)/CA	48
3.4.2	Síntese dos filmes ES_(mandélico)/CA e ES_(tânico)/CA	49
3.5	SÍNTESE DAS AgNPs E AuNPs.....	50
3.6	ATIVIDADE SERS DOS FILMES PANI/CA@MNP.....	50
3.7	REUTILIZAÇÃO DOS FILMES COMO SUBSTRATO SERS	51
3.7.1	Lavagem com etanol	51
3.7.2	Degradação do corante com luz UV	52

3.8	INSTRUMENTAÇÃO	53
3.8.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
3.8.2	Difração de raios X.....	53
3.8.3	Espectroscopia de absorção e reflectância difusa no UV-VIS-NIR	54
3.8.4	Espectroscopia Raman.....	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE PANI.....	55
4.2	CARCATERIZAÇÃO DO FILME DE ACETATO DE CELULOSE (CA)	58
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO FILME ES _(clorídrico) /CA	60
4.3.1	ES_(clorídrico)/CA@Ag-AgCl.....	62
4.3.1.1	Avaliação da Atividade SERS do filme ES _(clorídrico) /CA@Ag-AgCl.....	65
4.3.2	Tratamento do filme ES_(clorídrico)/CA@Ag-AgCl com hidrazina	68
4.3.2.1	Atividade SERS e reutilização do substrato ES _(clorídrico) /CA@Ag.....	72
4.3.3	Filme ES_(clorídrico)/CA@Au.....	77
4.3.3.1	Avaliação da atividade e reutilização do substrato SERS ES _(clorídrico) /CA@Au	80
4.4	FILMES EB/CA	83
4.4.1	Filmes ES_(mandélico)/CA e ES_(tânico)/CA	85
4.4.1.1	Caracterização dos filmes ES _(mandélico) /CA@Ag e ES _(tânico) /CA@Au.....	86
4.4.1.1.1	<i>Avaliação da atividade e reutilização do substrato SERS ES_(mandélico)/CA@Ag</i>	<i>91</i>
4.4.1.1.2	<i>Avaliação da atividade e reutilização do substrato SERS ES_(mandélico)/CA@Au</i>	<i>93</i>
4.4.1.2	Caracterização dos filmes ES _(tânico) /CA@Ag e ES _(tânico) /CA@Au.....	95
4.4.1.2.1	<i>Avaliação da atividade e reutilização do substrato SERS ES_(tânico)/CA@Ag</i>	<i>100</i>
4.4.1.2.2	<i>Avaliação da atividade e reutilização do substrato SERS ES_(tânico)/CA@Au</i>	<i>101</i>
4.5	EB BULK	103
4.5.1	Caracterização dos filmes EB_(bulk)/CA@Ag e EB_(bulk)/CA@Au	105
4.5.1.1	Avaliação da atividade e reutilização do substrato SERS EB _(bulk) /CA@Ag	109
4.5.1.2	Avaliação da atividade e reutilização do substrato SERS EB _(bulk) /CA@Au	111
4.6	SÍNTESE DE NPS BIMETÁLICAS	113
4.6.1	Avaliação da atividade e reutilização dos substratos SERS ES_(tânico)/CA@Ag- Au(1s), ES_(tânico)/CA@Ag-Au(5s) e ES_(tânico)/CA@Ag-Au(10s).....	118

4.7	REUTILIZAÇÃO DO SUBSTRATO SERS PELA REMOÇÃO DA MOLÉCULA PROVA UTILIZANDO RADIAÇÃO UV	120
5	CONCLUSÕES	125
5.1	PERSPECTIVAS.....	127
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128
	ANEXO A – Artigos publicados	138

1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia vibracional são técnicas que utilizam a interação da luz com a matéria para investigar a estrutura e composição de uma amostra (Sala 2008; Stipe, Rezaei, e Ho 1998). Dentre as técnicas que compõe a espectroscopia vibracional, a espectroscopia Raman tem sido amplamente explorada para caracterização de diversas moléculas em diferentes áreas. Além disso, a associação dessas moléculas com nanopartículas (NPs) metálicas específicas tem permitido o aumento significativo do sinal Raman, chamado de efeito SERS (Fan, Andrade, e Brolo 2020). Dessa forma, neste texto, inicialmente será discutido a definição da espectroscopia Raman e o efeito SERS.

1.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN E O EFEITO SERS

A espectroscopia Raman é uma técnica vibracional que permite a obtenção de informações acerca da estrutura química, níveis de energia e ligações químicas de um material estudado (Sala, 2008). Essa técnica consiste em utilizar uma fonte de luz monocromática na região do visível, ultravioleta ou infravermelho próximo a qual, ao atingir um determinado material, tem uma pequena fração espalhada elástica e inelásticamente (McCreery, 2000).

Nessa técnica, quando um laser monocromático incide sobre a amostra, ocorre a indução da polarização das moléculas devido ao campo elétrico dessa radiação. O momento de dipolo induzido (P) das moléculas pode ser descrita pela Equação 1:

$$P = \alpha E \text{ (Equação 1)}$$

Onde, α é a medida da deformação da nuvem eletrônica, chamada de polarizabilidade, na presença do campo elétrico (E) da luz incidida. Para que haja a percepção de uma banda Raman relacionada a um determinado modo vibracional, α deve variar com a coordenada vibracional da molécula (q_v) em torno da posição de equilíbrio como descrito na Equação 2:

$$\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \neq 0 \text{ (Equação 2)}$$

A polarizabilidade (α) pode ser descrita em série de Taylor em função da coordenada normal interna q como descrita na Equação 3:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \dots \quad (\text{Equação 3})$$

Onde, α_0 é o valor de equilíbrio do elemento de polarizabilidade e os termos de ordem mais alta foram desconsiderados para uma pequena variação da coordenada q .

Considerando a coordenada q e o campo elétrico (E) governados por:

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_v t$$

(Equação 4)

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

(Equação 5)

Onde, ν_v e ν_0 são a frequência vibracional e a frequência da luz incidente.

Substituindo as Equações 3, 4 e 5 na Equação 1, temos:

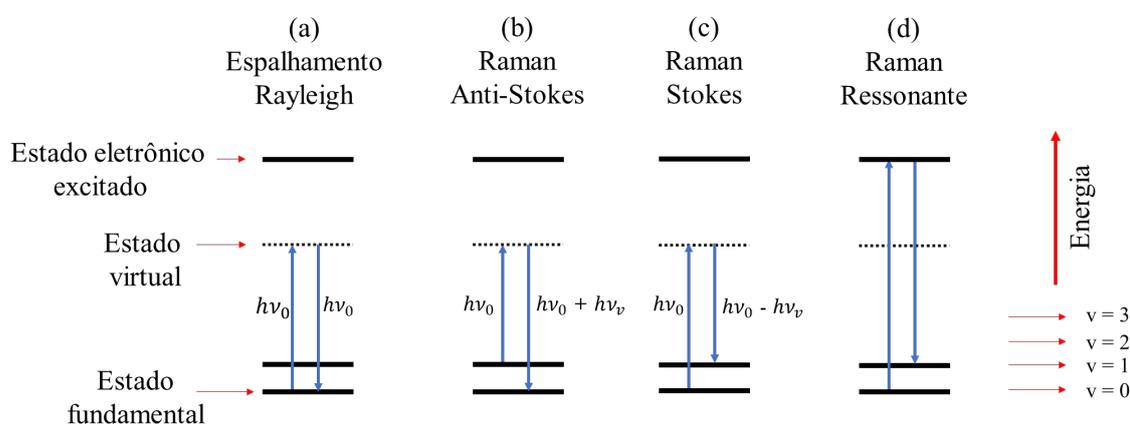
$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \}$$

(Equação 6)

O primeiro termo da Equação 6 corresponde ao espalhamento elástico (Rayleigh) e possui a mesma frequência da luz incidente ($h\nu_0$) como podemos observar no esquema apresentado na Figura 1a. O segundo termo é referente espalhamento inelástico (Raman Anti-Stokes) no qual ocorre a transição de um estado vibracional excitado para um estado virtual e posteriormente, ocorre o decaimento do fóton para o nível fundamental ($h\nu_0 + h\nu_v$) (Figura 1b). Já o terceiro termo, corresponde ao espalhamento inelástico Raman Stokes no qual o fóton no estado fundamental é excitado até o estado virtual e decai até o estado vibracional excitado ($h\nu_0 - h\nu_v$) (Figura 1c). Essa variação energética nos espalhamentos inelásticos corresponde à energia com que os átomos do material analisado estão vibrando e fornecem informações sobre as ligações químicas, geometria molecular e como essas espécies interagem entre si (Sala, 2008).

No efeito Raman, a energia da luz incidente é menor do que a energia necessária para que ocorra uma transição eletrônica na molécula (Sala, 2008). No entanto, quando a energia excitante é suficiente para que ocorra uma transição eletrônica na molécula, acontece o efeito Raman ressonante (Figura 1d). Nesse efeito, modos vibracionais dos grupos cromóforos sofrem drástica intensificação.

Figura 1- Diagrama esquemático do espalhamento a) Rayleigh, b) Anti-Stokes, c) Stokes e d) Raman Ressonante.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

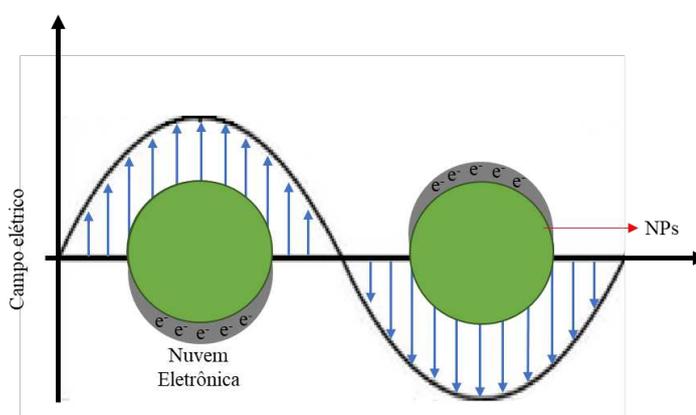
No entanto, devido à baixa seção de choque apresentada pelo espalhamento Raman ($10^{-28} - 10^{-30} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ Sr}^{-1}$), um grande número de moléculas é requerido para a realização adequada das medidas (Pérez-Jiménez *et al.*, 2020)(Fan, Andrade e Brolo, 2020). Esse fator torna a técnica pouco sensível. Contudo, essa característica pode ser contornada pelo chamado efeito SERS (do inglês *Surface-enhanced Raman scattering*), o qual consiste na intensificação do sinal Raman por fatores de 10^6 até 10^{10} quando moléculas estão próximas ou ligadas a nanopartículas metálicas (MNPs) como de prata (AgNPs) e ouro (AuNPs) (Fan, Andrade, e Brolo 2011). Esse fenômeno permite a detecção de um pequeno número de moléculas, até mesmo de uma única molécula (*single molecule*), sendo considerado um efeito extremamente sensível e uma poderosa técnica para estudos de adsorbatos em superfícies (Fan, Andrade e Brolo, 2020)(Langer *et al.*, 2020). Diante disso, a técnica SERS tem sido utilizada para sondar problemas químicos em diversas áreas como química, física, ciências dos materiais, catálise e eletroquímica.

Quando o efeito SERS foi descoberto em 1974 por Fleischmann, Hendra, e McQuillan (1974), foi observado a intensificação do sinal da piridina adsorvida em eletrodo de prata rugoso

e proposto que esta intensificação estava relacionada à um maior número de moléculas adsorvidas devido ao aumento da área superficial. Porém, mais tarde, os trabalhos independentes de Jeanmaire e VanDuyne (1977) e Albrecht e Creighton (1977) concluíram que o aumento na intensificação por aumento na área superficial do metal seria apenas de 10 vezes e o observado experimentalmente foi de 10^6 . A descoberta do efeito SERS levou a um grande esforço por parte da comunidade científica para entender esse fenômeno de intensificação do sinal Raman, já que não tinha sido previsto teoricamente antes de sua descoberta. Atualmente, dois mecanismos são utilizados para explicar essa intensificação, sendo um de origem eletromagnética e o outro de origem eletrônica (Aroca, 2007).

O mecanismo eletromagnético é o contribuinte dominante para esse processo e está relacionado com as propriedades ópticas das superfícies metálicas em análise (Langer *et al.*, 2020). Quando NPs de metais nobres são incididas por uma fonte de luz, ocorre um fenômeno conhecido como ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR – do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance*). Considerando uma NP metálica esférica, os elétrons livres na superfície desse metal oscilam quando são excitados por um campo eletromagnético com frequência ω e amplitude \vec{E} . A oscilação periódica leva a uma separação transiente de carga na partícula metálica, dando origem a um dipolo induzido sobreposto a ela. A Figura 2 apresenta um esquema que ilustra esse fenômeno.

Figura 2 - Esquema da ressonância de plasmon de superfície localizada em nanopartículas metálicas.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Como mostrado na Equação 7, a magnitude do dipolo (\vec{p}) é proporcional à permissividade do meio circundante (ϵ_m), à polarizabilidade da esfera metálica (α) e à intensidade do campo elétrico incidente ($E(\omega)$).

$$\vec{p} = \epsilon_m \alpha \vec{E} \quad (\text{Equação 7})$$

De acordo com o modelo de Drude combinado com a aproximação quase estática para uma pequena esfera cujo raio é muito menor que o comprimento de onda incidente ($a \ll \lambda$), a polarizabilidade pode ser expressa como a Equação 8:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde ϵ_0 e $\epsilon(\omega)$ representam a permissividade do vácuo e do metal, respectivamente. A oscilação ressonante surge quando o denominador dessa equação tende a zero, resultando em um aumento considerável na polarizabilidade (Chen *et al.*, 2014). Uma das consequências do efeito LSPR é o aumento do campo local (\vec{E}_{out}) nas proximidades da interface metal-meio dielétrico, decorrente da superposição do campo elétrico induzido sobre o campo elétrico incidente na presença da esfera metálica, como expressa na Equação 9:

$$\vec{E}_{out} = \vec{E} + \frac{3\hat{n}(\hat{n}\cdot\vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \cdot \frac{1}{r^3} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde, \hat{n} é o vetor unitário na direção do momento dipolo induzido e r é a distância do centro ao campo elétrico na superfície das NP. Além disso, observa-se que o campo elétrico local possui uma dependência com a distância do centro ao campo elétrico, descrita pela função r^{-3} . Consequentemente, o campo elétrico local se propaga ao longo da superfície e diminui rapidamente à medida que se afasta das NPs. É esse campo elétrico amplificado que contribui para o aumento da intensidade do espalhamento Raman de moléculas próximas no efeito SERS (Chen *et al.*, 2014).

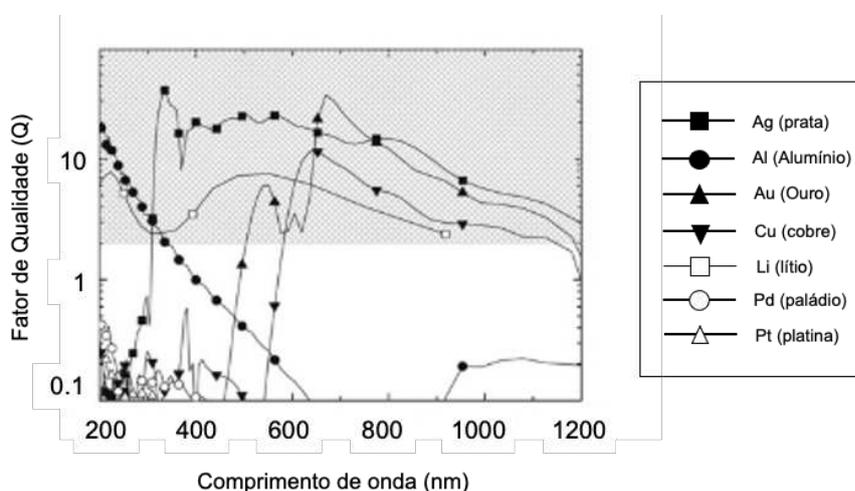
Devido à sua função dielétrica, os metais nobres são os mais utilizados para a intensificação do sinal Raman de moléculas (Ru e Etchegoin 2009). A constante dielétrica de um metal em um determinado comprimento de onda é um número complexo, composto por uma parte real e uma parte imaginária. A parte real está relacionada à posição da banda de ressonância do plasmon de superfície das NPs, sendo que valores mais negativos indicam uma maior eficiência no espalhamento de luz. Por outro lado, a parte imaginária está relacionada à intensidade da banda de ressonância, fornecendo informações sobre a absorção de luz pelo

metal. A Equação 10 mostra o fator de qualidade Q , que relaciona as duas partes da constante dielétrica: a parte real $Re(\epsilon)$ e a parte imaginária $Im(\epsilon)$ (Ru e Etchegoin 2009):

$$Q = \frac{\omega(d(Re)/d\omega)}{2(Im(\omega))^2} \quad (\text{Equação 10})$$

Para um sistema contendo NPs ser utilizado em SERS, o metal deve ter um fator de qualidade (Q) maior que 2. No entanto, o ideal é que seja maior que 10. Vale ressaltar que, para obter valores elevados de Q , é necessário que a parte imaginária seja baixa, indicando menor absorção do campo elétrico pelo metal, enquanto a parte real deve ser maximizada (Ru e Etchegoin 2009). A Figura 3 apresenta um gráfico do fator de qualidade (Q) em função do comprimento de onda para diversos metais. É possível observar que os metais Ag, Au e Cu apresentam os maiores Q . No entanto, devido à instabilidade do Cu, as AgNPs e AuNPs são mais exploradas.

Figura 3 – Gráfico de Fator de Qualidade (Q) versus comprimento de onda para os metais Ag, Al, Au, Cu, Li, Pd e Pt.

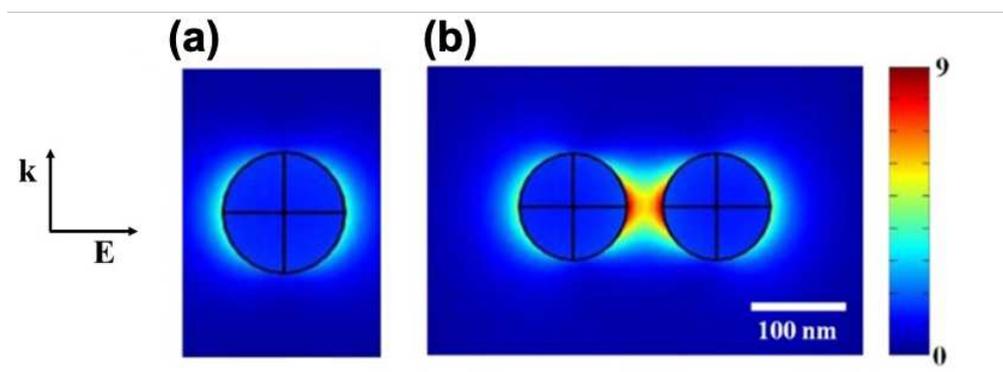


Fonte: Adaptado de Ru e Etchegoin (2009).

A Figura 4a apresenta uma simulação da amplitude do campo elétrico gerado pelo *LSPR* para uma única AuNP com diâmetro de 100 nm e incidida por um laser com comprimento de onda em 633 nm. O campo elétrico é distribuído nas laterais da AuNP, perpendicular à radiação incidente, e diminui de intensidade, gradualmente, com o aumento da distância. Quando consideramos um sistema contendo duas AuNPs, é possível observar uma mudança na

distribuição do campo elétrico local (Figura 4b). Um aumento de 10^9 vezes, em comparação com a NP isolada, no campo localizado interpartículas é observado (Chung *et al.*, 2011). Esses locais de alta intensidade SERS são chamados de *hot spots* (Shiohara, Wang, e Liz-Marzán 2014). NPs com curvas, pontas, interseções são interessantes para a formação desses locais de alta intensificação (Langer *et al.*, 2020). Dessa forma, moléculas adsorvidas nessas regiões apresentam um aprimoramento do sinal SERS de magnitude muito maior. Devido ao fato do campo elétrico gerado pelo fenômeno *LSPR* apresentar diferentes magnitudes quando NPs estão próximas, intensificações do sinal Raman diferentes serão observadas dependendo do local de adsorção da molécula, o que é chamado de flutuações na intensidade SERS.

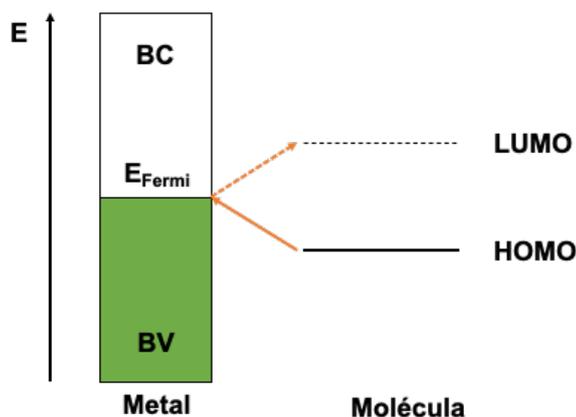
Figura 4 - Distribuição do campo elétrico para (a) nanopartícula isolada e (b) um dímero de nanopartículas



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

Já o efeito químico resulta da interação entre a molécula adsorvida e o metal (Langer *et al.*, 2020). Essa interação pode levar ao aumento da polarizabilidade do adsorbato resultando em uma intensificação Raman na ordem de 10^2 . Nesse processo, a intensificação se dá devido a ressonância do comprimento de onda de excitação com os estados eletrônicos de transferência de carga da molécula-metal (Sharma *et al.*, 2012). Devido a inclusão dos orbitais do metal, no processo de adsorção química, existe a possibilidade de transições com menor energia do que aquelas energias próprias da molécula. Dessa forma, como ilustrado no diagrama da Figura 5, o elétron pode ser transferido dos orbitais ocupados da molécula (HOMO) para os estados do metal acima do nível de Fermi ou os elétrons do metal podem ser transferidos para os orbitais desocupados da molécula (LUMO) (Aroca, 2007).

Figura 5 – Diagrama de intensificação SERS através do efeito químico.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

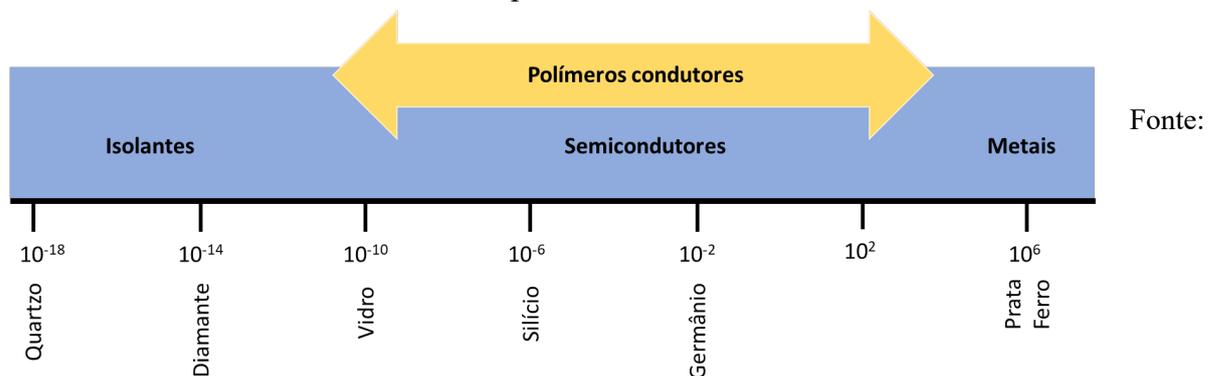
A estrutura formada pelas NPs juntamente com a superfície na qual elas são depositadas é denominada substrato SERS e pode ser classificada em três categorias: NPs em suspensão, NPs imobilizadas em superfícies sólidas e NPs fabricadas diretamente em substratos sólidos (Fan, Andrade e Brolo, 2011). Dessa forma, diversos sistemas com NPs plasmônicas têm sido desenvolvidos. Dentre esses, polímeros condutores de sido utilizados para deposição e síntese de NPs plasmônicas e aplicados como substratos SERS (Xu *et al.*, 2014).

1.2 POLÍMEROS CONDUTORES

A palavra "polímero" refere-se a uma ampla variedade de substâncias, tanto naturais quanto sintéticas. Inicialmente, essas macromoléculas orgânicas eram reconhecidas por sua alta resistividade elétrica. No entanto, até na década de 70, houve diversas tentativas de sintetizar polímeros com capacidade de conduzir corrente elétrica. Porém, todas essas tentativas foram frustradas. Em 1976, um estudante do laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tokio na tentativa de preparar o poliacetileno (pó preto), preparou um filme prateado devido ao excesso de catalisador adicionado. Posteriormente, em 1977, Shirakawa foi convidado por Alan G. MacDiarmid e Alan J. Heeger, que já pesquisavam assuntos referentes a condutividade de polímeros, para estudarem sobre o material com aspecto metálico na Universidade da Pensilvânia nos Estados Unidos. Eles observaram que esse filme prateado se tornou dourado e sua condutividade elétrica foi aumentada (Hideki Shirakawa *et al.*, 1977). Essa descoberta, mudou completamente a visão que se tinha sobre os polímeros, principalmente em relação às suas aplicações. Isso, porque esses materiais associam as propriedades dos polímeros convencionais com o comportamento elétrico e óptico similar aos dos metais e

semicondutores (Nezakati *et al.*, 2018; Xu *et al.*, 2014). A Figura 6 apresenta um diagrama comparando os valores da condutividade de materiais isolantes, metais, semicondutores e polímeros condutores.

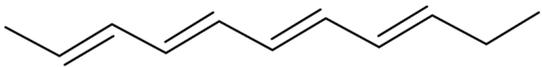
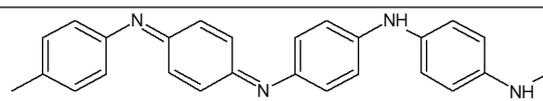
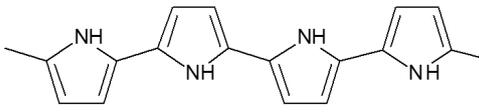
Figura 6 – Escala com valores de condutividade de materiais isolantes, semicondutores, metais e polímeros condutores.



Elaborada pelo autor (2023).

Os polímeros condutores são estruturas conjugadas, ou seja, apresentam alternância entre ligações simples (C-C) e duplas (C=C) em suas cadeias (Namsheer e Rout, 2021). Dentre esses polímeros, devido a sua condutividade, processabilidade e aplicação, destacam-se o poliacetileno (PA), a polianilina (PANI) e o polipirrol (PPy). A Figura 7 apresenta as estruturas desses compostos e seus respectivos valores de condutividade.

Figura 7 – Estrutura dos polímeros poliacetileno, polianilina e polipirrol e seus respectivos valores de condutividade.

Polímero condutor	Condutividade (S/cm)
 Poliacetileno	$10^3 - 10^6$
 Polianilina	$10 - 10^3$
 Polipirrol	600

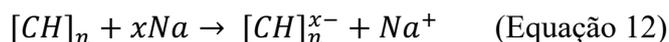
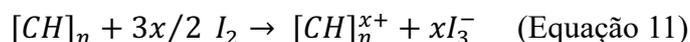
Fonte: Adaptado de Faez et al. (2000)

Esse tipo de estrutura, permite a deslocalização dos elétrons de valência dos polímeros ao longo do sistema π , definindo suas propriedades ópticas e elétricas (Ak e Toppare, 2009). Os carbonos conjugados possuem hibridação sp^2 . Nessa hibridação o orbital p_z encontra-se perpendicular aos orbitais híbridos. Quando esses orbitais p_z estão sobrepostos, ocorre a deslocalização das ligações π . Em uma configuração ideal, um sistema planar com o máximo de sobreposições de orbitais p_z é esperado. No entanto, em sistemas reais, torções angulares entre as ligações diminuem a deslocalização π . Esse fator, conseqüentemente, diminui a condutividade do material (Nogueira, 2010). Dessa forma, os polímeros conjugados são definidos como macromoléculas semicondutoras. No entanto, esses compostos têm a sua condutividade aumentada quando são submetidos ao processo chamado de “dopagem”.

A dopagem de polímeros condutores consiste na criação de cargas positivas ou negativas na cadeia polimérica através de uma reação redox (Bredas e Street, 1985). Nesse processo, forma-se um complexo iônico constituído de um cátion ou ânion polimérico e um contra-íon, que pode ser forma oxidada de um composto redutor ou a forma reduzida de um composto oxidante. Esse excesso de cargas ou defeitos estruturais criados no processo da dopagem são armazenados em estados chamados de sólitons, pólarons ou bipólarons, o qual é definido pela natureza do estado fundamental do polímero.

A dopagem do poliacetileno, por exemplo, é realizada de duas maneiras: Através da dopagem com um halogênio como o I_2 , chamada de dopagem oxidativa, ou com um metal

alcalino como o Na, chamada de dopagem redutiva (Heeger, 2001; MacDiarmid, 2001). As Equações 11 e 12 apresentam as reações de dopagem oxidativa e redutiva, respectivamente, do poliacetileno:



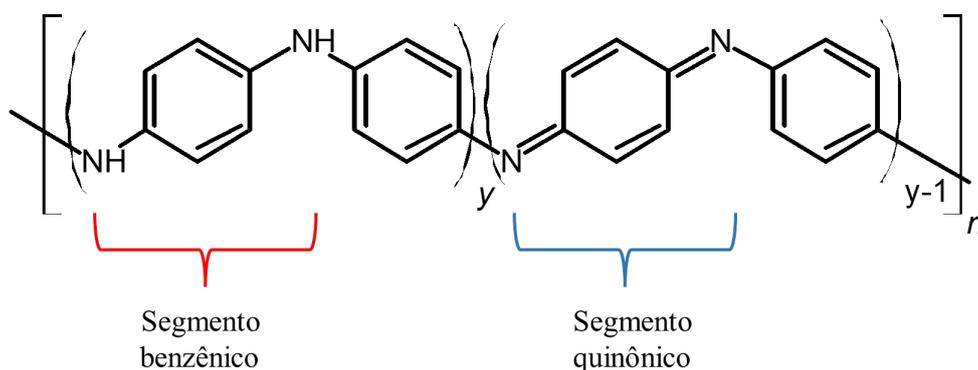
Vários trabalhos na literatura têm utilizado polímeros condutores para deposição ou síntese de NPs metálicas e utilização desses nanocompósitos como substrato SERS (Xu *et al.*, 2014). No entanto, um grande número de trabalhos tem utilizado a polianilina para o preparo desses sistemas (Jia *et al.*, 2016; Mondal, Rana e Malik, 2015; Silva, da, Vieira e Izumi, 2022; Yan *et al.*, 2012).

1.2.1 Polianilina

A polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores mais estudados devido as suas promissoras propriedades como fácil síntese, estabilidade, simples e reversível processo de dopagem e alta condutividade (Beygisangchin *et al.*, 2021; MacDiarmid, 2001; Xu *et al.*, 2014). Essas propriedades são exploradas em diversas aplicações como sensores químicos, células solares, equipamentos eletrônicos, entre outros (Huang, 2006)(Li, Huang e Kaner, 2009)(Izwan *et al.*, 2015).

Apesar da PANI ser considerada um homopolímero, apresenta em sua estrutura diferentes proporções de segmentos benzênicos e quinônicos que variam de acordo com o estado de oxidação. A Figura 8 apresenta a estrutura geral desse polímero. Quando o valor de y é igual a 1, temos a forma totalmente reduzida conhecida como base de leucoesmeraldina (LB – do inglês *leucoemeraldine base*). Quando y é igual a 0.5, temos a PANI no seu estado semi oxidado chamado de base de esmeraldina (EB – do inglês *emeraldine base*). E quando y é igual a 0, temos a forma totalmente oxidada nomeada de base de pernigranilina (PB – do inglês *pernigraniline base*).

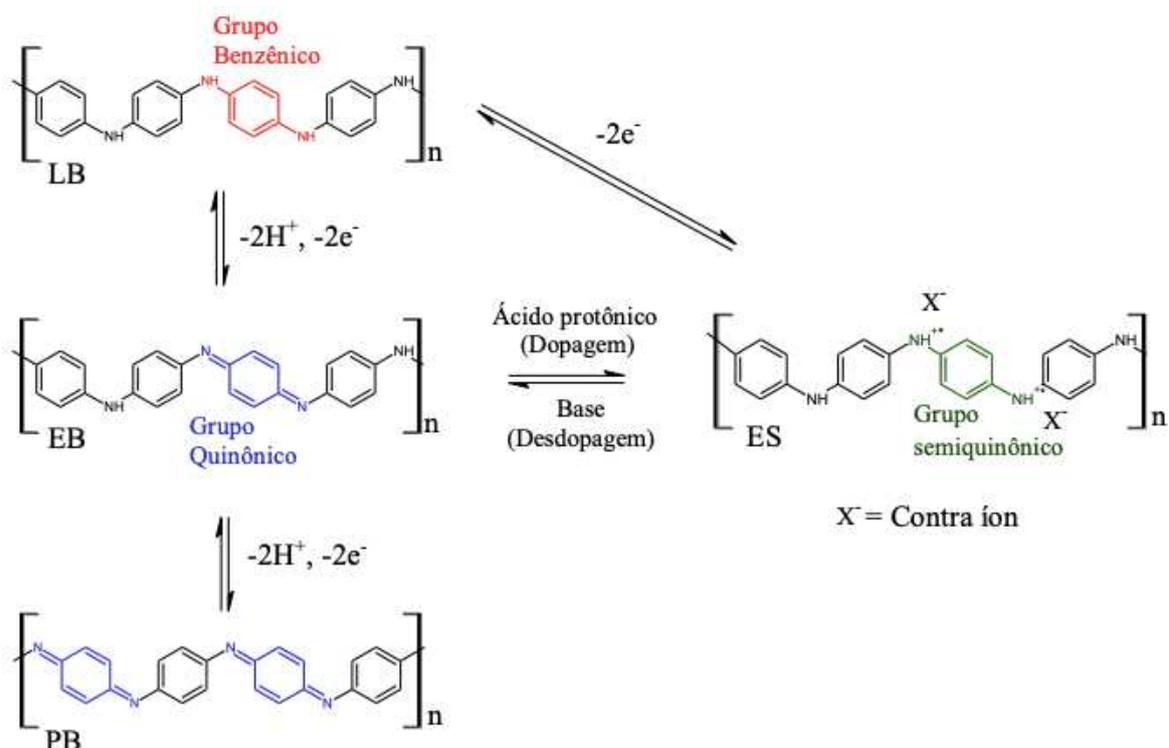
Figura 8 – Representação da estrutura geral da PANI.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A dopagem da PANI consiste na oxidação da forma totalmente reduzida, LB, utilizando agentes oxidantes como H_2O_2 , Cl_2 , FeCl_3 , SnCl_4 , entre outros (Ray *et al.*, 1989). Nesse processo, forma-se a estrutura dopada semi-oxidada conhecida como sal de esmeraldina (ES – do inglês *emeraldine salt*). A ES apresenta grupos semiquinônicos, os quais apresentam cargas positivas em sua estrutura. No entanto, outra forma de dopagem da PANI pode ser alcançada através de reação ácido/base entre a forma EB com um ácido protônico (Chiang e Macdiarmid, 1986). A protonação da PANI ocorre preferencialmente nos nitrogênios imínicos e o número de elétrons do polímero permanece inalterado (Geniès *et al.*, 1990; MacDiarmid e Epstein, 1989). A formação dos radicais cátions se dá através de uma reação redox interna e são neutralizados pelo contra íon vindo do ácido utilizado como dopante. Esse processo de dopagem é reversível, ou seja, a reação da ES-PANI com uma base leva à formação da EB-PANI. A Figura 9 apresenta um esquema de interconversão entre os diferentes estados de oxidação da PANI e seus diferentes processos de dopagem.

Figura 9 – Esquema do processo de interconversão dos diferentes estados de oxidação da PANI e dos processos de dopagem oxidativa e por tratamento com ácido protônico.



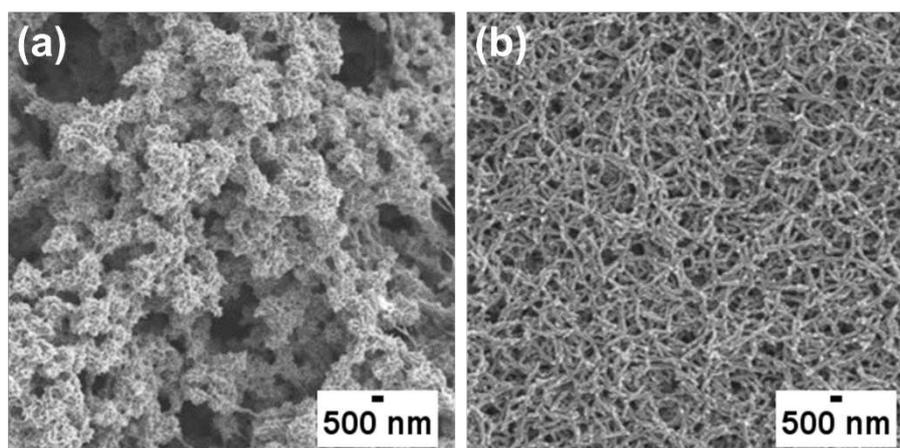
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A síntese da PANI pode ser realizada através de meios eletroquímicos ou químicos (Boeva e Sergeyev, 2014). A síntese química consiste na mistura lenta em baixas temperaturas das soluções aquosas ácidas (HCl , H_3PO_4 ou H_2SO_4) do monômero anilina e de um agente iniciador da polimerização (agente oxidante) como $(NH_4)_2S_2O_8$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, MnO_2 ou H_2O_2 . A síntese química convencional utiliza o $(NH_4)_2S_2O_8$ (APS) como agente oxidante em solução aquosa de HCl (Boeva e Sergeyev, 2014; MacDiarmid, 2001). Nesse processo, a anilina é oxidada formando um radical cátion. Devido ao meio ácido, prevalece o acoplamento dos monômeros oxidados na posição *para* (cabeça-cauda). Em seguida, o dímero formado é oxidado e a cadeia polimérica cresce através de uma reação eletrofílica aromática.

Inicialmente, quando o persulfato de amônio é gotejado, são formadas PANI com morfologia de nanofibras. A contínua adição do agente oxidante leva ao crescimento secundário sobre as nanofibras formando estruturas poliméricas com morfologias irregulares, chamadas de *bulk* (Figura 10a) (Huang e Kaner, 2004). Por outro lado, nanofibras PANI podem ser preparadas através de uma metodologia sintética simples e rápida e sem a necessidade de utilização de moldes (*templates*). Huang e Kaner (2004) demonstraram que a mistura rápida dos

precursores da polimerização leva a formação de somente PANI com morfologias de nanofibras (Figura 10b). Outro fator observado, é que o diâmetro das nanofibras variam de acordo com o ácido utilizado como dopante (Li, Huang e Kaner, 2009).

Figura 10 – Imagens Microscopia Eletrônica de Varredura da PANI com morfologia a) bulk e b) nanofibras.



Fonte: Adaptada de (Li, Huang e Kaner, 2009).

Outra propriedade interessante da PANI é a sua capacidade de reduzir íons de metais com propriedades plasmônicas com maior potencial de redução como Ag^+ e Au^{3+} (Tabela 1) formando NPs metálicas (Xu *et al.*, 2014).

Tabela 1- Potenciais de redução dos íons Au^{3+} , Ag^+ e PANI.

	$E^0(V)$
$\text{Au}_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}_{(s)}$	+1,52
$\text{Ag}_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$	+0,80
PANI	+0,70 ~ + 0,75

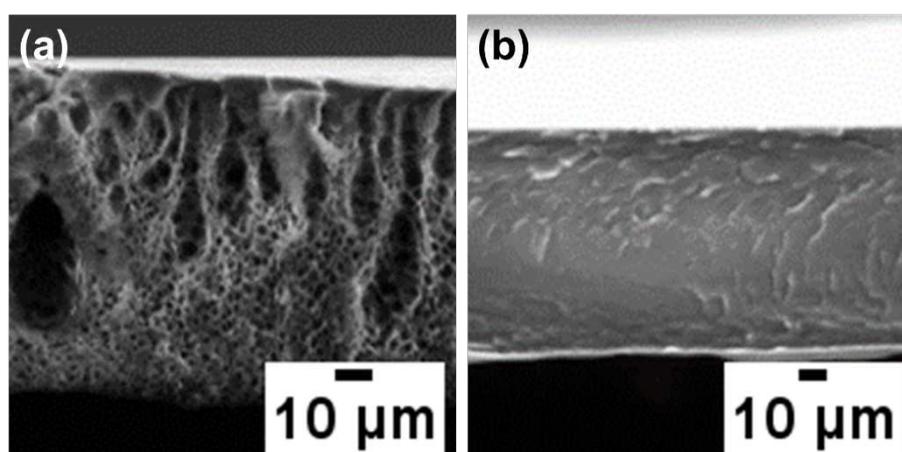
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Essas nanoestruturas metálicas permanecem ligadas à cadeia polimérica de modo que a PANI atua também como um estabilizador de NPs (Mondal, Rana e Malik, 2015). Além disso, a variação do ácido utilizado como dopante e a morfologia da PANI são fatores que influenciam diretamente no tamanho e morfologia, permitindo um controle da forma e distribuição dessas NPs metálicas ao longo das estruturas poliméricas (Wang *et al.*, 2007)(Xu *et al.*, 2014). Devido

a essa propriedade, na literatura encontram-se diversos trabalhos que utilizam a PANI como agente redutor de NPs plasmônicas (Yan *et al.*, 2012)(Gao, Lv e Xing, 2012)(Xu *et al.*, 2014).

No estudo conduzido por (Wang *et al.* 2007), dois tipos de filmes de PANI foram fabricados: um poroso (Figura 11a) e outro denso (Figura 11b). Esses filmes foram submetidos a tratamentos com diferentes ácidos, incluindo os ácidos clorídrico, cítrico e mandélico, em uma concentração de $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, esses filmes foram imersos em uma solução de sal de prata ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) por períodos de tempo variados, dependendo da velocidade de reação, variando desde alguns minutos até 24 h.

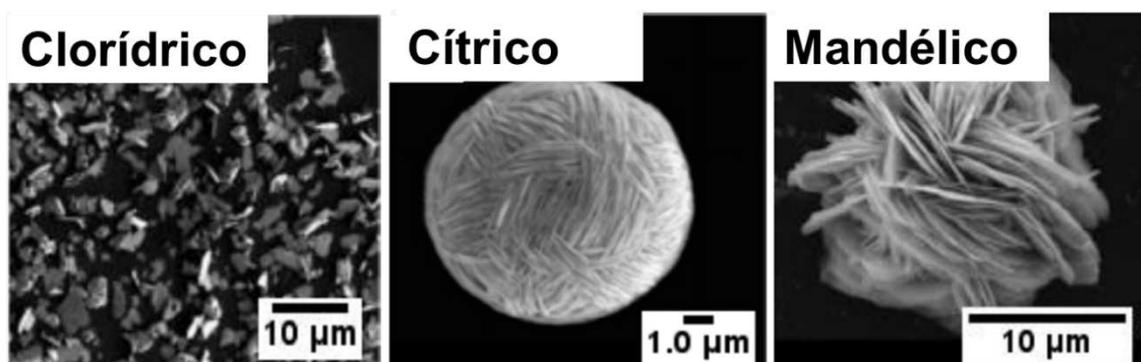
Figura 11 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de filme a) poroso e b) denso de PANI.



Fonte: Adaptada de (Wang *et al.*, 2007).

Conforme observado na Figura 12, os filmes porosos dopados com diferentes ácidos exibiram variações notáveis nas morfologias e tamanhos das AgNPs sintetizadas sobre eles. De acordo com esse estudo, essa diferença de tamanho é determinada pela diferença nos potenciais de redução entre os íons metálicos e a PANI, bem como pelas propriedades da superfície do polímero. Por sua vez, as distinções morfológicas associadas aos vários dopantes podem ser influenciadas pela energia superficial da membrana, a qual é controlada pela natureza dos dopantes e pelos estados redox da PANI. Além disso, as disparidades morfológicas também podem estar relacionadas às alterações na composição e estrutura resultantes da inserção dos dopantes na membrana. Esses fatores podem afetar o espaçamento entre as cadeias poliméricas, favorecendo o crescimento seletivo das partículas metálicas em direções específicas (Xu *et al.*, 2014).

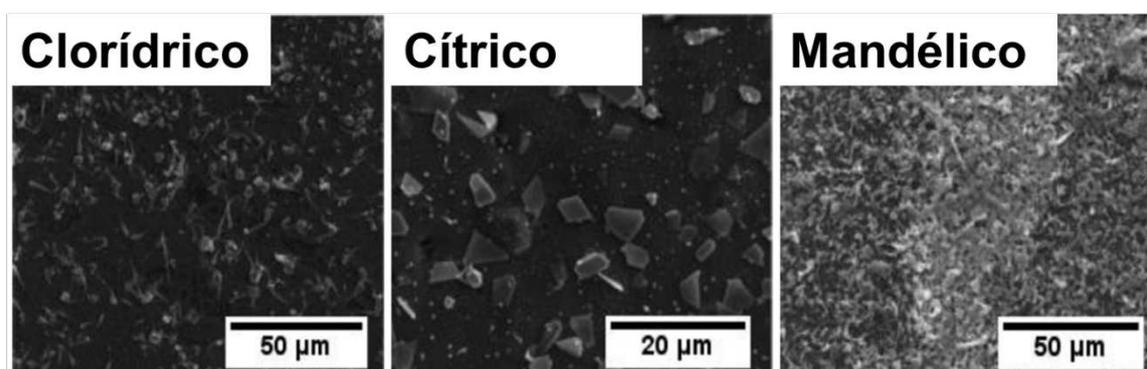
Figura 12 – Imagens Microscopia Eletrônica de Varredura das estruturas de Ag formadas sobre no filme poroso de PANI.



Fonte: Adaptada de Wang *et al.* (2007).

Nos filmes densos, é observada uma menor variação nas morfologias das estruturas metálicas reduzidas (Figura 13). Isso indica que a morfologia da PANI também exerce influência no crescimento e na forma das nanopartículas Ag.

Figura 13 – Imagens Microscopia Eletrônica de Varredura das estruturas de Ag formadas sobre no filme denso de PANI.



Fonte: Adaptada de Wang *et al.* (2007).

Na literatura, várias pesquisas têm demonstrado a viabilidade de utilizar sistemas que combinam a PANI com AgNPs e AuNPs como substratos SERS para a detecção de diferentes moléculas. Xu *et al.* (2010) utilizaram uma membrana de PANI dopada com ácido cítrico para a síntese de AgNPs com morfologia de folhas aglomeradas para a detecção do ácido mercaptobenzóico. Um fator de intensificação na ordem de 10^7 foi obtido. Yan *et al.* (2012) preparam um filme de PANI dopada com o ácido canforsulfônico para a síntese de AgNPs na

presença dos ácidos succínico e lático. Nanofolhas de Ag com diferentes padrões de crescimento foram formadas e utilizadas como substrato SERS utilizando o ácido 4-mercaptopbenzóico como analito. No estudo realizado por Silva *et al.* (2022), foram preparados filmes de nanofibras PANI dopados com diferentes ácidos com o objetivo de sintetizar AgNPs com morfologias variadas. Esses substratos apresentaram diferentes intensificações do sinal Raman do corante azul do Nilo. Nanofolhas e nanodentritos de Au foram preparadas por West e Semancik (2016) para a detecção do corante rodamina 6G em diferentes concentrações.

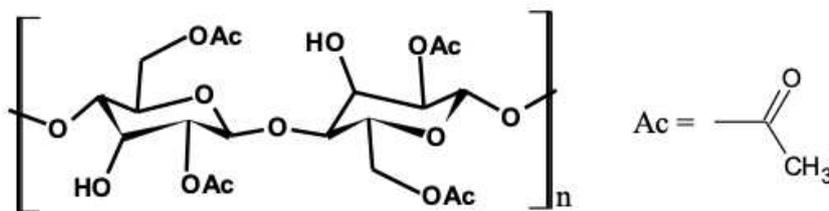
No entanto, devido às propriedades mecânicas e físicas limitadas da PANI, além de sua baixa solubilidade em solventes comuns (Panah *et al.*, 2012), a preparação desses substratos geralmente envolve soluções, adsorção em lâminas ou a utilização de métodos complexos para a formação de filmes. Para superar esse problema e alcançar uma sinergia de propriedades, tem-se explorado a associação da PANI com outros materiais. Essa abordagem visa combinar as características desejáveis de diferentes materiais, aproveitando as propriedades únicas de cada um deles. A combinação da PANI com outros materiais pode resultar em filmes ou compósitos que possuem propriedades mecânicas, físicas e químicas aprimoradas, ampliando suas aplicações potenciais em diversos campos. A estratégia de associação da PANI com polímeros que possuem boas propriedades mecânicas e que sejam solúveis em solventes comuns permite a formação de filmes plásticos condutores. O acetato de celulose é um polímero com capacidade de formar filmes plásticos e tem sido utilizado para preparar blendas com a PANI (Al-ahmed, Mohammad e Rahman, 2004).

1.3 ACETATO DE CELULOSE

Derivados de celulose, em particular o acetato de celulose (CA), são frequentemente usados para o preparo de blendas com diversos outros polímeros para diferentes aplicações (Sivakumar *et al.*, 2000; Vatanpour *et al.*, 2022). As vantagens para a utilização do CA com essa finalidade está no fato de possuir boas propriedades mecânicas, caráter neutro, capacidade de formar filmes transparentes flexíveis e possuir baixo custo (Fischer *et al.*, 2008). O CA é um polímero isolante derivado do processo de acetilação da celulose. Nesse processo, os grupos hidroxilas presentes no anel glicosídico da celulose são substituídos por grupos acetila. Dessa forma, CA com diferentes graus de substituição (GS) podem ser obtidos. Os valores médios do GS variam de 0 (celulose) até 3 (triacetato de celulose). O GS influencia algumas características do CA como a cristalinidade e a solubilidade. O diacetato de celulose (GS = 2 – 2,5) (Figura

14) é a forma mais comum do CA e pode ser preparado através do processo de desacetilação do triacetato de celulose sendo solúvel em solventes como acetona e THF (Fischer *et al.*, 2008).

Figura 14 – Estrutura do diacetato de celulose (Ac = grupo acetil).



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Diversas aplicações da blenda PANI/CA são reportadas na literatura. Dentre essas, destaca-se sua utilização como sensores, adsorventes de íons em soluções aquosas, utilização em aparelhos eletrônicos, suporte para imobilização da urease para aplicação bioquímica, entre outros (Valente *et al.*, 2005)(Marques *et al.*, 2002)(Qaiser, Hyland e Patterson, 2011)(Li, Liu e Yang, 2014). No entanto, não é de nosso conhecimento, trabalhos utilizando essa membrana como agente redutor de NPs metálicas para substrato SERS.

1.4 RECICLABILIDADE DOS SUBSTRATOS SERS

Inicialmente, após a descoberta do efeito SERS, as pesquisas focaram no entendimento do fenômeno e na otimização da sensibilidade dos espectrômetros (Prakash, 2019). Com o avanço dessas pesquisas, o foco passou a ser no desenvolvimento de substratos SERS robustos, de baixo custo e reprodutíveis (Prakash, 2019). Em seguida, a atenção se voltou para o preparo de substratos que tenham todas essas características e sejam reutilizáveis.

A combinação entre NPs plasmônicas e nanomateriais funcionais, como semicondutores fotocatalisadores de óxidos metálicos, outros semicondutores e grafeno tem sido proposta para melhorar propriedades ópticas e aprimorar o desempenho do SERS. Substratos SERS auto limpantes compostos de NPs plasmônicas e semicondutores fotocatalisadores têm sido considerados bons sistemas bifuncionais devido à combinação de propriedade *LSPR* e atividade fotocatalítica desses constituintes, respectivamente (Li *et al.*, 2010; Ma *et al.*, 2015; Sinha, Depero e Alessandri, 2011).

Recentemente, a reciclabilidade de substrato SERS a base de PANI e NPs plasmônicas foi reportada. Qian e colaboradores (2012), depositaram AuNPs em nanofibras de PANI e as

utilizaram como substrato SERS para detecção do corante rodamina 6G. Após a detecção, as nanofibras foram lavadas com solvente e aquecidas para remoção do corante. Após essa lavagem e reutilização como substrato SERS, bandas do corante foram intensificadas novamente. Em um outro estudo, Mondal, Rana e Malik, (2015), sintetizaram AgNPs em suspensão de nanofibras de PANI. Esse nanocompósito, PANI@Ag, foi depositado sobre um substrato e seco sob atmosfera de N₂ para uso como substrato SERS. As moléculas 4-mercaptobenzóico e rodamina 6G foram utilizadas como moléculas prova. Os substratos foram utilizados e posteriormente lavados com solvente para a remoção do corante.

Embora poucos estudos tenham explorado a reutilização de substratos SERS à base de PANI, a investigação e desenvolvimento desses substratos apresentam um grande interesse. Isso ocorre devido à capacidade da PANI de permitir um controle morfológico e uma distribuição eficiente de NPs, resultando em intensificações significativas do sinal Raman de moléculas próximas a essa estrutura. Além disso, a formação de uma blenda entre a PANI e o CA oferece uma alternativa simples para a preparação de filmes plásticos auto-suportados, eliminando a necessidade de substratos adicionais, e possibilitando a síntese de NPs plasmônicas e a aplicação como substrato SERS reutilizável.

1.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Nas seguintes seções são apresentadas as técnicas utilizadas nesse trabalho para caracterização dos materiais preparados.

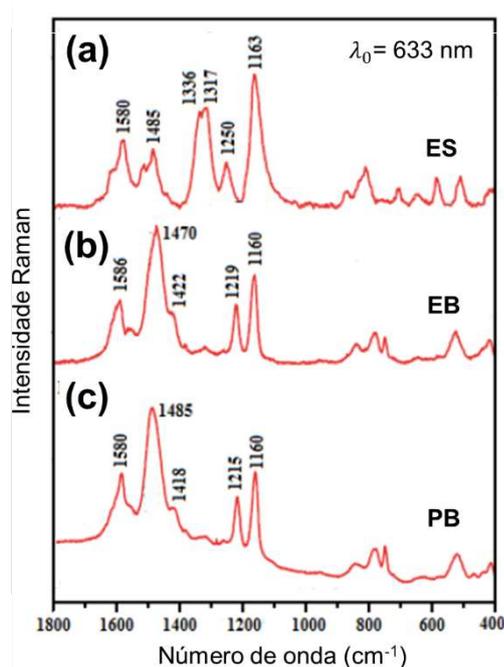
1.5.1 Espectroscopia Raman

Os polímeros possuem um espectro vibracional característico, o qual é determinado pela sua estrutura polimérica. Portanto, a espectroscopia Raman pode ser utilizada para a determinação dessas estruturas e possíveis alterações que possam ocorrer (Edwards, Johnson e Lewis, 1993). Os polímeros condutores, em especial, possuem múltiplos cromóforos em sua estrutura. Nesse sentido, a espectroscopia Raman ressonante torna-se uma técnica de caracterização importante para esses compostos (Izumi, 2006).

A PANI apresenta diferentes estados de oxidação. Em cada estado, alterações nos grupos cromóforos são observados (Boyer *et al.*, 1998; Colombari *et al.*, 1994; Furukawa *et al.*, 1988; Quillard *et al.*, 1994). Dessa forma, os espectros Raman para cada estrutura apresentam diferenças na presença e deslocamento de bandas. Izumi (2006), sintetizou a ES-PANI dopada

com HCl através da mistura dos precursores anilina e APS. O espectro Raman, utilizando o laser $\lambda_0 = 632,8$ nm, dessa forma dopada da PANI (Figura 15a) apresenta as bandas em 1580 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1485 ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1336/1317 ($\nu\text{C}-\text{N}^+$), 1250 ($\nu\text{C}-\text{N}$ do anel benzênico) e 1163 ($\beta\text{C}-\text{H}$ do anel semiquinônico) cm^{-1} . Já a forma EB-PANI foi preparada através da desprotonação da forma ES-PANI com a base NH_4OH . No espectro dessa forma (Figura 15b), é observado o desaparecimento das bandas características dos seguimentos semiquinônicos e intensificação das bandas relacionadas ao grupo quinônico. As bandas observadas são: 1586 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1470 ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1422 ($\nu\text{C}-\text{C}$ do anel quinônico), 1219 ($\nu\text{C}-\text{N}$ do anel benzênico), 1160 cm^{-1} ($\beta\text{C}-\text{H}$ do anel quinônico). No espectro da PB (Figura 15c) é observado o deslocamento das bandas da EB em 1586, 1470, 1422 e 1219 cm^{-1} para 1580, 1485, 1418 e 1215 cm^{-1} , respectivamente.

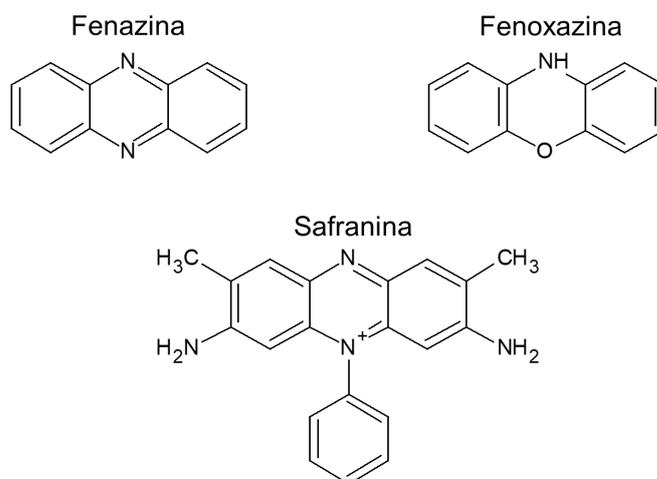
Figura 15 - Espectros Raman ($\lambda_0 = 633$ nm) das formas EB, PB e ES da PANI



Fonte: Adaptada de Izumi (2006).

Ligações cruzadas podem ser formadas durante a síntese da PANI ou através da reação química desse polímero com outros compostos (Izumi, Constantino, e Temperini 2005; Nascimento et al. 2004). A espectroscopia Raman permite identificar essas estruturas derivadas de compostos, como fenazina (Phz), fenoxazina (Pho) e Safranina (Saf) entre as cadeias da PANI. A Figura 16 apresenta as estruturas desses compostos.

Figura 16 - Estrutura química dos compostos fenazina, fenoxazina e safranina.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A Tabela 2 apresenta um resumo das principais bandas Raman das formas ES, EB e PB utilizando diferentes linhas de excitação.

Tabela 2 - Atribuição das bandas vibracionais (cm^{-1}) observadas nos espectros Raman ($\lambda_0 = 633, 676,4$ e 1064 nm) da ES, EB e PB.

Comprimento de onda (cm^{-1})				Atribuição
ES	EB	PB		
1064 nm	633 nm	633 nm	676,4 nm	
	1640 ²	1634 ²		Phz, Saf, Pho
1621 ¹	1624 ²	1628 ²		$\nu\text{C-C}$ (B)
	1594 ²	1592 ²		$\nu\text{C=C}$ (SQ)
1592 ¹			1579 ³	$\nu\text{C-C}$ (Q)
	1513 ²			$\beta\text{N-H}$
1504 ¹				$\nu\text{C-N} + \text{Q19a}$
		1469 ²	1480 ³	$\nu\text{C=N}$
	1404 ²	1414 ²		$\nu\text{C-C}$ (Q)
				Phz, Saf, Pho
	1337 ²			$\nu\text{C-N}^+$
	1260 ²	1218 ²	1215 ³	$\nu\text{C-N}$ (B)
1177 ¹	1169 ²			$\beta\text{C-H}$ (SQ)
		1165 ²	1157 ³	$\beta\text{C-H}$ (Q)
	576 ²			Phz, Saf, Pho

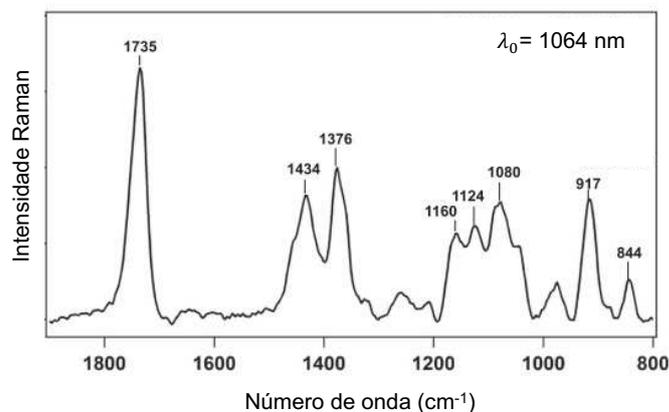
B → Segmentos benzênico; Q → Segmentos quinônicos; SQ → Segmentos semiquinônicos.

- 1) (Niaura, Mažeikiene e Malinauskas, 2004);
- 2) (Ćirić-Marjanović, Trchová e Stejskal, 2008);
- 3) (Boyer *et al.*, 1998).

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A espectroscopia Raman também é utilizada para caracterizar o CA. (Fujisawa *et al.*, 2016) realizaram medida Raman do CA utilizando a linha de excitação de 1064 nm. A Figura 17 exibe o espectro obtido, onde foram identificadas as bandas em 1735 e 1434 cm^{-1} , que correspondem às vibrações no grupo acetil. As demais bandas estão relacionadas às vibrações na estrutura da celulose.

Figura 17 - Espectro Raman do CA ($\lambda_0 = 1064$ nm).



Fonte: Adaptado de (Fujisawa et al. 2016).

A Tabela 3 apresenta um resumo das bandas encontradas e suas respectivas atribuições.

Tabela 3 - Atribuição das bandas vibracionais (cm^{-1}) observadas no espectro Raman ($\lambda_0 = 1064$ nm) do CA (Fujisawa et al., 2016).

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
1735	$\nu\text{C}=\text{O}$ (grupo acetil)
1434	βCH_3 (grupo acetil)
1376	Deformação na estrutura da celulose
1160	Respiração do anel
1124	Respiração do anel piranose
1080	Respiração COC
917	νCOC
844	$\nu\text{CCH} + \beta\text{COC}$

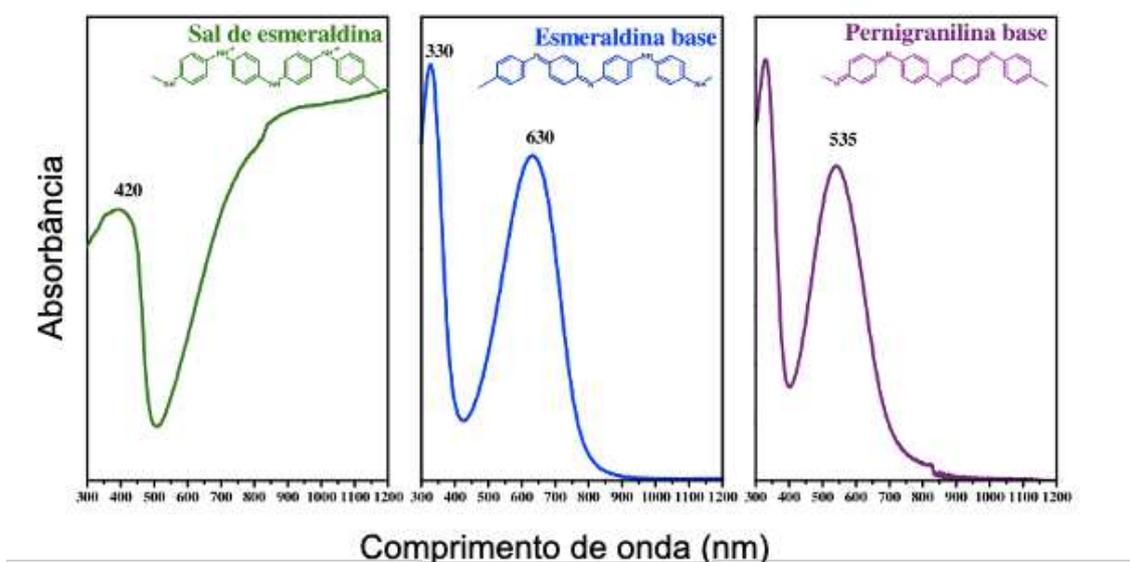
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

1.5.2 Espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR e reflectância

O espectro eletrônico da PANI exhibe várias mudanças quando seu estado de oxidação e protonação são modificados. Isso faz com que a técnica de espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR seja uma ferramenta crucial para caracterizar esse polímero.

A Figura 18 apresenta o espectros UV-VIS-NIR para as formas ES, EB e PB da PANI. A forma condutora, ES, exibe uma banda de absorção em 420 nm e uma cauda que começa em cerca de 800 nm e se estende em direção ao infravermelho, atribuída aos segmentos polarônicos (segmentos semiquinônicos) (Huang e MacDiarmid, 1993). A EB, por sua vez, apresenta uma banda em 330 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$ e uma banda em 630 nm relacionada à transferência de carga dos anéis benzênicos para os quinônicos. No caso da pernigranilina, são observadas bandas em 327 nm e 530 nm.

Figura 18 - Espectros UV-Vis da PANI nas formas a) ES, b) EB e c) PB.



Fonte: Adaptada de Izumi (2006).

No entanto, devido à opacidade de alguns materiais, a espectroscopia de reflectância difusa é uma técnica mais adequada para o estudo desse material. O funcionamento básico dessa técnica envolve a iluminação da amostra com luz de diferentes comprimentos de onda e a medição da intensidade da luz refletida em cada comprimento de onda, fornecendo informações sobre as propriedades ópticas do material.

1.5.3 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica utilizada para investigar a estrutura cristalina de materiais. Essa técnica baseia-se no fenômeno de difração, que ocorre quando um feixe de raios X incide em uma amostra e sofre difração, em diferentes direções, ao interagir com elétrons de átomos ou íons presentes na estrutura. Esse desvio é resultado da interferência construtiva e

destrutiva das ondas de raios X que interagem com os planos atômicos do cristal. Dessa forma, a difração de raios X permite a determinação da disposição espacial dos átomos na amostra, revelando informações sobre sua estrutura interna (Waseda, Matsubara e Shinoda, 2011).

Os materiais poliméricos possuem uma estrutura molecular menos organizada e regular (Murthy, 2016). Dessa forma, comumente, são classificados como amorfos ou semicristalinos. Já as NPs metálicas, possuem uma estrutura cristalina bem definida, com átomos dispostos em uma rede periódica (Rao *et al.*, 2000). Essa regularidade estrutural dos metais permite que a difração de raios X seja uma técnica muito eficaz para identificar e determinar suas estruturas cristalinas. Além disso, essa técnica permite identificar e determinar informações sobre a presença de estruturas cristalinas secundárias e impurezas.

1.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica versátil de imagem que permite a observação detalhada da superfície de uma ampla variedade de materiais. Diferentemente da microscopia óptica convencional, que utiliza luz visível, a MEV utiliza um feixe de elétrons para gerar imagens de alta resolução em escala micro e nanométrica. Esse feixe é focalizado e varrido sobre a amostra, enquanto detectores registram os sinais de interação entre os elétrons e a amostra. Esses sinais podem incluir elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos e até mesmo correntes de íons. A interação dos elétrons com a amostra fornece informações sobre a topografia, morfologia, e propriedades elétricas do material (Zhou *et al.*, 2006).

A PANI pode ser sintetizada com diferentes morfologias. Além disso, a dopagem da PANI influencia diretamente na distribuição, crescimento e morfologia das NPs metálicas sintetizadas por esse polímero. Dessa forma, a MEV é uma interessante técnica para caracterização desses materiais.

2 OBJETIVOS

Nas seguintes seções são apresentados os objetivos gerais e específicos do trabalho.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver e caracterizar substratos SERS reutilizáveis baseados em filmes plásticos e auto-suportados de blendas de PANI.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar PANI (nanofibras ES e EB bulk);
- b) Sintetizar as blendas poliméricas contendo nanofibras ES/CA e EB bulk/CA;
- c) Preparar filmes nanofibras ES/CA dopados com ácido mandélico e tânico;
- d) Sintetizar e caracterizar AgNPs e AuNPs utilizando as blendas poliméricas;
- e) Avaliar a atividade SERS dos nanocompósito nanofibras ES/CA@NPs e EB bulk/CA@NPs;
- f) Avaliar a viabilidade de reutilização desses filmes como substrato SERS;
- g) Caracterizar os sistemas preparados através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X e espectroscopias UV-VIS-NIR e Raman.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Nas seguintes seções são apresentados os reagentes utilizados, metodologias de síntese e instrumentação.

3.1 REAGENTES

Acetona (C_3H_6O) (Sigma-Aldrich 99,0%), ácido clorídrico (HCl) (Sigma-Aldrich 37,0%), ácido mandélico ($C_8H_8O_3$) (Sigma-Aldrich 99,0%), ácido tetracloroáurico ($HAuCl_4$) (Sigma-Aldrich 99,9%), ácido tânico ($C_{76}H_{52}O_{46}$) (Sigma-Aldrich 99,0%), álcool etílico (C_2H_6O) (Sigma-Aldrich), anilina (C_6H_7N) (Sigma-Aldrich 99,0%), azul do Nilo (AN) ($C_{20}H_{20}ClN_3O$) (Sigma-Aldrich 85%), hidrazina (N_2H_4) (Sigma-Aldrich 80,0%), hidróxido de amônio (NH_4OH) (Cinética 29%), nitrato de prata ($AgNO_3$) (Sigma-Aldrich 99%), persulfato de amônio (APS) ($(NH_4)_2S_2O_8$) (Sigma-Aldrich 98%). Acetato de celulose (CA) (~30,000 g/mol, 39.8 % conteúdo de acetil) (Sigma-Aldrich). A anilina foi purificada por meio de destilação sob pressão reduzida. Os outros reagentes foram usados conforme recebidos.

3.2 SÍNTESE DAS NANOFIBRAS DE PANI

A síntese das nanofibras PANI foi realizada seguindo o procedimento descrito por Huang e Kaner (2004). Foram preparadas soluções de anilina (3,2 mmol) em 10 mL de HCl (1 mol L^{-1}) e de APS (0,8 mmol) em 10 mL do mesmo ácido. A solução da anilina foi vertida rapidamente sobre a solução do APS sob agitação. A polimerização foi observada quando a cor verde, característica da forma protonada da PANI, tornou-se perceptível.

Posteriormente, com a finalidade de se obter nanofibras mais estáveis e puras, essas foram lavadas com água deionizada e separadas por centrifugação com uma velocidade 3000 rpm por 0,5 h de acordo com o procedimento descrito por Li e Kaner (2005).

3.3 SÍNTESE DA EB BULK

Para a síntese da EB bulk foi adotado o procedimento descrito por MacDiarmid e colaboradores (1987). Inicialmente a PANI bulk foi preparada na forma ES. Para isso, foram adicionados 2,87 g de $(NH_4)_2S_2O_8$ (12,6 mmol) em 100 mL de uma solução de HCl (1,0 mol L^{-1}) e 5 mL de anilina (54,7 mmol) em 75 mL de HCl (1 mol L^{-1}). Posteriormente, gotejou-se a

solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ à solução de anilina em banho de gelo sob agitação por 1,5 h. Formou-se então um precipitado verde escuro, o qual foi filtrado em funil de Buchner e lavado com porções de HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) até que o filtrado se tornou incolor. Esse sólido foi seco a vácuo em temperatura ambiente. A EB bulk foi preparada através da desprotonação da ES. Foram adicionados 125 mL de NH_4OH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ao ES bulk obtido e essa solução permaneceu sob agitação por 10 minutos. O pH foi ajustado para aproximadamente 8 gotejando-se uma solução de NH_4OH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). A suspensão permaneceu sob agitação por 15 h e o sólido de coloração azul intenso foi filtrado em um funil de Büchner e lavado com porções de NH_4OH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). O processo de tratamento do sólido com 125 mL da solução de NH_4OH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi repetido sob agitação por mais 1 h. O sólido foi então filtrado a vácuo, lavado com NH_4OH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e seco em dessecador.

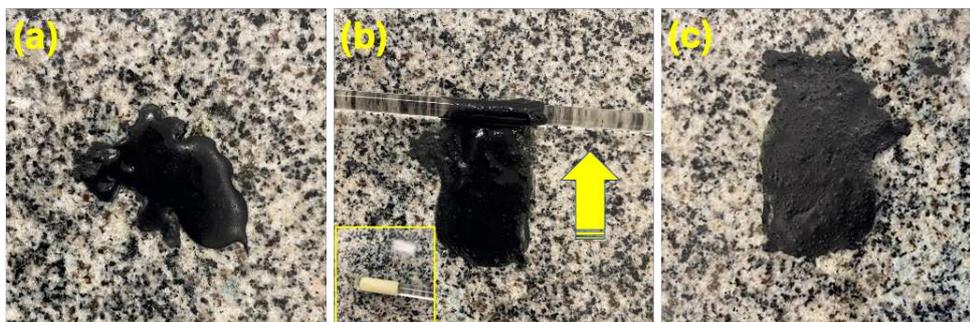
3.4 SÍNTESE DOS FILMES DAS BLENDA PANI/CA

Para a preparação das blendas poliméricas PANI/CA, a PANI nas morfologias bulk e nanofibras foram utilizadas.

3.4.1 Preparação dos filmes $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}$ e $\text{EB}_{(\text{bulk})}/\text{CA}$

Para o preparado do nanocompósito $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}$, 0,13 g de CA (diacetato de celulose) foram dissolvidos em 2,0 mL de acetona. A essa solução foram adicionadas 0,11 g das nanofibras ES dopadas com HCl. Essa solução permaneceu sob agitação por 0,5 h. Posteriormente, a solução foi despejada sobre uma superfície lisa (Figura 20a) e espalhada com um bastão de vidro, como indicado na Figura 20b. Esse bastão possuía em suas extremidades 15 cm de fita crepe enrolada de modo a estabelecer a espessura do filme (Figura 19b-destaque). Após processo de secagem do solvente em temperatura ambiente, forma-se um filme plástico verde escuro que se desprende da superfície na qual foi despejado (Figura 19c). Para o preparo do filme $\text{EB}_{(\text{bulk})}/\text{CA}$, foi adotado o mesmo procedimento descrito para o preparo do filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}$, utilizando a EB bulk em pó.

Figura 19 – Imagens da solução de PANI/CA a) despejada sobre uma superfície lisa, b) espalhada com bastão de vidro e c) do filme após secagem.

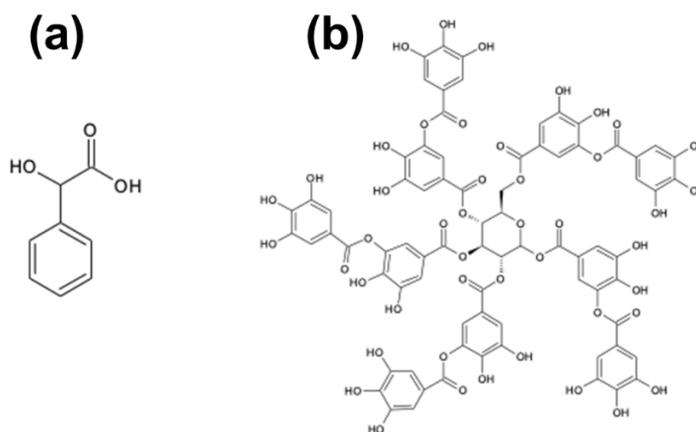


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

3.4.2 Síntese dos filmes ES_(mandélico)/CA e ES_(tânico)/CA

Para o preparo do filme das nanofibras PANI dopadas com ácido mandélico (Figura 20a) e CA (ES_(mandélico)/CA) o filme ES_(clorídrico)/CA foi imerso em solução de NH₄OH (0,1 mol L⁻¹) por 24 h para desprotonação, retirado, lavado com água deionizada e imerso em solução do ácido mandélico (1 mol L⁻¹) por 24 h. O filme foi então retirado e lavado com água deionizada. O mesmo procedimento foi adotado para o preparo do filme das nanofibras PANI dopadas com ácido tânico (Figura 20b) e CA (ES_(tânico)/CA).

Figura 20 - Estruturas dos ácidos a) mandélico e b) tânico.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

3.5 SÍNTESE DAS AgNPS E AuNPS

As AgNPs e AuNPs foram preparadas através da imersão dos filmes ES_(clorídrico)/CA, ES_(mandélico)/CA, ES_(tânico)/CA e EB_(bulk)/CA nas soluções dos sais AgNO₃ ($1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹) e HAuCl₄ ($1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹), respectivamente. Dessa forma, foram preparados os seguintes nanocompósitos:

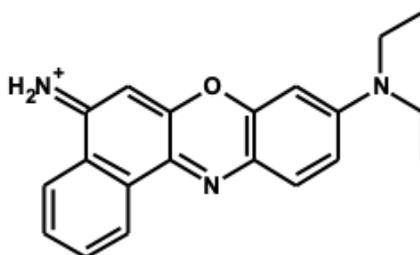
- a) ES_(clorídrico)/CA@Ag-AgCl;
- b) ES_(clorídrico)/CA@Ag;
- c) ES_(clorídrico)/CA@Au;
- d) ES_(mandélico)/CA@Ag;
- e) ES_(mandélico)/CA@Au;
- f) ES_(tânico)/CA@Ag;
- g) ES_(tânico)/CA@Au;
- h) EB_{Bulk}/CA@Ag;
- i) EB_{Bulk}/CA@Au;
- j) ES_(tânico)/CA@Ag-Au.

O filme ES_(clorídrico)/CA@Ag-AgCl foi tratado com uma solução de hidrazina 8% para a redução do AgCl e formação do filme ES_(clorídrico)/CA@Ag. Nesse processo, o filme permaneceu por 24 h na solução de hidrazina em temperatura ambiente. Posteriormente, foi lavado com água deionizada.

3.6 ATIVIDADE SERS DOS FILMES PANI/CA@MNP

Para a análise da atividade SERS dos nanocompósitos preparados, esses filmes foram imersos em solução do corante azul do Nilo (AN) (Figura 21) na concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ por 24 h. Essa concentração mais elevada foi adotada com o propósito de garantir que todos os substratos apresentassem intensificação do sinal Raman. Posteriormente, os filmes foram lavados com água deionizada para a remoção do excesso do AN e secos a vácuo. Em seguida, foram realizadas as medidas SERS.

Figura 21 - Estrutura do corante azul do Nilo (AN).



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

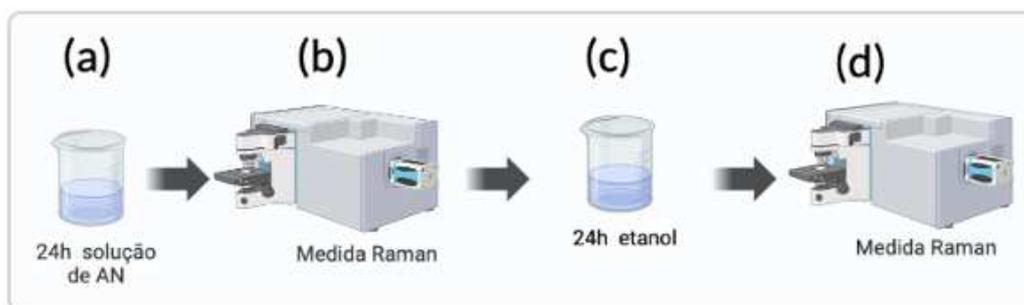
3.7 REUTILIZAÇÃO DOS FILMES COMO SUBSTRATO SERS

Duas metodologias foram utilizadas para testar a reutilização dos substratos. Uma consistiu na lavagem dos filmes com etanol e a outra na limpeza utilizando radiação UV.

3.7.1 Lavagem com etanol

Para a avaliação da reutilização do substrato SERS, os nanocompósitos utilizados foram imersos por 24 h em solução de AN ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) (Figura 22a). O tempo de 24 h foi escolhido de modo a garantir a adsorção do corante sobre as NPs. Posteriormente, foram retirados, lavados com água deionizada para remoção do excesso de corante e secos a vácuo. Em seguida, foi realizado o mapeamento SERS do AN sobre os substratos (Figura 22b). Após essas medidas, os filmes foram imersos em etanol por 24 h para lavagem e remoção do corante (Figura 22c). Para os sistemas contendo AgNPs foram realizadas duas lavagens de 24 h cada. Já para os filmes contendo AuNPs, o sistema de lavagem consistiu em três imersões de 24 h no etanol (Para alguns filmes o processo foi de 5 lavagens de 24 h cada). Posteriormente, foram retirados, lavados com água deionizada e secos a vácuo. Por fim, o mapeamento SERS foi realizado novamente para a verificação da remoção do corante do substrato (Figura 22d). Esse processo foi repetido por mais duas vezes de modo que foram realizados três ciclos de imersão no corante e lavagem com solvente.

Figura 22 – Esquema de reutilização dos substratos SERS. a) Imersão do filme por 24 h em solução do corante, b) medida Raman, c) imersão por 24 h em etanol e d) realização de nova medida Raman.

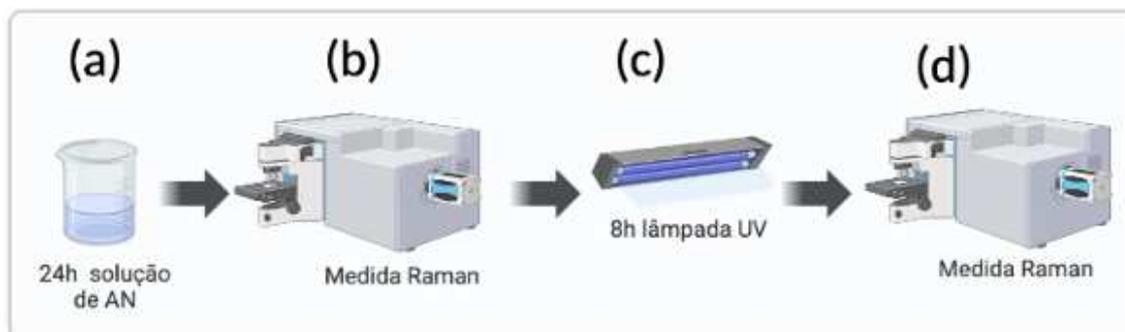


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

3.7.2 Degradação do corante com luz UV

A outra metodologia utilizada para limpeza dos substratos SERS consistiu na degradação do corante utilizando radiação UV. A Figura 24 apresenta as etapas do processo de limpeza. Inicialmente, o filme ES_(tânico)/CA@Au foi imerso na solução do AN ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) por 24 h para adsorção das moléculas do corante sobre as AuNPs (Figura 23a). Posteriormente, um mapeamento SERS foi realizado (Figura 23b). Em seguida, o filme permaneceu por 8 h sob a radiação UV para a degradação da molécula do corante (Figura 23c). A lâmpada (60 W) utilizada emite na região de 240 – 254 nm. Por fim, medida Raman foi novamente realizada para a confirmação da remoção do corante (Figura 23d). Esse processo foi realizado três vezes.

Figura 23 – Esquema de reutilização dos substratos SERS. a) Imersão do filme por 24 h em solução do corante, b) medida Raman, c) limpeza com lâmpada UV por 8 h e d) realização de nova medida Raman.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

3.8 INSTRUMENTAÇÃO

Neste tópico, são apresentados os equipamentos utilizados para caracterização dos materiais desenvolvidos neste trabalho.

3.8.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico FESEM JEOL JSM-7401F utilizando uma tensão de 5 kV, com corrente no filamento de 10 μ A, (Instituto de Química da USP) e um FEI modelo Quanta 250 utilizando uma tensão de 30 kV (Departamento de Física da UFJF). A amostra do filme de CA foi recoberta com uma camada de 15 nm de ouro e colada sobre fita de carbono para realização das imagens MEV. A suspensão das nanofibras PANI foi gotejada sobre silício, seco a vácuo e coladas sobre fita de carbono. Os filmes desenvolvidos neste trabalho foram colados diretamente na fita de carbono. As medidas do tamanho médio das micro e nanoestruturas foram realizadas utilizando o *software Image J*.

3.8.2 Difração de raios X

Os padrões de difração de raios X foram obtidos utilizando o difratômetro Bruker AXS D8 da Vinci utilizando radiações de Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), filtro de Ni, voltagem de 40kV e corrente de 40 mA. A faixa angular foi de 5° a 90° (2 θ) com passo de 0,02°. As amostras em pó

foram colocadas diretamente sobre o porta amostra e os filmes foram colados sobre massa de modelar (apresentam perfil amorfo) e colocados sobre o porta amostra.

3.8.3 Espectroscopia de absorção e reflectância difusa no UV-VIS-NIR

Para a obtenção dos espectros de absorção e reflectância no UV-VIS-NIR, foi utilizando o espectrômetro Ocean Optics 2000+ XR1 + ES com fontes de luz excitante em 200 a 1800 nm. As nanofibras PANI foram suspensas em ácido clorídrico e a EB bulk foi dissolvida em N-metil pirrolidona (NMP) para as análises de absorção. Para os filmes foram realizadas as medidas de reflectância.

3.8.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro Raman dispersivo da Bruker, modelo Senterra utilizando-se as radiações excitante $\lambda_0 = 633$ e 785 nm e uma objetiva de magnificação 50 vezes ($NA = 0,51$). Para as medidas Raman das nanofibras PANI no laser $\lambda_0 = 633$ nm foi utilizado uma potência de $0,2$ mW com 3 coadições de 100 segundos. Para a análise das nanofibras PANI, EB bulk e filmes das blendas poliméricas no laser $\lambda_0 = 785$ nm foi utilizado uma potência de 1 mW com 3 coadições de 100 segundos.

Para os mapeamentos SERS foram realizadas medidas em 100 pontos com distâncias de 5×5 μm entre eles (área 50×50 μm) utilizando o laser $\lambda_0 = 785$ nm com uma potência de 1 mW com 3 coadições de 5 segundos em cada ponto. Espectros médios foram obtidos através da média dos 100 espectros obtidos

Os espectros FT- Raman foram obtidos em um espectrômetro FT-Raman Bruker, modelo RFS 100, com excitação em $\lambda_0 = 1064$ nm utilizando a potência de 100 mW e 1024 adições para as nanofibras PANI, filme CA e filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}$.

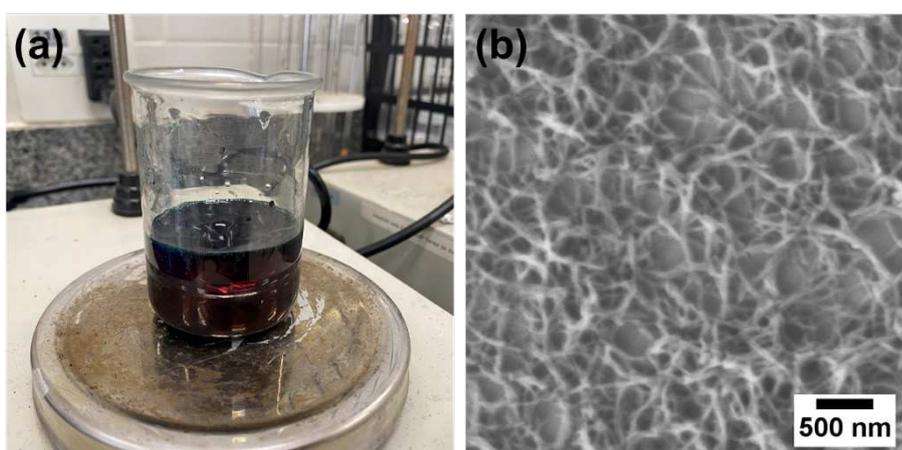
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, foram empregadas diversas técnicas de caracterização, incluindo MEV, DRX e as espectroscopias Raman, UV-VIS-NIR e de reflectância. Essas técnicas foram utilizadas para a análise morfológica, determinação da cristalinidade e caracterização estrutural de todos os sistemas investigados.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE PANI

Inicialmente, foram sintetizadas as nanofibras de PANI dopadas com HCl. Esse processo envolveu a rápida mistura de uma solução ácida contendo HCl com os precursores anilina e APS. Após 5 minutos de agitação, observou-se uma mudança na cor da solução para verde escuro (Figura 24a), indicando a formação da ES-PANI. A agitação foi mantida por mais 25 minutos. A Figura 24b mostra uma imagem MEV da suspensão resultante das nanofibras. Nessa rota sintética, as nanofibras se entrelaçam formando uma espécie de rede. O diâmetro médio dessas nanofibras é de 27 ± 1 nm ($N = 510$). Esse valor é o mesmo encontrado na literatura para nanofibras PANI dopadas com HCl (Li, Huang e Kaner, 2009).

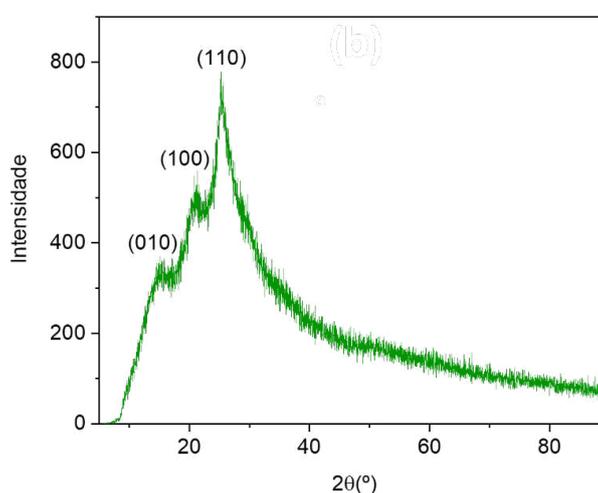
Figura 24 - a) Imagem da suspensão das nanofibras com coloração verde escuro após 5 min de agitação e b) imagem MEV das nanofibras PANI dopadas com HCl sobre slide de silício.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A Figura 25 mostra o padrão de difração dessas nanofibras em pó. Os picos em $2\theta = 15.4^\circ$; 21.0° ; e 25.2° correspondem aos planos cristalinos (010), (100) e (110), respectivamente. Esses planos estão associados a uma célula unitária pseudo-ortorrômbica da PANI (Park *et al.*, 2012; Pouget *et al.*, 1991). Esses picos estão superpostos a um halo difuso, indicando a presença de regiões cristalinas em um meio amorfo. Essa estrutura semicristalina é resultado da presença de grupos imina e amina na cadeia da PANI dopada, que possibilitam a formação de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, bem como o empilhamento (face a face) dos anéis fenil (Lee *et al.*, 2006; Park *et al.*, 2012).

Figura 25 – Padrão de difração das nanofibras PANI dopadas com HCl.

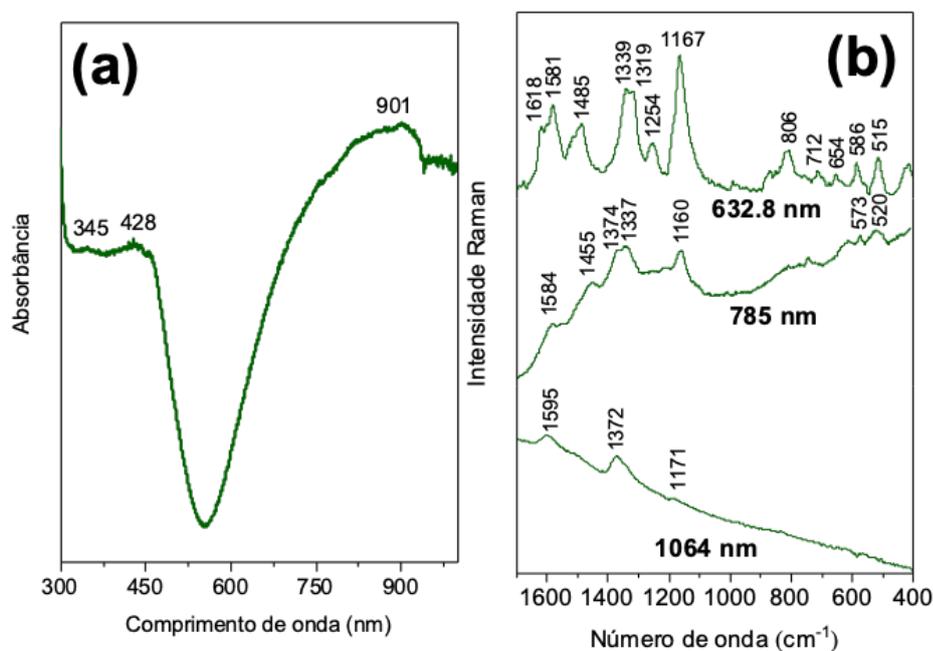


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O espectro UV-VIS-NIR das nanofibras em solução de HCl (Figura 26a) apresenta um perfil característico da forma ES-PANI com uma banda de absorção em 345 nm atribuída a transição $\pi-\pi^*$, uma banda em 428 nm, característica da forma semiquinônica, e uma em 901 nm com uma cauda que se estende para o infravermelho, associada aos seguimentos dopados (Huang e MacDiarmid, 1993). Na Figura 26b é apresentado espectros Raman das nanofibras PANI em diferentes linhas de excitação. Utilizando a radiação 632.8 nm, no intervalo de 1700 até 1000 cm^{-1} , são observadas as bandas 1618 ($\nu\text{C-C}$ do anel benzênico), 1581 ($\nu\text{C=C}$), 1485 ($\nu\text{C=N}$), 1340/1319 ($\nu\text{C=N}^+$), 1254 ($\nu\text{C-N}$ no anel benzênico) e 1167 cm^{-1} ($\beta\text{C-H}$) (Ćirić-Marjanović, Trchová e Stejskal, 2008). A presença dessas bandas Raman confirma o perfil espectral típico da PANI na forma dopada ES. Abaixo de 1000 cm^{-1} é possível observar as bandas em 806 (deformação do anel benzênico), 712 ($\gamma\text{C-C}$ no anel benzênico), 586

(deformação do anel quinônico) e 515 cm^{-1} (deformação no plano do grupo amino) (Arsov, Plieth e Koûmehl, 1998; Boyer *et al.*, 1998; Mažeikiene *et al.*, 2007; Trchová *et al.*, 2014). Utilizando a radiação 785 nm , bandas similares são observadas. Além disso, observa-se a presença da banda 1374 cm^{-1} atribuída ao $\nu\text{C}=\text{N}^+$ com diferentes comprimentos de conjugação (Nascimento e Temperini 2008). O espectro Raman utilizando o laser 1064 nm apresenta as bandas em 1595 , 1372 e 1171 cm^{-1} atribuídas aos segmentos dopados da PANI (Niaura *et al.* 2004; Nascimento e Temperini 2008).

Figura 26 - Espectros a) UV-VIS-NIR e b) Raman (lasers $\lambda_0 = 632,8$; 785 e 1064 nm) das nanofibras PANI.

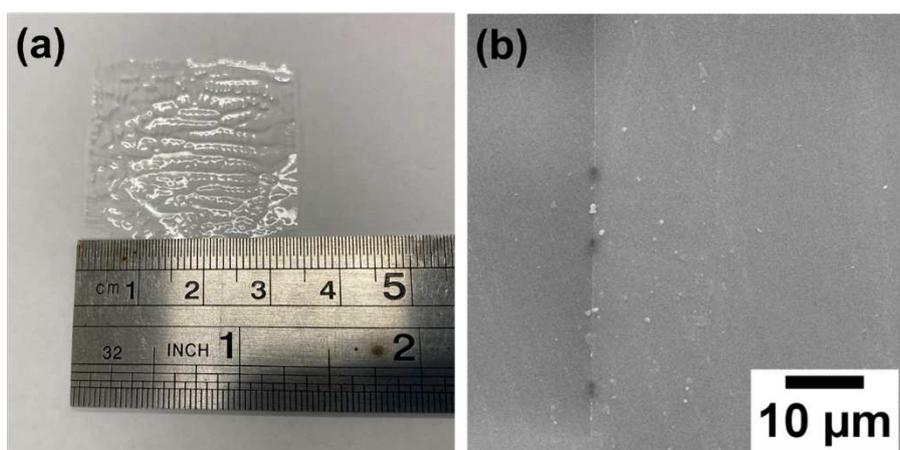


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.2 CARCATERIZAÇÃO DO FILME DE ACETATO DE CELULOSE (CA)

O CA em forma de filme foi utilizado para a caracterização desse polímero. Para isso, o CA em pó foi dissolvido em acetona e posteriormente seco à temperatura ambiente, resultando em um filme ligeiramente opaco (Figura 27a). A Figura 27b mostra uma imagem MEV da superfície do filme formado.

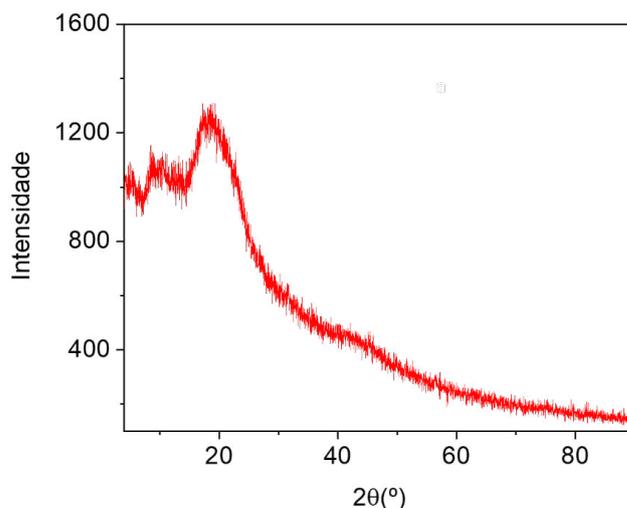
Figura 27 – Imagens a) óptica e b) MEV do filme de CA.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Através do padrão de difração de raios-X (Figura 28), observa-se um perfil de difração amorfo para o filme de CA devido à presença de um halo de Van der Waals em aproximadamente $2\theta = 20^\circ$, o qual corresponde aos diferentes espaçamentos entre cadeias do polímero (Miller, Boyer e Heijboer, 1984). Este halo é normalmente encontrado em todos os polímeros orgânicos. Além disso, observa-se um halo de baixo van der Waals em aproximadamente $2\theta = 10^\circ$ correspondente a regiões com presença de agregados nos quais alguns segmentos de cadeia estão paralelos (Miller, Boyer e Heijboer, 1984).

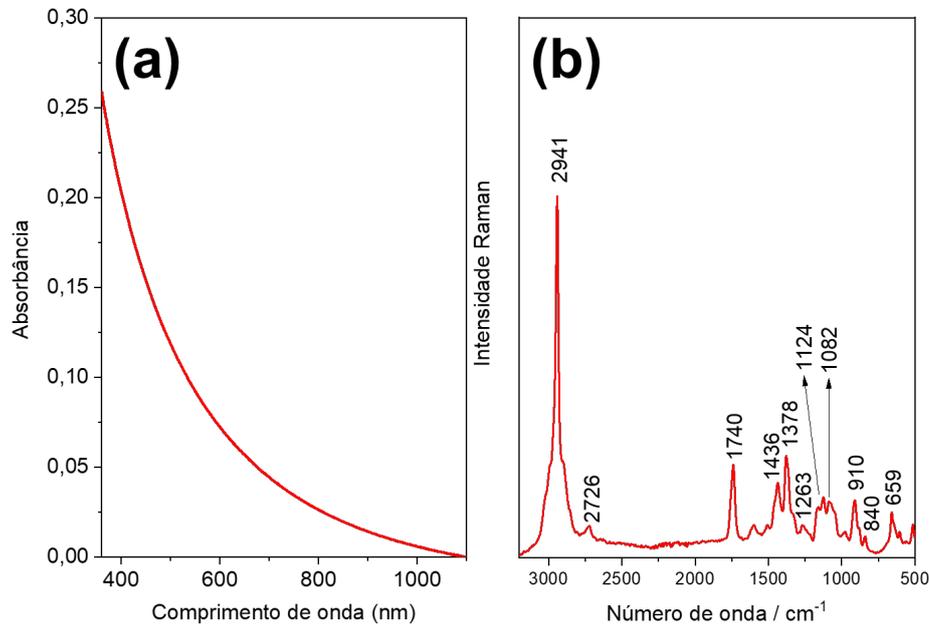
Figura 28 - Padrão de difração do filme de CA.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O espectro UV-VIS-NIR do filme de CA apresenta somente um fundo de espalhamento (Figura 29a). Essa observação pode estar relacionada com a presença de domínios de diferentes índices de refração em escala micrométrica que deixam o filme levemente opaco e espalham a luz. A Figura 29b apresenta o espectro Raman do CA utilizando o laser 1064 nm. Observa-se as bandas características da cadeia da celulose em 2941 (ν C-H simétrico), 1378 (devido a várias vibrações de deformações na estrutura da celulose: β CH₂, β HCC, β HCO e β COH), 1263 (τ CH₂, β HCC, β HCO, β COH), 1124 (respiração do anel piranose), 1082 cm⁻¹ (respiração do anel de grupos C-O-C) e 977 (ρ CH₂) (VanderHart et al. 1996; Schenzel and Fischer 2001; Zhang, Feldner, and Fischer 2011; Fujisawa et al. 2016). As bandas características do grupo acetil são observadas em 1740 (ν C=O) e 1436 (β CH₃) (Fujisawa et al. 2016; Zhang et al. 2011).

Figura 29 - Espectros a) UV-VIS-NIR e b) Raman (utilizando o laser $\lambda_0 = 1064$ nm) do filme de CA.

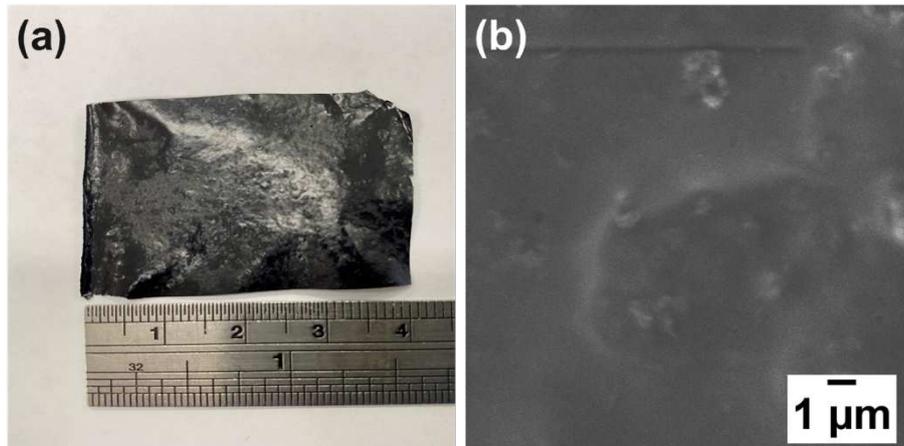


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO FILME ES_(clorídrico)/CA

A solução resultante da mistura entre as nanofibras PANI em pó com o CA dissolvido em acetona, foi espalhada sobre uma superfície lisa e o solvente foi evaporado, formando um filme plástico, flexível e auto-suportado de coloração verde escuro como ilustrado na Figura 30a. A análise por MEV desse filme ES_(clorídrico)/CA (Figura 30b) revelou uma superfície lisa e sem evidências da morfologia das nanofibras de PANI observadas na Figura 25a. Esse resultado sugere que as nanofibras estão dispersas de forma uniforme na matriz de CA.

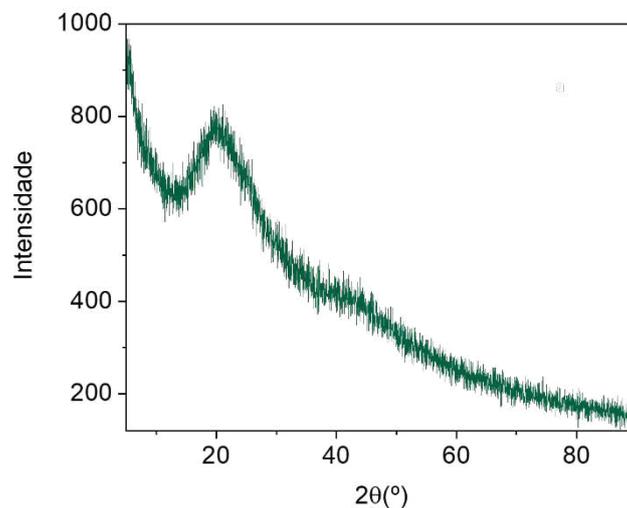
Figura 30 - Imagens a) óptica e b) MEV do filme ES_(clorídrico)/CA.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O padrão de difração do filme (Figura 31) mostra um perfil amorfo semelhante ao observado para o filme de CA, fazendo-se entender que ocorre uma modificação nas porções cristalinas da PANI após a formação da blenda com o CA.

Figura 31 - Padrão de difração de raios X do filme ES_(clorídrico)/CA.



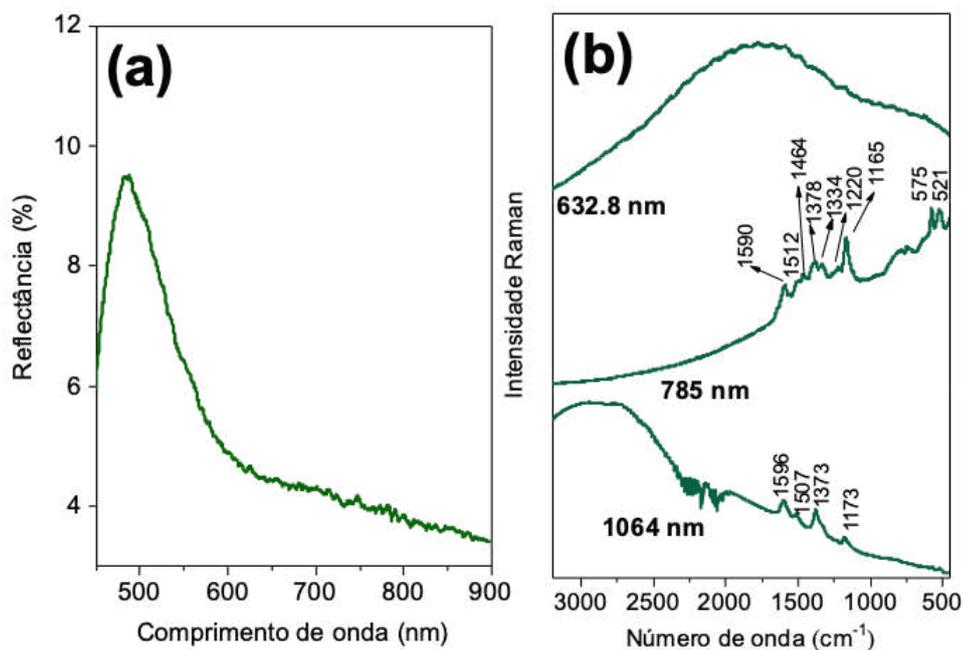
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Devido a opacidade do filme, a espectroscopia de reflectância foi utilizada para caracterizar esse filme. O espectro de reflectância do filme ES_(clorídrico)/CA (Figura 32a) apresenta um mínimo que começa em aproximadamente em 640 nm com uma cauda que se

estende para o infravermelho característico de transições eletrônicas que ocorrem nos seguimentos dopados da PANI.

A Figura 32b apresenta os espectros Raman desse filme utilizando diferentes linhas de excitação. O espectro Raman utilizando o laser 632,8 nm exibe somente um fundo de fluorescência que se sobrepõe as bandas Raman. Quando são utilizadas radiação excitante com maiores comprimentos de onda (785 e 1064 nm), são observadas as bandas características da forma ES-PANI. Nas condições de medida realizadas, nenhuma banda referente ao CA é observada. Considerando estes resultados, o laser $\lambda_0 = 785$ nm foi utilizado para a caracterização Raman de todos os sistemas estudados neste trabalho.

Figura 32 - Espectros de a) reflectância e b) Raman do filme (utilizando os lasers $\lambda_0 = 632,8$; 785 e 1064 nm) do ES_(clorídrico)/CA.



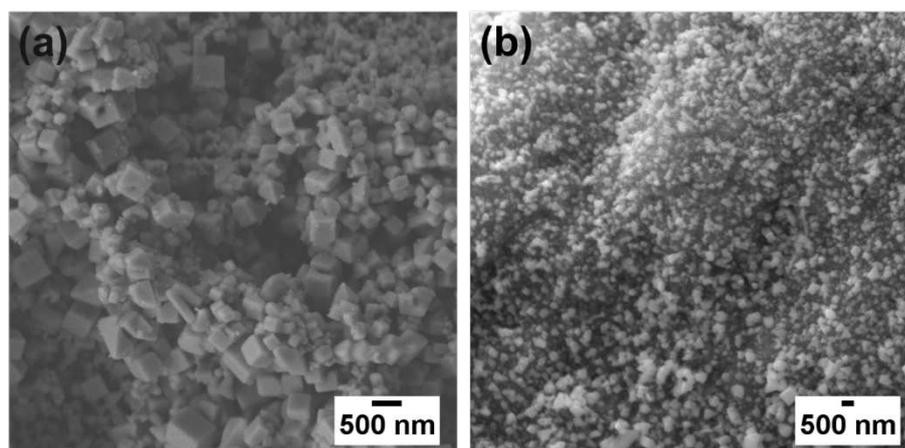
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.3.1 ES_(clorídrico)/CA@Ag-AgCl

De acordo com (Wang *et al.*, 2007) o tempo necessário de contato da PANI com a solução de sal de prata para a formação de AgNPs depende da velocidade de reação, variando desde minutos até 24 h. No entanto, maior densidade de NPs são observadas com maior tempo

de exposição. Dessa forma, para a síntese das AgNPs, o filme $ES_{(clorídrico)}/CA$ permaneceu imerso em solução de $AgNO_3$ por 24 h para a consequente redução dos íons Ag^+ pela PANI e formação do filme $ES_{(clorídrico)}/CA@Ag$. Através das imagens MEV, observa-se a presença de regiões de aglomerados de estruturas cúbicas (Figura 33a) com uma de suas dimensões com tamanho médio de 250 ± 5 nm ($N = 300$) e regiões com nanoestruturas globulares (Figura 33b) com tamanho médio de 25 ± 1 nm ($N = 325$) cobrindo toda a superfície. Estruturas similares foram obtidas por Benahmed, Bekri-Abbes, e Srasra (2018), os quais prepararam AgNPs e AgCl utilizando a PANI. Nesse estudo mencionado, as estruturas cúbicas observadas foram atribuídas ao AgCl, indicando a formação dessa fase cristalina. Dessa forma, esse filme foi nomeado de $ES_{(clorídrico)}/CA@Ag-AgCl$.

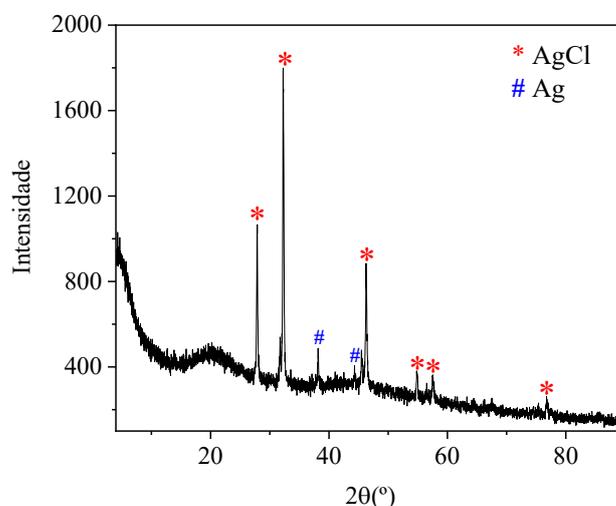
Figura 33 - Imagens MEV das estruturas (a) cúbicas e (b) globulares formadas sobre a superfície do filme $ES_{(clorídrico)}/CA@Ag-AgCl$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Através do padrão de difração de raios X desse filme, $ES_{(clorídrico)}/CA@Ag-AgCl$, (Figura 34), observa-se a presença dos picos em $2\theta = 38,1^\circ$ e $44,3^\circ$ correlacionados aos planos cristalinos (111) e (200) característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da prata, comprovando a formação das AgNPs sobre a superfície do filme (Wang *et al.*, 2012). No entanto, também estão presentes picos mais intensos em $2\theta = 27,8^\circ$; $32,3^\circ$; $46,3^\circ$; $54,8^\circ$; $57,5^\circ$ e $76,5^\circ$ relacionados aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311), (222) e (420), respectivamente, do AgCl com uma estrutura cfc (Bai *et al.*, 2008)(Wang *et al.*, 2012). Dessa forma, observa-se que uma parte dos íons Ag^+ reagem com os íons Cl^- presentes na estrutura da PANI formando o AgCl, o que confirma a presença de estruturas com morfologias distintas observadas pela imagem MEV apresentada anteriormente.

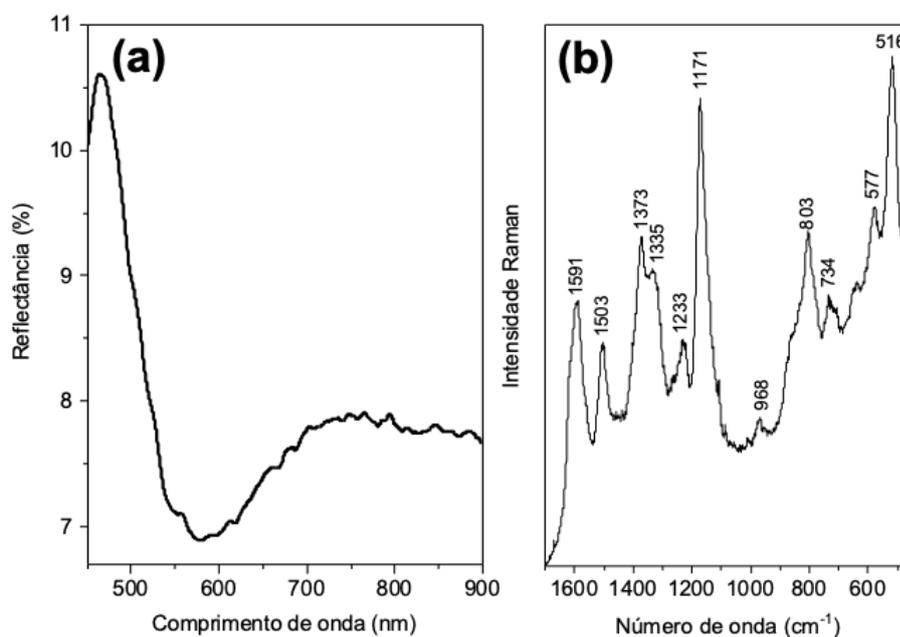
Figura 34 - Padrão de difração de raios X do filme ES_(clorídrico)/CA@Ag-AgCl



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O espectro de refletância do filme ES_(clorídrico)/CA@Ag-AgCl (Figura 35a), evidencia um mínimo de refletância em aproximadamente 580 nm, correspondente à transferência de carga dos anéis benzênicos para os quinônicos. Isso é um indicativo da oxidação da PANI após contato com a solução do sal de prata. No entanto, a presença de uma cauda constante em aproximadamente 800 nm que se estende para o infravermelho, característica da forma semiquinônica, sugere a permanência de porções da cadeia polimérica dopadas. O espectro Raman do filme ES_(clorídrico)/CA@Ag-AgCl (Figura 35b) também apresentou um perfil semelhante ao da forma ES com a diminuição da intensidade da banda 1486 cm⁻¹ presente no espectro do filme ES_(clorídrico)/CA e a presença das bandas 1503, 1335 cm⁻¹ e o ombro em aproximadamente 1260 cm⁻¹ mesmo após a oxidação de parte do filme. No entanto, observa-se também a presença da banda 1233 cm⁻¹ (νC-N no anel quinônico) indicando porções oxidadas do filme. Esses resultados são diferentes daqueles encontrados em trabalhos anteriores no qual observou-se um perfil espectral do UV-VIS-NIR e Raman de filmes de nanofibras PANI característicos da sua forma oxidada (PB) após redução dos íons Ag⁺ (Izumi, Andrade, and Temperini 2008; Silva et al. 2022). A permanência do caráter condutor do filme após a redução dos íons da prata pode estar associada à baixa oxidação da PANI devido à formação do AgCl e à ocorrência da hidrólise do CA catalisada por ácido, quando o filme ES_(clorídrico)/CA é imerso em solução do sal de prata. Esse último processo, será discutido posteriormente.

Figura 35 - Espectros de a) refletância e b) Raman ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) do filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag\text{-}AgCl$.

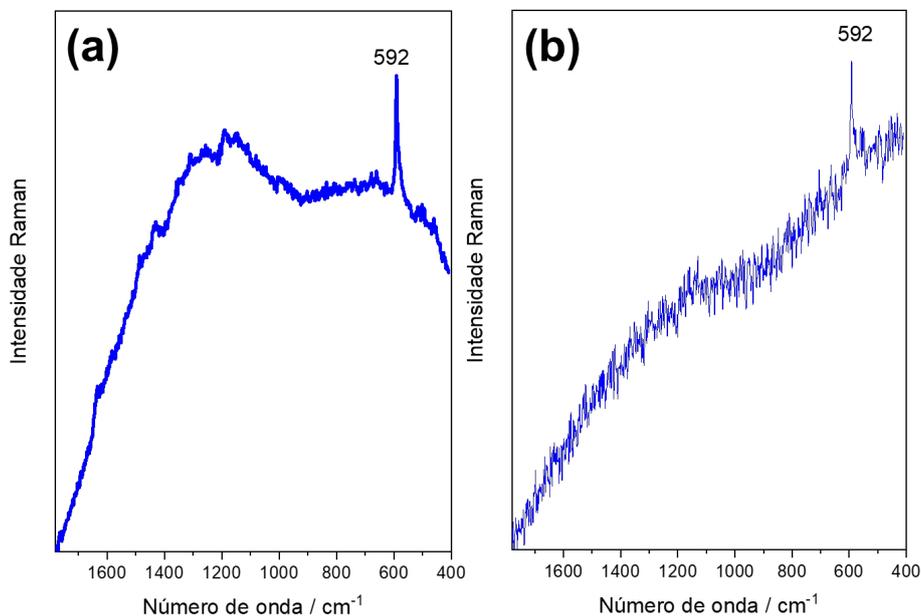


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.3.1.1 Avaliação da Atividade SERS do filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag\text{-}AgCl$

Diante das evidências de redução dos íons Ag^+ e formação das AgNPs sobre o filme da blenda polimérica, o nanocompósito $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag\text{-}AgCl$ foi utilizado como substrato SERS utilizando o corante AN como molécula prova. A Figura 36a apresenta o espectro Raman do corante sólido ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$). Uma banda é observada em 592 cm^{-1} atribuída a deformação C-C-C/C-N-C no anel de fenoxazina (Hoang, Pham e Nguyen, 2020; Rekha, Nayar e Gopchandran, 2018). A partir desse sólido, foi preparada uma solução de concentração $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. O espectro Raman dessa solução ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) é apresentado na Figura 36b. Somente a banda em 592 cm^{-1} é observada sobre um fundo de fluorescência.

Figura 36 - a) Espectro Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) do corante AN a) sólido e b) solução $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹.

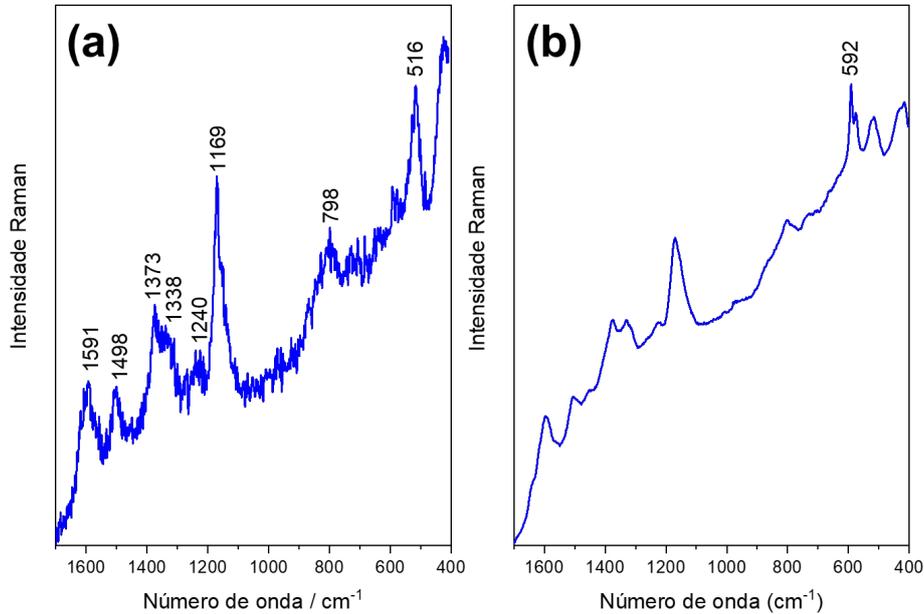


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Para a análise da atividade SERS, a solução do corante foi diluída para uma concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Inicialmente, o filme de ES_(clorídrico)/CA foi imerso nessa solução por 24 h. Em seguida, foram realizadas medidas Raman com o objetivo de comprovar que o filme sem NPs não apresenta intensificação no sinal Raman do corante. Somente as bandas da PANI são observadas nesse espectro Raman (Figura 37a). A Figura 37b apresenta o espectro SERS do AN sobre o substrato ES_(clorídrico)/CA@Ag-AgCl. Nesse espectro, é possível observar uma leve intensificação da banda característica do corante em 592 cm⁻¹. As demais bandas presentes são atribuídas ao substrato utilizado, as quais também podem ter sido intensificadas pelas AgNPs formadas.

Figura 37 - a) Espectro Raman ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) do filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}$ após imersão no corante AN ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e b) espectro SERS do AN ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) adsorvido no substrato

$\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@\text{Ag-AgCl}$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

De acordo com (Ru *et al.*, 2007), o Fator de Intensificação (FI) do sinal SERS para o substrato pode ser calculado a partir da Equação 13:

$$FI = \frac{\frac{A_{SERS}}{C_{SERS}}}{\frac{A_{Raman}}{C_{Raman}}} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde, A_{SERS} e C_{SERS} são a área da banda do sinal SERS e concentração da solução na qual o substrato foi imerso, respectivamente. A_{Raman} e C_{Raman} são a área da banda Raman e a concentração da solução do corante. Para o cálculo do FI do AN sobre o substrato $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@\text{Ag-AgCl}$, foi levado em consideração a área da banda 592 cm^{-1} . O valor de $A_{SERS} = 243,3364$ e da $A_{Raman} = 121,14993$ (espectro Raman da solução de AN na concentração $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Dessa forma, o valor do FI foi:

$$FI = \frac{A_{SERS}}{C_{SERS}} \bigg/ \frac{A_{Raman}}{C_{Raman}}$$

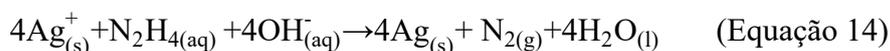
$$FI = \frac{(243,3364)}{(1,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1})} \bigg/ \frac{(121,14993)}{(1,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1})}$$

$$FI = 2,0 \times 10^2$$

A baixa intensificação do sinal Raman do corante AN, observada quando utiliza-se esse substrato pode estar relacionada à formação de AgCl durante a imersão do filme em uma solução de sal de prata. Nesse processo, uma grande parte dos íons Ag^+ se ligam aos íons Cl^- presentes na estrutura da PANI. Uma pequena porção desses íons é reduzida, formando as AgNPs. Como resultado, apenas um número reduzido de AgNPs é formado. Além disso, as AgNPs formadas podem estar sobrepostas pelo AgCl depositado sobre o filme, o que dificulta a adsorção das moléculas do corante na superfície das AgNPs. Uma maneira de resolver esse problema consiste na redução dos íons Ag^+ do AgCl formado, gerando novas AgNPs.

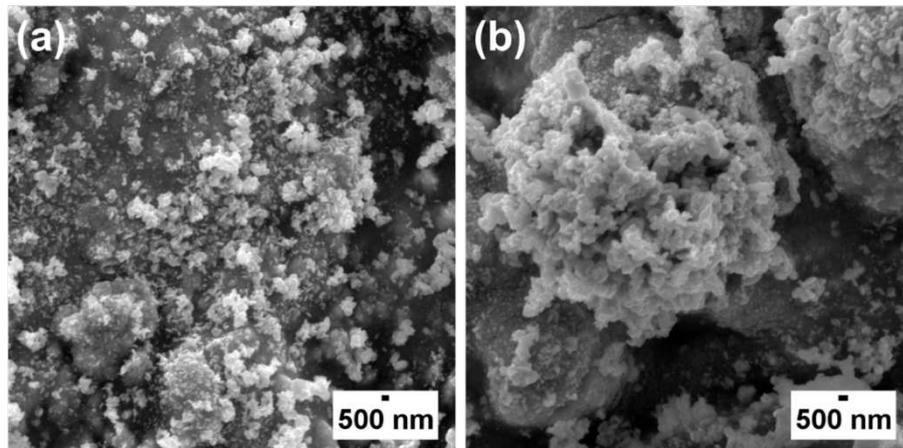
4.3.2 Tratamento do filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag\text{-AgCl}$ com hidrazina

Alguns trabalhos da literatura têm demonstrado a possibilidade da síntese de AgNPs a partir da redução do AgCl utilizando a hidrazina como agente redutor (Gadupudi Purna Chandra e Yang, 2010). De acordo com esse trabalho, o processo de síntese das AgNPs a partir do AgCl se dá de acordo com a Equação 14:



Dessa forma, o filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag\text{-AgCl}$ foi imerso em solução de hidrazina 8% por 24 h para redução do AgCl e síntese das AgNPs. Esse filme foi chamado de $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag$. As imagens MEV mostram que após esse tratamento, somente são observadas estruturas aproximadamente globulares dispersas (Figura 38a) e aglomeradas (Figura 38b). As estruturas cúbicas não são mais observadas.

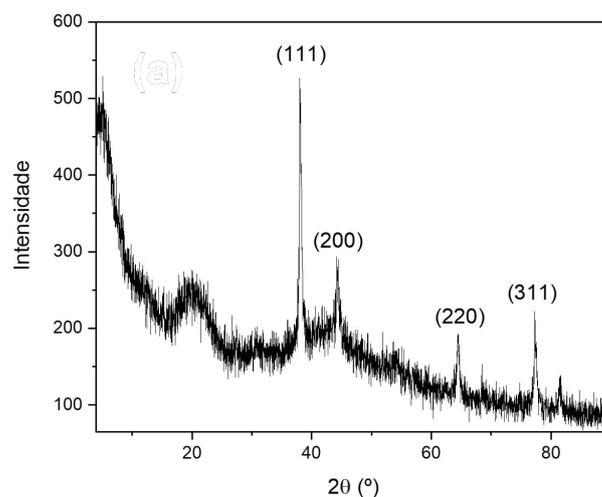
Figura 38 - Imagens MEV das estruturas globulares (a) dispersas e (b) aglomeradas formadas sobre a superfície do filme $ES_{(clorídrico)}/CA@Ag$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O padrão de difração de raios X do filme $ES_{(clorídrico)}/CA@Ag$ (Figura 39) apresenta somente os picos referentes às AgNPs em $2\theta = 38.0^\circ$, 44.2° , 64.4° , 77.4° e 81.5° relacionados aos planos (111), (200), (220), (311), (222), respectivamente, da estrutura cfc. Essas mudanças evidenciadas pelas imagens MEV e padrão de difração são indicativas da redução do AgCl e consequente formação da Ag metálica.

Figura 39 - Padrão de difração de raios X do filme $ES_{(clorídrico)}/CA@Ag$.

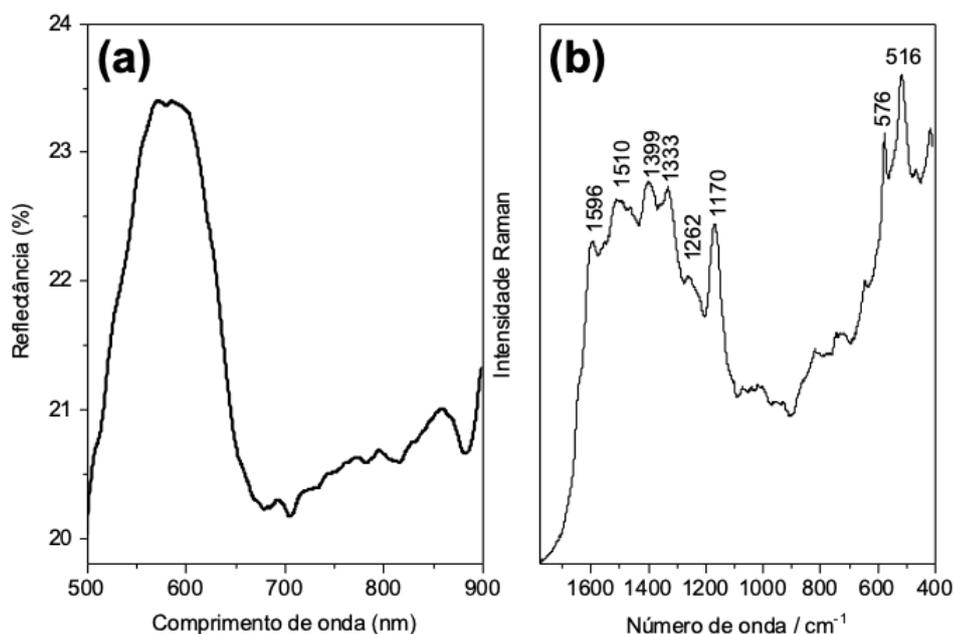


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O espectro de reflectância do filme $ES_{(clorídrico)}/CA@Ag$ (Figura 40a) apresenta um mínimo em torno de 700 nm com uma cauda que se estende para a região do infravermelho, o que indica a

presença de segmentos dopados na PANI. Neste espectro não é possível observar bandas referentes ao *LSPR* das AgNPs. Estas bandas podem estar sobrepostas as absorções características da PANI. O espectro Raman desse filme (Figura 40b) evidenciou a intensificação das bandas 1510 e 1333 cm^{-1} em comparação com o espectro do filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag\text{-}AgCl$. Além disso, observou-se o deslocamento da banda 1217 para 1262 cm^{-1} . Todas essas bandas estão relacionadas com os seguimentos catiônicos da forma ES-PANI. Essas mudanças são indicativos da dopagem da PANI durante esse processo de tratamento do filme com hidrazina. Esse processo, pode estar ocorrendo devido à hidrólise do CA e liberação do ácido acético no meio.

Figura 40 - Espectros de reflectância e Raman ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) do filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag$.

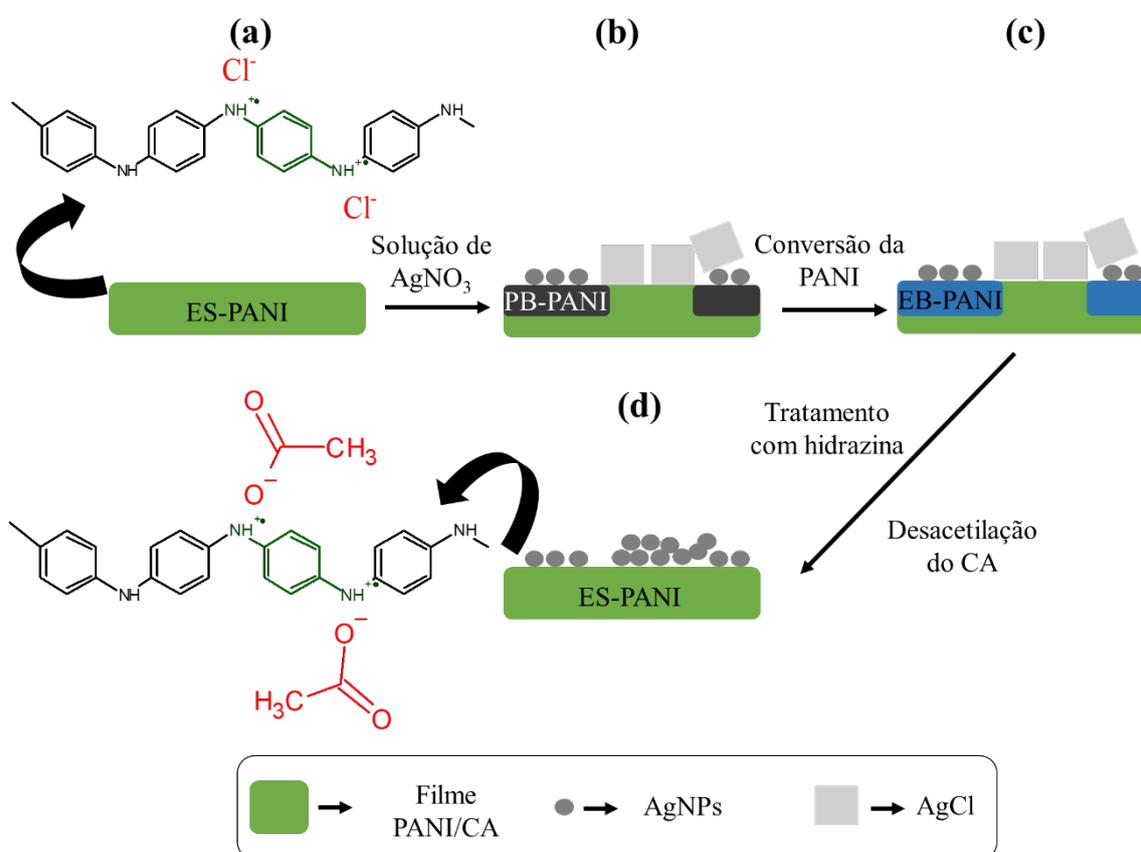


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Como ilustrado no esquema na Figura 41a, inicialmente a ES-PANI encontra-se dopada possuindo íons Cl^- em sua estrutura. Após a reação da ES-PANI com o AgNO_3 , algumas regiões da superfície do filme são oxidadas para a forma PB-PANI e conseqüentemente são formadas AgNPs e AgCl que ficam depositados sobre esse filme (Figura 41b). No entanto, devido à instabilidade da PB-PANI, essa é reduzida para a forma semi-oxidada EB-PANI (Figura 41c). Posteriormente, o filme é tratado com hidrazina, que é um forte agente redutor, e também pode

estar ajudando no processo de redução da PB-PANI para a EB. Além disso, durante esse processo, ocorre a desacetilação do CA liberando ácido acético que atua como dopante da PANI (Figura 41d). Dessa forma, os íons acetato são introduzidos na cadeia da PANI.

Figura 41 – Esquema apresentando a) a estrutura da ES-PANI dopada com HCl, b) oxidação parcial da ES-PANI e formação de AgNPs e AgCl, c) redução da PB-PANI e d) redução do AgCl e dopagem da PANI com ácido acético.

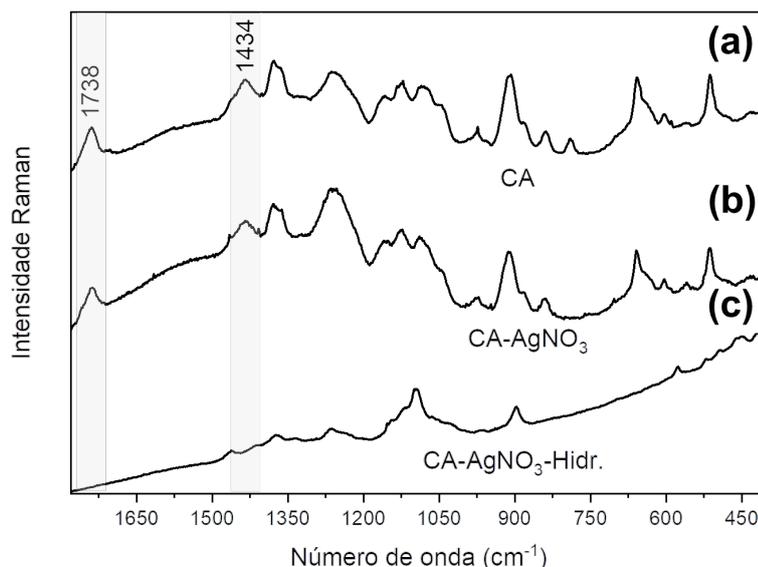


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Afim de comprovar o processo de desacetilação do CA, um filme desse polímero foi preparado e tratado com AgNO_3 ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e em seguida com a solução de hidrazina 8%. A Figura 42a apresenta o espectro Raman do CA utilizando o laser 785 nm. Nesse espectro é possível observar as bandas 1738 e 1434 cm^{-1} atribuídas à $\nu\text{C=O}$ e βCH_3 , respectivamente, no grupo acetato (Fujisawa *et al.*, 2016). Essas bandas continuam sendo observadas no espectro Raman (Figura 42b) após o tratamento do filme de CA com a solução de AgNO_3 . No entanto, elas desaparecem após o tratamento com a hidrazina e o espectro fica com um perfil

parecido com o da celulose (Figura 42c) (Agarwal, 2019). Esse resultado, sugere a desacetilação do CA.

Figura 42 – Espectros Raman ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) do filme de a) CA, b) tratado com AgNO_3 e c) AgNO_3 seguido do tratamento com hidrazina.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

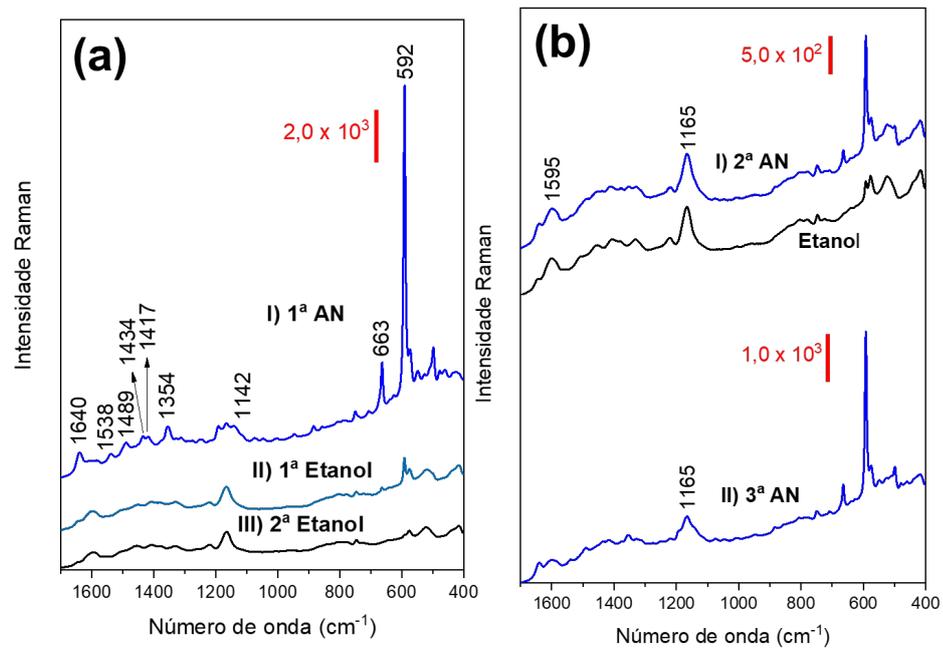
4.3.2.1 Atividade SERS e reutilização do substrato $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag$

O espectro SERS do AN adsorvido sobre o filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag$ é apresentado na Figura 43aI. Maior intensificação da banda 592 cm^{-1} é observado em comparação com o sinal do corante sobre o filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag-\text{AgCl}$. O FI para o substrato $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag$ foi de $7,0 \times 10^4$. Além disso, outras bandas do AN são observadas em 1640, 1538, 1489, 1434, 1417, 1354 e 663 cm^{-1} . A Tabela 4 apresenta a atribuição completa das vibrações Raman com base no trabalho de Mažeikienė et al. (2019). Espectros similares desse corante adsorvido sobre AgNPs e AuNPs foram obtidos por Izumi, Moffitt, e Brolo (2011) e Le Ru et al. (2011), respectivamente. De acordo com esses trabalhos, a molécula do AN se encontra adsorvida paralela à superfície desses metais.

Posteriormente, o filme foi imerso em etanol por 24 h para remover o corante para a limpeza do substrato. O espectro médio apresentado na Figura 43aII revela uma redução significativa na intensidade da banda a 592 cm^{-1} do corante após esse processo de lavagem. No

entanto, ainda é possível observar um vestígio dessa banda. Portanto, o filme foi submetido a um segundo processo de lavagem em etanol por 24 h. O espectro médio da Figura 43aIII demonstra que a banda do corante não é mais observada após as duas lavagens. Após a segunda imersão (2ª AN), o espectro médio (Figura 43bI) volta a evidenciar a intensificação da banda 592 cm^{-1} . Contudo, diferente do observado no espectro após a primeira imersão (1ª AN), bandas do substrato em 1595 e 1165 cm^{-1} estão presentes. Dessa forma, houve uma diminuição na intensidade do AN. Após duas lavagens de 24 h o corante é removido novamente. Uma terceira imersão na solução do corante (3ª AN) foi realizada e a intensificação da banda 592 cm^{-1} é observada novamente (Figura 43bII).

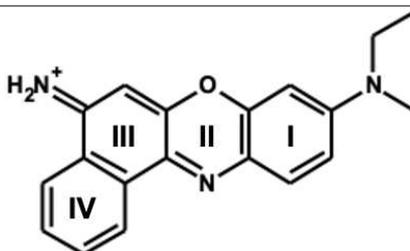
Figura 43 – a) Espectro SERS médio do AN: I - adsorvido sobre o filme ES_(clorídrico)/CA@Ag, II - lavado por 24 h no etanol e III - lavado pela segunda vez por 24 h no etanol. b) I-Espectro SERS médio do AN após segunda imersão no AN (azul) e lavado duas vezes de 24 h cada em etanol (preto) e II – após a terceira imersão no AN.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Tabela 4 - Atribuição das bandas Raman do corante AN.

Comprimento de onda (cm^{-1})	Atribuição
1639	$\nu\text{C-C}$ (anel I) + $\nu\text{C-N}$
1583	$\nu\text{C-C}$ (anel III) + $\nu\text{C-C}$ (anel IV)
1538	$\nu(\text{N-C}) + \nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C-C})$ anel-IV
1492	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C-C})$
1437	$\nu(\text{C-C})$ anel IV + $\nu_s(\text{C-N-C}) + \nu(\text{N-C}) + \nu(\text{C-C})$
1360	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-C})$ anel IV + $\nu(\text{C-N}) + \nu_{\text{as}}(\text{C-N-C}) + \beta(\text{CH}) + \beta(\text{CH})$
1249	$\beta(\text{CH})$ anel IV + $\beta(\text{C-C}) + \beta(\text{CH}) + \nu(\text{N-C})$
1194	$\beta(\text{CH})$ anel IV + $\nu_{\text{as}}(\text{C-N-C}) + \beta(\text{CH})$ anel I
1152	$\beta(\text{CH}) + \beta(\text{CH})$ anel I + $\beta(\text{CH})$ anel IV + $\nu_{\text{as}}(\text{C-N-C})$
664	$\nu_s(\text{C-C-C}) + \nu_s(\text{C-C-C})$ anel IV + $\nu_{\text{as}}(\text{C-C-C})$ anel I
592	$\nu_s(\text{C-O-C}) + \nu_s(\text{C-N-C})$ anel II
550	$\delta(\text{CNCC}) + \delta(\text{CCC})$ anel IV
499	$\delta(\text{CCC})$ anel III + $\delta(\text{CCC})$ anel IV + $\delta(\text{CNC})$

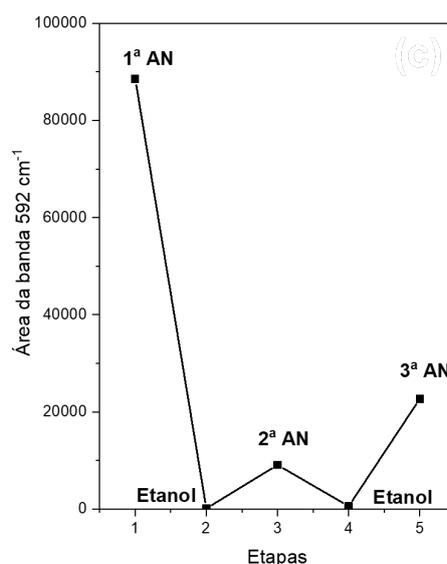


Fonte: Adaptado de Mažeikienė et al., (2019).

A Figura 44 apresenta um gráfico com as intensidades média da banda 592 cm^{-1} em cada etapa dos três ciclos do processo de reutilização do substrato $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag$. Na Etapa 1, após a primeira imersão do substrato na solução corante (1ª AN), esse apresentou alta intensificação da banda em análise. Na Etapa 2, após as duas lavagens do substrato em etanol,

observa-se uma significativa diminuição na intensidade dessa banda devido a remoção do corante. A banda é intensificada novamente após a segunda imersão no AN (2ª AN) na Etapa 3. No entanto, observa-se uma diminuição da intensidade em comparação com a intensidade dessa banda após a primeira imersão no corante. Na Etapa 4, após novamente ser lavado duas vezes com etanol, a banda novamente tem sua intensidade diminuída significativamente. Já a intensidade da banda 592 cm^{-1} após a terceira imersão no corante (3ª AN) na Etapa 5 é maior do que a intensidade após a segunda imersão. Isso pode estar relacionada à heterogeneidade da distribuição de AgNPs sobre o filme: a área do filme na qual foi feita a primeira medida SERS, deve apresentar maior quantidade ou melhor distribuição das AgNPs em comparação com a área da segunda medida.

Figura 44 – Gráfico da área média da banda 592 cm^{-1} dos espectros medidos em cada etapa durante os três ciclos de utilização e lavagem do substrato $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag$.

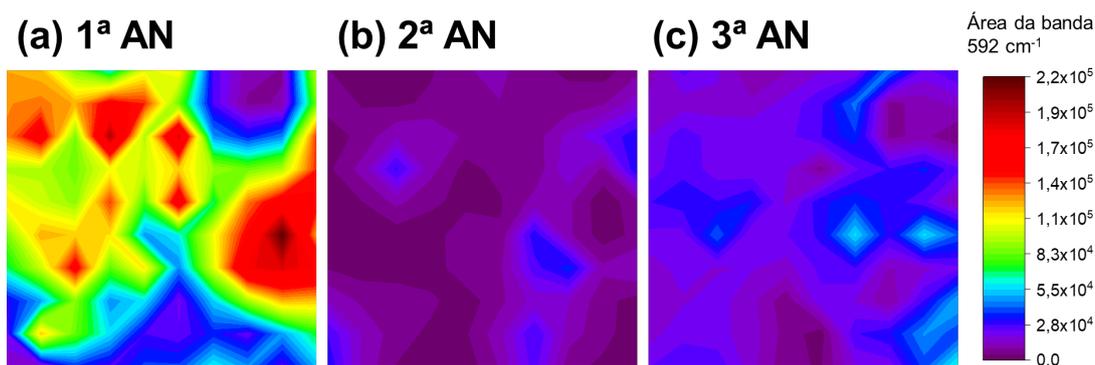


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A Figura 45 apresenta o mapeamento SERS da banda 592 cm^{-1} (100 medidas) ao longo de uma área de $50 \times 50\ \mu\text{m}$ na superfície após a imersão do filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag$ na solução de AN nos três ciclos. É possível observar grandes regiões de *hot spots* no mapeamento após a primeira imersão (1ª AN) (Figura 45a). A diferença na intensidade observada nesse mapeamento está relacionada à distribuição heterogênea das AgNPs ao longo da superfície do filme e aos diferentes locais de adsorção do corante sobre essas nanoestruturas, gerando

flutuações no sinal SERS. Regiões entre as AgNPs, interstícios, pontas e curvaturas tendem a apresentar maior intensificação (Babich *et al.*, 2019). No mapeamento do filme após a segunda imersão no corante (2ª AN) (Figura 45b) é observada uma diminuição das regiões de *hot spots*, e como visto anteriormente, uma diminuição na intensidade. O mapeamento após a terceira imersão na solução do AN (3ª AN) (Figura 45c) evidencia a intensificação da banda 592 cm^{-1} em algumas regiões ao longo do filme. A diminuição das regiões de *hot spot* durante o processo de lavagem do substrato em etanol pode estar associada a diversos fatores. Primeiramente, o filme apresenta diferentes distribuições de AgNPs ao longo da superfície, o que pode causar diferentes intensidades SERS caso as medidas sejam realizadas em regiões distintas do filme. A remoção das AgNPs é outra explicação e é algo observado durante o processo de lavagem. Além disso, a oxidação da Ag^0 (Desireddy *et al.*, 2013) durante o processo de lavagem e reutilização, bem como a contaminação do substrato, são fatores que devem ser considerados. Outra possível causa seria a agregação das moléculas do AN causadas pela interação corante-corante durante o processo de reutilização do substrato (Darby *et al.*, 2016). Em regiões do filme nas quais essas moléculas não foram removidas durante a lavagem, podem se tornar pontos para agregação durante as imersões seguintes no corante.

Figura 45 – Mapeamentos SERS ($50 \times 50\ \mu\text{m}$ – 100 medidas) da área da banda 592 cm^{-1} do AN sobre o substrato $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag$ após a a) primeira (1ª AN), b) segunda (2ª AN) e c) terceira (3ª AN) imersão na solução do corante.



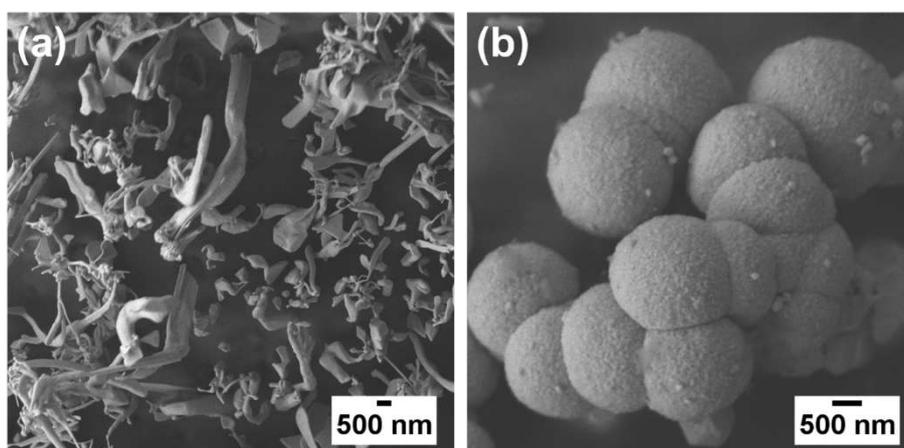
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.3.3 Filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Au$

Para a redução dos íons Au^{3+} e formação das AuNPs, o filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}$ também foi imerso em solução de HAuCl_4 por 24 h formando o substrato $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Au$. A Figura 46

apresenta imagens MEV das estruturas de Au⁰ formados sobre esse filme. Estruturas com diferentes morfologias como fios, bastões e fitas (Figura 46a) foram formadas ao longo da superfície do filme. Além disso, são observados aglomerados de estruturas aproximadamente esféricas (Figura 46b) em algumas regiões do filme.

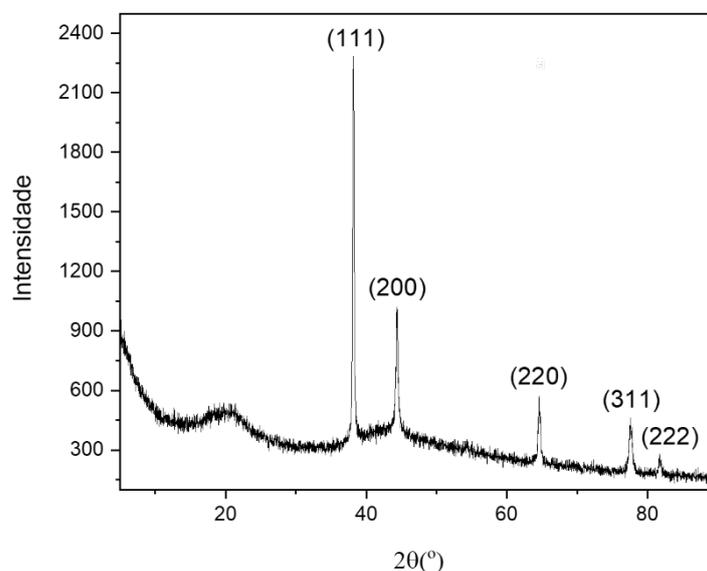
Figura 46 – Imagens MEV das estruturas de Au⁰ formadas sobre o filme ES_(clorídrico)/CA@Au com morfologias de a) fios, bastões e fitas e b) aglomerados de estruturas esféricas.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O padrão de difração de raios X (Figura 47b) mostra claramente os picos característicos de uma estrutura cfc do Au em $2\theta = 38,1^\circ; 44,4^\circ; 64,6^\circ; 77,5^\circ$ e $81,6^\circ$ correspondendo aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente (Peng *et al.*, 2008). Não foram observados picos que indicassem a presença de outras estruturas cristalinas.

Figura 47 - Padrão de difração de raios X do filme ES_(clorídrico)/CA@Au.

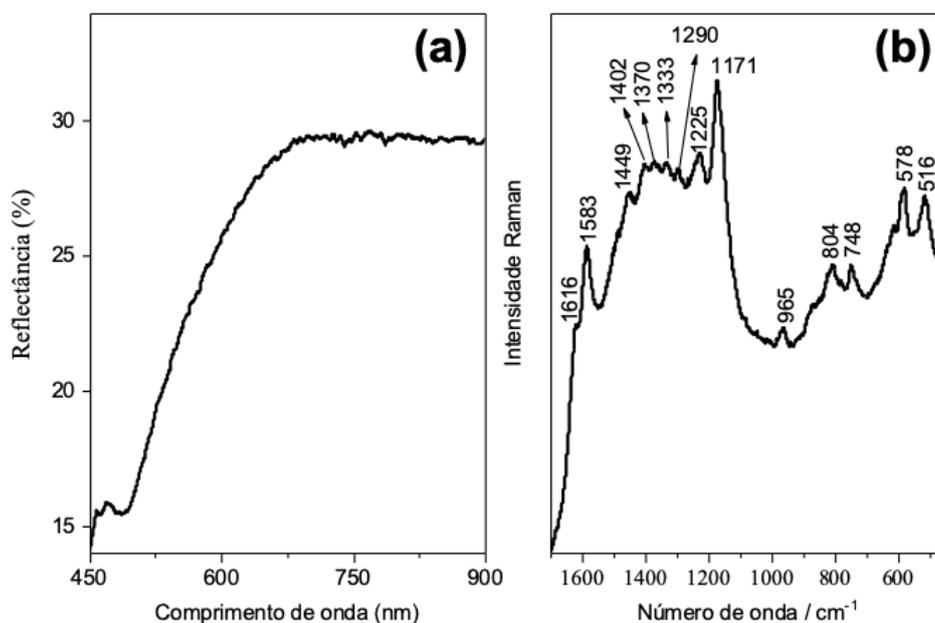


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O espectro de reflectância do filme ES_(clorídrico)/CA@Au (Figura 48a) apresentou um mínimo em 487 referente a transferência de carga dos anéis benzênicos para os quinônicos, indicando que as cadeias da PANI passaram pelo processo de oxidação durante a imersão do filme em sal de ouro. Neste espectro também não é possível observar bandas referentes ao *LSPR* das AuNPs. Estas bandas podem estar sobrepostas as absorções características da PANI.

No entanto, espectro Raman (Figura 48b) evidencia a presença de seguimentos ainda dopados devido a observação das bandas, com baixa intensidade, características dos seguimentos semiquinônicos em 1370, 1333 e 1290 cm^{-1} . A evidência desses segmentos dopados na PANI sugerem, que nesse caso também, ocorre a dopagem desse polímero através da desacetilação do CA e liberação dos íons acetato. O processo de desatilação pode ocorrer tanto em meio ácido como em meio básico (Vos, Burris e Riley, 1966; Yamashita e Endo, 2004). O espectro Raman também apresenta uma intensificação da banda 578 cm^{-1} atribuída às vibrações em segmentos cíclicos como a fenoxazina (Nascimento *et al.*, 2004). Essa mudança, pode estar associada a reações químicas que ocorrem com a PANI durante o processo de imersão do filme em HAuCl_4 e consequente formação dessas estruturas cíclicas. Esse mesmo resultado, já foi observado em trabalho que utilizou nanofibras PANI para síntese de AuNPs (Silva, 2019).

Figura 48 – Espectros de a) refletância e b) Raman (laser $\lambda_0 = 785$ nm) do filme $ES_{(\text{clorídrico})}/CA@Au$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

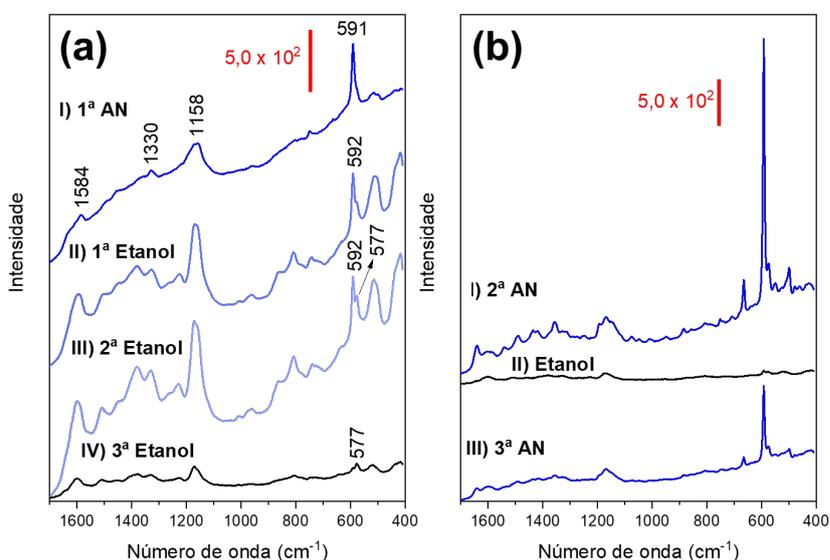
4.3.3.1 Avaliação da atividade e reutilização do substrato SERS $ES_{(\text{clorídrico})}/CA@Au$

O espectro SERS médio do AN adsorvido sobre o substrato $ES_{(\text{clorídrico})}/CA@Au$ após a primeira imersão na solução do corante (1ª AN) revela a intensificação da banda em 592 cm^{-1} (Figura 49aI). O FI calculado foi de $3,5 \times 10^3$. No entanto, também são detectadas bandas correspondentes à PANI em 1582 , 1330 e 1156 cm^{-1} . A presença dessas bandas do substrato sugere uma intensificação relativamente baixa do sinal SERS do analito nesse substrato. Essa observação pode estar relacionada às propriedades do metal, bem como ao tamanho, morfologia e distribuição das AuNPs formadas.

Posteriormente, o filme foi imerso em etanol para a remover o corante (Figura 49aII). Foi observado que após esse processo de lavagem, houve uma redução na intensidade da banda correspondente ao corante em 592 cm^{-1} . Contudo, essa banda ainda é detectada no espectro. Na tentativa de remover completamente o corante, o filme foi submetido a uma lavagem adicional por mais 24 horas em etanol. Ainda sim, a banda em 592 cm^{-1} ainda é perceptível (Figura 49aIII). Além disso, observa-se um ombro em 577 cm^{-1} nesse espectro. Essa banda está

associada aos segmentos cíclicos presentes na PANI (Nascimento *et al.*, 2004), que já foram identificados no espectro no espectro Raman deste substrato. Um terceiro processo de lavagem em etanol foi então realizado e o espectro Raman (Figura 49aIV) evidencia somente a presença da banda 577 cm^{-1} característica do substrato e ausência da banda do AN. Após esse primeiro ciclo de imersão no corante e três lavagens de 24 h em etanol, o substrato foi novamente imerso na solução do AN (2ª AN). A Figura 49bI mostra que novamente ocorreu a intensificação do sinal Raman do corante. Posteriormente, um segundo processo de três lavagens de 24 h em etanol foi realizado. O espectro Raman médio (Figura 49bII) indicou a remoção do corante. O espectro da Figura 49bIII revela que após uma terceira imersão do no corante (3ª AN), novamente observa-se a intensificação das bandas dessa molécula prova.

Figura 49 – a) Espectro SERS médio do AN: I - adsorvido sobre o filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Au$, II - lavado pela primeira vez por 24 h no etanol e III - lavado pela segunda vez (24 h) em etanol e IV – lavado pela terceira vez (24 h) no etanol. b) I-Espectro SERS médio do AN após segunda imersão no AN, II – lavado três vezes de 24 h cada no etanol e III – após a terceira imersão no AN (azul).

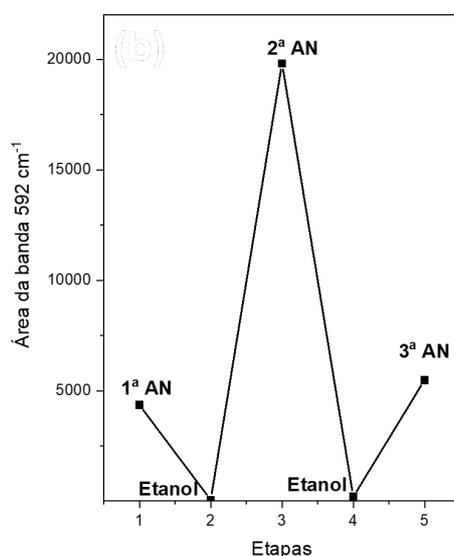


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Através da análise da Figura 50, é possível notar que a intensidade média da banda de 592 cm^{-1} no espectro médio apresenta maior intensidade após a segunda imersão (2ª AN), em comparação com a primeira imersão (1ª AN). Essa diferença pode ser explicada pela

heterogeneidade do filme devido a diferentes estruturas de Au que se formam, como observado na Figura 46 filme. A segunda medida SERS, pode ter sido realizada em uma região onde as AuNPs promoveram uma maior amplificação do sinal Raman. Entretanto, após a terceira imersão (3ª AN), observa-se um aumento na intensidade semelhante ao da primeira imersão.

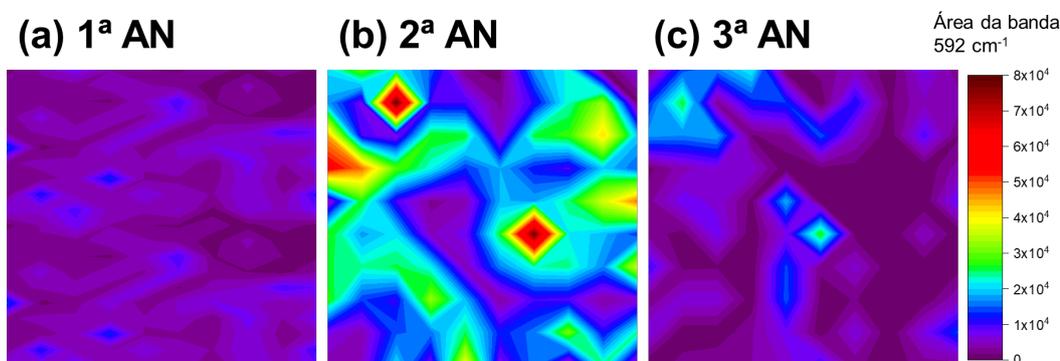
Figura 50 – Gráfico da área média da banda 592 cm^{-1} dos espectros medidos em cada etapa durante os três ciclos de utilização e lavagem do substrato $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Au$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

São identificadas várias regiões de *hot spot* ao longo da área mapeada após a primeira imersão no AN (1ª AN), conforme evidenciado na Figura 51a. Essa observação se mantém nos mapeamentos subsequentes após a segunda (2ª AN) (Figura 51b) e terceira (3ª AN) (Figura 51c) imersões, com a diferença apenas na intensidade, conforme discutido anteriormente. É importante ressaltar que esse resultado difere dos observados para o filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag$, no qual a eficiência do substrato era diminuída. No entanto, é importante ressaltar que as AuNPs são conhecidas por serem mais estáveis e menos suscetíveis à oxidação em comparação com as AgNPs (Desireddy *et al.*, 2013). Essa propriedade pode justificar a necessidade de realizar mais lavagens do substrato $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Au$ para remover completamente o corante, uma vez que um maior número de NPs é retida sobre o substrato em comparação com o filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Ag$.

Figura 51 – Mapeamentos SERS ($50 \times 50 \mu\text{m}$ – 100 medidas) da área da banda 592 cm^{-1} do AN sobre o substrato $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}@Au$ após a a) primeira (1^{a} AN), b) segunda (2^{a} AN) e c) terceira (3^{a} AN) imersão na solução do corante.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

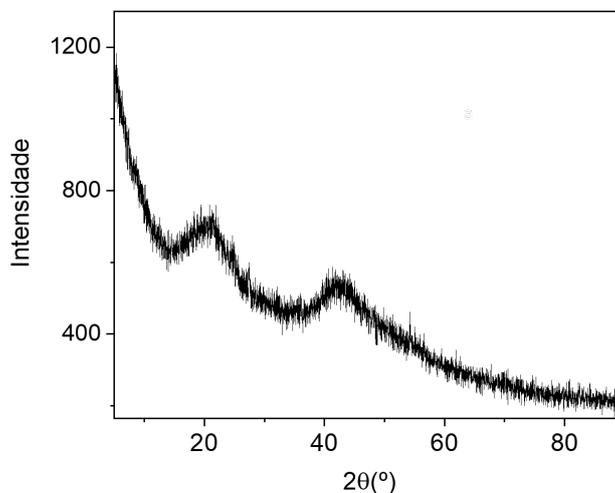
4.4 FILMES EB/CA

A morfologia das estruturas de Ag^0 e Au^0 formadas sobre o filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}$ está diretamente relacionada à presença de íons cloreto nas cadeias da PANI. Portanto, a modificação do ácido dopante da PANI se mostra uma metodologia interessante para a síntese de NPs metálicas, uma vez que permite a introdução de novos contra-íons na cadeia polimérica, influenciando a forma e o tamanho dessas nanoestruturas. Com esse propósito, o filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}$ foi tratado com NH_4OH ($1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) para desprotonação (desdopagem) da PANI e, conseqüentemente, remoção dos íons cloreto. Em seguida, dois ácidos diferentes foram utilizados para a dopagem dos filmes: ácidos mandélico e tânico.

O processo de desprotonação do filme $\text{ES}_{(\text{clorídrico})}/\text{CA}$ resulta na formação do filme de nanofibras EB/CA. Esse filme foi caracterizado para comparação com os filmes após o processo de dopagem com os ácidos mandélico e tânico.

O padrão de difração do filme EB/CA (Figura 52) exibe um perfil característico de polímeros amorfos, com halos observados em $2\theta = 20^\circ$ e 42° .

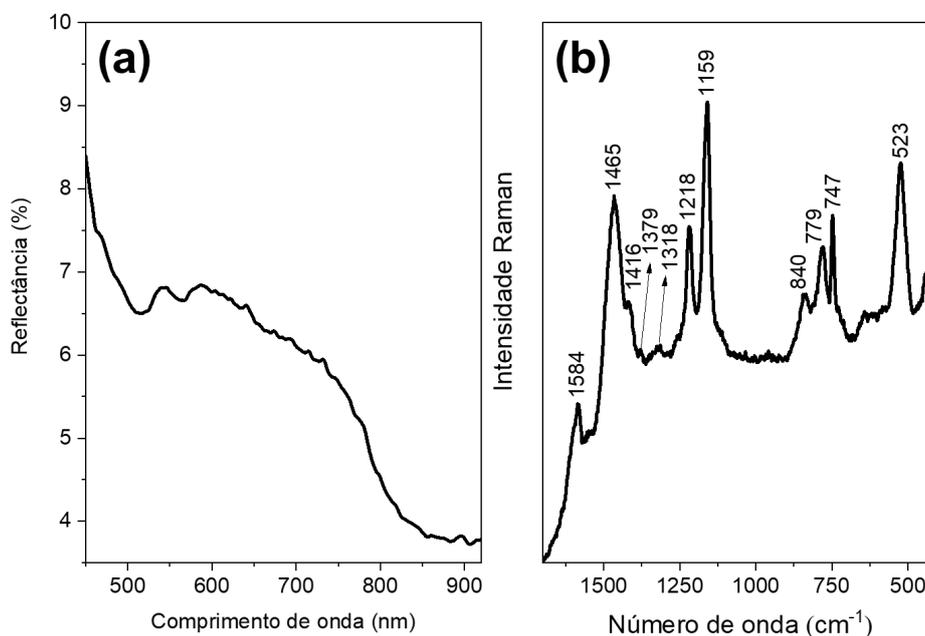
Figura 52 – Padrão de difração de raios X do filme EB/CA.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O espectro de reflectância do filme EB/CA (Figura 53a), apresenta um mínimo em aproximadamente em 510 nm indicando a presença de regiões desprotonadas. No entanto, um mínimo adicional em 850 nm indica a presença de partes ainda dopadas mesmo após o tratamento com a base. Essa observação pode estar relacionada a regiões que não foram completamente desprotonadas durante o tratamento com a base ou pode ser atribuída à dopagem com ácido acético resultante da hidrólise do CA (Yamashita e Endo, 2004). O espectro Raman desse filme (Figura 53b) apresenta um perfil característico da forma EB-PANI com as bandas em 1584 ($\nu_{C=C}$), 1465 ($\nu_{C=N}$), 1416 (ν_{C-C} anel quinônico), 1218 (ν_{C-N} do anel quinônico) e 1159 cm^{-1} ($\beta\text{C-N}$). As bandas fracas em 1379 e 1318 cm^{-1} confirmam a presença de regiões ainda dopadas no filme.

Figura 53 – Espectros de a) reflectância e b) Raman ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) do filme EB/CA.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

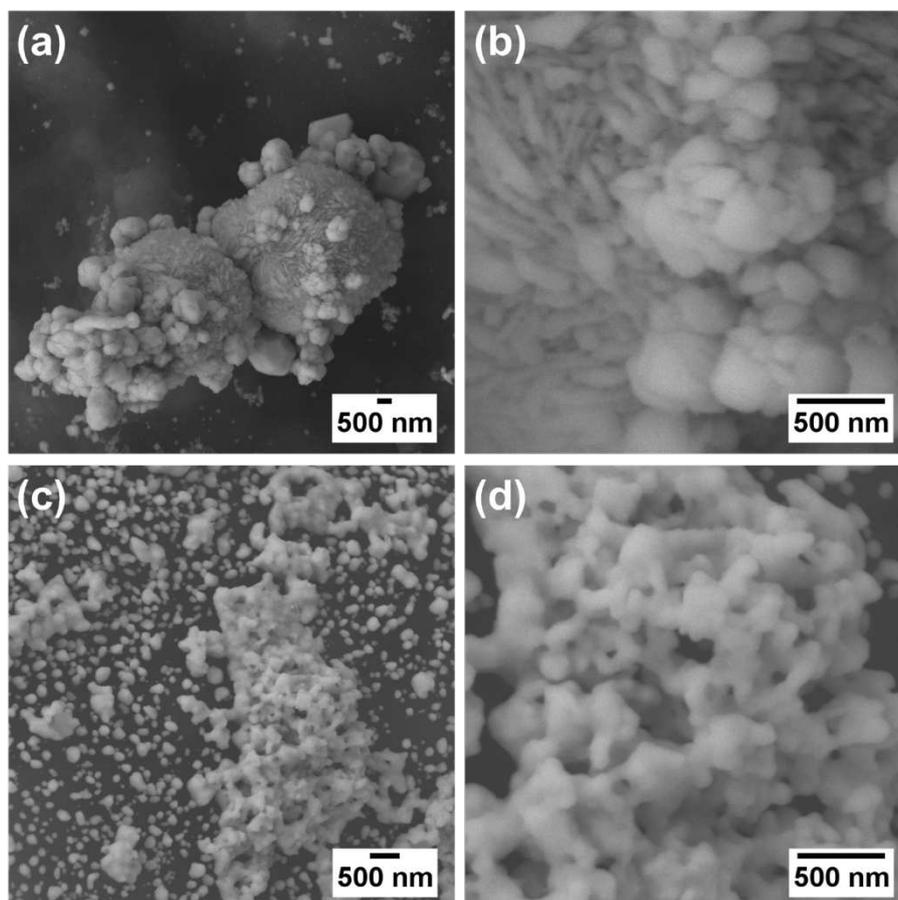
4.4.1 Filmes $ES_{(\text{mandélico})}/CA$ e $ES_{(\text{tânico})}/CA$

O ácido mandélico é um composto pertencente à família dos alfa-hidroxi, com uma natureza fraca ($pK_a = 3,85$) (Moon, Urayama e Kimura, 2003; Shahtaheri *et al.*, 2008). Estudos na literatura têm demonstrado a utilização desse ácido como dopante da PANI para a síntese de AgNPs e AuNPs (Silva, da, Vieira e Izumi, 2022; Wang *et al.*, 2007). O ácido tânico é um ácido fraco (pK_a entre 7 ~ 8), que pertence à família dos taninos e é extraído de plantas como o carvalho e a castanheira (Yan *et al.*, 2020; Yi *et al.*, 2011). Esse ácido também tem sido utilizado como agente redutor de íons metálicos para a síntese de NPs (Ahmad, 2014). Para o processo de dopagem do filme EB/CA, esse foi imerso em soluções desses ácidos ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) por um período de 24h. Os filmes dopados com ácido mandélico ($ES_{(\text{mandélico})}/CA$) e ácido tânico ($ES_{(\text{tânico})}/CA$) foram, posteriormente, imersos em soluções contendo sais de Ag e Au para a síntese das NPs.

4.4.1.1 Caracterização dos filmes $ES_{(\text{mandélico})}/CA@Ag$ e $ES_{(\text{tânico})}/CA@Au$

Através de imagens MEV é possível observar que sobre o filme $ES_{(\text{mandélico})}/CA@Ag$ são formadas estruturas aproximadamente globulares e microesferas aglomeradas constituídas de folhas de Ag intercaladas (Figura 54a). A Figura 54b apresenta uma imagem MEV dessas microesferas com maior magnificação na qual é possível ver que as folhas de Ag têm uma espessura média de 56 ± 1 nm ($N = 200$). A obtenção de microestruturas esféricas similares foram reportadas em trabalhos da literatura que utilizaram filmes de PANI, com diferentes morfologias dopados com ácido mandélico e utilizados para reduzir os íons de Ag^+ (Silva et al. 2022; Wang et al. 2007). Contudo, as microestruturas formadas sobre o filme $ES_{(\text{mandélico})}/CA@Ag$ são mais compactadas do que as descritas na literatura. Assim, a presença do CA entre as cadeias da PANI também influenciam na morfologia da estrutura metálica formada. A imagem MEV da Figura 54c evidencia que sobre a superfície do filme $ES_{(\text{mandélico})}/CA@Au$ foram formadas estruturas globulares, dispersas e aglomeradas, com tamanho médio de 100 ± 2 nm ($N = 825$). A Figura 54d apresenta uma imagem MEV com maior ampliação das estruturas aglomeradas na qual é possível observar que elas estão ligadas formando várias cavidades e interstícios.

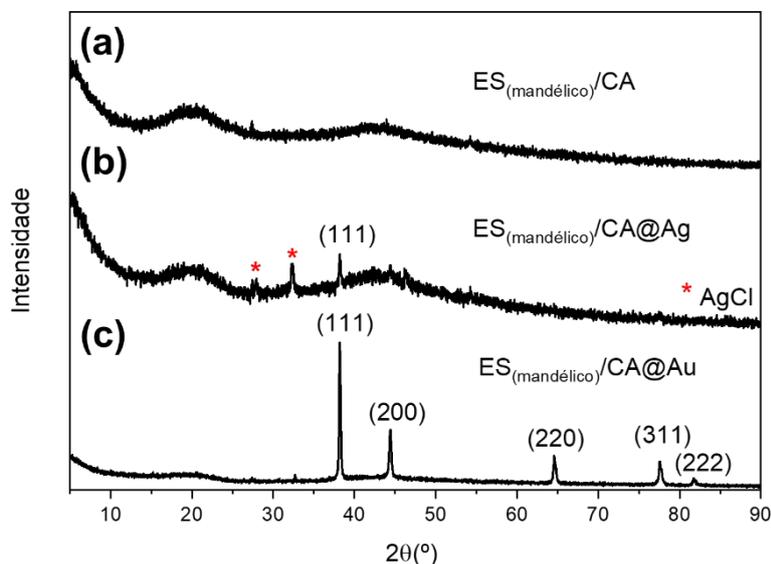
Figura 54 – Imagens MEV a) das estruturas microesféricas formadas sobre o filme $ES_{(mand\acute{e}lico)}/CA@Ag$, b) folhas de Ag que compõe essas estruturas e nanoestruturas globulares c) dispersas e d) aglomeradas formadas sobre $ES_{(mand\acute{e}lico)}/CA@Au$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O padrão de difração obtido para o filme $ES_{(mand\acute{e}lico)}/CA$, conforme ilustrado na Figura 55a, revela a presença de halos típicos de materiais amorfos, nos quais não há uma disposição organizada e repetitiva dos átomos ao longo do filme. Após a imersão desse filme na solução aquosa de $AgNO_3$ e a formação das AgNPs, a análise do padrão de difração do filme $ES_{(mand\acute{e}lico)}/CA@Ag$, como ilustrado na Figura 55b, revela a presença de um pico em $2\theta = 38,2^\circ$ correspondente ao plano cristalino (111) da Ag. Além disso, picos adicionais são observados em $2\theta = 27,7^\circ$ e $32,4^\circ$. Esses picos correspondem aos planos (111) e (200), respectivamente, do AgCl. Já o padrão de difração do filme $ES_{(mand\acute{e}lico)}/CA@Au$ (Figura 55c) apresenta os picos em $2\theta = 38,3^\circ$; $44,5^\circ$; $64,6^\circ$; $77,5^\circ$ e $81,7^\circ$ referentes aos planos cristalinos do Au.

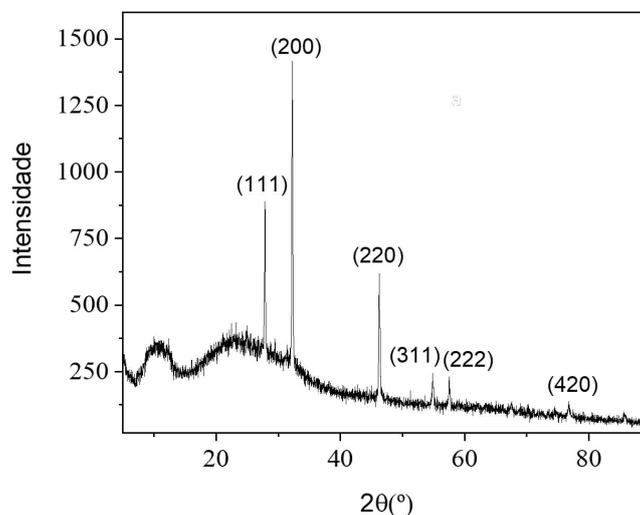
Figura 55 – Padrão de difração dos filmes a) $ES_{(\text{mandélico})}/CA$ b) $ES_{(\text{mandélico})}/CA@Ag$ e c) $ES_{(\text{mandélico})}/CA@Au$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Com a finalidade de investigar a origem dos íons Cl^- que levaram a formação do $AgCl$ no filme $ES_{(\text{mandélico})}/CA@Ag$, a solução de $AgNO_3$ ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) foi misturada com a solução do ácido mandélico (1.0 mol L^{-1}). Essa mistura levou à formação de um precipitado branco. O precipitado foi separado e seco e em seguida foram realizadas medidas de difração de raios X. A Figura 56 apresenta o padrão de difração com picos em $2\theta = 27.8^\circ, 32.2^\circ, 46.2^\circ, 54.8^\circ, 57.5^\circ$ e 76.7° correspondentes aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311), (222) e (420) do $AgCl$. Essa análise revela que a origem do Cl^- é uma contaminação do reagente ácido mandélico.

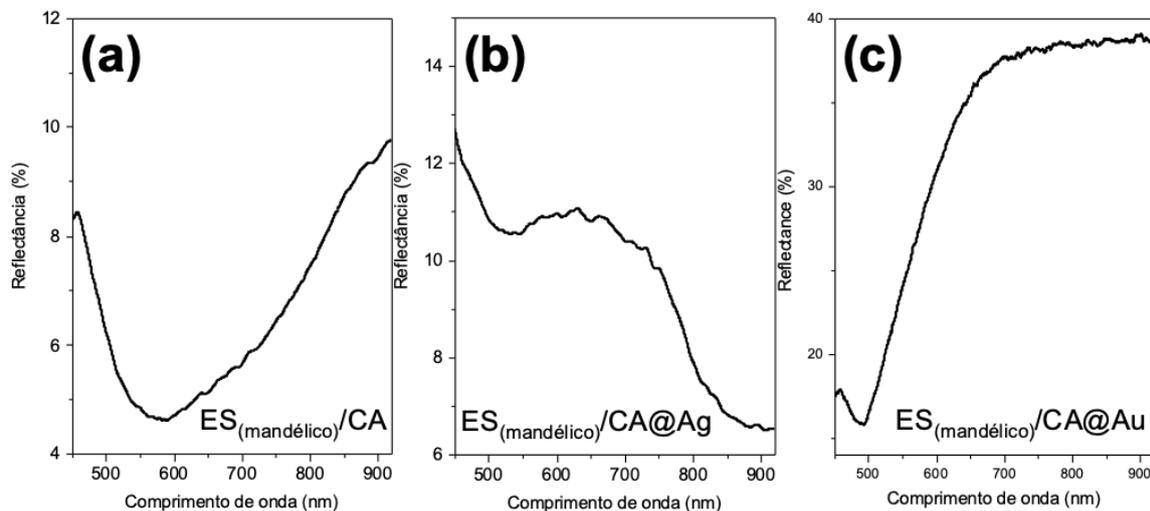
Figura 56 - Padrão de difração de raios X do AgCl formado na reação entre a solução de AgNO_3 e o ácido mandélico contaminado.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O espectro de reflectância para o filme $\text{ES}_{(\text{mandélico})}/\text{CA}$ (Figura 57a) apresenta um mínimo em 600 nm atribuído aos segmentos não dopados e uma cauda que se estende para o infravermelho característico da presença de regiões dopadas. O espectro de reflectância do filme $\text{ES}_{(\text{mandélico})}/\text{CA}@Ag$ (Figura 57b), evidencia o deslocamento do mínimo de 600 para 525 nm indicando a oxidação do filme $\text{ES}_{(\text{mandélico})}/\text{CA}$ após imersão em solução de AgNO_3 . Apesar disso, observa-se um mínimo em aproximadamente 900 nm característico de regiões dopadas. O espectro de reflectância do filme $\text{ES}_{(\text{mandélico})}/\text{CA}@Au$ (Figura 57c) apresenta um mínimo em aproximadamente 500 nm indicando a oxidação da PANI após a formação das AuNPs.

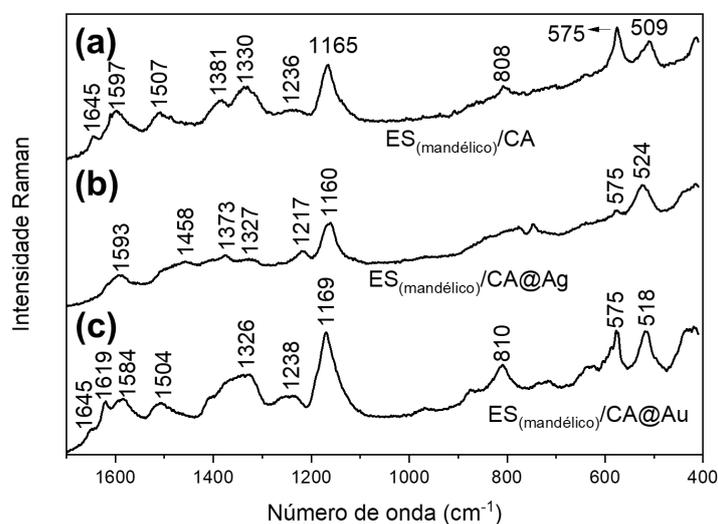
Figura 57 – Espectros de reflectância dos filmes a) $ES_{(mand\acute{e}lico)}/CA$ b) $ES_{(mand\acute{e}lico)}/CA@Ag$ e c) $ES_{(mand\acute{e}lico)}/CA@Au$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O espectro Raman do filme $ES_{(mand\acute{e}lico)}/CA$ apresenta as bandas da forma dopada da PANI (Figura 58a). Contudo, observa-se o aparecimento das bandas 1643 e 575 cm^{-1} , as quais são atribuídas a vibrações de grupos cíclicos como a fenazina, fenoxazina e a safranina (Nascimento *et al.*, 2004). Dessa forma, o ácido mandélico pode estar reagindo com a PANI levando à formação dessas estruturas. Após a formação do filme $ES_{(mand\acute{e}lico)}/CA@Ag$, o espectro Raman (Figura 58b) evidencia ainda a presença de bandas referentes aos segmentos dopados em 1373 e 1326 cm^{-1} . Porém, o aparecimento das bandas 1459 ($\nu C=N$) e 1219 cm^{-1} ($\nu C-N$ no anel quinônico) indicam uma oxidação parcial das cadeias da PANI. Além das bandas atribuídas à forma ES da PANI, as bandas referentes aos segmentos cíclicos também aparecem no espectro Raman do filme $ES_{(mand\acute{e}lico)}/CA@Au$ (Figura 58c) em 1647 , 1399 e 575 cm^{-1} .

Figura 58 – Espectros de Raman ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) dos filmes a) $\text{ES}_{(\text{mandélico})}/\text{CA}$ b) $\text{ES}_{(\text{mandélico})}/\text{CA}@Ag$ e c) $\text{ES}_{(\text{mandélico})}/\text{CA}@Au$.

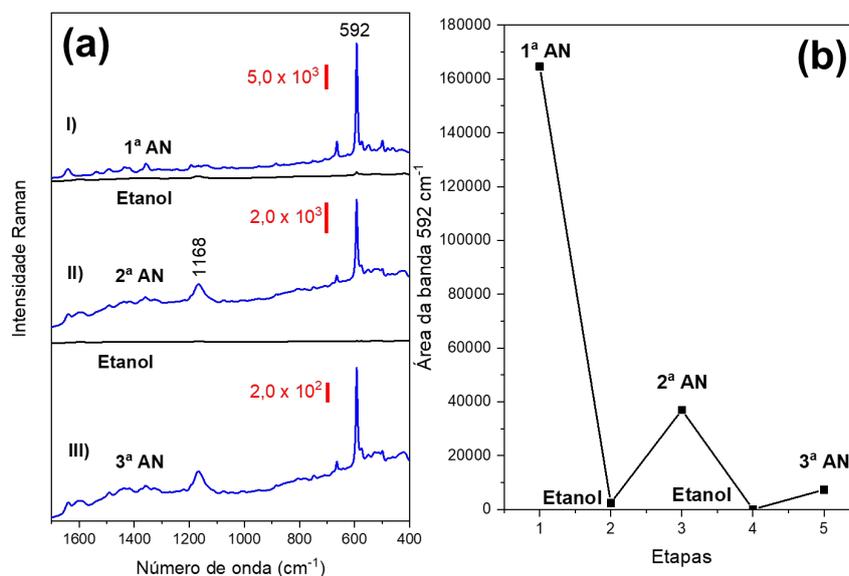


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.4.1.1.1 Avaliação da atividade e reutilização do substrato SERS $\text{ES}_{(\text{mandélico})}/\text{CA}@Ag$

O espectro SERS do AN sobre o substrato $\text{ES}_{(\text{mandélico})}/\text{CA}@Ag$ no primeiro ciclo (1ª AN) apresentou as bandas do corante com uma alta intensificação (Figura 59aI). O FI para esse substrato foi de $1,3 \times 10^5$. O filme passou então por um processo de duas lavagens de 24 h cada em etanol e o espectro evidenciou a diminuição na intensidade da banda do corante. No segundo ciclo, bandas do AN são amplificadas novamente (2ª AN), no entanto, observa-se o aparecimento de bandas da PANI (Figura 59aII). Após mais duas lavagens, somente as bandas do substrato aparecem. O perfil espectral da NA é observado após a terceira imersão do filme no corante (Figura 59aIII). O gráfico da intensidade média da banda 592 cm^{-1} ilustrado na Figura 59b mostra que uma alta intensificação após a primeira imersão do substrato $\text{ES}_{(\text{mandélico})}/\text{CA}@Ag$ no corante (1ª AN). Contudo, uma considerável diminuição na intensidade é observada após a segunda (2ª AN) e terceira (3ª AN) imersão. Novamente, a maior reatividade de Ag e a remoção dessas AgNPs podem estar relacionadas com essa observação.

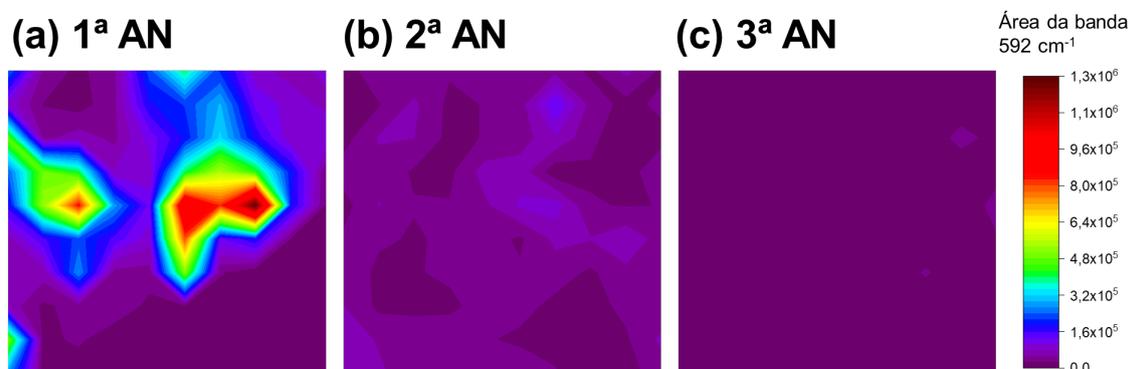
Figura 59 - a) Espectros SERS do AN (azul) e do filme ES_(mandélico)/CA@Ag após ser lavado em etanol (preto) ($\lambda_0 = 785$ nm) no I-primeiro, II-segundo e III-terceiro ciclo de utilização e lavagem. b) Gráfico com a área média da banda 592 cm^{-1} em todas as etapas dos três ciclos.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O mapeamento da banda 592 cm^{-1} para esse substrato, apresentou algumas regiões de *hot spot* de alta intensificação após a primeira medida SERS (1ª AN) (Figura 60a). Na segunda vez que o substrato foi utilizado (2ª AN), o mapeamento indicou maior número de regiões de *hot spots*, no entanto, observa-se uma diminuição na intensidade (Figura 60b). Após a terceira utilização (3ª AN), quase não são observadas regiões de intensificação (Figura 60c). Entretanto, como visto anteriormente no espectro médio, a banda 592 cm^{-1} ainda é observada.

Figura 60 - Mapeamentos SERS ($50 \times 50 \mu\text{m}$ – 100 medidas) da área da banda 592 cm^{-1} do AN sobre o substrato $\text{ES}_{(\text{mandélico})}/\text{CA}@Ag$ após a a) primeira (1^{a} AN), b) segunda (2^{a} AN) e c) terceira (3^{a} AN) imersão na solução do corante.

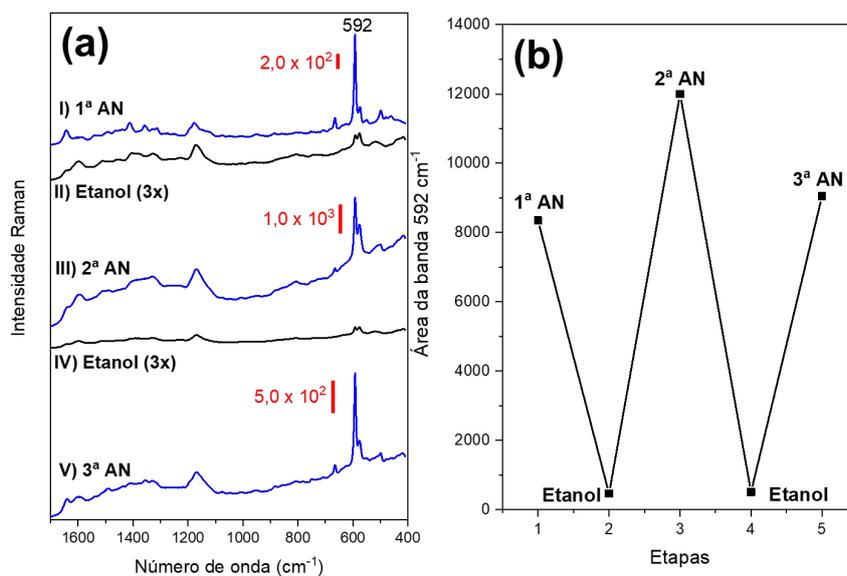


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.4.1.1.2 Avaliação da atividade e reutilização do substrato SERS $\text{ES}_{(\text{mandélico})}/\text{CA}@Au$

A Figura 61aI mostra que ocorre a intensificação do sinal Raman das moléculas do AN adsorvidas sobre o substrato $\text{ES}_{(\text{mandélico})}/\text{CA}@Au$ (1^{a} AN). O FI para esse filme foi de $6,6 \times 10^3$. Esse filme também passou pelo processo de três lavagens consecutivas de 24 h cada em etanol. Após esse processo, observa-se uma considerável diminuição da banda característica do corante em 592 cm^{-1} . No entanto, um ombro fraco dessa banda ainda é observado no espectro médio. Mesmo resultado é observado no segundo ciclo do processo de reutilização Figura 61aII. No terceiro ciclo (3^{a} AN), observa-se novamente a intensificação das bandas do corante (Figura 61aIII). O gráfico da Figura 61b evidencia que ocorre uma variação na intensidade da banda 592 cm^{-1} após a imersão do substrato na solução do corante nos três ciclos. Essa diferença pode estar associada com as flutuações do sinal SERS.

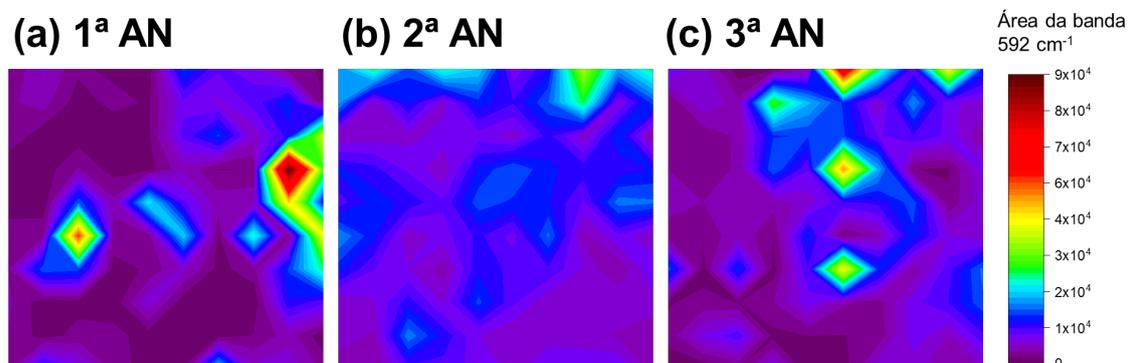
Figura 61 – a) Espectros SERS do AN (azul) e do filme $ES_{(\text{mandélico})}/CA@Au$ após ser lavado em etanol (preto) ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) no I-primeiro, II-segundo e III-terceiro ciclo de utilização e lavagem. b) Gráfico com a área média da banda 592 cm^{-1} em todas as etapas dos três ciclos.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O mapeamento SERS da banda 592 cm^{-1} após a primeira (Figura 62a), segunda (Figura 62b) e terceira (Figura 62c) imersão na solução do AN apresentam características similares de distribuição das regiões de *hot spots* ao longo da superfície do filme. Esses *hot spots* dispersos podem estar relacionados com as regiões aglomerado de AuNPs, como observado nas imagens MEV.

Figura 62 – Mapeamentos SERS ($50 \times 50 \mu\text{m}$ – 100 medidas) da área da banda 592 cm^{-1} do AN sobre o substrato $\text{ES}_{(\text{mandélico})}/\text{CA}@Au$ após a a) primeira (1ª AN), b) segunda (2ª AN) e c) terceira (3ª AN) imersão na solução do corante.

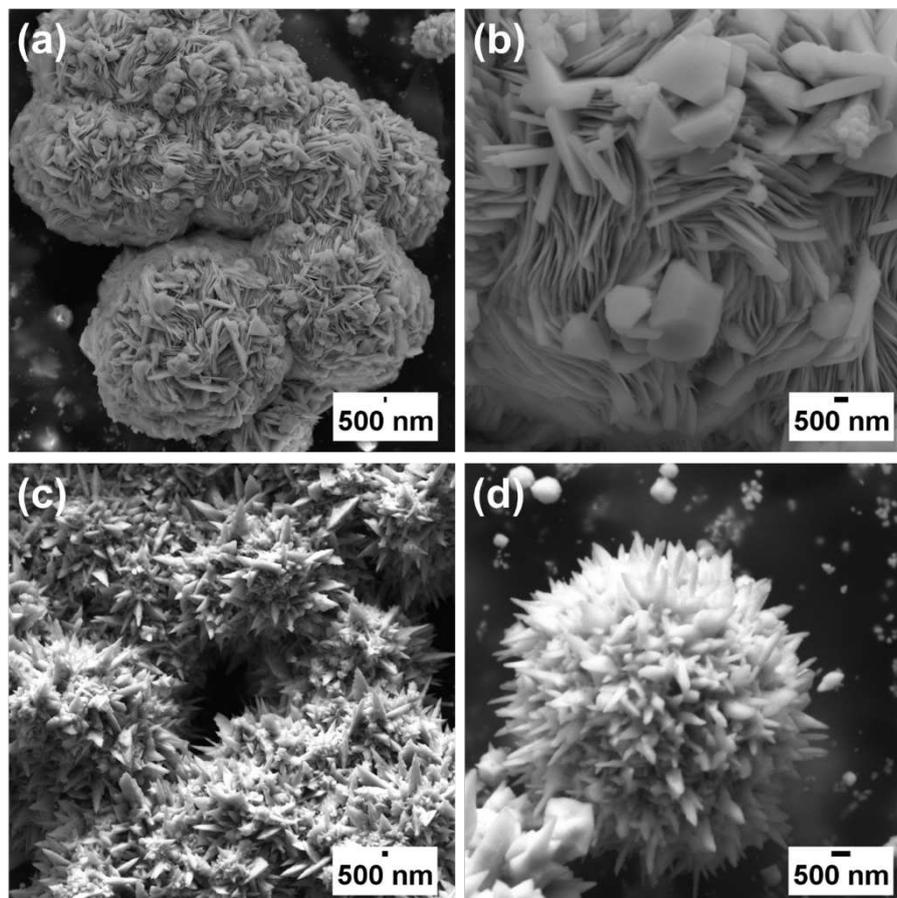


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.4.1.2 Caracterização dos filmes $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Ag$ e $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Au$

Microesferas aglomeradas compostas de folhas de Ag são observadas sobre a superfície do filme $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Ag$ (Figura 63a). No entanto, como podemos observar através da Figura 63b, a espessura e o padrão de crescimento das folhas de Ag diferem daquelas formadas sobre o filme $\text{ES}_{(\text{mandélico})}/\text{CA}@Ag$. Já sobre o filme $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Au$, são observadas estruturas esféricas aglomeradas, em grandes extensões, compostas de nanoespinhos de Au (Figura 63c). Além disso, estruturas esféricas isoladas também são observadas ao longo do filme (Figura 63d).

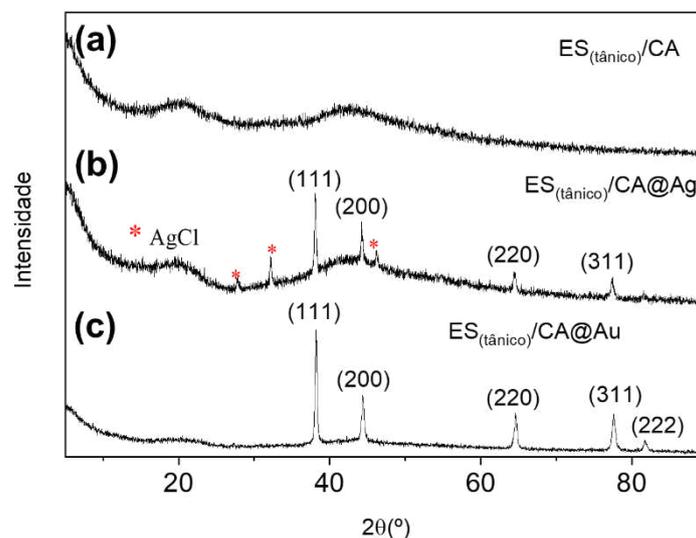
Figura 63 – Imagens MEV das a) microesferas de Ag aglomeradas e b) nanofolhas sobre o filme $ES_{(tânico)}/CA@Ag$ e microesferas de espinhos c) aglomeradas e d) isoladas sobre o filme $ES_{(tânico)}/CA@Au$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Com relação ao filme $ES_{(tânico)}/CA$, o padrão de difração apresenta o mesmo perfil característico de polímeros amorfos (Figura 64a). Quando as AgNPs são sintetizadas por esse filme, o padrão de difração do filme $ES_{(tânico)}/CA@Ag$ (Figura 64b) apresenta os picos característicos da estrutura cfc da Ag^0 em $2\theta = 38,1^\circ$; $44,1^\circ$; $64,3^\circ$ e $77,5^\circ$. Além desses, são observados os picos referentes ao AgCl em $2\theta = 27,8^\circ$; $32,1^\circ$ e $46,1^\circ$. A formação do AgCl deve estar associada com a contaminação do reagente ácido tânico com ions Cl^- , assim como observado no ácido mandélico. Para o filme $ES_{(tânico)}/CA@Au$, somente os picos referentes às AuNPs são observadas em $2\theta = 38,2^\circ$; $44,3^\circ$; $64,6^\circ$; $77,6^\circ$ e $81,7^\circ$ (Figura 64c).

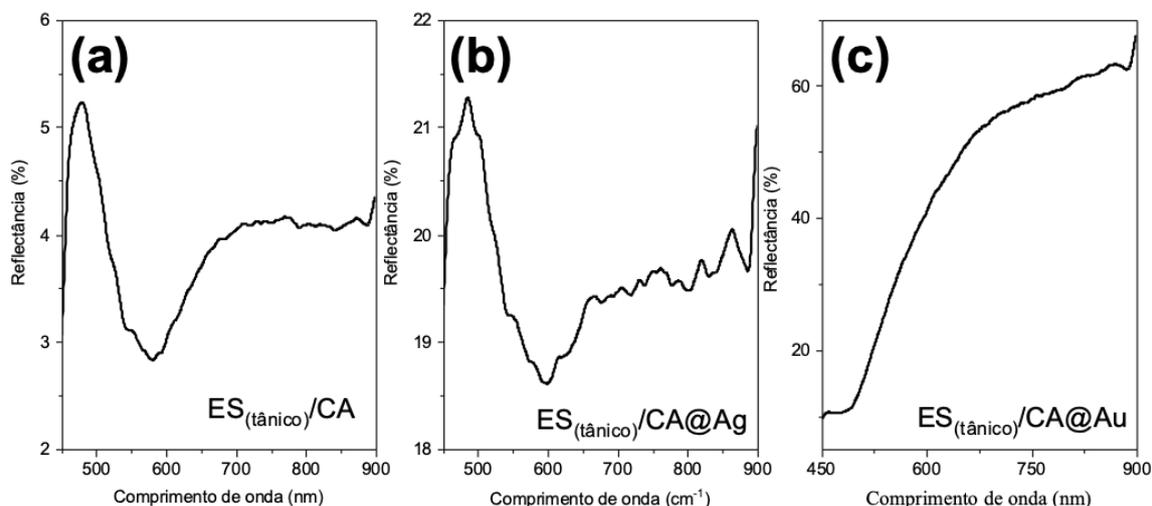
Figura 64 – Padrão de difração dos filmes a) $ES_{(tânico)}/CA$ b) $ES_{(tânico)}/CA@Ag$ e c) $ES_{(tânico)}/CA@Au$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

No espectro de reflectância do filme $ES_{(tânico)}/CA$ (Figura 65a), é possível observar um mínimo em aproximadamente 580 nm. Houve um deslocamento para comprimento de onda maiores quando comparado ao espectro de reflectância do filme EB/CA , previamente mostrado na Figura 53a. Esse deslocamento e a presença de uma calda que se estende para maiores número de onda são indicativos de que o filme foi levemente dopado com o ácido tânico. O espectro de reflectância do filme $ES_{(tânico)}/CA@Ag$ (Figura 65b) apresenta o mesmo perfil do espectro do $ES_{(tânico)}/CA$, indicando que a PANI não foi oxidada durante o processo de imersão do filme $ES_{(tânico)}/CA$ na solução do sal de prata. Por outro lado, o espectro de reflectância do filme $ES_{(tânico)}/CA@Au$ (Figura 65c) apresenta somente um mínimo em torno de 470 nm indicando que, nesse caso, houve a oxidação da PANI durante o processo de imersão do filme $ES_{(tânico)}/CA$ na solução do sal de ouro.

Figura 65 – Espectros de reflectância dos filmes a) $ES_{(tânico)}/CA$, b) $ES_{(tânico)}/CA@Ag$ e c) $ES_{(tânico)}/CA@Au$.

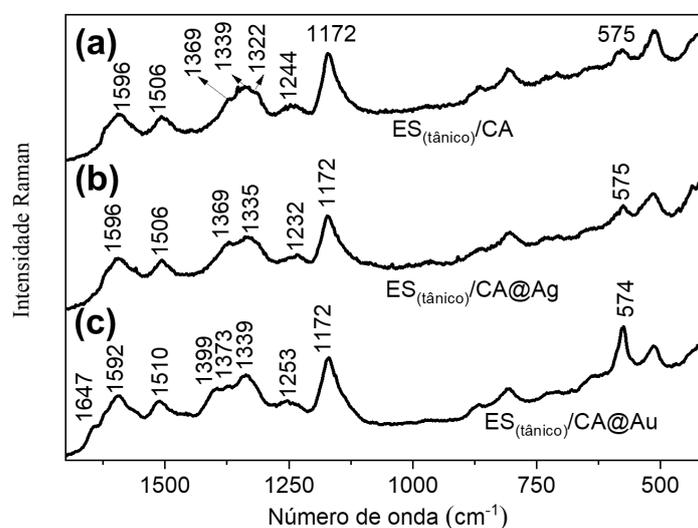


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O espectro Raman do filme $ES_{(tânico)}/CA$ (Figura 66a) apresenta o perfil da forma ES da PANI. Além disso, é possível observar o aparecimento da banda em 575 cm^{-1} , que é associado a presença dos grupos cíclicos, como a fenoxazina, na estrutura da PANI (Nascimento *et al.*, 2004). Isso ocorre devido ao ácido tânico atuar como um reticulante, ou seja, tem a capacidade de formar ligações cruzadas em outras estruturas por meio de ligações covalentes (Chen *et al.*, 2022). Após a imersão desse filme em $AgNO_3$, o espectro Raman do filme $ES_{(tânico)}/CA@Ag$ (Figura 66b) apresentou as mesmas bandas observadas no espectro do filme $ES_{(tânico)}/CA$. A única mudança observada é o deslocamento da banda 1244 para 1232 cm^{-1} . Assim como observado nos espectros de reflectância, a semelhança entre os espectros sugere que a maior parte do filme não foi oxidado quando em contato com a solução do sal de prata. Porém, como observado através da difração de raios X, houve a formação de Ag^0 sobre o filme. A explicação para essa observação, pode estar no fato de o ácido tânico ser um agente redutor de íons Ag^+ devido à presença de vários grupos catecol e pirogalol em sua estrutura (Hao *et al.*, 2018). Logo, esse ácido reduz os íons Ag^+ formando AgNPs estabilizadas pelo próprio ácido que além de atuar como dopante, está interagindo com a cadeia da PANI através de ligações de hidrogênio, interações π - π e interações de Van der Waals (Sun *et al.*, 2017). No entanto, a presença da blenda polimérica PANI/CA desempenha um papel importante na determinação da morfologia das

estruturas de Ag formadas. Isso ocorre porque as AgNPs reduzidas por apenas ácido tânico tendem a possuir uma morfologia aproximadamente esférica, como pode ser observado em diversos estudos na literatura (Gangwar *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2020; Srichaiyapol *et al.*, 2021). O espectro Raman do filme ES_(tânico)/CA@Au (Figura 66c) apresenta as bandas características da ES-PANI. Assim como no espectro filme ES_(tânico)/CA@Ag, poucas alterações são observadas em comparação com o filme ES_(tânico)/CA. Entretanto, como indicado pelo espectro de reflectância (Figura 65c), a PANI sofre oxidação após imersão no sal de ouro. Logo, a presença de seguimentos dopados pode estar associada à dopagem da PANI com ácido acético formado através da hidrólise do CA. Além disso, esse espectro apresenta as bandas dos grupos cíclicos em 1647, 1399 e 574 cm⁻¹ mais intensas, sugerindo que a interação da PANI com o sal de ouro também leva à formação dessas estruturas.

Figura 66 – Espectros Raman (utilizando o laser $\lambda_0 = 785$ nm) dos filmes a) ES_(mandélico)/CA, b) ES_(mandélico)/CA@Ag, c) ES_(mandélico)/CA@Au, d) ES_(tânico)/CA, e) ES_(tânico)/CA@Ag e f) ES_(tânico)/CA@Au.

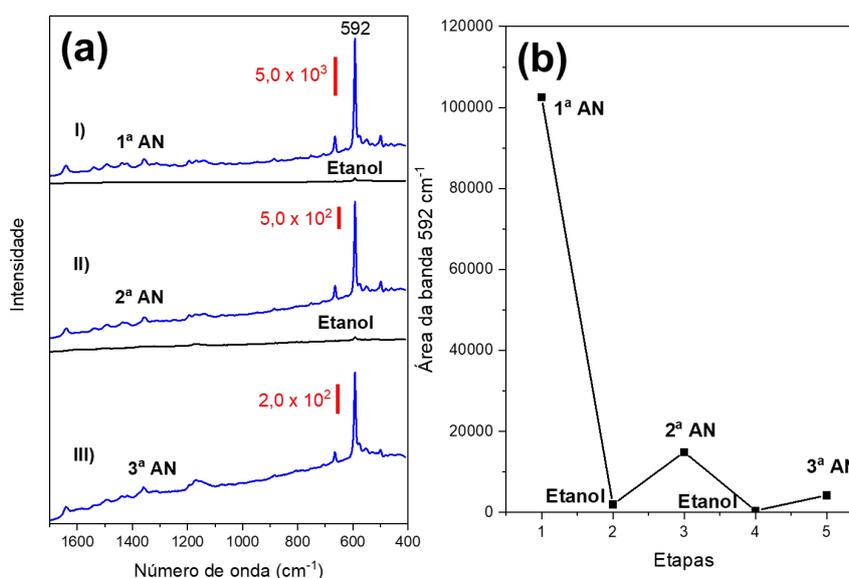


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.4.1.2.1 Avaliação da atividade e reutilização do substrato SERS $ES_{(tânico)}/CA@Ag$

Os espectros SERS correspondentes ao primeiro ciclo de utilização e lavagem do substrato $ES_{(tânico)}/CA@Ag$ são apresentados na Figura 67aI. Após a primeira imersão na solução do corante (1ª AN), apenas as bandas dessa molécula prova são observadas no espectro. O FI para esse substrato foi de $8,2 \times 10^4$. Após duas lavagens de 24 h cada em etanol, as bandas do AN desaparecem, indicando a remoção do corante adsorvido. O espectro do AN é intensificado novamente após a segunda imersão na solução desse corante (2ª AN) e desaparecem após mais duas lavagens de 24 h cada em etanol (Figura 67aII). No terceiro ciclo, as bandas do AN são evidenciadas novamente após a terceira imersão (3ª AN) (Figura 67aIII). O gráfico da intensidade média da banda 592 cm^{-1} ilustrado na Figura 67b mostra diminuição significativa na intensidade no segundo e terceiro uso do substrato. Esse comportamento é semelhante ao observado no substrato $ES_{(mandélico)}/CA@Ag$.

Figura 67 – a) Espectros SERS do AN (azul) e do filme $ES_{(tânico)}/CA@Ag$ após ser lavado em etanol (preto) ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) no I-primeiro, II-segundo e III-terceiro ciclo de utilização e lavagem. b) Gráfico com a área média da banda 592 cm^{-1} em todas as etapas dos três ciclos.

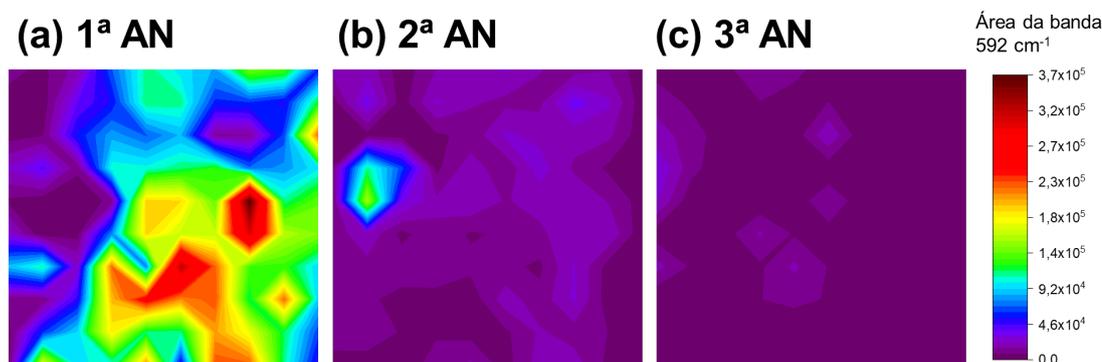


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O mapeamento SERS da banda 592 cm^{-1} , após a primeira imersão do substrato $ES_{(tânico)}/CA@Ag$ no AN (1ª AN) (Figura 68a), apresenta uma extensa região de *hot spots*

ao longo do filme. Essas regiões correspondem aos aglomerados de microesferas formadas de folhas de Ag, observadas anteriormente na Figura 63a. Já o mapeamento após a segunda imersão (2ª AN) (Figura 68b), apresenta uma diminuição na extensão da região de intensificação e na intensidade da banda. O mesmo é observado no mapeamento após a terceira imersão no corante (3ª AN) (Figura 68c). Esse resultado se assemelha àqueles observados para os outros substratos contendo AgNPs analisados anteriormente, nos quais a eficiência do substrato é diminuída possivelmente devido à oxidação e remoção das AgNPs durante o processo de lavagem do substrato.

Figura 68 – Mapeamentos SERS ($50 \times 50 \mu\text{m}$ – 100 medidas) da área da banda 592 cm^{-1} do AN sobre o substrato $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Ag$ após a a) primeira (1ª AN), b) segunda (2ª AN) e c) terceira (3ª AN) imersão na solução do corante.



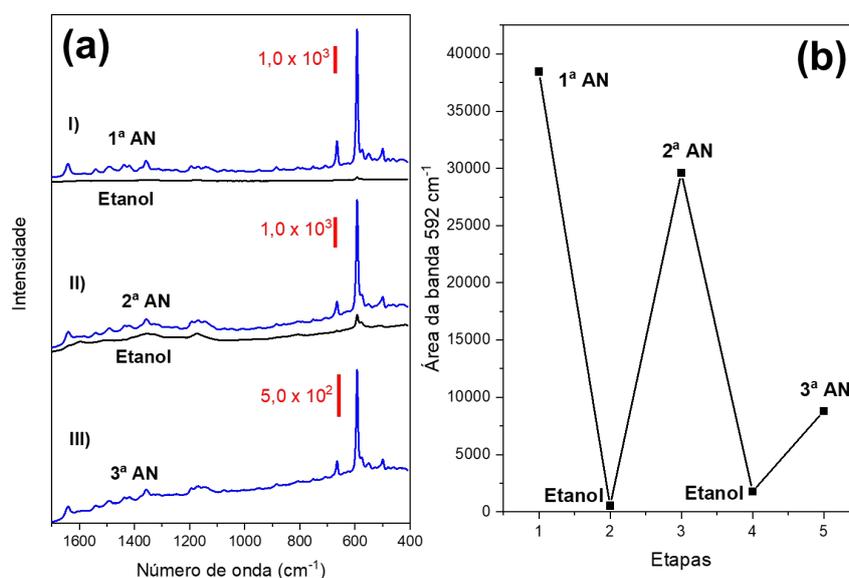
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.4.1.2.2 Avaliação da atividade e reutilização do substrato SERS $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Au$

No primeiro ciclo, após a primeira imersão do filme $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Au$ na solução do corante (1ª AN), também é observada a intensificação do sinal Raman do corante, conforme evidenciado no espectro da Figura 69aI. O FI calculado para esse substrato foi de $3,0 \times 10^4$. Após três lavagens de 24 h cada, o sinal Raman desse corante desaparece. No segunda ciclo, as bandas do AN voltam a serem intensificadas (2ª AN) (Figura 69aII). Contudo, mesmo após três lavagens, uma fraca banda em 592 cm^{-1} é apresentada. No terceiro ciclo (3ª AN), a banda do corante é intensificada pelo substrato novamente (Figura 69aIII). O gráfico da intensidade média da banda 592 cm^{-1} ilustrado na Figura 69b revela que uma alta intensificação após a primeira imersão do filme $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Au$ no corante (1ª AN). Já

após a segunda imersão (2ª AN), uma diminuição na intensidade é apresentada. O mesmo é observado na terceira (3ª AN) imersão na solução de AN.

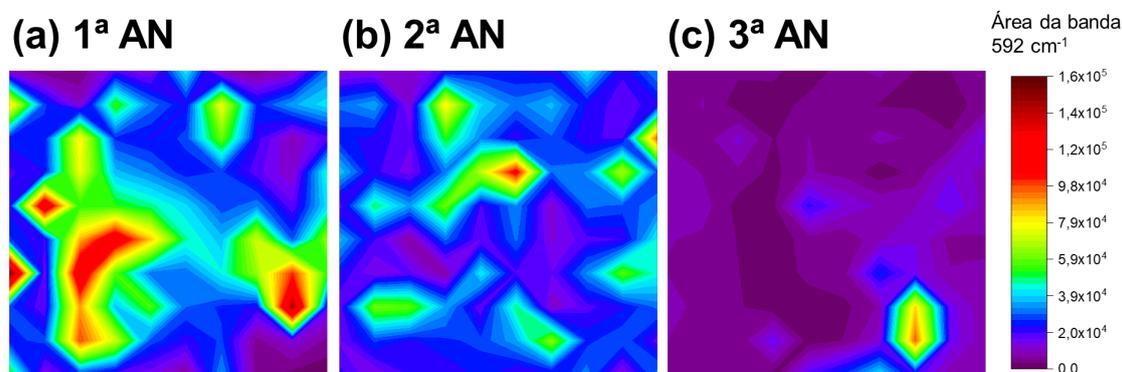
Figura 69 – a) Espectros SERS do AN (azul) e do filme ES_(tânico)/CA@Au após lavado em etanol (preto) no I-primeiro, II-segundo e III-terceiro ciclo de utilização e lavagem. b) Gráfico com a área média da banda 592 cm⁻¹ em todas as etapas dos três ciclos.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O mapeamento SERS da banda 592 cm⁻¹, após a primeira imersão do substrato ES_(tânico)/CA@Au no AN (1ª AN) (Figura 70a), apresenta várias regiões de *hot spots* ao longo do filme. Essas regiões são mantidas após a segunda (2ª AN) (Figura 70b) e terceira (2ª AN) (Figura 70c) imersão do filme no corante. Apesar disso, esses mapeamentos mostram a diminuição na intensidade ao longo do processo de lavagem e reutilização.

Figura 70 – Mapeamentos SERS ($50 \times 50 \mu\text{m}$ – 100 medidas) da área da banda 592 cm^{-1} do AN sobre o substrato $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Au$ após a a) primeira (1^{a} AN), b) segunda (2^{a} AN) e c) terceira (3^{a} AN) imersão na solução do corante.

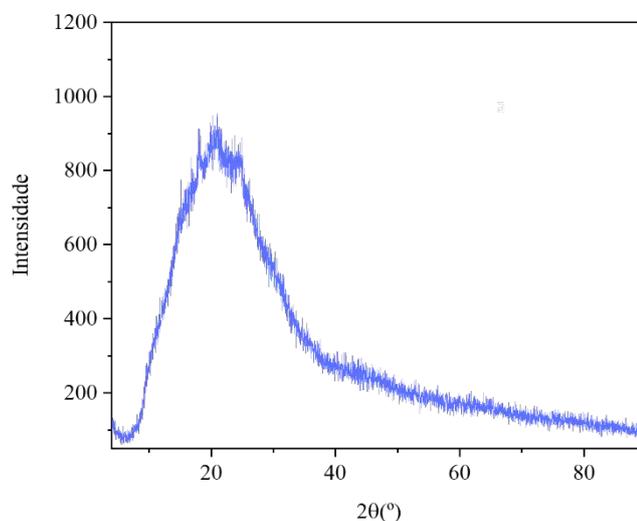


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.5 EBBULK

Como observado anteriormente, quando a PANI dopada com HCl é exposta à solução de AgNO_3 , além da formação de AgNPs, são formados o AgCl na superfície do filme. Para evitar esse produto indesejado e promover a formação controlada das AgNPs, um passo crucial no preparo dos filmes da blenda $\text{PANI}_{(\text{bulk})}/\text{CA}$ é a desprotonação da PANI dopada com HCl. Esse processo é realizado por meio do tratamento da ES_{bulk} (dopada com HCl) com NH_4OH . O NH_4OH age removendo os íons Cl^- presentes na PANI, permitindo a formação da EB bulk. Na Figura 71, é possível observar o padrão de difração da EB bulk em pó. Em torno de $2\theta = 20^\circ$, é identificado um pico largo. A presença desse pico indica que a EB bulk não possui uma estrutura cristalina bem definida, diferente do observado para as nanofibras de PANI dopadas com HCl.

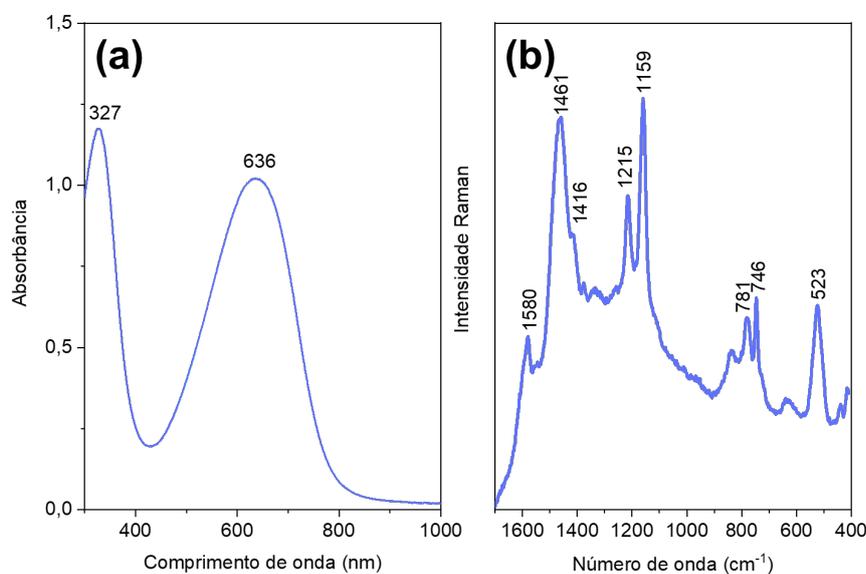
Figura 71 - Padrão de difração EB bulk em pó.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

No espectro UV-Vis apresentado na Figura 72a, são observadas duas bandas de absorção que são características da forma EB. Em torno de 327 nm, é identificada uma banda que corresponde à transição eletrônica π - π^* . Já a banda em 636 nm, é atribuída à transferência de carga dos anéis benzênicos para os anéis quinônicos da PANI desprotonada. O espectro Raman (Figura 72b) apresenta as bandas da forma EB em 1580 (ν C=C), 1461 (ν C=N), 1215 (ν C-N no anel quinônico) e 1159 cm^{-1} (β C-H no anel quinônico) (Ćirić-Marjanović, Trchová e Stejskal, 2008).

Figura 72 - Espectros a) UV-Vis e b) Raman ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) da EB bulk em pó.

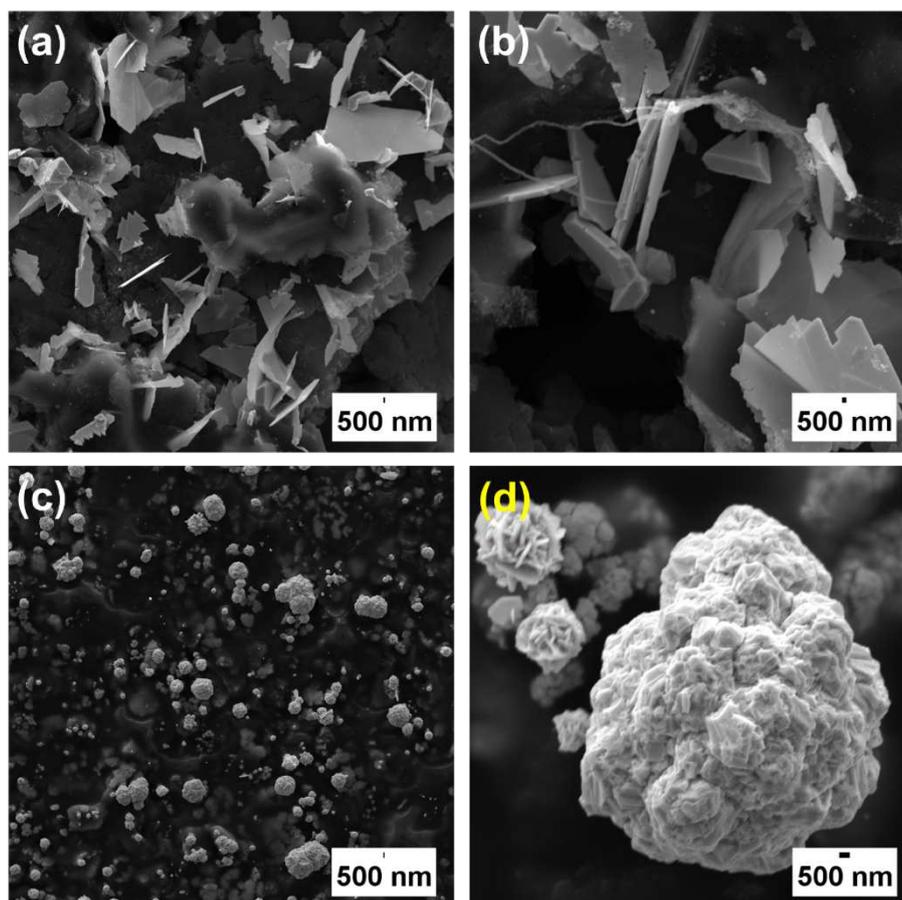


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.5.1 Caracterização dos filmes $\text{EB}_{(\text{bulk})}/\text{CA}@Ag$ e $\text{EB}_{(\text{bulk})}/\text{CA}@Au$

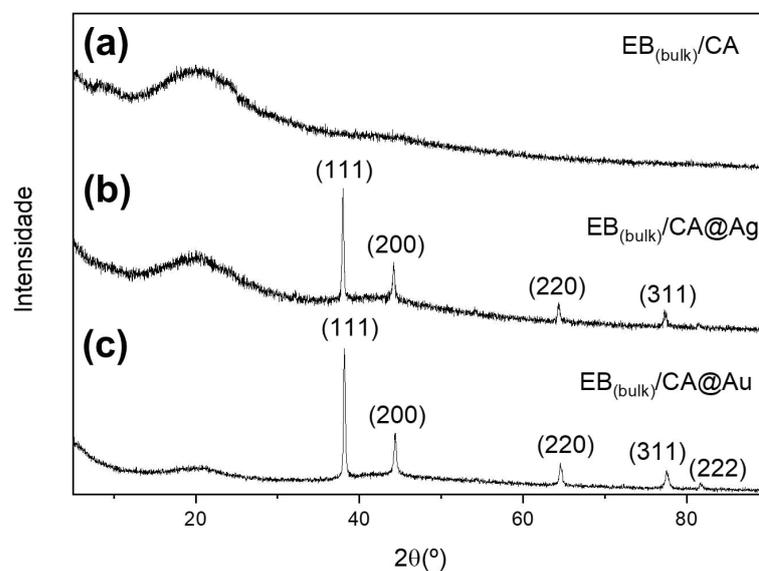
A mistura entre o sólido da EB bulk e o CA resultou na formação de um filme plástico de coloração azul escura. Com base no mesmo procedimento adotado para a preparação dos filmes de nanofibras PANI dopadas e CA, o filme $\text{EB}_{(\text{bulk})}/\text{CA}@Ag$ foi obtido por meio da imersão do filme $\text{EB}_{(\text{bulk})}/\text{CA}$ na solução do AgNO_3 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) por 24 h. A Figura 73a mostra uma imagem MEV desse filme com a presença de estruturas de Ag com uma morfologia semelhante a folhas ao longo da superfície. A Figura 73b, também obtida por MEV evidencia que estas folhas apresentam diferentes espessuras. Já sobre o filme $\text{EB}_{(\text{bulk})}/\text{CA}@Au$ (Figura 73c), observa-se que foram formadas estruturas aproximadamente esféricas. Uma imagem com maior magnificação é apresentada na Figura 73d. Essa imagem demonstra que as esferas menores são formadas a partir do ajuntamento de folhas de Au. Já as estruturas maiores são compostas de estruturas irregulares com a superfície rugosa. A partir desses dados, sugere-se que inicialmente são formados os aglomerados de folhas de Au que servem de base para o crescimento da estrutura levando à formação das estruturas irregulares maiores.

Figura 73 - Imagens MEV das folhas de Ag sobre o filme da EB_(bulk)/CA@Ag com a) menor e b) maior magnificação e das c) microestruturas esféricas formadas de d) folhas e estruturas irregulares sobre o filme EB_(bulk)/CA@Au.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

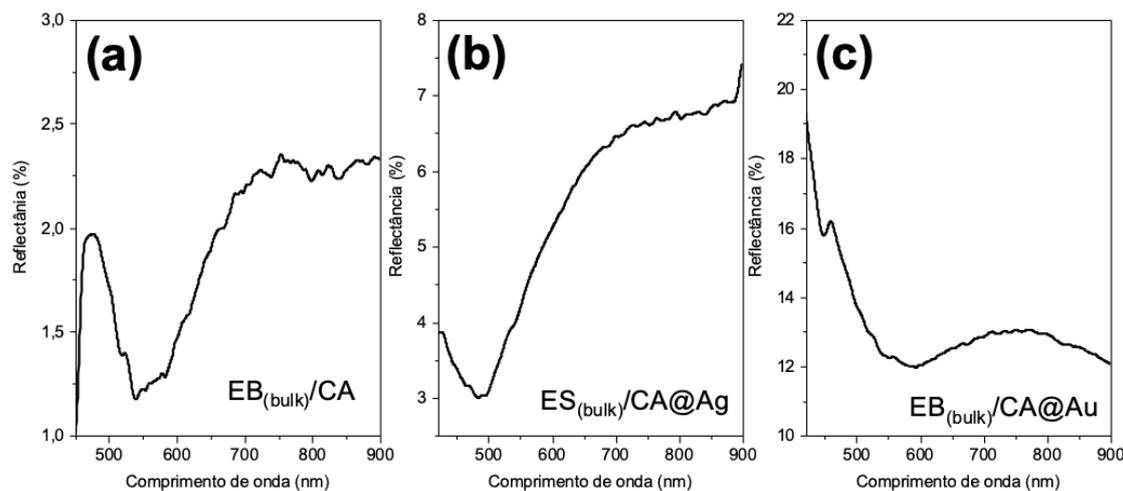
A Figura 74a apresenta o padrão de difração do filme EB_(bulk)/CA, indicando a estrutura amorfa da blenda polimérica com um halo em $2\theta = 20,0^\circ$. O padrão de difração do filme EB_(bulk)/CA@Ag (Figura 74b) revela os picos característicos da prata metálica em $2\theta = 37,9^\circ$; $44,1^\circ$; $64,3^\circ$ e $77,0^\circ$. Esses picos correspondem aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cfc da Ag. O padrão de difração do filme EB_{Bulk}/CA@Au (Figura 74c) apresenta os picos referentes a estrutura cfc do Au em $2\theta = 38,1^\circ$; $44,3^\circ$; $64,5^\circ$; $77,5^\circ$ e $81,7^\circ$.

Figura 74 - Padrão de difração de raios X do filme $EB_{(bulk)}/CA@Ag$.

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O espectro de reflectância do filme $EB_{(bulk)}/CA$ (Figura 75a) apresenta um mínimo em aproximadamente 580 nm, referente aos segmentos desprotonados. Já o mínimo em cerca de 900 nm corresponde às transições eletrônicas nos segmentos que ainda permanecem dopados ou que foram dopados pelo ácido acético liberado pelo CA. Padrão espectral semelhante é observado para os filmes $EB_{(bulk)}/CA@Ag$ (Figura 75b) e $EB_{(bulk)}/CA@Au$ (Figura 75c).

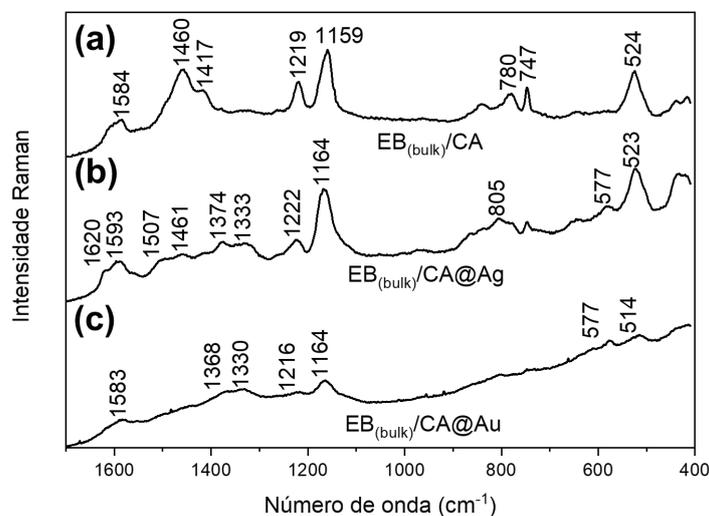
Figura 75 - Espectros de refletância dos filmes a) $EB_{(bulk)}/CA$, b) $EB_{(bulk)}/CA@Ag$ e $EB_{(bulk)}/CA@Au$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O espectro Raman do filme $EB_{(bulk)}/CA$ (Figura 76a) apresenta o mesmo perfil característico da EB bulk em pó. O espectro do filme $EB_{(bulk)}/CA@Ag$ apresenta um ombro em 1507 cm^{-1} e as bandas em 1374 e 1333 cm^{-1} atribuídas às vibrações nos segmentos semiquinônicos (Figura 76b). A presença desses segmentos dopados pode estar relacionada ao processo de hidrólise do CA e formação do ácido acético. Bandas semelhantes são observadas no espectro do filme $EB_{(bulk)}/CA@Au$ (Figura 76c).

Figura 76 - Espectros Raman ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) dos filmes a) $\text{EB}_{(\text{bulk})}/\text{CA}$, b) $\text{EB}_{(\text{bulk})}/\text{CA}@Ag$ e c) $\text{EB}_{(\text{bulk})}/\text{CA}@Au$.

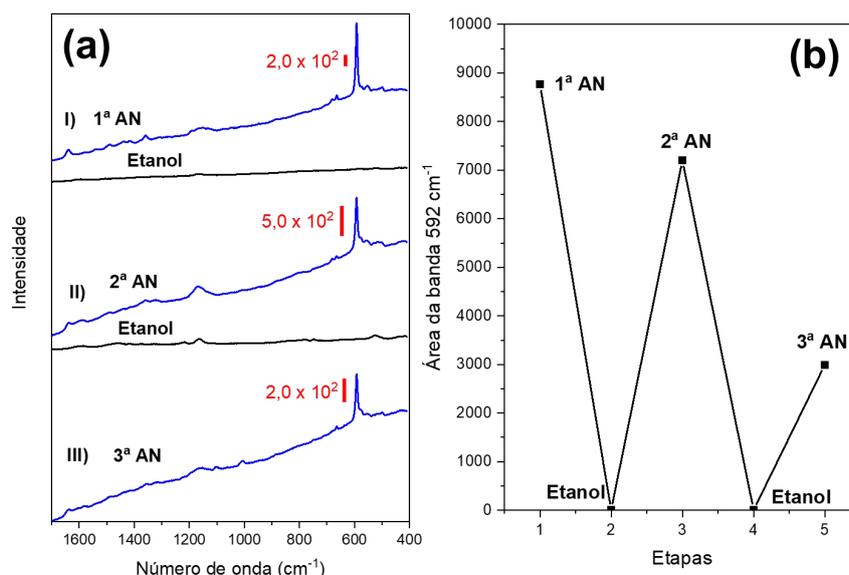


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.5.1.1 Avaliação da atividade e reutilização do substrato SERS $\text{EB}_{(\text{bulk})}/\text{CA}@Ag$

No primeiro ciclo, o espectro SERS médio do AN (1ª AN) (Figura 77aI) mostra a intensificação da banda em 592 cm^{-1} do corante. O FI para esse substrato foi de $7,0 \times 10^3$. Para esse filme, apenas uma lavagem de 24 h foi necessária para remover o corante. Após esse processo, as bandas do AN não são mais observadas. Após a segunda imersão (2ª AN) (Figura 77aII), as bandas do AN são intensificadas novamente e desaparecem após o segundo processo de lavagem de 24 h em etanol. No terceiro ciclo (3ª AN) (Figura 77aIII), as bandas do AN são observadas novamente. A necessidade de apenas uma lavagem para remover o corante pode estar relacionada com a morfologia das AgNPs. Nos outros filmes com AgNPs analisados, observou-se a formação de estruturas de Ag aglomeradas ao longo da superfície. Essas estruturas apresentam espaços, cavidades e curvaturas que dificultam o acesso do solvente para a remoção do corante adsorvido. Portanto, mais lavagens são necessárias para removê-lo. No entanto, no filme $\text{EB}_{(\text{bulk})}/\text{CA}@Ag$, foram formadas folhas de prata com uma área mais exposta para interação com o solvente. Isso facilita o processo de lavagem, resultando na remoção mais eficiente do corante. O gráfico da Figura 77b apresenta a intensidade média da banda 592 cm^{-1} para os espectros dos três ciclos. Para esse caso, observa-se a diminuição na intensidade da banda após a segunda (2ª AN) e terceira (3ª AN) imersão do filme no corante indicando uma diminuição na eficiência do filme ao longo do processo de utilização.

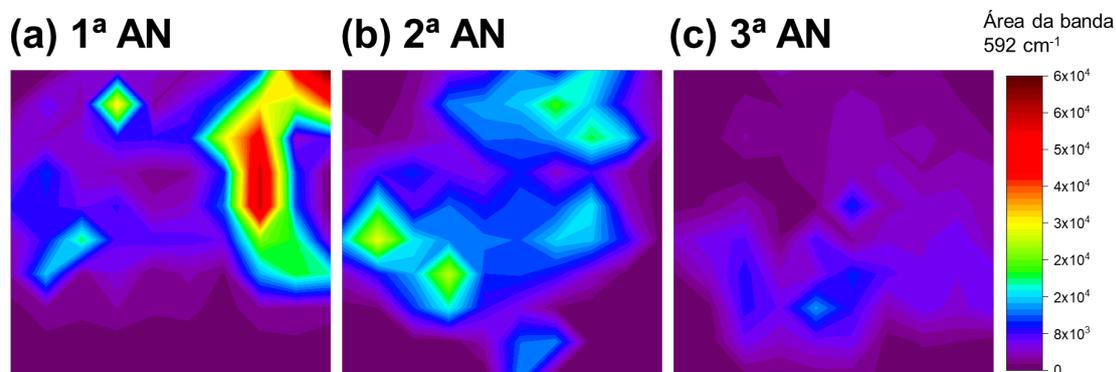
Figura 77 – a) Espectros SERS do AN (azul) e do filme $EB_{(bulk)}/CA@Ag$ e após ser lavado em etanol (preto) ($\lambda_0 = 785$ nm) no I-primeiro, II-segundo e III-terceiro ciclo de utilização e lavagem. b) Gráfico com a área média da banda 592 cm^{-1} em todas as etapas dos três ciclos.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O mapeamento SERS do AN após a primeira imersão do filme $ES_{(bulk)}/CA@Ag$ na solução desse corante (1ª AN) (Figura 78a) apresenta algumas regiões de *hot spots* distribuídas ao longo do filme. Alguns pontos com intensidade maior são observados. Esses pontos podem indicar os locais de aglomeração das folhas de Ag. O mapeamento após a segunda (2ª AN) (Figura 78b) e terceira (3ª AN) (Figura 78c) imersão também mostram que o corante tem sua banda característica intensificada em algumas regiões. Esses resultados sugerem que esse filme $EB_{(bulk)}/CA@Ag$ mantém sua capacidade de intensificar o sinal Raman do corante ao longo de múltiplas imersões. No entanto, é importante destacar que a intensidade do sinal e o número de *hot spots* diminui gradualmente durante o processo de reutilização.

Figura 78 – Mapeamentos SERS ($50 \times 50 \mu\text{m}$ – 100 medidas) da área da banda 592 cm^{-1} do AN sobre o substrato $\text{ES}_{(\text{bulk})}/\text{CA}@Ag$ após a a) primeira (1^{a} AN), b) segunda (2^{a} AN) e c) terceira (3^{a} AN) imersão na solução do corante.

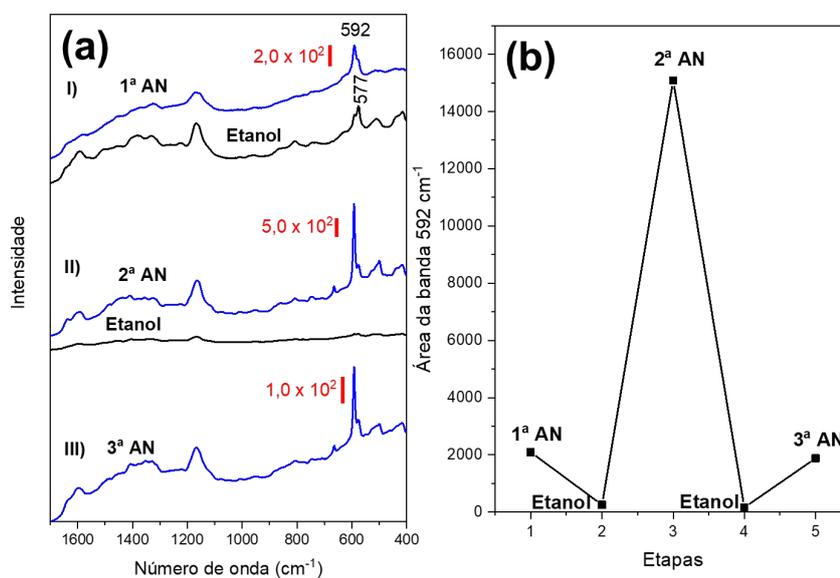


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.5.1.2 Avaliação da atividade e reutilização do substrato SERS $\text{EB}(\text{bulk})/\text{CA}@Au$

O espectro SERS médio do AN (1^{a} AN) (Figura 79aI) apresenta uma baixa intensificação da banda em 592 cm^{-1} do corante. Além dessa banda, somente as bandas da PANI são observadas. O FI para esse substrato foi de $1,6 \times 10^3$. Essa baixa intensificação está relacionada com a morfologia das microestruturas maiores que não apresentam características eficientes para o SERS. As microestruturas menores, formadas pelas folhas de Au, podem se responsáveis pelo sinal observado. Posteriormente, esse filme passou por 5 lavagens de 24 h cada em etanol para a remoção do corante. Na segunda imersão (2^{a} AN) (Figura 79aII), a banda do AN é intensificada novamente e desaparece após mais 5 lavagens. No terceiro ciclo (3^{a} AN) (Figura 79aIII), a banda 592 cm^{-1} volta a aparecer. O gráfico da Figura 79b evidencia uma intensidade média muito maior para a banda do AN na segunda imersão (2^{a} AN) em comparação a primeira (1^{a} AN) e terceira (3^{a} AN) devido as flutuações no sinal SERS.

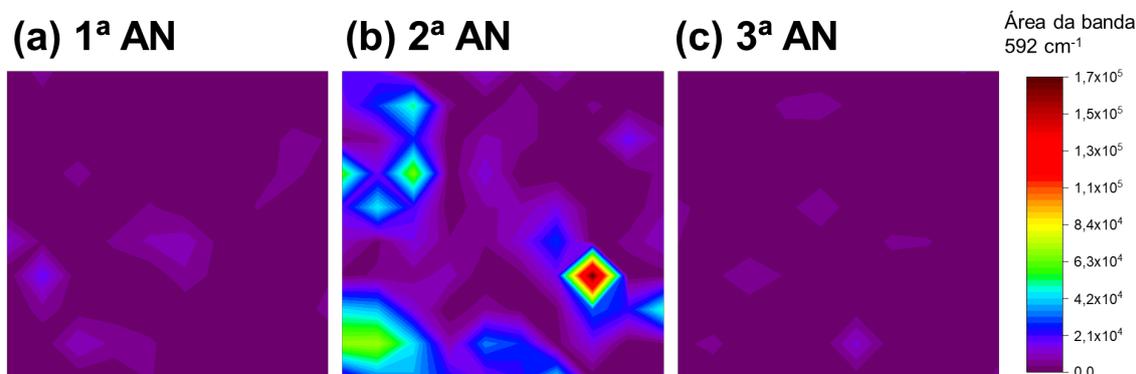
Figura 79 - a) Espectros SERS do AN (azul) sobre o filme $EB_{(bulk)}/CA@Au$ e após ser lavado em etanol (preto) ($\lambda_0 = 785$ nm) no I-primeiro, II-segundo e III-terceiro ciclo de utilização e lavagem.. b) Gráfico com a área média da banda 592 cm^{-1} em todas as etapas dos três ciclos.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O mapeamento SERS na primeira imersão do filme na solução do corante (1ª AN) (Figura 80a) apresenta apenas regiões isoladas de baixa intensificação que correspondem às regiões com a presença de microestruturas de Au ao longo do filme. Após a segunda imersão (2ª AN) (Figura 80b) o mapeamento apresenta uma região com *hot spots* mais intensos. Isso pode estar ocorrendo devido a heterogeneidade das estruturas de Au sobre o filme. Já na última imersão (3ª AN), o mapeamento (Figura 80c) volta a apresentar regiões de baixa intensificação similar ao primeiro mapeamento.

Figura 80 - Mapeamentos SERS ($50 \times 50 \mu\text{m}$ – 100 medidas) da área da banda 592 cm^{-1} do AN sobre o substrato $\text{ES}_{(\text{bulk})}/\text{CA}@Au$ após a a) primeira (1^{a} AN), b) segunda (2^{a} AN) e c) terceira (3^{a} AN) imersão na solução do corante.

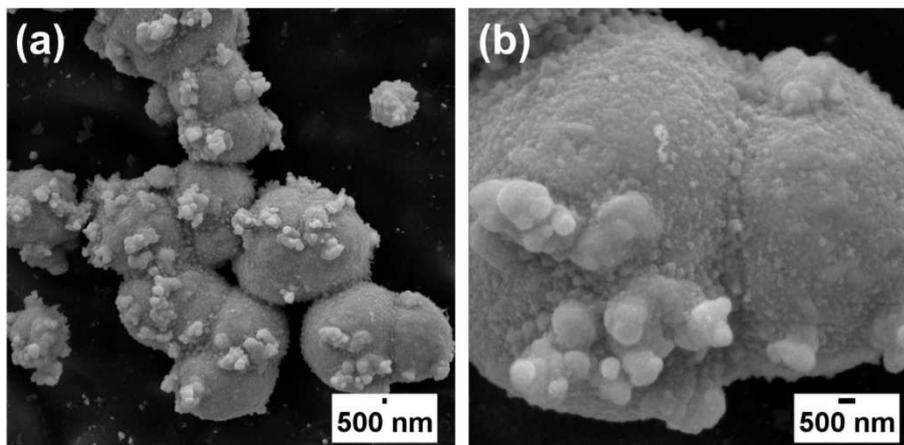


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.6 SÍNTESE DE NPS BIMETÁLICAS

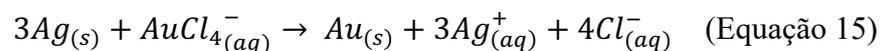
Para a realização da síntese de NPs bimetálicas Ag-Au, o filme $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Ag$ foi imerso em solução de sal de ouro em três diferentes tempos: 1, 5 e 10 s. Na Figura 81a é possível observar que após 1 s de imersão do filme $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Ag$ na solução de HAuCl_4 , verifica-se a presença das esferas de Ag formadas sobre o filme $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Ag$, como já observadas na Figura 63a. Uma imagem MEV de maior magnificação (Figura 81b) evidencia que essas esferas de Ag são recobertas por uma camada de Au com morfologia globular.

Figura 81 - Imagens MEV do filme $ES_{(t\grave{a}nico)}/CA@Ag-Au(1s)$ com a) menor e b) maior magnificação.



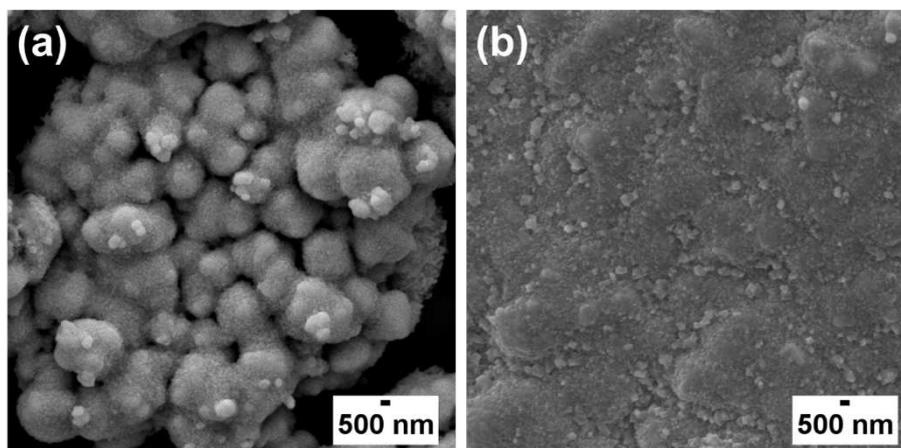
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Nesse processo, ocorre uma reação de substituição galvânica, na qual Ag^0 superficial é oxidada, enquanto os íons de ouro (Au^{3+}) são reduzidos e depositados sobre as esferas Ag, seguindo a Equação 15.



Quando o filme $ES_{(t\grave{a}nico)}/CA@Ag$ é imerso por 5 segundos na solução de sal de Au, a imagem MEV (Figura 82a) mostra um crescimento lateral das AuNPs. Dessa forma, observa-se que o espaçamento entre as esferas metálicas vai desaparecendo devido a esse crescimento. Já na Figura 82b, observamos que após a imersão do filme $ES_{(t\grave{a}nico)}/CA@Ag$ por 10 segundos no sal de Au, regiões do filme apresentam grandes estruturas recobertas de Au.

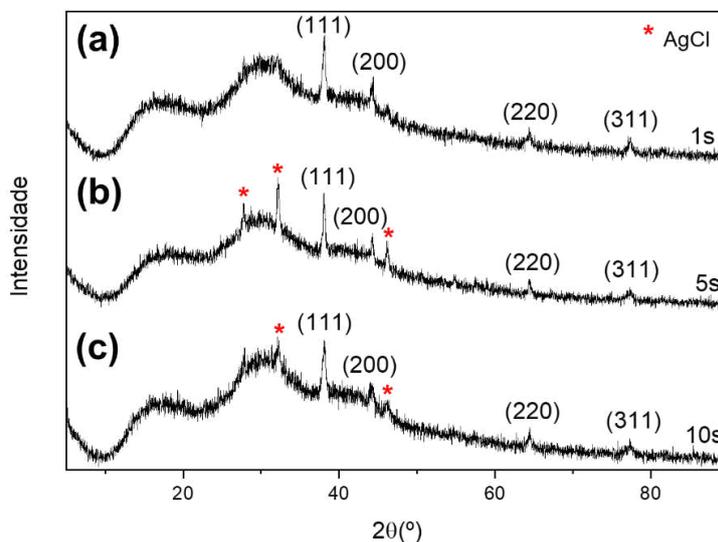
Figura 82 - Imagens MEV do filme a) $ES_{\text{(tânico)}}/CA@Ag-Au(5s)$ e b) $ES_{\text{(tânico)}}/CA@Au-Au(10s)$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O padrão de difração do filme $ES_{\text{(tânico)}}/CA@Ag-Au(1s)$ (Figura 83a) apresentou as reflexões de Bragg em $2\theta = 38,1^\circ; 44,4^\circ; 64,3^\circ; 77,4^\circ$, correspondendo aos planos característicos da estrutura cfc tanto da Ag^0 quanto do Au^0 . Esses mesmos picos foram observados tanto para o filme $ES_{\text{(tânico)}}/CA@Ag-Au(5s)$ (Figura 83b) quanto para $ES_{\text{(tânico)}}/CA@Ag-Au(10s)$ (Figura 83c). No entanto, o padrão de difração desses dois últimos filmes apresentou picos referentes à estrutura do $AgCl$ formados devido a contaminação do reagente, ácido tânico, como discutido anteriormente.

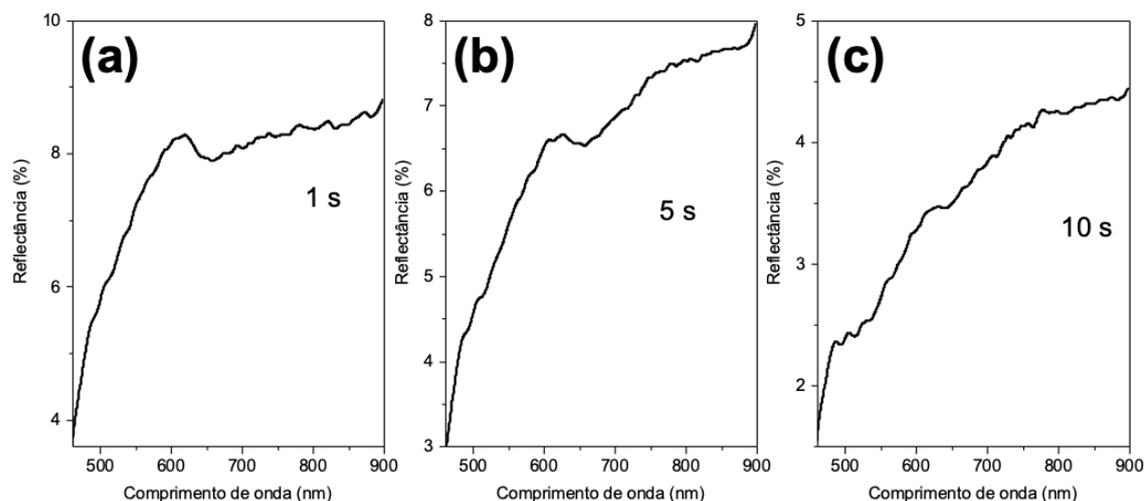
Figura 83 - Padrão de difração de raios X para os filmes a) $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(1s)$ e b) $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(5s)$ e c) $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(10s)$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O espectro de reflectância para o filme $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(1s)$ (Figura 84a) apresentou um ombro em 650 nm que se estende para maiores comprimento de onda. Esse resultado está associado com a presença de porções dopadas e não dopadas da PANI ao longo do filme, resultado esse observado para a maioria dos filmes discutidos neste trabalho. Perfil espectral semelhante são observados para os filmes $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(5s)$ (Figura 84b) e $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(10s)$ (Figura 84c).

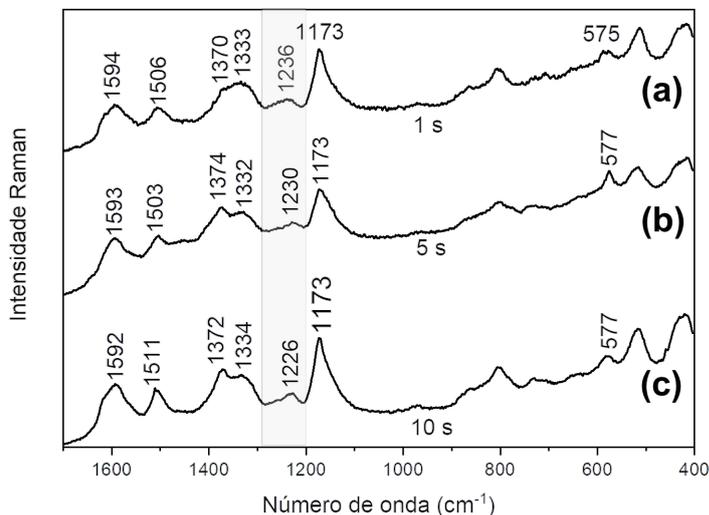
Figura 84 - Espectros de reflectância dos filmes a) $ES_{\text{(tânico)}/CA@Ag-Au(1s)}$ e b) $ES_{\text{(tânico)}/CA@Ag-Au(5s)}$ e c) $ES_{\text{(tânico)}/CA@Ag-Au(10s)}$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A Figura 85 apresenta os espectros Raman para os filmes imersos por 1, 5 e 10 s na solução do sal de ouro. Todos exibem o perfil característico da forma dopada da PANI. No entanto, o espectro imerso por 1 s (Figura 85a) apresenta a banda 1236 cm^{-1} a qual se desloca para 1230 cm^{-1} no espectro de 5 s (Figura 85b) e para 1226 cm^{-1} no espectro de 10 s (Figura 85c). Esse deslocamento para um menor número de onda com o aumento do tempo de exposição do filme ao sal de ouro indica a formação de mais grupos quinônicos. Isso significa que, além da formação de Au^0 através da substituição galvânica, íons Au^{3+} também estão sendo reduzidos pela PANI.

Figura 85 - Espectro Raman ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) dos filmes a) $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Ag\text{-Au}(1\text{s})$ e b) $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Ag\text{-Au}(5\text{s})$ e c) $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Ag\text{-Au}(10\text{s})$

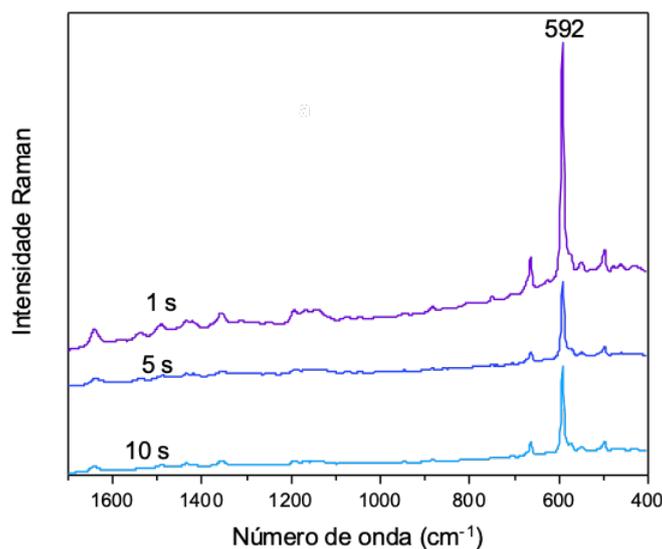


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.6.1 Avaliação da atividade e reutilização dos substratos SERS $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Ag\text{-Au}(1\text{s})$, $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Ag\text{-Au}(5\text{s})$ e $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Ag\text{-Au}(10\text{s})$.

Os três filmes foram utilizados como substratos SERS para o AN. A Figura 86 apresenta os espectros SERS médio. Em todos os espectros é observado a intensificação das bandas do corante. No entanto, é perceptível a diminuição da intensidade da banda 592 cm^{-1} para os substratos $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Ag\text{-Au}(5\text{s})$ e $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Ag\text{-Au}(10\text{s})$ em comparação com o filme $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Ag\text{-Au}(1\text{s})$. O FI para os filmes foram $8,7 \times 10^4$, $2,9 \times 10^4$ e $3,0 \times 10^4$, respectivamente.

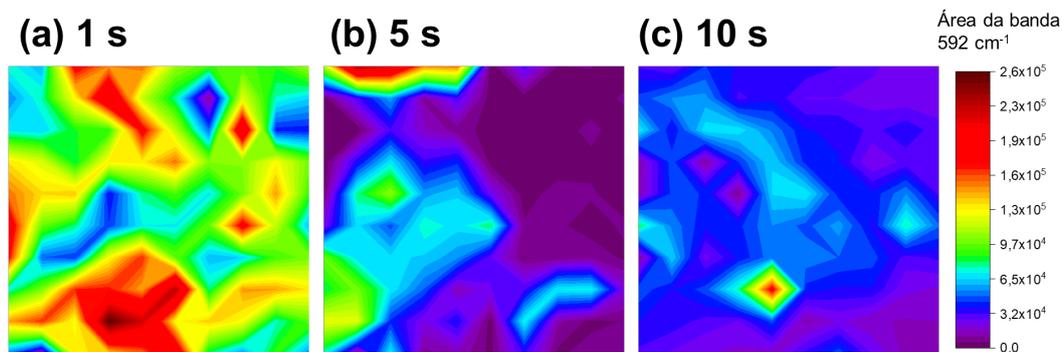
Figura 86 - Espectro SERS médio ($\lambda_0 = 785$ nm) do AN adsorvido sobre os filmes $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(1s)$, $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(5s)$ e $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(10s)$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O mapeamento SERS da banda 592 cm^{-1} do AN sobre o filme $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(1s)$ (Figura 87a) apresenta uma alta intensificação ao longo da área analisada. No entanto, é confirmado a diminuição da intensidade no mapeamento dos filmes $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(5s)$ (Figura 87b) e $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(10s)$ (Figura 87c). Logo, o crescimento das AuNPs ao longo do tempo interfere no sinal SERS observado.

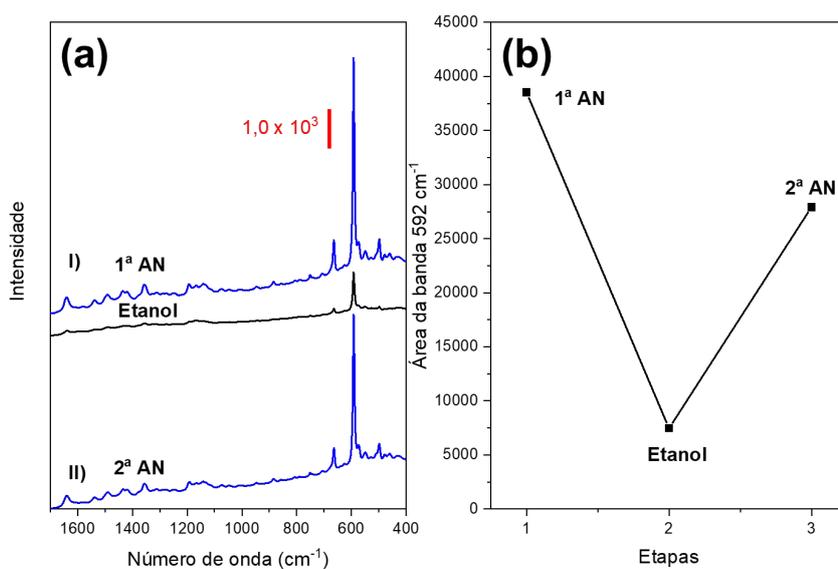
Figura 87 - Mapeamentos SERS ($50 \times 50\ \mu\text{m} - 100$ medidas) da área da banda 592 cm^{-1} do AN sobre os substratos a) $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(1s)$, b) $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(5s)$ e c) $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(10s)$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O processo de reutilização do substrato $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(10s)$ foi testado. Após a primeira utilização do substrato (1ª AN), o filme passou por 5 lavagens de 24 h cada na tentativa de remover o corante. O espectro (Figura 88aI) mostra que ainda é perceptível a presença da banda em 592 cm^{-1} revelando dificuldade de remoção do corante. Devido ao fato de que nesse filme forma-se uma camada de AuNPs mais extensa, dificultando o processo de lavagem do filme. Apesar disso, a reutilização desse substrato (2ª AN) intensifica novamente as bandas do corante, como pode ser observado na Figura 88aII. A Figura 88b apresenta um gráfico com a intensidade média para esses três espectros confirmando esses resultados.

Figura 88 - a) Espectros SERS do AN (azul) e do filme $ES_{(tânico)}/CA@Ag-Au(10s)$ após sere lavado em etanol (preto) ($\lambda_0 = 785\text{ nm}$) no I-primeiro, II-segundo e III-terceiro ciclo de utilização e lavagem. b) Gráfico com a área média da banda 592 cm^{-1} em todas as etapas dos três ciclos.



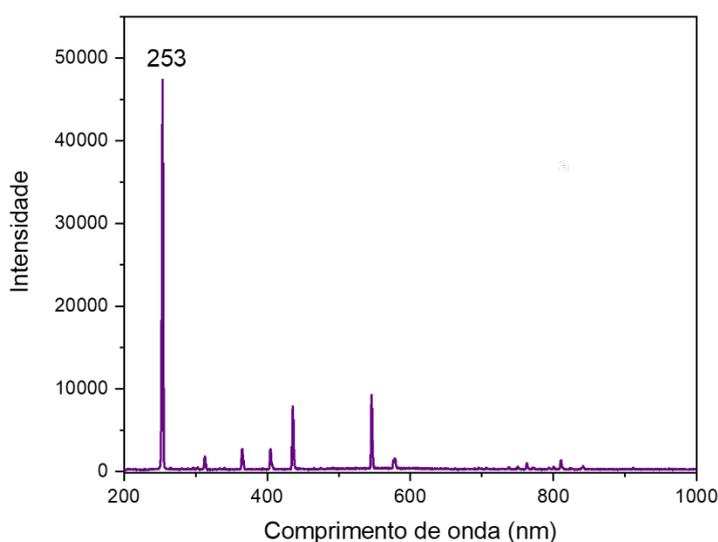
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.7 REUTILIZAÇÃO DO SUBSTRATO SERS PELA REMOÇÃO DA MOLÉCULA PROVA UTILIZANDO RADIAÇÃO UV

Como observado nas discussões anteriores, o processo de lavagem dos filmes com solvente pode remover e oxidar a superfície das as NPs além de ser uma possível fonte de contaminação do sistema. Por isso, uma nova metodologia de limpeza do substrato foi proposta.

A reutilização do filme $ES_{(tânico)}/CA@Au$ foi testada através da exposição desse substrato à luz na região do UV para a auto limpeza através da degradação do corante AN. A Figura 89 apresenta o espectro de emissão da lâmpada de mercúrio utilizada. Um pico de emissão mais intenso é observado em 253 nm.

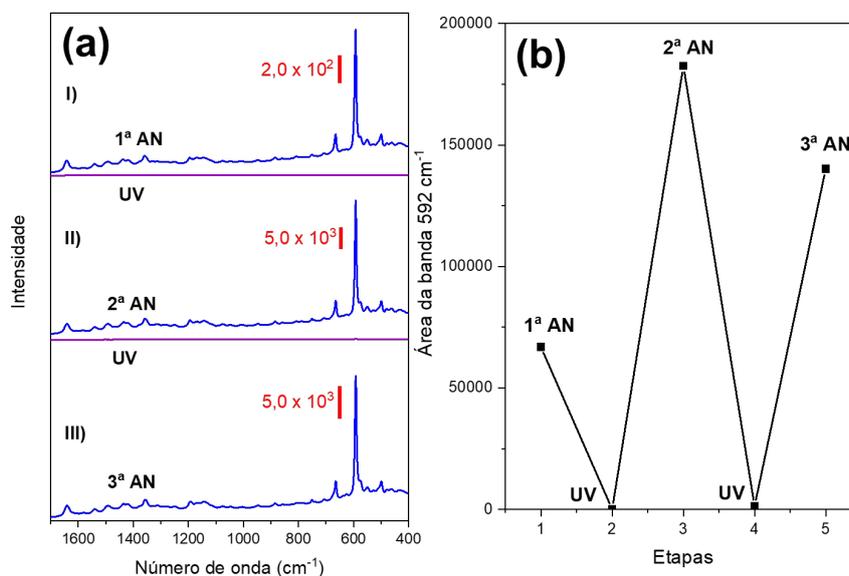
Figura 89 - Espectro de emissão da lâmpada UV.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A Figura 90aI apresenta o espectro SERS do AN adsorvido sobre esse filme após a primeira imersão do filme no corante (1ª AN) e o espectro medido após o substrato ser incidido por radiação UV por 8 h. Nesse último espectro, não são mais observadas as bandas características do AN, o que indica a degradação do corante. No segundo ciclo (Figura 90aII), é possível observar que o sinal Raman do analito é intensificado novamente após a segunda imersão (2ª AN), sendo que essas bandas voltam a desaparecer após mais 8 h de exposição à luz UV. Após a terceira imersão na solução do AN (3ª AN) (Figura 90aIII), há novamente a intensificação das bandas características desse corante. O gráfico da intensidade média da banda 592 cm^{-1} (Figura 90b) mostra que o espectro médio da segunda imersão (2ª AN) apresenta maior intensidade do que o da primeira (1ª AN). Após a terceira imersão (3ª AN), o espectro médio apresenta uma diminuição na intensidade em comparação com a intensidade da 2ª AN.

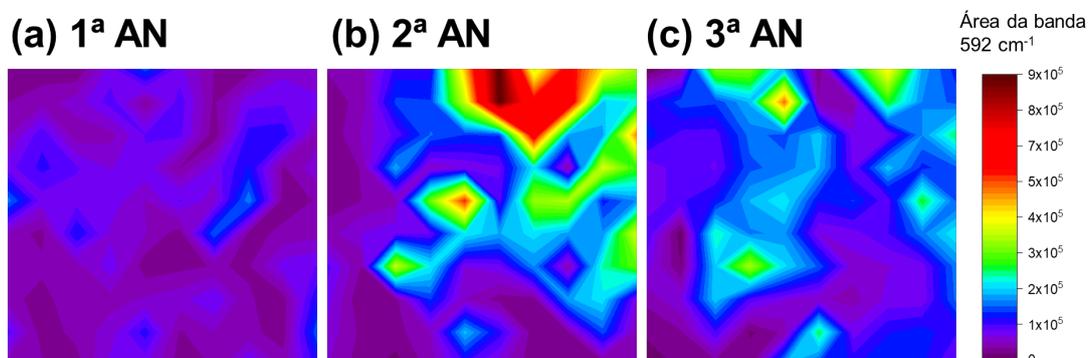
Figura 90 – a) Espectros SERS do AN (azul) e do filme ES_(tânico)/CA@Au irradiado com luz UV (preto) ($\lambda_0 = 785$ nm) no I-primeiro, II-segundo e III-terceiro ciclo de utilização e limpeza. b) Gráfico com a área média da banda 592 cm^{-1} em todas as etapas dos três ciclos.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

O mapeamento dos filmes após a primeira imersão no corante é apresentado na Figura 91a. Várias regiões de *hot spots* são observadas ao longo do filme. Apesar da diferença na intensidade, devido a heterogeneidade da disposição das AgNPs sobre o filme, as regiões de *hot spots* se mantem após a segunda (2^a AN) (Figura 91b) e terceira (3^a AN) (Figura 91c) imersão na solução do AN. Isso sugere que as AuNPs permanecem consistentes ao longo dos ciclos de imersão, resultando na formação dessas várias regiões de intensificação do sinal Raman ao longo do filme.

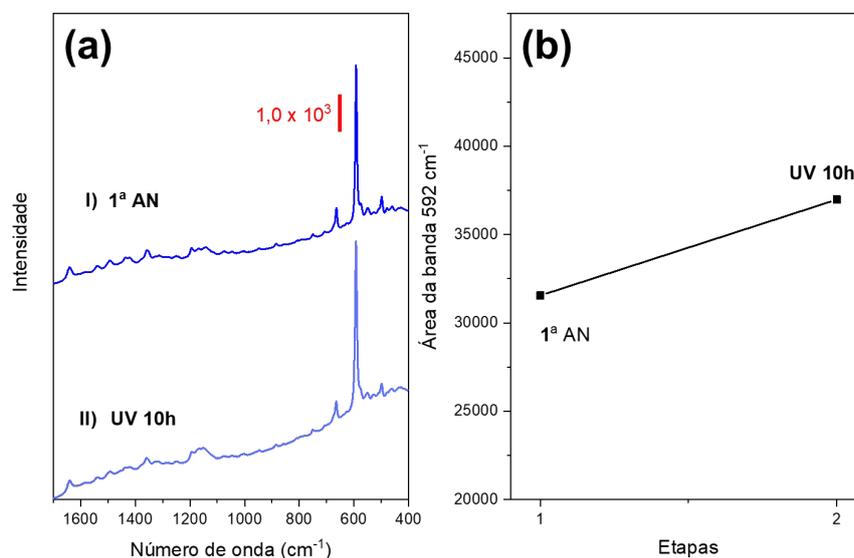
Figura 91 - Mapeamentos SERS ($50 \times 50 \mu\text{m}$ – 100 medidas) da área da banda 592 cm^{-1} do AN sobre o substrato $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Au$ após a a) primeira (1^{a} AN), b) segunda (2^{a} AN) e c) terceira (3^{a} AN) imersão na solução do corante.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Devido à natureza condutora da PANI, esse polímero tem sido testado na fotocatalise de corantes utilizando radiação UV, revelando resultados interessantes (Haspulat Taymaz *et al.*, 2021). O mecanismo proposto consiste na incidência da fonte eletromagnética sobre a PANI a qual absorve os fótons causando a transição $\pi-\pi^*$. Essa excitação leva à geração espécies oxidantes que atuam na degradação do corante (Saha *et al.*, 2020). Dessa forma, a degradação do AN, na mesma concentração, foi testada utilizando o substrato $\text{ES}_{(\text{tânico})}/\text{CA}@Ag$. A Figura 92a apresenta os espectros após a primeira medida (1^{a} AN) e após 10 h de radiação UV. Não foram observadas mudanças nos espectros. E a intensidade da banda 592 cm^{-1} foi maior após a irradiação da luz UV do que após a primeira medida (Figura 92b), isso ocorreu devido as flutuações no sinal SERS. Dessa forma, conclui-se que a PANI não tem o principal papel na degradação do corante e que as NPs podem estar relacionadas com esses resultados.

Figura 92 – a) Espectros SERS ($\lambda_0 = 785$ nm) do I-AN e do II - filme ES_(tânico)/CA@Ag após 10 h de radiação UV. b) Gráfico com a área média da banda 592 cm^{-1} dos dois espectros.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A catálise plasmônica é um campo emergente que se dedica ao estudo da aceleração de reações químicas por meio do fenômeno de LSPR (Silva, da *et al.*, 2022). É fundamental ressaltar que a catálise plasmônica ainda está em estágio de desenvolvimento e muitos aspectos de seu mecanismo ainda não são totalmente compreendidos. No entanto, é reportado que a energia fornecida pela radiação eletromagnética se concentra na superfície das NPs e em seguida convertidas em pares de elétrons-buracos excitados (Aslam *et al.*, 2018). Devido ao excesso de energia cinética, esses elétrons podem se transferir para níveis desocupados de moléculas aceitadoras ou materiais em contato com a superfície das NPs (Amendola *et al.*, 2017). Além disso, é acreditado que o aquecimento resultante da oscilação da nuvem eletrônica tenha um efeito acelerador sobre a reação, uma vez que promove a excitação de estados vibracionais (Christopher, Xin e Linic, 2011). Essa energia térmica adicional pode fornecer a energia necessária para superar as barreiras energéticas da reação, aumentando assim a taxa de reação.

Apesar dessa possibilidade, são necessários estudos adicionais para comprovar o mecanismo de degradação do corante AN nesse sistema. Contudo, a irradiação deste substrato SERS com a luz UV é um procedimento promissor para o reuso de substratos SERS.

5 CONCLUSÕES

A combinação da PANI com diferentes morfologias, juntamente com o CA, resulta na formação de filmes plásticos e flexíveis e auto-suportados, eliminando a necessidade de um substrato adicional. A imersão destes filmes em solução contendo íons Ag(I) ou Au(III) levam a formação de AgNPs e AuNPs. As espectroscopias UV-VIS-NIR e Raman sugerem a oxidação da ES-PANI para PB-PANI durante a formação das NPs. No entanto, devido à instabilidade da forma oxidada da PANI, esta é reduzida para a forma EB e dopada pelo ácido acético resultante da hidrólise do CA. A dopagem da PANI com ácidos clorídrico, mandélico e tânico nos filmes resulta na formação de NPs com diferentes morfologias. O ácido tânico, além de ser um dopante, também atua como agente redutor dos íons metálicos. Esses nanocompósitos apresentaram atividade SERS ao utilizar o corante AN ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) como analito. Diferentes intensificações do sinal SERS e distribuição de regiões de *hot spots* foram obtidas sobre esses substratos. Essas diferenças estão diretamente relacionadas ao metal, morfologia e distribuição das NPs. A Tabela 5 apresenta os valores de FI para o AN adsorvido após a primeira imersão em todos os substratos preparados. Os substratos de contendo AgNPs apresentaram maiores valores de FI. Dentre substratos com AuNPs, o filme ES_(tânico)/CA@Au foi o que apresentou maior FI.

Tabela 5 – Tabela com os valores de FI do AN adsorvido sobre os substratos formados pela blenda PANI/CA após a primeira imersão na solução do corante.

Substrato	FI
ES _(clorídrico) /CA@Ag-AgCl	$2,0 \times 10^2$
ES _(clorídrico) /CA@Ag	$7,0 \times 10^4$
ES _(clorídrico) /CA@Au	$3,5 \times 10^3$
ES _(mandélico) /CA@Ag	$1,3 \times 10^5$
ES _(mandélico) /CA@Au	$6,6 \times 10^3$
ES _(tânico) /CA@Ag	$8,2 \times 10^4$
ES _(tânico) /CA@Au	$3,0 \times 10^4$
EB _(bulk) /CA@Ag	$7,0 \times 10^3$
EB _(bulk) /CA@Au	$1,6 \times 10^3$
ES _(tânico) /CA@Ag-Au(1s)	$8,7 \times 10^4$
ES _(tânico) /CA@Ag-Au(5s)	$2,9 \times 10^4$
ES _(tânico) /CA@Ag-Au(10s)	$3,0 \times 10^4$

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Durante o teste de reutilização dos substratos, aqueles contendo AgNPs apresentaram menor eficiência à medida que o número de lavagens e reutilizações aumentava. Fatores como a remoção e oxidação das AgNPs, contaminação e agregação do corante podem estar contribuindo para esses resultados. No entanto, quando se trata de uma única utilização desses substratos, filmes com AgNPs são mais vantajosos devido a maior intensificação das bandas do AN promovida por essas nanoestruturas. Por outro lado, os substratos contendo AuNPs requerem mais lavagens para remover o corante, mas sua eficiência não diminui drasticamente durante o processo de reutilização. Os mapeamentos SERS indicam a permanência das AuNPs ao longo do uso, o que pode estar relacionada à maior estabilidade do Au⁰ em comparação com o Ag⁰. Dessa forma, filmes contendo AuNPs são mais interessantes quando se trata de reutilização de substratos SERS. Além disso, a blenda polimérica mostrou-se um excelente substrato, pois não sofreu danos durante o uso e reutilização.

Durante o preparo das NPs bimetálicas Ag-Au, observou-se que a Ag⁰ atuou como metal de sacrifício para o crescimento das AuNPs. Uma camada de AuNPs foi formada sobre as estruturas de prata e aumentou conforme o tempo de exposição do filme à solução contendo o sal de ouro aumentou. Além disso, a espectroscopia Raman identificou uma maior oxidação da

PANI com o aumento do tempo de exposição, indicando que a PANI continua fornecendo elétrons para a redução dos íons Au^{3+} . Os filmes apresentaram atividade SERS; no entanto, foi observada uma diminuição no sinal SERS nos filmes que permaneceram mais tempo em contato com a solução de HAuCl_4 . Esse resultado pode estar associado ao aumento do tamanho das AuNPs. Durante o teste de reutilização de um dos filmes bimetálicos, constatou-se uma maior dificuldade na remoção do corante.

Por fim, a degradação do corante sobre as AuNPs formadas sobre o filme dopado com ácido tânico, utilizando a radiação UV, mostrou-se altamente eficiente. O filme apresentou uma intensificação SERS significativa durante os três processos, mantendo as AuNPs intactas. Esse resultado é interessante, uma vez que o filme pôde ser reutilizado sem a necessidade de exposição a um solvente, reduzindo as chances de remoção e contaminação. No entanto, o mecanismo exato dessa degradação ainda requer estudos adicionais.

5.1 PERSPECTIVAS

Diante dos resultados aqui apresentados, a investigação de alguns pontos referentes a preparação, caracterização e utilização dos substratos a base da blenda polimérica PANI/CA é interessante para o reforço do trabalho. Dentre esse destaca-se:

- O estudo do crescimento das estruturas metálicas com o tempo;
- Proposição de rotas sintéticas que permitam uma distribuição mais homogênea das NPs ao longo da superfície dos filmes;
- Determinação do limite de detecção para os substratos;
- Análise da reutilização em concentrações menores da molécula prova,
- A utilização de outras moléculas provas;
- Caracterização por EDS dos filmes bimetálicos e
- Estudo do mecanismo de degradação do corante AN por radiação UV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGARWAL, U. P. Analysis of cellulose and lignocellulose materials by Raman spectroscopy: A review of the current status. **Molecules**, v. 24, n. 9, p. 1–16, 2019.
- AHMAD, T. Reviewing the tannic acid mediated synthesis of metal nanoparticles. **Journal of Nanotechnology**, v. 2014, p. 1–11, 2014.
- AK, M.; TOPPARE, L. Synthesis of star-shaped pyrrole and thiophene functionalized monomers and optoelectrochemical properties of corresponding copolymers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 2–3, p. 789–794, 2009.
- AL-AHMED, A.; MOHAMMAD, F.; RAHMAN, M. Z. AB. Composites of polyaniline and cellulose acetate: preparation, characterization, thermo-oxidative degradation and stability in terms of DC electrical conductivity retention. **Synthetic Metals**, v. 144, n. 1, p. 29–49, 2004.
- ALBRECHT, M. G.; CREIGHTON, J. A. Anomalous Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 15, p. 5215–5217, 1977.
- AMENDOLA, V.; PILOT, R.; FRASCONI, M.; MARAGÒ, O. M.; IATÌ, M. A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, n. 20, p. 203002, 2017.
- AROCA, R. **Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy**. Ontário, Canadá: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- ARSOV, L. D.; PLIETH, W.; KOÛMEHL, G. Electrochemical and Raman spectroscopic study of polyaniline; influence of the potential on the degradation of polyaniline. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 2, p. 355–36, 1998.
- ASLAM, U.; RAO, V. G.; CHAVEZ, S.; LINIC, S. Catalytic conversion of solar to chemical energy on plasmonic metal nanostructures. **Nature Catalysis**, v. 1, n. 9, p. 656–665, 2018.
- BABICH, E.; SCHERBAK, S.; ASONKENG, F.; MAURER, T.; LIPOVSKII, A. Hot spot statistics and SERS performance of self-assembled silver nanoisland films. **Optical Materials Express**, v. 9, n. 10, p. 4090, 2019.
- BAI, J.; LI, Y.; LI, M.; GAO, J.; ZHANG, X.; WANG, S.; ZHANG, C.; YANG, Q. A novel approach to prepare AgCl/PVP nanocomposite microspheres via electrospinning with sol-gel method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 318, n. 1–3, p. 259–262, 2008.
- BENAHMED, W. N.; BEKRI-ABBES, I.; SRASRA, E. Spectroscopic study of polyaniline/AgCl@Ag nanocomposites prepared by a one-step method. **Journal of Spectroscopy**, v. 2018, p. 1–6, 2018.
- BEYGISANGCHIN, M.; RASHID, S. A.; SHAFIE, S.; SADROLHOSSEINI, A. R.; LIM, H. N. Preparations, properties, and applications of polyaniline and polyaniline thin films—a review. **Polymers**, v. 13, n. 12, 2 jun. 2021.

BOEVA, Z. A.; SERGEYEV, V. G. Polyaniline: Synthesis, properties, and application. **Polymer Science - Series C**, v. 56, n. 1, p. 144–153, 2014.

BOGDANOVIĆ, U.; PAŠTI, I.; ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G.; MITRIĆ, M.; AHRENKIEL, S. P.; VODNIK, V. Interfacial Synthesis of Gold-Polyaniline Nanocomposite and Its Electrocatalytic Application. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 51, p. 28393–28403, 2015.

BOYER, M.; QUILLARD, S.; REBOURT, E.; LOUARN, G.; BUISSON, J. P.; MONKMAN, A.; LEFRANT, A. Vibrational Analysis of Polyaniline: A Model Compound Approach. **J. Phys. Chem.**, v. 5647, n. 97, p. 7382–7392, 1998.

BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. **Acc. Chem. Res.**, v. 18, p. 309–315, 1985.

CHEN, C.; YANG, H.; YANG, X.; MA, Q. Tannic acid: A crosslinker leading to versatile functional polymeric networks: A review. **RSC Advances**, v. 12, n. 13, p. 7689–7711, 2022.

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

CHIANG, J.-C.; MACDIARMID, A. G. “Polyaniline”: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. **Synthetic Metals**, v. 13, p. 193–205, 1986.

CHRISTOPHER, P.; XIN, H.; LINIC, S. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. **Nature Chemistry**, v. 3, n. 6, p. 467–472, 2011.

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

ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, n. 10, p. 1375–1387, 2008.

COLOMBAN, P.; GRUGER, A.; NOVAK, A.; RÉGIS, A. Infrared and Raman study of polyaniline Part I. Hydrogen bonding and electronic mobility in emeraldine salts. **Journal of Molecular Structure**, v. 317, p. 261–271, 1994.

DARBY, B. L.; AUGUIÉ, B.; MEYER, M.; PANTOJA, A. E.; RU, E. C. LE. Modified optical absorption of molecules on metallic nanoparticles at sub-monolayer coverage. **Nature Photonics**, v. 10, n. 1, p. 40–45, 2016.

DESIREDDY, A.; CONN, B. E.; GUO, J.; YOON, B.; BARNETT, R. N.; MONAHAN, B. M.; KIRSCHBAUM, K.; GRIFFITH, W. P.; WHETTEN, R. L.; LANDMAN, U.; BIGIONI, T. P. Ultrastable silver nanoparticles. **Nature**, v. 501, n. 7467, p. 399–402, 2013.

EDWARDS, H. G. M.; JOHNSON, A. F.; LEWIS, I. R. Applications of Raman Spectroscopy to the Study of Polymers and Polymerization Processes. **Journal of Raman spectroscopy**, v. 24, p. 475–483, 1993.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S. DE; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. DE. Polímeros Condutores. **Química nova na escola**, v. 11, p. 13–18, 2000.

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

FAN, M.; ANDRADE, G. F. S.; BROLO, A. G. A review on recent advances in the applications of surface-enhanced Raman scattering in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 1097, p. 1–29, 2020.

FISCHER, S.; THÜMMLER, K.; VOLKERT, B.; HETRICH, K.; SCHMIDT, I.; FISCHER, K. Properties and applications of cellulose acetate. **Macromolecular Symposia**, v. 262, n. 1, p. 89–96, 2008.

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

FUJISAWA, R.; OHNO, T.; KANEYASU, J. F.; LEPROUX, P.; COUDERC, V.; KITA, H.; KANO, H. Dynamical study of the water penetration process into a cellulose acetate film studied by coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microspectroscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 655–656, p. 86–90, 2016.

FURUKAWA, Y.; UEDA, F.; HYODO, Y.; HARADA, I.; NAKAJIMA, T.; KAWAGOE, T. Vibrational Spectra and Structure of Polyaniline. **Macromolecules**, v. 21, p. 1297–1305, 1988.

GADUPUDI PURNA CHANDRA, R. A. O.; YANG, J. Chemical reduction method for preparation of silver nanoparticles on a silver chloride substrate for application in surface-enhanced infrared optical sensors. **Applied Spectroscopy**, v. 64, n. 10, p. 1094–1099, 2010.

GANGWAR, C.; YASEEN, B.; KUMAR, I.; SINGH, N. K.; NAIK, R. M. Growth Kinetic Study of Tannic Acid Mediated Monodispersed Silver Nanoparticles Synthesized by Chemical Reduction Method and Its Characterization. **ACS Omega**, v. 6, n. 34, p. 22344–22356, 2021.

GAO, L.; LV, S.; XING, S. Facile route to achieve silver@polyaniline nanofibers. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 11–12, p. 948–952, 2012.

GENIÈS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: A historical survey. **Synthetic Metals**, v. 36, n. 2, p. 139–182, 1990.

HAO, Y.; ZHANG, N.; LUO, J.; LIU, X. Green Synthesis of Silver Nanoparticles by Tannic Acid with Improved Catalytic Performance Towards the Reduction of Methylene Blue. **Nano**, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2018.

HASPULAT TAYMAZ, B.; TAŞ, R.; KAMIŞ, H.; CAN, M. Photocatalytic activity of polyaniline and neutral polyaniline for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV Light. **Polymer Bulletin**, v. 78, n. 5, p. 2849–2865, 2021.

HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 36, p. 8475–8491, 13 set. 2001.

HIDEKI SHIRAKAWA, B.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; W A N K CHIANG, C. H.; HEEGERT, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. **J.C.S. Chem. Comm.**, p. 578–580, 1977.

HOANG, L. T.; PHAM, H. VAN; NGUYEN, M. T. T. Investigation of the Factors Influencing the Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of Silver Nanoparticles. **Journal of Electronic Materials**, v. 49, n. 3, p. 1864–1871, 2020.

HUANG, J. Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers. **Pure Appl. Chem.**, v. 78, n. 1, p. 15–27, 2006.

HUANG, J.; KANER, R. B. Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: A mechanistic study. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 43, p. 5817–5821, 2004.

HUANG, W. S.; MACDIARMID, A. G. Optical properties of polyaniline. **Polymer**, v. 34, n. 9, p. 1833–1845, 1993.

IZUMI, C. M. S. **Caracterização Espectroscópica da Polianilina em Diferentes Ambientes Químicos**. São Paulo - SP: Universidade de São Paulo - USP, 2006.

IZUMI, C. M. S.; ANDRADE, G. F. S.; TEMPERINI, M. L. A. Surface-enhanced resonance raman scattering of polyaniline on silver and gold colloids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 51, p. 16334–16340, 2008.

IZUMI, C. M. S.; CONSTANTINO, V. R. L.; TEMPERINI, M. L. A. Spectroscopic characterization of polyaniline formed by using copper(II) in homogeneous and MCM-41 molecular sieve media. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 47, p. 22131–22140, 2005.

IZUMI, C. M. S.; MOFFITT, M. G.; BROLO, A. G. Statistics on surface-enhanced resonance raman scattering from single nanoshells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 39, p. 19104–19109, 2011.

IZWAN, S.; RAZAK, A.; WAHAB, I. F.; FADIL, F.; DAHLI, F. N.; KHUDZARI, A. Z.; ADELI, H. A Review of Electrospun Conductive Polyaniline Based Nanofiber Composites and Blends: Processing Features, Applications, and Future Directions. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 1–19, 2015.

JEANMAIRE, D. L.; VANDUYNE, R. P. Surface Raman Spectroelectrochemistry Part I. Heterocyclic. **Journal Electroanal Chemistry**, v. 84, p. 1, 1977.

JIA, P.; CHANG, J.; WANG, J.; ZHANG, P.; CAO, B.; GENG, Y.; WANG, X.; PAN, K. Fabrication and Formation Mechanism of Ag Nanoplate-Decorated Nanofiber Mats and Their Application in SERS. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 11, n. 1, p. 86–92, 2016.

LANGER, J. *et al.* Present and future of surface-enhanced Raman scattering. **ACS Nano**, v. 14, n. 1, p. 28–117, 2020.

LEE, K.; CHO, S.; SUNG, H. P.; HEEGER, A. J.; LEE, C. W.; LEE, S. H. Metallic transport in polyaniline. **Nature**, v. 441, n. 1, p. 65–68, 2006.

LI, D. A. N.; HUANG, J.; KANER, R. B. Polyaniline Nanofibers : A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 1, p. 135–145, 2009.

LI, D.; KANER, R. B. Processable stabilizer-free polyaniline nanofiber aqueous colloids. **Chemical Communications**, n. 26, p. 3286–3288, 2005.

LI, R.; LIU, L.; YANG, F. Removal of aqueous Hg(II) and Cr(VI) using phytic acid doped polyaniline/cellulose acetate composite membrane. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 20–30, 2014.

LI, X.; CHEN, G.; YANG, L.; JIN, Z.; LIU, J. Multifunctional Au-coated TiO₂ nanotube arrays as recyclable SERS substrates for multifold organic pollutants detection. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 17, p. 2815–2824, 2010.

LIU, L.; GE, C.; ZHANG, Y.; MA, W.; SU, X.; CHEN, L.; LI, S.; WANG, L.; MU, X.; XU, Y. Tannic acid-modified silver nanoparticles for enhancing anti-biofilm activities and modulating biofilm formation. **Biomaterials Science**, v. 8, n. 17, p. 4852–4860, 2020.

MA, L.; HUANG, Y.; HOU, M.; XIE, Z.; ZHANG, Z. Ag Nanorods Coated with Ultrathin TiO₂ Shells as Stable and Recyclable SERS Substrates. **Scientific Reports**, v. 5, 2015.

MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; SOMASIRI, N. L. D.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: Synthesis and Characterization of the Emeraldine Oxidation State By Elemental Analysis. **Conducting Polymers**, p. 105–120, 1987.

MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 88, p. 317–332, 1989.

MACDIARMID, A. L. “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 40, p. 2581–2590, 2001.

MARQUES, A. P.; BRETT, C. M. A.; BURROWS, H. D.; MONKMAN, A. P.; RETIMAL, B. Spectral and electrochemical studies on blends of polyaniline and cellulose esters. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, n. 9, p. 2182–2188, 2002.

MAŽEIKIENĖ, R.; NIAURA, G.; EICHER-LORKA, O.; MALINAUSKAS, A. Raman spectroelectrochemical study of redox dye Nile blue adsorbed or electropolymerised at a gold electrode. **Chemija**, v. 30, n. 2, p. 78–88, 2019.

MAŽEIKIENE, R.; TOMKUTE, V.; KUODIS, Z.; NIAURA, G.; MALINAUSKAS, A. Raman spectroelectrochemical study of polyaniline and sulfonated polyaniline in solutions of different pH. **Vibrational Spectroscopy**, v. 44, n. 2, p. 201–208, 2007.

MCCREERY, R. L. **Raman Spectroscopy for Chemical Analysis**. Ohio - EUA: John Wiley & Sons, Inc., 2000. v. 157

MILLER, R. L.; BOYER, R. F.; HEIJBOER, J. X-Ray Scattering From Amorphous Acrylate and Methacrylate Polymers: Evidence of Local Order. **Journal of polymer science. Part A-2, Polymer physics**, v. 22, n. 12, p. 2021–2041, 1984.

- MONDAL, S.; RANA, U.; MALIK, S. Facile Decoration of Polyaniline Fiber with Ag Nanoparticles for Recyclable SERS Substrate. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 19, p. 10457–10465, 2015.
- MOON, S.-I.; URAYAMA, H.; KIMURA, Y. Structural Characterization and Degradability of Poly(L-lactic acid)s Incorporating Phenyl-Substituted α -Hydroxy Acids as Comonomers. **Macromolecular Bioscience**, v. 3, p. 301–309, 2003.
- MURTHY, N. S. X-ray diffraction from polymers. *Em*: QIPENG GUO (Ed.). . **Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing**. Hoboken - EUA: John Wiley & Sons, Inc, 2016. p. 14–36.
- NAMSHEER, K.; ROUT, C. S. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. **RSC Advances**, v. 11, n. 10, p. 5659–5697, 2021.
- NASCIMENTO, G. M.; CONSTANTINO, V. R. L.; LANDERS, R.; TEMPERINI, M. L. A. Aniline Polymerization into Montmorillonite Clay: A Spectroscopic Investigation of the Intercalated Conducting Polymer. **Macromolecules**, v. 37, p. 9373–9385, 2004.
- NASCIMENTO, G. M.; TEMPERINI, M. L. A. Studies on the resonance Raman spectra of polyaniline obtained with near-IR excitation. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, n. 7, p. 772–778, 2008.
- NEZAKATI, T.; SEIFALIAN, A.; TAN, A.; SEIFALIAN, A. M. Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 14, p. 6766–6843, 2018.
- NIAURA, G.; MAŽEIKIENE, R.; MALINAUSKAS, A. Structural changes in conducting form of polyaniline upon ring sulfonation as deduced by near infrared resonance Raman spectroscopy. **Synthetic Metals**, v. 145, n. 2–3, p. 105–112, 2004.
- NOGUEIRA, F. A. R. **Síntese e caracterização de derivados de polipirrol para aplicação em dispositivos eletroquímicos**. Maceió - AL: Universidade Federal de Alagoas, 2010.
- PANAH, N. B.; PAYEHGHADR, M.; DANAEE, I.; NOURKOJOURI, H.; SHARBATDARAN, M. Investigation of corrosion performance of epoxy coating containing polyaniline nanoparticles. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 21, n. 11, p. 747–754, nov. 2012.
- PARK, H. W.; KIM, T.; HUH, J.; KANG, M.; LEE, J. E.; YOON, H. Anisotropic growth control of polyaniline nanostructures and their morphology-dependent electrochemical characteristics. **ACS Nano**, v. 6, n. 9, p. 7624–7633, 2012.
- PENG, S.; LEE, Y.; WANG, C.; YIN, H.; DAI, S.; SUN, S. A facile synthesis of monodisperse Au nanoparticles and their catalysis of CO oxidation. **Nano Research**, v. 1, n. 3, p. 229–234, 2008.
- PÉREZ-JIMÉNEZ, A. I.; LYU, D.; LU, Z.; LIU, G.; REN, B. Surface-enhanced Raman spectroscopy: Benefits, trade-offs and future developments. **Chemical Science**, v. 11, n. 18, p. 4563–4577, 2020.

POUGET, J. P.; JÓZEFOWICZ, M. E.; EPSTEIN, A. J.; TANG, X.; MACDIARMID, A. G. X-ray Structure of Polyaniline. **Macromolecules**, v. 24, n. 3, p. 779–789, 1991.

PRAKASH, J. Fundamentals and applications of recyclable SERS substrates. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 38, n. 2, p. 201–242, 3 abr. 2019.

QAISER, A. A.; HYLAND, M. M.; PATTERSON, D. A. Surface and charge transport characterization of polyaniline - Cellulose acetate composite membranes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 7, p. 1652–1661, 2011.

QIAN, K.; LIU, H.; YANG, L.; LIU, J. Designing and fabricating of surface-enhanced Raman scattering substrate with high density hot spots by polyaniline template-assisted self-assembly. **Nanoscale**, v. 4, n. 20, p. 6449–6454, 2012.

QUILLARD, S.; LOUARN, G.; LEFRANT, S.; MACDIARMID, A. G. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases. **Physical Review**, v. 50, n. 17, p. 12496–12508, 1994.

RAO, C. N. R.; KULKARNI, G. U.; THOMAS, P. J.; EDWARDS, P. P. Metal nanoparticles and their assemblies. **Chemical Society Reviews**, v. 29, p. 27–35, 2000.

RAY, A.; ASTURIAS, G. E.; KERSHNER, D. L.; RICHTER, A. F.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: doping, structure and derivatives. **Synthetic Metals**, v. 29, p. 41–50, 1989.

REKHA, C. R.; NAYAR, V. U.; GOPCHANDRAN, K. G. Synthesis of Highly Stable Silver Nanorods and their Application as SERS Substrates. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 3, n. 2, p. 196–205, 2018.

RU, E. C. L.; BLACKIE, E.; MEYER, M.; ETCHEGOIN, P. G. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, n. 37, p. 13794–13803, 2007.

RU, E. C. L. LE; MEYER, S. A.; ARTUR, C.; ETCHEGOIN, P. G.; GRAND, J.; LANG, P.; MAUREL, F. Experimental demonstration of surface selection rules for SERS on flat metallic surfaces. **Chemical Communications**, v. 47, n. 13, p. 3903–3905, 2011.

RU, E. LE; ETCHEGOIN, P. **Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects**. Amsterdam - Holanda: Elsevier B. V., 2009. v. 39

SAHA, S.; CHAUDHARY, N.; KUMAR, A.; KHANUJA, M. Polymeric nanostructures for photocatalytic dye degradation: polyaniline for photocatalysis. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 6, 2020.

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

SCHENZEL, K.; FISCHER, S. NIR FT Raman spectroscopy - A rapid analytical tool for detecting the transformation of cellulose polymorphs. **Cellulose**, v. 8, n. 1, p. 49–57, 2001.

SHAHTAHERI, S. J.; ABDOLLAHI, M.; GOLBABAEI, F.; RAHIMI-FROUSHANI; GHAMARI, F. Monitoring of Mandelic Acid as a Biomarker of Environmental and Occupational Exposures to Styrene. **Int. J. Environ. Res**, v. 2, n. 2, p. 169–176, 2008.

SHARMA, B.; FRONTIERA, R. R.; HENRY, A. I.; RINGE, E.; DUYN, R. P. VAN. SERS: Materials, applications, and the future. **Materials Today**, v. 15, n. 1–2, p. 16–25, 2012.

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, 2014.

SILVA, A. G. M. DA; RODRIGUES, T. S.; WANG, J.; CAMARGO, P. H. C. Plasmonic catalysis with designer nanoparticles. **Chemical Communications**, v. 58, n. 13, p. 2055–2074, 14 fev. 2022.

SILVA, B. N. **Utilização de filmes de polianilina na preparação de nanopartículas metálicas e bimetálicas** Utilização de filmes de polianilina na preparação de nanopartículas metálicas e bimetálicas. Juiz de Fora - MG: Universidade Federal de Juiz de Fora, 2019.

SILVA, B. N. DA; VIEIRA, M. F.; IZUMI, C. M. S. In situ preparation of silver nanoparticles on polyaniline nanofibers for SERS applications. **Synthetic Metals**, v. 291, p. 117171, 2022.

SINHA, G.; DEPERO, L. E.; ALESSANDRI, I. Recyclable SERS substrates based on Au-Coated ZnO nanorods. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 7, p. 2557–2563, 2011.

SIVAKUMAR, M.; MALAISAMY, R.; SAJITHA, C. J.; MOHAN, D.; MOHAN, V.; RANGARAJAN, R. Preparation and performance of cellulose acetate-polyurethane blend membranes and their applications-II. **Journal of Membrane Science**, v. 169, p. 215–228, 2000.

SRICHAIYAPOL, O.; THAMMAWITHAN, S.; SIRITONGSUK, P.; NASOMPAG, S.; DADUANG, S.; KLAYNONGSRUANG, S.; KULCHAT, S.; PATRAMANON, R. Tannic acid-stabilized silver nanoparticles used in biomedical application as an effective antimelioidosis and prolonged efflux pump inhibitor against melioidosis causative pathogen. **Molecules**, v. 26, n. 4, p. 1–20, 2021.

STIPE, B. C.; REZAEI, M. A.; HO, W. Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy. **Science**, v. 280, p. 1732–1735, 1998.

SUN, C.; XIONG, B.; PAN, Y.; CUI, H. Adsorption removal of tannic acid from aqueous solution by polyaniline: Analysis of operating parameters and mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 487, p. 175–181, 2017.

TRCHOVÁ, M.; MORÁVKOVÁ, Z.; BLÁHA, M.; STEJSKAL, J. Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films. **Electrochimica Acta**, v. 122, p. 28–38, 2014.

VALENTE, A. J. M.; BURROWS, H. D.; POLISHCHUK, A. Y.; DOMINGUES, C. P.; BORGES, O. M. F.; EUSÉBIO, M. E. S.; MARIA, T. M. R.; LOBO, V. M. M.; MONKMAN, A. P. Permeation of sodium dodecyl sulfate through polyaniline-modified cellulose acetate membranes. **Polymer**, v. 46, n. 16, p. 5918–5928, 2005.

- VANDERHART, D. L.; HYATT, J. A.; ATALLA, R. H.; TIRUMALAI, V. C. Solid-state ^{13}C NMR and raman studies of cellulose triacetate: Oligomers, polymorphism, and inferences about chain polarity. **Macromolecules**, v. 29, n. 2, p. 730–739, 1996.
- VATANPOUR, V.; PASAOGLU, M. E.; BARZEGAR, H.; TEBER, O. O.; KAYA, R.; BASTUG, M.; KHATAEE, A.; KOYUNCU, I. Cellulose acetate in fabrication of polymeric membranes: A review. **Chemosphere**, v. 295, 2022.
- VOS, K. D.; BURRIS, F. O.; RILEY, R. L. Kinetic study of the hydrolysis of cellulose acetate in the pH range of 2–10. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 10, n. 5, p. 825–832, 1966.
- WANG, H.-L.; LI, W.; JIA, Q. X.; AKHADOV, E. Tailoring Conducting Polymer Chemistry for the Chemical Deposition of Metal Particles and Clusters. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 3, p. 520–525, 2007.
- WANG, J.; AN, C.; ZHANG, M.; QIN, C.; MING, X.; ZHANG, Q. Photochemical conversion of AgCl nanocubes to hybrid AgCl-Ag nanoparticles with high activity and long-term stability towards photocatalytic degradation of organic dyes. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 90, n. 10, p. 858–864, 2012.
- WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-Ray Diffraction Crystallography**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- WEST, R. M.; SEMANCIK, S. Interpenetrating polyaniline-gold electrodes for SERS and electrochemical measurements. **Applied Surface Science**, v. 387, p. 260–267, 2016.
- XU, P.; HAN, X.; ZHANG, B.; WANG, H. Multifunctional polymer – metal nanocomposites via direct chemical. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 5, p. 1349–1360, 2014.
- XU, P.; MACK, N. H.; JEON, S. H.; DOOM, S. K.; HAN, X.; WANG, H. L. Facile fabrication of homogeneous 3D silver nanostructures on gold-supported polyaniline membranes as promising SERS substrates. **Langmuir**, v. 26, n. 11, p. 8882–8886, 2010.
- YAMASHITA, Y.; ENDO, T. Deterioration behavior of cellulose acetate films in acidic or basic aqueous solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 5, p. 3354–3361, 2004.
- YAN, J.; HAN, X.; HE, J.; KANG, L.; ZHANG, B.; DU, Y.; ZHAO, H.; DONG, C.; WANG, H. L.; XU, P. Highly sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) platforms based on silver nanostructures fabricated on polyaniline membrane surfaces. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4, n. 5, p. 2752–2756, 2012.
- YAN, W.; SHI, M.; DONG, C.; LIU, L.; GAO, C. Applications of tannic acid in membrane technologies: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 102267, 2020.
- YI, Z.; LI, X.; XU, X.; LUO, B.; LUO, J.; WU, W.; YI, Y.; TANG, Y. Green, effective chemical route for the synthesis of silver nanoplates in tannic acid aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 392, n. 1, p. 131–136, 2011.
- ZHANG, K.; FELDNER, A.; FISCHER, S. FT Raman spectroscopic investigation of cellulose acetate. **Cellulose**, v. 18, n. 4, p. 995–1003, 2011.

ZHOU, WEILIE; APKARIAN, R. P.; LIN WANG, Z.; JOY, D. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy. *Em*: ZHOU, W.; WANG, Z. L. (Eds.). . **Scanning Microscopy for Nanotechnology**. New York, NY: Springer, 2006. p. 1–40.

ANEXO A – Artigos publicados

SILVA, BISMARCK NOGUEIRA DA; LEITE, VICTOR DOS SANTOS AZEVEDO; PINTO, FREDERICO GARCIA; TRONTO, JAIRO; IZUMI, CELLY MIEKO SHINOHARA. Preparation of silver nanoparticles on free-standing polyaniline/cellulose acetate blend film for surface-enhanced Raman scattering application. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 25, p. 204, 2023.

SILVA, BISMARCK NOGUEIRA DA; VIEIRA, MOYRA FREITAS; IZUMI, CELLY MIEKO SHINOHARA. In situ preparation of silver nanoparticles on polyaniline nanofibers for SERS applications. **Synthetic Metals**, v. 291, p. 117171, 2022.