

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS CONSTITUÍDOS DE Ag/TiO₂/Ti E SUA
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES SERS e
PIERS PARA DETECÇÃO DE CONTAMINANTES**

GISELE INÊS SELLI

Msc. Engenharia e Tecnologia de Materiais

Tese de Doutorado

Porto Alegre, RS- BRASIL

2023

GISELE INÊS SELLI

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS CONSTITUÍDOS DE Ag/TiO₂/Ti E SUA
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES SERS E
PIERS PARA DETECÇÃO DE CONTAMINANTES**

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor(a) em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre, RS - BRASIL

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitor: Patrícia Helena Lucas Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Carla Schwengber Ten Caten

Vice-Diretor: Afonso Reguly

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

Coordenador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Coordenador Substituto: Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes

CIP - Catalogação na Publicação

Selli, Gisele Inês
OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS CONSTITUÍDOS DE
Ag/TiO₂/Ti E SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE
PROPRIEDADES SERS E PIERS PARA DETECÇÃO DE
CONTAMINANTES / Gisele Inês Selli. -- 2022.
116 f.

Orientador: Carlos Pérez Bergmann.

Coorientador: Fernando Targino Bonatto.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. Detecção ultrassensível. 2. SERS. 3. PIERS. 4.
Nanopartículas de Prata. 5. Nanoestruturas de dióxido
de titânio. I. Bergmann, Carlos Pérez, orient. II.
Bonatto, Fernando Targino, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

GISELE INÊS SELLI

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS CONSTITUÍDOS DE Ag/TiO₂/Ti E SUA
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES SERS E PIERS
PARA DETECÇÃO DE CONTAMINANTES**

Esta tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M/UFRGS

BANCA EXAMINADORA:

Prof.Dr. Carlos Pérez Bergmann
PPGE3M/UFRGS

Dr.Fernando Bonatto
PPGE3M/UFRGS

Prof. Dra. Annelise Kopp Alves
PPGE3M/UFRGS

Prof. Dra Melissa Machado Rodrigues
PPGMAT/FSG

Prof. Dr. Tarso Benigno Ledur Kist
CBIOT/UFRGS

AGRADECIMENTOS

À minha família meus pais e meus irmãos (Gabriele e Grégori) pela compreensão e apoio em todos os momentos em que este trabalho estava sendo realizado. Ao Gabriel Jahn pelo apoio e paciência durante a realização desse trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, pela oportunidade de realização de trabalhos em minha área de pesquisa.

Ao professor Carlos Pérez Bergmann pela paciência, compreensão e apoio sem igual. Pelos ensinamentos diários e por ter acreditado em mim e me recebido sem hesitar com a responsabilidade de me orientar.

Agradeço ao Dr. Fernando Bonatto pela coorientação, apoio e incentivo durante esses 4 anos de doutorado.

A Anne Esther que sempre me apoiou, auxiliou e esteve junto em momentos importantes desse trabalho.

A CAPES pela bolsa de doutorado e bolsa de internacionalização concedida.

A UVIC que me recebeu e me permitiu realizar análises em minha área de pesquisa e adquirir vasto conhecimento em diferentes técnicas.

Ao professor Alexandre Brolo que me orientou durante o meu doutorado sanduíche em Victoria no Canadá. Agradeço os ensinamentos e por me receber na UVIC demonstrando competência científica e generosidade. Agradeço a Dr. Michelle, aos pesquisadores Ana, Alex, Bruno, Moyra, Milton, Filomeno, Xiang Yu, Hannah, Kyra e Stas que me auxiliaram no desenvolvimento desse trabalho durante a minha estada no Canadá.

E, finalmente, a todos aqueles de certa forma contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho. Muito Obrigada!!!

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver, caracterizar e investigar as propriedades de detecção *SERS* (do inglês *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) - Espectrofotometria Raman Amplificada por Superfície e *PIERS* (do inglês *Photoinduced Enhanced Raman Spectroscopy*) - Espectrofotometria Raman Amplificada por Foto Indução) de um substrato híbrido pela integração de nanopartículas de Ag com o semicondutor constituído de TiO₂. A primeira etapa desse trabalho consistiu em investigar a efetividade do processo de eletrodeposição de prata sobre nanotubos de dióxido de titânio (TNT), utilizando fio de titânio (Ti) como substrato. Primeiramente, uma camada composta de TNT foi sintetizada sobre o fio de Ti. Após o tratamento térmico, as amostras foram submetidas à eletrodeposição com prata, empregando ácido pentético (DTPA) e ácido etilenodiamino tetra-acético dissódico (Na₂EDTA) como agentes quelantes. Avaliou-se também a aplicação do material como substrato *SERS* para detecção de rodamina B com espectrofotometria Raman. Já na segunda etapa desse trabalho concentrou-se em investigar as propriedades de detecção (*SERS* e *PIERS*) do material. Nesta segunda etapa, os experimentos foram realizados com um substrato contendo superfície porosa de TiO₂ (sintetizado através do método de oxidação eletrolítica por plasma) e AgNPs (obtidas através de dois métodos de deposição: térmico e gotejamento). Para avaliar as propriedades de detecção do material, foram utilizadas como moléculas modelo o azul do nilo e 4-mercaptopiridina. Com o intuito de analisar a influência da foto indução no aprimoramento da intensidade do sinal das moléculas modelo, realizou-se a irradiação das amostras, e comparou-se com os resultados obtidos para os ensaios *SERS*. Os resultados confirmaram o sucesso na síntese através da obtenção dos dendritos de prata (AgD) com eletrólitos enriquecido com DTPA, enquanto com Na₂EDTA, as estruturas apresentaram-se na forma de partículas (AgNPs). Além disso, na ausência dos agentes quelantes, não houve formação de nanoestruturas de Ag. Verificou-se que as amostras contendo Na₂EDTA apresentaram a maior intensidade de sinal. O aprimoramento do sinal Raman pode ser atribuído à morfologia de partículas presentes na amostra, enquanto para a amostra contendo dendritos, a amplificação do sinal da rodamina B não foi significativa devido à espessa camada dendrítica. Foi possível detectar ambas as moléculas na superfície do material. As propriedades de

detecção SERS e PIERS do material foram confirmadas para ambas as amostras. Conforme verificado, a amostra AgNP-T/TiO₂-Pr apresentou um aumento no aprimoramento de sinal nos ensaios com as duas moléculas. Este aprimoramento específico pode estar relacionado com a configuração de ligação entre a molécula e a amostra. Também pode-se atribuir essa diferença à morfologia do material. Além do mais, foi possível obter um aprimoramento cerca de 10 vezes maior sobre o método tradicional *SERS*, devido à transferência de carga entre o TiO₂ e as AgNPs induzidas pela fotoindução. O material híbrido sintetizado apresentou grande potencial para ser utilizado como substrato *SERS/PIERS* na detecção de diferentes moléculas orgânicas.

Palavras-chave: detecção ultrasensível, detecção Raman, *SERS*, *PIERS*, nanopartículas de prata, nanomateriais.

ABSTRACT

The aim of the present study was to develop, characterize and evaluate the *SERS* / *PIERS* detection properties of a hybrid substrate by integrating Ag nanoparticles and TiO₂-Pr semiconductor. On the first stage of this work, the viability of electrodeposition process of silver over anodized titanium dioxide nanotubes (TNT) in titanium wires was investigated. Firstly, a titania layer composed of nanotubular structures were synthesized from Ti wires, which was annealed to obtain the anatase crystalline phase. After the annealing, the samples were then submitted to a silver electrodeposition, employing diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) and disodium ethylenediaminetetraacetic acid (Na₂EDTA) as chelating agents. On the second stage, the detection properties (*SERS* and *PIERS*) of the material were evaluated. On this second stage, the experiments were conducted with a hybrid substrate containing TiO₂ porous surface (synthesized by Plasma electrolytic oxidation over Ti foil) and AgNPs (obtained by different methods: dropping and thermo-deposition). In order to evaluate the detection properties, two different target molecules 4-Mercaptopyridine and Nile Blue were chosen. Then, the samples were irradiated to verify the additional chemical enhancement of Raman bands over traditional *SERS*. The results confirmed the successful synthesis of silver dendrites by DTPA enriched electrolytes, while with Na₂EDTA, the silver structures present a nanoparticulate morphology (AgNP). Moreover, in the absence of chelating agents, the samples do not show any evidence of Ag structures. Overall, for the detection test with rhodamine B, the sample containing Na₂EDTA showed the most remarkable signal. These characteristics can be related to the nanoparticulate structure and the dendrites thickness layer over titanium dioxide nanotubes. The sample AgNP-T/TiO₂-Pr presented a larger enhancement on both target molecules. This specific enhancement is related to the selective binding of probe molecule and the morphology of AgNPs. Furthermore, we achieved 10-fold enhancement over traditional *SERS* due to the light-induced charge transfer from TiO₂ to the AgNPs upon UV irradiation. Even trace concentrations of Nile Blue and 4-Mercaptopyridine could be readily detected. Hence the hybrid material based on *SERS* and *PIERS* effect hold as a powerful tool to be applied on detection of different target molecules.

Keywords: ultrasensitive detection, Raman detection, *SERS*, *PIERS*, silver nanoparticles and nanomaterials.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Variação do número de publicações nos últimos 10 anos com os conjuntos de palavras-chaves que englobam esse trabalho. *Dados extraídos da plataforma Science Direct 03/11/2022	27
Figura 3.1 - Estruturas cristalinas do TiO ₂ [adaptado de (ESCH; GADACZEK; BREDOW, 2014)]	29
Figura 3.2 - Fenômeno de oscilações coletivas dos elétrons livres presentes na superfície dos metais [adaptado de Prakash, 2018 (PRAKASH <i>et al.</i> , 2018)]	30
Figura 3.3 - a) Etapas do processo de <i>template</i> assistido desenvolvido por Lee(LEE <i>et al.</i> , 2011), b) Micrografias mostrando nanotubos de TiO ₂ obtidos pelo método de síntese. [Adaptada de Lee, 2014 (LEE <i>et al.</i> , 2011)]	32
Figura 3.4 - a) Representação dos mecanismos de formação dos nanotubos de dióxido de titânio. b) Curva de corrente em função do tempo, contendo etapas do crescimento das estruturas. <i>Inset</i> : gráfico representado a formação de diferentes camadas conforme as variações das reações eletroquímicas [Imagens adaptadas de (LEE; MAZARE; SCHMUKI, 2014; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011)]	33
Figura 3.5 - Micrografias dos nanotubos de dióxido de titânio capturadas em diferentes partes da estrutura a) topo, b) uma região fraturada localizada no meio do comprimento dos tubos e c) área próxima do fundo de uma camada de tubo [Adaptada de (LEE; MAZARE; SCHMUKI, 2014)]	35
Figura 3.6 - Proposta do mecanismo de reação do agente quelante DTPA com o titânio para evitar a formação de <i>nanograss</i> na superfície das estruturas tubulares [Adaptada de (BONATTO <i>et al.</i> , 2018)]	35
Figura 3.7 - Apresentação do processo de inativação da bactéria utilizando o compósito contendo Ag/Ag ₂ O-TiO ₂ -NTs [Adaptada de (HAJJAJI <i>et al.</i> , 2018)].	38
Figura 3.8 - Estruturas de prata obtidas utilizando diferentes métodos de síntese: a) redução b-d e) eletrodeposição f-h) poliál [Adaptado de (AGNIHOTRI; MUKHERJI; MUKHERJI, 2014; BONATTO <i>et al.</i> , 2020; RYCENGA <i>et al.</i> , 2011)]	39
Figura 3.9 - a) Mecanismo de síntese utilizando o método de redução. Apresentação dos principais resultados demonstrando a eficácia antibacteriana do material; b)	

micrografia obtida por MEV mostrando as partículas dentro da bactéria e c) teste de disco de difusão para diferentes tamanhos das AgNPs contra a bactéria <i>E. coli</i> [Adaptado de (AGNIHOTRI; MUKHERJI; MUKHERJI, 2014)]	40
Figura 3.10 - Mecanismo responsável pela formação de nanoestruturas utilizando o método poliol e as diferentes estruturas que é possível obter utilizando materiais com diferentes graus de cristalinidade [Adaptado de (RYCENGA <i>et al.</i> , 2011)].....	42
Figura 3.11 - Demonstração da influência do tempo de eletrodeposição na definição do tamanho e da morfologia das nanoestruturas de Ag [Adaptada de (WANG <i>et al.</i> , 2013)].	44
Figura 3.12 - Micrografia de dendritos de Ag e espectro Raman demonstrando o aprimoramento do sinal de <i>SERS</i> obtidos frente ao corante Verde de Malaquita [Adaptado de: (WANG, R. <i>et al.</i> , 2019)].	45
Figura 3.13 - a) Ilustração esquemática demonstrando o efeito <i>PIERS</i> e comparando o espectro dos diferentes fenômenos ópticos. b) Espectro da Rodamina 6G (10^{-7} M), destacando a diferença no aprimoramento do sinal Raman destacado pelas linhas em laranja, <i>SERS</i> em azul e <i>PIERS</i> em verde [Adaptado de:(BEN-JABER <i>et al.</i> , 2016a)].	48
Figura 3.14 - Ilustração esquemática do mecanismo proposto para o <i>PIERS</i> : Através da pré-irradiação com radiação UV são geradas V_o e então ocorre a transferência de carga entre o semicondutor e a nanopartícula metálica [Adaptado de: (ZHAO <i>et al.</i> , 2021)].	49
Figura 3.15 - a) Espectro <i>PIERS</i> do MG (5×10^{-6} M) sob substrato de TiO_2 contendo AgNPs com incidência de radiação UV. b) Espectro <i>SERS</i> reportando o processo de relaxação do material. c) Espectro <i>SERS</i> do MG (5×10^{-6} M) sob substrato de TiO_2 , contendo AgNPs sem incidência de radiação UV. d) gráfico de dispersão contendo as curvas de intensidade Raman em função do tempo.	50
Figura 4.1 - Fluxograma das etapas experimentais adotadas para o desenvolvimento deste trabalho.....	52
Figura 4.2 - Fluxograma das etapas experimentais adotadas para avaliação da eficiência de detecção do corante rodamina B.....	59
Figura 5.1 – a e b: Imagens por MEV do fio de Ti original, em dois aumentos distintos.	63

Figura 5.2 – c e d : Imagens por MEV da superfície do fio de Ti anodizado, com formação de nanotubos de TiO ₂	63
Figura 5.3 - Espectro Raman do fio de Ti após anodização e tratamento térmico a 400 °C, apresentando bandas características da fase anatase do TiO ₂	65
Figura 5.4 - a-b) Imagens por MEV da amostra WE, contendo AgNP e utilizando Na ₂ EDTA no processo de eletrodeposição. c-d) Micrografia das amostras WD, contendo AgNP e utilizando DTPA no processo de eletrodeposição.....	66
Figura 5.5 - Mecanismo de complexação dos agentes quelantes frente a Ag. Influência dos agentes quelantes no controle da morfologia dos metais [Adaptado de: (MARTINEZ-ANDRADE <i>et al.</i> , 2018)]	67
Figura 5.6 - Espectro Raman das amostras WD (curva com coloração preta) e WE (curva com coloração vermelha), contendo diferentes estruturas de Ag e agentes quelantes.....	69
Figura 5.7 - Espectro de infravermelho na faixa de 3500-500 cm ⁻¹ das amostras WE e WD e dos agentes quelantes Na ₂ EDTA e DTPA.	70
Figura 5.8 – Espectros <i>GD-OES</i> de composição química das amostras WD e WE..	72
Figura 5.9 - Espectro de espectrofotometria Raman das amostras e molécula química da Rodamina B; a) WE exposta a 3 diferentes concentrações de RB; b) WD exposta a duas concentrações diferentes de RB e c) A comparação do efeito da RB nas amostras WA, WD e WE. O <i>inset</i> no gráfico mostra os sinais de baixa intensidade na amostra WA.....	75
Figura 5.10 – Micrografias do substrato TiO ₂ -Pr, obtida pelo processo <i>PEO</i> sobre disco de Ti.	78
Figura 5.11 – Espectro Raman das amostras após o processo de síntese <i>PEO</i>	79
Figura 5.12 – Espectro UV-Vis das nanopartículas de prata obtidas via rota química.	81
Figura 5.13 – Imagens por MEV a diferentes magnificações da superfície do TiO ₂ -Pr com AgNPs depositadas por gotejamento: a) 1,00 µm; b) 2,00 µm; c) 500 nm,	82
Figura 5.14 – Imagens por MEV a diferentes magnificações da superfície do TiO ₂ -Pr com AgNPs depositada por rota física: a) 1,00 µm; b) 2,00 µm; c) 500 nm.	83

Figura 5.15 - Espectros Raman e box plot das seguintes amostras: a) Substrato $\text{TiO}_2\text{-Pr}$ b) Amostra $\text{AgNP-T/TiO}_2\text{-Pr}$ e c) Amostra $\text{AgNP-D/TiO}_2\text{-Pr}$, comparando os aprimoramentos obtidos com ensaios *PIERS*, espectrofotometria Raman, *SERS* e relaxação com e sem a pré-irradiação da amostra em diferentes tempos.*Todos os dados foram normalizados e analisados utilizando o *software* MatLab.....87

Figura 5.16 – Espectros Raman e *box plot* das a) A.N._ $\text{AgNP-D/TiO}_2\text{-Pr}$ e b) A.N._ $\text{AgNP-T/TiO}_2\text{-Pr}$ comparando os aprimoramentos obtidos na principal banda de absorção do A.N. (Intervalo de 570 a 620 cm^{-1}) com ensaios *SERS* e *PIERS* em 30 min.*Todos os dados foram normalizados e analisados utilizando o *software* MatLab.90

Figura 5.17 - a) Espectro Raman da amostra A.N._ $\text{AgNP-D/TiO}_2\text{-Pr}$ na região de 570-620 cm^{-1} em diferentes tempos com ensaios *SERS*, *PIERS* e de relaxação. b) Espectro Raman na forma de *stack* para a amostra A.N._ $\text{AgNP-D/TiO}_2\text{-Pr}$ na região de 570-620 cm^{-1} . c) Espectro Raman da amostra A.N._ $\text{AgNP-T/TiO}_2\text{-Pr}$ na região de 570-620 cm^{-1} em diferentes tempos com ensaios *SERS*, *PIERS* e de relaxação. d) Espectro Raman na forma de *stack* para a amostra A.N._ $\text{AgNP-T/TiO}_2\text{-Pr}$ na região de 570-620 cm^{-1} . Os espectros obtidos foram normalizados e, através das médias de um mapeamento de 25 pontos, foi possível obter os presentes dados.....92

Figura 5.18 – a) Espectro Raman da amostra 4-MPY_ $\text{AgNP-D/TiO}_2\text{-Pr}$ na região 600-1600 cm^{-1} em diferentes tempos com ensaios *SERS*, *PIERS* e de relaxação; b) Espectro Raman da amostra 4-MPY_ $\text{AgNP-T/TiO}_2\text{-Pr}$ na região 980-1080 cm^{-1} em diferentes tempos com ensaios *SERS*, *PIERS* e de relaxação; c) Espectro Raman da amostra 4-MPY_ $\text{AgNP-T/TiO}_2\text{-Pr}$ na região 600-1600 cm^{-1} em diferentes tempos com ensaios *SERS*, *PIERS* e de relaxação; d) Espectro Raman da amostra 4-MPY_ $\text{AgNP-D/TiO}_2\text{-Pr}$ na região 980-1080 cm^{-1} em diferentes tempos com ensaios *SERS*, *PIERS* e de relaxação.....95

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. – Especificações dos reagentes empregados no trabalho experimental.	53
Tabela 4.2. - Denominação das amostras de acordo com a composição eletrolítica.	56
Tabela 4.3. - Denominação das amostras de acordo com a composição eletrolítica.	57
Tabela 4.4. - Denominação das amostras de acordo com o tratamento recebido	62
Tabela 5.1. Principais comprimentos de onda e grupos químicos encontrados no espectro de infravermelho na faixa de 3500-500 cm ⁻¹ das amostras WE e WD e dos agentes quelantes Na ₂ EDTA e DTPA.	71
Tabela 5.2. Sinais de Raman da RB na amostra WE, comparados aos encontrados na bibliografia de referência.	77
Tabela 5.3. – Tabela comparando os diferentes protocolos utilizados em experimentos <i>PIERS</i>	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4 – MPY – 4 – Mercaptopiridina

4-MPY_AgNP-D/TiO₂-Pr - Amostras com a molécula modelo 4 – MPY e nanopartículas de prata depositadas por método de gotejamento sobre o substrato poroso de dióxido de titânio

4-MPY_AgNP-T/TiO₂-Pr - Amostras com a molécula modelo 4 – MPY e nanopartículas de prata depositadas por método de termo – deposição sobre o substrato poroso de dióxido de titânio

Ag⁺ - Íons de prata

Ag⁰ – Prata no estado metálico

AgD - Dendritos de prata

AgNPs - Nanopartículas de prata

AgNP-D/TiO₂-Pr - Nanopartículas de prata obtidas depositadas por gotejamento sobre o substrato poroso

AgNP-T/TiO₂-Pr - Nanopartículas de prata obtidas depositadas utilizando método de termo deposição sobre substrato poroso

A.N. – Azul do nilo

A.N._AgNP-D/TiO₂-Pr – Amostras com com A.N. e Nanopartículas de prata depositadas por método de gotejamento sobre o substrato poroso de dióxido de titânio

A.N._AgNP-T/TiO₂-Pr - Amostras com com A.N. e Nanopartículas de prata com A.N. depositadas por método de termo - deposição

AM - Azul de Metileno

DC (do inglês *direct current*) - Corrente direta ou corrente contínua

DNA (do inglês *deoxyribonucleic acid*) - ácido desoxirribonucléico

DRX - Difração de Raios - X

DTPA - ácido pentético ou ácido dietilenotriamino penta-ácetico acido

EDTA (do inglês *Ethylenediamine tetraacetic acid*) - Ácido etilenodiamino tetra-acético

F⁻ - Íons Fluoreto

FEG (do inglês *Field Emission Gun*) - Canhão de emissão de campo

FTIR - Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier

FTO – (do inglês *fluorine tin oxide glass*) – vidro revestido com camada de óxido de estanho e índio

GD-OES (do inglês *glow discharge - optical emission spectroscopy*) - Espectrofotometria de emissão óptica de descarga por brilho

He⁺ - Íons de Hélio

ITO (do inglês *indium tin oxide glass*) – vidro revestido com camada de óxido de estanho e índio

LACER - Laboratório de Materiais Cerâmicos

ME (do inglês *electromagnetic mechanism*) - Mecanismo eletromagnético

MQ - (do inglês *chemical mechanism*) Mecanismo químico

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Na₂EDTA - ácido etilenodiamino tetra-acético dissódico

OC - Camada de óxido compacto

PEO - Oxidação eletrolítica assistida por plasma

PIERS – (do inglês *Photoinduced Enhanced Raman Spectroscopy*) – Espectrofotometria Raman amplificada por foto indução

P₂₅ – Dióxido de titânio comercial, uma mistura das fases anatase e rutilo

PVP - Polivinilpirrolidona

RB - Rodamina B

RNA (do inglês *ribonucleic acid*) – Ácido ribonucleico

ROS (do inglês *Reactive oxygen species*) - Espécie reativas de oxigênio

SERS (do inglês *Surface enhanced Raman spectroscopy*) - Espectrofotometria Raman amplificada por superfície

PIERS (do inglês *Photoinduced Enhanced Raman Spectroscopy*) - Espectrofotometria Raman amplificada por foto indução

TC - Transferência de carga

TNT - Nanotubos de dióxido de titânio

T_{irr} – Tempo de irradiação crítico

TiO₂-Pr - Substrato poroso constituído de Ti

T_{rex} - Processo de relaxação do material

UCS - Universidade de Caxias do Sul

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

V_o - Vacâncias de oxigênio

WA - Fio anodizado

WD - Fio anodizado e eletrodepositado utilizando DTPA como agente quelante

WE - Fio anodizado e eletrodepositado utilizando EDTA como agente quelante

LISTAS DE SÍMBOLOS

λ - comprimento de onda

μg - microgramas

$^{\circ}\text{C}$ - Grau Celsius

A/s – Ampère por segundo

atm - Atmosfera

cm - Centímetros

cm^{-1} – centímetros elevado na menos um

cm^2 – centímetros ao quadrado

Cu $K\alpha$ – Radiação Cu $K\alpha$

e.V – Elétron - volt

Eg, B1g, A1g or B1g, e Eg – níveis energéticos correspondentes à técnica Raman

eq. - Equações

h - horas

M – Molar

kV - Kilovolt

MeV - Mega elétron - volt

min - Minutos

mL - Mililitros

mM - Milimolar

mW - miliwatts

nm - Nanômetros

pH - Potencial hidrogeniônico

u.a – Unidades arbitrárias

UV - Ultravioleta

V - Volt

wt% (do inglês *percentage by weight*) – porcentagem de massa de uma determinada substância

W – Watts

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	OBJETIVOS	28
2.1	OBJETIVO GERAL	28
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1	DIÓXIDO DE TITÂNIO	29
3.1.1	Métodos de Síntese para Obtenção de Nanotubos de TiO_2	31
3.1.2	<i>PEO</i> para obtenção de superfície porosa de TiO_2	35
3.1.3	Dopagem de nanotubos de TiO_2 com AgNPs	36
3.2	NANOESTRUTURAS DE PRATA	38
3.2.1	Detecção de nanoestruturas e aplicação da espectrofotometria Raman 46	
3.2.2	Fenômenos ópticos de aprimoramento do sinal Raman	47
4	METODOLOGIA	52
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS	53
4.2	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE TiO_2	54
4.2.1	Preparo dos Substratos	54
4.2.2	SÍNTESE	54
4.2.3	Caracterização físico-química dos materiais desenvolvidos	57
4.3	MEDIDAS DE DETECÇÃO POR ESPECTROFOTOMETRIA RAMAN ..	58
4.3.1	Detecção de Rodamina B	59
4.3.2	Detecção de Azul do nilo e 4-MPY – SERS e PIERS	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AGNPS/TNT	63
5.1.1	Síntese dos TNT	63

5.1.2	Eletrodeposição de prata sobre os TNT	65
5.1.3	Avaliação da Detecção por <i>SERS</i> de Rodamina B.....	73
5.2	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AGNPS/TiO ₂ -PR	78
5.2.1	Obtenção por <i>PEO</i> do TiO ₂ -Pr.....	78
5.2.2	Deposição e Caracterização das AgNPs sobre TiO ₂ -Pr.....	80
5.2.3	Avaliação da Detecção por <i>SERS/PIERS</i> de Azul do nilo e 4-MPY	84
6	CONCLUSÕES	98
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
8	TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS.....	101
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

1 INTRODUÇÃO

A presença de contaminantes emergentes como pesticidas (LI; JENNINGS, 2018; SJERPS *et al.*, 2019), fármacos (MONTAGNER *et al.*, 2018; SANGANYADO; GWENZI, 2019), produtos de cuidado pessoal (MONTAGNER *et al.*, 2018), hormônios (DE LIZ *et al.*, 2017; GULATI; AW; LOSIC, 2011) e drogas ilícitas (DAVOLI; ZUCCATO; CASTIGLIONI, 2019; YADAV *et al.*, 2017) em corpos de água e solos tem sido considerado um fator preocupante devido à crescente quantidade de substâncias eliminadas no meio ambiente (MONTAGNER *et al.*, 2018). Certos contaminantes não são facilmente identificáveis devido às suas estruturas químicas complexas e, além disso, essas substâncias aparecem em quantidades baixas, o que representa um desafio para técnicas convencionais de detecção.

Nessa classe de poluentes, é importante destacar moléculas orgânicas. Esses compostos apresentam vasta aplicação industrial, no entanto, podem causar sérios problemas ambientais devido à sua toxicidade, acúmulo no meio ambiente e estrutura química complexa, o que os tornam extremamente difíceis de serem removidos de efluentes. Apesar dos poluentes na maioria das vezes estarem presente em pequenas quantidades, esses apresentam toxicidade para seres vivos e devem ser abordadas utilizando protocolos padronizados (HASSANPOUR; SAFARDOUST-HOJAGHAN; SALAVATI-NIASARI, 2017; LEE *et al.*, 2013).

Considerando que a demanda de água potável está em constante crescimento e sua quantidade tornando-se escassa, é importante o incentivo de pesquisas visando o desenvolvimento de sensores que possam monitorar de forma analítica substâncias químicas em diferentes quantidades que são prejudiciais ao meio-ambiente e à saúde (ALDRED; KERNS; OSHEROFF, 2014; HONG; BROLO, 2017; MAJDINASAB; MITSUBAYASHI; MARTY, 2019; PHAM; ZIORA; BLASKOVICH, 2019).

Neste sentido, a detecção ultrasensível de espécies químicas e biológicas, utilizando técnicas avançadas de detecção de moléculas específicas tem se tornado de fundamental importância em uma ampla faixa de campos científicos e tecnológicos, abrangendo diversas áreas, como química analítica, área forense, engenharia de materiais até a verificação de poluentes, explosivos e fármacos (BEN-JABER *et al.*, 2016a; LANGER *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2019; SCORSONE *et al.*, 2021; SELLI *et al.*,

2022; YANG *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2021). Dentro dessa classe de técnicas de detecção podemos citar a espectroscopia Raman amplificada por superfície. Objeto de estudo de diferentes pesquisas essa técnica vem comprovando seu potencial e toda a sua eficácia a cada dia mais (BEN-JABER *et al.*, 2016b; CAMACHO *et al.*, 2018; DE ALBUQUERQUE *et al.*, 2020; FAN *et al.*, 2013; GONG *et al.*, 2014; LANGER *et al.*, 2020; LINDQUIST *et al.*, 2019).

A espectrofotometria Raman amplificada por superfície, (*SERS*, do inglês *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*), se destaca por ser uma técnica poderosa para detecção molecular devido a características como: sensibilidade, informações vibracionais e espectroscópicas, e rapidez (BEN-JABER *et al.*, 2016b; CAMACHO *et al.*, 2018; DE ALBUQUERQUE *et al.*, 2020; FAN *et al.*, 2013; GONG *et al.*, 2014; LANGER *et al.*, 2020; LINDQUIST *et al.*, 2019). Para o mecanismo de aprimoramento acontecer, é providencial a utilização de nanomateriais constituídos de metais nobres com propriedades plasmônicas. Atualmente, os mais utilizados são o Au e a Ag. Essas nanoestruturas são responsáveis pela amplificação do sinal Raman da molécula adsorvida na ordem de 10^{10} - 10^{14} vezes (LANGER *et al.*, 2020; LE RU; ETCHEGOIN, 2013). Segundo referências, devido as suas propriedades diferenciadas a prata oferece vantagens como: vasta faixa de absorção de comprimento de onda 300-1200 nm, estrutura superficial distinta, habilidade plasmônica com alto fator de qualidade. Além do mais os métodos de preparo não são caros e existe a possibilidade de obtenção de diferentes morfologias. Também podemos citar o acoplamento facilitado em diferentes compostos. Essas propriedades diferenciadas demonstram o grande potencial da prata para ser empregada na detecção de diferentes compostos e como componente em substratos SERS e PIERS (RYCENGA *et al.*, 2011).

O princípio do *SERS* é baseado em dois mecanismos chaves, o eletromagnético (ME) e o mecanismo químico (MQ). O ME é determinado principalmente pela ressonância localizada da superfície plasmônica (mais conhecida como LSPR, do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance*) na estrutura metálica, contendo as nanoestruturas. Já o MQ resulta da transferência de cargas entre as moléculas adsorvidas e a superfície do substrato (DE ALBUQUERQUE *et al.*, 2020; LANGER *et al.*, 2020; ZHANG, M. *et al.*, 2019b; ZHAO *et al.*, 2021). O aprimoramento adicional da dispersão Raman surge de nanoestruturas híbridas, constituídas de metais nobres/semicondutores, Au, Ag/ (TiO₂, ZnO, Ge), o que pode ser atribuído à

eficiência na transferência de cargas e criação de vacâncias de oxigênio fotoinduzidas, abrindo caminhos adicionais para transferência substrato-molécula (DE ALBUQUERQUE *et al.*, 2020; LANGER *et al.*, 2020; YI *et al.*, 2017). Apesar de o método *SERS* ter um ótimo potencial e apresentar-se como uma ferramenta muito poderosa, quando se trata de amostras híbridas, com semicondutores, ocorrem restrições no processo de excitação dos pares elétrons-buracos, resultando num aprimoramento do sinal não tão significativo (CONG *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2021).

Com base no contexto apresentado, em 2016, Ben Jaber *et al.* (BEN-JABER *et al.*, 2016a), apresentaram à comunidade científica a Espectrofotometria Raman Amplificada por Foto Indução (*PIERS*, do inglês *Photoinduced Enhanced Raman Spectroscopy*). Nesse trabalho, o autor propõe que o aprimoramento foi obtido devido à irradiação das nanoestruturas híbridas (nanopartículas de Au e Ag, depositadas sobre filme de TiO_2). Segundo referências (BEN-JABER *et al.*, 2016a; ZHANG, M. *et al.*, 2019b; ZHAO *et al.*, 2021), o mecanismo de ação do *PIERS* ocorre de forma que a irradiação induz a migração de cargas do substrato semicondutor para as nanopartículas metálicas. Com todo esse mecanismo irá ocorrer o aprimoramento da intensidade do sinal. Comparando os resultados obtidos com o método tradicional *SERS*, os autores reportam um aumento de 10 vezes no aprimoramento do sinal (BEN-JABER *et al.*, 2016a; ZHANG, M. *et al.*, 2019b; ZHAO *et al.*, 2021).

É importante ressaltar o papel dos óxidos metálicos como o TiO_2 nanoestruturado para aplicações de detecção. A aplicação do TiO_2 na sua forma miniaturizada permite trabalhar com um aprimoramento da maioria das propriedades intrínsecas do material, devido à alta relação superfície-volume obtida (ALI *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2019). Entre as propriedades com maior destaque do dióxido de titânio, está a *field enhancement* (efeito atribuído a processos facilitados de transferência de carga), que irá ter influência direta no aprimoramento dos processos de detecção e a alta sensibilidade quando comparado a outros semicondutores (BEN-JABER *et al.*, 2016b; CALDAROLA *et al.*, 2015; DE ALBUQUERQUE *et al.*, 2020; LANGER *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2008, 2019).

Para obtenção dos óxidos metálicos, o método de oxidação eletrolítica por plasma (PEO) tem se destacado na área de Engenharia de Materiais. Através de reações físicas, são geradas superfícies porosas com alta proporção de fases cristalinas na camada de TiO_2 sobre o Ti puro (FRIEDEMANN *et al.*, 2018). Este é

originado do método de anodização de metais (SIMCHEN *et al.*, 2020). Em relação à eletrodeposição para obtenção de AgNPs, este é análogo ao método de anodização (BONATTO *et al.*, 2018; ROY *et al.*, 2010; SELLI *et al.*, 2021). A partir da redução de íons Ag^+ no eletrodo, são gerados pontos de nucleação que irão crescer, formando agregados, e então iniciar a reação de complexação com os agentes quelantes, que serão diretamente responsáveis pela geometria das nanoestruturas (BONATTO *et al.*, 2018; FANG *et al.*, 2009). Além destes, outro método que vem ganhando destaque é o de deposição térmica, no qual é possível realizar a deposição de forma rápida sem utilização de solventes e produtos químicos (BIDO *et al.*, 2020).

Como motivação para o estudo de sensores nanoestruturados, pode-se citar a remediação de problemas ambientais, como a rápida e eficiente detecção de poluentes em concentrações traço. Desta forma, o presente trabalho busca o desenvolvimento de um composto com propriedades sensoriais constituído de Ag/TiO₂, utilizado na detecção de moléculas orgânicas como Rodamina B, Azul do nilo e 4-Mercaptopiridina. O estudo do processo de síntese e formação destas nanoestruturas permite definir com eficiência e baixo custo a aplicabilidade dos materiais a serem aqui desenvolvidos.

Com base no estudo bibliográficos e pesquisas na plataforma Science Direct foram encontrados números de publicações relevantes para cada palavra-chave do trabalho em questão. A Figura 1.1 apresenta uma comparação do número de publicações na forma de gráfico sobre cada conjunto de palavras-chaves nos últimos 10 anos. Analisando os dados, nota-se uma lacuna no que diz respeito a publicações que têm como palavras chaves a detecção ultrasensível utilizando óxidos metálicos como o TiO₂, AgNPs e métodos Raman para detecção. Além do mais, pode-se verificar a escassez com relação a artigos reportando a aplicação de *PIERS* para detecção de moléculas. Como é um fenômeno descoberto a pouco tempo, há bastante campo a se explorar. É neste contexto que se insere esta tese de doutorado.

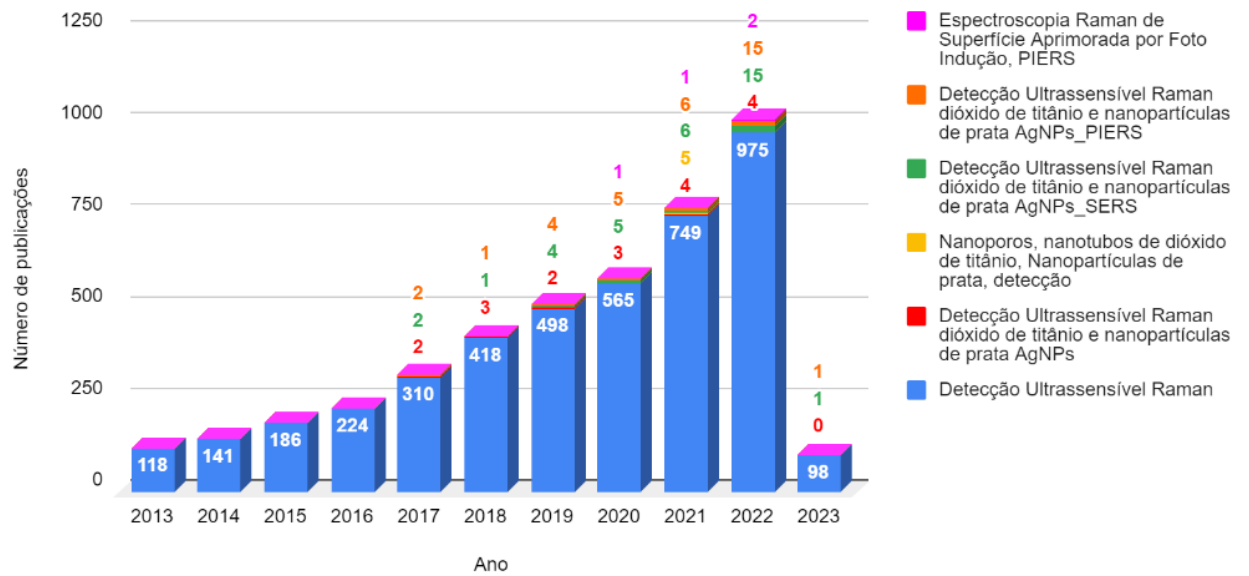


Figura 1.1 - Variação do número de publicações nos últimos 10 anos com os conjuntos de palavras-chaves que englobam esse trabalho. *Dados extraídos da plataforma Science Direct 03/11/2022

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter nanocompósitos constituídos de nanoestruturas de prata sobre nanotubos de dióxido de titânio e substrato constituído de Ti ($\text{Ag/TiO}_2/\text{Ti}$), utilizando as técnicas de anodização, oxidação eletrolítica assistida por plasma e eletrodeposição. Realizar a caracterização microestrutural e de propriedades funcionais para detecção de contaminantes em meio aquoso por *PIERS* e *SERS*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral apresentado, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Produzir nanotubos de dióxido de titânio pela técnica de anodização sobre diferentes substratos: placas e fios de titânio metálico;
- Síntese de nanoporos de titânio, utilizando a técnica de oxidação eletrolítica assistida por plasma;
- Sintetizar nanoestruturas de prata, utilizando diferentes agentes quelantes;
- Caracterizar e avaliar as propriedades plasmônicas das nanoestruturas de $\text{Ag/TiO}_2/\text{Ti}$;
- Investigar as propriedades físico-químicas dos nanocompósitos obtidos que apresentem a melhor compatibilidade com o material sintetizado para testes de detecção;
- Caracterização óptica das nanoestruturas de $\text{Ag/TiO}_2/\text{Ti}$ quanto às propriedades *SERS* e *PIERS*;
- Caracterizar as nanoestruturas de $\text{Ag/TiO}_2/\text{Ti}$ quanto a sua resposta a detecção de rodamina B, azul do nilo e 4 - mercaptopiridina.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio (TiO_2) é classificado como um óxido metálico de transição e tem sido extensivamente estudado (GUIMARÃES *et al.*, 2016; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011; SHAHAM-WALDMANN; PAZ, 2016; SHOJAIE *et al.*, 2018a). O grande número de pesquisas com relação a este material pode ser atribuído às várias características diferenciadas, como a alta estabilidade química (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018), insolubilidade em água, hidrofobicidade (CHENG *et al.*, 2020; MOHD ADNAN *et al.*, 2019), baixo custo (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018) e não toxicidade (BONATTO *et al.*, 2018; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011).

O TiO_2 apresenta três formas alotrópicas: anatase, broquita e rutilo (RICCI *et al.*, 2013a). Essas estruturas são basicamente compostas por átomos de titânio e oxigênio (Figura 3.1). Entre os polimorfos os que são considerados mais estáveis e investigados estão a anatase e o rutilo (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018; KATAL *et al.*, 2020; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011).

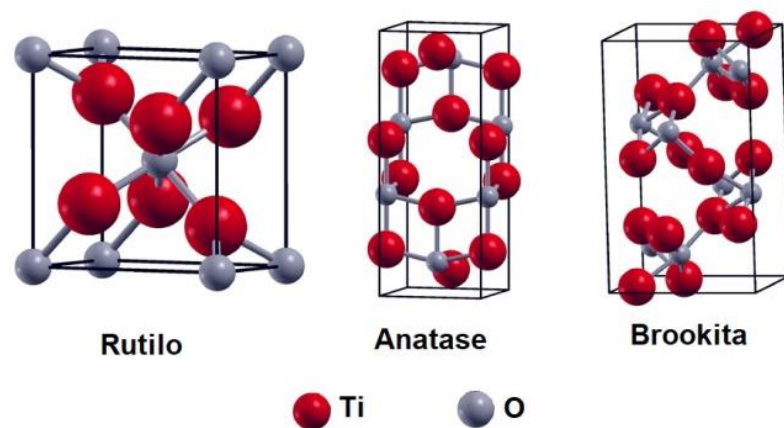


Figura 3.1 - Estruturas cristalinas do TiO_2 [adaptado de (ESCH; GADACZEK; BREDOW, 2014)]

O TiO_2 em todas suas formas cristalinas apresenta *band-gap* de material semicondutor ($E_g \approx 3 - 3,4 \text{ eV}$) (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011), esta característica do material propicia a maior eficiência do mesmo em reações fotocatalíticas (ROY;

BERGER; SCHMUKI, 2011). O processo de dopagem com íons metálicos adequados permite estender a absorção de radiação de semicondutores de banda larga para uma região mais próxima do espectro visível (DI PAOLA *et al.*, 2002). Essa contribuição dos metais nobres na estrutura do TiO₂ pode ser relacionada a oscilações coletivas dos elétrons livres presentes na superfície metálica como demonstrado na Figura 3.2 (PRAKASH *et al.*, 2018).

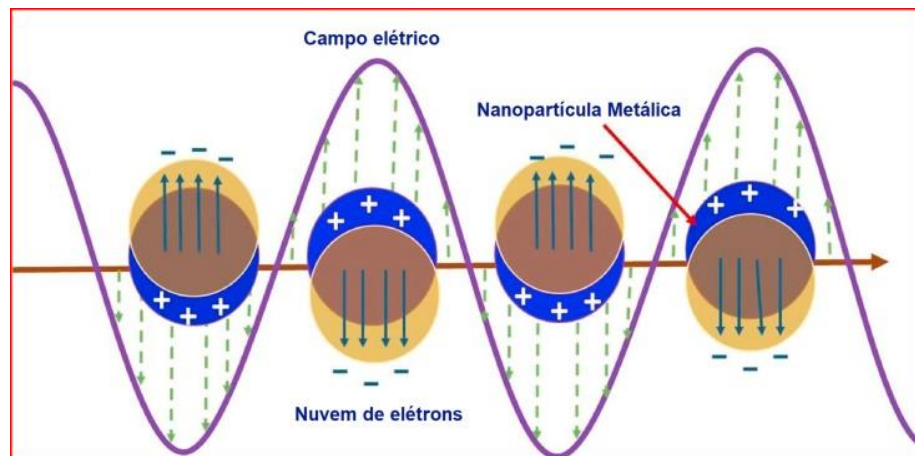


Figura 3.2 - Fenômeno de oscilações coletivas dos elétrons livres presentes na superfície dos metais [adaptado de Prakash, 2018 (PRAKASH *et al.*, 2018)]

Outra estratégia que vem sendo utilizada é a síntese de nanoestruturas (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011). O potencial do TiO₂ para aplicações em sensores torna-se maior com a miniaturização do material da sua forma massiva até a escala nanométrica (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011), o que resulta não apenas no aumento da área superficial, mas também no aprimoramento das propriedades elétricas (GHICOV; SCHMUKI, 2009), transferência de cargas (CARP, 2004; RICCI *et al.*, 2013b; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011) entre outras. Neste contexto, diferentes estruturas de TiO₂ têm sido sintetizadas como: nanopartículas (HAIDER *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2008), nanofolhas (SONKER *et al.*, 2020), nanofibras (CHOI *et al.*, 2015), nanobastões (WAN *et al.*, 2019) e nanotubos (HAJJAJI *et al.*, 2018; NASR *et al.*, 2018; PARK *et al.*, 2009; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011). Entre as estruturas apresentadas na literatura, é possível dizer que os nanotubos de titânio e nanoporos se destacam, devido a alta área superficial (POLO *et al.*, 2020; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011; SCHNEIDER *et al.*, 2014; SIMCHEN *et al.*, 2020; ZHANG, M. *et al.*,

2019b), estabilidade química e eficiência no transporte de elétrons (GENCHI; CAO; DESAI, 2018; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011). No capítulo 3.1.1, serão melhor exemplificados os principais métodos de síntese para obtenção dos nanotubos de TiO_2 .

3.1.1 Métodos de Síntese para Obtenção de Nanotubos de TiO_2

Os nanotubos de TiO_2 (TNT) podem ser sintetizados por diferentes métodos, entre os principais utilizados é possível citar o assistido por *template* (LIU *et al.*, 2018), e a anodização eletroquímica (ABDULLAH; KAMARUDIN, 2017; BONATTO *et al.*, 2018)

Entre os métodos citados para a produção de TNT, é possível afirmar que um dos primeiros a ser reportado na literatura foi o método assistido por *template* (HOYER, 1996). Este método é baseado no crescimento de TNT em estruturas alinhadas verticalmente sobre um material de filme fino ou poroso, que auxiliam o crescimento da estrutura (ABDULLAH; KAMARUDIN, 2017; LEE *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2014). Além disso, essa rota de síntese combina diferentes técnicas de preenchimento de poros baseadas nas propriedades físicas e químicas dos *templates* (FAN, J. *et al.*, 2012; LEE *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2018). Isto está exemplificado na Figura 3.3, onde são mostradas as etapas do processo reportadas por (LEE *et al.*, 2011). Um dos principais desafios desse método é o controle da qualidade e pureza do cristal durante o preenchimento e remoção do *template* (ABDULLAH; KAMARUDIN, 2017).

O processo de anodização eletroquímica é um método consolidado no laboratório de pesquisa LACER da UFRGS (BONATTO *et al.*, 2018, 2020; SELLI; PUGA; BONATTO, 2019; VENTURINI *et al.*, 2019). Os primeiros relatos sobre o método de anodização eletroquímica podem ser atribuídos a Assefpour-Dezfuly *et al.* em 1984 (ASSEFPOUR-DEZFULY; VLACHOS; ANDREWS, 1984). Nestes trabalhos, é descrita a obtenção de uma estrutura tubular, porosa e auto-organizada constituída de TiO_2 e formada através da anodização de Ti metálico e algumas de suas ligas, com eletrólitos contendo íons fluoreto (ASSEFPOUR-DEZFULY; VLACHOS; ANDREWS, 1984; ZWILLING; AUCOUTURIER; DARQUE-CERETTI, 1999).

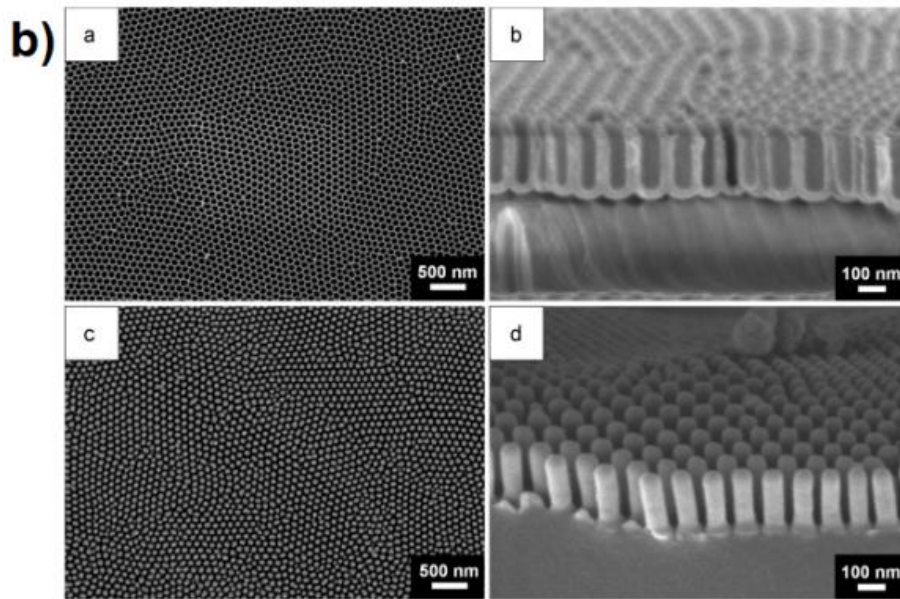
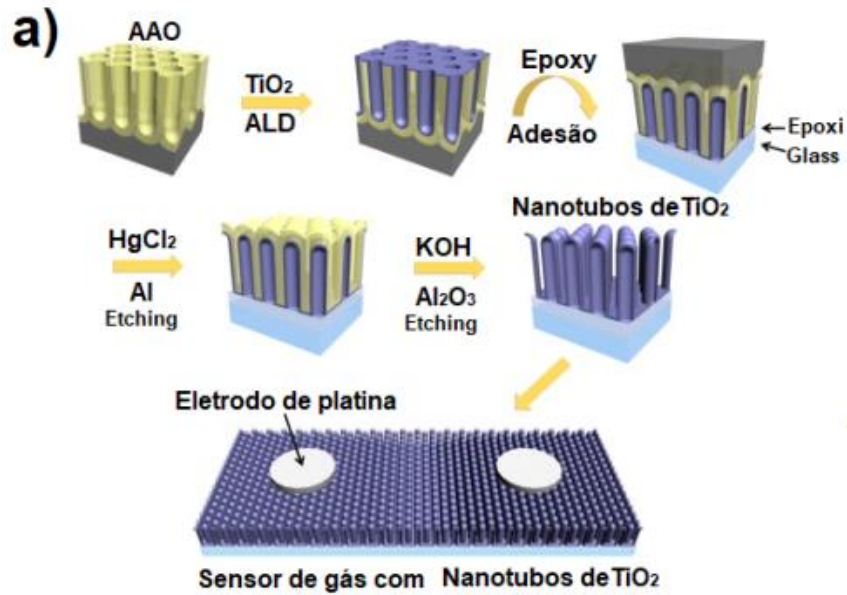


Figura 3.3 - a) Etapas do processo de *template* assistido desenvolvido por Lee (LEE *et al.*, 2011), b) Micrografias mostrando nanotubos de TiO₂ obtidos pelo método de síntese. [Adaptada de Lee, 2014 (LEE *et al.*, 2011)]

O fenômeno de formação dos nanotubos de TiO₂ geralmente é conduzido em uma célula eletroquímica contendo um eletrólito aquoso ou não-aquoso, íons fluoreto (em concentrações de 0,1–1 wt%), e dois eletrodos metálicos: o ânodo (metal de

interesse) e o cátodo (metal inerte ao meio que atua como contra-eletrodo, geralmente de platina ou carbono). Após a montagem do sistema, uma rampa de potencial a uma voltagem constante é aplicada. Na ausência de íons fluoretos, é possível perceber a formação de uma camada compacta de óxido na superfície do TiO_2 , denominada como camada de óxido compacta (OC). Na Figura 3.4, é possível observar diferentes estágios de crescimento do óxido metálico e analisar a curva de anodização ligada a cada etapa (LEE; MAZARE; SCHMUKI, 2014; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011).

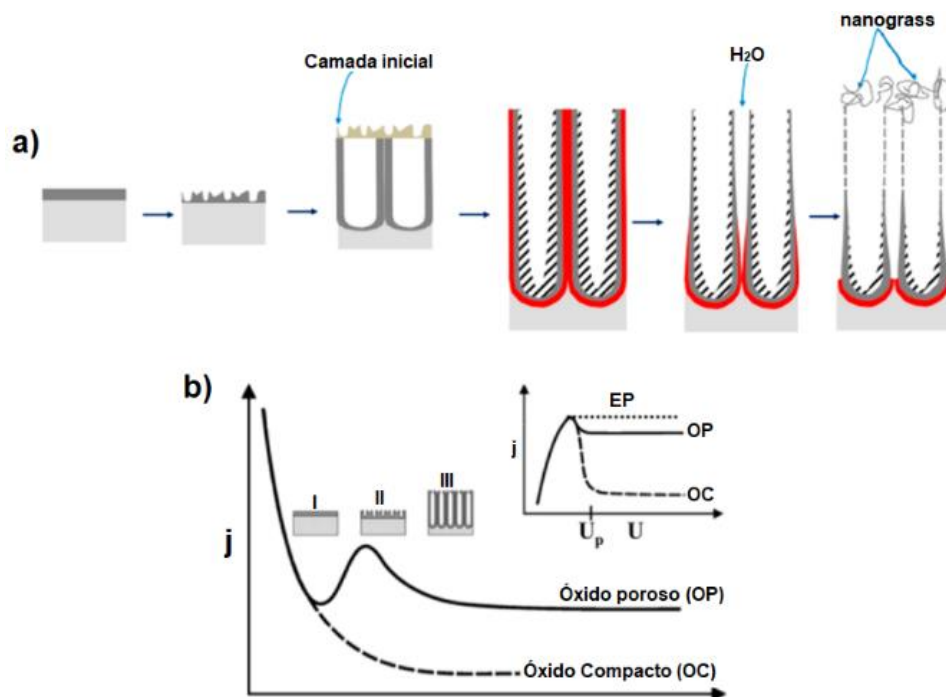


Figura 3.4 - a) Representação dos mecanismos de formação dos nanotubos de dióxido de titânio. b) Curva de corrente em função do tempo, contendo etapas do crescimento das estruturas. *Inset*: gráfico representado a formação de diferentes camadas conforme as variações das reações eletroquímicas [Imagens adaptadas de (LEE; MAZARE; SCHMUKI, 2014; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011)].

Na curva de corrente versus tempo, pode-se perceber três regiões distintas. Na região I, a corrente apresenta uma queda nos seus valores devido à superfície anodizada presente no material. Experimentalmente, já é comprovado que esta camada é parcialmente penetrada através de um processo definido como *etching* nanoscópico que forma canais e a iniciação de uma camada porosa é estabelecida. O crescimento de poros aumenta a área superficial do eletrodo e conseqüentemente na região II ocorre um aumento da corrente. Já na região III, a corrente atinge um valor praticamente constante, devido ao início do crescimento estável de poros. Nesta

etapa, ocorre o estabelecimento de uma situação de estado estacionário entre a dissolução e a formação de óxido. Outro fator importante é a presença dos íons fluoreto no eletrólito, que afetam diretamente o processo de dissolução do TiO_2 e, devido ao tamanho, migram pelo óxido poroso em direção ao metal, formando uma camada rica em fluoreto na interface metal/óxido (LEE; MAZARE; SCHMUKI, 2014; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011).

No *inset* da Figura 3.4 b, é possível visualizar três comportamentos: o primeiro atribuído à formação de íons metálicos devido à ocorrência da oxidação do metal, representado por EP na Figura 3.4 b. O segundo fenômeno é a formação de uma camada de óxido compacta (insolúvel) OC, e o terceiro comportamento é a competição entre reações de solvatação e crescimento de uma OC, levando à formação de uma camada porosa e auto-organizada (LEE; MAZARE; SCHMUKI, 2014; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011).

Os autores (LEE; MAZARE; SCHMUKI, 2014) retratam o crescimento dos nanotubos de TiO_2 e captaram micrografias em diferentes regiões dessa estrutura. Uma adaptação das micrografias do trabalho citado (LEE; MAZARE; SCHMUKI, 2014) pode ser observada na Figura 3.5. As principais vantagens desse método são sua simplicidade e rapidez, permitindo assim a produção de uma grande quantidade em pouco tempo (WANG *et al.*, 2014)

No entanto, a presença dos íons fluoreto (F^-) pode gerar estruturas superficiais advindas da degradação dos nanotubos, denominadas como *nanograss*, as quais comprometem a mobilidade eletrônica e limitam a aplicabilidade dos TNT. Segundo Bonatto *et al.* (BONATTO *et al.*, 2018), uma estratégia que demonstrou grande eficácia para se evitar a formação de tais estruturas de topo é a utilização de agentes quelantes na síntese.

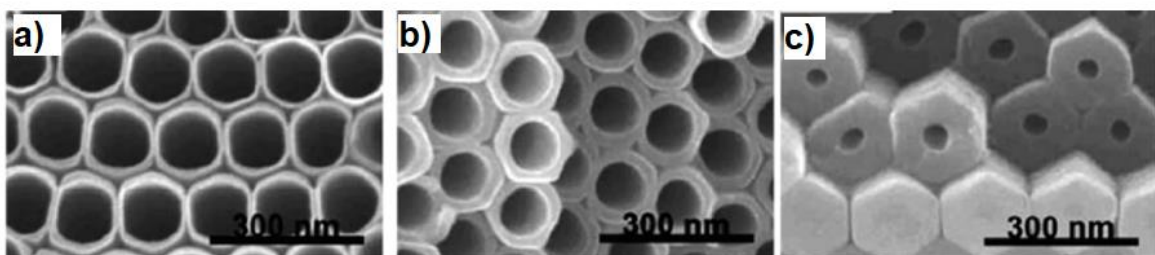


Figura 3.5 - Micrografias dos nanotubos de dióxido de titânio capturadas em diferentes partes da estrutura a) topo, b) uma região fraturada localizada no meio do comprimento dos tubos e c) área próxima do fundo de uma camada de tubo [Adaptada de (LEE; MAZARE; SCHMUKI, 2014)].

Atualmente, os agentes quelantes têm sido explorados devido a sua eficiência no controle do crescimento de estruturas e estabilização de metais pesados (AJITHA *et al.*, 2016; CHAÚQUE *et al.*, 2019; JAVED *et al.*, 2020; MARTINEZ-ANDRADE *et al.*, 2018; SELLI *et al.*, 2021). Entre os mais utilizados comercialmente, estão o ácido pentético (DTPA) e o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). No entanto, o DTPA apresenta constantes de estabilização de íons 100x maior do que o EDTA. A estrutura química desses compostos permite a coordenação com metais e a consequente proteção das espécies metálicas, realizando o papel de um agente de *capping* (sistema protetor para as espécies metálicas). Sendo assim, (BONATTO *et al.*, 2018) mostraram que o DTPA complexa os íons de Ti que foram anteriormente dissolvidos pelos íons F^- , evitando, a formação dos *nanograss*. Na Figura 3.6, é possível observar esquematicamente o mecanismo proposto.

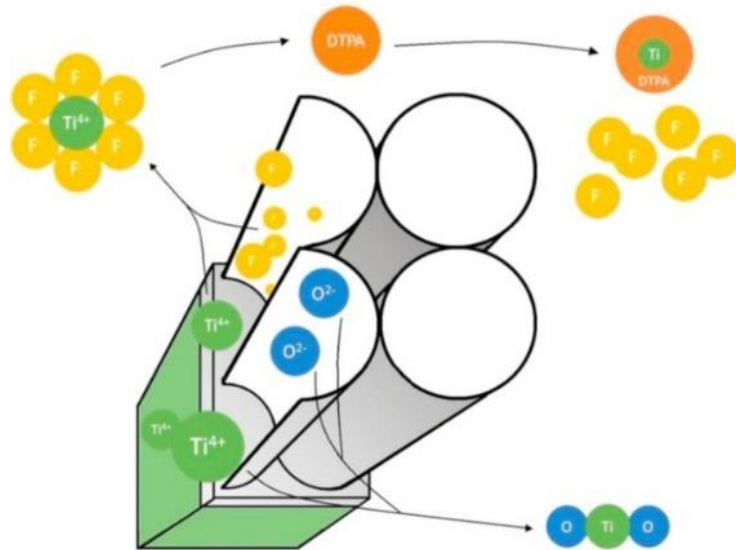


Figura 3.6 - Proposta do mecanismo de reação do agente quelante DTPA com o titânio para evitar a formação de *nanograss* na superfície das estruturas tubulares [Adaptada de (BONATTO *et al.*, 2018)].

3.1.2 PEO para obtenção de superfície porosa de TiO_2

A técnica de PEO (Oxidação Eletrolítica Assistida por Plasma) é um método para tratamento de superfície de óxidos metálicos como Ti, Al e suas ligas (KASEEM

et al., 2021). O método *PEO* é caracterizado pela formação de um revestimento sobre o substrato.

A formação do revestimento ocorre devido a reações eletroquímicas acompanhadas por descargas elétricas sob um forte campo elétrico. Tais descargas fornecem uma injeção de energia local, formando plasma que será capaz de fundir o substrato e a camada de revestimento já existente, formando o revestimento de óxido (KASEEM *et al.*, 2021; SIMCHEN *et al.*, 2020). O sistema de trabalho é constituído por um substrato, camada de óxido, gás envelope e o eletrólito, o qual terá direta influência na morfologia do material (ALIOFKHAZRAEI *et al.*, 2021; KASEEM *et al.*, 2021; SIMCHEN *et al.*, 2020).

Dentre as vantagens deste método frente à anodização, está o tempo de reação extremamente curto e a utilização de eletrólitos aquosos que são ecologicamente corretos (KASEEM *et al.*, 2021).

Grande parte dos artigos que citam o método de *PEO* tem como foco aplicações biocompatíveis que utilizam o Ti como substrato. Entre as aplicações biocompatíveis presentes nos artigos, é possível citar: revestimento para implantes dentários (POLO *et al.*, 2020) e revestimentos em materiais utilizados em próteses como parafusos (ALIOFKHAZRAEI *et al.*, 2021; KASEEM *et al.*, 2021; POLO *et al.*, 2020; THUKKARAM *et al.*, 2020). Porém, até o presente momento, existem poucos artigos demonstrando o potencial da utilização deste método em sensores. Portanto, é interessante que se realizem estudos utilizando esse método de deposição em sensores contendo Ti, como o proposto neste trabalho.

3.1.3 Dopagem de nanotubos de TiO₂ com AgNPs

Como descrito anteriormente, uma das melhores alternativas para superar a desvantagem do TiO₂ é a dopagem com metais nobres. Prakash *et al.* (PRAKASH *et al.*, 2018), Hajjaji *et al.* (HAJJAJI *et al.*, 2018) e Selli *et al.* (SELLI; PUGA; BONATTO, 2019) reportam o aprimoramento das propriedades em nanotubos de TiO₂, quando tem-se o processo de dopagem.

Prakash *et al.* (PRAKASH *et al.*, 2018) apresentam uma revisão bibliográfica onde abordam desde mecanismos fundamentais até a aplicação desses nanocompósitos de Ag e TiO₂ na área de fotocatalise, detecção e antibacteriano.

Outros autores que relatam o potencial do compósito Ag/TNT é Hajjaji *et al.* (HAJJAJI *et al.*, 2018). Este grupo avaliou o efeito do diâmetro dos nanotubos de TiO₂ decorados com prata nas propriedades ópticas e na inativação fotocatalítica da bactéria *escherichia coli* sob luz visível (HAJJAJI *et al.*, 2018). Para obtenção dos TNT em substrato de folha de Ti, foi utilizado o método de anodização aplicando potenciais na faixa de 20 – 70 V. Já as nanopartículas de Ag (AgNP), foram obtidas pelo processo de foto-redução. A Figura 3.7 apresenta ilustrativamente o mecanismo de inativação das bactérias com o compósito proposto. O estudo obteve ótimos resultados, sendo que com a variação do potencial de anodização foi possível um aumento notável no diâmetro dos tubos, alcançando valores de 100 nm com 70 V, conseqüentemente resultando na alteração do tamanho dos cristais, o que influenciou diretamente na diminuição dos defeitos superficiais e no aprimoramento da cinética de inativação fotocatalítica das bactérias (HAJJAJI *et al.*, 2018).

Outra revisão que traz vários trabalhos contendo pesquisas atuais é apresentada em Selli *et al.* (SELLI; PUGA; BONATTO, 2019). Neste, o foco é sobre decoração metálica de nanotubos de TiO₂ para aplicações fotocatalíticas e de *water splitting* (reação química para obtenção de hidrogênio). Especificamente, na parte relacionada à dopagem com Ag, é citado que este metal é um dos materiais mais utilizados na indústria, devido à obtenção facilitada e baixo custo de produção. Entre uma das propriedades da prata, é destacada a possibilidade de aprimoramento no processo de foto-absorção de elétrons, devido aos efeitos superficiais plasmônicos deste metal, que irão depender diretamente da geometria e tamanho das nanoestruturas (SELLI; PUGA; BONATTO, 2019).

Desta forma, a presença de nanoestruturas de prata não só aprimora os efeitos fotocatalíticos do TiO₂, como também atua na melhoria das propriedades sensoriais.

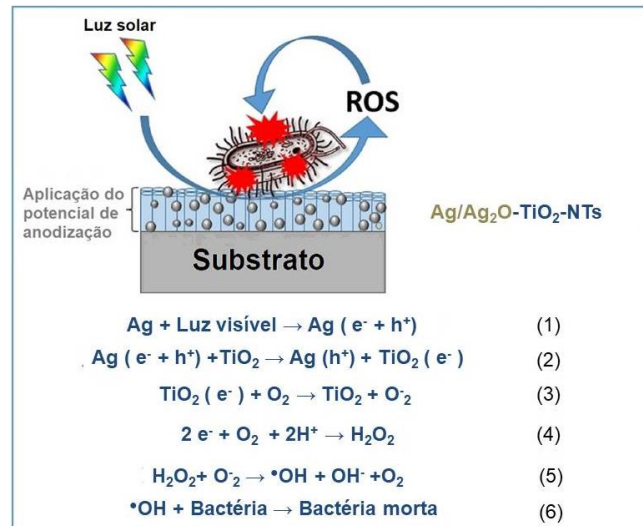


Figura 3.7 - Apresentação do processo de inativação da bactéria utilizando o compósito contendo Ag/Ag₂O-TiO₂-NTs [Adaptada de (HAJJAJI *et al.*, 2018)].

3.2 NANOESTRUTURAS DE PRATA

Na forma de compósitos ou pura, a Ag tem sido utilizada em diferentes áreas, incluindo a óptica (JOUYBAN; RAHIMPOUR, 2020), eletrônica (ALSHEHRI *et al.*, 2012; SINGH; BHARTI; MEENA, 2014), biosensores (LEE; JUN, 2019), SERS (TRAN *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2005), catálise (LIU *et al.*, 2015; SAHA; KUMAR; SENGUPTA, 2019) e como agente antimicrobiano (AGNIHOTRI; MUKHERJI; MUKHERJI, 2014). A aplicabilidade desse composto está diretamente ligada ao tamanho e morfologia das diferentes estruturas sintetizadas. Na Figura 3.8 a – h, são apresentadas estruturas obtidas com diferentes métodos de síntese.

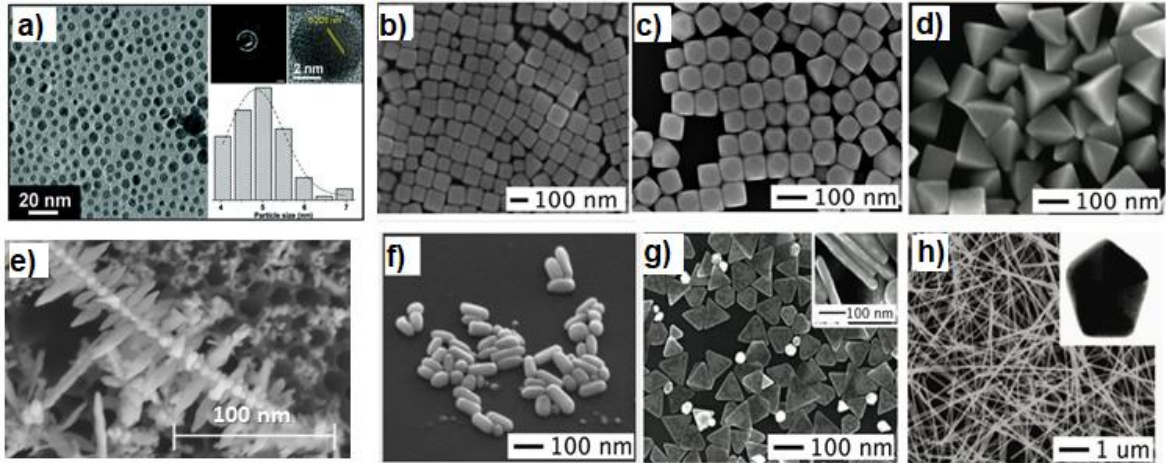


Figura 3.8 - Estruturas de prata obtidas utilizando diferentes métodos de síntese: a) redução b-d e) eletrodeposição f-h) polioliol [Adaptado de (AGNIHOTRI; MUKHERJI; MUKHERJI, 2014; BONATTO *et al.*, 2020; RYCENGA *et al.*, 2011)].

Apesar da facilidade de produção das estruturas, muitos métodos apresentam limitações em parâmetros essenciais, tais como controle de tamanho, estabilidade e dispersão do sistema. Os métodos com uma melhor reprodutibilidade e possibilidade de controle de tamanho das estruturas, segundo as referências são: método de redução e suas variações, método de polioliol e deposição (AGNIHOTRI; MUKHERJI; MUKHERJI, 2014; BONATTO *et al.*, 2018, 2020; HAJJAJI *et al.*, 2018; MARTINEZ-ANDRADE *et al.*, 2018; RYCENGA *et al.*, 2011).

O método de redução é baseado na mistura de um precursor metálico e salino em pó com um agente redutor (citrato de sódio, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, borohidreto de sódio, NaBH_4 e álcoois), na presença de estabilizantes como quelantes, surfactantes ou polímeros. O agente redutor irá reduzir os íons Ag^+ para Ag^0 , os quais irão crescer em pequenos aglomerados e eventualmente podem gerar nanoestruturas. Para controle do crescimento desses aglomerados, a utilização dos estabilizantes é essencial, pois atuam no controle da estabilização do tamanho e morfologia do produto (AGNIHOTRI; MUKHERJI; MUKHERJI, 2014; QAZI; JAVAID, 2016).

Através da consulta na literatura, é possível perceber que, conforme diferentes estabilizantes são utilizados, pode-se obter variações nos tamanhos e propriedades dos materiais. A obtenção de diferentes características físico-químicas ocorre devido a cada conjunto de estabilizante e redutor atuarem de forma distinta. É importante que se encontre a combinação ideal de estabilizante e precursor para a formação do produto desejado.

Segundo Agnihotri, *et al* (AGNIHOTRI; MUKHERJI; MUKHERJI, 2014), a combinação de dois redutores diferentes como NaBH_4 e citrato de sódio permite um maior controle da nucleação, do crescimento das nanoestruturas e um aprimoramento nas propriedades antibacterianas das nanoestruturas de Ag. Nesse trabalho, Agnihotri (AGNIHOTRI; MUKHERJI; MUKHERJI, 2014) reportam a obtenção de nanopartículas em uma faixa de 5-100 nm, obtidas através de variações dentro das condições de síntese. Na Figura 3.9 a – c, é possível verificar o mecanismo de síntese das estruturas metálicas obtidas e a eficácia antibacteriana.

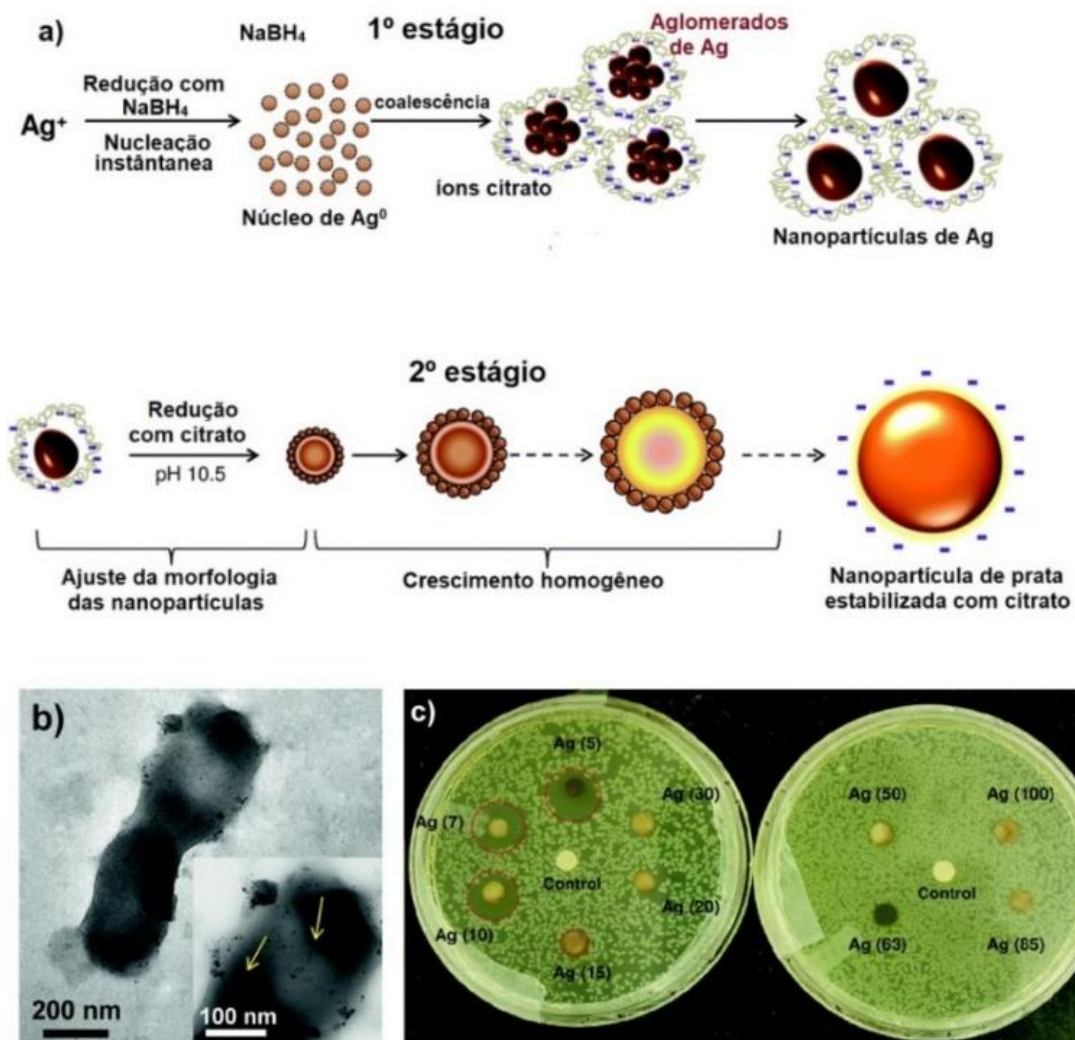


Figura 3.9 - a) Mecanismo de síntese utilizando o método de redução. Apresentação dos principais resultados demonstrando a eficácia antibacteriana do material; b) micrografia obtida por MEV mostrando as partículas dentro da bactéria e c) teste de disco de difusão para diferentes tamanhos das AgNPs contra a bactéria *E. coli* [Adaptado de (AGNIHOTRI; MUKHERJI; MUKHERJI, 2014)]

Outra pesquisa na qual é reportada a utilização do método de redução para obtenção de nanoestruturas de prata é a realizada por Ajitha B. *et al.* (AJITHA; ASHOK KUMAR REDDY; SREEDHARA REDDY, 2015). A obtenção de diferentes tamanhos das AgNPs foi avaliada através da variação do pH da síntese. Para obtenção das nanoestruturas, utilizou-se álcool polivinílico (PVA) como estabilizante e NaBH_4 como redutor. Segundo o autor, com a variação do pH, é possível obter diversos tamanhos de AgNP, além do mais, a variação das dimensões destas estruturas está diretamente relacionada à eficácia antimicrobiana do material (AJITHA; ASHOK KUMAR REDDY; SREEDHARA REDDY, 2015). Entre as principais desvantagens desse método, é possível citar a polidispersão com relação ao tamanho das partículas e toxicidade dos reagentes envolvidos na reação.

O processo básico para síntese de poliol envolve o aquecimento de um poliol líquido (etilenoglicol; 1,2-propilenoglicol ou 1,5 pentenodiol), um precursor salino contendo prata e um agente para estabilização. A adição do precursor e do estabilizante no poliol já pré-aquecido irá resultar na redução dos íons prata e consequentemente na nucleação e crescimento das nanoestruturas. Neste método, os parâmetros chave são a temperatura e concentração dos reagentes, sendo assim, com a otimização destas condições é possível obter as mais diversas estruturas desejadas. A Figura 3.10 apresenta o mecanismo que rege a síntese por poliol e as principais estruturas obtidas com este método (NEKAHI; MARASHI; FATMESARI, 2016; RYCENGA *et al.*, 2011).

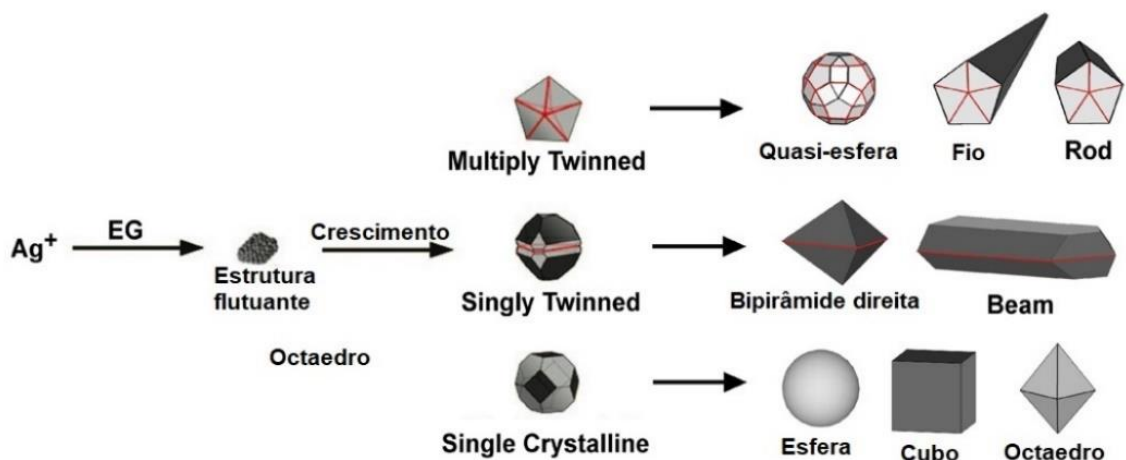


Figura 3.10 - Mecanismo responsável pela formação de nanoestruturas utilizando o método poliol e as diferentes estruturas que é possível obter utilizando materiais com diferentes graus de cristalinidade [Adaptado de (RYCENGA *et al.*, 2011)]

Vários trabalhos utilizando o método de poliol demonstram a relação direta da diminuição do tamanho e alteração da morfologia das nanoestruturas com o aprimoramento das propriedades plasmônicas (GELLÉ *et al.*, 2020; KOH *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2009, 2010). As principais desvantagens desse método são o tempo de síntese e a estabilização de parâmetros como as altas temperaturas empregadas (GELLÉ *et al.*, 2020; KOH *et al.*, 2009; NEKAHI; MARASHI; FATMESARI, 2016; RYCENGA *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2009, 2010).

A técnica de deposição eletroquímica é um método versátil, permite controle da geração de estruturas, a síntese é rápida, de baixo custo, e passível de produção em larga escala. Para obtenção das estruturas, no geral, se utiliza um sistema análogo à anodização com dois eletrodos (BONATTO *et al.*, 2020; FANG *et al.*, 2009; WANG, R. *et al.*, 2019). A solução eletrolítica é preparada utilizando sal de prata como o AgNO_3 e água tipo ultra - pura (BONATTO *et al.*, 2018; FANG *et al.*, 2009; SELLI *et al.*, 2021). Segundo Bonatto (BONATTO *et al.*, 2018, 2020), a adição de agentes quelantes como Na_2EDTA , na solução eletrolítica auxiliam na formação da morfologia de partículas devido ao mecanismo de complexação que este composto desempenha com os átomos de prata presentes na solução. Posteriormente, a montagem do sistema uma corrente direta (DC) com potencial de 2 - 60 V é aplicada entre os eletrodos. A partir daí, iniciam-se as reações eletrolíticas no substrato (CRESPO-YAPUR *et al.*, 2020; FANG *et al.*, 2009).

Geralmente, o processo de crescimento inicia com a redução dos íons prata no eletrodo de trabalho. Essa redução irá resultar em pontos de nucleação. Com o decorrer da reação, esses núcleos vão crescendo na forma de agregados. Neste ponto, os agentes quelantes iniciam o processo de complexação com os metais e auxiliam na definição da morfologia das nanoestruturas finais. No caso de partículas, os quelantes se incorporam à estrutura metálica de forma a prevenir a aglomeração. Para os dendritos, conforme a taxa de nucleação aumenta, os aglomerados vão se formando e assim ramificações íngremes se desenvolvem e, conforme o tempo de reação, estruturas anisotrópicas de prata vão surgindo (BONATTO *et al.*, 2018, 2020; SIVASUBRAMANIAN; SANGARANARAYANAN, 2015). Esse processo de

crescimento é uma das principais vantagens do método, pois através do ajuste das condições é possível controlar a cinética de reação (BONATTO *et al.*, 2020; ISAEV; GRISHENKOVA, 2013). Com relação a trabalhos descrevendo as etapas de crescimento das nanoestruturas, pode-se citar Wang *et al* (WANG *et al.*, 2013), que descreve a influência do tempo de síntese e do substrato utilizado no crescimento de dendritos de Ag e seu efeito no aprimoramento das suas propriedades de detecção (Figura 3.11).

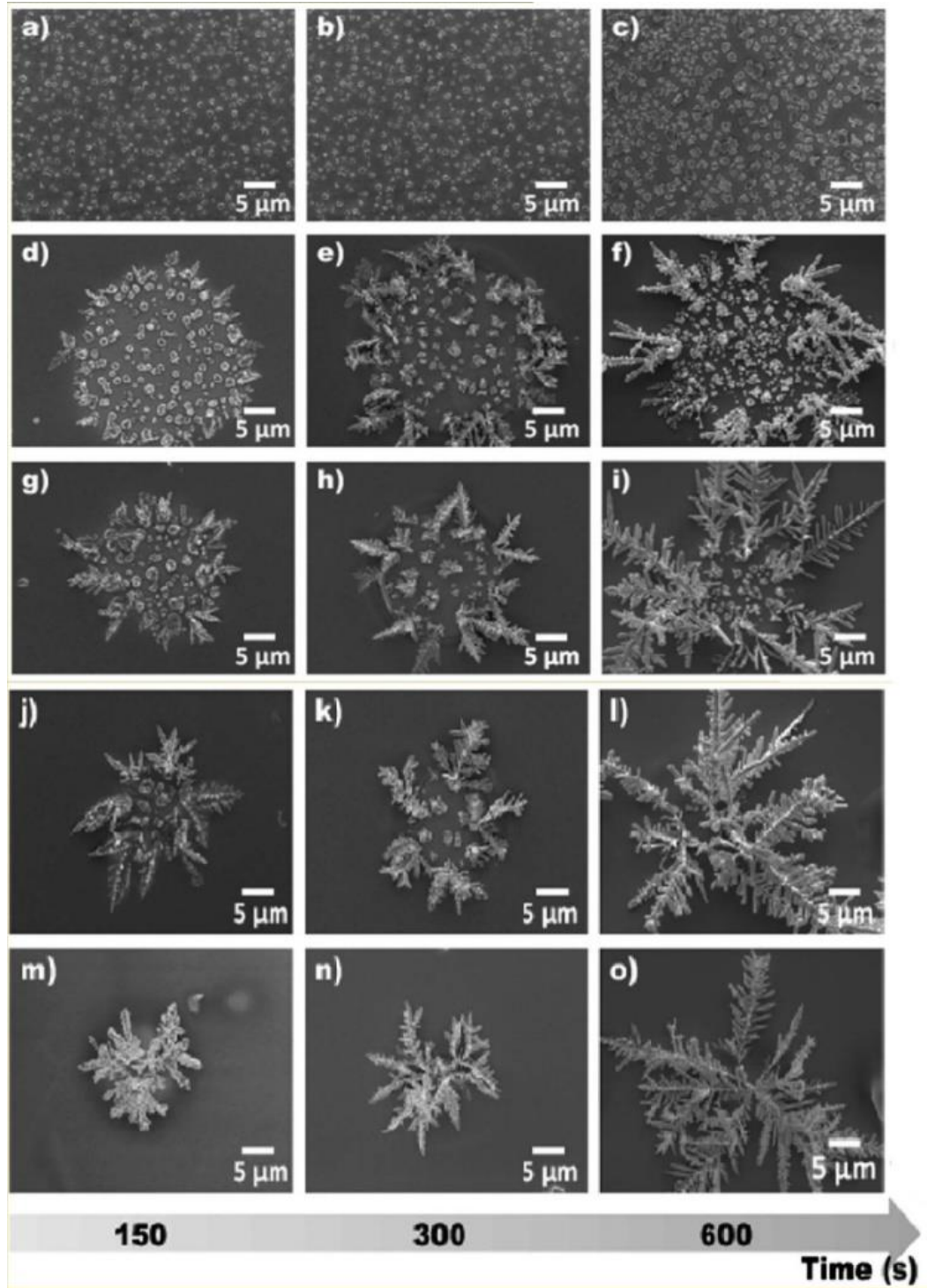


Figura 3.11 - Demonstração da influência do tempo de eletrodeposição na definição do tamanho e da morfologia das nanoestruturas de Ag [Adaptada de (WANG *et al.*, 2013)].

Outro autor que relata a aplicação do método para síntese de nanoestruturas com propriedades de detecção é Wang, R. *et al.* (WANG, R. *et al.*, 2019). Nesse trabalho, é demonstrada a fabricação de AgNPs, utilizando como substrato uma lâmina de vidro. O material obtido mostrou ótimos resultados na detecção do corante

verde de malaquita, encontrado em rios e açudes da zona rural de *Sichuan* na China. Na Figura 3.12, são apresentados os principais resultados obtidos por Wang, R. *et al.* (WANG, R. *et al.*, 2019).

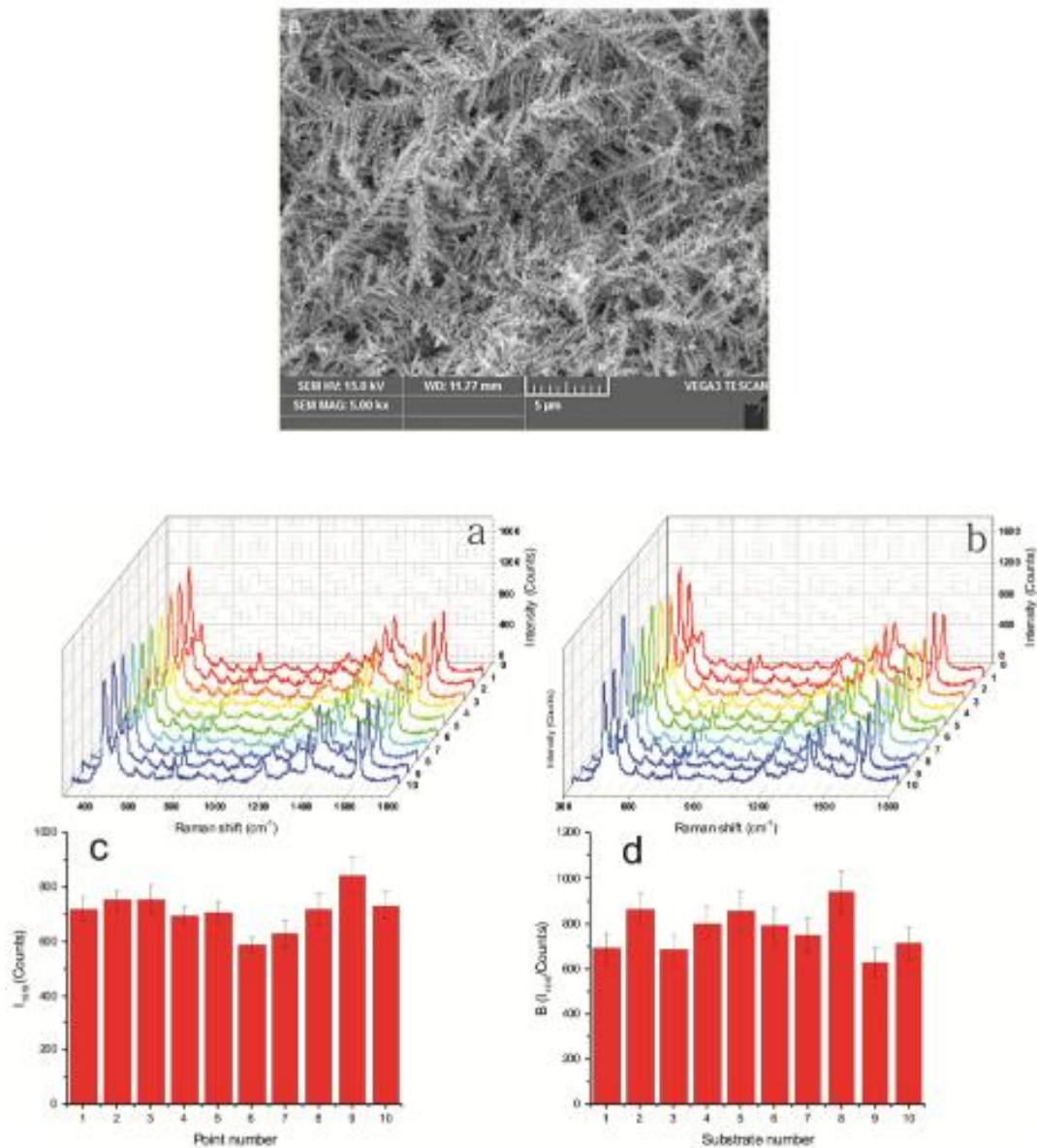


Figura 3.12 - Micrografia de dendritos de Ag e espectro Raman demonstrando o aprimoramento do sinal de SERS obtidos frente ao corante Verde de Malaquita [Adaptado de: (WANG, R. *et al.*, 2019)].

Outra vantagem desse método é a possibilidade de deposição nas mais diferentes superfícies, desde lâminas de vidro (WANG, R. *et al.*, 2019) até nanotubos

de dióxido de titânio, como apresentado nos trabalhos de Bonatto, 2018 e 2020 (BONATTO *et al.*, 2018, 2020).

Neste contexto, o método de deposição, química, física e eletroquímica tem-se mostrado de extrema importância na área de sensores e tem sido empregado para síntese de nanoestruturas *SERS*, que possuem propriedades plasmônicas e utilizadas para detecção ultrasensível de substâncias químicas complexas (AMADI; VENKATARAMAN; PAPADOPOULOS, 2022; BIDO *et al.*, 2020; SIEK *et al.*, 2013; SIVASUBRAMANIAN; SANGARANARAYANAN, 2015; WANG, R. *et al.*, 2019).

3.2.1 Detecção de nanoestruturas e aplicação da espectrofotometria Raman

A espectrofotometria Raman é uma técnica baseada no espalhamento de luz inelástico por espécies químicas (FAN; ANDRADE; BROLO, 2020). A medição e avaliação do espalhamento de energia fornece informações vibracionais que são únicas de cada molécula, como uma impressão digital molecular (ou *fingerprint*). Além disso, a intensidade de espalhamento é proporcional a densidade das moléculas analisadas.

Neste contexto, é possível afirmar que a espectrofotometria Raman pode fornecer resultados qualitativos e quantitativos como identificação molecular e a concentração dos sistemas analisados. No entanto, o espalhamento de luz normal fornecido pelo Raman é fraco, o que limita a técnica e sua larga aplicação em análises (FAN; ANDRADE; BROLO, 2020; RESTAINO; WHITE, 2019). Porém, esta limitação pode ser contornada com a utilização de materiais como metais nobres (Ag, Au, Pt e Cu), que possuem o efeito de geração de plasmons e proporcionam o aprimoramento do sinal Raman de 10^4 - 10^{10} vezes para estruturas moleculares. Este fenômeno de aprimoramento é definido como *SERS* (*Surface Enhanced Raman Scattering*) (LANGER *et al.*, 2020; RESTAINO; WHITE, 2019; RYCENGA *et al.*, 2011). Como resultado do aprimoramento característico de nanoestruturas, é possível que o método forneça informações de sinais para moléculas em quantidades traço característico de nanoestruturas (RESTAINO; WHITE, 2019).

3.2.2 Fenômenos ópticos de aprimoramento do sinal Raman

O fenômeno *SERS* está associado com a amplificação da radiação por excitação dos plasmons de superfície localizados. Os plasmons são oscilações coletivas de elétrons, que possuem componentes longitudinais e perpendiculares à superfície.

Esta amplificação de sinal geralmente é atribuída a dois modelos de mecanismos principais que são: mecanismo químico (AQ) e eletromagnético (ME) (LANGER *et al.*, 2020; LE RU; ETCHEGOIN, 2013; VALLEY *et al.*, 2013). O ME envolve a amplificação do campo elétrico local em posição molecular devido à excitação plasmônica da estrutura metálica. Diferentes estudos demonstram que este mecanismo governa a dependência do sinal *SERS* com a morfologia das nanopartículas (LANGER *et al.*, 2020; RESTAINO; WHITE, 2019; VALLEY *et al.*, 2013). Segundo Langer *et al.* (LANGER *et al.*, 2020), o AQ, diferentemente do EM, não está ligado à excitação plasmônica, mas está associado com a transferência de elétrons entre a molécula adsorvida e o substrato nanoparticulado. Esse aprimoramento pode ser advindo de dois outros processos que são a transferência de elétrons do estado fundamental para o excitado e do sistema metal-molécula (LANGER *et al.*, 2020).

Com base no que foi apresentado até o momento sobre *SERS*, cabe aqui destacar o fenômeno *PIERS*. Recentemente apresentado à comunidade científica, este é complementar ao *SERS*. Segundo o autor (BEN-JABER *et al.*, 2016a), após a pré-irradiação com radiação UV do nanocompósito (constituído de Au/Ag/TiO₂), notou-se o aprimoramento do sinal Raman em uma ordem de grandeza se comparado ao *SERS*. Conforme demonstrado na Figura 3.13, que ilustra o espectro da rodamina 6G (10⁻⁷ M), a diferença de grandeza no aprimoramento do sinal *SERS* (destacado em azul) e *PIERS* (simbolizado com a cor verde), é bem significativa.

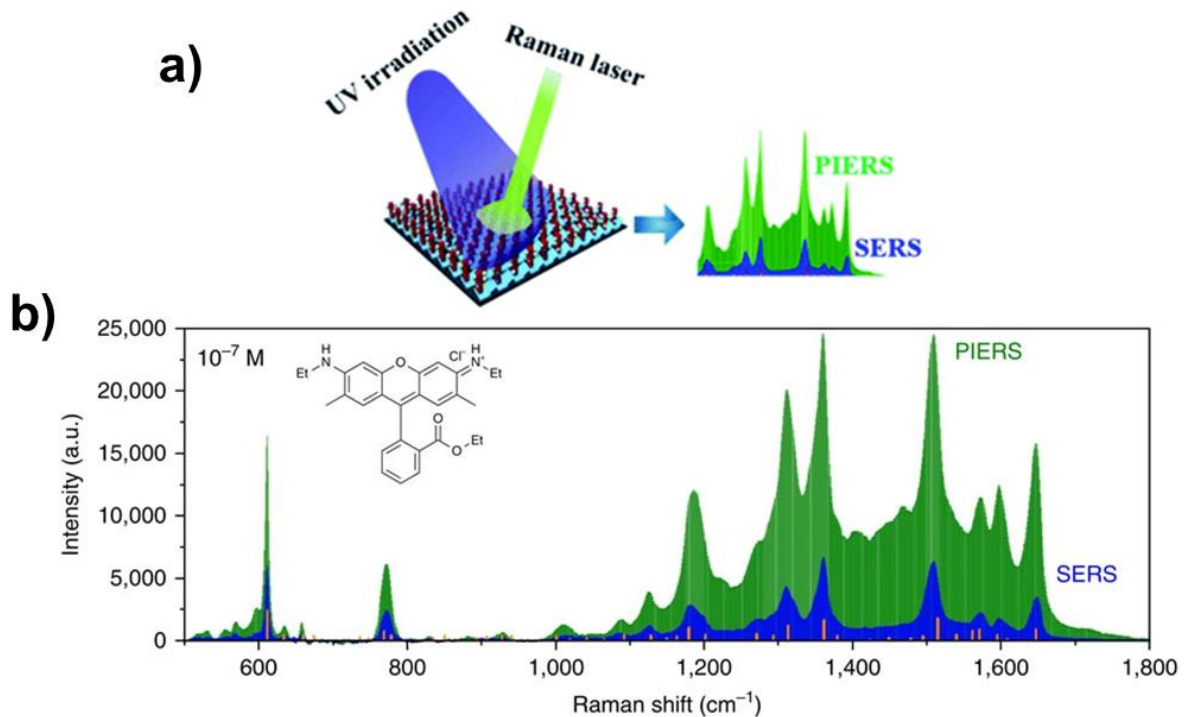


Figura 3.13 - a) Ilustração esquemática demonstrando o efeito *PIERS* e comparando o espectro dos diferentes fenômenos ópticos. b) Espectro da Rodamina 6G (10^{-7} M), destacando a diferença no aprimoramento do sinal Raman destacado pelas linhas em laranja, *SERS* em azul e *PIERS* em verde [Adaptado de:(BEN-JABER *et al.*, 2016a)].

O mecanismo geral de ação do *PIERS* é baseado na transferência de elétrons do substrato semicondutor para a nanopartícula metálica. Este processo todo é mediado através da pré-irradiação com radiação UV (BEN-JABER *et al.*, 2016b; ZHAO *et al.*, 2021). Segundo os autores (BEN-JABER *et al.*, 2016a; GLASS *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2021), que trabalham utilizando o TiO_2 como substrato, a pré-irradiação com radiação UV na superfície semicondutora metal-óxido irá criar vacâncias de oxigênio (V_o). Quanto maior o tempo de irradiação, maior será o número de V_o . A criação de V_o irá gerar um estado doador abaixo da banda de condução do TiO_2 , conforme apresentado na Figura 3.14. Esse *doping* e a incidência da fonte de laser Raman, atuarão de forma a facilitar a migração de cargas da banda V_o para a banda de condução, e para os níveis de energia das nanopartículas metálicas. Essas cargas irão levar a um desvio do nível de Fermi das NPs e aumentarão o campo eletromagnético, sendo assim o espalhamento Raman das moléculas que estarão nesses *hot spots* é intensificado de forma significativa (BEN-JABER *et al.*, 2016a; GLASS *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2021). A Figura 3.14 ilustra o processo descrito.

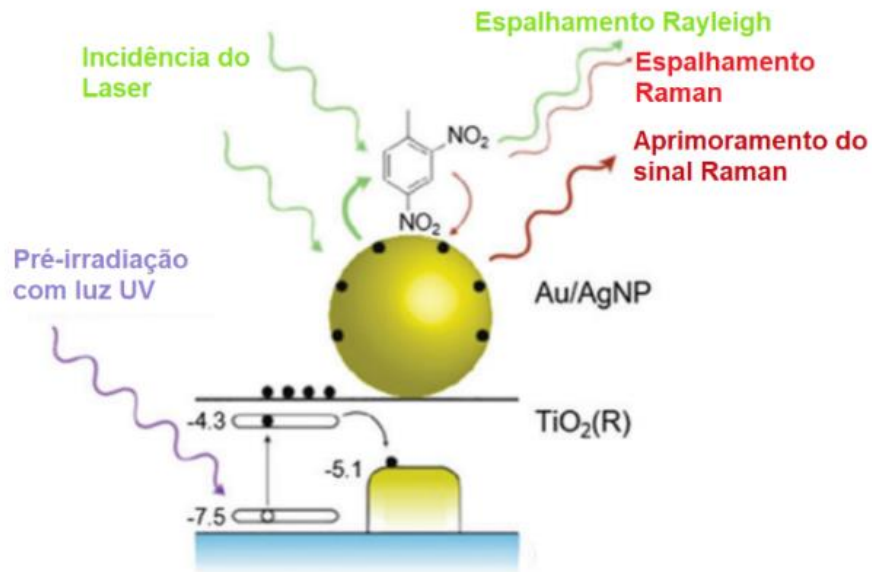


Figura 3.14 - Ilustração esquemática do mecanismo proposto para o *PIERS*: Através da pré-irradiação com radiação UV são geradas V_o e então ocorre a transferência de carga entre o semiconductor e a nanopartícula metálica [Adaptado de: (ZHAO et al., 2021)].

Este processo de aprimoramento do sinal Raman e foto-ativação da superfície irá naturalmente decair após uma média de 30 - 60 min devido à exposição do substrato ao ar, conforme reportado por diferentes autores (BEN-JABER *et al.*, 2016a; ZHANG, M. *et al.*, 2019b; ZHAO *et al.*, 2021).

Os autores M. Zhang (ZHANG et al., 2019b) comprovaram que primeiramente com o maior tempo de irradiação do material irá ocorrer um aumento do sinal até que se alcance o tempo de irradiação crítico (T_{irr}). Após o T_{irr} , inicia-se o processo de atenuação do sinal. Mesmo com a exposição à irradiação, o material não irá mais apresentar efeitos de aprimoramento após o T_{irr} , conforme demonstrado na Figura 3.15. O T_{irr} pode variar muito, conforme a constituição do material utilizado.

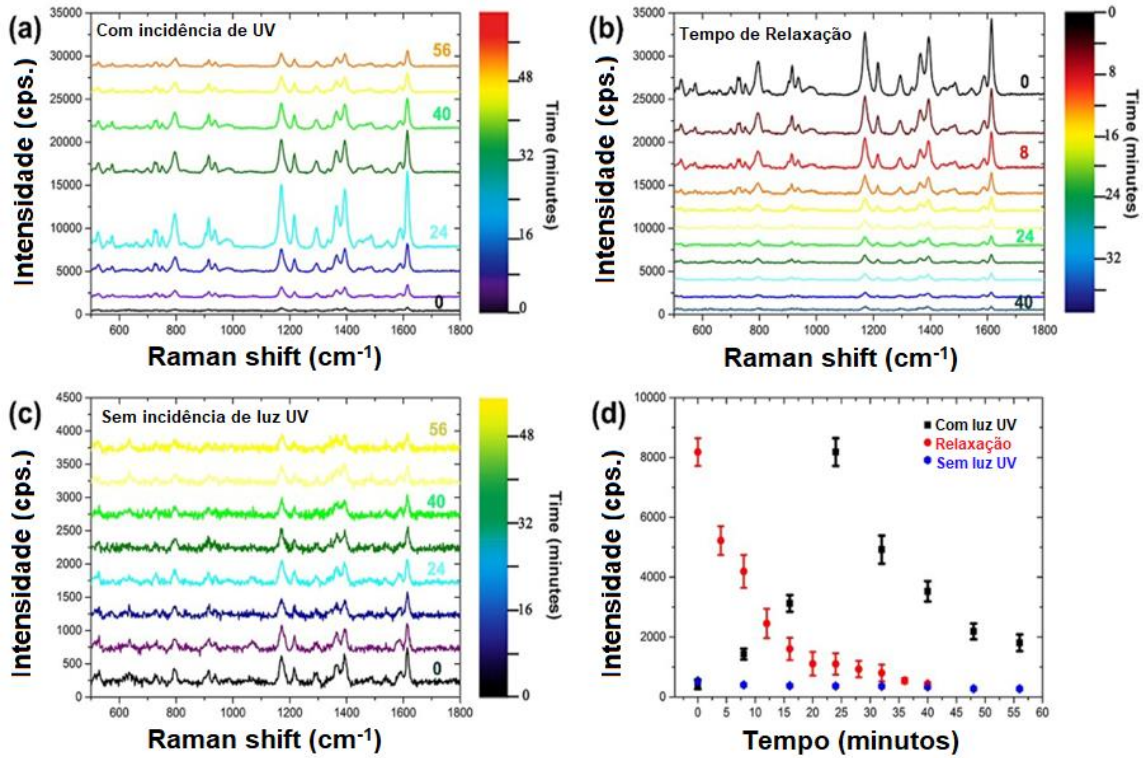


Figura 3.15 - a) Espectro *PIERS* do MG (5×10^{-6} M) sob substrato de TiO₂ contendo AgNPs com incidência de radiação UV. b) Espectro *SERS* reportando o processo de relaxação do material. c) Espectro *SERS* do MG (5×10^{-6} M) sob substrato de TiO₂, contendo AgNPs sem incidência de radiação UV. d) gráfico de dispersão contendo as curvas de intensidade Raman em função do tempo.

O aprimoramento máximo sob foto-irradiação sugere um equilíbrio entre o mecanismo de aprimoramento e decaimento do sinal. Os autores (ZHAO *et al.*, 2021) trazem uma revisão sobre *PIERS* e em um dos tópicos demonstram através de tabelas comparação entre os diferentes substratos e seus T_{irr} e T_{rex} .

Após a remoção da fonte de irradiação, inicia-se o processo de relaxação do material (T_{rex}) conforme demonstrado na Figura 3.15 b. A intensidade do sinal começa a diminuir, devido recombinação dos elétrons e buracos. Esse sinal irá atenuar até que se alcance o nível inicial do sinal Raman (anterior à irradiação) (ZHAO *et al.*, 2021).

Conforme demonstrado, as propriedades plasmônicas de nanomateriais constituídos por Ag e o Au têm papel chave nos fenômenos de aprimoramento (ALMOHAMMED *et al.*, 2018; GLASS *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2021). Existe uma grande variedade de pesquisas abordando o efeito *SERS*, em diferentes bases de dados, porém, devido ao efeito *PIERS* ser relativamente novo, há bastante espaço

para novas pesquisas. Além disso, não foram encontradas referências, reportando o efeito *PIERS* e/ou *SERS* que utilizem o substrato obtido nas mesmas condições que são apresentadas neste trabalho. Sendo assim, com essa pesquisa tem-se o objetivo de desenvolver um material multimodal para detecção de poluentes.

4 METODOLOGIA

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma com os procedimentos adotados para o desenvolvimento desta pesquisa.

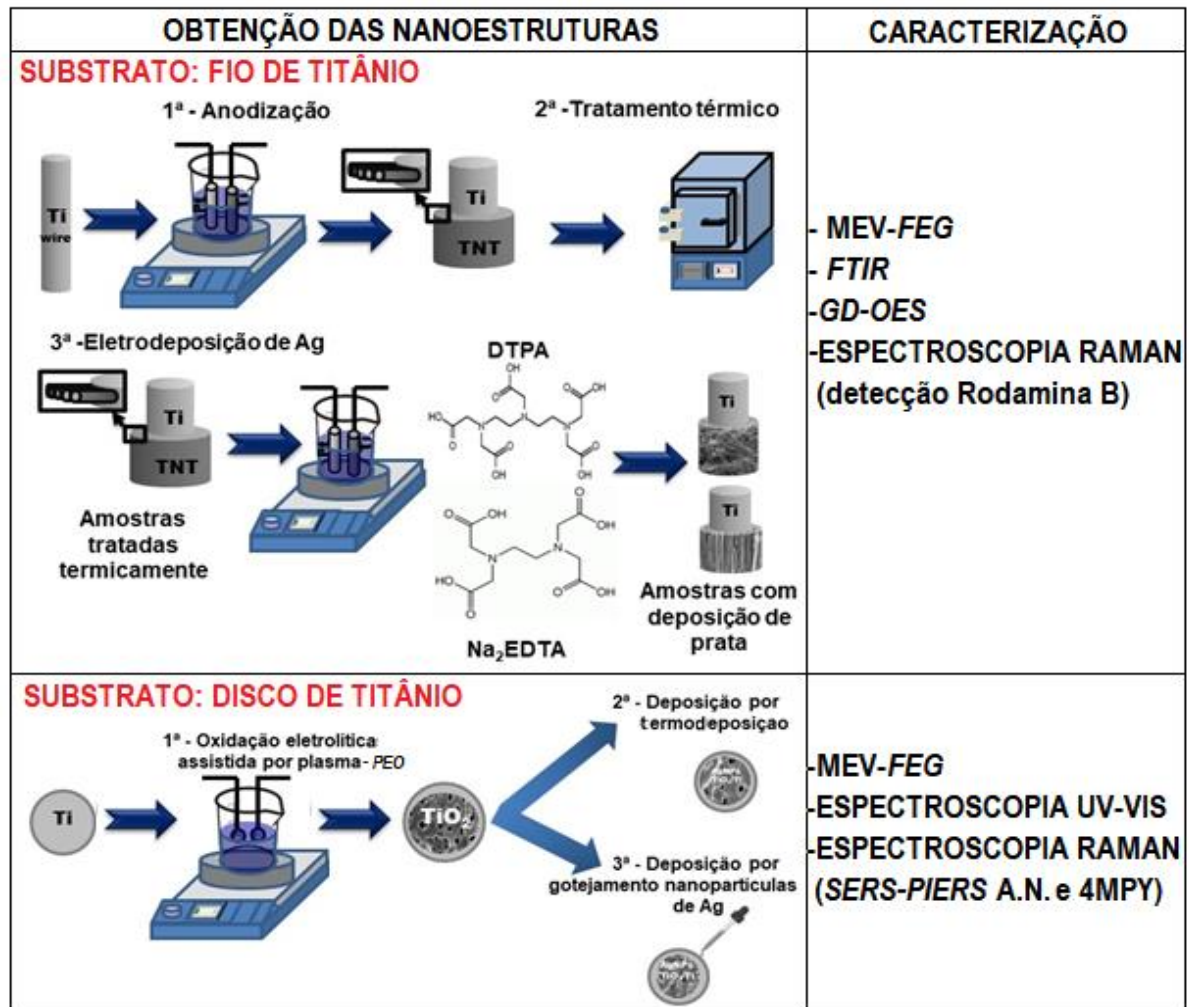


Figura 4.1 - Fluxograma das etapas experimentais adotadas para o desenvolvimento deste trabalho.

Foram utilizados 2 tipos de substratos de titânio para a obtenção de nanoestruturas de TiO₂: fios de Ti e discos. Sobre os fios foram sintetizados por anodização e tratamento térmico posterior nanotubos de TiO₂ e sobre estes, nanopartículas de prata (AgNPs) por eletrodeposição. Já na superfície dos discos foi produzido por PEO TiO₂ nanoporoso e sobre esses foi realizada a termodeposição ou gotejamento de AgNPs.

As nanoestruturas obtidas foram caracterizadas por MEV - *FEG*, *FTIR*, *GD - OES*, espectrofotometria UV - Vis, e, como sensor, por espectrofotometria Raman para avaliação da eficiência de detecção de contaminantes como Rodamina B, no caso dos nanotubos de titânio, e azul do nilo e 4 - MPY, no caso dos nanoporos de TiO₂, sob efeito *SERS* e *PIERS*.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para síntese dos nanotubos de TiO₂ (TNT) pelo método de anodização e para a formação de uma superfície porosa através de PEO foram utilizados, respectivamente, fios e discos de Ti metálico. Os fios de 0,40 mm de diâmetro foram adquiridos da Reallum (Brasil) e os discos com 22,5 mm de diâmetro da Titanews (Brasil), ambos Ti metálicos classificados com grau 2 pela ASTM F67 e com pureza de 99,6%.

A Tabela 4.1 apresenta as especificações com relação aos reagentes utilizados.

Tabela 4.1. – Especificações dos reagentes empregados no trabalho experimental.

Especificações dos reagentes utilizados na etapa 1		
Nome do Reagente	Composição química	Marca e pureza
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	Synth 99,8%
Fluoreto de amônia	NH ₄ F	Neon 99,99%
Ácido pentético (DTPA)	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O ₁₀	Sigma Aldrich ≥99%
Água Milli-Q	H ₂ O	99,99%
Nitrato de prata	AgNO ₃	Lader Química 98,99%
Ácido etilenodiamino tetra-acético dissódico (Na ₂ EDTA)	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ .2H ₂ O	Sigma Aldrich >98,5
Rodamina B	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	Supelco ≥97,0%
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Química Moderna 95,0-98,0%
Água Milli-Q		99,99%
Hidróxido de sódio	NaOH	Bio Basic Inc. 99,99%
Nitrato de Prata	AgNO ₃	Aldrich 99,99%
Hidrocloreto de hidroxilamina	NH ₂ OH HCl	Sigma–Aldrich 99,99%

azul do nilo 690 perclorato	$C_{20}H_{20}N_3O.ClO_4$	Exciton 50 μ M
Pellets de prata metálica	Ag^0	Kurt J. Lesker 99,99%
4-mercaptopiridina	C_5H_5NS	Sigma–Aldrich 99,99%

4.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE TiO_2

4.2.1 Preparo dos Substratos

Os fios foram cortados em pequenas peças de ~10 cm e limpos, utilizando, primeiramente, jatos de água Milli-Q (ultra – pura), e posteriormente deixando os mesmos submersos em uma solução de álcool e acetona (1:1) por 15 min.

Posteriormente à limpeza, efetuou-se o processo de secagem dos substratos, utilizando papel higiênico (ultra suave). As peças foram limpas uma a uma e armazenados em placa de petri sanitizadas. Após a secagem, iniciou-se os processos de síntese, segundo (BONATTO *et al.*, 2018, 2020). Este mesmo procedimento foi aplicado aos discos de Ti com 22,5 cm de diâmetro).

4.2.2 SÍNTESE

O processo de anodização e posterior tratamento térmico foi empregado para obtenção de TNT, tendo como suporte fios de Ti. O processo de *PEO* foi empregado para a obtenção de nanoporos de TiO_2 na superfície de discos de Ti.

4.2.2.1 Obtenção de TNT pelo processo de anodização

A síntese de nanotubos de titânio (TNT) utilizou a técnica de anodização (Figura 4.1), cujo sistema consistiu de uma célula eletroquímica, uma fonte de alimentação capaz de operar como fonte de tensão/medição de corrente e um computador de registro dos dados (BONATTO, 2018; BONATTO *et al.*, 2018). Os parâmetros de crescimento, como potencial e corrente, foram ajustados, utilizando uma interface com o controlador de anodização desenvolvido em colaboração com o Instituto de Física, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (BONATTO, 2018).

A solução base foi preparada, utilizando etilenoglicol, 0,5% de NH_4F , 12,7 mM de ácido pentético (DTPA) e 2% volume de água tipo Milli-Q (BONATTO *et al.*, 2018).

Esta mistura foi submetida a agitação mecânica por cerca de 3h à temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C. Para o processo de síntese, empregou-se a configuração de dois eletrodos, sendo um fio de Pt (funcionando como contra-eletrodo) e um de Ti (eletrodo de trabalho). Os substratos foram ajustados para que a houvesse uma cobertura homogênea. A distância entre os eletrodos foi fixada em 3cm e o substrato permaneceu completamente imerso (ALI; MAQBOOL, 2019; BONATTO *et al.*, 2018; LIAO *et al.*, 2012).

Posteriormente à anodização, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico em forno de resistência elétrica a uma temperatura de 400 °C, com uma taxa de 10 °C/min e um tempo de 60 min de patamar para obtenção do TiO₂ na fase anatase (BONATTO *et al.*, 2018; LIAO *et al.*, 2012; SELLI *et al.*, 2021).

4.2.2.2 Obtenção de TiO₂ nanoporoso por PEO

Para obtenção de uma superfície porosa sobre os discos de titânio, foi utilizado o método de oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO). Neste método, os discos de Ti foram submetidos à oxidação eletrolítica, utilizando uma configuração de dois eletrodos (sendo uma chapa de platina e o outro a chapa de titânio). Também foram utilizadas uma interface com o controlador e como eletrólito, uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1 M (FRIEDEMANN *et al.*, 2018). A síntese foi realizada com uma voltagem de 125 V durante 120 s. Estes parâmetros foram definidos após realização de diferentes testes para otimização do método.

4.2.2.3 Deposição de nanoestruturas de prata sobre TNT

A eletrodeposição de nanoestruturas de Ag foi executada sobre os TNT obtidos por anodização. Para a formação e estabilização das nanoestruturas de Ag, um processo de eletrodeposição com eletrólitos enriquecidos contendo AgNO₃/DTPA ou AgNO₃/Na₂EDTA foi implementado. Com o intuito de verificar a influência dos agentes quelantes na formação das nanoestruturas, foram preparados dois eletrólitos diferentes, o primeiro consistindo de 12,7 mM de AgNO₃, 12,7 mM de DTPA e 150 mL de água. O segundo eletrólito foi preparado com a utilização de 12,7 mM de AgNO₃, 12,7 mM de Na₂EDTA e 150 mL de água.

As amostras foram denominadas de acordo com a composição do eletrólito, as quais estão descritas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. - Denominação das amostras de acordo com a composição eletrolítica.

Denominação das amostras	Especificações
WA	Fio anodizado e tratado termicamente
WD	Fio anodizado e com eletrodeposição de prata utilizando DTPA
WE	Fio anodizado e com eletrodeposição de prata utilizando EDTA

4.2.2.4 Deposição de nanopartículas de prata sobre superfície porosa de TiO₂

A deposição das AgNPs foi realizada utilizando dois diferentes métodos: gotejamento sobre o substrato, onde as amostras foram denominadas como (AgNP-D/TiO₂-Pr) e deposição por evaporação térmica – utilizando prata metálica (AgNP-T/TiO₂-Pr). Ambos os métodos de deposição foram realizados na Universidade de Victoria (UVIC), no Canadá.

Para o preparo das AgNP-D/TiO₂-Pr, foi utilizado um protocolo conforme (BIDO *et al.*, 2020). Inicialmente, as soluções de hidróxido de sódio (NaOH)- 3.10⁻⁶ M, cloridrato de hidroxilamina (NH₂OH·HCl) -1.5 M e nitrato de prata (AgNO₃)- 1.10⁻³ M foram preparadas. Após o preparo, foram utilizados 90 mL da solução de hidróxido de sódio a qual foi deixada sob constante e forte agitação, utilizando barra magnética. Quando a solução atingiu a máxima agitação, foi adicionado NH₂OH·HCl e, a seguir, de uma só vez, a solução de nitrato de prata. A solução foi deixada sob agitação por mais 15 min e então armazenada na geladeira e após caracterizada por espectrofotometria de UV - VIS.

Com relação ao método de termodeposição AgNP-T/TiO₂-Pr, primeiramente, o substrato foi lavado com água do tipo Milli-Q e etanol e posteriormente seco com ar comprimido. Após a limpeza, o substrato foi colocado na câmara de deposição, sendo aplicada 1 camada de prata metálica, com o tamanho das nanopartículas em torno de 10 nm. O processo de termodeposição foi realizado com uma taxa de 1,2 (A/s) por 80s, a exemplo de (BIDO *et al.*, 2020; UHM *et al.*, 2013).

Foram obtidas diferentes amostras com AgNPs depositadas sobre superfície porosa de TiO₂. A Tabela 4.3 descreve as especificações e o nome respectivo de cada amostra.

Tabela 4.3. - Denominação das amostras de acordo com a composição eletrolítica.

Denominação das amostras	Especificações
TiO₂- Pr	Substrato de TiO ₂ poroso
AgNP-T	Nanopartículas de prata obtidas pelo método de termod deposição
AgNP-D	Nanopartículas de prata obtidas pelo método de síntese química
AgNP-T/ TiO₂- Pr	Nanopartículas de prata obtidas pelo método de termod deposição depositadas sobre substrato de TiO ₂ poroso
AgNP-D/ TiO₂- Pr	Nanopartículas de prata obtidas pelo método de síntese química, depositadas por gotejamento sobre o substrato de TiO ₂ poroso

4.2.3 Caracterização físico-química dos materiais desenvolvidos

Nas próximas seções, serão apresentados os procedimentos utilizados para a caracterização das amostras, utilizando as seguintes técnicas: Espectrômetro de Ultravioleta (UV-Vis), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), técnica de Emissão Óptica de Descarga por Brilho (GDOES), e a Espectrofotometria Raman *SERS* e *PIERS*.

4.2.3.1 Análise morfológica

Para a avaliação das características morfológicas, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta análise foi realizada em três diferentes equipamentos: um MEV EVO MA10, Zeiss, um MEV-FEG, TESCAN MIRA 3, na UVIC, operando com um feixe de elétrons de 20 kV e um equipamento Hitachi S-4800, *cold field emission*, 1,0 kV, do Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul.

4.2.3.2 Identificação dos grupos químicos

Para identificação dos grupos químicos presentes na superfície das amostras, foi realizada a análise espectroscópica de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A análise foi conduzida em um equipamento IRAffinity-1, da Shimadzu ATR. Para fins de comparação, foram utilizados os reagentes de grau analítico DTPA e Na₂EDTA. Todo o processo de análise foi executado a temperatura ambiente, utilizando a faixa de varredura de 4000 a 900 cm⁻¹.

4.2.3.3 Determinação do perfil químico por profundidade

A técnica de espectrofotometria de emissão óptica de descarga luminosa (GD-OES) foi utilizada para determinação do perfil químico por profundidade elementar das amostras. Para esta análise, não é necessária a preparação das amostras, realizando-se a varredura da superfície até o substrato. Esta análise foi realizada utilizando um espectrômetro Modelo GD-Profilers 2, Horiba Scientific Japão na pressão de trabalho de 630 Pa e potência de radiofrequência de 30 W.

4.3 MEDIDAS DE DETECÇÃO POR ESPECTROFOTOMETRIA RAMAN

Com o intuito de avaliar as propriedades de detecção do material e suas propriedades *SERS* e *PIERS*, foram utilizados dois espectrômetros Raman: equipamento RENISHAW (InVia Spectrometer System, laser de comprimento de onda de 532 nm) e outro RENISHAW (Wire Spectrometer System), equipado com microscópio, contendo lasers de 532 nm, 633nm e 785 nm (localizado na UVIC).

4.3.1 Detecção de Rodamina B

Para detecção da rodamina B, primeiramente foi realizado o preparo de uma solução concentrada de rodamina B (RB) 1 M e posteriormente a realização de diluições desta “solução-mãe” para concentrações de $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$ M. Após o preparo das diluições, as amostras foram submetidas à imersão em 10 mL de cada uma das concentrações. As amostras ficaram expostas as soluções durante 60 min. e posteriormente, foram secas nas condições adequadas por cerca de 12 h (YANG *et al.*, 2019). A Figura 4.2 ilustra o procedimento para avaliação da eficiência de detecção do compósito sintetizado. A espectrofotometria Raman foi procedida com potência de 1mW e 2 aquisições por amostra com 10 s de varredura.

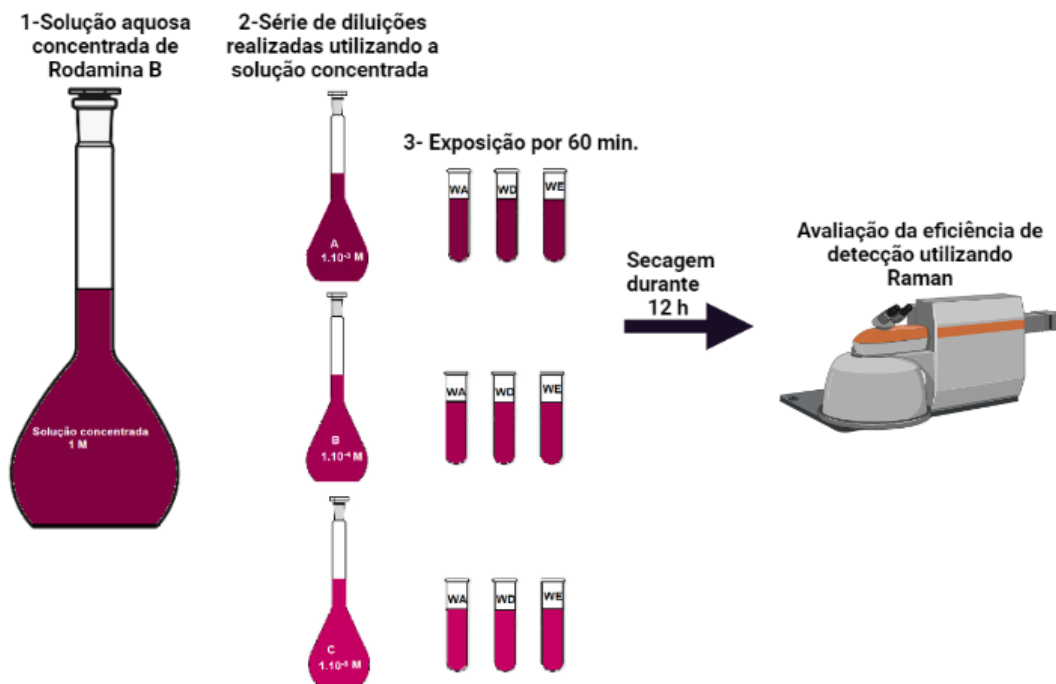


Figura 4.2 - Fluxograma das etapas experimentais adotadas para avaliação da eficiência de detecção do corante rodamina B.

4.3.2 Detecção de Azul do nilo e 4-MPY – SERS e PIERS

As propriedades *SERS* e *PIERS* do material foram investigadas através da realização de *mappings* da amostra utilizando espectrofotometria Raman com potência de 5 mW, e 1 aquisição por amostra com 2 s de exposição.

Para avaliar os parâmetros ótimos da amostra, foram conduzidos pré-testes, com variação da potência de 1 - 10%, tempo de exposição ao laser de 0,1 a 2 s e diferentes lasers de 532 nm, 633 nm e 785 nm. Pode-se perceber através da análise dos resultados e avaliação de referências (BEN-JABER *et al.*, 2016b; SELLI *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2020; WANG, X. *et al.*, 2019) que os seguintes parâmetros apresentavam uma condição ótima para as análises do substrato contendo AgNPs: laser de 633 nm e 785, 5% de potência e 2 s de exposição.

Após a definição dos parâmetros de análise, iniciou-se os ensaios *SERS*, utilizando como corante modelo o azul do nilo (A.N.). Essa molécula foi escolhida, pois apresenta uma ampla seção transversal Raman (também conhecido do Inglês como Raman *Cross-Section*) (LANGER *et al.*, 2020). Nestes ensaios, realizou-se o gotejamento da solução de A.N. ($1 \cdot 10^{-4}$ M) nas amostras AgNP-D/TiO₂-Pr e AgNP-T/TiO₂-Pr, após sua secagem, realizava-se então a leitura no espectrômetro Raman. Depois, iniciou-se a etapa de pré-irradiação das amostras e nova medida. Em seguida, a amostra era novamente submetida a irradiação e após 10 min, uma nova leitura era realizada. Esse processo foi conduzido por 60 min. Após adição da solução de A.N. (50 µM), sobre as amostras, essas foram denominadas como A.N._AgNP-D/TiO₂-Pr e A.N._AgNP-T/TiO₂-Pr.

Com o objetivo de avaliar as propriedades *PIERS* do material, primeiramente utilizou-se uma lâmpada UV, contendo um comprimento de onda de 365 nm. Para utilização desta lâmpada, foi desenvolvida uma metodologia de análise, na qual primeiramente foi adicionada uma solução de A.N. por gotejamento (concentração de 50 µM) sobre o substrato. Primeiramente, a amostra foi dividida em duas partes. Na parte direita, gotejou-se uma pequena quantidade de A.N. sobre a amostra e realizou-se uma leitura. Posteriormente, irradiou-se a parte esquerda durante 60 min, e gotejou-se a solução de A.N., sendo após feita nova leitura. Esse procedimento foi realizado para as duas amostras A.N._AgNP-D/TiO₂-Pr e A.N._AgNP-T/TiO₂-Pr. Posteriormente, o substrato foi armazenado para que pudesse ocorrer o processo de

secagem por cerca de 12-24h em um lugar sem a incidência de luz, sob temperatura ambiente. Após a secagem, realizava-se uma medida no espectrofotômetro Raman, sem a incidência de radiação UV, utilizando o laser de 633 nm. Posteriormente à primeira leitura, iniciava-se a irradiação da amostra. A irradiação foi conduzida por 1h15min (BEN-JABER *et al.*, 2016b; MAN *et al.*, 2020; ZHANG, M. *et al.*, 2019a). Foram realizados mapeamentos contendo 23 pontos em formato de linha, e com duração de 1 min. Esse processo foi repetido a cada 10 min (ZHANG, M. *et al.*, 2019b).

Devido ao fato das medidas das propriedades *PIERS* não terem sido satisfatórias, foi adquirida outra lâmpada com comprimento de onda $\lambda=265$ nm. Além do mais, com esta nova lâmpada mantivemos a utilização de uma solução de A.N. (1.10^{-4} M) e empregamos também a solução de 4-mercaptopiridina (4-MPY) (1.10^{-7} M) como molécula modelo.

Para essa análise utilizando o 4-MPY (1.10^{-7} M), primeiramente foi dividida a amostra em duas regiões e gotejado cerca de 50 μ L da solução em uma área específica. Após, foi realizada a leitura no Raman, utilizando $\lambda=785$ nm (WANG, Y. *et al.*, 2019; ZHANG, M. *et al.*, 2019a) e a objetiva de 50 X. Posteriormente, a amostra foi irradiada por 60 min, utilizando lâmpada UV-Vis e então gotejou-se o 4-MPY novamente sobre a amostra, porém dessa vez no lado oposto. Após o segundo gotejamento, foi realizada a leitura e então a amostra foi deixada em ambiente fechado sem incidência de luz por 60 min. Após padronização desse processo, iniciou-se o estudo do tempo de relaxamento da amostra. Para conduzir os experimentos de relaxamento, a amostra foi mantida no microscópio, porém com o laser desligado e a cada 10 min eram feitas medidas no mesmo ponto.

Com relação ao A.N. (1.10^{-4} M), uma metodologia similar ao 4-MPY foi conduzida, realizando o gotejamento em apenas uma parte da amostra e posterior leituras antes da irradiação. Irradiação por 60 min e posteriormente novo gotejamento e novas leituras. Porém, neste caso, as leituras foram realizadas com o A.N. úmido e utilizando uma lente de aumento de 20X e laser $\lambda=633$ nm. Ambas as metodologias foram desenvolvidas com base nas seguintes referências (BEN-JABER *et al.*, 2016a; GLASS *et al.*, 2019; ZHANG, M. *et al.*, 2019b, 2019a; ZHAO *et al.*, 2021). Os dados referentes a esta metodologia foram analisados, utilizando os *softwares* MatLab e Origin.

A Tabela 4.4 apresenta a nomenclatura as amostras, segundo tratamentos recebidos.

Tabela 4.4. - Denominação das amostras de acordo com o tratamento recebido

Denominação das amostras	Especificações
A.N._AgNP-D/TiO₂-Pr	Amostra AgNP-D/ TiO ₂ - Pr com molécula modelo A.N.
A.N. _AgNP-T/TiO₂-Pr	Amostra AgNP-T/ TiO ₂ - Pr com molécula modelo A.N.
4-MPY _AgNP-T/TiO₂-Pr	Amostra AgNP-T/ TiO ₂ - Pr com a molécula modelo 4-MPY
4-MPY_AgNP-D/TiO₂-Pr	Amostra AgNP-D/ TiO ₂ - Pr com a molécula modelo 4-MPY

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AgNPs/TNT

5.1.1 Síntese dos TNT

A Figura 5.1 a-b e 5.2 c-d apresentam imagens obtidas por MEV do fio de Ti original, e do fio de Ti, após o processo de anodização, com setas indicando as estruturas formadas.

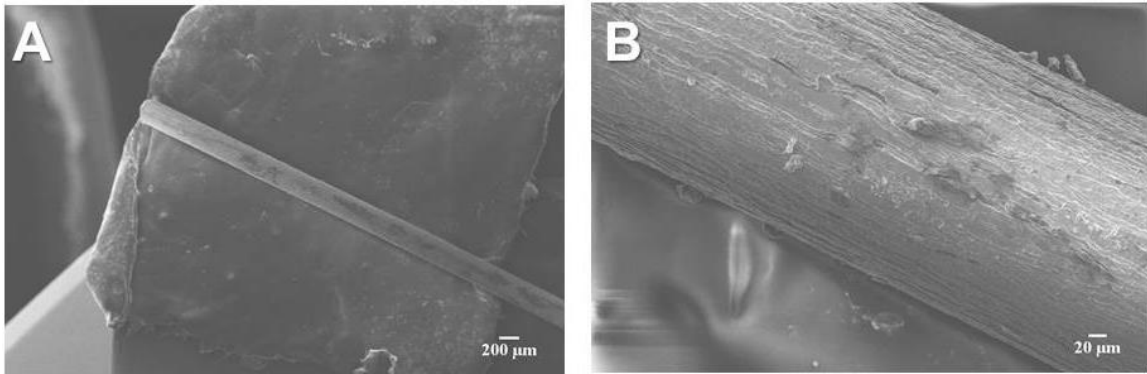


Figura 5.1 – a e b: Imagens por MEV do fio de Ti original, em dois aumentos distintos.

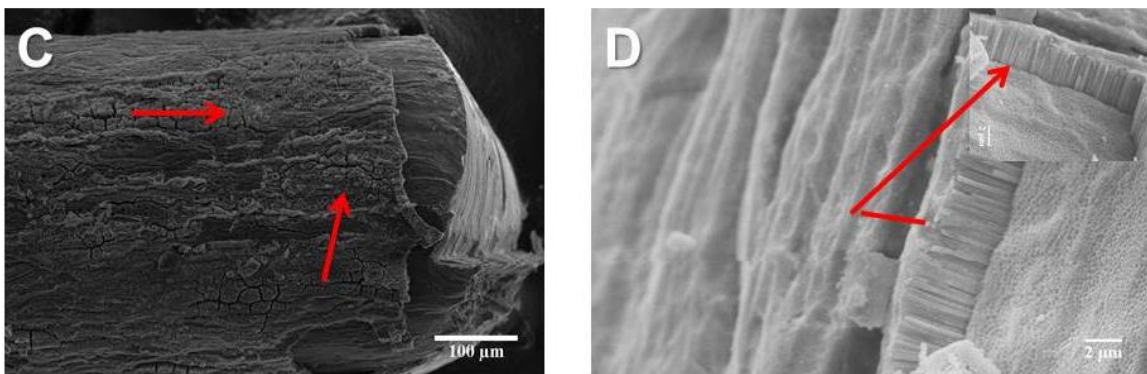


Figura 5.2 – c e d : Imagens por MEV da superfície do fio de Ti anodizado, com formação de nanotubos de TiO_2 .

Como é possível visualizar na Figura 5.2 c e d, foram obtidos TNT de uma forma uniforme na superfície do fio de Ti exposto ao eletrólito no processo de anodização. Durante a síntese, reações como dissolução e oxidação ocorrem na superfície do

material exposto ao eletrólito, o que resulta na geração de TNT (KAR; SMITH; SUBRAMANIAN, 2009) altamente ordenados, verticalmente orientados e com aberturas nas extremidades superiores. Além disso, analisando a seção lateral pela Figura 5.2 d (ver *inset*), é possível perceber diferenças nos comprimentos dos TNT. As diferenças percebidas na geometria dos TNT, também podem ser atribuídas à composição química do eletrólito. A presença de ânions fluoreto causam reações como a dissolução química permanente do TiO_2 e desenvolvimento de um perfil característico para nanotubos, conforme demonstrado na Figura 5.2 (ALI *et al.*, 2014; MACAK; ALBU; SCHMUKI, 2007; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011).

Analisando a Figura 5.2 c, é possível perceber a formação de algumas curvaturas e fissuras em um intervalo irregular indicadas pelas setas na figura, o que pode ser associado à presença de água no eletrólito (ALI; MAQBOOL, 2019; LIAO *et al.*, 2012; VALOTA *et al.*, 2009). As rachaduras formadas na forma de linhas podem também ser atribuídas à superfície curva do fio (ALI; MAQBOOL, 2019). Esse sistema de síntese de TNT já é consolidado no grupo de pesquisas e resultou em várias publicações científicas e um capítulo de livro (BONATTO *et al.*, 2018, 2020; SELLI; PUGA; BONATTO, 2019).

Após obtenção, os TNT foram submetidos a tratamento térmico. As amostras WA (anodizadas e submetidas a tratamento térmico) foram analisadas utilizando espectrofotometria Raman. O espectro Raman é apresentado na Figura 5.3 e indica a presença de linhas em 142; 393; 466; 516 e 635 cm^{-1} , que podem ser relacionadas à presença de modos de anatase E_g , B_{1g} , A_{1g} ou B_{1g} , e E_g , respectivamente (ALI *et al.*, 2014; TIAN *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2000). A identificação desses sinais sugere a formação de uma fase anatase altamente cristalina (ZHANG *et al.*, 2000).

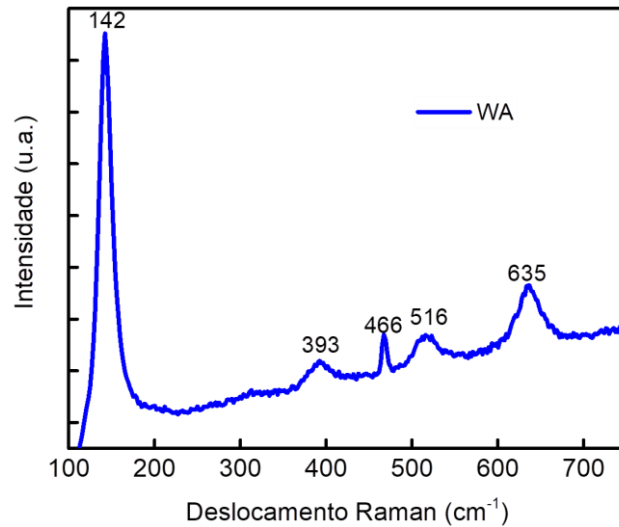


Figura 5.3 - Espectro Raman do fio de Ti após anodização e tratamento térmico a 400 °C, apresentando bandas características da fase anatase do TiO₂.

5.1.2 Eletrodeposição de prata sobre os TNT

Os TNT obtidos por anodização do fio de Ti foram empregados como substrato para a eletrodeposição de prata. Como sugerido pelas imagens por MEV da Figuras 5.4 a-d, é possível perceber a formação de diferentes morfologias de Ag após a eletrodeposição, conforme a variação da aplicação dos agentes quelantes nas amostras WE (fio anodizado e com eletrodeposição de prata utilizando DTPA como agente quelante) e WD (fio anodizado e com eletrodeposição de prata utilizando EDTA como agente quelante).

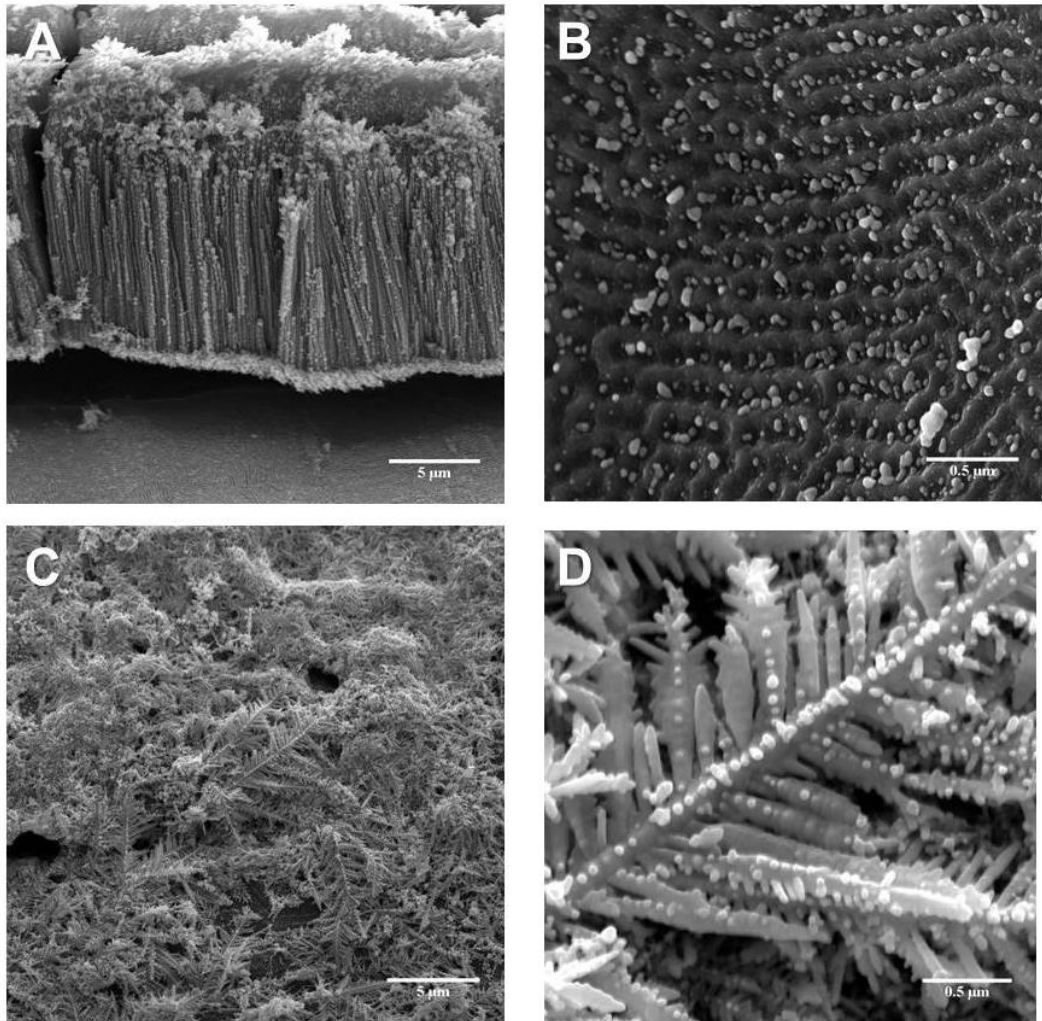


Figura 5.4 - a-b) Imagens por MEV da amostra WE, contendo AgNP e utilizando Na_2EDTA no processo de eletrodeposição. c-d) Micrografia das amostras WD, contendo AgNP e utilizando DTPA no processo de eletrodeposição.

Com a utilização do Na_2EDTA na amostra WE, é possível observar a formação de AgNP na superfície dos TNT, como mostrado na Figura 5.4 a. Por outro lado, é notável na Figura 5.4 a presença de AgD na superfície dos TNT. Isso indicaria que o mecanismo de nucleação da prata na superfície de TNT é diretamente dependente da afinidade dos agentes quelantes para coordenar os íons prata e induzir a formação de diferentes estruturas. Este fenômeno do crescimento de diferentes morfologias sobre a superfície do substrato, pode ser atribuído ao ajuste da velocidade de nucleação da Ag sobre a superfície dos TNT (BONATTO *et al.*, 2020).

Partindo do princípio de que o DTPA e o Na_2EDTA são fortes agentes quelantes/complexantes, sua atuação efetiva dá-se pela criação de uma dupla camada eletrostática, protegendo as estruturas e gerando forças repulsivas a esse

metal. Como consequência dessa camada de proteção ao metal, conforme o grupo químico presente nesses complexantes, tem-se uma constante de estabilidade que representa o maior ou menor controle da morfologia frente ao metal utilizado, conforme ilustrado na (Figura 5.5) (MARTINEZ-ANDRADE *et al.*, 2018).

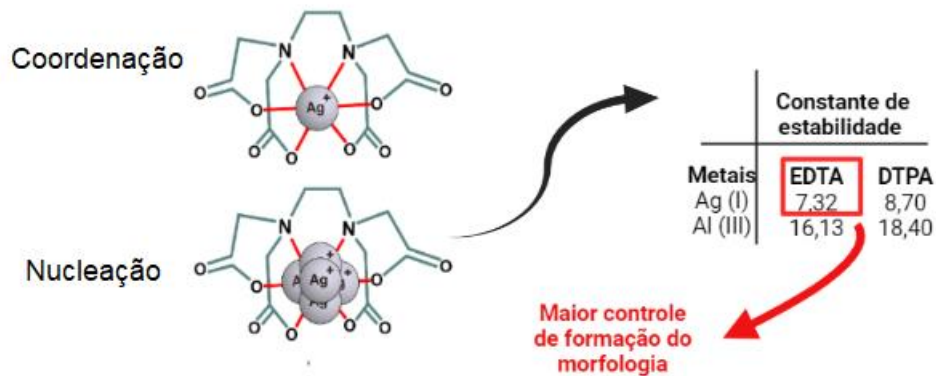


Figura 5.5 - Mecanismo de complexação dos agentes quelantes frente a Ag. Influência dos agentes quelantes no controle da morfologia dos metais [Adaptado de: (MARTINEZ-ANDRADE *et al.*, 2018)]

A explicação para a formação dos dendritos AgD está relacionada à reação eletroquímica redox em planos de alta energia de superfície, conforme a literatura (RADMILOVIĆ *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2011). Este processo inicia-se com a nucleação do metal em forma de partícula. Com o decorrer da reação a concentração de íons Ag^+ irá diminuir e iniciará a formação de hexágonos que vão se ramificando e formando estruturas dendríticas. A velocidade da reação é um fator importante a ser considerado, pois com a diminuição na concentração efetiva dos íons Ag^+ em solução e um forte efeito de coordenação do DTPA com essa espécie metálica, irá ocorrer a redução da velocidade de reação e consequentemente o crescimento direcional do núcleo cristalino (BONATTO *et al.*, 2020).

Em relação à formação de AgNP, vale ressaltar que o Na_2EDTA é um agente redutor, portanto, tem influência direta no crescimento das nanopartículas metálicas (Figura 5.5). Além da capacidade redutora, ambos os quelantes Na_2EDTA e o DTPA são agentes estabilizadores muito eficientes. Como a reação é mais rápida para o

Na₂EDTA do que para o DTPA, desde que o primeiro tenha uma constante de estabilidade 10 vezes menor para o metal de interesse, é possível utilizar o Na₂EDTA para o controle de tamanho das partículas durante o processo de nucleação das nanoestruturas metálicas. O Na₂EDTA atua como um agente de proteção e cria uma dupla camada eletrostática, protegendo as estruturas e gerando forças repulsivas, evitando assim, aglomerações de partículas e reações superficiais indesejadas, como criações de camadas de óxido, devido à exposição ambiental (MARTINEZ-ANDRADE *et al.*, 2018; SHEVCHENKO; ZHURAVKOV; SHISHKO, 2019).

A Figura 5.6 apresenta os espectros Raman para as amostras WD e WE, que indicam picos relativos à fase anatase, similar ao já mostrado na Figura 5.5 a 142 e 636 (E_g) cm^{-1} ; 391 cm^{-1} (A_{1g}); e 515 cm^{-1} (B_{1g}). Estes picos (E_g) podem ser atribuídos à presença de vibrações simétricas de *stretching* do grupo O-Ti-O em TiO₂, B_{1g} vibrações simétricas de flexão de O-Ti-O, e o modo de vibração A_{1g} relacionada à vibração de flexão antissimétrica do O-Ti-O (ALI *et al.*, 2014; VIET *et al.*, 2018). Ainda, observando a Figura 5.6, é notável a diferença entre os espectros na região de 200-300 cm^{-1} . Este efeito pode ser atribuído aos diferentes mecanismos de hidrólise que ocorrem no DTPA e Na₂EDTA, conforme explicado por Viet e colaboradores (VIET *et al.*, 2018). Os grupos O-Ti-O reagem com água no TNT para formar Ti-OH no processo de redução. No entanto, as amostras em questão, WD e WE, têm a presença de agentes quelantes e prata em sua composição, resultando assim em diferentes mecanismos de hidrólise e, conseqüentemente, picos grandes nos espectros Raman. Outro fator que contribui para a diferenciação desses espectros é a presença de nanopartículas nas amostras de Na₂EDTA. Como tem-se um material em nanoescala, ocorrerá um aprimoramento do sinal devido à maior relação entre a área superficial e volume, resultando no sinal de expansão anteriormente mencionado (PRAKASH *et al.*, 2018).

A análise de *FTIR* foi realizada para avaliar a estrutura química da superfície das amostras WD e WE em comparação com reagente em pó respectivo aos quelantes Na₂EDTA e DTPA (Figura 5.7). Os sinais de *FTIR* mostraram bandas similares em 3000 - 3500 cm^{-1} , atribuídas aos grupos OH (SILVA *et al.*, 2007; ZHANG, C. *et al.*, 2019) que compõem a estrutura química dos agentes quelantes e do TiO₂.

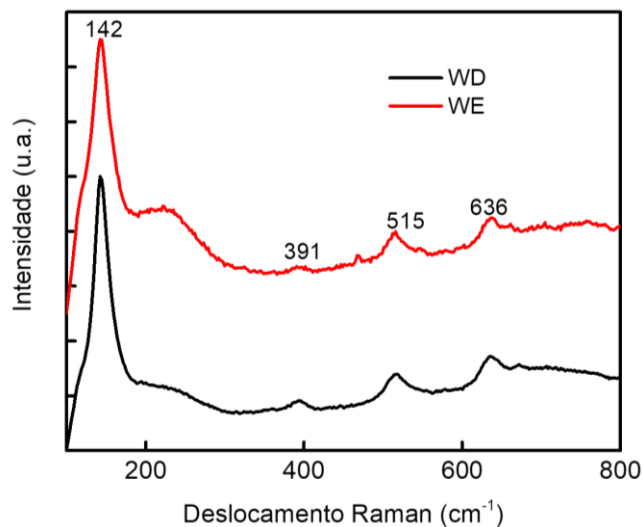


Figura 5.6 - Espectro Raman das amostras WD (curva com coloração preta) e WE (curva com coloração vermelha), contendo diferentes estruturas de Ag e agentes quelantes.

Na Figura 5.7, é possível observar a presença de picos na região de 500-900 cm^{-1} em ambas as amostras WD e WE. Isso pode ser correlacionado à presença de compostos de Ti na estrutura química das amostras (SILVA *et al.*, 2007; ZHANG, C. *et al.*, 2019). De acordo com a literatura, essas bandas características entre 500-900 cm^{-1} podem ser relacionadas aos comportamentos dos grupos vibracionais pertencentes ao TiO_6 como o dobramento do Ti-O e pontes não-ligantes do Ti-O-Ti. As bandas de absorção em 1383 e 1475 cm^{-1} são vibrações de dobramento relacionadas às presenças de estruturas de C-H no DTPA (ZHANG *et al.*, 2015).

A Tabela 5.1 lista os principais comprimentos de onda e grupos químicos encontrados no espectro de infravermelho na faixa de 3500-500 cm^{-1} das amostras WE e WD e dos agentes quelantes Na_2EDTA e DTPA.

Ainda pela Figura 5.7, é possível verificar no espectro WD a formação de um pico em aproximadamente 1400 cm^{-1} , que pode ser associado às vibrações de alongamento dos grupos C-O e as vibrações de dobramento do grupo C-H, ambas correlacionadas às estruturas químicas dos agentes quelantes (ALI *et al.*, 2014). Além disso, nas duas amostras WD e WE, existem picos associados à presença de grupos C=O e COOH, em comprimentos de onda de 1584-1750 cm^{-1} . No entanto, na amostra WD é possível observar a sobreposição de bandas atribuídas aos grupos C-O e C-H. Conseqüentemente, isto resulta em bandas mais alargadas em 1475 cm^{-1} , o que é similar ao discutido na literatura (ZHANG *et al.*, 2015).

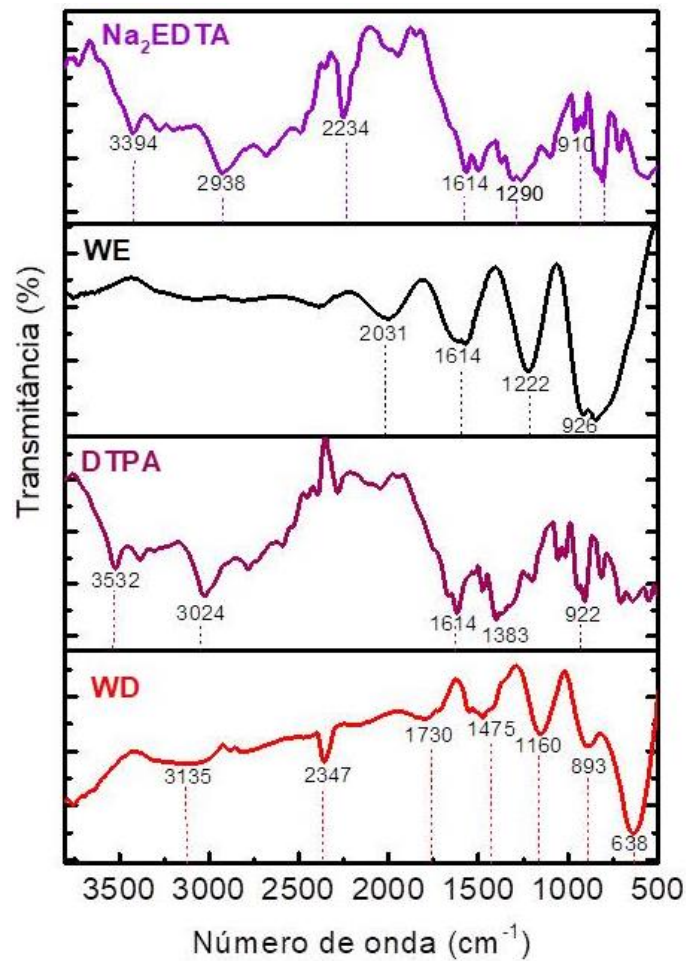


Figura 5.7 - Espectro de infravermelho na faixa de 3500-500 cm^{-1} das amostras WE e WD e dos agentes quelantes Na_2EDTA e DTPA.

De acordo com o espectro de *FTIR* é possível destacar alguns pontos sobre os dados de infravermelho relacionados com a interação do quelantes frente à formação das AgNPs. Primeiramente, comparando os espectros do DTPA e Na_2EDTA com os do WD e WE, nota-se um desvio de bandas em 1200-1250 para 1000 cm^{-1} (LI *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2007). Esse desvio para menores números de onda, faixa de 1200-1250 cm^{-1} para 1000 - 1100 cm^{-1} , permite estimar em quais sítios ativos dos agentes quelantes pode estar ocorrendo a coordenação da prata (LI *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2007).

Tabela 5.1. Principais comprimentos de onda e grupos químicos encontrados no espectro de infravermelho na faixa de 3500-500 cm^{-1} das amostras WE e WD e dos agentes quelantes Na_2EDTA e DTPA.

Número de onda (cm^{-1})	Grupos químicos	Vibração característica	Literatura de referência
3000 - 3500	-OH-	Vibrações de dobramento	(SILVA <i>et al.</i> , 2007; ZHANG, C. <i>et al.</i> , 2019)
500 - 900	Ti-O e Ti-O-Ti	Vibrações de dobramento e pontes não- ligantes	(SILVA <i>et al.</i> , 2007; ZHANG, C. <i>et al.</i> , 2019).
1383 - 1475	C-H	Vibrações de dobramento	(ZHANG <i>et al.</i> , 2015)
1400	C-O, C-H	Vibrações de alongamento e vibrações de dobramento	(ALI <i>et al.</i> , 2014)
1584 - 1750	C=O e COOH	Vibrações de dobramento	(ZHANG <i>et al.</i> , 2015)
1000 - 1100	C-N	Vibrações de alongamento	(LI <i>et al.</i> , 2017; SILVA <i>et al.</i> , 2007)
1635 - 1740	C=O	Vibrações de dobramento	(LI <i>et al.</i> , 2017; SILVA <i>et al.</i> , 2007)
910 - 934	C-C(CH ₂ COO-)	Vibração simétrica	(LANIGAN; PIDSOSNY, 2007)

Analisando as amostras com Na_2EDTA , percebe-se a diminuição da intensidade e definição dos picos alargados. Além disso, é possível constatar o desvio de bandas para menores comprimentos de onda (CHAÚQUE *et al.*, 2019; KOŁODYŃSKA; HUBICKI; PASIECZNA-PATKOWSKA, 2009; LIN *et al.*, 2011; LANIGAN; PIDSOSNY, 2007). Segundo os autores (AJITHA *et al.*, 2016; MONDAL; VERMA, 2014) através dos resultados obtidos com o *FTIR* pode-se afirmar que

Na₂EDTA atua como um agente de *capping*, fazendo uma ligação direta com a superfície das AgNP.

Com o objetivo de avaliar a influência dos agentes quelantes nas nanoestruturas de Ag presentes em WD e WE e, conseqüentemente, verificar a presença de Ag, Ti, e O nas amostras, uma análise do perfil de composição química das amostras, utilizando *GD-OES* foi realizado (Figura 5.8).

Analisando os resultados da Figura 5.8, é possível constatar a presença de duas principais regiões, uma mais externa consistindo de uma camada de Ag e a mais interna, contendo TNT. O perfil de composição química em ambas as amostras revela nos primeiros segundos de *sputtering* a presença majoritária de prata nas primeiras camadas. Conforme o tempo de análise decorre, é possível perceber um decaimento da quantidade de Ag e uma ascensão de Ti. Essa maior quantidade de Ag pode ser atribuída ao processo de eletrodeposição das nanoestruturas de prata sob a superfície dos TNT.

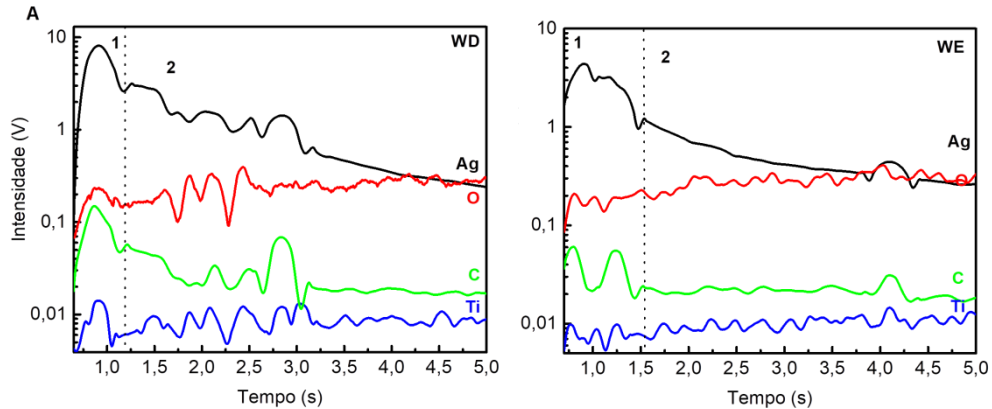


Figura 5.8 – Espectros *GD-OES* de composição química das amostras WD e WE.

Além disso, no perfil de composição da amostra WD, é possível verificar um aumento do sinal (indicado por “1” na Figura 5.8). O aumento do sinal pode ser consequência da extensa e uniforme camada de dendritos presentes nessa amostra. Quando comparado à região 1 do WD com WE (0 - 1,3 s de análise), pode-se perceber a atenuação do sinal, isso devido às partículas de prata formadas nas amostras WE não se apresentarem tão densamente como os AgD. Os resultados evidenciando a presença de uma grande quantidade de estruturas de Ag superficiais corroboram as

análises superficiais a partir das imagens por MEV obtidas anteriormente (Figura 5.4) (LAIN *et al.*, 2016; MOHAJERNIA *et al.*, 2018). Considerando os resultados obtidos para a amostra WD, é possível afirmar que maiores investigações serão necessárias para que se explore de forma correta o potencial desta amostra.

Os dados obtidos pelo *GD-OES* indicam que existe um gradiente de concentração de partículas de prata para dentro dos TNTs em ambas as amostras WD e WE. Portanto, nas camadas mais internas dos TNT, existe uma redução na quantidade de estruturas de Ag. Por outro lado, pode-se verificar o aumento de espécies como Ti e O, naturalmente atribuídas à presença do TiO₂. A diminuição da presença de prata nas regiões mais internas pode ser atribuída ao baixo transporte de massa do eletrólito para essas áreas da amostra (MOHAJERNIA *et al.*, 2018). Além do mais, é possível observar a presença de carbono pertencente aos grupos carboxílicos dos agentes quelantes utilizado na síntese de Ag.

Outro ponto que merece destaque é o aparente baixo nível de oxidação da prata em ambas as amostras, o que pode ser relacionado ao sinal menos intenso do oxigênio na região 1 do *GD-OES* na Figura 5.8. Foi possível constatar a presença de prata na sua forma oxidada nas amostras possivelmente devido à alta reatividade da prata frente a condições atmosféricas. No entanto, o material sintetizado tem um sinal de oxigênio que pode estar apenas relacionado ao TiO₂ na estrutura do TNT, o que descaracteriza um possível sinal de oxidação das espécies de Ag. A não-ocorrência de uma reação com a atmosfera pode ser atribuída à encapsulação das estruturas de prata por parte do DTPA e Na₂EDTA durante o processo de eletrodeposição como anteriormente verificado por FTIR.

5.1.3 Avaliação da Detecção por *SERS* de Rodamina B

Para avaliar as propriedades sensoriais por *SERS* das amostras WE e WD para a detecção de contaminantes, a molécula de RB foi utilizada como modelo com concentrações entre 10⁻³ e 10⁻⁵ M.

Como é possível perceber na Figura 5.9 a para a amostra WE, a RB pode ser detectada devido a um aprimoramento de sinal em aproximadamente 532 nm. O aumento dos sinais presentes pode ser relacionado à presença de RB, como

confirmado com a literatura de referência (ZHANG *et al.*, 2005), apresentada na Tabela 5.2, com exceção de três sinais 1180, 1432 e 1529 cm^{-1} .

Apesar do diâmetro das amostras apresentar-se relativamente alto, o que dificultaria a detecção em concentrações menores de RB, esse fator pode ser contornado, ajustando-se os parâmetros de síntese.

Analisando a Figura 5.9 b, é possível observar a ausência de sinal *SERS* na amostra WD, isso pode estar diretamente relacionado à densa camada de dendritos formada na superfície do fio durante a eletrodeposição. Devido à formação dessas estruturas dendríticas, o material começa a atuar como uma estrutura *bulk*, atenuando a ressonância Raman de RB. Este resultado é similar ao reportado por (TRABOULSI; AWADA, 2020), que atribuíram o comportamento das AgNP ao fenômeno de aglomeração do material (TRABOULSI; AWADA, 2020). Outros autores que trazem contribuições importantes para esse fenômeno é Huang e colaboradores (2020), os quais demonstram que grandes agregados podem atenuar a eficiência do efeito *SERS*, conseqüentemente diminuindo o sinal Raman (HUANG *et al.*, 2020).

Com o intuito de obter uma ideia mais detalhada das propriedades plasmônicas, foi realizado um teste de comparação entre a amostra anodizada e a eletrodepositada, utilizando uma concentração de RB de 10^{-3} M (Figura 5.9 c). Para todas as bandas de excitação, a amostra WE apresentou aprimoramento de sinal para RB. Além do mais, pode ser percebida uma leve atenuação do sinal em WA, atribuída às paredes dos nanotubos de TiO_2 e sua morfologia que atua como antena de polarização (LIKODIMOS *et al.*, 2008).

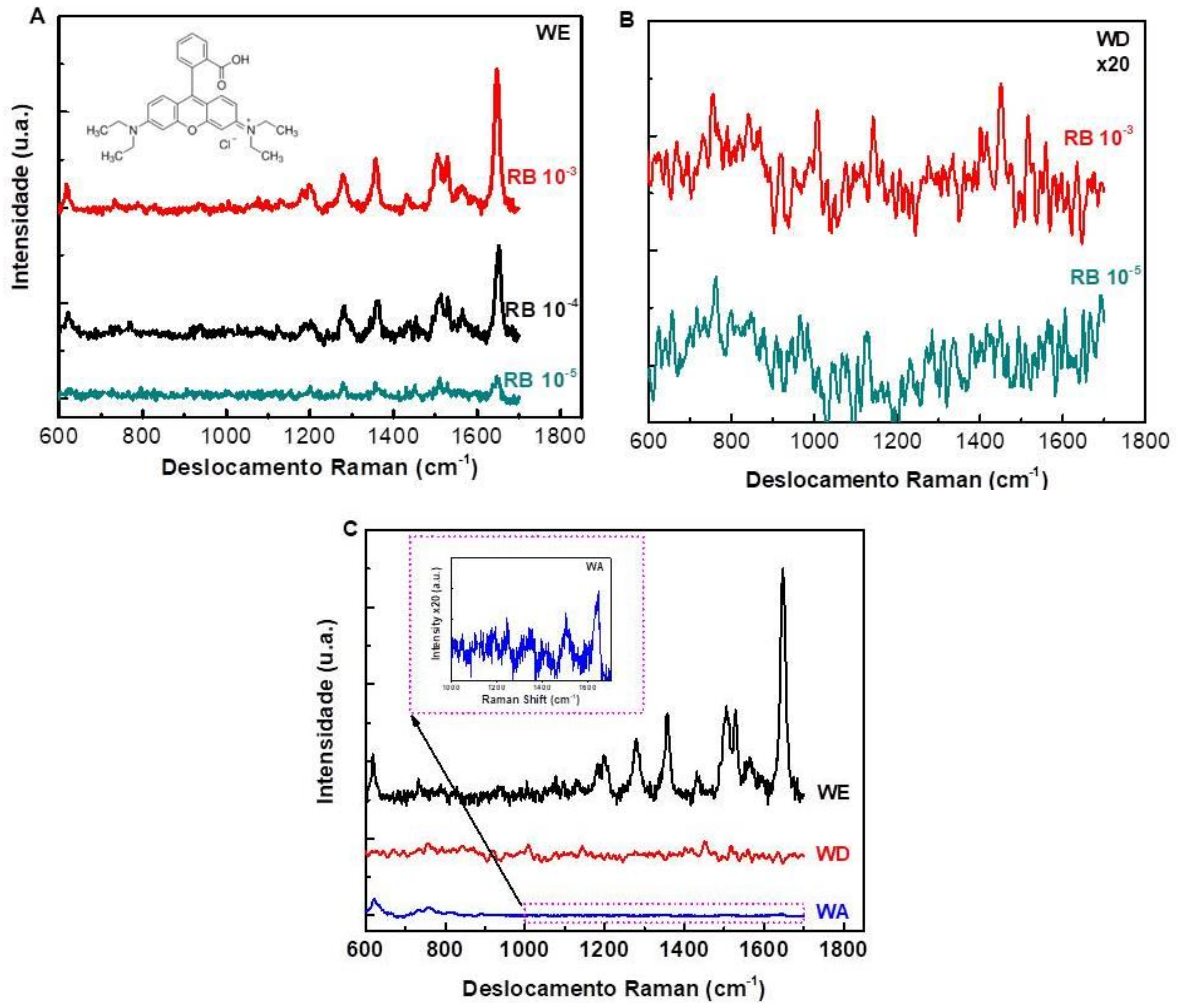


Figura 5.9 - Espectro de espectrofotometria Raman das amostras e molécula química da Rodamina B; a) WE exposta a 3 diferentes concentrações de RB; b) WD exposta a duas concentrações diferentes de RB e c) A comparação do efeito da RB nas amostras WA, WD e WE. O *inset* no gráfico mostra os sinais de baixa intensidade na amostra WA.

Os efeitos de *SERS* nos óxidos metálicos, como TiO₂, podem ser atribuídos aos mecanismos de transferência de carga (QI *et al.*, 2014) que é ainda maior na amostra devido à presença dos TNT, sendo que nestas estruturas a mobilidade de cargas é relativamente maior do que outras estruturas similares (ROY *et al.*, 2010). No entanto, o fator de aprimoramento de sinais para os óxidos metálicos como TiO₂ ainda é muito menor, quando comparado aos metais nobres, o que torna o TiO₂ puro inviável para utilização como substrato *SERS*. Além do mais, a estrutura formada por DTPA (WD) não fornece ruídos significativos quando comparada com a amostra utilizando Na₂EDTA (WE). Embora não tenha ocorrido uma amplificação do sinal utilizando AgD, é possível que se obtenha um substrato *SERS* viável com estudos

mais detalhados das condições de formação das estruturas dendríticas sobre os fios de Ti. A Tabela 5.2 lista os sinais de espectrofotometria Raman da RB na amostra WE, comparados aos encontrados na bibliografia de referência.

Tabela 5.2. Sinais de Raman da RB na amostra WE, comparados aos encontrados na bibliografia de referência.

Sinais Raman (cm⁻¹)		
Amostra WE	Literatura de referência (ZHANG <i>et al.</i>, 2005)	Grupo químico e estiramento de bandas obtidas no Raman
1648	1648	Ligação C-C característica de compostos aromáticos com vibração característica no modo <i>stretching</i>
1597	1595	Ligação C=C com vibração característica no modo <i>stretching stretching</i>
1563	1565	Ligação C-C característica de compostos aromáticos com vibração característica no modo <i>stretching</i>
1504	1506	Ligação C-C característica de compostos aromáticos com vibração característica no modo <i>stretching</i>
1357	1356	Ligação C-C característica de compostos aromáticos com vibração característica no modo <i>stretching</i>
1278	1280	Ligação C-C com vibração característica no modo <i>bridge-bands stretching</i>
1200	1201	Ligação C-H característica de compostos aromáticos com vibração característica no modo <i>bending</i>
622	620	Estiramento característico de grupos presentes em compostos aromático no modo <i>bending</i>

5.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AgNPs/TiO₂-Pr

5.2.1 Obtenção por PEO do TiO₂-Pr

A superfície porosa constituída da fase anatase (TiO₂) foi obtida através do método *PEO*. Esse substrato foi denominado TiO₂- Pr. Foi possível obter nanoporos de forma uniforme por toda a superfície do material, conforme demonstrado na Figura 5.10. Baseado na forma circular dos poros, o diâmetro foi estimado utilizando a seguinte equação $D=2\sqrt{(A/\pi)}$, sendo *A* a área do poro. Com a aplicação dessa equação, obteve-se como resultado $D= \sim 200 \text{ nm} \pm 0,039$. Todas as medidas foram realizadas com o *software* Image J.

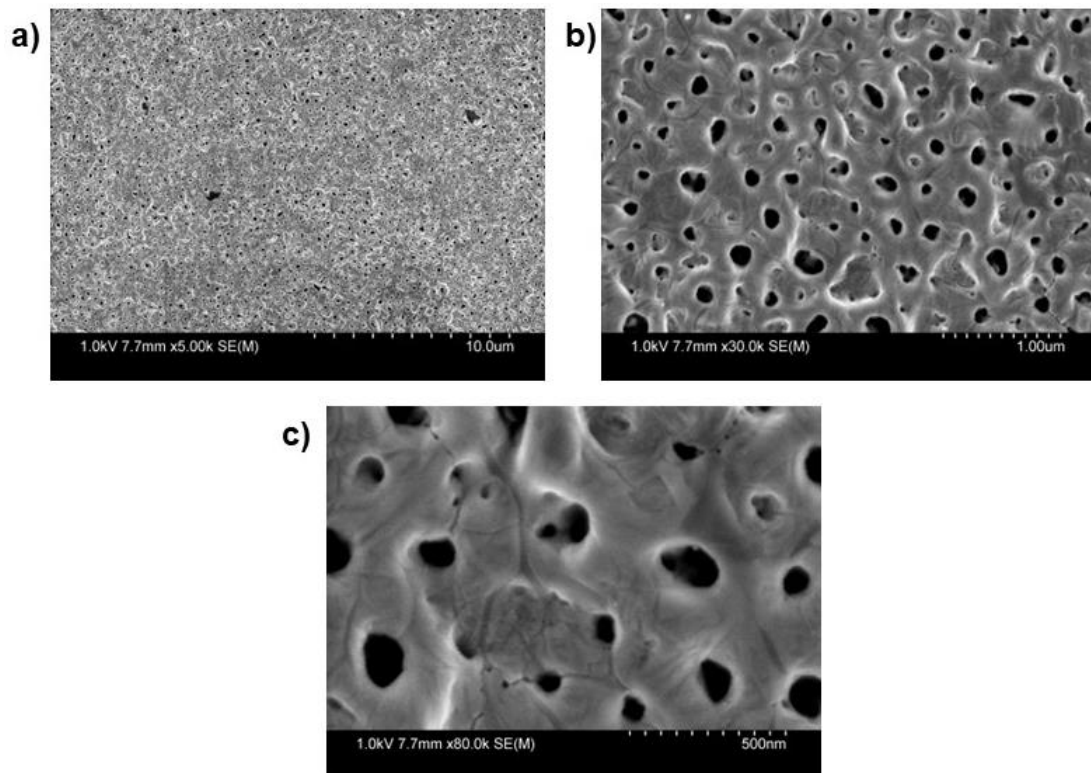


Figura 5.10 – Micrografias do substrato TiO₂-Pr, obtida pelo processo *PEO* sobre disco de Ti.

Com o intuito de investigar as propriedades cristalinas do substrato com superfície porosa, foi utilizada a espectrofotometria Raman. Para verificar-se as melhores condições de análise, foram feitas diferentes medidas com variação de parâmetros do Raman como laser (532 nm e 633 nm), potência (5 e 10%) e tempo de

exposição (10 e 30 s). Importante destacar que para verificar-se a robustez do método, as medidas foram realizadas em diferentes regiões da amostra. Pode-se perceber que com maior tempo de exposição ao laser, ocorria extrapolação da escala no espectro. Após diversas medidas, foi verificado que utilizando o laser $\lambda=633$ nm e o tempo de exposição de 10 s, o *background* de fluorescência era mínimo, e a detecção/excitação do visível permitiu o sinal com melhor definição. Portanto, para as análises subsequentes foram fixados esses parâmetros.

Analisando o espectro apresentado na Figura 5.11, é possível perceber a existência de picos característicos da fase anatase no material em 393, 513 e 637 cm^{-1} , conforme as referências (CAO; YI, 2020; GREBNEVS *et al.*, 2022; TIAN *et al.*, 2012; ZHANG, M. *et al.*, 2019a).

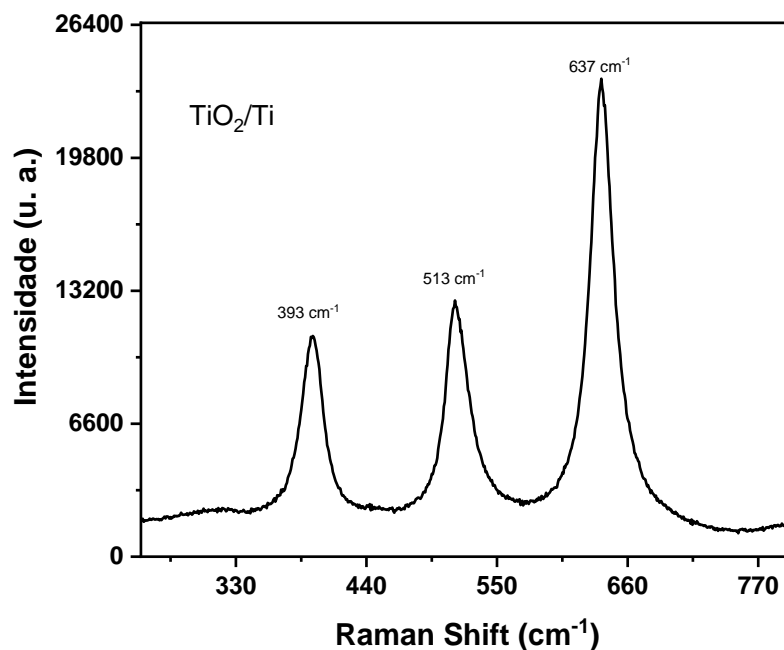


Figura 5.11 – Espectro Raman das amostras após o processo de síntese PEO.

Comparando-se os espectros com os das referências (CAO; YI, 2020; GREBNEVS *et al.*, 2022; ZHANG, M. *et al.*, 2019a), pode-se notar um desvio na localização das bandas. Esse desvio dos sinais pode ser atribuído, primeiramente, à

rota de cristalização da anatase, que é afetada devido ao método *PEO*. Durante o processo de síntese, várias microdescargas locais sobre o substrato levam ao aumento de temperatura, acarretando na formação da superfície porosa, polimorfa e altamente cristalina (FRIEDEMANN *et al.*, 2018). Conforme as imagens por MEV, tem-se uma superfície porosa no material, que também irá influenciar na forma das bandas e muitas vezes no seu deslocamento (GREBŃEVS *et al.*, 2022). Ainda, de acordo com Cao G. (CAO; YI, 2020), quando se utiliza espectrofotometria Raman para determinação de fases, podem ocorrer sobreposição de bandas do rutilo e anatase (ALIOFKHAZRAEI *et al.*, 2021; SIMCHEN *et al.*, 2020).

Com base nos resultados obtidos, pode-se notar um alargamento da banda em 637 cm^{-1} . Este sinal visível no espectro da Figura 5.11, abrange uma área extensa e possivelmente está sobrepondo um dos principais sinais atribuídos à fase rutilo em 610 cm^{-1} . Após a caracterização do substrato, foi iniciado o processo de deposição das AgNPs sobre o substrato semicondutor.

5.2.2 Deposição e Caracterização das AgNPs sobre $\text{TiO}_2\text{-Pr}$

Para obtenção das AgNPs, foram utilizados dois métodos: deposição térmica e gotejamento. Primeiramente, iniciou-se pela síntese de nanopartículas esféricas com um protocolo químico conforme (BIDO *et al.*, 2020; LEOPOLD; LENDL, 2003b). Para verificar a formação das partículas, utilizou-se a espectrofotometria UV-Vis (Figura 5.12).

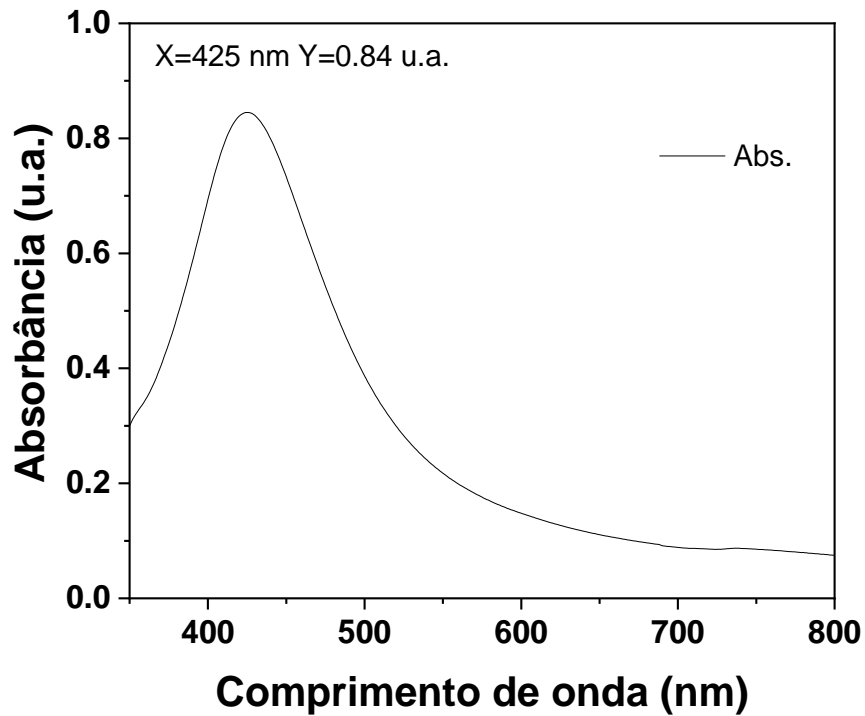


Figura 5.12 – Espectro UV-Vis das nanopartículas de prata obtidas via rota química.

Analisando o espectro UV-Vis na Figura 5.12, pode-se perceber o pico de absorção característico de AgNPs em 425 nm, resultado similar ao apresentado na literatura (BIDO *et al.*, 2020; LEOPOLD; LENDL, 2003b).

Após, a caracterização com espectrofotometria UV-Vis, foi realizada a deposição por gotejamento sobre o substrato TiO₂-Pr. Estas amostras foram nomeadas AgNP-D/TiO₂-Pr. Como sugerido pelas imagens da Figura 5.13, foi possível obter uma cobertura uniforme da superfície porosa com nanopartículas esféricas de tamanho 50 ± 20 nm, porém, com elevada dispersão de tamanho.

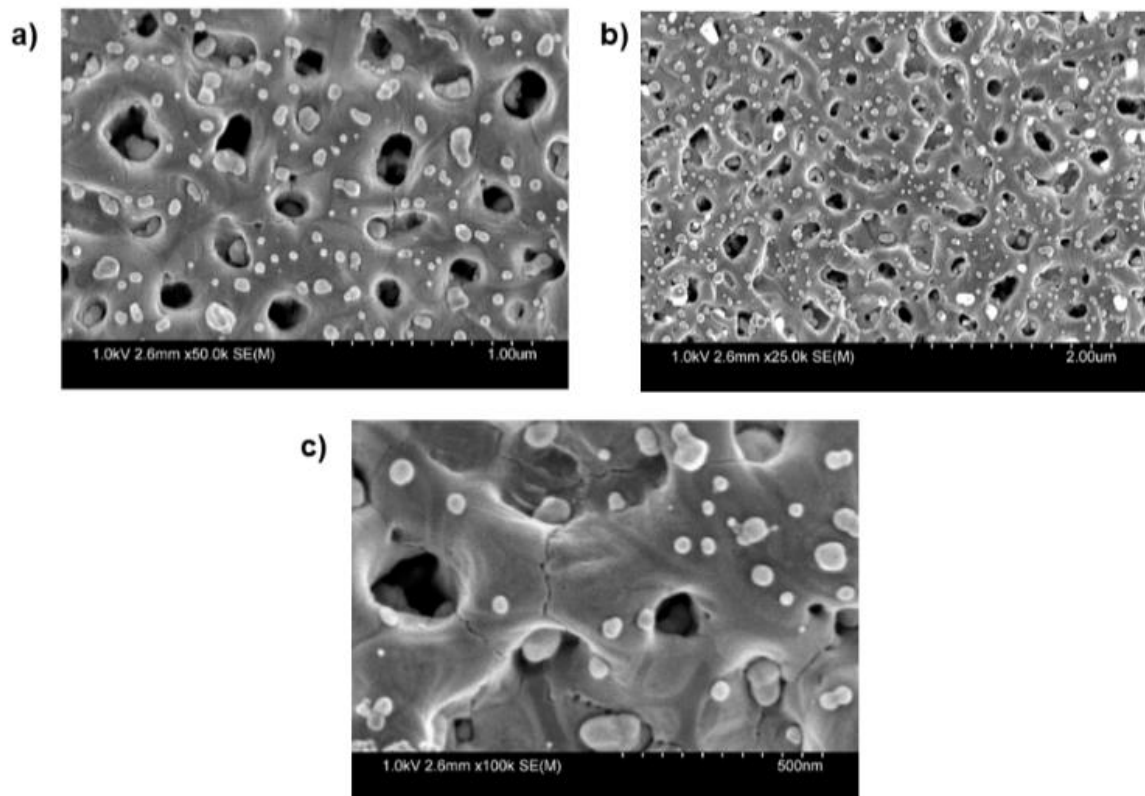


Figura 5.13 – Imagens por MEV a diferentes magnificações da superfície do $\text{TiO}_2\text{-Pr}$ com AgNPs depositadas por gotejamento: a) $1,00\ \mu\text{m}$; b) $2,00\ \mu\text{m}$; c) $500\ \text{nm}$,.

É possível notar a presença de aglomerados na superfície, o que pode ser atribuído ao método de gotejamento como também à secagem natural da amostra. Conforme observado na literatura de referência, a presença de aglomerados de nanopartículas se apresenta intrínseca ao método utilizado (BIDO *et al.*, 2020; LEOPOLD; LENDL, 2003a).

Analisando as imagens por MEV, percebe-se a grande quantidade de AgNPs ancoradas na superfície do TiO_2 , o que indica a alta densidade do *hot spot* criado na superfície. *Hot spot* são pontos onde se tem campo magnético muito forte e campos de gradiente disponíveis, sendo assim, essa característica é muito importante em materiais com propriedades *SERS* e *PIERS*. Muitas vezes os aglomerados podem contribuir para os efeitos ópticos que serão posteriormente discutidos nesse trabalho (BIDO *et al.*, 2020; LEOPOLD; LENDL, 2003a; ZHANG, M. *et al.*, 2019b). Após sua caracterização morfológica, as amostras foram armazenadas para posteriores testes das propriedades *SERS* e *PIERS*.

O segundo método utilizado para obtenção de AgNPs foi a termodeposição. Estas amostras foram denominadas AgNP-T/TiO₂-Pr. O processo foi realizado com *pellets* de prata metálica de alta pureza em uma câmara fechada. Utilizando esse método de deposição, foi possível obter AgNPs com um tamanho de 30 ± 10 nm. Porém, não foi possível obter uma cobertura tão uniforme do substrato, se comparado ao método de gotejamento, conforme sugerem as imagens por MEV da Figura 5.14.

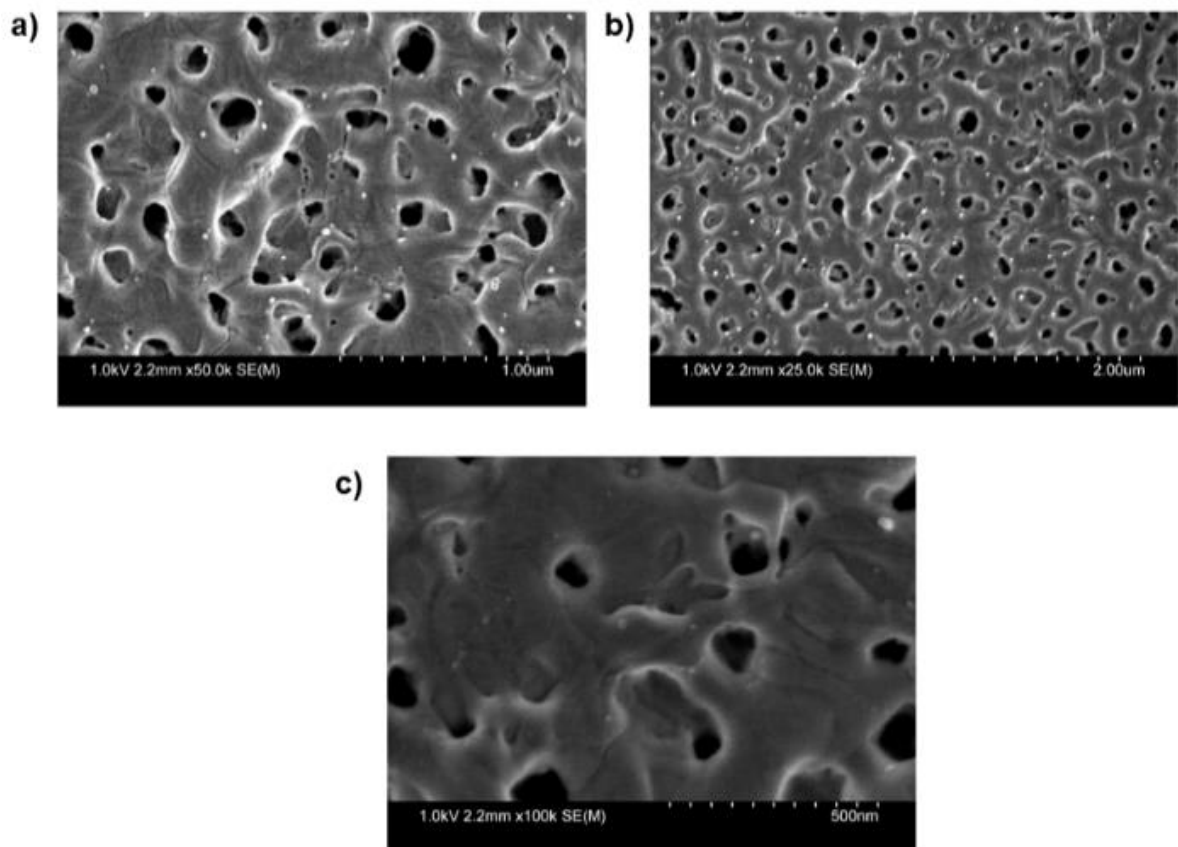


Figura 5.14 – Imagens por MEV a diferentes magnificações da superfície do TiO₂-Pr com AgNPs depositada por rota física: a) 1,00 μm; b) 2,00 μm; c) 500 nm.

Analisando a Figura 5.14 c, nota-se apenas uma pequena quantidade de AgNPs, o que pode ser associado ao método ser mais aplicado para a deposição de filmes finos. Na literatura, não foram encontrados até o momento artigos que reproduziram o mesmo procedimento. O artigo que utiliza um sistema mais próximo ao deste trabalho, depositou filme sobre uma placa *FTO* (BIDO *et al.*, 2020). Sendo assim, não é possível fazer uma comparação mais consistente. No entanto, conforme Figura 5.14 a e b, pode-se afirmar que houve a formação das AgNPs-T-Pr.

5.2.3 Avaliação da Detecção por *SERS/PIERS* de Azul do nilo e 4-MPY

Com o intuito de verificar a eficiência de detecção e os efeitos *SERS* e *PIERS* na nanoestrutura AgNPs/TiO₂-Pr sintetizada, utilizou-se primeiramente o A.N. como molécula modelo. Todos os experimentos foram realizados com o substrato poroso (TiO₂-Pr), contendo nanopartículas de prata depositadas através do método de gotejamento (AgNP-D/TiO₂-Pr) e através do método de termodeposição (AgNP-T/TiO₂-Pr).

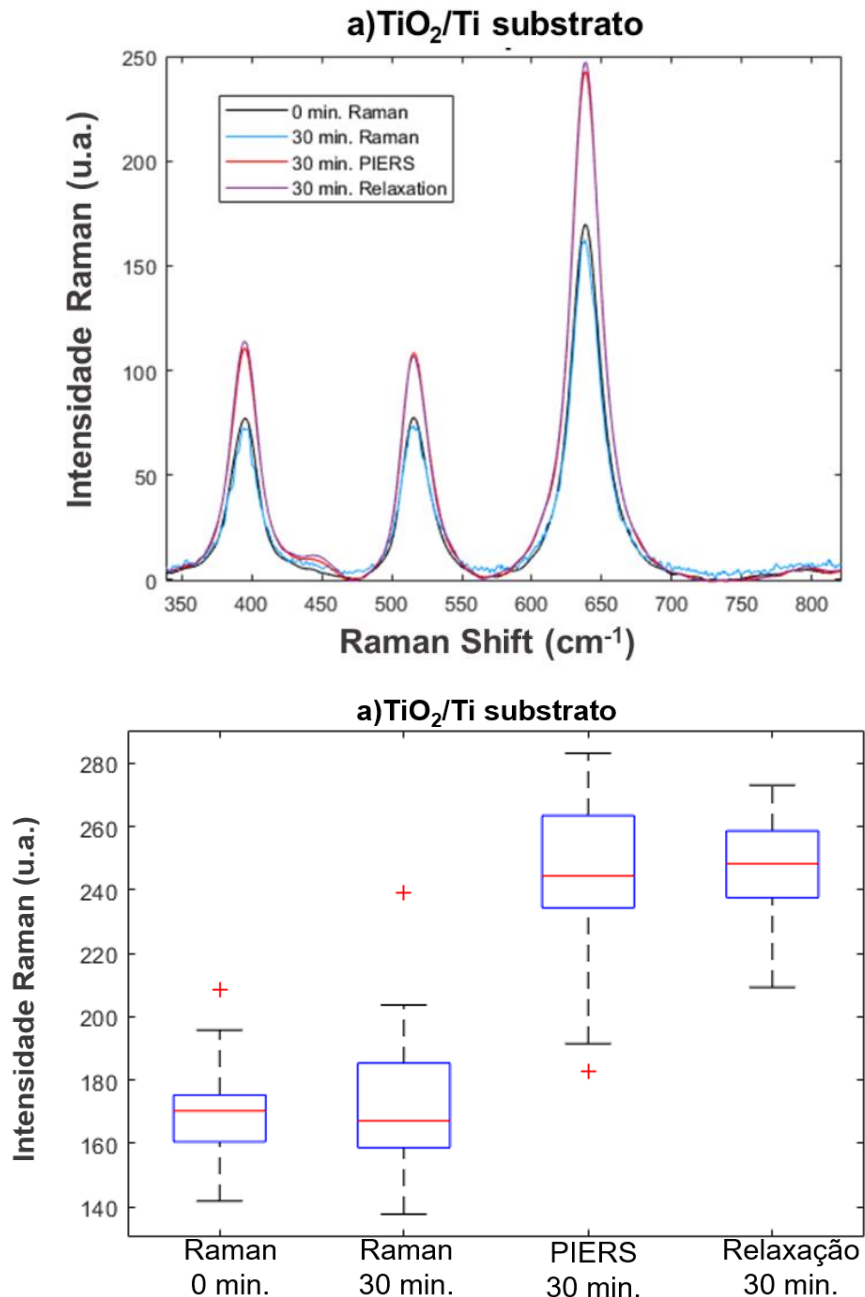
Para condução dos experimentos *PIERS*, foi desenvolvido um protocolo com base em diferentes referências bibliográficas como apresentado na Tabela 5.3.

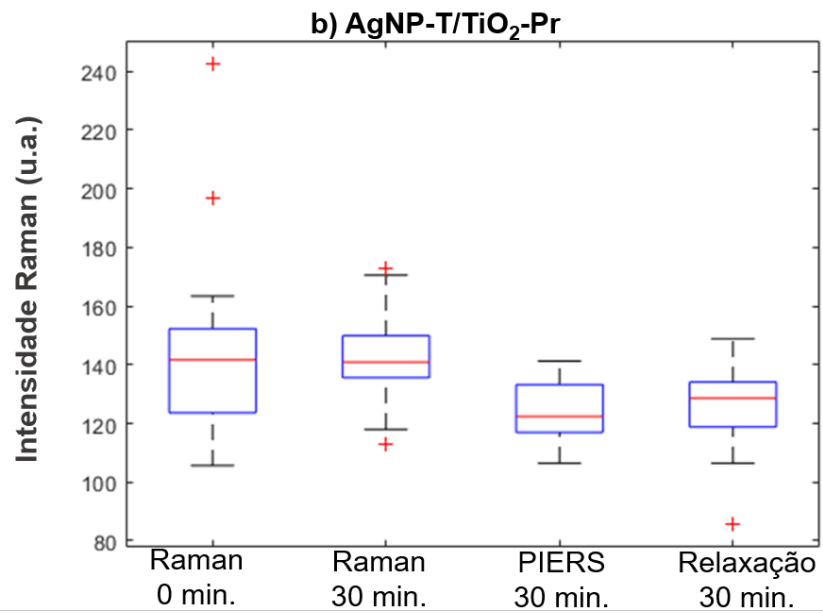
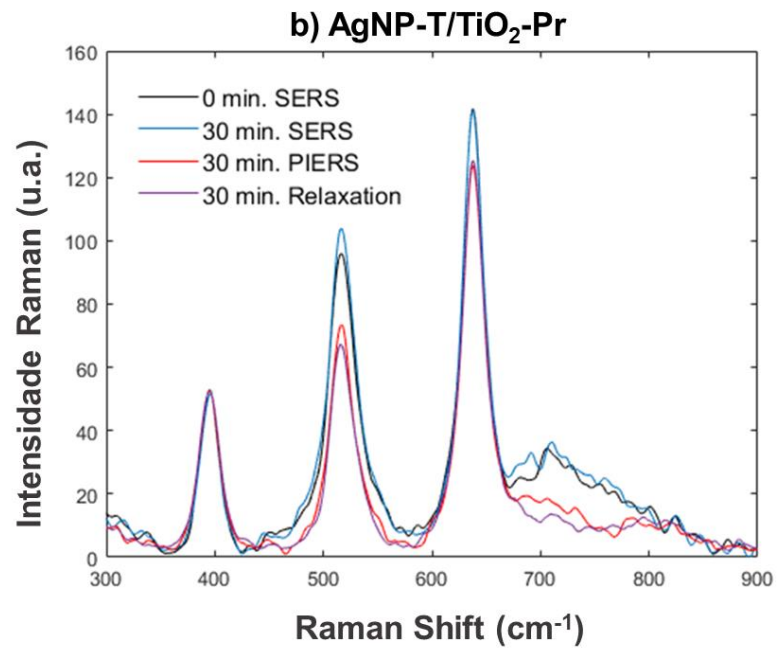
Tabela 5.3. – Tabela comparando os diferentes protocolos utilizados em experimentos *PIERS*.

Substrato	Fonte de irradiação	Laser (nm)	Referência
AgNPs sobre TiO ₂ nanoporos (Anatase)	Lâmpada de mercúrio 300 W	785	(ZHANG, M. <i>et al.</i> , 2019b).
AgNPs sobre filme fino de TiO ₂	Lâmpada de radiação UV ((254nm—UVC) (2X8W bulbos))	633	(BEN-JABER <i>et al.</i> , 2016a)
Anatase/ rutilo TiO ₂ -AgNPs	Lâmpada de mercúrio (100 W)	785	(ZHANG, M. <i>et al.</i> , 2019a)
AgNPs sob filme fino de TiO ₂ (Anatase)/ AgNPs sob TiO ₂ nanorods (Anatase)	Lâmpada UV de 365 nm, ZF-5C, 2 X6 W bulbos	780	(MAN <i>et al.</i> , 2020)
TiO ₂ em estruturas com núcleo de Au	Lâmpada de Xênonio 500 mW -15 W	785	(KE <i>et al.</i> , 2020)

No caso deste estudo, no primeiro protocolo, foi utilizada uma lâmpada de radiação UV (LED AC85- 260 V- 30 W- 365 nm). Com o objetivo de testar este método

e obter o ensaio para efeito *SERS*, foram feitas medidas por espectrofotometria Raman, primeiramente sem a pré-irradiação com radiação UV, em intervalos de 10 min. Após, iniciou-se o ensaio com a pré-irradiação das amostras com radiação UV, e posterior leitura no espectrômetro Raman. Os resultados dessas medidas podem ser conferidos na Figura 5.15.





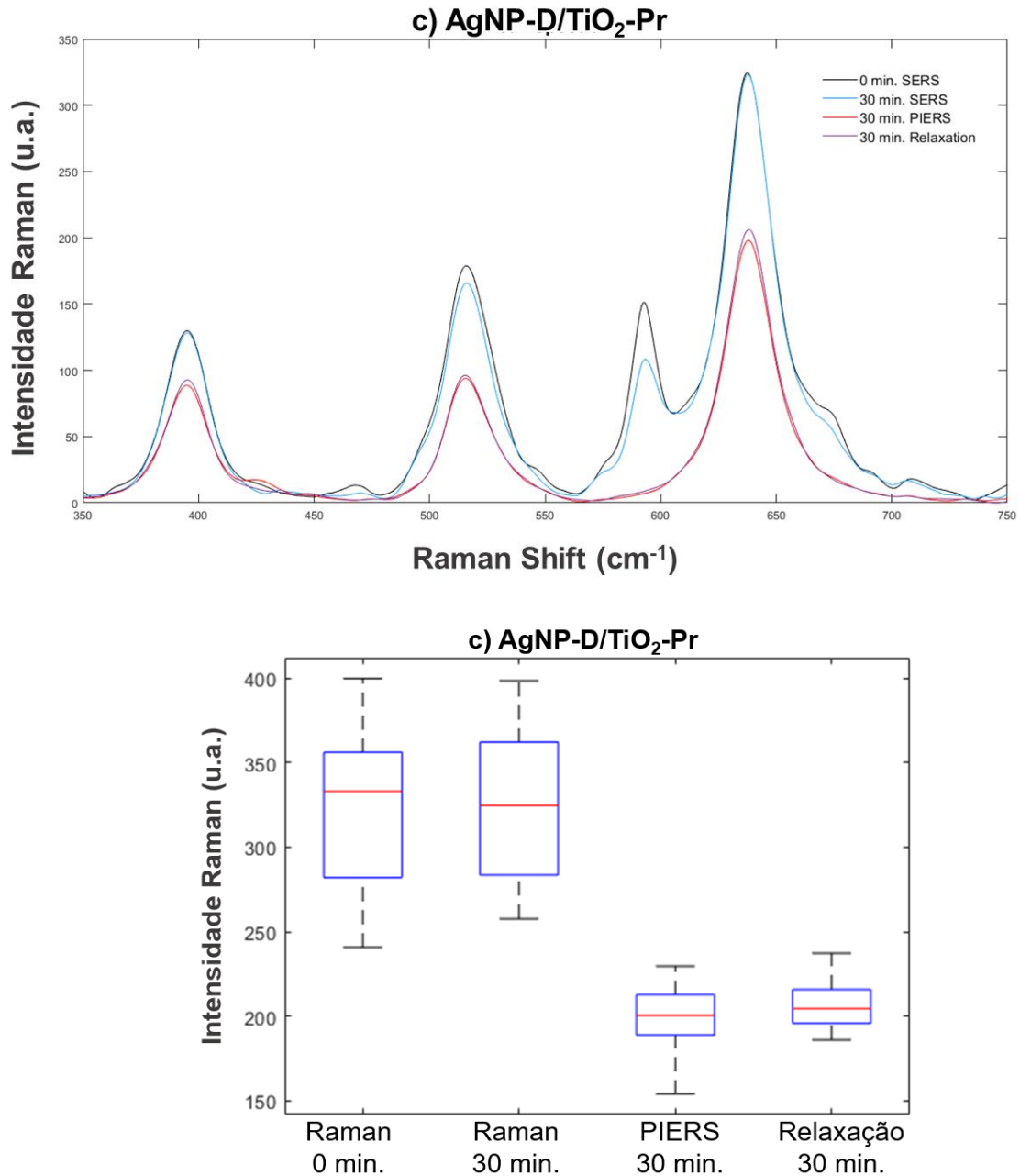
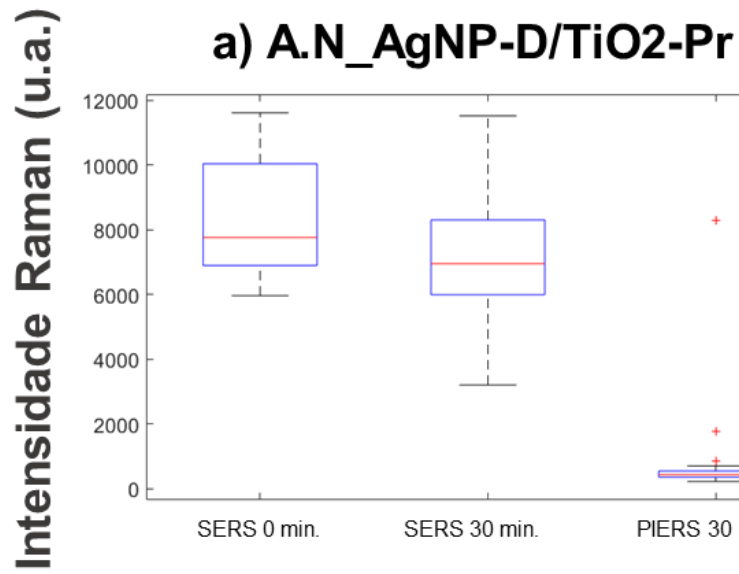
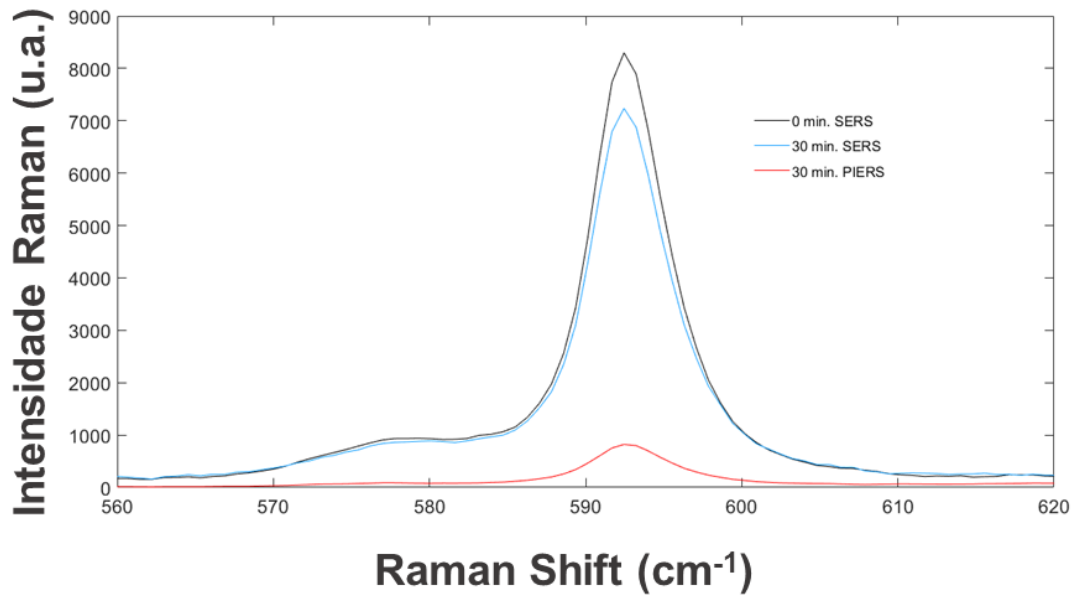


Figura 5.15 - Espectros Raman e box plot das seguintes amostras: a) Substrato TiO₂-Pr b) Amostra AgNP-T/TiO₂-Pr e c) Amostra AgNP-D/TiO₂-Pr, comparando os aprimoramentos obtidos com ensaios *PIERS*, espectrofotometria Raman, *SERS* e relaxação com e sem a pré-irradiação da amostra em diferentes tempos.*Todos os dados foram normalizados e analisados utilizando o *software* MatLab

Como era de se esperar, nestes primeiros ensaios, não foram obtidos resultados de aprimoramento do sinal *PIERS*. Conforme explicado e apresentado nas referências, o mecanismo do *PIERS* ocorre devido a defeitos em escala atômica, que irão gerar condições de ressonância entre o semiconductor, nanopartículas de metais

nobre e a molécula modelo. Como o substrato era constituído de AgNP/TiO₂- Pr, não foi possível verificar diferenças significativas para os ensaios *PIERS* (GLASS *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2021). Porém é possível perceber que a amostra AgNP-D/TiO₂-Pr apresenta aprimoramento *SERS*. Essa maior intensidade do sinal, pode ser atribuído à adição das AgNPs. Já na amostra AgNP-T/TiO₂-Pr, tem-se sinais pouco intensos *SERS*, se comparado com o TiO₂, o que pode ser atribuído à cobertura não tão homogênea da superfície com as AgNPs (LE RU; ETCHEGOIN, 2013).

Os testes foram iniciados, utilizando como molécula modelo azul do nilo (A.N.). Como conhecido da literatura e verificado nos ensaios com 30 min, é possível dizer que o substrato atinge após esse procedimento, seu aprimoramento máximo (ZHANG, M. *et al.*, 2019b, 2019a; ZHAO *et al.*, 2021). A Figura 5.16 apresenta comparativamente os resultados obtidos para ambos os ensaios *SERS* e *PIERS*.

a) A.N_AgNP-D/TiO₂-Pr

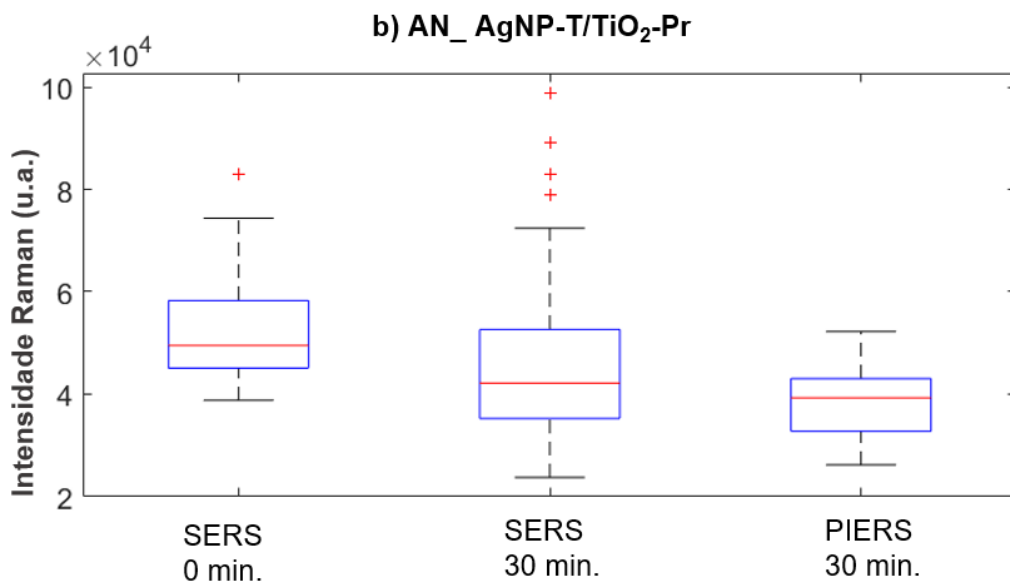
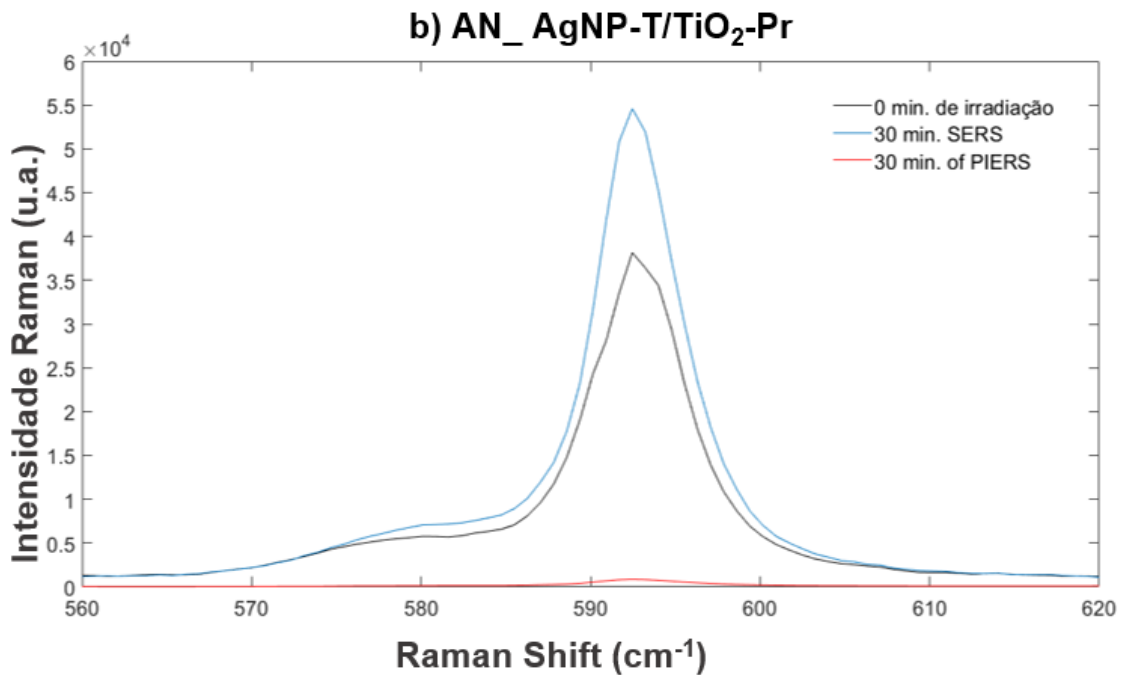


Figura 5.16 – Espectros Raman e *box plot* das a) A.N._AgNP-D/TiO₂-Pr e b) A.N._AgNP-T/TiO₂-Pr comparando os aprimoramentos obtidos na principal banda de absorção do A.N. (Intervalo de 570 a 620 cm⁻¹) com ensaios *SERS* e *PIERS* em 30 min.*Todos os dados foram normalizados e analisados utilizando o *software* MatLab.

Pela análise dos gráficos, e comparação com dados da referência (BEN-JABER *et al.*, 2016a; ZHANG, M. *et al.*, 2019b), pode-se constatar que não foi obtido aprimoramento *PIERS* com a metodologia empregada, mas sim uma diminuição do sinal, quando a amostra foi pre-irradiada com radiação UV. Essa diminuição do sinal

nas amostras pré-irradiadas, pode ser atribuída ao processo de fotocatalise do A.N. Devido à forte atividade catalítica do substrato $\text{TiO}_2\text{-Pr}$, a interação entre os componentes da amostra e a radiação UV pode estar resultando no processo de degradação do A.N. e atenuação do sinal (GLASS *et al.*, 2019). Conforme Glass e colaboradores (2019), é possível obter o sinal *PIERS* sem a interferência desse fenômeno, porém seria necessário funcionalizar primeiramente as AgNPs com a molécula modelo (GLASS *et al.*, 2019).

Contudo, foi possível detectar a presença do A.N. na amostra. Conforme a literatura e o visualizado na Figura 5.16 (CAMACHO *et al.*, 2018; GONG *et al.*, 2014), tem-se um sinal intenso e característico do A.N. Além dessa ser uma ótima molécula modelo para ensaios *SERS*, também tem uma forte interação com as AgNPs (CAMACHO *et al.*, 2018; GONG *et al.*, 2014; LANGER *et al.*, 2020). Essa interação está diretamente relacionada com o tamanho e a concentração das partículas no substrato, o que justificaria a diferença de aprimoramento de sinal entre as amostras A.N._AgNP-T/ $\text{TiO}_2\text{-Pr}$ e A.N._AgNP-T/ $\text{TiO}_2\text{-Pr}$ (CAMACHO *et al.*, 2018; GONG *et al.*, 2014; LE RU; ETCHEGOIN, 2013).

A avaliação da propriedade *PIERS* para a detecção do A.N. com as estruturas AgNPs/ $\text{TiO}_2\text{-Pr}$ teve como base referências indicadas na Tabela 5.3. No entanto, não obtivemos resultados satisfatórios com a molécula e a metodologia desenvolvida. Isso sugeriu a utilização de uma segunda molécula para intensificar a detecção do A.N. com base no efeito *PIERS*.

Nos novos protocolos desenvolvidos, utilizou-se uma lâmpada de radiação UV de 265 nm. Continuou-se com as análises de A.N. mas também se desenvolveu-se um protocolo para análise da 4-mercaptopiridina (4-MPY) como molécula alvo para o ensaio *PIERS*.

Para a análise com A.N. utilizou-se o laser $\lambda = 633$ nm (CAMACHO *et al.*, 2018; GONG *et al.*, 2014). Os resultados podem ser visualizados na Figura 5.17.

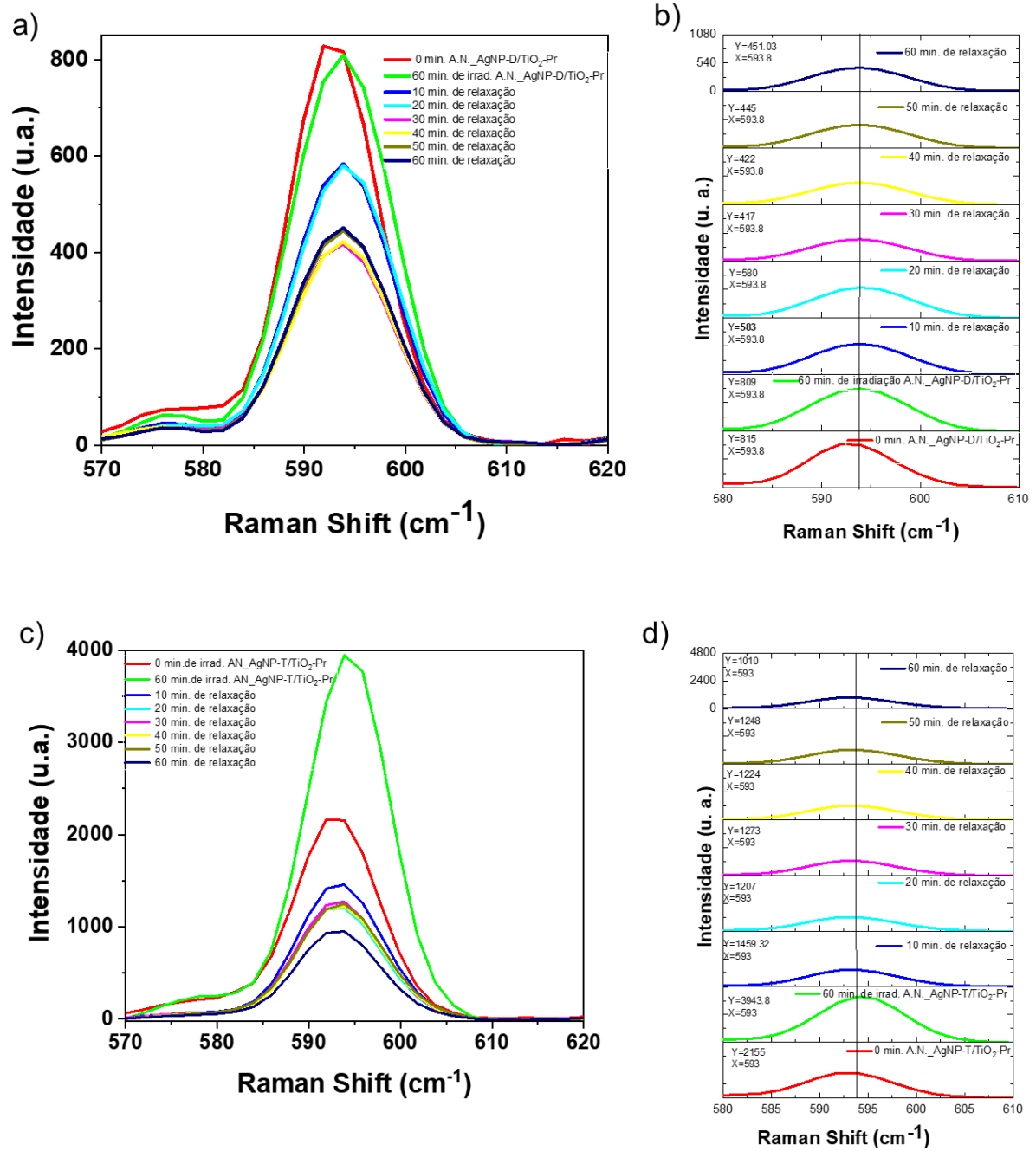


Figura 5.17 - a) Espectro Raman da amostra A.N._AgNP-D/TiO₂-Pr na região de 570-620 cm⁻¹ em diferentes tempos com ensaios *SERS*, *PIERS* e de relaxação. b) Espectro Raman na forma de *stack* para a amostra A.N._AgNP-D/TiO₂-Pr na região de 570-620 cm⁻¹. c) Espectro Raman da amostra A.N._AgNP-T/TiO₂-Pr na região de 570-620 cm⁻¹ em diferentes tempos com ensaios *SERS*, *PIERS* e de relaxação. d) Espectro Raman na forma de *stack* para a amostra A.N._AgNP-T/TiO₂-Pr na região de 570-620 cm⁻¹. Os espectros obtidos foram normalizados e, através das médias de um mapeamento de 25 pontos, foi possível obter os presentes dados.

Conforme é possível verificar nos resultados para as amostras da Figura 5.17 utilizando solução de 10^{-4} M de A.N., foi obtida a detecção da principal banda de absorção em 593 cm^{-1} mesmo com uma concentração na faixa de 1 nM. Os resultados encontrados são similares aos apresentados na literatura (CAMACHO *et al.*, 2018; FAN, M. *et al.*, 2012; GONG *et al.*, 2014). De acordo com a literatura, a banda em 593 cm^{-1} é atribuída ao *stretching* do anel de phenoxazina presente na molécula. Também conforme reportado por Fan M. (FAN *et al.*, 2013; FAN, M. *et al.*, 2012), quando moléculas com a absorção como a do A.N. são utilizadas com laser $\lambda = 633\text{ nm}$, tem-se um aprimoramento adicional nos espectros devido a geração de um campo local graças às propriedades plasmônicas do material e o efeito de ressonância Raman.

A Figura 5.17 c e d indicam uma maior intensidade de sinal para ambos os ensaios (*SERS* e *PIERS*), na amostra A.N._AgNP-T/TiO₂-Pr. Diferentemente do primeiro protocolo apresentado, onde houve atenuação do sinal com a fotoindução, a nova metodologia promoveu um significativo aprimoramento. Segundo referências (CAMACHO *et al.*, 2018; FAN *et al.*, 2013; FAN, M. *et al.*, 2012; JIJI; GOPCHANDRAN, 2017), a intensidade do sinal está diretamente associada à orientação preferencial da molécula pelo substrato. Pode-se concluir então, que nessa amostra além de ter uma orientação preferencial da molécula de A.N., a fotoindução pode estar fazendo o seu trabalho, facilitando a transferência de cargas entre substrato e adsorbato e, conseqüentemente, resultando no aprimoramento do sinal *PIERS* (BEN-JABER *et al.*, 2016a; ZHANG, M. *et al.*, 2019b).

Com relação ao fenômeno de relaxação, pode-se dizer que na amostra A.N._AgNP-T/TiO₂-Pr ocorreu uma diminuição da intensidade do sinal, conforme descrito na literatura (ZHANG, M. *et al.*, 2019a).

Já a amostra A.N._AgNP-D/TiO₂-Pr não demonstrou o aprimoramento satisfatório. Explicação para isso seria uma atenuação do sinal, conforme esperado, porém seguida de um leve aumento do sinal. Essa divergência de resultados pode ser atribuída à diferente morfologia das AgNPs, depositadas sobre o substrato ou também a orientação diferenciada das moléculas de A.N. na estrutura AgNP-D/TiO₂-Pr. No protocolo de análise da 4-MPY, utilizou-se o laser $\lambda = 785\text{ nm}$. De acordo com referências, esse laser contribui para resultados mais significativos, quando utilizado com AgNPs (SONG; WANG; ZHAO, 2007; WANG, Y. *et al.*, 2019; ZHANG, M. *et al.*, 2019b). Primeiramente, dividiu-se a amostra em duas partes, um, na qual era gotejada

a solução 4-MPY (1.10^{-7} M) na parte direita e fazia-se uma primeira leitura. Em seguida, era irradiada a parte esquerda da amostra por 30 min. Na sequência, a solução de 4-MPY era gotejada sobre a superfície irradiada e após imediatamente realizava-se a leitura por espectrofotometria Raman. Esse procedimento foi realizado para as duas amostras 4-MPY_AgNP-D/TiO₂-Pr e 4-MPY_AgNP-T/TiO₂-Pr. Os resultados são apresentados pelos gráficos da Figura 5.18.

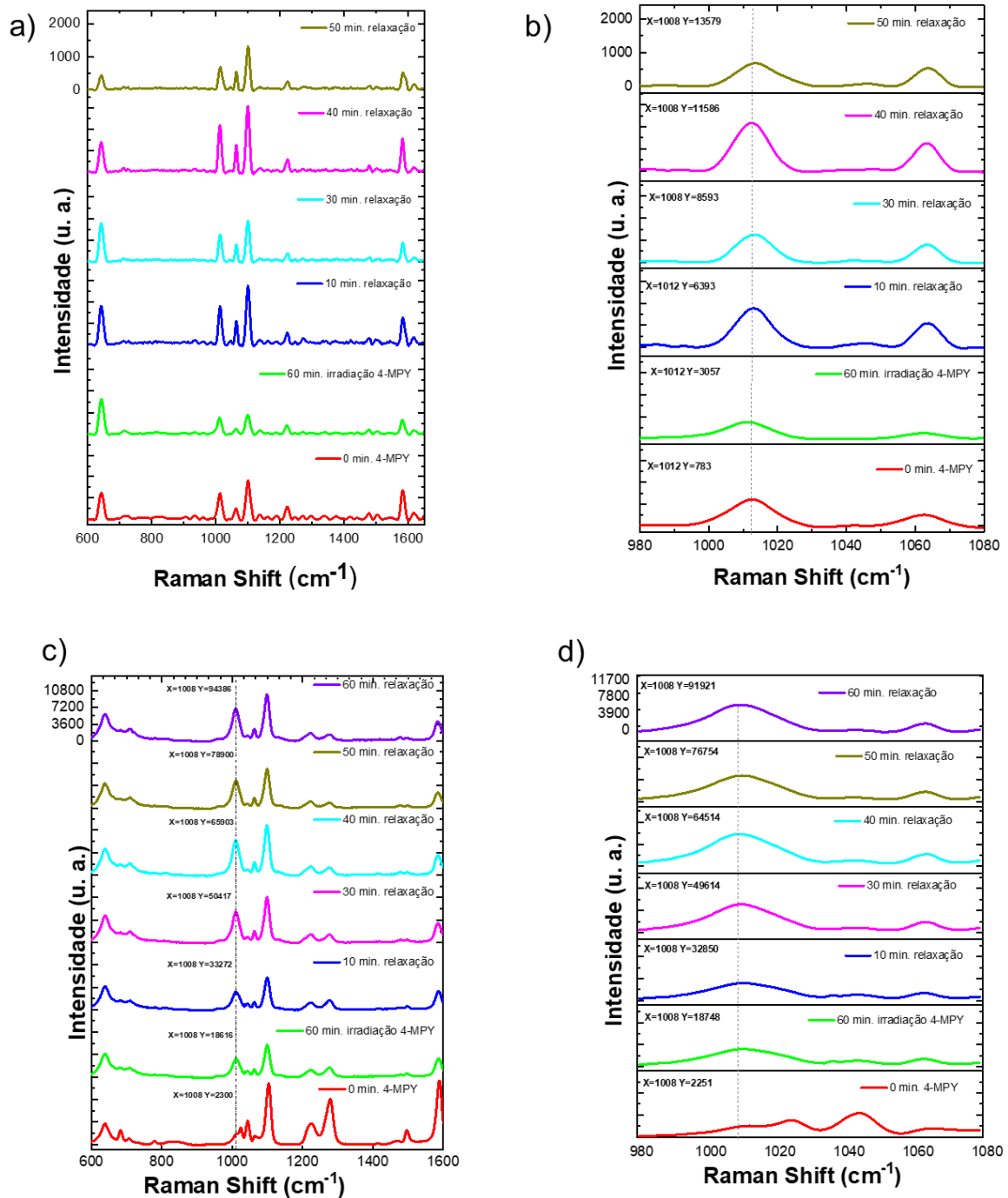


Figura 5.18 – a) Espectro Raman da amostra 4-MPY_AgNP-D/TiO₂-Pr na região 600-1600 cm⁻¹ em diferentes tempos com ensaios *SERS*, *PIERS* e de relaxação; b) Espectro Raman da amostra 4-MPY_AgNP-T/TiO₂-Pr na região 980-1080 cm⁻¹ em diferentes tempos com ensaios *SERS*, *PIERS* e de relaxação; c) Espectro Raman da amostra 4-MPY_AgNP-T/TiO₂-Pr na região 600-1600 cm⁻¹ em diferentes tempos com ensaios *SERS*, *PIERS* e de relaxação; d) Espectro Raman da amostra 4-MPY_AgNP-D/TiO₂-Pr na região 980-1080 cm⁻¹ em diferentes tempos com ensaios *SERS*, *PIERS* e de relaxação.

A Figura 5.18 demonstra que foi possível detectar o 4-MPY, mesmo em uma concentração considerada traço (1.10^{-7} M). Os espectros apresentam as principais bandas características do 4-MPY em 1100 cm^{-1} atribuída ao modo de deformação do C-H, $1008\text{-}1012\text{ cm}^{-1}$ ao modo de *breathing* do anel aromático e 1582 cm^{-1} ao modo de *stretching* (C-C) com o nitrogênio desprotonado. Resultados obtidos apresentam-se similares aos encontrados na literatura (SONG; WANG; ZHAO, 2007; WANG, Y. *et al.*, 2019; ZHANG, M. *et al.*, 2019b).

Analisando os espectros da Figura 5.18 referentes a ambas as amostras se obtêm resultados satisfatórios de aprimoramento *PIERS*. Pode-se notar que a intensidade do sinal teve diferenças significativas entre ambas as amostras.

Na amostra 4-MPY_AgNP-D/TiO₂-Pr representada na Figura 5.18 a e b, nota-se um aumento na intensidade do sinal. Para o ensaio *SERS* (representado em vermelho), tem-se 783 u.a.; já para o ensaio *PIERS* (representado em verde), tem-se 3057 u.a.

Com relação a Figura 5.18 c e d, também se nota um aumento na intensidade do sinal. O ensaio *SERS* (representado em vermelho) atinge 2.251 u.a. e o ensaio *PIERS* (representado em verde) 18.748 u.a. De acordo com a literatura, a fotoindução é responsável pelo aprimoramento do sinal da 4-MPY, o que está de acordo com o reportado na literatura (BEN-JABER *et al.*, 2016a; GLASS *et al.*, 2019; ZHANG, M. *et al.*, 2019b).

A diferença na intensidade do sinal, e também um leve *blue shift* que pode-se observar nos espectros das amostras, podem estar relacionados com a composição química das AgNPs. De acordo com referências como (BEN-JABER *et al.*, 2016a; BROWN *et al.*, 2006; ZHANG, M. *et al.*, 2019b), essas diferenças estão diretamente relacionadas ao aumento da densidade eletrônica, acompanhado pelo alargamento da banda de SPR (ZHANG, M. *et al.*, 2019b). Também, pode-se associar a maior intensidade do sinal da amostra 4-MPY_AgNP-T/TiO₂-Pr ao aumento do campo elétrico local (GLASS *et al.*, 2019). Isso ocorreria, segundo esses autores, na interface entre as AgNPs e o substrato. Um aprimoramento adicional poderia ocorrer devido à concentração preferencial do campo elétrico local. Apesar de muitos fatores terem influência direta na maior intensidade do sinal, esse aprimoramento adicional irá

ocorrer com amostras que contêm as moléculas de 4-MPY mais próximas dos estados de vacância de oxigênio, induzidos (pelo tratamento térmico) presentes na superfície da amostra AgNP-T/TiO₂-Pr (GLASS *et al.*, 2019).

Outro ponto a se destacar é o processo de relaxação que mesmo após 50 min não voltou ao estado normal. Esse tempo de 50 e 60 min foi escolhido com base na literatura (BEN-JABER *et al.*, 2016a; GLASS *et al.*, 2019; ZHANG, M. *et al.*, 2019b). Considerável parte dos autores reportam faixas de tempo similares para que a amostra voltasse a emitir o sinal. Porém, visto que ambas as amostras da Figura 5.18 apresentam o mesmo comportamento, acredita-se que o processo de relaxação deveria ter sido conduzido em um tempo maior para a amostra voltar a emitir o sinal normal sem a fotoindução. Conforme (ZHAO *et al.*, 2021), as amostras irão apresentar diferentes tempos de recomposição. A probabilidade de recombinação de cargas será diferente, conforme a composição e as características do material que está sendo ensaiado.

Como o fenômeno *SERS*, o *PIERS* pode se originar através do mecanismo químico (MQ), mecanismo magnético (ME) ou ambos. O MQ é originado pela transferência de cargas entre AgNP-D/TiO₂-Pr ou AgNP-T/TiO₂-Pr, e o ME é atribuído à agregação de elétrons e troca com as NPs (ZHAO *et al.*, 2021). É possível afirmar que ambos os mecanismos contribuíram no aprimoramento de sinal constatado. Conforme ressaltado por Bora T. e Shondo (BORA, 2018; SHONDO *et al.*, 2022), em substratos híbridos como o apresentado nesse trabalho, tanto o aumento da densidade eletrônica, como também a natureza plasmônica das nanoestruturas, irão influenciar no aprimoramento do sinal. E com este aprimoramento, comprova-se a detecção e o potencial das nanoestruturas desenvolvida neste trabalho para emprego como substrato *PIERS/SERS*.

6 CONCLUSÕES

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho permitem inferir as seguintes conclusões:

QUANTO À OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE PRATA/TiO₂:

- Foi possível produzir com sucesso pelo processo de anodização nanotubos de dióxido de titânio altamente ordenados sobre um fio de titânio;
- Foi possível depositar sobre os nanotubos de titânio nanopartículas de prata por eletrodeposição, utilizando tanto Na₂EDTA, como DTPA, como agentes quelante;
- Foi possível verificar o efeito da utilização do DTPA no crescimento dos dendritos e do Na₂EDTA na formação das nanopartículas de prata, os quais atuam como intermediadores das reações eletroquímicas e desempenham a função de agentes protetores;
- Foi possível obter sobre discos de titânio uma estrutura nanoporosa de TiO₂, utilizando o processo de oxidação eletrolítica assistida por plasma;
- Foi possível depositar sobre a superfície nanoporosa de TiO₂ nanopartículas de prata, tanto por termodeposição, como por gotejamento de uma solução de nitrato de prata.

QUANTO À CARACTERIZAÇÃO PARA A DETECÇÃO DE CONTAMINANTES:

- Foi possível notar a amplificação de sinal Raman da rodamina B na presença nanotubos de titânio com nanopartículas de prata eletrodepositadas, utilizando EDTA como agente quelante (amostra WE). Como perspectivas futuras para o material obtido, pode-se vislumbrar sua aplicação potencial na detecção de moléculas orgânicas e outros poluentes;
- As propriedades de sensoriamento *SERS* foram aprimoradas realizando a variação de diferentes parâmetros na reação de eletrodeposição, o que possivelmente irá permitir medidas mais confiáveis e expansão do limite de detecção para as moléculas alvo;

- Foi possível obter a amplificação do sinal Raman das moléculas Azul do nilo e 4-Mercaptopiridina na presença de estruturas formadas nanopartículas de prata depositadas sobre uma superfície nanoporosa de TiO_2 , tanto por termodeposição, como por gotejamento (respectivamente AgNP-D/ TiO_2 -Pr e AgNP-T/ TiO_2 -Pr). Essas nanoestruturas permitiram detectar as moléculas orgânicas (Azul do nilo e 4-Mercaptopiridina) em quantidade traço;

- A obtenção desse material nos permitiu o desenvolvimento de um sensor diferenciado se comparado aos reportados na literatura, versátil e multifuncional por efeitos *PIERS* e *SERS*;

- Foi possível ainda a obtenção do aprimoramento do sinal *SERS* e *PIERS* graças à contribuição sinérgica do substrato. Isso permitiu aprimorar por fotoindução os sinais *SERS* e *PIERS* do material;

- Os resultados obtidos indicam uma alta viabilidade da utilização dessas nanoestruturas para emprego como sensores de diferentes moléculas orgânicas, ressaltando-se sua relativa baixa complexidade e relativo baixo custo de obtenção.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- Avaliação de um estudo estatístico para verificação da influência dos diferentes parâmetros na síntese dos materiais desenvolvidos;
- Realizar o estudo de relaxamento *PIERS* com um tempo maior de intervalo;
- Realizar o estudo de aprimoramento *PIERS* utilizando diferentes moléculas sobre o substrato constituído de AgNPS/TiO₂-Pr;
- Avaliar as propriedades de detecção para explosivos, e possível aplicação na área forense;
- Realizar estudos que verifiquem a reciclabilidade do sensor;
- O emprego da técnica como detector em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e Eletro Forese Capilar

8 TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

Selli G.I., Bonatto F., Oliveira A. E. R. T. P., Alves A. K.; Aguzzoli C.; Caten C. T. S.; Bergmann, C. P. Chelating agents effects in nanoengineered silver structures over TiO₂ nanotubes on Ti wires and their Rhodamine B detection activity. *Mater Chem Phys.* 2021;258 (May 2020):123887. doi:10.1016/j.matchemphys.2020.123887

Selli G.I., Puga M.L., Bonatto F. Metal Decoration of TiO₂ Nanotubes for Photocatalytic and Water Splitting Applications. In: *Nanomaterials for Eco-Friendly Applications*. Springer; 2019:67-88. doi:10.1007/978-3-030-26810-7_5.

Selli, G.I., Bonatto, A.E.T., Bonatto, F.T., Anzanello, M.J., Bergmann, C.P. (2022). Nanosensors in Forensic Sciences. In: Kopp Alves, A. (eds) *Environmental Applications of Nanomaterials. Engineering Materials*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-86822-2_13.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, M.; KAMARUDIN, S.K. Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 76, p. 212–225, 2017.

AGNIHOTRI, Shekhar; MUKHERJI, Soumyo; MUKHERJI, Suparna. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. **RSC Adv.**, [s. l.], v. 4, n. 8, p. 3974–3983, 2014.

AJITHA, B. *et al.* Role of capping agents in controlling silver nanoparticles size, antibacterial activity and potential application as optical hydrogen peroxide sensor. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 42, p. 36171–36179, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA03766F>.

AJITHA, B.; ASHOK KUMAR REDDY, Y.; SREEDHARA REDDY, P. Enhanced antimicrobial activity of silver nanoparticles with controlled particle size by pH variation. **Powder Technology**, [s. l.], v. 269, p. 110–117, 2015.

ALDRED, Katie J.; KERNS, Robert J.; OSHEROFF, Neil. Mechanism of Quinolone Action and Resistance. **Biochemistry**, [s. l.], v. 53, n. 10, p. 1565–1574, 2014.

ALI, Ghafar *et al.* Controlled fabrication of porous double-walled TiO₂ nanotubes via ultraviolet-assisted anodization. **Nanoscale**, [s. l.], v. 6, n. 7, p. 3632–3637, 2014.

ALI, Imran *et al.* Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures. **RSC Advances**, [s. l.], v. 8, n. 53, p. 30125–30147, 2018. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8RA06517A>. Acesso em: 13 jun. 2021.

ALI, Ghafar; MAQBOOL, Muhammad. Field emission properties of TiO₂ nanotubes fabricated on Ti wire. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 233, p. 21–26, 2019.

ALIOFKHAZRAEI, M. *et al.* Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations. **Applied Surface Science Advances**, [s. l.], v. 5, n. May, p. 100121, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100121>.

ALMOHAMMED, Sawsan *et al.* Photo-induced surface-enhanced Raman spectroscopy from a diphenylalanine peptide nanotube-metal nanoparticle template.

Scientific Reports, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 3880, 2018. Disponível em: www.nature.com/scientificreports/. Acesso em: 16 nov. 2021.

ALSHEHRI, Ali H. *et al.* Enhanced Electrical Conductivity of Silver Nanoparticles for High Frequency Electronic Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 4, n. 12, p. 7007–7010, 2012.

ASSEFPOUR-DEZFULY, M.; VLACHOS, C.; ANDREWS, E. H. Oxide morphology and adhesive bonding on titanium surfaces. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 19, n. 11, p. 3626–3639, 1984. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF00552275>. Acesso em: 11 jun. 2020.

BEN-JABER, Sultan *et al.* Photo-induced enhanced Raman spectroscopy for universal ultra-trace detection of explosives, pollutants and biomolecules. **Nature Communications**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 12189, 2016a. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/ncomms12189>. Acesso em: 6 fev. 2020.

BEN-JABER, Sultan *et al.* Photo-induced enhanced Raman spectroscopy for universal ultra-trace detection of explosives, pollutants and biomolecules. **Nature Communications**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 12189, 2016b.

BIDO, Ariadne T *et al.* High-Speed Fluctuations in Surface-Enhanced Raman Scattering Intensities from Various Nanostructures. **Applied Spectroscopy**, [s. l.], v. 74, n. 11, p. 1398–1406, 2020. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0003702820940391>.

BONATTO, Fernando *et al.* Direct synthesis of singular silver dendrites over TiO₂ nanotubes using pentetic acid as capping agent. **Materials Letters**, [s. l.], v. 264, p. 127163, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X19317951>. Acesso em: 23 jun. 2020.

BONATTO, Fernando *et al.* One-step synthesis of nanograss-free TiO₂ nanotubes using DTPA-enriched electrolytes. **Ceramics International**, [s. l.], v. 44, n. 18, p. 22345–22351, 2018.

BONATTO, Fernando. **Síntese de nanotubos de TiO₂ com quelantes EDTA/DTPA como agentes intermediadores da reação anódica e sua caracterização**

morfológica e físico-química. 2018. 1–54 f. - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, Porto Alegre, 2018.

BORA, Tanujjal. Recent Developments on Metal Nanoparticles for SERS Applications. *Em: NOBLE AND PRECIOUS METALS - PROPERTIES, NANOSCALE EFFECTS AND APPLICATIONS*. [S. l.]: InTech, 2018. *E-book*. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/noble-and-precious-metals-properties-nanoscale-effects-and-applications/recent-developments-on-metal-nanoparticles-for-sers-applications>.

BROWN, Richard J.C. *et al.* Electromagnetic modelling of Raman enhancement from nanoscale substrates: A route to estimation of the magnitude of the chemical enhancement mechanism in SERS. *Em: , 2006. Faraday Discussions*. [S. l.: s. n.], 2006. p. 201–213.

BYRNE, Ciara; SUBRAMANIAN, Gokulakrishnan; PILLAI, Suresh C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 3531–3555, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343717303846>.

CALDAROLA, Martín *et al.* Non-plasmonic nanoantennas for surface enhanced spectroscopies with ultra-low heat conversion. **Nature Communications**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 7915, 2015.

CAMACHO, Sabrina A. *et al.* Zika Immunoassay Based on Surface-Enhanced Raman Scattering Nanoprobos. **ACS Sensors**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 587–594, 2018.

CAO, Guoqiang; YI, Nan. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures by Raman Spectroscopy. **ChemistrySelect**, [s. l.], v. 5, n. 37, p. 11530–11533, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.202002931>.

CARP, O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 32, n. 1–2, p. 33–177, 2004.

CHAÚQUE, Eutilério F.C. *et al.* Degradation of methyl orange on Fe/Ag nanoparticles immobilized on polyacrylonitrile nanofibers using EDTA chelating agents. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 236, p. 481–489, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479719301744>. Acesso em: 22 abr. 2019.

CHENG, Xiaohu *et al.* Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of anatase-TiO₂(B) nanobelts decorated with CdS nanoparticles. **Solid State Sciences**, [s. l.], v. 99, p. 106075, 2020.

CHOI, Kwang-il *et al.* Synthesis of hierarchical hollow electrospun TiO₂ nanofibers. **Materials Letters**, [s. l.], v. 158, p. 36–39, 2015.

CONG, Shan *et al.* Noble metal-comparable SERS enhancement from semiconducting metal oxides by making oxygen vacancies. **Nature Communications**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 7800, 2015. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/ncomms8800>.

CRESPO-YAPUR, D. Alfonso *et al.* Galvanostatic electrodeposition of silver nanoparticles: Nucleation and growth studies. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 5, 2020.

DAVOLI, Enrico; ZUCCATO, Ettore; CASTIGLIONI, Sara. Illicit drugs in drinking water. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, [s. l.], v. 7, p. 92–97, 2019.

DE ALBUQUERQUE, Carlos Diego L. *et al.* Dynamic Imaging of Multiple SERS Hotspots on Single Nanoparticles. **ACS Photonics**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 434–443, 2020.

DE LIZ, Marcus *et al.* Suspended and Immobilized TiO₂ Photocatalytic Degradation of Estrogens: Potential for Application in Wastewater Treatment Processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 380–389, 2017.

DI PAOLA, A. *et al.* Preparation of Polycrystalline TiO₂ Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions: Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of 4-Nitrophenol. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 106, n. 3, p. 637–645, 2002.

ESCH, Tobit R; GADACZEK, Immanuel; BREDOW, Thomas. Surface structures and thermodynamics of low-index of rutile, brookite and anatase – A comparative DFT study. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 288, p. 275–287, 2014.

FAN, Meikun *et al.* Surface-enhanced Raman scattering (SERS) from Au:Ag bimetallic nanoparticles: The effect of the molecular probe. **Chemical Science**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 509–515, 2013.

FAN, Meikun *et al.* Surface-enhanced Raman scattering (SERS) optodes for multiplexed on-chip sensing of nile blue A and oxazine 720. **Lab on a Chip**, [s. l.], v. 12, n. 8, p. 1554–1560, 2012.

FAN, Jiajie *et al.* The effect of calcination temperature on the microstructure and photocatalytic activity of TiO₂-based composite nanotubes prepared by an in situ template dissolution method. **Nanoscale**, [s. l.], v. 4, n. 20, p. 6597, 2012.

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

FANG, Jixiang *et al.* Silver nanowires growth via branch fragmentation of electrochemically grown silver dendrites. **Chemical Communications**, [s. l.], n. 9, p. 1130, 2009.

FRIEDEMANN, A.E.R. *et al.* Photocatalytic activity of TiO₂ layers produced with plasma electrolytic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 344, n. March, p. 710–721, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.049>.

GELLÉ, Alexandra *et al.* Applications of Plasmon-Enhanced Nanocatalysis to Organic Transformations. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 120, n. 2, p. 986–1041, 2020.

GENCHI, Giada G.; CAO, Yiqi; DESAI, Tejal A. TiO₂ Nanotube Arrays as Smart Platforms for Biomedical Applications. *Em: SMART NANOPARTICLES FOR BIOMEDICINE*. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 143–157.

GHICOV, Andrei; SCHMUKI, Patrik. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO_x structures. **Chemical Communications**, [s. l.], n. 20, p. 2791, 2009.

GLASS, Daniel *et al.* Dynamics of Photo-Induced Surface Oxygen Vacancies in Metal-Oxide Semiconductors Studied Under Ambient Conditions. **Advanced Science**, [s. l.], v. 6, n. 22, p. 1901841, 2019. Disponível em: www.advancedscience.com.

GLASS, Daniel *et al.* Probing the Role of Atomic Defects in Photocatalytic Systems through Photoinduced Enhanced Raman Scattering. **ACS Energy Letters**, [s. l.], v. 6, n. 12, p. 4273–4281, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.1c01772>. Acesso em: 4 jan. 2022.

GONG, Zhengjun *et al.* Fabrication of SERS Swab for Direct Detection of Trace Explosives in Fingerprints. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 6, n. 24, p.

21931–21937, 2014. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am507424v>. Acesso em: 21 abr. 2020.

GREBNEVS, Vladlens *et al.* Modification of physicochemical properties and bioactivity of oxide coatings formed on Ti substrates via plasma electrolytic oxidation in crystalline and amorphous calcium phosphate particle suspensions. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 598, n. May, p. 153793, 2022.

GUIMARÃES, Bruno De S. *et al.* Photocatalytic Degradation for Treating Multipesticide Residues Using [Ru(bipy) 3] Cl₂ -Doped TiO₂ /SiO₂ Based on Surface Response Methodology. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 27, n. 12, p. 2256–2263, 2016.

GULATI, Karan; AW, Moom; LOSIC, Dusan. Drug-eluting Ti wires with titania nanotube arrays for bone fixation and reduced bone infection. **Nanoscale Research Letters**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 571, 2011.

HAIDER, Adawiya J. *et al.* Exploring potential Environmental applications of TiO₂ Nanoparticles. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 119, p. 332–345, 2017.

HAJJAJI, A. *et al.* Bacterial adhesion and inactivation on Ag decorated TiO₂-nanotubes under visible light: Effect of the nanotubes geometry on the photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s. l.], v. 170, p. 92–98, 2018.

HASSANPOUR, Mohammad; SAFARDOUST-HOJAGHAN, Hossein; SALAVATI-NIASARI, Masoud. Degradation of methylene blue and Rhodamine B as water pollutants via green synthesized Co₃O₄/ZnO nanocomposite. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 229, p. 293–299, 2017.

HONG, Koh Yiin; BROLO, Alexandre G. Polarization-dependent surface-enhanced Raman scattering (SERS) from microarrays. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 972, p. 73–80, 2017.

HOYER, Patrick. Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array. **Langmuir**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 1411–1413, 1996.

HUANG, Yuting *et al.* Detection of Buried Explosives Using a Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Substrate Tailored for Miniaturized Spectrometers. **ACS Sensors**, [s. l.], v. 5, n. 9, p. 2933–2939, 2020.

ISAEV, Vladimir A.; GRISHENKOVA, Olga V. Galvanostatic nucleation and growth under diffusion control. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [s. l.], v. 17, n. 6, p. 1505–1508, 2013.

JAVED, Rabia *et al.* Role of capping agents in the application of nanoparticles in biomedicine and environmental remediation: recent trends and future prospects. **J Nanobiotechnol**, [s. l.], v. 18, p. 172, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s12951-020-00704-4>. Acesso em: 27 jun. 2021.

JJI, S.G.; GOPCHANDRAN, K.G. Au–Ag hollow nanostructures with tunable SERS properties. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 171, p. 499–506, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142516304759>.

JOUYBAN, Abolghasem; RAHIMPOUR, Elaheh. Optical sensors based on silver nanoparticles for determination of pharmaceuticals: An overview of advances in the last decade. **Talanta**, [s. l.], v. 217, p. 121071, 2020.

KAR, Archana; SMITH, York R.; SUBRAMANIAN, Vaidyanathan (Ravi). Improved Photocatalytic Degradation of Textile Dye Using Titanium Dioxide Nanotubes Formed Over Titanium Wires. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 43, n. 9, p. 3260–3265, 2009.

KASEEM, Mosab *et al.* Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 117, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100735>. Acesso em: 9 set. 2021.

KATAL, Reza *et al.* A review on the synthesis of the various types of anatase TiO₂ facets and their applications for photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 384, p. 123384, 2020.

KE, Zi-Yu *et al.* Photoinduced Enhanced Raman Probe for Use in Highly Specific and Sensitive Imaging for Tyrosine Dimerization in Inflammatory Cells. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, [s. l.], v. 11, n. 17, p. 7443–7448, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.0c01938>.

KOH, Ai Leen *et al.* Electron Energy-Loss Spectroscopy (EELS) of Surface Plasmons in Single Silver Nanoparticles and Dimers: Influence of Beam Damage and Mapping of Dark Modes. **ACS Nano**, [s. l.], v. 3, n. 10, p. 3015–3022, 2009.

KOŁODYŃSKA, D.; HUBICKI, Z.; PASIECZNA-PATKOWSKA, S. FT-IR/PAS Studies of Cu(II)-EDTA Complexes Sorption on the Chelating Ion Exchangers. **Acta Physica Polonica A**, [s. l.], v. 116, n. 3, p. 340–343, 2009. Disponível em: <http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/116/a116z324.pdf>.

LAIN, G C *et al.* Bias influence on titanium interlayer for titanium nitride films. **Surface Engineering**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 279–283, 2016.

LANGER, Judith *et al.* Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering. **ACS Nano**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 28–117, 2020.

LANIGAN, Katherine C.; PIDSOSNY, Katie. Reflectance FTIR spectroscopic analysis of metal complexation to EDTA and EDDS. **Vibrational Spectroscopy**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 2–9, 2007.

LE RU, Eric C.; ETCHEGOIN, Pablo G. Quantifying SERS enhancements. **MRS Bulletin**, [s. l.], v. 38, n. 8, p. 631–640, 2013. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1557/mrs.2013.158>.

LEE, Jiwon *et al.* A hydrogen gas sensor employing vertically aligned TiO₂ nanotube arrays prepared by template-assisted method. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 160, n. 1, p. 1494–1498, 2011.

LEE, Heon *et al.* Rapid destruction of the rhodamine B using TiO₂ photocatalyst in the liquid phase plasma. **Chemistry Central Journal**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 156, 2013.

LEE, Sang; JUN, Bong-Hyun. Silver Nanoparticles: Synthesis and Application for Nanomedicine. **International Journal of Molecular Sciences**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 865, 2019.

LEE, Kiyoun; MAZARE, Anca; SCHMUKI, Patrik. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 114, n. 19, p. 9385–9454, 2014.

LEOPOLD, Nicolae; LENDL, Bernhard. A New Method for Fast Preparation of Highly Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Silver Colloids at Room Temperature by Reduction of Silver Nitrate with Hydroxylamine Hydrochloride. **The**

Journal of Physical Chemistry B, [s. l.], v. 107, n. 24, p. 5723–5727, 2003a. Disponível em: <https://sci-hub.se/10.1021/jp027460u>. Acesso em: 14 ago. 2022.

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

LI, Xin *et al.* Adsorption of Cu(II), Pb(II), and Cd(II) Ions from Acidic Aqueous Solutions by Diethylenetriaminepentaacetic Acid-Modified Magnetic Graphene Oxide. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [s. l.], v. 62, n. 1, p. 407–416, 2017.

LI, Zijian; JENNINGS, Aaron. Global variations in pesticide regulations and health risk assessment of maximum concentration levels in drinking water. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 212, p. 384–394, 2018.

LIAO, Jianjun *et al.* Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using a TiO₂/Ti Mesh Electrode with 3D Nanotube Arrays. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 171–177, 2012.

LIKODIMOS, Vlassis *et al.* Phase Composition, Size, Orientation, and Antenna Effects of Self-Assembled Anodized Titania Nanotube Arrays: A Polarized Micro-Raman Investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 112, n. 51, p. 20574–20574, 2008.

LIN, Yue *et al.* Preparation and Characterization of Core/Shell-type Ag/Chitosan Nanoparticles with Antibacterial Activity. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 1277–1281, 2011.

LINDQUIST, Nathan C *et al.* High-speed imaging of surface-enhanced Raman scattering fluctuations from individual nanoparticles. **Nature Nanotechnology**, [s. l.], v. 14, n. 10, p. 981–987, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0535-6>. Acesso em: 29 jan. 2020.

LIU, Rui *et al.* Biosensors for explosives: State of art and future trends. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 118, p. 123–137, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.034>.

LIU, Wei *et al.* Facile synthesis of controllable TiO₂ composite nanotubes via templating route: Highly sensitive detection of toluene by double driving from Pt@ZnO NPs. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 273, n. July, p. 1676–1686, 2018.

LIU, Jianmei *et al.* Reversibly Switching Silver Hierarchical Structures via Reaction Kinetics. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 14942, 2015.

MACAK, Jan M.; ALBU, Sergiu P.; SCHMUKI, Patrik. Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO₂ nanotubes. **physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters**, [s. l.], v. 1, n. 5, p. 181–183, 2007.

MAJDINASAB, Marjan; MITSUBAYASHI, Kohji; MARTY, Jean Louis. Optical and Electrochemical Sensors and Biosensors for the Detection of Quinolones. **Trends in Biotechnology**, [s. l.], v. 37, n. 8, p. 898–915, 2019.

MAN, Tiantian *et al.* A versatile biomolecular detection platform based on photo-induced enhanced Raman spectroscopy. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 147, p. 111742, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111742>. Acesso em: 13 out. 2021.

MARTINEZ-ANDRADE, Juan M. *et al.* Dual function of EDTA with silver nanoparticles for root canal treatment—A novel modification. **PLOS ONE**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. e0190866, 2018. Disponível em: <https://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0190866>. Acesso em: 23 set. 2019.

MOHAJERNIA, Shiva *et al.* Depth elemental characterization of 1D self-aligned TiO₂ nanotubes using calibrated radio frequency glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES). **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 442, p. 412–416, 2018.

MOHD ADNAN, M. A. *et al.* Effect on different TiO₂ photocatalyst supports on photodecolorization of synthetic dyes: a review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 547–566, 2019.

MONDAL, Sudipta; VERMA, Sandeep. Catalytic and SERS Activities of Tryptophan-EDTA Capped Silver Nanoparticles. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, [s. l.], v. 640, n. 6, p. 1095–1101, 2014.

MONTAGNER, Cassiana *et al.* Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São

Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 614–632, 2018.

NASR, Maryline *et al.* Recent Progress on Titanium Dioxide Nanomaterials for Photocatalytic Applications. **ChemSusChem**, [s. l.], v. 11, n. 18, p. 3023–3047, 2018.

NEKAHI, A.; MARASHI, S.P.H.; FATMESARI, D. Haghshenas. High yield polyol synthesis of round- and sharp-end silver nanowires with high aspect ratio. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 184, p. 130–137, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058416306964>. Acesso em: 28 jun. 2020.

PARK, Jung *et al.* TiO₂ nanotube surfaces: 15 nm - an optimal length scale of surface topography for cell adhesion and differentiation. **Small**, [s. l.], v. 5, n. 6, p. 666–671, 2009.

PHAM, Thu D. M.; ZIORA, Zyta M.; BLASKOVICH, Mark A. T. Quinolone antibiotics. **MedChemComm**, [s. l.], v. 10, n. 10, p. 1719–1739, 2019.

POLO, Tárík Ocon Braga *et al.* Plasma Electrolytic Oxidation as a Feasible Surface Treatment for Biomedical Applications: an in vivo study. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 10000, 2020. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/s41598-020-65289-2>.

PRAKASH, Jai *et al.* Noble metals-TiO₂ nanocomposites: From fundamental mechanisms to photocatalysis, surface enhanced Raman scattering and antibacterial applications. **Applied Materials Today**, [s. l.], v. 11, p. 82–135, 2018.

QAZI, Umair Yaqub; JAVAID, Rahat. A Review on Metal Nanostructures: Preparation Methods and Their Potential Applications. **Advances in Nanoparticles**, [s. l.], v. 05, n. 01, p. 27–43, 2016.

QI, Dianyu *et al.* Improved SERS Sensitivity on Plasmon-Free TiO₂ Photonic Microarray by Enhancing Light-Matter Coupling. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 136, n. 28, p. 9886–9889, 2014.

RADMILOVIĆ, Vuk v. *et al.* Multiple Twinning and Stacking Faults in Silver Dendrites. **Crystal Growth & Design**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 467–474, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.5b01459>.

RESTAINO, Stephen M.; WHITE, Ian M. A critical review of flexible and porous SERS sensors for analytical chemistry at the point-of-sample. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1060, p. 17–29, 2019.

RICCI, Pier Carlo *et al.* Anatase-to-Rutile Phase Transition in TiO₂ Nanoparticles Irradiated by Visible Light. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 117, n. 15, p. 7850–7857, 2013a.

RICCI, Pier Carlo *et al.* Anatase-to-Rutile Phase Transition in TiO₂ Nanoparticles Irradiated by Visible Light. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 117, n. 15, p. 7850–7857, 2013b.

ROY, Poulomi *et al.* TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells. **Nanoscale**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 45–59, 2010.

ROY, Poulomi; BERGER, Steffen; SCHMUKI, Patrik. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 50, n. 13, p. 2904–2939, 2011.

RYCENGA, Matthew *et al.* Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 111, n. 6, p. 3669–3712, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr100275d>.

SAHA, Biswajit; KUMAR, Suman; SENGUPTA, Sonali. Green synthesis of nano silver on TiO₂ catalyst for application in oxidation of thiophene. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 199, p. 332–341, 2019.

SANGANYADO, Edmond; GWENZI, Willis. Antibiotic resistance in drinking water systems: Occurrence, removal, and human health risks. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 669, p. 785–797, 2019.

SCHNEIDER, Jenny *et al.* Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 2014.

SCORSONE, Emmanuel *et al.* Biosensor array based on ligand binding proteins for narcotics and explosives detection. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, [s. l.], v. 334, p. 129587, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129587>.

SELLI, Gisele I. *et al.* Chelating agents effects in nanoengineered silver structures over TiO₂ nanotubes on Ti wires and their Rhodamine B detection activity. **Materials**

Chemistry and Physics, [s. l.], v. 258, n. May 2020, p. 123887, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123887>.

SELLI, Gisele Inês *et al.* Nanosensors in Forensic Sciences. *Em*: KOPP ALVES, Annelise (org.). Cham: Springer International Publishing, 2022. (Engineering Materials). p. 239–253. *E-book*. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/978-3-030-86822-2_13.

SELLI, Gisele Inês; PUGA, Maria Luisa; BONATTO, Fernando. Metal Decoration of TiO₂ Nanotubes for Photocatalytic and Water Splitting Applications. *Em*: NANOMATERIALS FOR ECO-FRIENDLY APPLICATIONS. Porto Alegre, Brazil: Springer, 2019. p. 67–88.

SHAHAM-WALDMANN, Nurit; PAZ, Yaron. Away from TiO₂: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s. l.], v. 42, p. 72–80, 2016.

SHEVCHENKO, Gvidona P.; ZHURAVKOV, Victor A.; SHISHKO, Galina V. A one-pot synthesis of colloidal Ag–Au nanoparticles with controlled composition. **SN Applied Sciences**, [s. l.], v. 1, n. 10, p. 1192, 2019.

SHOJAIE, Amir *et al.* Synthesis and evaluations of Fe₃O₄-TiO₂-Ag nanocomposites for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol (4-CP): effect of Ag and Fe compositions. **International Journal of Industrial Chemistry**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 141–151, 2018.

SHONDO, Josiah *et al.* Nanoscale Synergetic Effects on Ag–TiO₂ Hybrid Substrate for Photoinduced Enhanced Raman Spectroscopy (PIERS) with Ultra-Sensitivity and Reusability. **Small**, [s. l.], p. 2203861, 2022. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.202203861>.

SIEK, Marta *et al.* Electrodeposition for preparation of efficient surface-enhanced Raman scattering-active silver nanoparticle substrates for neurotransmitter detection. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 89, p. 284–291, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468612018555>. Acesso em: 1 jul. 2020.

SILVA, Vanézia L. *et al.* Spectrometric and theoretical investigation of the structures of Cu and Pb/DTPA complexes. **Structural Chemistry**, [s. l.], v. 18, n. 5, p. 605–609, 2007.

SIMCHEN, Frank *et al.* Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation—An Overview of the Process and Applications. **Coatings**, [s. l.], v. 10, n. 7, p. 628, 2020. Disponível em: www.mdpi.com/journal/coatings.

SINGH, Suman; BHARTI, Amardeep; MEENA, Vijay Kumar. Structural, thermal, zeta potential and electrical properties of disaccharide reduced silver nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 25, n. 9, p. 3747–3752, 2014.

SIVASUBRAMANIAN, R.; SANGARANARAYANAN, M.V. A facile formation of silver dendrites on indium tin oxide surfaces using electrodeposition and amperometric sensing of hydrazine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 213, p. 92–101, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400515002397>. Acesso em: 21 ago. 2019.

SJERPS, Rosa M.A. *et al.* Occurrence of pesticides in Dutch drinking water sources. **Chemosphere**, [s. l.], v. 235, p. 510–518, 2019.

SONG, Wei; WANG, Yunxin; ZHAO, Bing. Surface-enhanced Raman scattering of 4-mercaptopyridine on the surface of TiO₂ nanofibers coated with Ag nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 111, n. 34, p. 12786–12791, 2007.

SONKER, Rakesh K. *et al.* Green synthesis of TiO₂ nanosheet by chemical method for the removal of Rhodamin B from industrial waste. **Materials Science and Engineering: B**, [s. l.], v. 258, p. 114577, 2020.

THUKKARAM, Monica *et al.* Antibacterial activity of a porous silver doped TiO₂ coating on titanium substrates synthesized by plasma electrolytic oxidation. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 500, p. 144235, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144235>.

TIAN, Fang *et al.* Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.],

v. 116, n. 13, p. 7515–7519, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp301256h>.

TRABOULSI, Hassan; AWADA, Chawki. Toward the Development of Ultrasensitive Detectors for Environmental Applications: A Kinetic Study of Cr(III) Monitoring in Water Using EDTA and SERS Techniques. **ACS Omega**, [s. l.], v. 5, n. 48, p. 31352–31361, 2020.

TRAN, Vi *et al.* Probing the SERS brightness of individual Au nanoparticles, hollow Au/Ag nanoshells, Au nanostars and Au core/Au satellite particles: single-particle experiments and computer simulations. **Nanoscale**, [s. l.], v. 10, n. 46, p. 21721–21731, 2018.

UHM, Soo Hyuk *et al.* E-beam fabrication of antibacterial silver nanoparticles on diameter-controlled TiO₂ nanotubes for bio-implants. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 228, n. SUPPL.1, p. S360–S366, 2013.

VALLEY, Nicholas *et al.* A Look at the Origin and Magnitude of the Chemical Contribution to the Enhancement Mechanism of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS): Theory and Experiment. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, [s. l.], v. 4, n. 16, p. 2599–2604, 2013.

VALOTA, A. *et al.* Influence of water content on nanotubular anodic titania formed in fluoride/glycerol electrolytes. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 54, n. 18, p. 4321–4327, 2009.

VENTURINI, Janio *et al.* Cobalt-doped titanium oxide nanotubes grown via one-step anodization for water splitting applications. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 464, p. 351–359, 2019.

VIET, Pham Van *et al.* Silver nanoparticle loaded TiO₂ nanotubes with high photocatalytic and antibacterial activity synthesized by photoreduction method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 352, p. 106–112, 2018.

WAN, Jingshu *et al.* A facile method to produce TiO₂ nanorods for high-efficiency dye solar cells. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 438, p. 227012, 2019.

WANG, Weie *et al.* Detection of several quinolone antibiotic residues in water based on Ag-TiO₂ SERS strategy. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 702, 2020.

WANG, Yue *et al.* Effect of TiO₂ on Altering Direction of Interfacial Charge Transfer in a TiO₂-Ag-MPY-FePc System by SERS. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 58, n. 24, p. 8172–8176, 2019.

WANG, Rong *et al.* Electrodeposition of Ag nanodendrites SERS substrates for detection of malachite green. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 150, p. 104127, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X19308240>. Acesso em: 1 jul. 2020.

WANG, Xudong *et al.* One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanowires, Nanorods, and Nanobelts. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 114, n. 19, p. 9346–9384, 2014.

WANG, Shuqi *et al.* Space-confined fabrication of silver nanodendrites and their enhanced SERS activity. **Nanoscale**, [s. l.], v. 5, n. 10, p. 4284, 2013.

WANG, Xiaotian *et al.* Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) on transition metal and semiconductor nanostructures. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 14, n. 17, p. 5891, 2012.

WANG, Xiaotian *et al.* Two-Dimensional Amorphous TiO₂ Nanosheets Enabling High-Efficiency Photoinduced Charge Transfer for Excellent SERS Activity. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 141, n. 14, p. 5856–5862, 2019.

YADAV, Meena K. *et al.* Occurrence of illicit drugs in water and wastewater and their removal during wastewater treatment. **Water Research**, [s. l.], v. 124, p. 713–727, 2017.

YANG, Lili *et al.* Green and Sensitive Flexible Semiconductor SERS Substrates: Hydrogenated Black TiO₂ Nanowires. research-article. **ACS Applied Nano Materials**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 1737–1737, 2019.

YANG, Libin *et al.* Observation of Enhanced Raman Scattering for Molecules Adsorbed on TiO₂ Nanoparticles: Charge-Transfer Contribution. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 112, n. 50, p. 20095–20098, 2008.

YANG, Shikuan *et al.* Ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection in common fluids. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [s. l.], v. 113, n. 2, p. 268–273, 2016.

YI, Zao *et al.* Fabrication of well-aligned ZnO@Ag nanorod arrays with effective charge transfer for surface-enhanced Raman scattering. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 324, p. 257–263, 2017.

ZHANG, Maofeng *et al.* Highly Efficient Photoinduced Enhanced Raman Spectroscopy (PIERS) from Plasmonic Nanoparticles Decorated 3D Semiconductor Arrays for Ultrasensitive, Portable, and Recyclable Detection of Organic Pollutants. **ACS Sensors**, [s. l.], v. 4, n. 6, p. 1670–1681, 2019a. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

ZHANG, Li *et al.* Hyaluronic Acid-Chitosan Nanoparticles to Deliver Gd-DTPA for MR Cancer Imaging. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 1379–1396, 2015.

ZHANG, Gaixia *et al.* Morphology-Controlled Green Synthesis of Single Crystalline Silver Dendrites, Dendritic Flowers, and Rods, and Their Growth Mechanism. **Crystal Growth & Design**, [s. l.], v. 11, n. 6, p. 2493–2499, 2011.

ZHANG, Qiang *et al.* Production of Ag Nanocubes on a Scale of 0.1 g per Batch by Protecting the NaHS-Mediated Polyol Synthesis with Argon. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 1, n. 9, p. 2044–2048, 2009.

ZHANG, W F *et al.* Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 33, n. 8, p. 912–916, 2000.

ZHANG, Qiang *et al.* Seed-Mediated Synthesis of Ag Nanocubes with Controllable Edge Lengths in the Range of 30–200 nm and Comparison of Their Optical Properties. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 132, n. 32, p. 11372–11378, 2010.

ZHANG, Chao *et al.* Silver nanowires on acid-alkali-treated titanium surface: Bacterial attachment and osteogenic activity. **Ceramics International**, [s. l.], v. 45, n. 18, p. 24528–24537, 2019.

ZHANG, Jiatao *et al.* Surface Enhanced Raman Scattering Effects of Silver Colloids with Different Shapes. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 109, n. 25, p. 12544–12548, 2005.

ZHANG, Maofeng *et al.* Three-Dimensional TiO₂-Ag Nanopore Arrays for Powerful Photoinduced Enhanced Raman Spectroscopy (PIERS) and Versatile Detection of

Toxic Organics. **ChemNanoMat**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 55–60, 2019b. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cnma.201800389>. Acesso em: 27 set. 2021.

ZHAO, Jingtian *et al.* Recent advances and perspectives in photo-induced enhanced Raman spectroscopy. **Nanoscale**, [s. l.], v. 13, n. 19, p. 8707–8721, 2021. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D1NR01255J>. Acesso em: 27 set. 2021.

ZWILLING, V.; AUCOUTURIER, M.; DARQUE-CERETTI, E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 45, n. 6, p. 921–929, 1999.