

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

**Paulo Henrique de Melo Toledo**

**Deteção SERS de inibidores de corrosão utilizando nanopartículas de Au e Ag  
imobilizadas sobre substratos de celulose**

**Juiz de Fora**

**2022**

**Paulo Henrique de Melo Toledo**

**Detecção SERS de inibidores de corrosão utilizando nanopartículas de Au e Ag  
imobilizadas sobre substratos de celulose**

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

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Ariel Ponzio

**Juiz de Fora**

**2022**

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

Toledo, Paulo Henrique de Melo.  
Detecção SERS de inibidores de corrosão utilizando nanopartículas de Au e Ag immobilizadas sobre substratos de celulose / Paulo Henrique de Melo Toledo. -- 2022.  
97 f.

Orientador: Gustavo Fernandes Souza Andrade  
Coorientador: Eduardo Ariel Ponzio  
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, ICE/Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.

1. Espectroscopia vibracional. 2. Materiais plasmônicos. 3. Inibição a corrosão. I. Andrade, Gustavo Fernandes Souza, orient. II. Ponzio, Eduardo Ariel, coorient. III. Título.

**Paulo Henrique de Melo Toledo**

**Detecção SERS de inibidores de corrosão utilizando nanopartículas de Au e Ag  
imobilizadas sobre substratos de celulose**

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

Aprovada em 23 de fevereiro de 2022.

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade** - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

**Prof. Dr. Eduardo Ariel Ponzio** - Coorientador

Universidade Federal Fluminense

**Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando**

Universidade de São Paulo

**Prof. Dr. Antonio Carlos Sant'Ana**

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 31/01/2022.

---



Documento assinado eletronicamente por **Rômulo Augusto Ando**, Usuário Externo, em 23/02/2022, às 17:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **EDUARDO A. PONZIO**, Usuário Externo, em 23/02/2022, às 17:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Fernandes Souza Andrade**, Professor(a), em 23/02/2022, às 17:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Carlos Sant'Ana**, Professor(a), em 23/02/2022, às 18:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Uff (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0662769** e o código **CRC 0CB8B0D3**.

---

Dedico este trabalho ao meu pai Dalmo (*in memoriam*) e minha mãe Maria Eterna, ao meu irmão Dalmo Júnior, minha sobrinha Isabela e minha tia Leninha (*in memoriam*). A eles agradeço por todo amor, carinho e incentivo para eu poder prosseguir em meus estudos e também por sempre estarem ao meu lado. Ao meu orientador professor Dr. Gustavo por sempre me incentivar e motivar a percorrer este caminho com sabedoria, desde os tempos de iniciação científica. Muito obrigado pela confiança!

## AGRADECIMENTOS

Um dos sentimentos mais bonitos que o ser humano pode ter é a gratidão. Esse trabalho de mestrado só foi possível de ser concluído graças ao apoio de inúmeras pessoas entre familiares e amigos. Peço perdão a quem me acompanhou ou torceu por mim e por algum motivo não está citado nominalmente nesses agradecimentos. Meu muito obrigado a todos que de alguma forma caminharam comigo durante essa jornada pessoal e acadêmica.

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da minha vida e por ter me sustentado durante todo esse tempo de estudos, desde a educação básica, graduação e agora na pós-graduação.

Especialmente agradeço a minha família por todo apoio, carinho, paciência e amor a mim dedicados durante toda minha vida de estudos. A meu pai Dalmo (*in memoriam*) de onde o senhor estiver saiba que seu filho está trilhando o caminho do bem; a minha mãe Maria Eterna não tenho palavras para descrever o quanto você me ajudou e continua ajudando para eu chegar até aqui nos meus estudos, vocês dois são incríveis. Ao meu irmão Dalmo Júnior por sempre me incentivar a trilhar os caminhos que escolhi, minha cunhada Gabriela e minha sobrinha Isabela que há pouco tempo chegou no mundo e nos trouxe muita alegria. A minha tia Leninha (*in memoriam*) que conseguiu me acompanhar durante toda graduação obrigado por tudo. Também dedico esse texto a todos tios e tias, primos e primas que sempre estiveram comigo em orações e pensamentos.

Ao meu orientador professor Dr. Gustavo Andrade por ter me dado oportunidade de orientação desde a iniciação científica até agora no mestrado, sempre disposto a me dar suporte nessa grande jornada de construção de conhecimento e crescimento pessoal e profissional. Saiba que você é um exemplo de profissional e ser humano que quero me inspirar para a vida!

Aos professores do departamento de Química e demais departamentos do ICE por terem me auxiliado na minha formação acadêmica. Especialmente aos professores do meu grupo de pesquisa LabNano, professores Dr. Antonio Carlos e Dra. Celly Mieke que sempre estavam disponíveis para ajudarem nós alunos do grupo.

Ao amigo Linus Pauling que recebeu a missão de me co-orientar quando ainda era mestrando, saiba que você foi essencial para a minha introdução no mundo científico. Obrigado por toda paciência comigo e por tudo que me ensinou, desde as coisas mais básicas as mais complexas.

Aos meus amigos e colegas do laboratório (LabNano) Flávia, Hudson, Gabriela, Linus, Alvaro Cagnin, Bismark, Moyra, Daphne, Hugo, Aline, Débora, Franciely, Paty BarSan, Pedro Almeida, Raïssa, Beatriz, Rafael, Giovana e todos os demais do grupo que conviveram comigo

durante a minha passagem pelo laboratório, saibam que aprendi muito com vocês também. Muitos de vocês são amizades que levarei para a vida.

Aos meus amigos físicos do prédio de materiais Alessandro, Nayton, Giovanni, Anne, Fábio, Nathalia, Camila, Jhonnês e demais, valeu por toda amizade e diversos momentos de descontração. Admiro muito vocês!

Aos técnicos de laboratório de Química da graduação, especialmente o Fernando por todas as conversas, cafés, chocolates e apoio no que fosse preciso. A todos os funcionários de limpeza do ICE e do prédio de materiais e também funcionários administrativos, saibam que o trabalho de vocês é essencial.

Às pessoas que sempre se solidarizaram e me disponibilizaram carona para me deslocar de Aracitaba para Juiz de Fora, seja os motoristas da prefeitura ou carros particulares, saibam que vocês também me ajudaram muito.

Aos meus amigos farmacêuticos que dividiram apartamento comigo Danilo e Eduardo, saibam que o apoio e a amizade de vocês foram importantes para a minha jornada!

Ao meu trio “Tobogã” Thaís Lourenço e William Martini que sempre me acompanharam em momentos de descontração, viagens, trabalhos, memes e estão sempre dispostos a ouvirem meus desabafos, tenho enorme carinho por vocês.

Aos amigos da Química e dos grupos “Anel de Esmeraldas” e “Bonde do Ludwig”: Nathalia Campos, Hugo Camarano, Beatriz Barbosa, Pâmella Campos, Thamyres Gomes, Jéssica Othoni, Mariana Toledo, Pâmela Cristina, Carlos Eduardo, Bruno Rita, Luã Guilherme, Guilherme Alves, João Marcos, Hudson, Natália Alves, Kaíque, Gabriel Barbosa, Camila Delfino, Josilene, Paulo Victor, Rafael de Oliveira, Camila Kauany, Thaís Lourenço, William Martini, Flávia Marques e Daphne Coppoli (a farmacêutica mais química que conheço). A todos esses amigos que fiz na Química e os dos mais variados cursos do ICE, Engenharia dentre outros e que não cito nominalmente, saibam que vocês são especiais para mim também. Vocês são pessoas ímpares! Muitos me acompanharam desde os tempos de graduação em estudos, trabalhos, bate papo no cafezinho e secretaria, churrascos, rodízios, barzinhos, cinemas e também em momentos muito difíceis como a pandemia de Covid-19, que assola a nossa geração. A amizade de vocês é muito especial, saibam que tenho vocês em meu coração e contem sempre comigo.

Às agências de fomento FAPEMIG, CAPES, CNPq e UFJF pelo apoio financeiro para a compra de vidrarias, equipamentos e manutenção do funcionamento do meu laboratório de pesquisa. A FAPEMIG pelo pagamento de minha bolsa de pesquisa, me permitindo assim ter um suporte financeiro para a realização desse trabalho.



“Vivemos em uma sociedade extremamente dependente da ciência e tecnologia, na qual pouquíssimos sabem alguma coisa sobre ciência e tecnologia. Esta é uma receita clara para o desastre.” (SAGAN, 1993, p.52).

## RESUMO

A corrosão, especialmente a que ocorre em aço, pode causar múltiplos transtornos, danos e prejuízos econômicos nas mais diferentes atividades, devido à deterioração causada em diferentes materiais. Processos relacionados à corrosão nas indústrias de petróleo e petroquímica acarretam enormes prejuízos na cadeia produtiva como um todo. A utilização de inibidores de corrosão é um dos métodos mais utilizados para o controle e diminuição de processos corrosivos nessas indústrias. Tanto inibidores de corrosão quanto inibidores de incrustação podem estar presentes na água produzida durante a extração de óleo, que é um subproduto na exploração de petróleo, possuindo então uma matriz bastante complexa, com diversas substâncias orgânicas e inorgânicas, sendo potencialmente danosa para o meio ambiente caso o descarte não aconteça de maneira correta. No Brasil, o descarte da água produzida é regulamentado pela norma 393/2007 do CONAMA, que limita o teor de óleos e graxas (TOG) a uma concentração média mensal máxima de  $29 \text{ mg L}^{-1}$ , com um valor diário máximo de  $42 \text{ mg L}^{-1}$ . Nesse cenário, a espectroscopia SERS surge com um grande potencial para análise de inibidores de corrosão, especialmente os presentes na água de produção, devido ao fato da técnica possuir elevada sensibilidade a analitos orgânicos, além de fornecer importantes informações vibracionais das moléculas estudadas. O presente trabalho utilizou suporte de papel (celulose) para AuNP e AgNP imobilizadas em diferentes concentrações para a construção de substratos SERS de alto desempenho, que foram estudados para a detecção dos inibidores de corrosão comerciais benzotriazol, benzimidazol e L-metionina. Entre os substratos construídos, a imobilização de AgNP sobre celulose mostrou a melhor resposta para aplicação da técnica SERS aos inibidores de corrosão a baixas concentrações. Experimentalmente, foi verificado que a densidade de potência do laser utilizado ( $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$ ) deve ser baixa, para evitar possível a degradação dos analitos. Utilizando uma potência nominal de 5 mW da linha de um laser de He-Ne em 632,8 nm, obtiveram-se espectros do inibidor de corrosão com alta relação sinal/ruído (S/R) em concentrações baixíssimas como  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  para o benzotriazol. Esses resultados indicam que é possível obter espectros SERS em concentrações baixíssimas de inibidores nos substratos de AgNP/papel. Para os inibidores de corrosão benzimidazol e L-metionina os espectros obtidos tiveram intensificação do sinal Raman utilizando AgNP, no entanto o processo de fotodegradação e formação de carbono amorfo não permitiu a obtenção de espectros com alta relação sinal/ruído.

**Palavras-Chave:** Espectroscopia vibracional. Materiais plasmônicos. Inibição a corrosão.

## ABSTRACT

Corrosion, especially the one that occurs in steel, can cause numerous inconveniences, damages, and economic losses in a wide variety of activities, due to the deterioration caused by different materials. Corrosion-related processes in the oil and petrochemical industries cause major losses throughout the production chain. The use of corrosion inhibitors is one of the most commonly used methods to control and reduce corrosive processes in these industries. Both corrosion inhibitors and scale inhibitors may be present in the water produced during oil extraction, which is a by-product in oil exploration, having a very complex matrix, containing various organic and inorganic substances, being potentially harmful to the environment, if the disposed properly. In Brazil, the disposal of produced water is regulated by CONAMA norm 393/2007, which limits the content of oils and greases (TOG) to a maximum monthly average concentration of 29 mg L<sup>-1</sup>, with a daily maximum value of 42 mg L<sup>-1</sup>. In this scenario, SERS spectroscopy has great potential for the analysis of corrosion inhibitors, especially those present in the production water, since this technique has a high sensitivity to organic analytes, in addition to providing important vibrational information of the molecules studied. In the present work, paper (cellulose) was used as a support for AuNP and AgNP immobilized at different concentrations for the construction of high-performance SERS substrates, which were investigated for the detection of the commercial corrosion inhibitors benzotriazole, benzimidazole, and L-methionine. Among the constructed substrates, the immobilization of AgNP on cellulose showed the best response for the application of the SERS technique to corrosion inhibitors at low concentrations. Experimentally, it was verified that the power density of the laser used ( $\lambda_0 = 632.8$  nm) must be low, to avoid the degradation of the analytes. Using a nominal power of 5 mW from a He-Ne laser line at 632.8 nm, spectra of the corrosion inhibitor with a high S/N ratio were obtained at very low concentrations such as  $1.0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> for benzotriazole. These results indicate that it is possible to obtain SERS spectra at very low concentrations of inhibitors on AgNP/paper substrates. For the corrosion inhibitors benzimidazole and L-methionine, the obtained spectra had Raman signal enhancement using AgNP; however, the process of photodegradation and formation of amorphous carbon did not allow obtaining high signal-to-noise ratio spectra.

**Keywords:** Vibrational spectroscopy. Plasmonic materials. Corrosion inhibition.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema de uma reserva típica de petróleo.....	23
Figura 2 - Fórmula estrutural da molécula de benzotriazol.....	26
Figura 3 - Fórmula estrutural da molécula de benzimidazol.....	26
Figura 4 - Fórmula estrutural da molécula de L-metionina.....	27
Figura 5 - Imagens da taça de Licurgo.....	28
Figura 6 - Representação para a ressonância de plasmon de superfície localizado paranoestruturas de metais de cunhagem (Au, Ag e Cu).....	31
Figura 7 - Esquemática dos mecanismos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelásticos (Stokes e anti-Stokes). Onde $\nu_0$ , $\nu_s$ , e $\nu_v$ correspondem as frequências da radiação excitante, espalhada e da transição vibracional, respectivamente. ....	34
Figura 8 - Estrutura química da celulose.....	38
Figura 9 - Reação de mercerização da celulose com NaOH. ....	40
Figura 10 - Esquema de preparo dos substratos. ....	43
Figura 11- Espectros no UV-VIS-NIR de: (a) Nanopartículas de ouro (AuNP); (b) Nanopartículas de prata (AgNP).....	47
Figura 12 - Espectro no Infravermelho do papel puro de 14 micrômetros. ....	49
Figura 13 - Espectro Raman do papel puro de 14 micrômetros.....	50
Figura 14 - Espectro de refletância difusa no UV-VIS-NIR para o substrato de papel sem modificação.....	52
Figura 15 - Espectros de refletância difusa no UV-VIS-NIR para os substratos construídos a partir da deposição de (1, 3 e 5) camadas de AgNP e o inibidor de corrosão BTAH. ....	53
Figura 16 - Espectros de refletância difusa no UV-VIS-NIR para os substratos construídos a partir da deposição de (1, 3 e 5) camadas de AgNP e o inibidor de corrosão BZM. ....	54
Figura 17 - Espectros de refletância difusa no UV-VIS-NIR para os substratos construídos a partir da deposição de (1, 3 e 5) camadas de AgNP e o inibidor de corrosão LMT. ....	55
Figura 18 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de: a)-c) substrato de papel puro com poros de 14 $\mu\text{m}$ e d)-f) dos substratos de papel com os modificadores de superfície NaOH, quitosana e BTAH ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), com diferentes ampliações. ....	56

Figura 19 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do substrato de papel com a deposição de AuNP e diferentes ampliações.....	57
Figura 20 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do substrato de papel com as diferentes camadas de deposições de AuNP: a)-d) 1 camada de AuNP; e)-h) 3 camadas; i)-l) 5 camadas, para diferentes ampliações.....	58
Figura 21 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do substrato de papel com a deposição de AgNP e diferentes ampliações.....	59
Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do substrato de papel com as diferentes camadas de deposições de AgNP: a)-d) 1 camada de AgNP; e)-h) 3 camadas; i)-l) 5 camadas, para diferentes ampliações.....	60
Figura 23 - Espectros Raman das moléculas de inibidores de corrosão no estado sólido; a) benzotriazol; b) benzimidazol e c) L-metionina.....	61
Figura 24 - Espectro Raman do substrato branco composto do suporte de papel com os modificadores superficiais NaOH (1,0 mol L <sup>-1</sup> ) e quitosana (1,0 g L <sup>-1</sup> ) e o inibidor de corrosão BTAH na concentração 1,0×10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> .....	63
Figura 25 - Espectro Raman do suporte papel com a deposição de AuNP.....	64
Figura 26 - Espectros SERS do substrato de papel utilizando BTAH na concentração de 1,0×10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> , com diferentes camadas de deposição de AuNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.....	65
Figura 27 - Espectro Raman do suporte de papel com a deposição de AgNP.....	66
Figura 28 - Espectros SERS do substrato de papel utilizando BTAH na concentração de 1,0×10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.....	67
Figura 29 - Espectros SERS do substrato de papel utilizando BTAH na concentração de 1,0×10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.....	69
Figura 30 - Espectros SERS do substrato de papel utilizando BTAH na concentração de 1,0×10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup> , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.....	70
Figura 31 - Espectros SERS do substrato de papel utilizando BTAH na concentração de 1,0×10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup> , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.....	72

Figura 32 - Espectros SERS do substrato de papel utilizando BZM na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.....	74
Figura 33 - Espectros SERS do substrato de papel utilizando BZM na concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.....	76
Figura 34 - Espectros SERS do substrato de papel utilizando LMT na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.....	77
Figura 35 - Espectros SERS do substrato de papel utilizando LMT na concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.....	78
Figura 36 - Espectros SERS do substrato de papel utilizando BTAH na concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.....	80
Figura 37 - Espectros SERS do substrato de papel utilizando BTAH na concentração de $1,0 \times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.....	81
Figura 38 - Espectros SERS do substrato de papel utilizando BTAH na concentração de $1,0 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Atribuição tentativa das bandas do espectro no infravermelho do papel, com base no espectro da celulose. ....	49
Tabela 2 - Atribuição tentativa de bandas Raman para a celulose. ....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRACO	Associação Brasileira de Corrosão
AgNP	Nanopartículas esféricas de prata
AuNP	Nanopartículas esféricas de ouro
BTAH	Benzotriazol
BZM	Benzimidazol
CENO	Correspondente a maior concentração testada, que não houve efeito adverso
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DFT	Teoria do funcional de densidade
DP	Grau de polimerização da celulose
EUA	Estados Unidos da América
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LC <sub>50</sub>	Mínima concentração que é capaz de causar efeito letal em 50 % da população
LMT	L-metionina
LSPR	Ressonância de plasmon de superfície localizado
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado
NACE	National Association of Corrosion Engineers
NP	Nanopartículas Metálicas plasmônicas
PHA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
PIB	Produto Interno Bruto
SEF	Fluorescência intensificada por superfície
SEIRA	Absorção no infravermelho intensificada por superfície
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SERS	Espalhamento Raman intensificado por superfície
SPR	Ressonância de plasmon de superfície
S/R	Sinal/Ruído
TOG	Teor de Óleos e graxas
US\$	United States dollar
UV-VIS-NIR	Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
1.1	CORROSÃO E SEUS IMPACTOS GLOBAIS .....	18
1.2	INIBIDORES DE CORROSÃO E INCRUSTAÇÃO E ÁGUA DE PRODUÇÃO	21
<b>1.2.1</b>	<b>Benzotriazol</b> .....	25
<b>1.2.2</b>	<b>Benzimidazol</b> .....	26
<b>1.2.3</b>	<b>L-metionina</b> .....	27
1.3	NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E LSPR.....	28
1.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE (SERS)...	32
1.5	EFEITO SERS E SUA APLICAÇÃO NA DETECÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO E INCRUSTAÇÃO UTILIZANDO SUBSTRATOS DE CELULOSE .....	37
1.6	MODIFICADORES SUPERFICIAIS DO SUBSTRATO DE PAPEL (NaOH E QUITOSANA).....	39
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	41
2.1	OBJETIVO GERAL .....	41
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	41
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	42
3.1	REAGENTES UTILIZADOS.....	42
3.2	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE OURO (FRENS, 1973) ...	42
3.3	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE PRATA (LEE; MEISEL, 1982) .....	42
3.4	IMOBILIZAÇÃO EM PAPÉIS .....	43
3.5	CARACTERIZAÇÃO .....	43
<b>3.5.1</b>	<b>Espectroscopia no UV-VIS-NIR</b> .....	44
<b>3.5.2</b>	<b>Análise de tamanho de partículas por espalhamento dinâmico de luz (DLS)</b> ..	44
<b>3.5.3</b>	<b>Espectroscopia Raman</b> .....	44
<b>3.5.4</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho (IR)</b> .....	45
<b>3.5.5</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (SEM)</b> .....	45
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	46
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE OURO E PRATA ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS-NIR.....	46

4.2	CARACTERIZAÇÃO DO PAPEL UTILIZADO ATRAVÉS DAS ESPECTROSCOPIAS NO INFRAVERMELHO E RAMAN.....	48
4.3	REFLETÂNCIA DIFUSA NO UV-VIS-NIR DOS SUBSTRATOS CONSTRUÍDOS A PARTIR DA DEPOSIÇÃO DE AgNP .....	51
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS PAPÉIS MODIFICADOS.....	55
4.4.1	<b>Microscopia eletrônica dos papéis modificados com AuNP.....</b>	<b>57</b>
4.4.2	<b>Microscopia eletrônica dos papéis modificados com AgNP.....</b>	<b>59</b>
4.5	ESPECTROS RAMAN DOS INIBIDORES DE CORROSÃO E INCRUSTAÇÃO .....	61
4.6	ESPECTROS SERS DOS INIBIDORES NOS SUBSTRATOS DE PAPÉIS .....	62
4.6.1	<b>Espectros SERS de inibidores de corrosão sobre substratos de papéis modificados com AuNP .....</b>	<b>63</b>
4.6.2	<b>Espectros SERS de inibidores de corrosão sobre substratos de papéis modificados com AgNP.....</b>	<b>66</b>
4.6.3	<b>Dependência dos espectros SERS de inibidores de corrosão sobre substratos de papéis modificados com AgNP com os parâmetros experimentais .....</b>	<b>79</b>
5	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>84</b>
5.1	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	85
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>87</b>
	<b>ANEXO A - Apresentação em congressos .....</b>	<b>96</b>
	<b>ANEXO B - Artigos e capítulos de livros publicados .....</b>	<b>97</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um grande problema que vem sendo enfrentado pela humanidade desde a antiguidade. Atualmente, vários transtornos e prejuízos são causados pelos processos corrosivos nas mais diversas atividades, podendo colocar em risco até mesmo a própria segurança e integridade física do homem, através da ocorrência de fraturas ou falhas repentinas de equipamentos ou estruturas. No cotidiano, é possível perceber processos corrosivos em geladeiras, fogões, automóveis, estruturas metálicas, entre diversos outros lugares (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

Os processos relacionados à corrosão podem causar diversas falhas em equipamentos industriais, como nos tanques de caldeiras, bacias de pressão, lâminas de motores e/ou turbinas, recipientes de produtos químicos nocivos/agressivos, peças de aviões, dispositivos automotivos, pontes, dentre outros (MAZUMDER, 2020). Sendo então necessário um rígido controle desse processo, para evitar tais falhas e seus possíveis danos.

O campo de estudos para os processos relacionados à corrosão tem aumentado expressivamente nos últimos anos, devido ao fato de boa parte de falhas ocorridas em materiais terem sido atribuídas a esse fenômeno. Conhecer os princípios da corrosão e da proteção anticorrosiva é desafiante no campo de engenharia de equipamentos (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014). É importante que empresas façam inspeções preventivas para o monitoramento da corrosão para evitar acidentes e/ou prejuízos que podem ocorrer devido a esses processos (ROBERGE, 2007a).

Nas indústrias de petróleo e petroquímica, os inibidores de corrosão são utilizados para minimizarem a corrosão e seus possíveis efeitos danosos. Os inibidores de corrosão devem ser adicionados com uma concentração acima de uma ideal mínima, para que uma boa inibição seja alcançada. Diversas técnicas podem ser utilizadas para o combate da corrosão, como proteção catódica, revestimentos orgânicos e aplicação de ligas resistentes à corrosão. Os filmes de inibidores de corrosão de formação possuem ótima capacidade para o revestimento do aço carbono em um ambiente agressivo e ácido. Esses inibidores são utilizados em indústrias para criação de uma camada molecular na superfície do aço, para inibir o contato de água com essa superfície, já que a presença de água contribui para o efeito de corrosão (TAMALMANI; HUSIN, 2020).

Para a identificação, monitoramento e até mesmo quantificação dos inibidores de corrosão, a espectroscopia baseada no efeito de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) surge como uma excelente alternativa. A utilização da técnica SERS já

acontece desde a década de 1980 para o estudo de inibidores de corrosão. Moléculas como, o benzotriazol possuem ampla investigação na literatura utilizando SERS desde essa época (YOUUDA; NISHIHARA; ARAMAKI, 1988; FURTAK; BEVOLO, 1982; YOUUDA; NISHIHARA; ARAMAKI, 1988; RUBIM, 1990; CAO; GU; TIAN, 2002; THOMAS et al., 2004b). Por outro lado, é de grande relevância para a comunidade científica a caracterização de novos compostos com propriedades inibidoras de corrosão, bem como a investigação do comportamento de adsorção dos inibidores em ambientes sujeitos à corrosão e seu monitoramento devido aos seus possíveis impactos ambientais associados.

## 1.1 CORROSÃO E SEUS IMPACTOS GLOBAIS

Conforme a definição de Gentil (1996), corrosão pode ser definida como “a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos”. Tal processo, geralmente, é espontâneo e modifica constantemente materiais metálicos, fazendo com que o tempo de vida útil e o desempenho dos mesmos deixem de ser satisfatórios. A corrosão também pode ser definida como a degradação do material metálico quando o mesmo reage com o ambiente, revertendo ao seu estado termodinamicamente mais estável, ou seja, o de menor energia livre, com estados de oxidação mais altos. Estes estados são encontrados nas formas de óxidos, carbonatos, sulfetos etc. (FOUDA et al., 2019).

Em metais, a corrosão pode ser considerada uma consequência natural de seu processo de reversão para os estados mais estáveis energeticamente, como os óxidos por exemplo. A quantidade de energia necessária para a conversão dos óxidos em metal são variáveis a depender da espécie e seu respectivo potencial de redução, sendo mais altos para metais como magnésio (Mg), alumínio (Al) e ferro (Fe) e relativamente mais baixos para cobre (Cu), ouro (Au) e prata (Ag) (ROBERGE, 2007a).

A quantificação dos custos relacionados à corrosão é de grande importância para o aumento do entendimento sobre o quão graves e danosos podem ser os problemas que estão relacionados a esse fenômeno. Isso pode levar os tomadores de decisão em empresas e governos a buscarem estabelecer formas de melhorar a capacidade de diminuir os riscos e prejuízos causados pela corrosão. Os custos relacionados a esse problema se estendem além dos prejuízos econômicos e geram perdas sociais que são difíceis de serem mensuradas, como por exemplo, sobre a saúde coletiva, tecnologia, segurança e danos ambientais (HOU et al., 2017).

A medida do custo econômico da corrosão pode ser feita diretamente através da aplicação, operação e manutenção de tecnologias anticorrosão (como por exemplo, materiais com resistência à corrosão, revestimentos de proteção, inibidores de corrosão, proteção anódica e/ou catódica e ferramentas para inspeção e monitoramento de corrosão), ou então indiretamente a partir da perda da produtividade, indenização às vítimas, poluição ambiental e algum custo que não seja atrelado diretamente a essa indústria. Ainda que seja difícil calcular o custo indireto da corrosão, o custo direto é mais fácil de ser estimado por meio da combinação de metodologias apropriadas como questionários, estatísticas, extrapolação e aplicando conhecimentos em corrosão e economia por especialistas no assunto (HOU et al., 2017).

Segundo estudos da associação NACE internacional (*National Association of Corrosion Engineers*), os custos globais da corrosão estão estimados em US\$ 2,5 trilhões anuais, valor que é equivalente a 3,4 % do valor total do produto interno bruto (PIB) global no ano de 2013. Estima-se que uma economia entre 15 e 35 % desse custo total da corrosão pode ser realizada, o que significa valores entre US\$ 375 e 875 bilhões, sendo, portanto, uma enorme economia a nível mundial. Cabe ressaltar que esses custos não incluem as consequências ambientais ou de segurança física de indivíduos. O elevado custo da corrosão já é conhecido e estudado há anos. Já no ano de 1949 um grande estudo sobre o tema foi realizado nos Estados Unidos da América (EUA) e revelou um custo de aproximadamente 2,5 % do PIB nesse país (BOWMAN et al., 2016).

Os custos médios dos processos de corrosão variam de 1,0 a 5,0 % do PIB dependendo do país. Considerando o ano de 2013, esses custos em % do PIB de cada país, foram de 2,7 % para os EUA, 4,2 % para a Índia, 3,8 % para a União Europeia, 5,0 % para o Mundo Árabe, 4,2 % para a China, 4,0 % para a Rússia, 1,0 % para o Japão e 3,4 % para o resto do mundo. No Brasil segundo a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO), esse custo chegou a 3,0 % do PIB no ano de 2017, o que é equivalente a US\$ 15 bilhões de dólares (MAZUMDER, 2020).

Nas indústrias de petróleo e petroquímica a corrosão é apontada como um fator de desgaste de ocorrência muito comum na área química (MOURA et al., 2015). Os processos corrosivos nessas áreas ocasionam grandes prejuízos na cadeia produtiva como um todo, que abrangem desde os processos de extração até o refinamento do produto. Tais processos são amplamente estudados devido ao fato de serem a causa de enormes prejuízos econômicos e de sérios danos aos materiais afetados (FOUDA et al., 2019).

As consequências da corrosão nas indústrias de óleo e gás têm grande importância, podendo ser semelhantes até às consequências de desastres naturais. A corrosão pode ocorrer

de maneira mais frequente em oleodutos e gasodutos. Os dutos têm a função de transportar o óleo e gás desde os poços de perfuração até as instalações de processamento e refino, estando assim continuamente expostos à ameaça da corrosão. Estima-se que o custo anual agregado associado à corrosão de dutos é de US\$ 1,372 bilhões, que é a soma dos custos da tubulação de superfície e instalações (US\$ 589 milhões), custos da tubulação do fundo do poço (US\$ 463 milhões) e também despesas de capital (US\$ 320 milhões) (TAMALMANI; HUSIN, 2020).

Para uma segura produção de óleo e gás, deve haver um bom controle dos materiais que constituem as instalações industriais. Sendo assim, são demandados vários cuidados com a corrosão, pois existem riscos que são associados à contaminação ambiental e à integridade das pessoas. Esses riscos podem acarretar prejuízos financeiros e de imagem institucional à empresa responsável pela exploração. Isso tudo faz com que o controle da corrosão se torne um ponto principal dentro das propriedades de confiança nos equipamentos e instalações utilizados na produção *offshore* (no mar) de óleo e gás (MOURA et al., 2015).

Os processos corrosivos podem ser de vários tipos, mas podem ser divididos em dois grupos principais, internos e externos. A corrosão externa pode ocorrer devido a fatores como alta temperatura, alta umidade, alto teor de sal e ambientes muito ácidos em partes da liga metálica. Já a corrosão interna é associada a presença de gases ou líquidos armazenados ou transportados. A contínua exposição do metal a esses fluidos pode causar esse tipo de transtorno, seja em condições anaeróbias ou aeróbias. Entre os fluidos, a água pode ser considerada o mais comum em contato com estruturas metálicas impactadas pelos processos corrosivos (MAZUMDER, 2020).

As operações envolvendo a produção de petróleo sofrem ataques de agentes corrosivos, envolvendo diversos tipos de mecanismos. Os quatro grandes grupos de corrosão que podem estar envolvidos são: eletroquímicas, químicas, biológicas e mecanicamente assistidas (MAZUMDER, 2020). Geralmente, a corrosão mais prejudicial para a indústria de petróleo é a corrosão eletroquímica, que ocorre devido a diversos fatores como, por exemplo, pela alta concentração de cloretos e diversos sais minerais, micro-organismos e gases dissolvidos, especialmente  $H_2S_{(g)}$  e o  $CO_{2(g)}$ . A presença desses gases causa o aumento da acidez e, em consequência, aumento na taxa de corrosão (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014). Além das substâncias citadas, também tendem a favorecer o processo as altas temperatura e pressões nos poços de produção de petróleo e gás.

No processo corrosivo, um determinado meio pode ser muito agressivo para um determinado material e inofensivo para outro. A água do mar, por exemplo, contém uma considerável quantidade de sais, e pode ser considerada um eletrólito por excelência. Outros

constituintes, como gases dissolvidos, também podem acelerar processos corrosivos (MOURA et al., 2015).

Os processos que levam à corrosão podem ser encontrados em todas as fases de produção de uma indústria petrolífera, sendo importantes suas ocorrências nas colunas de perfuração e no interior dos poços de petróleo (FOROULIS, 1982). As colunas de perfuração de petróleo consistem em equipamentos necessários para a extração. Seu principal objetivo é a transmissão de torque com o fluido utilizado na perfuração (MOURA et al., 2015). O interior dos poços de petróleo é intensamente afetado pelas características agressivas do ambiente em que ele se encontra e devido à baixa resistência do aço carbono que é rotineiramente utilizado em suas construções e condições operacionais (FOROULIS, 1982).

Na extração de petróleo, além do processo de corrosão, pode ocorrer a incrustação mineral ou inorgânica, que é decorrente de acúmulo de material insolúvel na superfície das tubulações de produção de petróleo. Tal fenômeno ocorre em vários tipos de tubulações de água nas indústrias, tratamento de esgoto e oleodutos de poços de petróleo no mar. Na etapa de produção de petróleo em alto mar, a incrustação inorgânica pode acarretar altos custos de reparação, especialmente em campos de águas profundas e do pré-sal, haja vista os extensos percursos e sua difícil acessibilidade. Essa deposição pode prejudicar ou até mesmo cessar o escoamento do óleo (REIS et al., 2011).

Ainda que a corrosão não possa ser completamente erradicada, a indústria dispõe de meios para seu controle (JAVASHERDASHTI, 2000). Um dos métodos utilizados para a diminuição de processos corrosivos e de incrustação que diminuem o fluxo nas tubulações é a utilização de inibidores químicos de incrustação inorgânica ou anti-incrustantes e inibidores de corrosão (BINMERDHAH; YASSIN; MUHEREI, 2010).

## 1.2 INIBIDORES DE CORROSÃO E INCRUSTAÇÃO E ÁGUA DE PRODUÇÃO

Segundo Gentil (1996), inibidor de corrosão é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão. A utilização de inibidores químicos consiste num modo prático e econômico para prevenir ou diminuir as incrustações inorgânicas nas paredes das tubulações ao longo do sistema de produção (REIS et al., 2011).

Inibidores de corrosão, mesmo quando utilizados em baixas concentrações, são capazes de mitigar a reação de um metal em um meio corrosivo. Essas substâncias podem ser sintéticas ou naturais (FINŠGAR; JACKSON, 2014) e podem ser classificados de diferentes formas, mas

dentre elas, destacam-se as que se baseiam na composição (inorgânico ou orgânico) e no modo de ação (anódicos, catódicos e de adsorção) (ROBERGE, 2007b).

Os inibidores inorgânicos são classificados como anódicos, quando diminuem ou adiam a reação do ânodo no processo de corrosão, ou então catódico, quando diminuem reações catódicas. Os inibidores orgânicos podem ser denominados como inibidores de adsorção, substâncias orgânicas que apresentam grupos funcionais fortemente polares que se adsorvem em superfícies metálicas, criando películas protetoras sobre áreas anódicas e catódicas (GENTIL, 1996).

Vários compostos orgânicos vêm sendo amplamente estudados, demonstrando serem bons anticorrosivos e anti-incrustantes (FERNANDES et al., 2019). Moléculas orgânicas que têm ligações- $\pi$  insaturadas ou conjugadas, anéis aromáticos com orientação planar e heteroátomos doadores, como nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S), em sua estrutura molecular apresentam melhores eficiências de adsorção nas superfícies metálicas (MURMU et al., 2019; SADEGHI ERAMI et al., 2019). A adsorção dessas moléculas anticorrosivas depende de vários fatores, como: estrutura molecular, fatores estéricos, aromaticidade e densidade eletrônica nos locais dos doadores, presença de grupos funcionais, peso molecular, temperatura e potencial eletroquímico na interface metal/solução (SADEGHI ERAMI et al., 2019).

Os inibidores orgânicos acabam por promover a formação de um complexo superficial no metal, levando então à transferência de elétrons do composto orgânico para a superfície metálica formando uma ligação covalente coordenada no decorrer da adsorção química. Assim, o metal acaba por atuar como um eletrófilo, ao passo que os centros nucleofílicos das moléculas inibidoras são normalmente heteroátomos com pares de elétrons possíveis de serem compartilhados (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

Com o advento da chamada Química Verde nos campos da ciência, tecnologia e engenharia, a aplicação e utilização de inibidores de corrosão comerciais vem sendo limitada. Essa vertente afirma que a aplicação e criação de produtos químicos ecologicamente corretos e de baixo custo, têm como finalidade reduzir a contaminação ambiental que pode ser gerada pelos mesmos (TAMALMANI; HUSIN, 2020). Polímeros naturais, extratos de plantas, aminoácidos e alguns produtos medicinais demonstraram alta atividade de inibição de corrosão, sendo então considerados como possíveis alternativas verdes e vêm ganhando atenção crescente dos pesquisadores (LUO et al., 2019).

Os chamados inibidores de corrosão “verdes” são compostos orgânicos que atuam de forma semelhante a outros inibidores orgânicos, mas que possuem baixa toxicidade por natureza, como extrato de plantas. Esses últimos são considerados sustentáveis devido às suas



propriedades naturais e biológicas, e com essas características de origem também são capazes de inibir a corrosão de metais e ligas. Esses inibidores possuem grande demanda devido ao apelo da sustentabilidade, de modo que sua utilização se torna promissora para setores que utilizam inibidores orgânicos (TAMALMANI; HUSIN, 2020).

Entre os principais alvos para o uso de inibidores de corrosão e incrustação na indústria de petróleo está a chamada água de produção. A água de produção ou água produzida encontra-se presente nos reservatórios de petróleo e gás e é trazida à superfície junto ao petróleo, conforme pode ser observado na Figura 1 (IGUNNU; CHEN, 2014). Trata-se de uma mistura da água de formação do poço produtor, que é majoritária, mais as águas dos processos produtivos, que inclui a água de dessalinização do petróleo produzido e a água de injeção dos processos de recuperação secundária (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009). Os resíduos de perfuração e da água de produção são limpos por meio de decantação e filtração, entre outros métodos, antes da descarga no mar. Existem regulamentos que atribuem limites aos níveis de contaminantes presentes nela (BAKKE; KLUNGSØYR; SANNI, 2013).

Figura 1- Esquema de uma reserva típica de petróleo.



Fonte: Adaptado de (IGUNNU; CHEN, 2014).

A água produzida é composta por uma matriz bastante complexa, possuindo várias substâncias orgânicas e inorgânicas, além das substâncias que são provenientes do processo de produção. Entre as substâncias presentes, estão óleos dissolvidos e dispersos, graxa, metais pesados, produtos de tratamento químico, sólidos de formações, gases dissolvidos, micro-organismos, dentre outros. O volume referente à água produzida varia bastante e depende de alguns aspectos, como o tipo de petróleo encontrado e também a idade dos campos de petróleo,

podendo chegar a 90 % v/v nos poços de petróleo mais antigos. Habitualmente, por outro lado, a relação entre volume de óleo e água é de 1:3 (IGUNNU; CHEN, 2014).

Tanto os inibidores de corrosão quanto os inibidores de incrustação podem estar presentes na água produzida, que é um subproduto na exploração do petróleo, que possui uma matriz bastante complexa, com diversas substâncias orgânicas e inorgânicas, além das substâncias provenientes do processo de produção (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009). Os compostos orgânicos são muito preocupantes para o risco ambiental gerado pela água produzida (RANGEL, 2009).

É necessário que haja uma destinação para essa água produzida após a separação do petróleo e do gás; existem alternativas como a sua reutilização em processos de produção, injeção novamente na rocha e por último o descarte no meio ambiente. O correto tratamento da água faz-se necessário para que não afete o meio ambiente e/ou as atividades para a qual haverá sua utilização em processos de produção (DA MOTTA et al., 2013). Uma parcela das substâncias utilizadas para mitigar os problemas relacionados com a corrosão são encontrados na água produzida. Cabe salientar que parte delas pode ter alta solubilidade em água e, dessa forma, serão descartados junto com a água produzida e, mesmo sendo em concentrações baixas, isso pode trazer sérios prejuízos ambientais (BAKKE; KLUNGSØYR; SANNA, 2013).

Entre esses compostos, os inibidores de corrosão são os que apresentam o maior risco para o meio ambiente. Um exemplo foi observado no campo de óleo de Statfjord na Noruega onde, em 2002, os inibidores de corrosão representavam 82% do risco para o meio ambiente, valor considerado muito alto (KNUDSEN et al., 2006). No Brasil, o descarte da água produzida é regulamentado pela norma 393/2007 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Um dos pontos que são regulamentados pela norma 393/2007 do CONAMA é o teor de óleos e graxas (TOG), cuja concentração máxima na média mensal deve ser de 29 mg L<sup>-1</sup>, podendo ter um valor diário máximo de 42 mg L<sup>-1</sup> (CONAMA, 2007). Os inibidores de corrosão contribuem para o aumento do TOG e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Esses últimos devem ser monitorados semestralmente a fim de se adequar à norma 393/2007 do CONAMA. Para se ter garantia desse descarte dentro dos limites estabelecidos, a verificação do TOG é usualmente feita de maneira contínua por meio de um analisador online.

Caso haja a identificação de TOG superior ao que é estabelecido pela Resolução do CONAMA 393/2007, então o descarte de água no mar, que é o corpo receptor, é bloqueado de maneira automática pelo sistema de válvulas e alinhado para tanques; a água com TOG excessivo fica armazenada nesses tanques até o retorno ao sistema de tratamento. Além dessa

ferramenta de verificação, são realizados controles paralelos pelo laboratório de bordo, atendendo assim à legislação vigente.

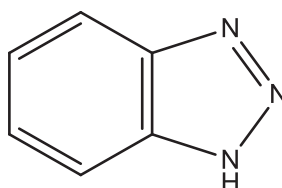
Em sua tese de doutorado, Gabardo estudou a toxicidade da água produzida em 23 plataformas da Petrobrás nos anos de 2005 e 2006. Os resultados obtidos em sua pesquisa foram coletados através do ensaio de toxicidade crônica, que expressa o efeito da amostra sobre um organismo (embriões de ouriço do mar, *Lytechinus variegatus*) no período de vida ou parte importante dele. Esses valores foram demonstrados em CENO (correspondente à maior concentração testada que não resultou em efeito adverso). Então, quanto menor o valor, maior toxicidade a amostra possui. Esses valores oscilaram de 0,3 e 5,0 %, o que demonstrou grande toxicidade das amostras de água produzida nas plataformas (GABARDO, 2007). No ensaio conduzido por Gabardo (2007), não foi possível fazer a avaliação de qual era o componente responsável pela toxicidade elevada, devido à alta complexidade da matriz da água produzida. No entanto, foi demonstrado que uma concentração entre 1 e 10 mg kg<sup>-1</sup> de inibidores de corrosão pode alcançar a LC<sub>50</sub> (mínima concentração que é capaz de causar efeito letal em 50 % da população) para organismos marinhos, entre eles algas, peixes e crustáceos.

Após a demonstração utilizando extenso referencial teórico fica evidente a necessidade de se fazer o gerenciamento da quantidade de produtos químicos que são adicionados na produção de petróleo, a fim de minimizar os possíveis impactos ambientais desses compostos e também seus impactos econômicos na indústria petrolífera. Assim, faz-se necessário a identificação e quantificação desses compostos; no caso desse projeto, foram estudados inibidores de corrosão comerciais que são relevantes para a indústria petrolífera, como benzotriazol, benzimidazol e L-metionina.

### 1.2.1 Benzotriazol

O inibidor de corrosão benzotriazol (BTAH) de fórmula (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>) e seus derivados, têm sido utilizados no campo da corrosão de metais e sua utilização têm sido ampla para a prevenção desse processo nas superfícies. Na literatura, há o relato de várias investigações para compreensão e elucidação do mecanismo de interação do BTAH e outras moléculas com superfícies metálicas. Esses estudos envolvem a adsorção em superfícies de prata, cobre, ferro e eletrodos de níquel (THOMAS et al., 2004a). Na Figura 2 é apresentada a fórmula estrutural da molécula de BTAH.

Figura 2- Fórmula estrutural da molécula de benzotriazol.



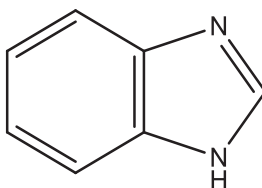
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Esse inibidor é conhecido como um dos melhores inibidores para o cobre, bem como suas ligas em soluções aquosas, há mais de 60 anos. Já está bem determinado que há a formação de uma película protetora a partir da utilização desse inibidor sobre o cobre e suas ligas, que é responsável pelos processos de inibição da corrosão (COSTA; BREYER; RUBIM, 2010). Estudos SERS demonstraram que a interação da molécula de BTAH com a superfície de prata ocorre através de átomos de nitrogênio do anel triazol assumindo uma orientação quase “terminal” (THOMAS et al., 2004a).

### 1.2.2 Benzimidazol

Benzimidazol (BZM) de fórmula ( $C_7H_7N_2$ ) e seus derivados são conhecidos comercialmente e biologicamente como produtos farmacêuticos, anti-helmínticos para uso veterinário e fungicidas. Também é utilizado como um ligante para íons de metais de transição para uma variedade de moléculas biológicas, como vitamina B12 e seus derivados e várias metaloproteínas. Há bastante interesse e estudos dos complexos de sais de metais de transição com derivados de BZM como modelos de moléculas biológicas importantes (SUNDARAGANESAN et al., 2007). Na Figura 3 é apresentada a fórmula estrutural da molécula de BZM.

Figura 3- Fórmula estrutural da molécula de benzimidazol.



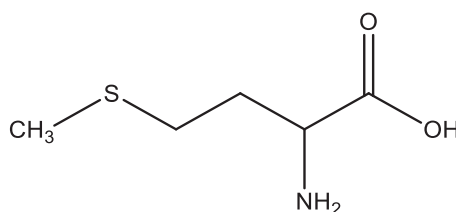
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O BZM e seus derivados têm recebido bastante atenção nos últimos anos devido às suas propriedades para inibição de corrosão de metais e ligas metálicas em soluções ácidas. Isso pode ocorrer uma vez que o átomo de nitrogênio e o anel aromático que estão em sua estrutura molecular são susceptíveis para facilitação da adsorção dos compostos na superfície metálica, conforme já foi descrito anteriormente (WANG; YANG; WANG, 2011).

### 1.2.3 L-metionina

L-metionina (LMT) de fórmula molecular ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) e fórmula estrutural apresentada na Figura 4, é um  $\alpha$ -aminoácido que compõe muitas proteínas (ABELLO et al., 1989). Essa molécula é pequena e existe na forma zwitteriônica no seu estado cristalino ( $C^6H_3SC^4H_2C^3H_2C^2H(NH_3^+)C^1OO^-$ ). A existência do grupo  $CH_3SCH_2$  possibilita que a LMT se ligue facilmente as superfícies de prata ou ouro pelo átomo de enxofre e forme uma monocamada automontada nessas superfícies, como em outros aminoácidos contendo enxofre (GRAFF; BUKOWSKA, 2011).

Figura 4- Fórmula estrutural da molécula de L-metionina.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Essa molécula exibe um alto potencial para utilização como inibidor de corrosão. A boa eficiência como inibidor de corrosão pode ser explicada pela presença do átomo de enxofre (S), que potencializa sua ligação com superfícies metálicas. O composto contém ambos os grupos ( $-NH_2$ ) e ( $-S - CH_3$ ) e o mecanismo de inibição de corrosão baseia-se na adsorção do aminoácido sobre sítios ativos de metais e posterior formação de camada nessas superfícies (YEGANEH et al., 2020).

Atualmente, existem diversas técnicas químicas analíticas que podem ser utilizadas pela indústria de petróleo e gás para o controle paralelo ao utilizado pelo analisador online. Essas

técnicas envolvem o sensoriamento dos níveis de inibidores que estão presentes na água de produção. Dentre essas ferramentas analíticas, a espectroscopia SERS possui um grande potencial para a análise dessas moléculas. Essa ferramenta tem como característica a grande sensibilidade para detecção de analitos orgânicos em baixas concentrações e fornece valiosas informações vibracionais das moléculas estudadas (ZOU et al., 2018).

### 1.3 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E LSPR

As raízes históricas de nanopartículas metálicas plasmônicas (NP) são muito mais antigas do que os estudos científicos atuais. Essa afirmação é válida tanto para a fabricação quanto para o uso de nanopartículas. A coloração de vidros por soluções coloidais precipitadas de ouro já era utilizada no final da época greco-romana (GOESMANN; FELDMANN, 2010). A utilização dessas NP aconteceu mesmo sem o conhecimento científico acerca de suas dimensões e datam desde os tempos do império Romano. A taça de Licurgo (*Lycurgus cup*) que foi produzida em Roma no século IV *a.C.*, apresentada na Figura 5, e também vitrais de igrejas são exemplos dessa utilização (FREESTONE et al., 2007).

Figura 5- Imagens da taça de Licurgo.



Fonte: (WAGNER et al., 2000).

Fragmentos de vidro presentes na taça de Licurgo foram investigados utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura e descobriu-se a presença de NP (Ag, Au e Cu) nessa matriz de vidro (FREESTONE et al., 2007). A cor verde pode ser observada a partir da

reflexão e a cor vermelha através da transmissão da luz. Tais mudanças observadas se devem às propriedades ópticas e físico químicas das NP (LOOS, 2015).

As NP viraram foco de atenção de Faraday no século XIX, após sua síntese de NP de Au. No experimento conduzido por Faraday, foi feita a redução dos íons tetracloroaurato (III) com fósforo, além do estudo de como era o comportamento óptico dessas NP a partir da incidência de luz (FARADAY, 1857). Turkevich e colaboradores conseguiram aperfeiçoar a preparação das NP de Au, reduzindo os íons tetracloroaurato (III) utilizando o redutor citrato de sódio (TURKEVICH; STEVENSON; HILLIER, 1951). No ano de 1973 Frens em sua nova proposta de síntese melhorou novamente o método de obtenção das NP de Au, através do controle dessas NP esféricas utilizando diferentes concentrações de citrato de sódio no meio de reação (FRENS, 1973).

Pode-se dizer que os trabalhos de Faraday e Turkevich foram essenciais para o aperfeiçoamento e desenvolvimento de novas NP, utilizando diferentes metodologias e precursores de sínteses. Metodologias utilizando base aquosa e orgânica foram aprimoradas para a realização de síntese controlada de diferentes NP de metais nobres, incluindo esféricas ou não, puras, de liga ou *core/shell* de Au, Ag, Pt, Pd e Rh (DORIA et al., 2012).

A nanociência descreve o estudo científico da propriedade de materiais em escala de tamanho nanométrico ( $1 \times 10^{-9} m$ ) (LOOS, 2015). Nanomateriais são definidos como estruturas que possuam, ao menos, uma de suas dimensões entre 1 e 100 nm. Dentro da comunidade científica há quem julgue essa classificação como arbitrária, entretanto ela é amplamente utilizada na literatura científica, cobrindo a faixa na qual as propriedades específicas dos materiais tornam-se dependentes do tamanho. Dentre essas nanoestruturas, as NP de Ag, Au e Cu possuem diversas funcionalidades devido às suas propriedades plasmônicas, na região do visível, gerando assim muito interesse para a ciência e tecnologia (GOESMANN; FELDMANN, 2010).

A forma, a composição e o tamanho dos nanomateriais influenciam suas propriedades físico-químicas. Dentre elas, podemos citar as propriedades ópticas (KHAN; SAEED; KHAN, 2019). Nas nanoestruturas plasmônicas, as propriedades ópticas são relacionadas ao tamanho, à carga, às propriedades dielétricas do sistema conjugado (incluindo índice de refração). Além disso, a função dielétrica do meio em que a partícula está envolvida (solvente) e a composição da solução são muito importantes e podem influenciar suas propriedades físico-químicas (CONDE et al., 2014).

As propriedades ópticas singulares das NP são significativamente distintas das observadas para metais maciços (CAO; SUN; GRATAN, 2014). As NP são preparadas a partir

de precursores de metais (KHAN; SAEED; KHAN, 2019). Nanomateriais que possuem parte real da função dielétrica, que é referente ao espalhamento, negativa e a parte imaginária da função dielétrica, que está ligada à absorção de luz, pequena e positiva são capazes de suportar a ressonância de plasmon de superfície (SPR, do inglês *Surface Plasmon Resonance*), dadas as condições corretas de acoplamento da luz (WILLETS; VAN DUYNÉ, 2007a).

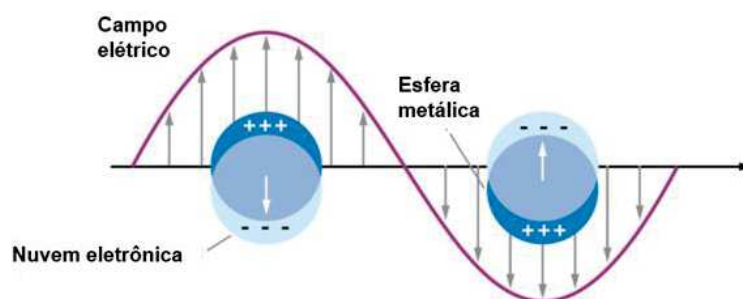
O fenômeno óptico de SPR ocorre quando a oscilação fundamental dos elétrons condutores da superfície metálica é excitada coletivamente pela sua frequência de ressonância, causando alterações oscilantes na densidade eletrônica que se propagam ao longo da interface metal-dielétrica e decaem exponencialmente em ambos os meios (CAO; SUN; GRATTAN, 2014). Essa ressonância é, então, uma oscilação coerente dos elétrons condutores da superfície que são excitados pela radiação eletromagnética (WILLETS; VAN DUYNÉ, 2007a). O fenômeno SPR, em geral, é realizado em filmes finos estendidos de um metal plasmônico e exige um sistema de acoplamento via prisma para que possa ser observado. Esse método tem sido utilizado por muitos anos na construção de sensores em sistemas de reconhecimento molecular, como interações antígeno-anticorpo, entre outros (HOMOLA, 2008).

Por outro lado, quando há interação da luz incidente com comprimento de onda adequado com as NP, há indução de uma excitação coletiva da oscilação dos elétrons de condução da superfície das nanopartículas metálicas em ressonância com a frequência da luz. Esse fenômeno fica restrito à dimensão da NP e é conhecido como ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR, do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance*) (CAO; SUN; GRATTAN, 2014) e resulta em diversas aplicações possíveis.

Na condição de LSPR, o campo elétrico da radiação incidente interage com os elétrons livres nas nanopartículas, o que promove a separação de cargas entre os elétrons livres e o núcleo dos íons metálicos, resultando no deslocamento dos elétrons no sentido oposto ao campo elétrico da onda incidente, similar ao que ocorre na SPR, mas restrito à dimensão nanométrica das partículas. O deslocamento de cargas gera a indução de um dipolo elétrico na nanopartícula, ocasionando o surgimento de um campo elétrico restaurador nela, com a função de restabelecer o equilíbrio das distorções de cargas (SANTOS et al., 2016). A Figura 6 mostra um esquema da frequência de oscilação que corresponde à ressonância de plasmon de superfície; há de se fazer uma ressalva que o tamanho das NP é muito menor do que o comprimento de onda da radiação incidente, o que não pode ser notado observando somente a figura.



Figura 6- Representação para a ressonância de plasmon de superfície localizado para nanoestruturas de metais de cunhagem (Au, Ag e Cu).



Fonte: Adaptado de (CAO; SUN; GRATTAN, 2014).

O fenômeno de LSPR ocorre em nanopartículas com dimensões que são comparáveis ou menores que o comprimento de onda da radiação excitante e é sensível às alterações do índice de refração do meio (MEJÍA-SALAZAR; OLIVEIRA, 2018). Se o diâmetro da nanopartícula for bem menor que o comprimento de onda da radiação excitante ( $2r \ll \lambda$ ), o campo elétrico por ser considerado homogêneo em relação à NP em um determinado intervalo de tempo, situação essa que pode ser considerada como quase estática (LI; WANG; YIN, 2020). Os espectros LSPR, ou seja a frequência e intensidade da absorção pelo fenômeno, são determinados pelos parâmetros físicos do sistema: tamanho, forma, material que compõe a nanopartícula e o índice de refração do meio (OLSON et al., 2015).

O avanço da nanotecnologia nos últimos anos permitiu o desenvolvimento de novas e eficientes rotas sintéticas para a produção e funcionalização de diferentes NP que podem ser compostas por diversos materiais, como ouro (AuNP) e prata (AgNP) (CONDE et al., 2014). Sendo assim, nanopartículas sintetizadas com esses metais (Au e Ag) possuem propriedades plasmônicas fundamentalmente interessantes, porque suas LSPR ocorrem na faixa entre a região do visível e do infravermelho próximo (NIR) do espectro eletromagnético, o que torna essas nanopartículas adequadas para várias aplicações (REGUERA et al., 2017). NP sintetizadas com Au e Ag são amplamente estudadas e levaram ao desenvolvimento de inúmeros métodos de diagnósticos moleculares, imagiologia, *drug delivery* e alguns tipos de terapias (DORIA et al., 2012).

A transição LSPR tem como uma de suas consequências a grande intensificação do campo elétrico local próximo às superfícies metálicas em decorrência do dipolo oscilante na superfície (AMENDOLA et al., 2017). A intensificação do campo elétrico causada pelo acoplamento luz/NP gerado pela transição LSPR proporciona a intensificação do espalhamento

Raman decorrente do forte campo elétrico local gerado (GUO et al., 2016). Os chamados *hot spots* são regiões com uma elevada intensificação do campo eletromagnético local, gerado quando duas ou mais NP estão muito próximas e o plasmon de superfície dessas nanopartículas interagem entre si, tal que uma molécula nessa região terá grande intensificação em relação a seu sinal Raman normal (DING et al., 2016). O fenômeno de intensificação é conhecido como efeito de espalhamento Raman intensificado por superfície ou efeito SERS (do inglês: *Surface-Enhanced Raman Scattering*) (CARDINAL et al., 2017a).

#### 1.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE (SERS)

O efeito SERS baseia-se na grande intensificação do efeito Raman em presença de nanoestruturas metálicas. O fenômeno de espectroscopia Raman foi observado experimentalmente no ano de 1928 na Índia, pelo físico Chandrasekhara Venkata Raman. Em seu artigo foi descrito a observação experimental do fenômeno de espalhamento inelástico da luz visível (RAMAN; KRISHNAN, 1928), feito esse que conferiu a C. V. Raman o prêmio Nobel de física no ano de 1930. A espectroscopia Raman fornece informações acerca dos níveis de energia vibracionais e sobre a estrutura de moléculas, algo que também pode ser fornecido pela espectroscopia de absorção ou emissão no infravermelho (MILLEN; DE FARIA; TEMPERINI, 2005).

Os processos que estão implicados e são investigados nas técnicas de espalhamento Raman e absorção no infravermelho são diferentes, o que faz com que as técnicas possuam diferentes regras de seleção. As informações fornecidas são, portanto, complementares (MILLEN; DE FARIA; TEMPERINI, 2005). Técnicas espectroscópicas geralmente fornecem informações detalhadas acerca de níveis energéticos de moléculas estudadas. A espectroscopia vibracional possui grande vantagem, devido ao maior grau de informações que os níveis energéticos vibracionais proporcionam, quando comparada com os níveis energéticos eletrônicos. Espectros eletrônicos são caracterizados por bandas alargadas e usualmente sem estrutura definida, já os vibracionais fornecem a chamada “impressão digital” das moléculas (FARIA; SANTOS; GONÇALVES, 1997).

A espectroscopia de absorção no infravermelho descreve a absorção direta de um fóton para excitar um quantum vibracional, sendo então um processo de absorção de fóton. Na espectroscopia Raman, há o espalhamento de dois fótons durante o processo (CIALLA-MAY; SCHMITT; POPP, 2019). A obtenção do espectro Raman ocorre por meio da medida do

espalhamento inelástico de uma radiação monocromática incidente sobre uma molécula (SALA, 2008).

A atividade no espalhamento Raman está relacionada com a variação no momento de dipolo induzido gerado na molécula devido ao campo elétrico da radiação incidente. Isso difere do infravermelho, que está relacionado à variação do momento dipolar intrínseco em decorrência da vibração. O vetor de momento de dipolo induzido sofre oscilação por meio de sobreposição de frequências conforme pode ser visto na equação (1) (SALA, 2008).

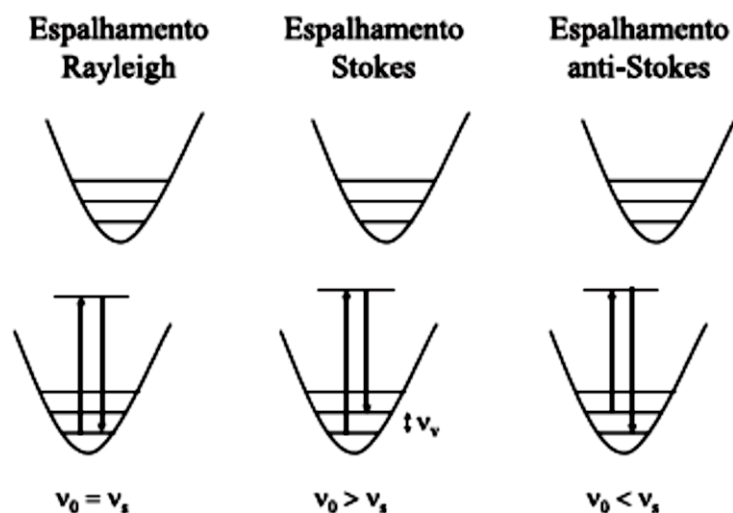
$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (1)$$

Nessa equação,  $\vec{P}$  é o vetor momento de dipolo induzido,  $\alpha$  a polarizabilidade da molécula e  $\vec{E}$  o vetor do campo elétrico da radiação incidente sobre uma molécula (SALA, 2008). A partir da interação do laser com uma molécula, há o espalhamento Raman de apenas um em cada  $10^6$  fótons, sendo então difícil a observação desse espalhamento em determinados analitos (WANG; IRUDAYARAJ, 2013).

A interação de um fóton com uma molécula está esquematizada na Figura 7. A partir do esquema na figura, podemos começar a discutir o espalhamento Raman Stokes, no qual o fóton proveniente da radiação incidente com energia  $h\nu_0$  colide com a molécula no estado fundamental, e o sistema resultante (fóton + molécula) passa para um chamado estado intermediário de energia ou estado virtual, não sendo necessariamente um estado estacionário da molécula. Em seguida, há o espalhamento do fóton, mas parte da energia permanece com a molécula que fica em um estado vibracional excitado, com energia  $\nu_v$ . O fóton é espalhado com energia  $h\nu_0 - \nu_v$  nessa situação, de modo que possui energia menor em comparação com o fóton incidente. No espalhamento *Rayleigh*, há o retorno da molécula ao mesmo nível de energia depois da interação com fóton incidente e o espalhamento do fóton ocorre sem modificação de frequência,  $h\nu_0 = \nu_v$  (SALA, 2008).

No chamado espalhamento Raman anti-Stokes, o fóton de energia incidente encontra a molécula em um estado vibracional excitado e com o espalhamento do fóton, acontece o retorno da mesma para o estado vibracional fundamental. Tal diferença de energia acaba sendo cedida ao fóton, que sofre espalhamento com energia  $h\nu_0 + \nu_v$ . A população dos estados vibracionais excitados obedece a distribuição de Boltzmann, então é esperado que as bandas anti-Stokes apresentem menor intensidade em relação às bandas Stokes (SALA, 2008).

Figura 7- Esquematisação dos mecanismos de espalhamento elástico (*Rayleigh*) e inelásticos (Stokes e anti-Stokes). Onde  $\nu_0$ ,  $\nu_s$ , e  $\nu_v$  correspondem as frequências da radiação excitante, espalhada e da transição vibracional, respectivamente.



Fonte: Adaptado de (MILLEN; DE FARIA; TEMPERINI, 2005).

A espectroscopia Raman possui grande seletividade molecular, no entanto, sua sensibilidade é muito baixa, devido ao processo de espalhamento inelástico possuir baixa seção de choque, tipicamente na ordem de  $10^{-28}$  a  $10^{-30}$   $\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1} \text{sr}^{-1}$  (FAN; ANDRADE; BROLO, 2011). Algumas técnicas de intensificação do sinal Raman são capazes de aumentar a intensidade do fraco espalhamento Raman de sua seção de choque em várias ordens de magnitude. As mais utilizadas são a espectroscopia de Raman Ressonante e a espectroscopia SERS (CIALLA-MAY; SCHMITT; POPP, 2019).

O fator de intensificação do sinal Raman no efeito SERS pode ser da ordem de  $10^5$ - $10^6$  vezes, para uma substância adsorvida na superfície de nanopartículas de metais de cunhagem (Au, Ag e Cu), sendo produto da contribuição dos chamados mecanismos químico e eletromagnético, que serão melhor explicados a seguir (FAN; ANDRADE; BROLO, 2011). Contudo, no regime chamado de SERS de uma única molécula (*Single-Molecule-SERS*) pode-se alcançar intensificações na ordem de  $10^7$ - $10^8$  vezes (LE RU et al., 2007). A técnica SERS está se tornando uma das técnicas analíticas com alta sensibilidade mais estudadas, possibilitando várias aplicações em diferentes áreas como, por exemplo, monitoramento ambiental, biologia, biomedicina para detecção de patógenos e investigação de processos em células e tecidos (FAN; ANDRADE; BROLO, 2020).

O efeito SERS foi observado primeiramente no ano de 1974 por Fleischmann e colaboradores durante uma tentativa de estudar piridina adsorvida em superfície rugosa de eletrodos de prata por meio da técnica de espectroscopia Raman (FLEISCHMANN; HENDRA; MCQUILLAN, 1974). O fenômeno foi interpretado como um fenômeno de intensificação no ano de 1977 de forma independente por Jeanmaire e Van Duyne (1977) e Albrecht e Creighton (1977). Tal efeito fundamenta-se na intensificação do espalhamento Raman na presença de nanoestruturas metálicas (LE RU; ETCHEGOIN, 2009)

Após um primeiro momento, os pesquisadores da área tinham ideia de que tal efeito resultava da intensificação do campo elétrico local associado à excitação das LSPR. Segundo Moskovits (2005), essa explicação não está completa. Devido a alguns resultados experimentais importantes, desde os primeiros anos de estudo, os pesquisadores entendiam que a intensificação do campo elétrico local não explicaria o efeito SERS completamente (MOSKOVITS, 2005).

Ficou estabelecido que dois modelos contribuem e são utilizados para explicar o fenômeno de maneira satisfatória. O primeiro modelo é chamado de modelo químico ou de transferência de carga, que contribui com apenas duas ordens de grandeza para a intensificação total. O segundo modelo, chamado de mecanismo eletromagnético, contempla os fatores mais importantes para a intensificação do espalhamento Raman no fenômeno SERS, que são ligados à morfologia da superfície metálica e à sua natureza (SANT'ANA; CORIO; TEMPERINI, 2006).

No modelo ou mecanismo químico, há a interação dos estados eletrônicos do metal e molécula, o que proporciona a ocorrência de uma transferência de elétrons entre o sítio metálico e a molécula nele adsorvida promovido por uma radiação excitante. Dessa interação há a geração de novos estados eletrônicos que ocasionam uma intensificação do sinal Raman que é comparável ao fenômeno de Raman Ressonante (BIRKE; LOMBARDI, 2020). O entendimento desse mecanismo para o efeito SERS geralmente é complexo, mas em alguns casos pode ser suportado por métodos computacionais de simulação de moléculas, como a teoria do funcional de densidade (DFT) (GUILLOT; DE LA CHAPELLE, 2012).

A partir da interação entre a molécula e a superfície metálica há a formação de um chamado complexo de superfície, ocasionando assim um acoplamento entre as bandas eletrônicas do metal e os orbitais moleculares. Então, a energia de Fermi da NP encontra-se entre a energia do orbital molecular mais ocupado (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e a energia do orbital molecular de menor ocupação (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A partir da formação do complexo de superfície, a

radiação excitante pode acarretar dois tipos de transferência de carga quando em ressonância com as transições correspondentes: i) Transferência dos elétrons de níveis doadores dos elétrons do metal, que se encontram abaixo do nível de Fermi até o nível de energia LUMO do adsorbato; ii) Transferência de energia dos elétrons do nível de energia HOMO do adsorbato até níveis de receptores de elétrons do metal, que se encontram acima do nível de Fermi (AROCA, 2006).

O modelo ou mecanismo eletromagnético é ocasionado pela LSPR e, sendo assim, considerando a NP como uma esfera metálica imersa em um meio de índice de refração  $\varepsilon_0$  e o campo eletromagnético da radiação excitante  $E_0$ , então o campo elétrico que é propagado na superfície da NP é dado pela equação (2) que foi obtida por Mie em 1908 (LE RU; ETCHEGOIN, 2009).

$$E = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} E_0 \quad (2)$$

Sendo  $\varepsilon_m$  a constante dielétrica do meio e  $\varepsilon(\omega)$  a constante dielétrica do metal. Para um campo elétrico maior possível é imprescindível que o denominador da equação (2) tenda a zero, com  $\varepsilon(\omega) = -2\varepsilon_m$ . No caso de NP, a condição para a ocorrência do fenômeno de ressonância acontecerá quando a chamada parte imaginária de tender a zero e a parte real for  $-2\varepsilon_m$ . É importante notar que o termo 2 que multiplica  $\varepsilon_m$  na equação (2) só é válido para esferas; para outras formas, o valor deve ser determinado numericamente, o que faz com que a posição de ressonância dependa da forma do nanomaterial. A intensificação do campo elétrico local de um dado modo vibracional é fornecido pela equação (3) (LE RU; ETCHEGOIN, 2009).

$$I_k \propto |E_0|^2 \cdot |E_S|^2 (\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_k)^4 \sum_{i,j} \bar{\alpha}_{i,j} \quad (3)$$

Sendo  $E_0$  e  $E_S$  os campos elétricos referentes as radiações incidente e espalhada,  $\nu_0$  e  $\nu_k$  as frequências da radiação excitante e do modo vibracional  $k$  e  $\alpha_{i,j}$  corresponde ao  $i, j$ -ésimo do componente presente no tensor de polarizabilidade de transição do modo  $k^2$ . Os eixos cartesianos  $x$  e  $y$  são representados por  $i$  e  $j$ . A partir da equação 3, percebe-se que o aumento da intensidade SERS é dependente da quarta potência do campo propagado sobre a superfície da NP, sendo dependente da forma e tamanho das mesmas (LE RU; ETCHEGOIN, 2009). O mecanismo eletromagnético é responsável pela principal contribuição para a intensificação do

sinal SERS, sendo esse fator de intensificação da ordem de  $10^6$ - $10^8$  vezes (CARDINAL et al., 2017b).

Nos últimos anos houve um grande crescimento no desenvolvimento de sensores plasmônicos, que são baseados na intensificação do campo eletromagnético gerado a partir da LSPR, e que têm como característica uma elevada sensibilidade. As técnicas de detecção incluem principalmente sensores baseados no efeito SERS, fluorescência intensificada por superfície (SEF) e absorção no infravermelho intensificada por superfície (SEIRA) (TONG et al., 2014). Esses sensores vêm sendo muito estudados e podem ser muito úteis para o monitoramento de inibidores de corrosão.

## 1.5 EFEITO SERS E SUA APLICAÇÃO NA DETECÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO E INCRUSTAÇÃO UTILIZANDO SUBSTRATOS DE CELULOSE

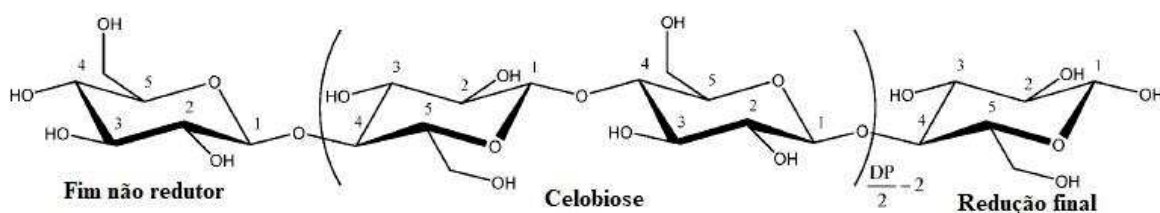
As superfícies com NP de metais de cunhagem (Au, Ag e Cu) apresentam resposta SERS satisfatória, sendo que a melhor eficiência do sinal SERS depende muito de fatores como as características geométricas das nanoestruturas (FAN; ANDRADE; BROLO, 2020). Os chamados substratos SERS podem ser dispostos em três categorias, sendo elas: NP em suspensão, NP imobilizadas em um substrato sólido e nanoestruturas que são desenvolvidas diretamente em substratos sólidos; nesse último caso, são incluídos substratos baseados em nanolitografia e modelos de sínteses de nanoestruturas (FAN; ANDRADE; BROLO, 2011).

Substratos sólidos tradicionais são construídos a partir da imobilização de NP em slides de vidro e silício. Materiais flexíveis como papel, nanocelulose, filmes de polímeros, tecidos de algodão, fitas adesivas e biomateriais estão recebendo especial atenção da comunidade científica para a construção de substratos SERS flexíveis que podem ser bem adaptados a superfícies curvas, e, como são autossustentáveis, tornam-se portáteis. Esses substratos podem ser construídos sob medida e se adaptam facilmente à superfície de amostras, sendo não destrutivos, permitindo até detecções *in situ* (ZHANG et al., 2021).

A celulose, que pode ser utilizada para a fabricação desses substratos flexíveis, pode ser caracterizada com um homopolímero de alto peso molecular de fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , composta por unidades de  $\beta$ -D-glicopiranosose conectadas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas. A estrutura da celulose está representada na Figura 8. Seu segmento de repetição é considerado um dímero de glicose, conhecido como celobiose. Cada cadeia presente na estrutura de celulose contém uma assimetria química direcional em relação às terminações de seu eixo molecular. Sendo que uma extremidade possui funcionalidade química redutora (uma unidade hemiacetal), enquanto na

outra extremidade está presente um grupo hidroxila pendente (extremidade não redutora nominal). O número de unidades de glicose ou o grau de polimerização (DP) é de até vinte mil, mas cadeias de celulose mais curtas podem ocorrer, estando localizadas principalmente nas paredes celulares primárias (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

Figura 8- Estrutura química da celulose.



Fonte: Adaptado de (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

De acordo com Tian et al. (2013), o papel é um material versátil e comum, possuindo diversos usos em produtos voltados aos consumidores. Sua origem é o biopolímero mais abundante na natureza, a celulose, um produto renovável e produzido de forma barata (VICENTE et al., 2018). O papel de filtro de celulose pode ser uma boa opção para a utilização como substrato SERS. Os grupos funcionais predominantes e a capilaridade característica desse material oferecem diversas oportunidades para o controle de deposição de NP e fixação de moléculas de analito, seja química ou fisicamente, em tamanhos de poros variados ou não. A fraca resposta do papel em relação à excitação Raman pode apresentar uma intensidade de fundo baixa, o que pode contribuir para uma boa detecção SERS de diferentes moléculas (HUANG; CHENG; LAI, 2020).

Na literatura, é reportada a utilização da técnica SERS para obtenção de informação estrutural de espécies químicas adsorvidas na superfície de metais de cunhagem, podendo ser utilizada para o estudo de inibidores de corrosão (YUODA; NISHIHARA; ARAMAKI, 1988). Essa técnica espectroscópica tem sido utilizada para estudar a interação entre os inibidores de corrosão e superfícies metálicas (SILVA et al., 2018). Resultados experimentais demonstraram que a técnica SERS pode fornecer informações relevantes para a caracterização da configuração da adsorção molecular e também sobre o mecanismo de interação no substrato de suporte (PAN et al., 2013). O papel se tornou uma plataforma para construção de substratos bastantes sensíveis e está associado a uma ampla variedade de aplicações como diagnóstico de doenças,



monitoramento ambiental, imunoenaios, segurança alimentar, entre outras aplicações (SANTHIAGO et al., 2014).

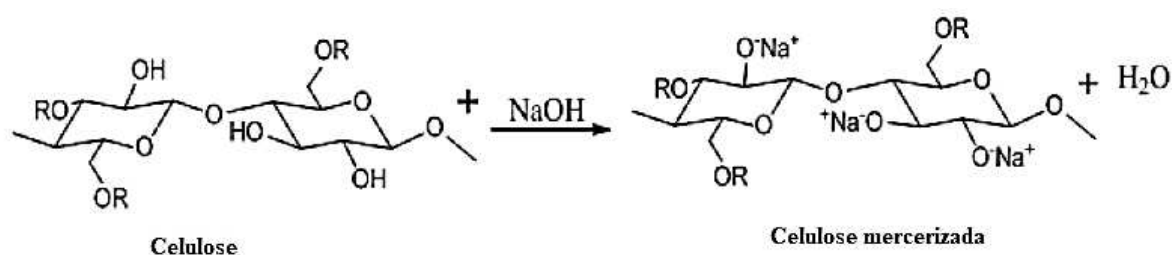
Alguns estudos demonstraram que substratos construídos utilizando papel são altamente sensíveis utilizando a técnica SERS (SHI; LIU; YING, 2018). A construção desses substratos envolve tipicamente a adsorção uniforme de nanoestruturas metálicas em papel de filtro, adquirindo propriedades plasmônicas estáveis. Com a imobilização, a técnica SERS permitiu a detecção de uma ampla variedade de analitos químicos e biológicos. Contudo, os substratos SERS baseados em papel já reportados não possuem funcionalidades importantes, como capacidade de separação, seletividade química e pré-concentração de analitos. Pode-se dizer, então, que para que esses sensores possam analisar amostras complexas é preciso desenvolver métodos capazes de separação de analitos no papel (TIAN et al., 2013).

Na superfície do papel existem muitos poros e depressões micrométricas que podem ocasionar a perda da intensidade da radiação excitante em espectrômetros Raman que utilizam sistemas baseados em microscópios ópticos, que são a maioria atualmente. A distribuição não uniforme e a baixa afinidade das nanopartículas pelo papel podem gerar insuficientes *hot spots* para uma alta intensidade SERS. Além disso, a capilaridade desse material resulta na penetração de analitos e, assim a uniformidade pode não ser garantida. Alguns estudiosos estudaram a modificação hidrofóbica para tentarem resolver esse problema. Em papéis de filtro modificados para terem hidrofobicidade aumentada, as gotículas de água podem ser retidas em sua superfície por um maior período de tempo, sem que ocorra penetração rápida; além disso, os analitos podem se concentrar em uma área pequena durante a evaporação (ZHANG et al., 2021).

## 1.6 MODIFICADORES SUPERFICIAIS DO SUBSTRATO DE PAPEL (NaOH E QUITOSANA)

Alguns tipos de tratamentos químicos podem ser utilizados para reduzir o número de hidroxilas livres presentes na estrutura da celulose, resultando em uma redução de polaridade dessas moléculas e aumento da hidrofobicidade desse polímero. Nesse trabalho foi utilizada a base NaOH para tornar a superfície menos hidrofílica, em uma reação conhecida como mercerização da celulose (KAUSHIK; KUMAR; KALIA, 2013), que está representada na Figura 9.

Figura 9- Reação de mercerização da celulose com NaOH.



Fonte: Adaptado de (KAUSHIK; KUMAR; KALIA, 2013).

Nesse processo, as hidroxilas da celulose reagem com o NaOH, formando alcóxido de sódio, tornando assim a superfície da celulose negativa. Outro modificador utilizado nesse trabalho foi uma solução ácida de quitosana. A quitosana é um polissacarídeo natural catiônico quando solúvel em água, obtido através da desacetilação da quitina, presente em exoesqueletos de crustáceos. O maior interesse desse composto para a técnica SERS é sua grande capacidade de ser utilizada como um agente estabilizador para NP (DE OLIVEIRA et al., 2016).

O biopolímero quitosana é carregada positivamente em soluções aquosas preparadas a partir de ácidos diluídos como o ácido acético. Isso pode ser útil para a fixação de NP que tem superfície carregada negativamente, através de interações eletrostáticas. Por esses e outros motivos, a quitosana tem sido frequentemente utilizada para garantir um efeito estabilizador em substratos construídos a partir de NP (DE OLIVEIRA; PIMENTEL; ANDRADE, 2020). Sendo assim, a quitosana foi escolhida como agente de estabilização das NP na superfície dos substratos de papel.

Nesse contexto da necessidade de identificar e quantificar esses compostos, o presente trabalho de Mestrado teve como foco a caracterização de inibidores de corrosão e incrustação. A proposta envolveu estudar o potencial da técnica SERS se mostrar como alternativa para a identificação e determinação dos inibidores de corrosão e incrustação utilizando nanopartículas plasmônicas imobilizadas em suportes flexíveis. Sabe-se que a corrosão e a incrustação são enormes problemas para a indústria de petróleo e os inibidores são uma alternativa com um custo viável para a prevenção ou tratamento desse problema, mas que seu excessivo uso pode tornar os mesmos relevantes passivos ambientais. Ser capaz de monitorar de maneira eficiente e precisa a concentração deles é, portanto, essencial para a manutenção da sustentabilidade dos processos de extração de petróleo. Assim, nesse projeto, estudou-se o desenvolvimento de uma metodologia simples e reprodutível para a detecção de inibidores de corrosão por SERS utilizando nanopartículas de Ag ou Au imobilizadas em suportes de papel.

## 2 OBJETIVOS

A seguir serão apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos desse trabalho.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver métodos de detecção de inibidores de corrosão utilizando a espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS) através da utilização de nanopartículas de prata e ouro imobilizadas em papel (substratos de celulose).

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar e caracterizar nanopartículas esféricas de prata e ouro (AgNP e AuNP, respectivamente) para a sua imobilização e construção de substratos de papel;
- b) Caracterizar os coloides de nanopartículas através do monitoramento da banda LSPR utilizando espectroscopia no UV-VIS-NIR;
- c) Caracterizar os suportes de papel com diferentes tamanhos de poros através das espectroscopias Raman e no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura (SEM);
- d) Imobilizar as AgNP e AuNP em papel com porosidade conhecida;
- e) Caracterizar os substratos construídos através da SEM;
- f) Utilizar substratos de papel com nanopartículas para a detecção SERS inibidores de corrosão e determinar as concentrações mínimas detectáveis por essa técnica;
- g) Analisar o espectro SERS dos inibidores de corrosão e correlacionar com a interação com as superfícies metálicas.

### 3 METODOLOGIA

Nesse tópico serão apresentados a metodologia utilizada para a execução desse trabalho, bem como os reagentes, maneira de construção dos substratos e infraestrutura de equipamentos utilizados para as análises.

#### 3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Para a realização dos procedimentos experimentais foram utilizados os seguintes reagentes: ácido tetracloáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) (Sigma-Aldrich – 99,00 %), citrato trissódico (Sigma-Aldrich – 99,00 %), nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) (Sigma-Aldrich - 99,999%), NaOH (Sigma-Aldrich – 97,00 %), quitosana de médio peso molecular (Sigma-Aldrich), benzotriazol (Sigma-Aldrich – 99,00 %), benzimidazol (Sigma-Aldrich – 98,00 %), L-metionina (Sigma-Aldrich – 98,00 %), sem purificações adicionais. Todas as soluções foram preparadas utilizando água desionizada (18,2 M $\Omega$  cm) obtida de um sistema Millipore SynergyUV.

#### 3.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE OURO (FRENS, 1973)

Para a síntese das nanopartículas esféricas foram adicionados 50,0 mL de uma solução 1,0 $\times 10^{-2}$  % m/V de  $\text{HAuCl}_4$  em um balão de fundo redondo com 3 bocas. Em seguida essa solução foi levada à ebulição sob refluxo e foi adicionado 1,0 mL de uma solução aquosa de citrato de sódio 1,0 % m/V. O aquecimento foi mantido por aproximadamente 5 min após a mudança de coloração da solução reacional de amarelado para avermelhado, que caracteriza a formação das AuNP esféricas.

#### 3.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE PRATA (LEE; MEISEL, 1982)

Para o preparo dessa síntese foram adicionados 50,0 mL de uma solução aquosa 0,0090 % m/V de  $\text{AgNO}_3$  em um balão de fundo redondo com 3 bocas. Logo após, essa solução foi levada para aquecimento sob refluxo até ebulição e então foi adicionado 1,0 mL de uma solução aquosa de citrato de sódio 1,0 % m/V. O aquecimento foi mantido por um período de 40 min após a mudança de coloração da solução reacional de amarelado para acinzentado, que caracteriza a formação de AgNP esféricas.

### 3.4 IMOBILIZAÇÃO EM PAPÉIS

Primeiramente foram feitos cortes de 1×1 cm nos papéis com porosidade conhecida de 14 µm; em seguida foram feitas as modificações em sua superfície adicionando sempre por gotejamento as soluções e suspensões coloidais utilizadas na construção dos substratos. Sobre a superfície do papel adicionou-se solução de NaOH (1,0 mol L<sup>-1</sup>); após secagem, foi adicionada uma solução de quitosana (1,0 g L<sup>-1</sup>), em quantidade suficiente para umedecer a área do recorte de papel (geralmente 1 ou 2 gotas). Após essa modificação e secagem dos papéis, nos substratos de papel foram adicionadas suspensões coloidais de nanopartículas (Au e Ag), adicionando diferentes camadas de deposição (geralmente 1, 3 e 5 camadas) em cada papel utilizado. Finalmente, o analito de interesse para a espectroscopia SERS foi adicionado; no caso desse projeto os inibidores de corrosão, utilizando diferentes concentrações de interesse, para avaliar a resposta experimental. É importante notar que após cada adição de cada solução, os papéis embebidos foram secos em estufa a vácuo a 50 °C, por um tempo de 10 min entre uma adição e outra. Na Figura 10 está apresentado o esquema de preparo das amostras com o suporte de papel utilizado e as soluções de NaOH e quitosana e as suspensões coloidais de AgNP e AuNP.

Figura 10- Esquema de preparo dos substratos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO

Para caracterização dos materiais preparados foram utilizados os seguintes equipamentos que estão descritos abaixo e fazem parte da infraestrutura do Departamento de Química, localizado no Instituto de Ciências Exatas (ICE) da UFJF.

### 3.5.1 Espectroscopia no UV-VIS-NIR

Espectrofotômetro Ocean Optics Fiber USB 2000 + XR1-ES, NIR 256-2.1, com faixa espectral de 200 a 1100 nm e NIR. Esse equipamento foi utilizado para obter os espectros no UV-VIS-NIR dos coloides de (Au e Ag) preparados e para obtenção dos espectros de refletância difusa dos substratos preparados. Para os experimentos utilizando o modo de transmissão, foram utilizadas celas de quartzo com 5 mm de caminho óptico.

### 3.5.2 Análise de tamanho de partículas por espalhamento dinâmico de luz (DLS)

Equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS90, que mede tamanho e potencial- $\zeta$  de materiais nanoparticulados através do espalhamento dinâmico de luz (do inglês DLS, *Dynamic Light Scattering*). Esse equipamento foi utilizado na medida de tamanho médio das nanopartículas utilizadas nas modificações e para a carga superficial das nanopartículas em suspensão.

### 3.5.3 Espectroscopia Raman

Espectrômetro dispersivo Raman Bruker, modelo SENTERRA, integrada a microscópio óptico, que permite mapeamentos Raman com resolução lateral de 1  $\mu\text{m}$ . O equipamento possui radiações excitantes em  $\lambda_0 = 532, 632,8$  e 785 nm. Esse equipamento foi utilizado para obter os espectros Raman dos inibidores de corrosão e SERS dos materiais preparados.

Espectrômetro FT-Raman Bruker-RFS-100, com excitação por um laser Nd-YAG ( $\lambda_0 = 1064$  nm). O equipamento possui detector de Ge refrigerado por  $\text{N}_2(\text{l})$ , e está acoplado a um microscópio Olympus com lente Objetiva de 40 $\times$ . Esse equipamento foi utilizado para obter os espectros Raman e SERS dos inibidores de corrosão e do suporte de papel não-modificado que foi utilizado na preparação dos substratos SERS. A coleção dos espectros SERS para os diferentes substratos construídos foi feita a partir de três pontos, sendo então escolhido o ponto com melhor resolução e intensidade para apresentação do respectivo resultado.

### 3.5.4 Espectroscopia no infravermelho (IR)

Espectrômetro no infravermelho Bruker modelo Alpha. Neste equipamento as medidas foram obtidas através da utilização do módulo de refletância total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflectance*) com refletor de diamante, resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e faixa espectral entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Este equipamento foi utilizado para a caracterização dos suportes de papel utilizados na produção dos substratos SERS utilizando espectroscopia no infravermelho.

### 3.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM, *Scanning Electron Microscopy*), foram realizadas em um microscópio da marca FEI modelo Quanta 250, que está localizado no Centro de Estudos em Materiais da UFJF (CEM-UFJF). Nesse equipamento foram obtidas imagens dos substratos preparados que são objetos de estudo desse trabalho. Todas as imagens apresentadas foram obtidas com aceleração de 10 kV com metalização dos substratos de papel, utilizando filme de Au de espessura de 10 nm.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

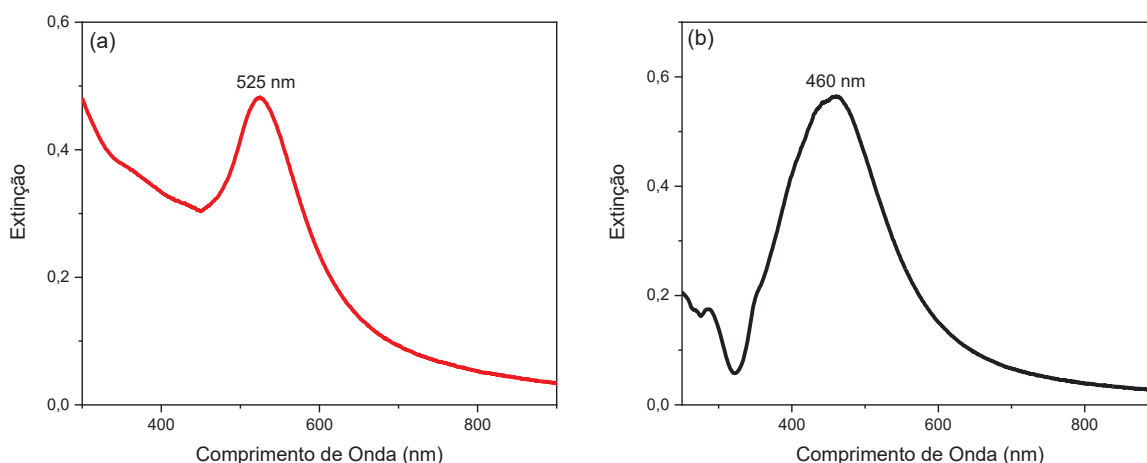
Nos próximos tópicos serão apresentados os resultados que foram obtidos nesse trabalho com base nas análises experimentais que foram realizadas. A discussão dos resultados foi feita consultando referências bibliográficas da literatura científica.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE OURO E PRATA ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS-NIR

A princípio foi realizada a síntese das suspensões coloidais que foram utilizadas para a modificação dos substratos proposta nesse projeto. A escolha dessas NP se deu por conta de suas sínteses já estarem bem estabelecidas na literatura e no grupo de pesquisa e serem de fácil reprodução. Para a caracterização das nanoestruturas sintetizadas foi utilizada a espectroscopia no UV-VIS-NIR. A técnica baseia-se na incidência de uma radiação sobre a amostra e medição da intensidade de radiação absorvida e espalhada pela mesma (LIPSON, 2009), sendo a soma de absorção e espalhamento constitui a extinção pela amostra. A espectroscopia no UV-VIS-NIR é adequada para a caracterização das AuNP e AgNP, pois as mesmas apresentam bandas de extinção na faixa espectral do visível, que são devidas à excitação das oscilações coletivas dos elétrons em ressonância com a luz incidente, que constitui o fenômeno de LSPR (XIA; CAMPBELL, 2007), descrito na introdução. Na Figura 11 são apresentados os espectros UV-VIS-NIR das suspensões coloidais sintetizadas.



Figura 11- Espectros no UV-VIS-NIR de: (a) Nanopartículas de ouro (AuNP); (b) Nanopartículas de prata (AgNP).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

As sínteses e estabilizações das AuNP (FRENS, 1973) e AgNP (LEE; MEISEL, 1982) ocorrem pela redução dos íons precursores  $[\text{AuCl}_4]^-$  e  $\text{Ag}^+$  provocada pelo íon citrato em excesso no meio reacional. Tal processo sintético se dá pela nucleação rápida seguida de crescimento. Como o citrato é adicionado em excesso ao meio reacional, ao fim do processo de redução ainda há uma concentração apreciável de citrato em solução. O ânion citrato restante, adsorve sobre as nanopartículas resultando em uma carga superficial negativa. Sendo assim, o citrato age tanto como agente redutor quanto agente de cobertura, evitando que se formem nanopartículas maiores e conferindo também estabilidade devido à repulsão eletrostática entre as nanopartículas revestidas (DORIA et al., 2012).

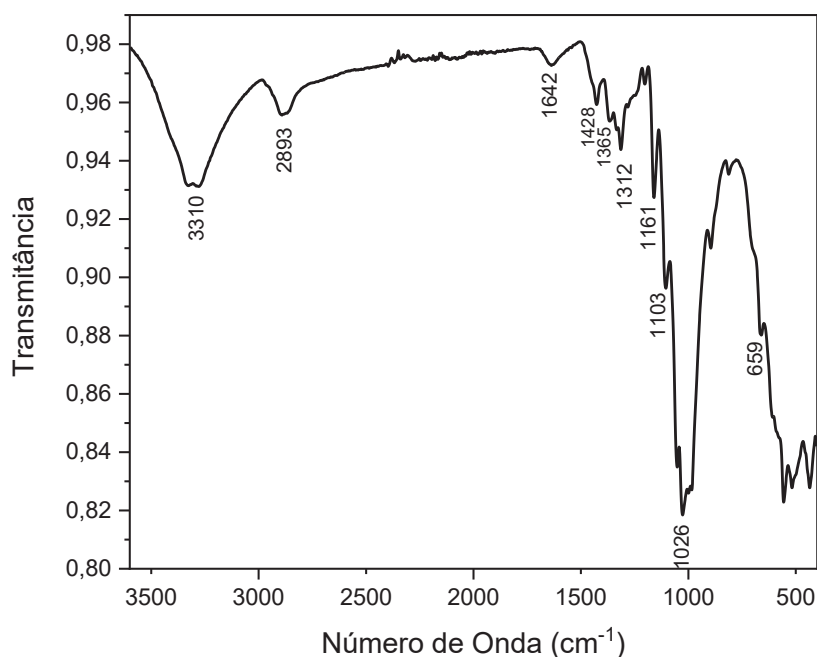
A suspensão coloidal de AgNP preparada via redução de citrato resulta em tamanhos e morfologias variadas das nanopartículas, sendo inviável o controle mais fino nas condições de preparo usadas. Entretanto, substratos preparados a partir dessas nanopartículas possuem geralmente um alto desempenho SERS (WILLETS; VAN DUYNE, 2007b). Analisando os espectros de extinção da Figura 11 (a) AuNP e (b) AgNP, eles apresentam máximo de absorção da banda LSPR em 525 nm e 460 nm, respectivamente. Os perfis espectrais para as duas suspensões são característicos da formação de AuNP e AgNP (NEVES et al., 2015). Os espectros apresentam uma banda LSPR razoavelmente estreita e bem definida, resultando assim na formação de nanopartículas com distribuição de tamanhos tão uniforme quanto aquela reportada nos trabalhos originais.

A distribuição de tamanho para as suspensões coloidais foi medida através da técnica de espalhamento dinâmico de luz (do inglês DLS, *Dynamic Light Scattering*). O diâmetro obtido para as AuNP foi de 19 nm, ressaltando que neste caso, foi realizada apenas uma medida para o coloide. Para as AgNP foram realizadas medidas em triplicata, que resultaram em diâmetro médio de  $60 \pm 3$  nm. Logo em seguida às sínteses das suspensões coloidais, foi feita a caracterização do papel utilizado para a construção dos substratos.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PAPEL UTILIZADO ATRAVÉS DAS ESPECTROSCOPIAS NO INFRAVERMELHO E RAMAN

O passo seguinte deste trabalho foi a caracterização do substrato de papel utilizado no projeto; para isso foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho e espectroscopia no UV-VIS-NIR por refletância difusa, além de microscopia eletrônica de varredura. Esperava-se que a caracterização do substrato de papel utilizado nesse trabalho, com o apoio das técnicas citadas permitissem entender a influência da composição deles na construção de substratos. Nessa seção inicial são apresentados os resultados para as técnicas espectroscópicas vibracionais. Na Figura 12 é apresentado o espectro no infravermelho do papel com orifícios de 14  $\mu$ m que foi utilizado nesse trabalho.

Figura 12- Espectro no Infravermelho do papel puro de 14 micrômetros.



Condições espectrais: faixa espectral 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 512 scans.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Na Tabela 1 são apresentadas as tentativas de atribuição das principais bandas do espectro no infravermelho apresentado na Figura 12.

Tabela 1- Atribuição tentativa das bandas do espectro no infravermelho do papel, com base no espectro da celulose.

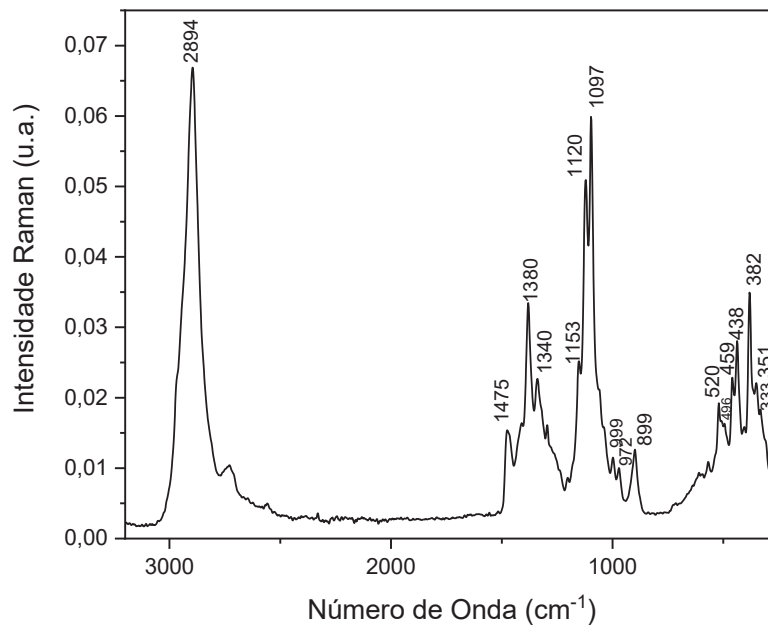
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição tentativa <sup>(a)</sup>
3310	Estiramento OH
2893	Estiramento antissimétrico $\text{CH}_2$
1642	$\text{H}_2\text{O}$ adsorvida
1428	Deformação $\text{CH}_2$ simétrico no plano
1365; 1312	Deformação CH
1161; 1103; 1026	Estiramento CO; CC e <i>wagging</i> $\text{CH}_3$
659	Deformação OH fora do plano

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

(a) Atribuição baseada no trabalho de Tsuboi (1957).

A partir do espectro no infravermelho do papel puro pode-se concluir que ele possui o perfil espectral semelhante ao da celulose, que foi reportado na literatura e é bastante conhecido (TSUBOI, 1957). Após essa análise foi feita a análise por espectroscopia Raman. Na Figura 13 é apresentado o espectro Raman do papel puro.

Figura 13- Espectro Raman do papel puro de 14 micrômetros.



Condições espectrais:  $\lambda_0 = 1064$  nm, média de 512 scans a 500 mW.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A espectroscopia Raman mostra algumas das bandas predominantes para a celulose, que são atribuídas a modos de estiramento COC, vibrações do anel de anidroglicose, modos de estiramento CO e vários modos de deformação CH<sub>2</sub>; e seus respectivos valores encontram-se reunidos na próxima Tabela. Modos de estiramento dos grupos CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> (CH<sub>x</sub>) são encontrados entre 2800 e 3000 cm<sup>-1</sup> (FECHNER et al., 2010). Na Tabela 2 são apresentadas algumas dessas principais bandas encontradas no espectro Raman da celulose e a tentativa de atribuição de acordo com seu número de onda e pesquisa na literatura.

Tabela 2- Atribuição tentativa de bandas Raman para a celulose.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição tentativa <sup>(b)</sup>
333; 351; 380	Deformação do anel CCC
438; 459	Deformação do anel CCO
496; 520	Deformação da ligação glicosídica COC
899	Modo estiramento éter COC
1097; 1120	Modo de estiramento da ligação glicosídica COC
1153	Modo de estiramento do anel CC
1380; 1475	Deformação CH <sub>2</sub>
2850 - 3000	Modo estiramento CH

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

(b) Atribuição baseada no trabalho de Fechner et al. (2010).

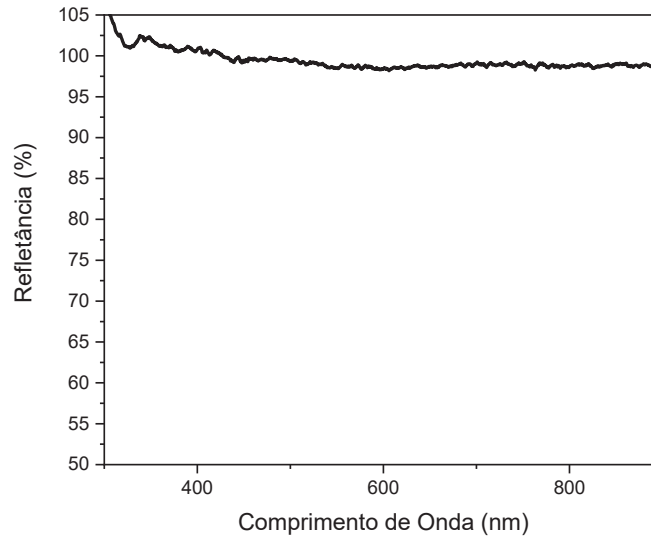
A partir da análise vibracional através da espectroscopia Raman, comparando as bandas apresentadas pelo substrato de papel analisado com as bandas reportadas na literatura, pode-se dizer que o mesmo se trata da celulose (FECHNER et al., 2010), sem modificações relevantes em seu perfil vibracional do que é reportado na literatura.

Na próxima seção serão apresentados os espectros de refletância difusa no UV-VIS-NIR, nos substratos construídos a partir da imobilização de AgNP. As propriedades plasmônicas das AgNP puderam ser verificadas utilizando essa técnica.

#### 4.3 REFLETÂNCIA DIFUSA NO UV-VIS-NIR DOS SUBSTRATOS CONSTRUÍDOS A PARTIR DA DEPOSIÇÃO DE AgNP

A técnica de refletância difusa no UV-VIS-NIR foi utilizada para poder verificar a presença das AgNP imobilizadas nos substratos que foram construídos. Para se ter uma base de comparação foi feito o branco apenas utilizando o papel puro, sem a adição dos modificadores NaOH, quitosana e as AgNP. Na Figura 14 é apresentado o espectro do branco.

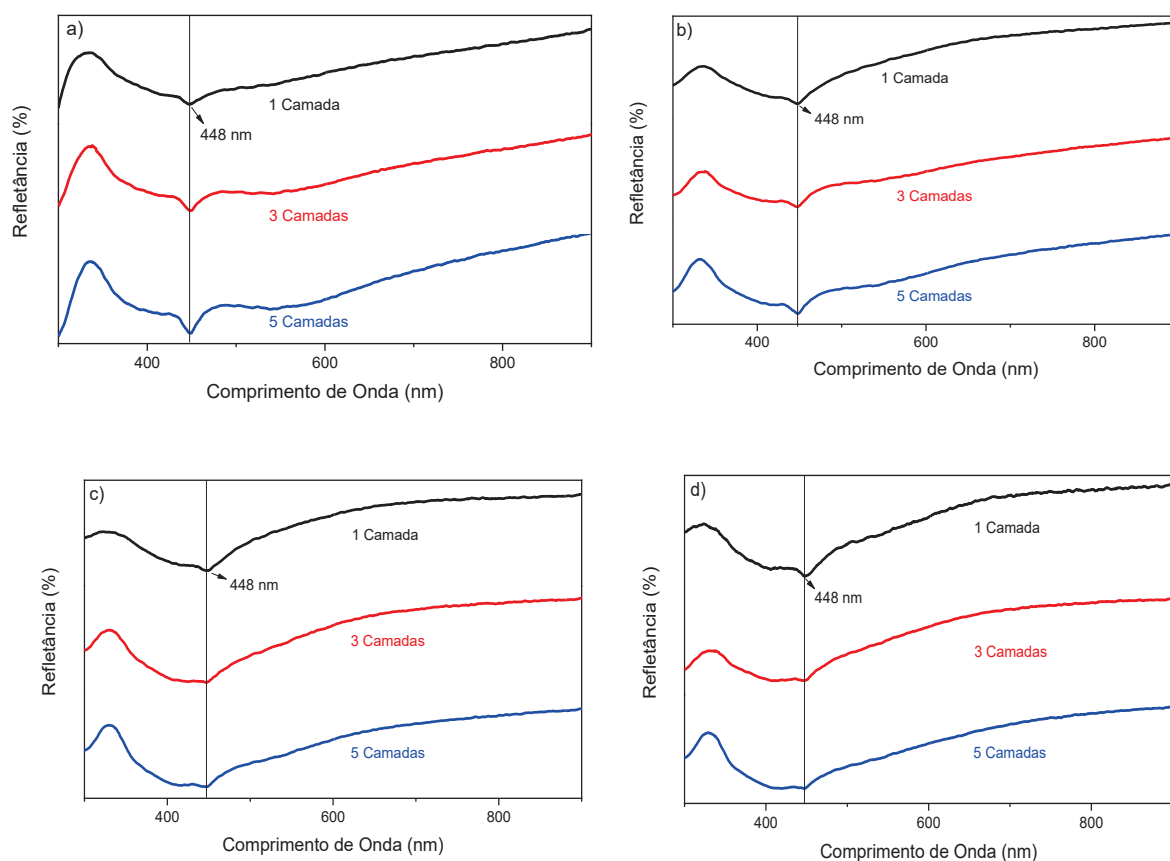
Figura 14- Espectro de refletância difusa no UV-VIS-NIR para o substrato de papel sem modificação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Analisando a Figura 14 percebe-se que não há nenhum mínimo de refletância ao longo do espectro, o que indica que não há adsorção de nanopartículas, nem de nenhuma outra espécie. Esse branco pode ser considerado ideal para comparação com os substratos que tem AgNP adsorvidas em suas superfícies. Na Figura 15 são apresentados os espectros de refletância para os substratos construídos a partir da utilização de AgNP com o inibidor de corrosão BTAH em diferentes concentrações com seus diferentes números de deposição, conforme a indicação da figura.

Figura 15- Espectros de refletância difusa no UV-VIS-NIR para os substratos construídos a partir da deposição de (1, 3 e 5) camadas de AgNP e o inibidor de corrosão BTAH.

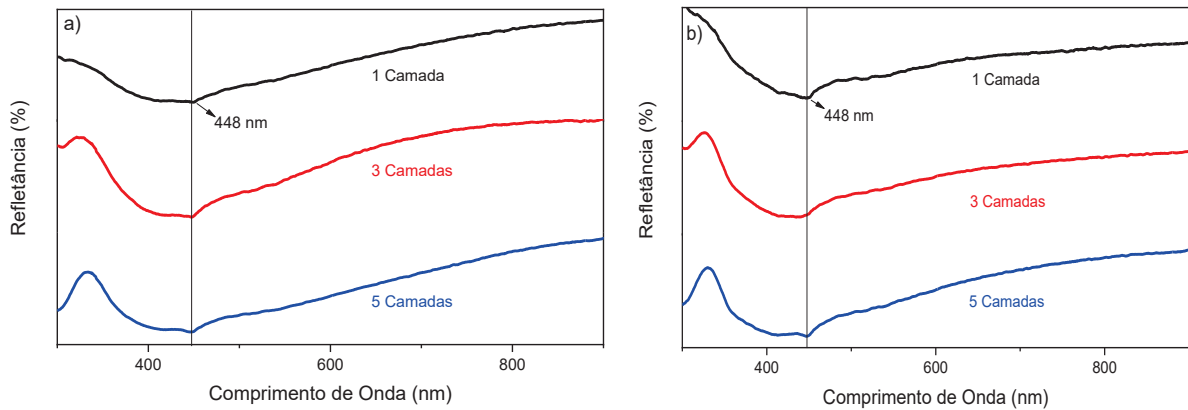


BTAH nas concentrações (em mol L<sup>-1</sup>); a)  $1,0 \times 10^{-3}$ ; b)  $1,0 \times 10^{-5}$ ; c)  $1,0 \times 10^{-6}$ ; d)  $1,0 \times 10^{-7}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Nos espectros apresentados nas Figuras 15 a) a d) pode ser observada uma banda em 448 nm, conforme está indicado nas mesmas. Essa banda manteve um padrão bastante similar nos diferentes espectros, possibilitando sua verificação independentemente do número de camadas de deposição de AgNP. A banda verificada coincide com as bandas de transição LSPR das AgNP, indicando sua presença nos substratos analisados. Também é importante mencionar que as propriedades ópticas das AgNP possivelmente foram mantidas quando comparadas com o espectro de extinção do coloide que foi apresentado na Figura 11. Na Figura 16 são mostrados os espectros de refletância dos substratos construídos a partir da utilização de AgNP com o inibidor de corrosão BZM em diferentes concentrações com seus diferentes números de deposição.

Figura 16- Espectros de refletância difusa no UV-VIS-NIR para os substratos construídos a partir da deposição de (1, 3 e 5) camadas de AgNP e o inibidor de corrosão BZM.



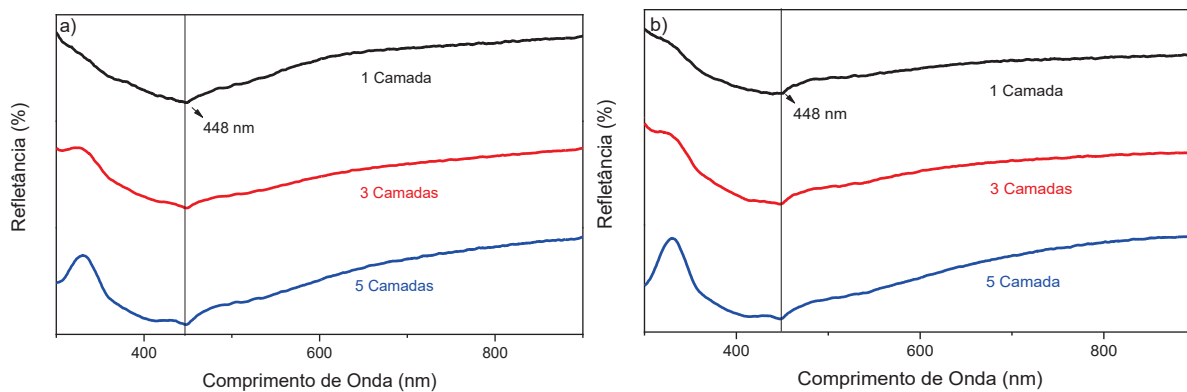
BZM nas concentrações (em mol L<sup>-1</sup>); a)  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e b)  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Analisando os espectros das Figuras 16 a) e b) pode ser observada uma banda em 448 nm. Novamente, a posição da banda manteve um padrão semelhante nos dois espectros. A coincidência da banda observada com as bandas de transição LSPR das AgNP é um indicativo de sua presença nos substratos preparados, com manutenção das propriedades ópticas das mesmas. Na Figura 17 são expostos os espectros de refletância para os substratos construídos utilizando a imobilização de AgNP com o inibidor de corrosão LMT em diferentes concentrações com seus diferentes números de deposição.



Figura 17- Espectros de refletância difusa no UV-VIS-NIR para os substratos construídos a partir da deposição de (1, 3 e 5) camadas de AgNP e o inibidor de corrosão LMT.



LMT nas concentrações (em mol L<sup>-1</sup>); a)  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e b)  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A partir dos espectros das Figuras 17 a) e b) novamente pode ser observado uma banda em 448 nm. As bandas também mantiveram um padrão semelhante nos dois espectros obtidos para os substratos construídos com diferentes números de deposições. A banda coincide com as bandas de transição LSPR das AgNP, podendo indicar a presença das mesmas e a manutenção das suas propriedades ópticas. Em todos os substratos analisados por refletância difusa no UV-VIS-NIR, portanto, para os diferentes inibidores de corrosão BTAH, BZM e LMT percebeu-se a manutenção das bandas de refletância na mesma região de 448 nm, mesmo com apenas 1 camada de deposição de AgNP.

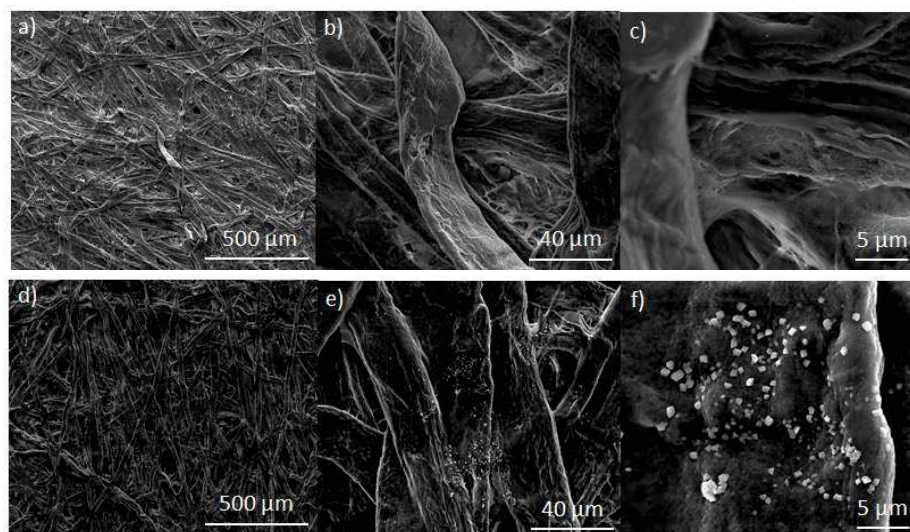
No próximo tópico, serão apresentadas as microscopias eletrônicas de varredura para os substratos construídos utilizando as NP de (Au e Ag).

#### 4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS PAPÉIS MODIFICADOS

Foram obtidas as imagens de microscopia eletrônica de varredura da modificação dos papéis com NaOH, quitosana e nanopartículas metálicas, utilizando BTAH na concentração de ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>). Optou-se por fazer essa análise apenas para o BTAH pois o processo de construção dos diferentes substratos ocorreu de maneira semelhante, utilizando sempre a mesma quantidade de camadas de deposição das nanopartículas e mudando os inibidores de corrosão e as suas respectivas concentrações. Para se ter uma ideia da morfologia da fibra de celulose e como ela fica após a modificação, foram feitas a microscopia do papel sem

modificações e do papel com os modificadores superficiais, e essas imagens são apresentadas na Figura 18. Cabe ressaltar que as imagens apresentadas nessa Figura foram obtidas sem a utilização de AgNP e AuNP.

Figura 18- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de: a)-c) substrato de papel puro com poros de 14  $\mu\text{m}$  e d)-f) dos substratos de papel com os modificadores de superfície NaOH, quitosana e BTAH ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), com diferentes ampliações.



As barras de tamanho são: a) e d) 500  $\mu\text{m}$ ; b) e e) 40  $\mu\text{m}$  e c) e f) 5  $\mu\text{m}$ .

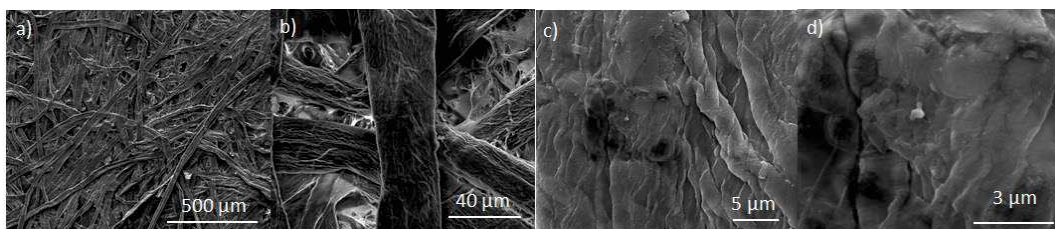
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A partir da análise das imagens SEM da Figura 18 pode-se observar as fibras de celulose sem os modificadores superficiais (Figuras 18 a), b) e c)) e com os modificadores superficiais NaOH, quitosana e BTAH ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) (Figuras 18 d), e) e f)). Nas micrografias apresentadas nas Figuras 18 a)-c) podem ser vistos poros do papel e como as fibras estão sobrepostas e interlaçadas, característico desses materiais. Pode-se observar nas imagens das Figuras 18 e) e f) a formação de cristais com tamanhos grandes e que estão distribuídos de maneira não homogênea na área analisada através da microscopia. Esses cristais podem ter se formado possivelmente pela adsorção seguida da secagem dos modificadores NaOH e quitosana.

#### 4.4.1 Microscopia eletrônica dos papéis modificados com AuNP

A seguir foram realizadas as microscopias eletrônicas de varredura dos papéis modificados com AuNP para caracterização dos substratos preparados. Na Figura 19 são apresentadas as imagens do substrato de papel com a deposição de apenas uma camada de AuNP sem os modificadores.

Figura 19- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do substrato de papel com a deposição de AuNP e diferentes magnificações.

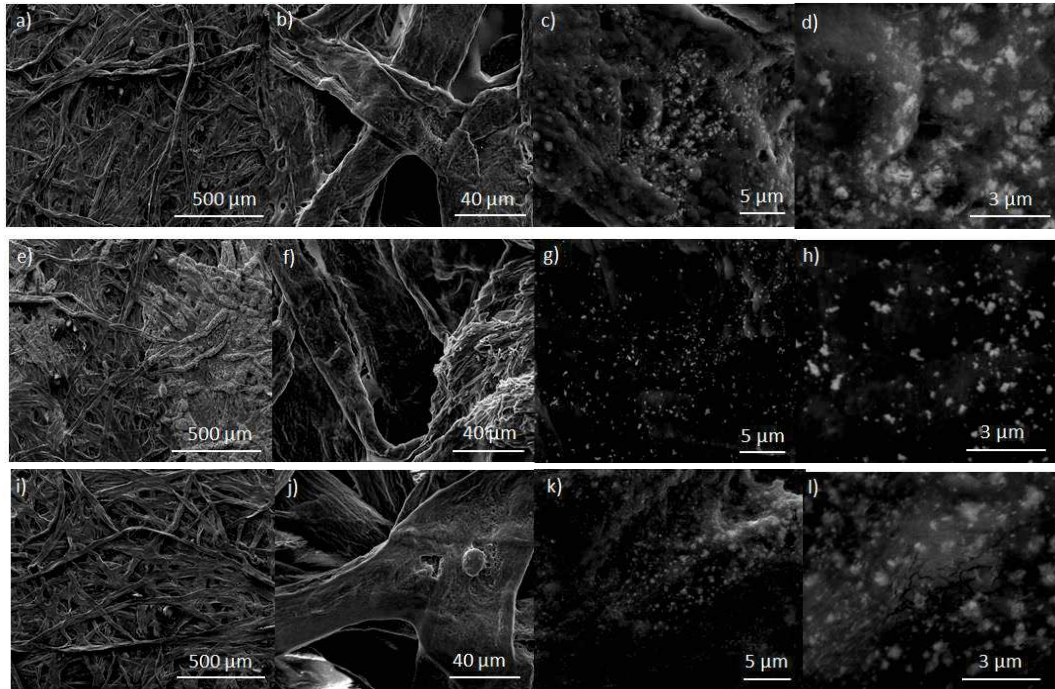


As barras de tamanho são: a) 500  $\mu\text{m}$ ; b) 40  $\mu\text{m}$ ; c) 5  $\mu\text{m}$  e d) 3  $\mu\text{m}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Para as imagens SEM obtidas na Figura 19 que contém o substrato de papel apenas com a deposição de AuNP, não é possível observar de forma clara a deposição das mesmas. Isso pode ser explicado pela deposição de apenas uma camada de nanopartículas e também seu tamanho médio ser muito pequeno, da ordem de 19 nm de acordo com os resultados de DLS, e não ser detectável devido ao limite de magnificação do microscópio. Na Figura 20 são apresentadas as imagens SEM dos substratos modificados a partir da imobilização de AuNP com diferentes camadas de deposição, utilizando o NaOH e quitosana como materiais indutores da adesão de nanopartículas, além do BTAH ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) adicionado após as AuNP.

Figura 20- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do substrato de papel com as diferentes camadas de deposições de AuNP: a)-d) 1 camada de AuNP; e)-h) 3 camadas; i)-l) 5 camadas, para diferentes ampliações.



As barras de tamanho são; a), e) e i) 500  $\mu\text{m}$ ; b), f) e j) 40  $\mu\text{m}$ ; c), g) e k) 5  $\mu\text{m}$  e d), h) e l) 3  $\mu\text{m}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Analisando as diferentes imagens SEM da Figura 20 obtidas através da construção dos substratos imobilizados com diferentes camadas de AuNP, pode-se observar a deposição do material nanoparticulado nos três tipos de substratos preparados. Percebe-se a formação de possíveis aglomerados de nanopartículas principalmente nas Figuras c), g) e k) para 1, 3 e 5 camadas de AuNP, respectivamente. As nanopartículas não se encontram distribuídas de maneira homogênea na superfície da celulose e isso é nítido quando se compara os substratos com 1 (Figuras 20 c) e d)) e 3 camadas (Figuras 20 g) e h)), pois aparentemente há mais material adsorvido no substrato com menor número de deposições, o que não seria esperado; porém, a micrografia 20 d) foi obtida a partir do aumento de magnificação de uma região com grande concentração de AuNP que foi visualizado na micrografia da Figura 20 c).

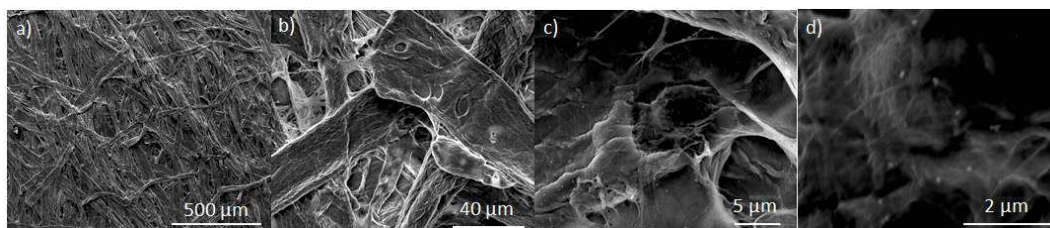
Há uma grande diferença na coloração no papel com um maior número de deposição de nanopartículas e isso indica que a região analisada no material pode não ter contribuído para essa análise de maneira mais precisa. Nas imagens SEM com 5 camadas de deposição (Figuras

20 i)-1)), observa-se uma grande quantidade de aglomerados o que pode estar associado a uma maior quantidade de AuNP adsorvida no material. O tamanho das AuNP não pôde ser calculado através das imagens porque elas encontraram-se aglomeradas e também devido às limitações de resolução instrumental.

#### 4.4.2 Microscopia eletrônica dos papéis modificados com AgNP

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram obtidas para os papéis modificados com AgNP para verificação da adsorção delas nos substratos preparados. Na Figura 21 são apresentadas as imagens do substrato de papel com a deposição de apenas uma camada de AgNP sem os modificadores.

Figura 21- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do substrato de papel com a deposição de AgNP e diferentes magnificações.

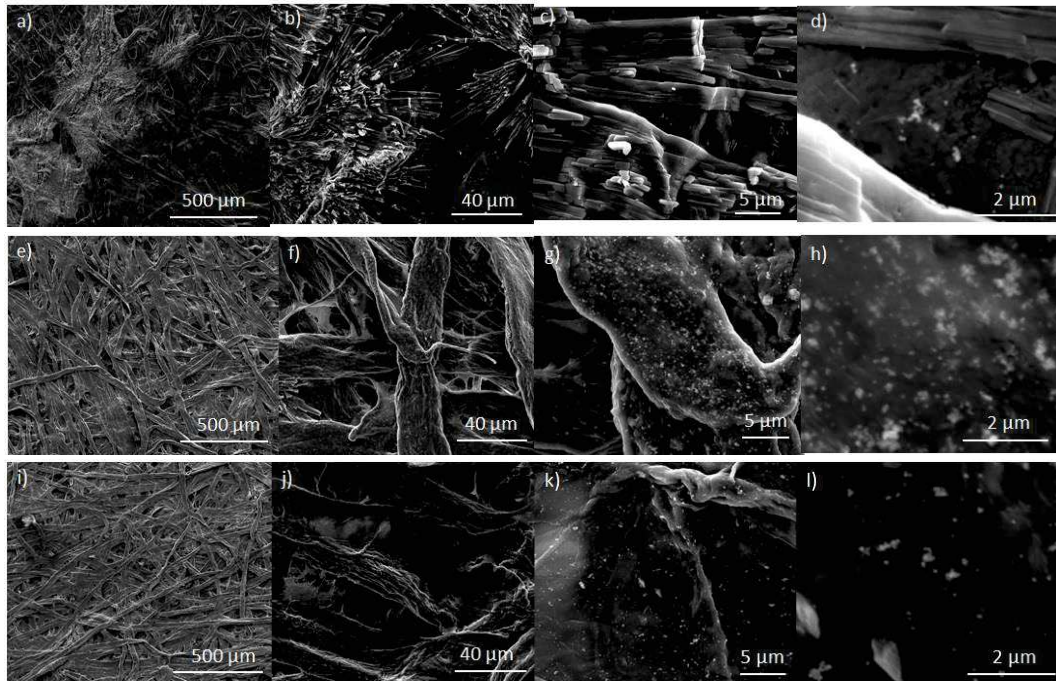


As barras de tamanho são: a) 500  $\mu\text{m}$ ; b) 40  $\mu\text{m}$ ; c) 5  $\mu\text{m}$  e d) 2  $\mu\text{m}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A partir da análise das imagens SEM da Figura 21 pode-se perceber a deposição de AgNP na superfície do substrato de papel. Na figura 21 d) observa-se alguns pontos que são bastante pequenos, o que pode ser um indicativo da deposição de AgNP no material preparado. Isso não foi observado na Figura 18 a)-c) que contém a micrografia do papel puro, ainda sem as modificações e adsorção das AgNP. Essa deposição não foi homogênea e também não é possível afirmar que os pontos são nanopartículas separadas, já que provavelmente as AgNP encontram-se aglomeradas. Na Figura 22 são mostradas as imagens SEM dos substratos modificados a partir da imobilização de AgNP com diferentes camadas de deposição, utilizando NaOH e quitosana como modificadores, além do benzotriazol ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ).

Figura 22- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do substrato de papel com as diferentes camadas de deposições de AgNP: a)-d) 1 camada de AgNP; e)-h) 3 camadas; i)-l) 5 camadas, para diferentes magnificações.



As barras de tamanho são: a), e) e i) 500  $\mu\text{m}$ ; b), f) e j) 40  $\mu\text{m}$ ; c), g) e k) 5  $\mu\text{m}$  e d), h) e l) 2  $\mu\text{m}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

As imagens SEM apresentadas na Figura 22 trazem a construção dos substratos imobilizados agora com diferentes camadas de deposição de AgNP. Observam-se nas Figuras 22 a) a d), obtidas do substrato com 1 camada de AgNP, regiões que parecem ter microcristais, possivelmente decorrentes da adsorção seguida da secagem dos modificadores superficiais NaOH e quitosana que são adicionados antes da deposição das nanopartículas. Na Figura 22 d) observam-se pequenos aglomerados em meio aos microcristais, o que pode ser a indicação da adsorção de nanopartículas nessa região.

Na sequência de imagens obtidas para o substrato construído com 3 camadas de deposição de AgNP nas Figuras 22 e)-h), pode-se observar nas Figuras 22 g) e h) uma grande quantidade de aglomerados de nanopartículas, indicando uma maior adsorção do material do que o observado para o substrato com menor quantidade de deposições. Porém, como já foi mencionado acima, a adsorção de nanopartículas na superfície de papel não ocorre de maneira homogênea. No substrato com o 5 deposições de AgNP, Figuras 22 i)-l), as imagens indicam

uma menor quantidade de nanopartículas adsorvidas, o que se sabe que não é verdade devido à maneira que o mesmo foi construído. Isso pode ser devido à região em que foi feita a aquisição das imagens, o que pode ter contribuído para essa percepção.

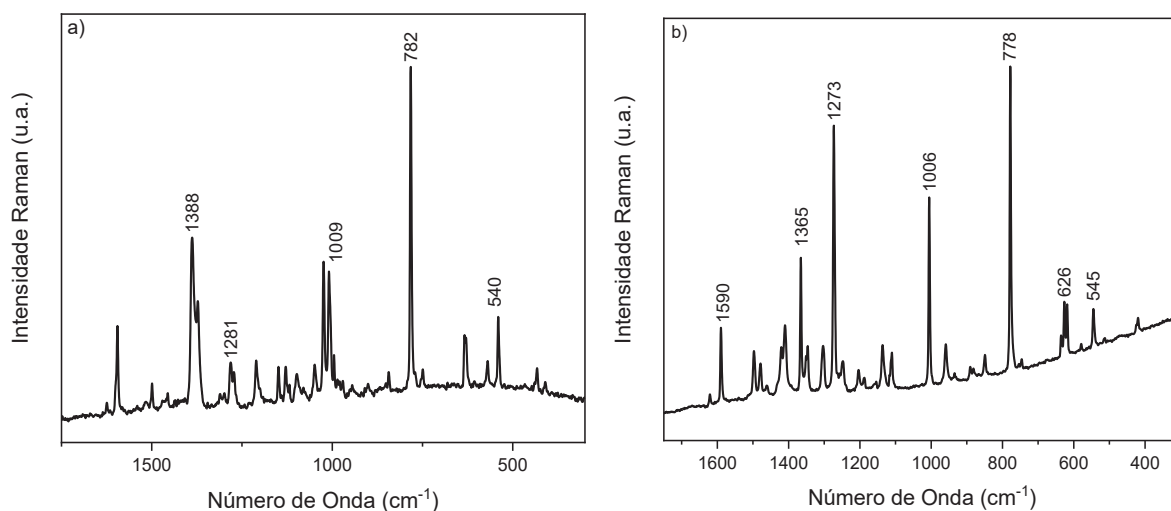
Quando se comparam as micrografias dos substratos com AuNP e AgNP percebe-se que as AgNP foram observadas mais facilmente. Esse fato pode ter decorrido das últimas possuírem um maior tamanho que as AuNP, já que, segundo a técnica de DLS, elas possuem diâmetro médio de  $60 \pm 3$  nm, podendo então ser melhor detectadas dentro da resolução do microscópio eletrônico utilizado.

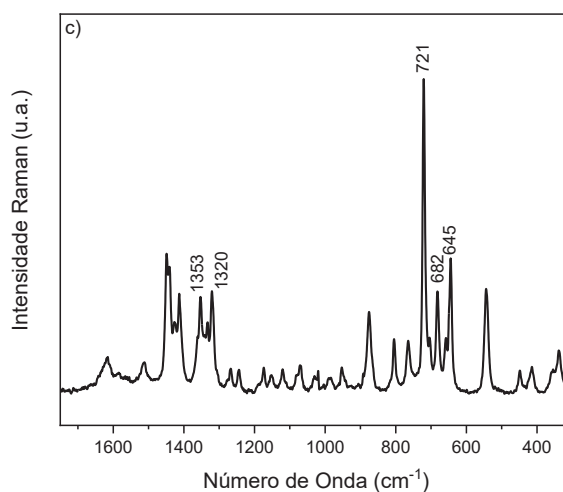
Os espectros Raman dos inibidores de corrosão utilizados nesse trabalho foram obtidos para comparação com os espectros SERS dos inibidores já adsorvidos nos substratos de papéis utilizados, esses resultados estão demonstrados nos próximos tópicos.

#### 4.5 ESPECTROS RAMAN DOS INIBIDORES DE CORROSÃO E INCRUSTAÇÃO

As moléculas de inibidores de corrosão e incrustação utilizadas nesse trabalho, BTAH, BZM e LMT foram analisadas utilizando a espectroscopia Raman. Na Figura 23 são apresentados os espectros Raman para as moléculas de inibidores de corrosão no estado sólido.

Figura 23- Espectros Raman das moléculas de inibidores de corrosão no estado sólido; a) benzotriazol; b) benzimidazol e c) L-metionina.





Condições espectrais:  $\lambda_0 = 632,8$  nm, lente objetiva de  $50\times$  e abertura numérica 0,51, potência de 10 mW e tempo de exposição de 50 s.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

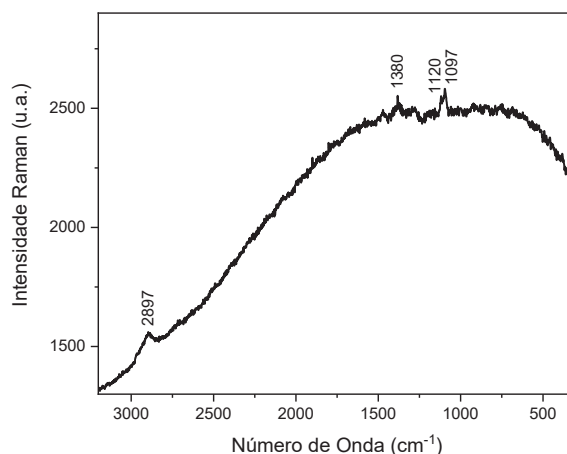
Os espectros obtidos para os inibidores de corrosão no estado sólido serviram para comparação e investigação de eventuais mudanças no perfil espectral após a adsorção dos mesmos nos substratos utilizando as nanopartículas de Au e Ag. A discussão das atribuições das bandas Raman mais relevantes para esse trabalho será realizada durante a discussão dos resultados SERS. No seguinte tópico, serão apresentados os espectros SERS dos inibidores acima nos substratos de papel com nanopartículas construídos nesse trabalho, utilizando a mesma radiação excitante.

#### 4.6 ESPECTROS SERS DOS INIBIDORES NOS SUBSTRATOS DE PAPÉIS

Para se ter uma maneira de comparar o espectro SERS dos inibidores de corrosão foi construído um substrato-branco, com a adição ao suporte de papel apenas dos modificadores NaOH, quitosana e o inibidor de corrosão benzotriazol ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>). Nessa construção as nanopartículas não foram adsorvidas. Cabe aqui ressaltar que todos os espectros que seguem nesse tópico 4.6, foram obtidos com os mesmos parâmetros experimentais:  $\lambda_0 = 632,8$  nm, lente objetiva de  $50\times$  e abertura numérica 0,51, potência de 10 mW e tempo de exposição de 20 s. Na Figura 24 é apresentado o espectro Raman do substrato branco composto pelo suporte de papel com os modificadores superficiais e o benzotriazol, sem a deposição de nanopartículas metálicas.



Figura 24- Espectro Raman do substrato branco composto do suporte de papel com os modificadores superficiais NaOH ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e quitosana ( $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ) e o inibidor de corrosão BTAH na concentração  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .



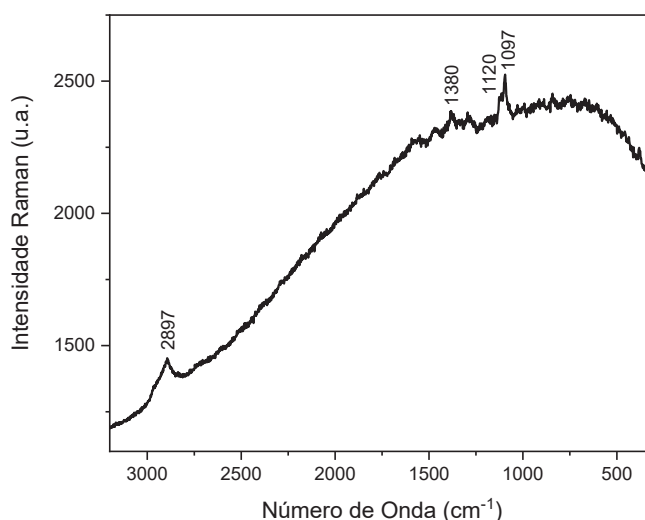
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Não foi possível observar no espectro da Figura 24 bandas relacionadas ao inibidor de corrosão benzotriazol, mas observou-se fluorescência em praticamente todo o intervalo espectral. As bandas que estão marcadas no espectro são de baixa intensidade e confundem-se com o ruído provocado, possivelmente, pela fluorescência. Essas bandas fracas podem ser atribuídas à celulose, que é a matriz utilizada nesse trabalho. Especificamente, as bandas em  $1097$  e  $1120 \text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao modo de estiramento da ligação glicosídica COC, a banda em  $1380 \text{ cm}^{-1}$  a deformação  $\text{CH}_2$  e a banda em  $2897 \text{ cm}^{-1}$  ao modo estiramento CH (FECHNER et al., 2010), conforme já foi apresentado na Tabela 2.

#### 4.6.1 Espectros SERS de inibidores de corrosão sobre substratos de papéis modificados com AuNP

A imobilização das AuNP foi realizada conforme a descrição feita no tópico 3.4, da metodologia, utilizando NaOH, quitosana, diferentes camadas de deposição de nanopartículas e, por fim, os inibidores de corrosão que foram estudados nesse trabalho. Na Figura 25 é apresentado o espectro Raman do suporte de papel com a deposição e secagem da AuNP, na ausência de qualquer dos inibidores de corrosão de interesse, que é considerado um substrato branco no presente estudo.

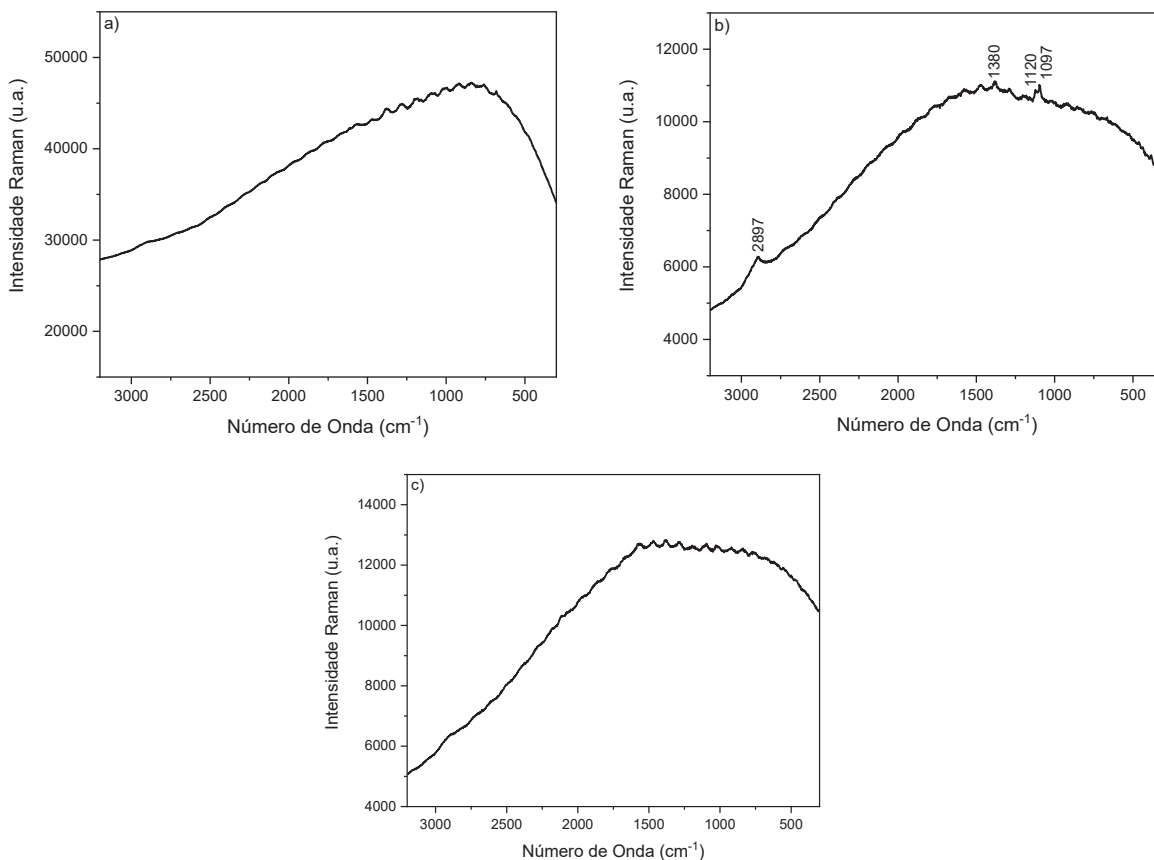
Figura 25- Espectro Raman do suporte papel com a deposição de AuNP.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Analisando o espectro da Figura 25, é possível observar algumas bandas fracas que estão sobrepostas a um intenso fundo de fluorescência; essas bandas fracas podem ser novamente identificadas com as bandas da matriz de papel utilizado. Isso foi notado no espectro da Figura 24, que foi construído apenas com os modificadores de superfície. As bandas em 1097 e 1120  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo de estiramento da ligação glicosídica COC, a banda em 1380  $\text{cm}^{-1}$  a deformação  $\text{CH}_2$  e a banda em 2897  $\text{cm}^{-1}$  ao modo estiramento CH, modos vibracionais encontrados no espectro Raman da celulose (FECHNER et al., 2010). Nesse substrato pode-se observar que somente a adição de AuNP não é capaz de suprimir o fundo de fluorescência. Na Figura 26 são apresentados os espectros Raman dos substratos de papel modificados pela adsorção de AuNP e na presença de benzotriazol ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ).

Figura 26- Espectros SERS do substrato de papel utilizando BTAH na concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , com diferentes camadas de deposição de AuNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.



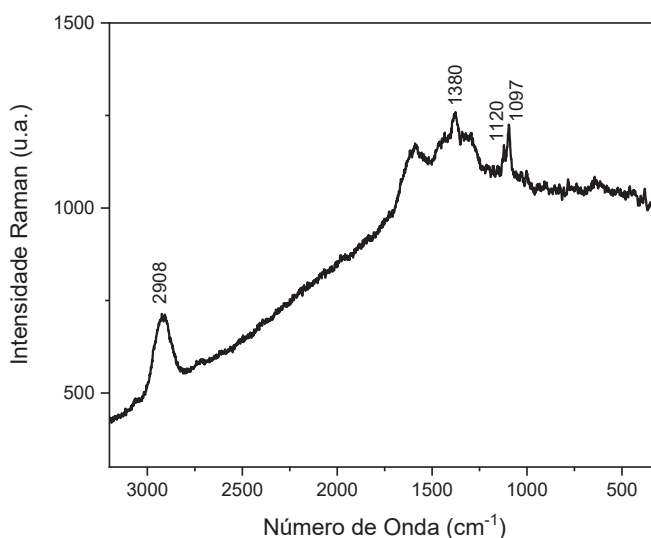
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Como pode ser observado nos espectros da Figura 26, em todas as tentativas de construção de substrato utilizando AuNP, com diferentes camadas de deposição das nanopartículas, não foi possível obter o espectro SERS do inibidor de corrosão benzotriazol. Nos três espectros percebe-se intensas bandas de fluorescência, sendo que no espectro da Figura 26 b) notam-se bandas de fraca intensidade em 1097, 1120, 1380 e 2897  $\text{cm}^{-1}$  que estão sobrepostas ao fundo de fluorescência e que, conforme foi discutido anteriormente, podem ser correlacionadas à celulose do suporte de papel. Por esse motivo, somente essas construções de substratos SERS foram realizadas utilizando as AuNP. A partir daí foi priorizada a utilização das nanopartículas de prata que exibiram melhor atividade SERS e isso será apresentado no próximo tópico.

#### 4.6.2 Espectros SERS de inibidores de corrosão sobre substratos de papéis modificados com AgNP

Os substratos SERS baseados em papel com AgNP foram construídos de acordo com o procedimento descrito no item 3.4 e caracterizados como discutido nos itens 4.1 a 4.4. A Figura 27 apresenta o espectro Raman do substrato de papel com a deposição de uma camada de AgNP, mas na ausência dos inibidores de corrosão, que tem a função de um substrato-branco.

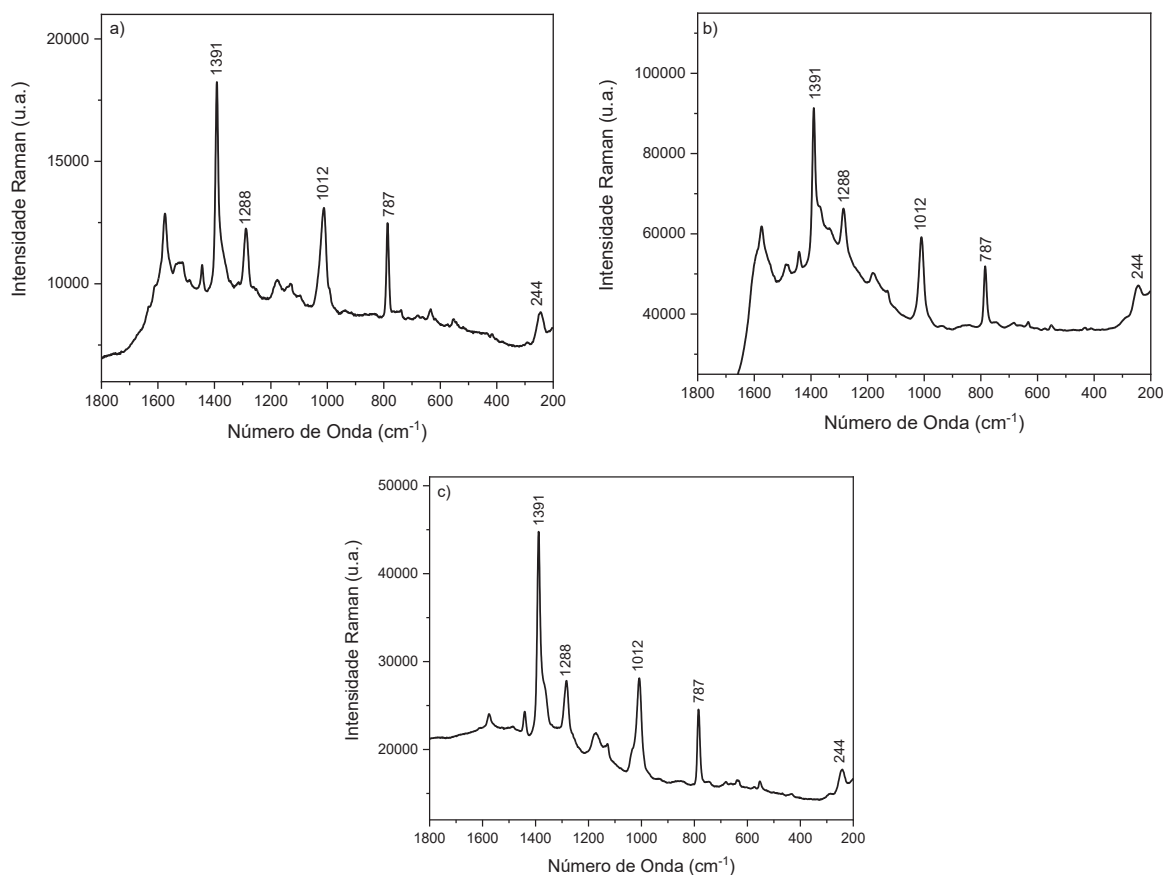
Figura 27- Espectro Raman do suporte de papel com a deposição de AgNP.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Conforme o apresentado pela Figura 27, a adição de AgNP acarreta uma diminuição considerável da fluorescência, fato que não ocorreu quando foram adicionadas apenas AuNP, o que já foi demonstrado anteriormente. Esse poderia ser um indício que efetivamente essa nanopartícula pode ser efetiva para construção de um bom substrato SERS com a matriz de papel. Algumas bandas podem ser observadas sobrepostas ao fundo de fluorescência: 1097, 1120, 1380 e 2908  $\text{cm}^{-1}$  e podem ser relacionadas com a matriz de celulose utilizada, conforme pode ser verificado na comparação com os valores na Tabela 2. Na Figura 28 são apresentados os espectros dos substratos de papel construídos com diferentes camadas de deposição de AgNP e com o inibidor de corrosão BTAH na concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 28- Espectros SERS do substrato de papel utilizando BTAH na concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A partir da análise dos espectros SERS da Figura 28 pode-se dizer que houve uma grande intensificação do sinal Raman já no espectro na Figura 28 a), que foi obtido para o substrato com deposição de apenas uma camada de AgNP. Essa intensificação pode ser constatada, quando o espectro desse substrato é comparado com o Raman da Figura 24, que contém o inibidor de corrosão benzotriazol sem AgNP e que não apresentou nenhuma banda que pudesse ser relacionada ao adsorbato. A intensificação das bandas Raman relacionadas ao inibidor de corrosão nos substratos de papel com os modificadores superficiais e AgNP foram observadas quando se compara com o espectro Raman do composto sólido, que foi apresentado na Figura 23 a).

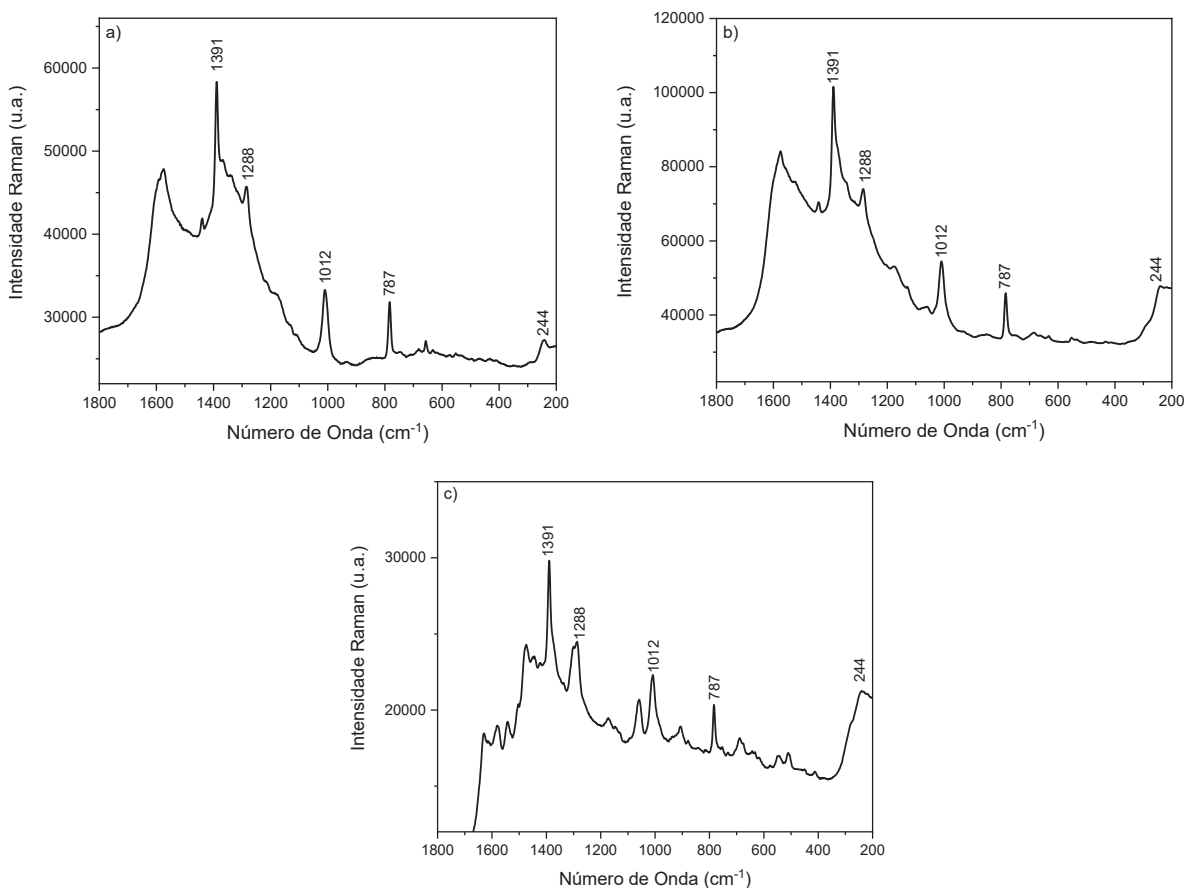
A intensificação do espalhamento Raman também foi observada para os substratos com um maior número de deposição de nanopartículas, no caso da Figura 28 b) c) para 3 e 5 camadas

de deposição de AgNP, respectivamente. Na literatura, vários trabalhos sobre os espectros SERS do inibidor BTAH são reportados em diferentes situações como eletroquímica e em suspensão coloidal (YOUUDA; NISHIHARA; ARAMAKI, 1988); (RUBIM, 1990); (CHAN; WEAVER, 1999). Pode-se considerar, portanto, bem estabelecido para essa molécula que o efeito SERS ocorre de forma intensa, além de já ter sido feita extensa discussão da atribuição das bandas SERS.

O espectro SERS BTAH mostra uma intensificação seletiva de algumas bandas, resultando em intensidades relativas diferentes do espectro do sólido. Os modos mais ativos nos espectros Raman do BTAH são esperados na região de 700-1700  $\text{cm}^{-1}$ . Nos espectros SERS das Figura 28 a), b) e c), há uma banda de baixa intensidade em 244  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao estiramento Ag-N. Nota-se uma diminuição relativa no SERS de uma intensa banda em 782  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman, atribuída à respiração do anel benzênico. No espectro SERS essa banda está deslocada para maior número de onda em 787  $\text{cm}^{-1}$  e com menor intensidade relativa. Já a banda em 1012  $\text{cm}^{-1}$  do espectro SERS possui a mesma atribuição (THOMAS et al., 2004a).

Cabe destacar algumas outras bandas que podem ser encontrados nos espectros Raman e SERS para essa molécula. As bandas em 1281  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman e 1288  $\text{cm}^{-1}$  no espectro SERS são atribuídas à deformação CH no plano mais estiramento CC. A banda em 1391  $\text{cm}^{-1}$  foi a que teve uma maior intensificação nos espectros SERS e está presente em 1388  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman; essa banda é atribuída ao modo vibracional de estiramento do anel triazol (THOMAS et al., 2004a). Na Figura 29 são apresentados os espectros dos substratos de papel construídos com diferentes camadas de deposição de AgNP com o benzotriazol na concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 29- Espectros SERS do substrato de papel utilizando BTAH na concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Analisando os espectros da Figura 29, pode-se notar que a intensificação do sinal SERS continua existindo para os três substratos construídos, com os diferentes números de camadas. Isso demonstra que a diminuição da concentração do inibidor não impediu a realização de análise SERS nos substratos imobilizados. Fazendo uma análise dos espectros e das suas respectivas bandas que novamente encontram-se marcadas nos mesmos, percebe-se que todas elas permanecem similares das que foram descritas anteriormente para os substratos da Figura 28. São as bandas em 244, 787, 1012, 1288 e 1391  $\text{cm}^{-1}$ .

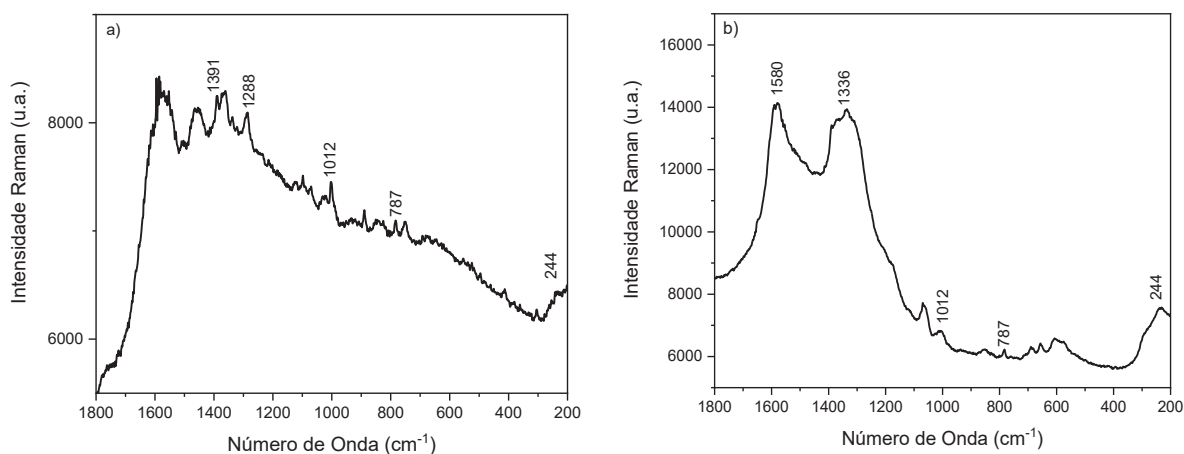
Alguns pontos precisam ser mais analisados nos espectros. Entre eles está o alargamento de algumas bandas e até a quase sobreposição delas, como pode ser observado nos espectros das Figuras 29 a) e b). Buscando na literatura possíveis explicações para essa característica encontrada durante as análises dos espectros SERS, pode-se atribuir a uma fotodegradação

parcial do material, devido à incidência do laser para a coleção do espectro (WANG; ALLRED; KNIGHT, 1995).

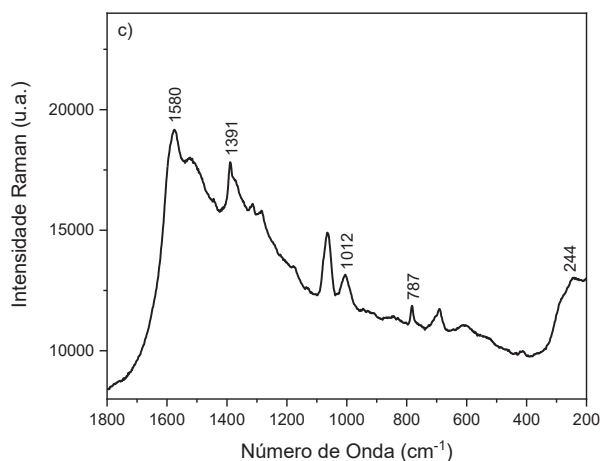
Essa fotodegradação pode gerar a formação de carbono amorfo, que é caracterizado nos espectros Raman pela formação de bandas alargadas e possivelmente sobrepostas na região entre 1300 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas largas podem ser causadas pela desordem estrutural do material que se torna amorfo (WANG; ALLRED; KNIGHT, 1995). Esse problema pode estar associado a algum parâmetro da análise instrumental, como intensidade do laser ou área iluminada muito pequena, e, portanto, pode ser possivelmente resolvido pela variação desses parâmetros.

Para se avaliar a resposta SERS do BTAH em uma concentração menor, foi feita uma diluição de sua solução e analisado a sua resposta SERS. Na Figura 30 são apresentados os espectros dos substratos de papel construídos com diferentes camadas de deposição de AgNP e com o BTAH na concentração de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 30- Espectros SERS do substrato de papel utilizando BTAH na concentração de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.







Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

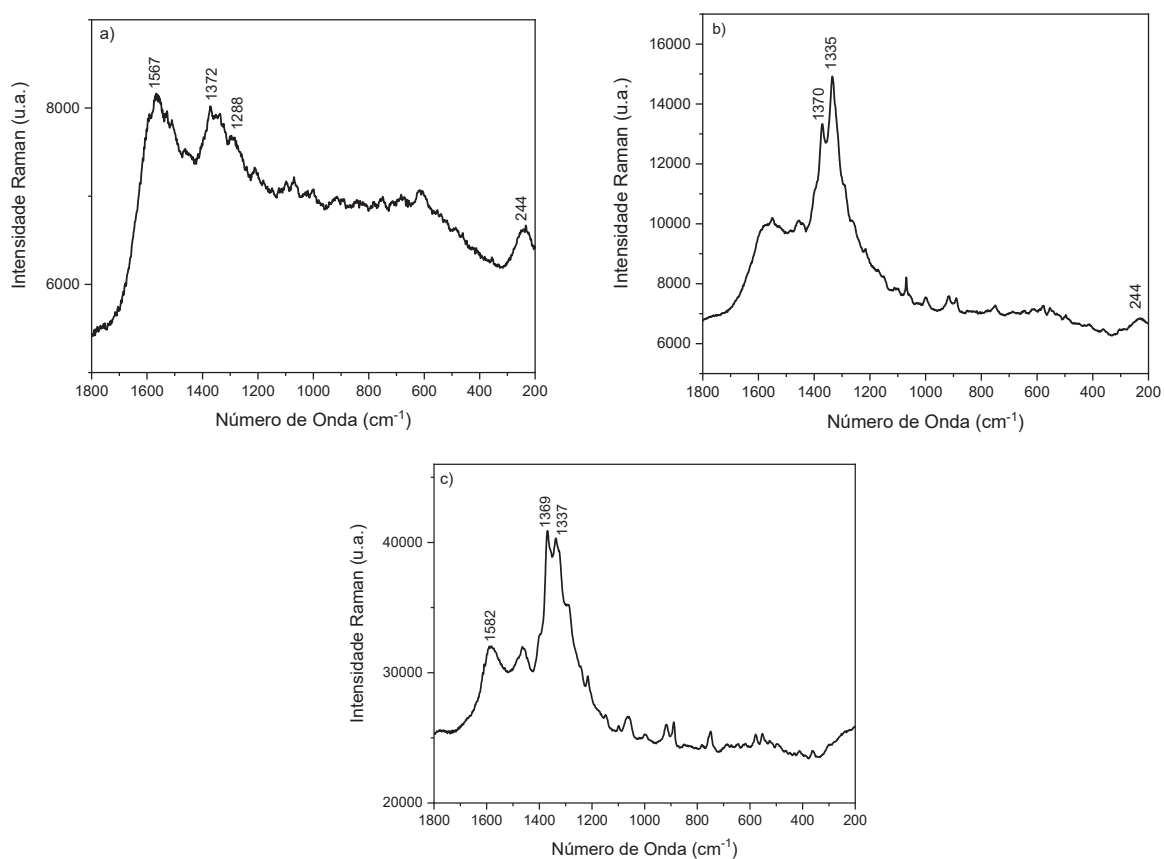
Nota-se na Figura 30 a) que apenas uma camada de deposição de AgNP não foi efetiva para a resposta SERS do benzotriazol em concentrações tão baixas no substrato analisado, aparecendo muito ruído e bandas pouco intensas. As bandas SERS que foram descritas anteriormente aparecem de maneira muito pouco intensas, mal se sobressaindo em relação ao ruído.

Nas Figuras 30 b) e c) pode-se perceber que os espectros SERS para a molécula analisada apresentaram as bandas características. Isso demonstra uma maior necessidade de imobilização de mais camadas de deposição de AgNP para obtenção da intensificação do sinal SERS para concentrações baixas do benzotriazol. As bandas em 244, 787 e 1012  $\text{cm}^{-1}$ , cujas atribuições já foram feitas anteriormente, são também observadas na Figura 30 b), com uma menor intensificação do sinal devido à baixa concentração do analito que pode ter como consequência uma menor quantidade de moléculas irradiadas pelo laser. Contudo, o surgimento de bandas muito largas, que indicam um processo de fotodegradação e formação de carbono amorfo, ocorreu novamente, com bandas muito intensas em 1336 e 1580  $\text{cm}^{-1}$ .

Processo semelhante de fotodegradação e formação de carbono amorfo foi observado no espectro da Figura 30 c). As bandas em 244, 787 e 1012  $\text{cm}^{-1}$  também aparecem nesse espectro, com uma pequena intensificação. Novamente, observam-se bandas largas características da formação de carbono amorfo entre 1300 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 1288  $\text{cm}^{-1}$  não aparece no espectro e a banda em 1391  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento do anel triazol, não é a mais intensa. A banda mais intensa no espectro em 1580  $\text{cm}^{-1}$  poderia ser atribuída ao estiramento do anel fenil (THOMAS et al., 2004a), porém o perfil espectral indica que pode ser melhor atribuída ao processo de formação de carbono amorfo por fotodegradação da amostra.

Na Figura 31 são apresentados os espectros dos substratos de papel construídos com diferentes camadas de deposição de AgNP e com o inibidor de corrosão BTAH na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 31- Espectros SERS do substrato de papel utilizando BTAH na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Analisando os espectros da Figura 31 dos substratos que foram construídos com a menor concentração do inibidor de corrosão benzotriazol ( $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ), pode-se perceber que ainda foi possível observar bandas características da substância no sinal SERS dos substratos analisados. A intensidade das bandas é menor do que a observada para os substratos construídos com uma maior concentração de inibidor de corrosão. Isso pode ser atribuído à baixa quantidade de moléculas do analito que podem espalhar o laser inelasticamente.

No espectro da Figura 31 a) mais uma vez não foi possível a obtenção de um bom espectro SERS, como foi também observado na Figura 30 a). A resolução das bandas nesse

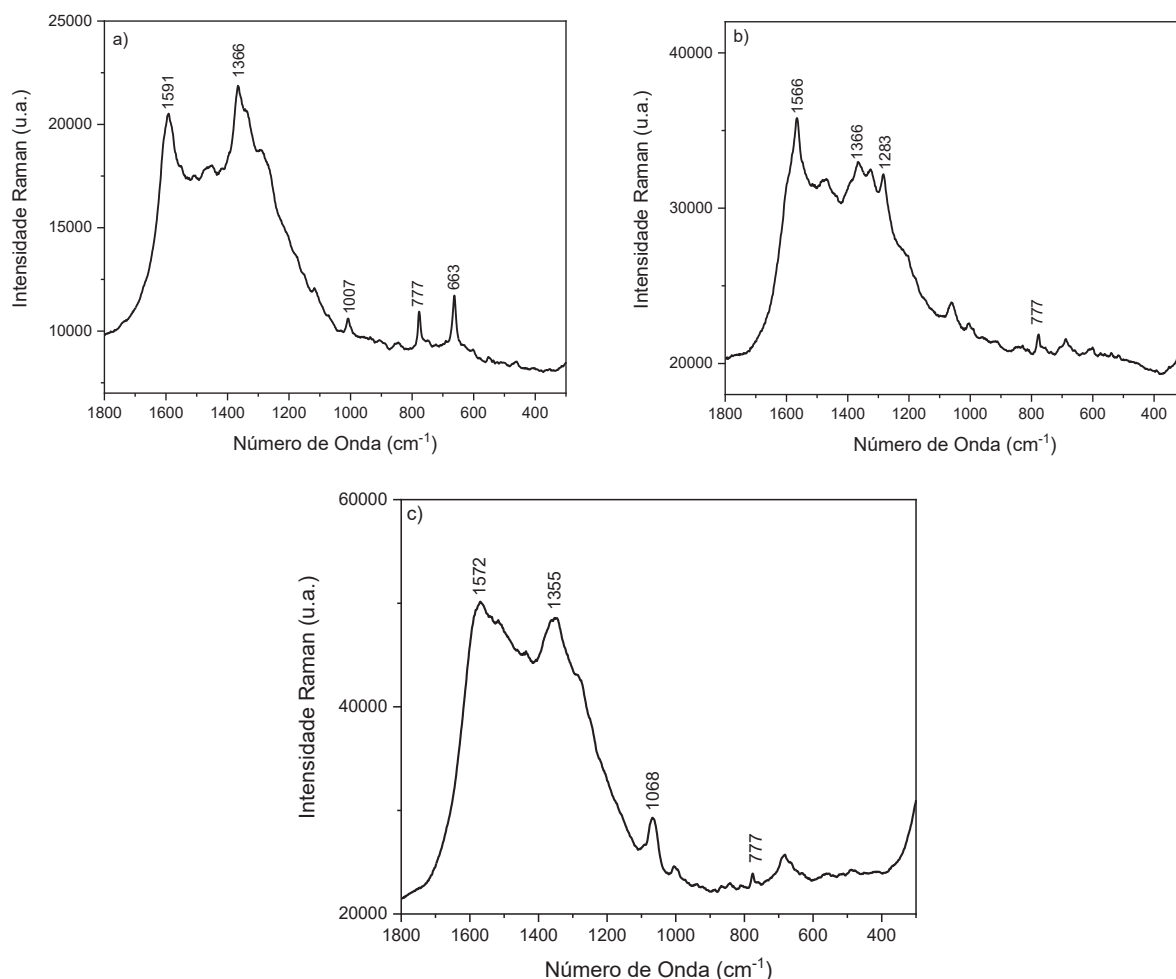
espectro está baixa e parece que houve formação de alta quantidade de carbono amorfo. Algumas bandas do benzotriazol podem ser observadas, apesar da baixa intensidade; entre elas, podemos destacar 244 e 1288  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 1372  $\text{cm}^{-1}$  e 1567  $\text{cm}^{-1}$  são largas e podem ser atribuídas ao processo e formação de carbono amorfo.

Com a deposição de mais material nanoparticulado nos substratos de papel foi possível obter um melhor espectro SERS, como pode ser visto analisando os espectros das Figuras 31 b) e c). No espectro da Figura 31 b) é possível ver a banda em 244  $\text{cm}^{-1}$ , mas o restante das bandas não está bem resolvido. O processo de fotodegradação também parece ter ocorrido nesse substrato e duas bandas mais intensas no espectro podem ser observadas em 1335 e 1370  $\text{cm}^{-1}$  que podem ter sido formadas a partir da sobreposição de outras bandas como as bandas em 1288 e 1391  $\text{cm}^{-1}$  que foram observadas nos espectros da Figura 28.

O espectro da Figura 31 c), para o benzotriazol sobre o substrato de papel com 5 camadas de AgNP apresenta maior intensidade do sinal SERS, mas continuou pouco resolvido, provavelmente devido à formação de carbono amorfo. Assim como no espectro da Figura 31 b) há a presença de bandas em 1337 e 1369  $\text{cm}^{-1}$ . Sendo assim, fica evidente que mais parâmetros de análise devem ser testados a fim de se melhorar a qualidade dos espectros e tornar possível a comparação com a literatura.

O segundo inibidor de corrosão analisado foi o BZM. Para esse inibidor, os espectros nos substratos foram obtidos para as concentrações de  $1,0 \times 10^{-3}$  e  $1,0 \times 10^{-5}$   $\text{mol L}^{-1}$ . Na Figura 32 são apresentados os espectros SERS do benzimidazol  $1,0 \times 10^{-3}$   $\text{mol L}^{-1}$  sobre os substratos de papel com diferentes números de camadas de deposição de AgNP.

Figura 32- Espectros SERS do substrato de papel utilizando BZM na concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A partir da análise dos espectros SERS da Figura 32 para o BZM na concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  sobre os substratos SERS, nota-se que nos três espectros há uma intensificação do sinal Raman, indicando que os substratos são ativos para o SERS dessa substância. Cabe destacar aqui que os espectros não estão bem resolvidos, com bandas alargadas e possivelmente sobrepostas na região entre 1300 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  nas três condições que os substratos foram construídos. Esse problema é muito semelhante com o descrito anteriormente para o BTAH sobre alguns dos substratos construídos e pode estar relacionado ao processo de fotodegradação do BZM e formação de carbono amorfo (WANG; ALLRED; KNIGHT, 1995).

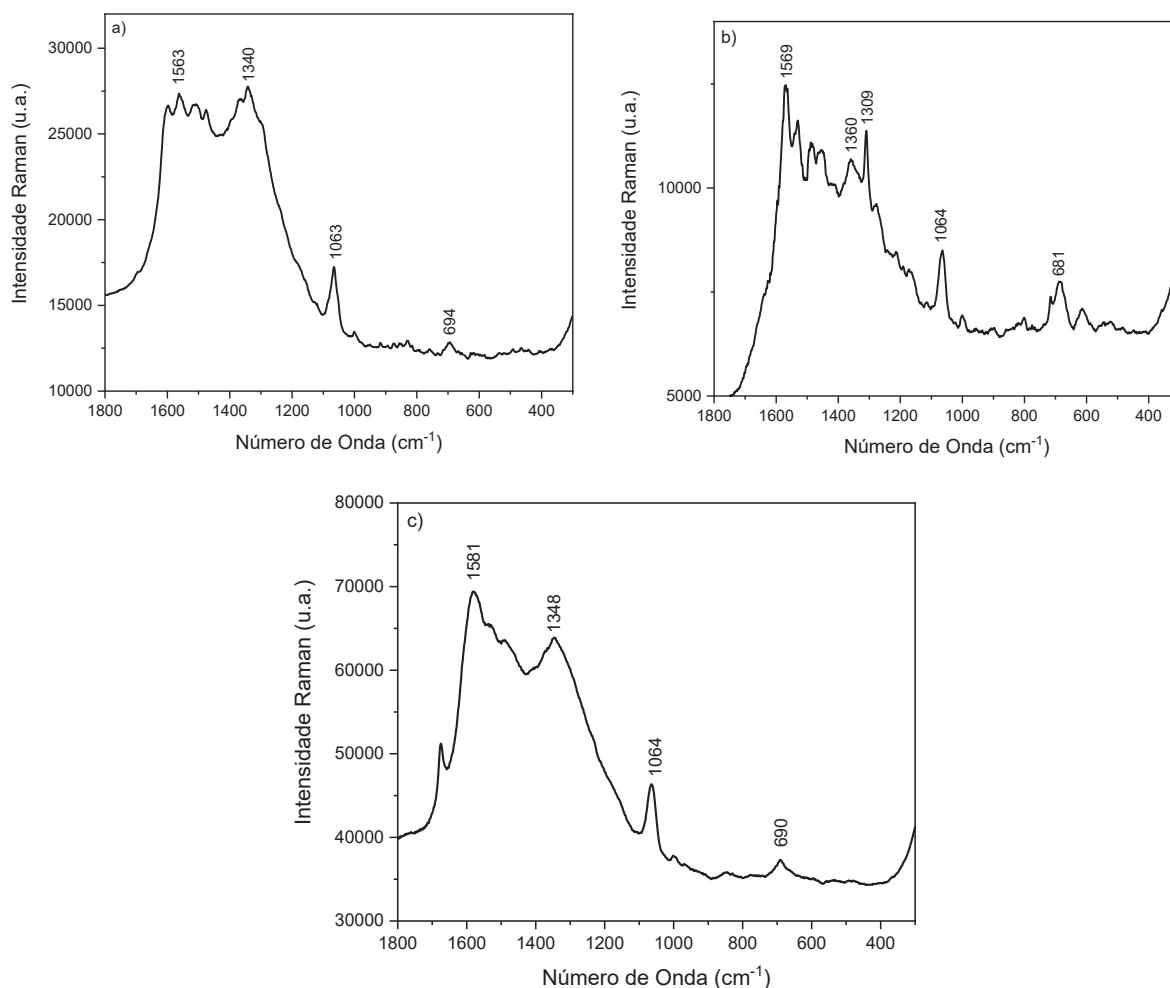
Cabe ressaltar que as bandas SERS do benzimidazol nos espectros não estão fáceis de serem identificadas, devido a essa formação de carbono amorfo e conseqüente alargamento. No

entanto, algumas bandas puderam ser identificadas e foram marcadas nos espectros da Figura 32 para uma atribuição com base na comparação com o espectro Raman do BZM sólido, apresentado na Figura 23 b) e na literatura. Segundo Kim et al. (2009), as bandas Raman mais intensas dos espectros SERS do BZM observadas no presente trabalho, que estão em 553, 782 e 1012  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídas como deformação NH fora do plano, deformação CH fora do plano e deformação CCC fora do plano, respectivamente. Uma banda menos intensa observada em 1279  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento do anel e deformação CH no plano. No espectro Raman do BZM sólido, as bandas atribuídas aos mesmos modos vibracionais acima foram observadas em 545, 778, 1006 e 1273  $\text{cm}^{-1}$ .

Todos os três espectros SERS da Figura 32 tiveram resolução pobre das bandas e a intensificação observada não ocorreu como foi reportado anteriormente na literatura. Nos espectros das Figuras 32 a), b) e c) aparece uma banda fraca em 777  $\text{cm}^{-1}$ , que é intensa no espectro Raman obtido para o sólido e também no espectro SERS do BZM reportado na literatura (KIM et al., 2009). As bandas largas, associadas ao processo de fotodegradação, foram encontradas nos três espectros entre 1300 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ . A molécula de benzimidazol é aromática e possui estrutura semelhante ao benzotriazol e, por esse motivo, era esperado que os espectros SERS fossem intensos, algo que não ocorreu. Novamente, é notado que há possivelmente um problema experimental que pode ter acarretado a formação de carbono amorfo.

Na Figura 33 são apresentados os espectros dos substratos de papel construídos com diferentes camadas de deposição de AgNP e com o inibidor de corrosão BZM na concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 33- Espectros SERS do substrato de papel utilizando BZM na concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.

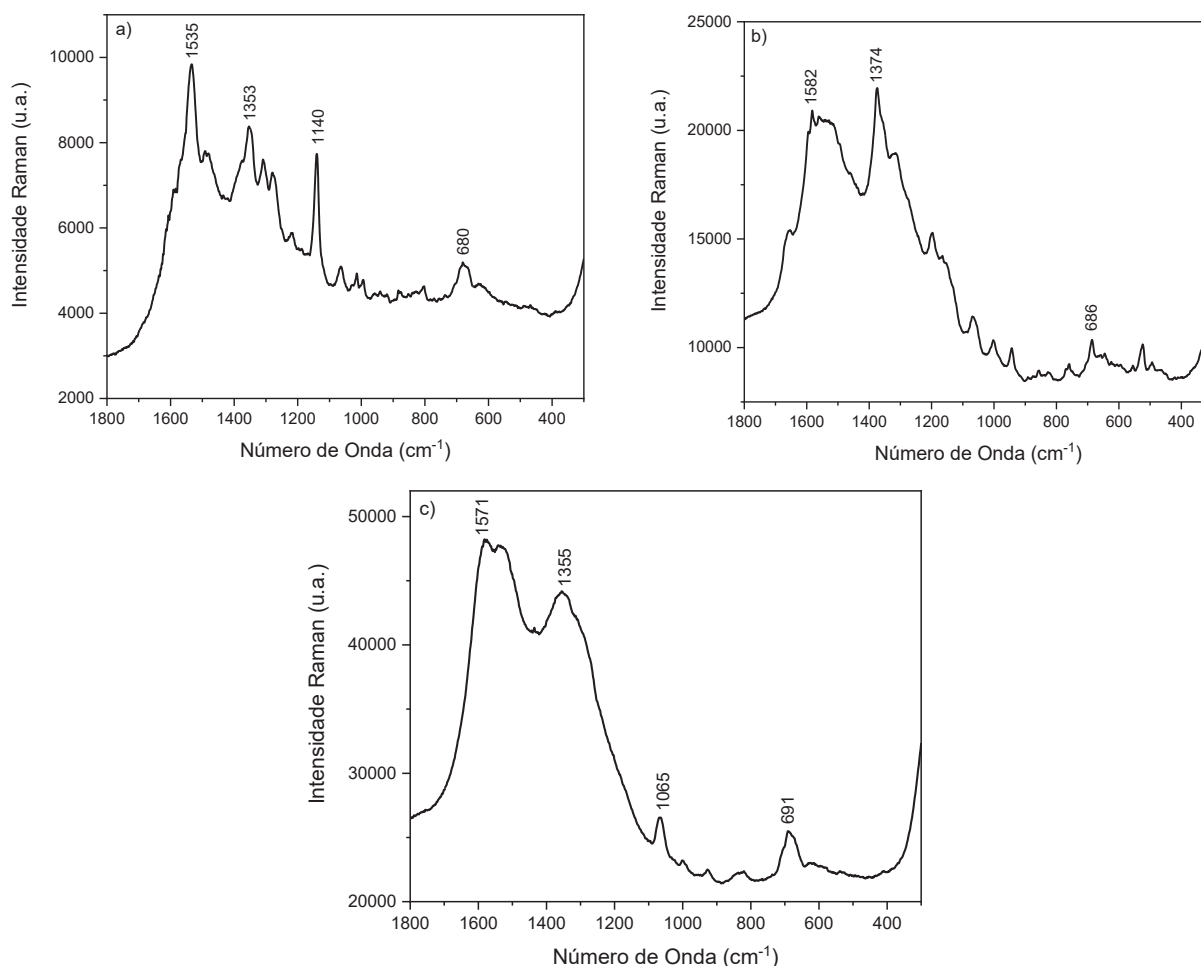


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Analisando os espectros SERS do BZM na concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  da Figura 33, novamente não foram obtidos espectros com bandas intensas. Os espectros obtidos são bastante semelhantes aos obtidos na Figura 32. As bandas mais alargadas podem ser observadas com grande intensificação e até suprimindo as bandas menos intensas da molécula. E isso pode ser devido também à formação de carbono amorfo.

O terceiro e último inibidor de corrosão estudado na presente dissertação foi a LMT, cujos espectros nas concentrações de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  sobre os substratos são apresentados na Figura 34, obtidos para diferentes camadas de deposição de AgNP.

Figura 34- Espectros SERS do substrato de papel utilizando LMT na concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

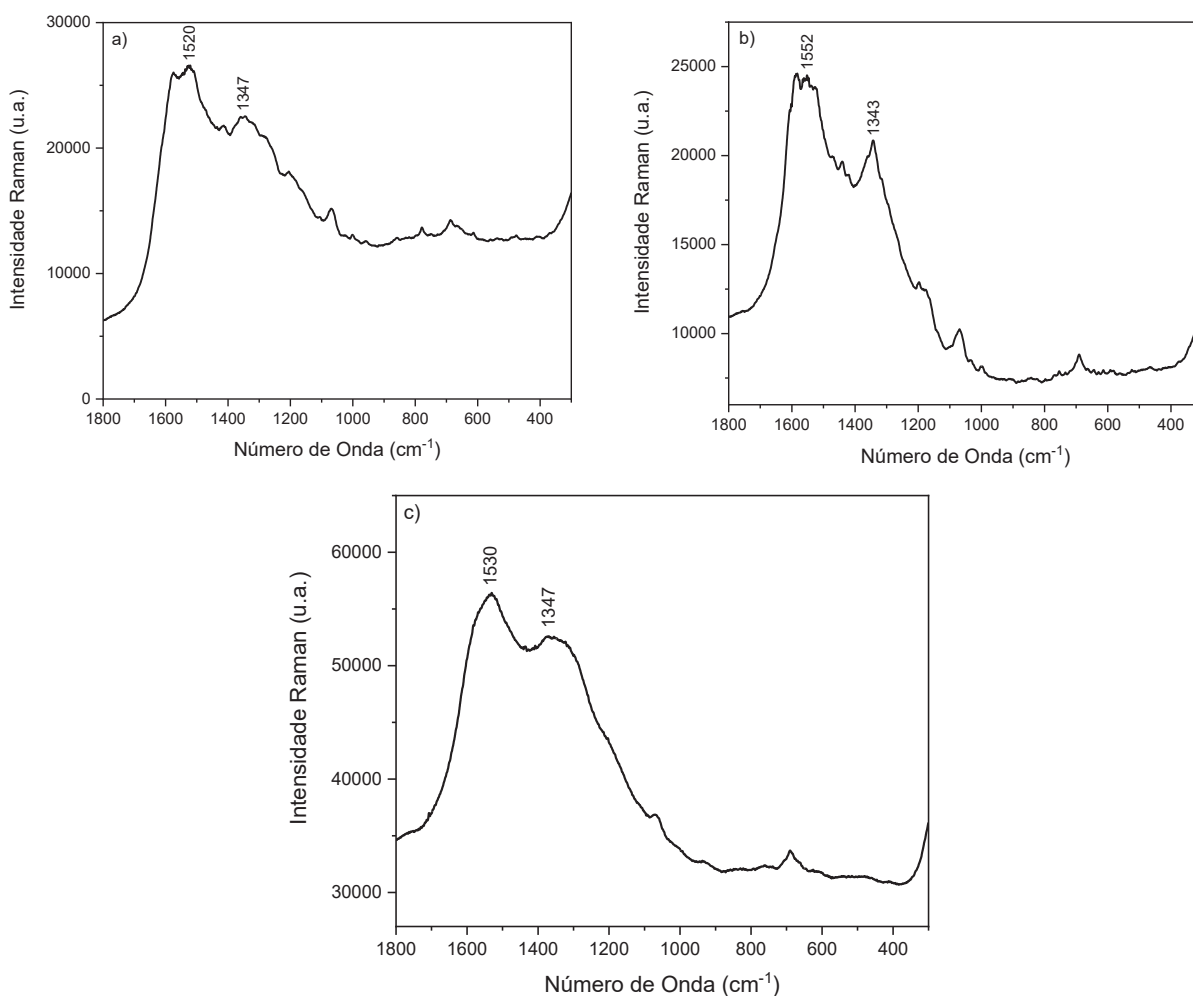
Analisando os espectros da LMT  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  da Figura 34, é possível notar que houve intensificação SERS, que pode estar associada à presença das nanopartículas no material analisado, demonstrando assim a atividade SERS do substrato.

Um ponto importante de ser ressaltar é o fato de a molécula de L-metionina ser um aminoácido que não apresenta grupo aromático e, portanto, a secção de choque Raman é baixa, o que torna mais difícil de se obter o espectro SERS da mesma. No espectro Raman dessa molécula no estado sólido, apresentado na Figura 23 c), é possível ver bandas em 645, 682 e 721  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem ao estiramento C—S e pode ser atribuído a vários rotâmeros de metionina, que diferem na orientação do grupo S—CH<sub>3</sub>. As bandas em 1320 e 1354  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao *wagging* CH<sub>2</sub> (GRAFF; BUKOWSKA, 2011).

Nos três espectros SERS da Figura 34 é possível ver bandas em torno de  $680\text{ cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas ao modo de estiramento C—S. Bandas em torno de  $1300$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  podem ser observadas e são bastante intensas. Contudo, essas bandas não estão bem definidas e parecem ter sido formadas possivelmente a partir da sobreposição de outras bandas e isso remete a formação de carbono amorfo, conforme já foi descrito anteriormente.

Na Figura 35 são apresentados os espectros SERS do inibidor de corrosão LMT na concentração de  $1,0 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$  sobre os substratos de papel construídos com diferentes camadas de deposição de AgNP.

Figura 35- Espectros SERS do substrato de papel utilizando LMT na concentração de  $1,0 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).



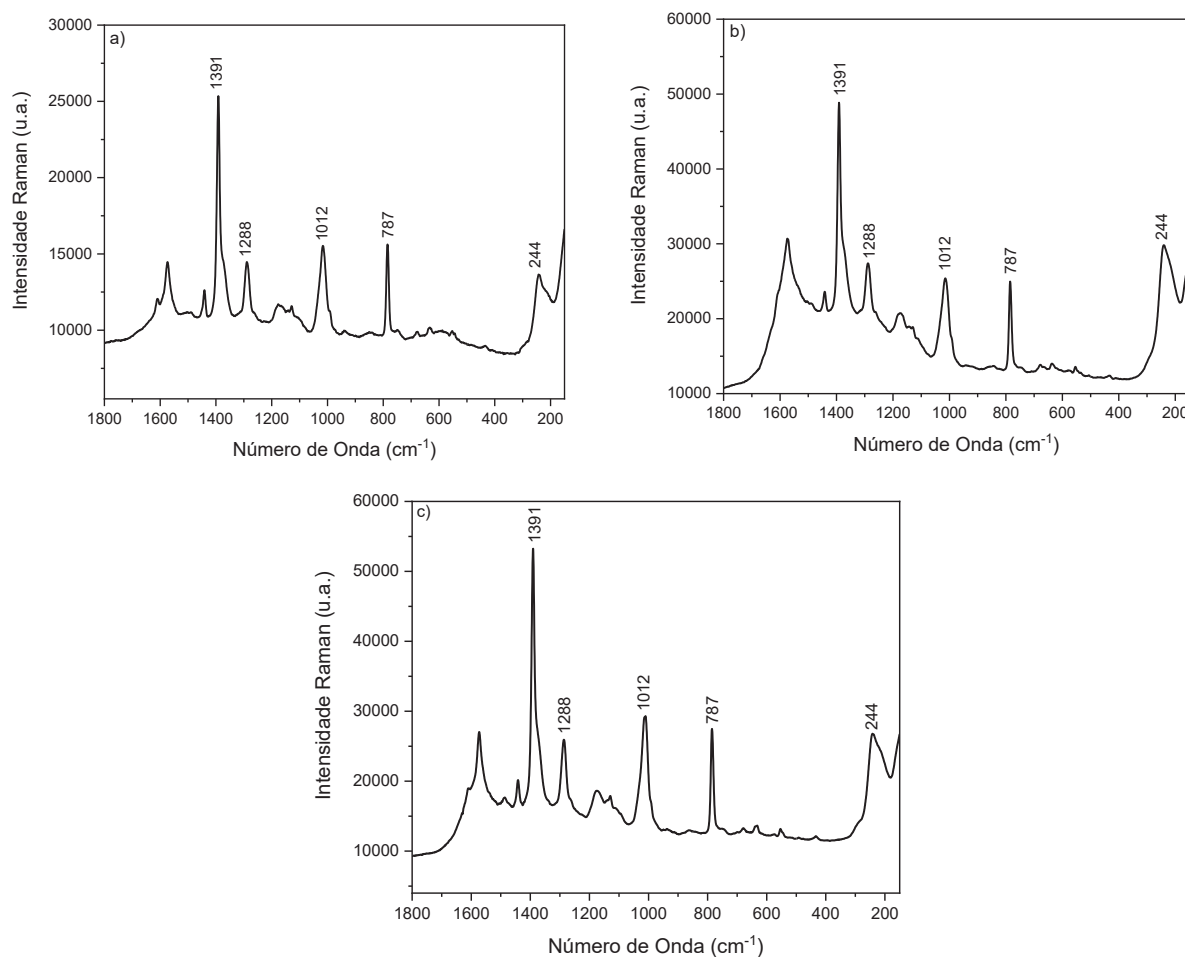
Analisando os espectros SERS da LMT é possível observar outra vez as bandas são largas com bandas intensas na região de 1300 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Nos espectros da Figura 35 a), b) e c), sendo difícil então fazer uma atribuição de frequências. O alargamento das bandas Raman pode estar associado ao processo de fotodegradação e formação de carbono amorfo, como foi discutido acima para os outros inibidores de corrosão estudados. Cabe ressaltar que os parâmetros experimentais de análise devem ser alterados para diminuir esse frequente processo de formação de carbono amorfo. E para se avaliar parâmetros experimentais, novos testes com os substratos preparados foram realizados, para avaliar se a qualidade dos espectros melhora e diminua o processo de fotodegradação. No seguinte tópico, esses novos testes serão apresentados.

#### **4.6.3 Dependência dos espectros SERS de inibidores de corrosão sobre substratos de papéis modificados com AgNP com os parâmetros experimentais**

Para tentar diminuir a o processo de fotodegradação e formação de carbono amorfo nos espectros analisados, alguns parâmetros experimentais foram avaliados. Dentre esses parâmetros que foram avaliados experimentalmente podemos citar a diminuição da potência do laser para obtenção dos espectros e também a mudança na lente objetiva de coleção. Para estes testes foram avaliadas a utilização das lentes objetivas de 10 $\times$  e 50 $\times$ , mantendo sempre a mesma linha laser em  $\lambda_0 = 632,8$  nm. Os primeiros testes foram realizados utilizando a lente objetiva de 50 $\times$  diminuindo a potência do laser, contudo os substratos analisados nessas condições não apresentaram significativa diminuição do processo de fotodegradação e formação de carbono amorfo. Então o foco para a realização desses novos testes foram utilizando a objetiva de 10 $\times$  com menor potência do laser para os substratos de papel construídos imobilizando AgNP.

Para os testes que serão apresentados a seguir, foram avaliados os efeitos da variação dos parâmetros experimentais de potência de 10 para 5 mW e troca da lente objetiva de 50 $\times$  (NA=0,51) para 10 $\times$  (NA = 0,25), mantendo  $\lambda_0 = 632,8$  nm e tempo de exposição de 20 s. Na Figura 36 são apresentados os espectros dos substratos de papel que foram construídos utilizando diferentes camadas de deposição de AgNP com o BTAH na concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L $^{-1}$ .

Figura 36- Espectros SERS do substrato de papel utilizando BTAH na concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.



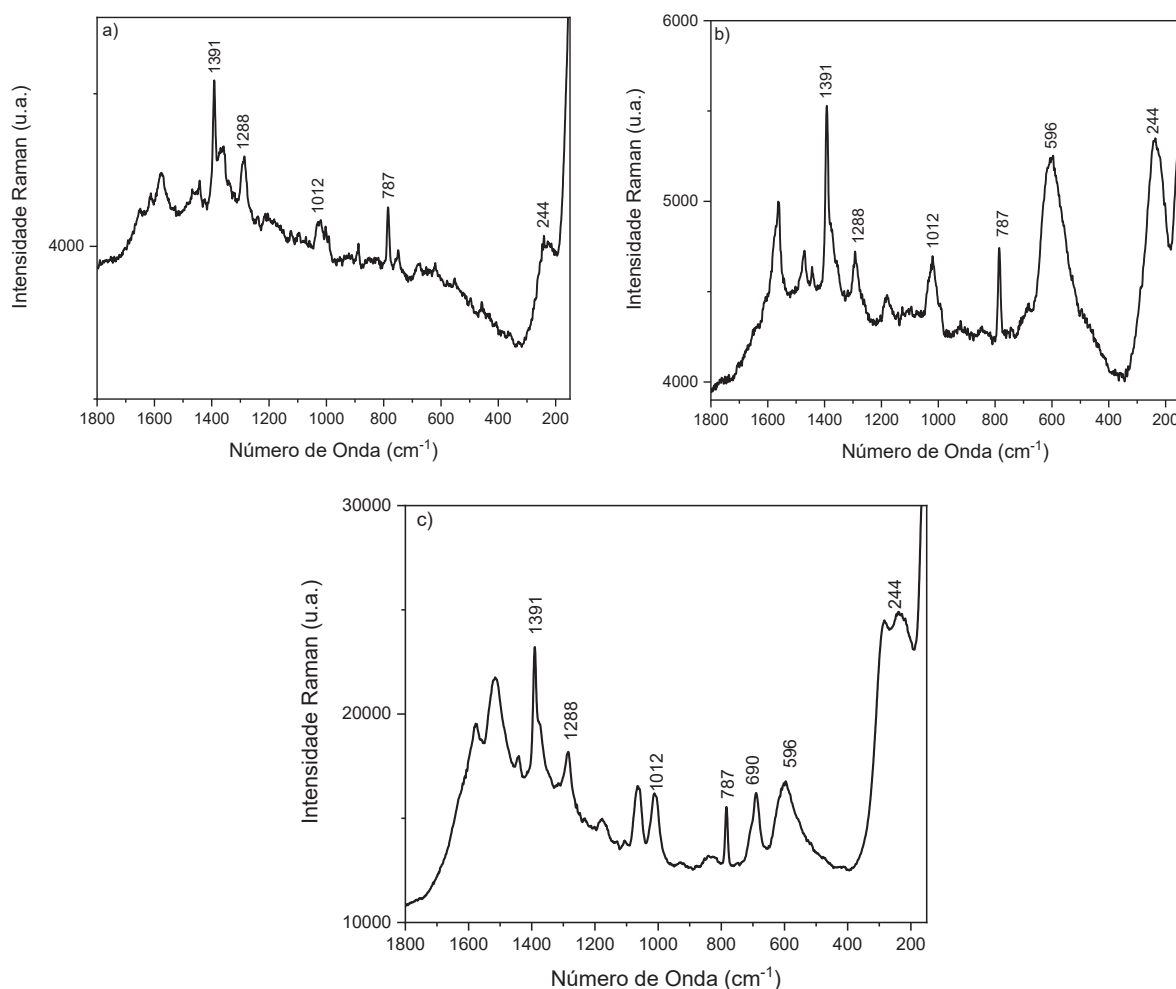
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Analisando os espectros da Figura 36 pode-se notar uma grande intensificação do sinal Raman para os três substratos construídos com diferentes camadas de deposição de AgNP. As bandas observadas em 244, 787, 1012, 1288 e  $1391 \text{ cm}^{-1}$  foram observadas anteriormente e suas atribuições já foram descritas e discutidas a partir da Figura 28. É importante destacar que o problema de fotodegradação e formação de carbono amorfo, já verificado na Figura 29 para esses substratos, foi bastante amenizado com a utilização da lente objetiva de  $10\times$  e com a diminuição da potência do laser.

Essa mudança de parâmetros demonstrou-se efetiva para obtenção de melhores espectros para esse substrato utilizando BTAH na concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Para os substratos construídos utilizando BTAH na concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  também tiveram

boa resposta utilizando esses parâmetros experimentais, seus resultados não estão aqui novamente expostos, pois com a utilização dos parâmetros anteriores, a resposta já havia sido bastante efetiva, sem a ocorrência do problema de fotodegradação das amostras. Na Figura 37 são exibidos os espectros dos substratos de papel que foram construídos utilizando diferentes camadas de deposição de AgNP com o BTAH na concentração de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 37- Espectros SERS do substrato de papel utilizando BTAH na concentração de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.



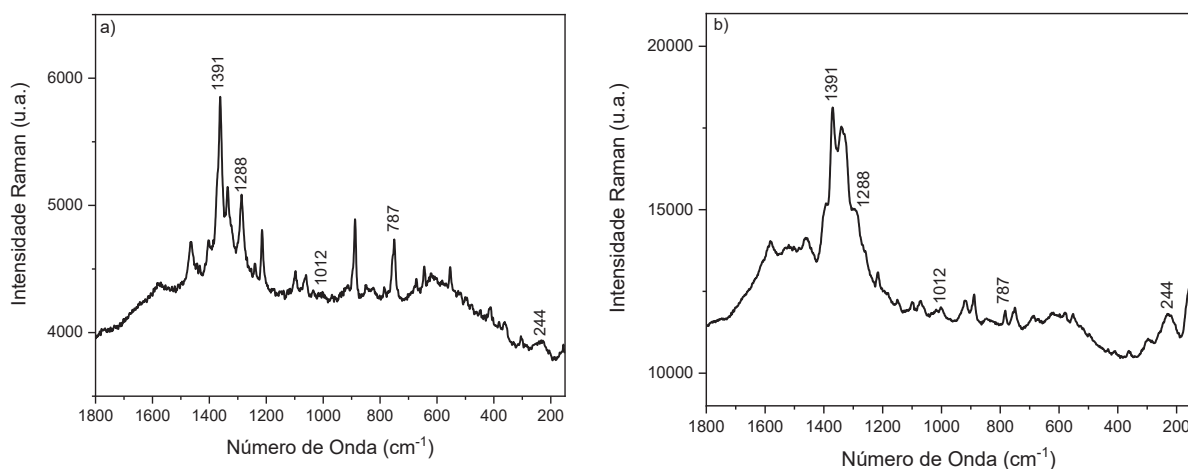
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

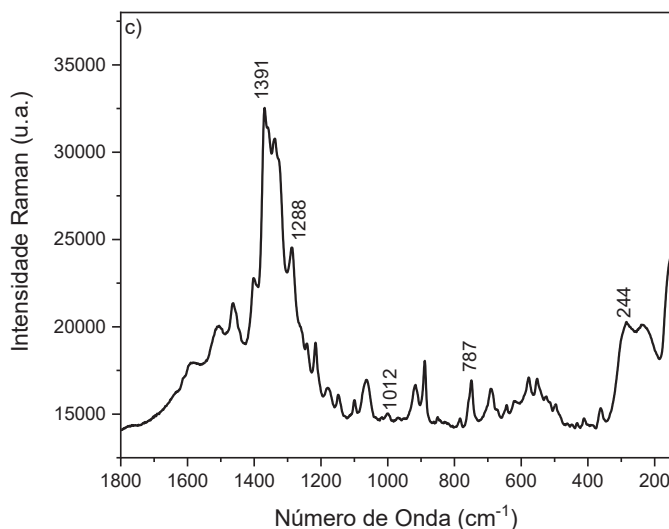
A partir da análise da Figura 37, pode-se notar que houve uma intensificação do sinal Raman, nos três substratos analisados. Isso foi possível analisar mesmo com o inibidor BTAH em uma concentração mais baixa. As principais bandas relacionadas ao SERS dessa molécula

estão indicadas nos espectros a), b) e c) para os substratos com diferentes números de camadas de deposição, e já foram discutidas anteriormente. Além disso também foi possível novamente notar uma diminuição da formação de carbono amorfo com a mudança da objetiva e diminuição da potência do laser. Cabe ressaltar que no espectro da Figura 37 b) e c) há algumas mudanças importantes em relação aos espectros anteriores para essa mesma molécula; como o aparecimento de uma banda no espectro b) em  $596\text{ cm}^{-1}$ , banda também observada no espectro c), além de uma banda em  $690\text{ cm}^{-1}$  nesse mesmo espectro. Essas bandas podem estar relacionadas a algum resquício de um dos modificadores como a quitosana. O surgimento dessas bandas, não impacta no aparecimento das bandas características desse composto.

Na Figura 38 estão apresentados os espectros dos substratos de papel que foram construídos utilizando diferentes camadas de deposição de AgNP com o BTAH na concentração de  $1,0 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 38- Espectros SERS do substrato de papel utilizando BTAH na concentração de  $1,0 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ , com diferentes camadas de deposição de AgNP; a) 1 camada; b) 3 camadas e c) 5 camadas.





Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A partir da análise dos espectros que são apresentados na Figura 38 pode-se notar que ainda foi possível observar as bandas características do BTAH, mesmo em concentração tão baixa de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Houve intensificação do sinal Raman, demonstrando atividade SERS nos diferentes substratos. Mas cabe destacar que mesmo com a mudança de parâmetros experimentais de mudança de objetiva e diminuição da potência do laser, não foi possível diminuir por completo o processo de fotodegradação, como pode ser observado principalmente nos espectros das Figura 38 b) e c), com o aparecimento de bandas alargadas e possivelmente sobrepostas. Isso pode ser um indício de que mesmo com a mudança de parâmetros, o problema pode persistir como foi nesse caso.

Os substratos construídos utilizando os inibidores benzimidazol e L-metionina não obtiveram mudanças significativas nas convoluções dos sinais do carbono amorfo mesmo quando analisados com esses diferentes parâmetros experimentais. A formação de carbono amorfo ainda foi um problema persistente e por isso os espectros que foram obtidos não são trazidos nesse texto. Esses resultados podem demonstrar que talvez seja bom testar a mudança de concentração dos modificadores superficiais NaOH e quitosana e/ou mudar algo na metodologia de deposição, para verificar se a formação de carbono amorfo pode diminuir. Alguns aspectos experimentais como a utilização de potências ainda mais baixas, tempos de aquisição menores, mapeamentos e depois soma de espectros obtidos com tempos baixos de acumulação também podem ser verificados futuramente para melhorar a qualidade de resolução dos espectros.

## 5 CONCLUSÕES

A partir da realização desse projeto de mestrado, foi possível obter resultados promissores para a construção de substratos SERS utilizando matriz de celulose. As suspensões coloidais de Au e Ag foram sintetizadas para construção de substratos SERS, e foi possível manter suas propriedades ópticas, que foram monitoradas através da espectroscopia no UV-VIS-NIR, quando foram imobilizadas em suportes de papel, independentemente da quantidade adicionada. O tamanho médio das partículas das suspensões coloidais foi medido através da técnica de DLS, resultando em 19 e  $60\pm 3$  nm para as AuNP e AgNP, respectivamente.

O suporte de papel utilizado nesse trabalho foi caracterizado utilizando a espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman e a sua caracterização vibracional foi feita de acordo com a literatura comparando com trabalhos que avaliaram a celulose. Nessa comparação pôde-se perceber que o suporte contém os perfis espectrais para as duas técnicas vibracionais concordando com a literatura. Também foi avaliada a morfologia dos papéis através da obtenção de imagens de microscopia eletrônica de varredura, técnica que complementou a caracterização do papel, demonstrando as fibras de celulose e como elas estão dispostas e os poros que o papel apresenta foram observados.

Foram construídos substratos de papel utilizando nanopartículas de ouro ou prata e com a deposição de diferentes camadas, geralmente (1, 3 e 5) e foram depositados inibidores de corrosão comerciais para avaliar os seus desempenhos SERS. As AuNP não foram efetivas para a obtenção de sinal SERS nos substratos analisados e o foco ficou com as AgNP que apresentaram melhor desempenho SERS.

Os substratos SERS construídos a partir da imobilização de AgNP demonstraram serem SERS ativos. Os espectros SERS com maiores intensidades foram obtidos a partir da utilização do BTAH nas concentrações de  $(1,0\times 10^{-3}$  e  $1,0\times 10^{-5})$  mol L<sup>-1</sup> que teve suas bandas SERS características discutidas no decorrer do texto. Os substratos utilizando menores concentração desse analito ( $1,0\times 10^{-6}$  e  $1,0\times 10^{-7}$ ) mol L<sup>-1</sup> demonstraram atividade SERS mesmo nessas baixas concentrações, contudo, foi observado o processo de fotodegradação nos espectros e formação de carbono amorfo. A formação de carbono amorfo ficou evidente nos substratos preparados a partir dos inibidores de corrosão BZM e LMT nas duas concentrações estudadas para os mesmos ( $1,0\times 10^{-3}$  e  $1,0\times 10^{-5}$ ) mol L<sup>-1</sup>.

Novos testes foram realizados para a avaliação de parâmetros experimentais e verificação da diminuição do processo de fotodegradação e formação de carbono amorfo nos substratos preparados com AgNP. Através da realização dos experimentos verificou-se que a

densidade de potência do laser utilizado ( $\lambda_0 = 632,8$  nm) deve ser mais baixa, para evitar possível degradação dos analitos. Com a utilização da lente objetiva de  $10\times$  e com uma potência nominal de 5 mW, pôde-se obter espectros do inibidor de corrosão com elevada relação Sinal/Ruído até mesmo em concentrações bastante baixas, como  $1,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> para o benzotriazol imobilizado com as AgNP.

A formação de carbono amorfo foi um problema persistente na análise experimental dos substratos construídos utilizando os inibidores de corrosão BZM e LMT. Isso continuou impactando na qualidade dos espectros e na resolução das bandas para esses analitos, mesmo com a mudança de objetiva e diminuição da densidade de potência do laser. Por esse motivo, esses novos espectros não foram reportados nesse trabalho. Esse resultado demonstra que parâmetros experimentais de preparação das amostras devem ser avaliados como, por exemplo, alterar a concentração dos modificadores superficiais NaOH e quitosana.

Foi possível observar a deposição da adsorção de nanopartículas de Au e Ag e avaliar a distribuição delas através da microscopia eletrônica de varredura. Tal técnica foi importante pois demonstrou que a deposição e distribuição das nanopartículas não ocorre de maneira homogênea e isso pode estar influenciando a observação do desempenho SERS em alguns dos substratos construídos. É importante destacar que o equipamento utilizado possui limitações de resolução e não foi possível aumentar a magnificação para cálculo dos tamanhos das nanopartículas.

## 5.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Alguns pontos merecem serem avaliados futuramente para a complementação e/ou obtenção de melhores resultados para esse projeto. Dentre eles podemos destacar:

- a) Avaliar a estabilidade dos substratos construídos e seu desempenho SERS com o passar do tempo;
- b) Aprofundar o estudo das variáveis experimentais na obtenção dos espectros SERS para minimizar a decomposição dos inibidores, mantendo a melhor relação S/R possível;
- c) Testar outros tipos de papéis com diferentes tratamentos e tamanhos de poros e verificar as suas respostas SERS;

- d) Avaliar parâmetros de concentração dos modificadores superficiais NaOH e quitosana, para tentar melhorar os espectros obtidos para os inibidores BZM e LMT;
- e) Construir substratos com menores concentrações dos inibidores BZM e LMT, utilizando as melhores condições para análise experimental.



## REFERÊNCIAS

- ABELLO, L.; GENET, F.; NIGRETTO, J. M.; LUCAZEAU, G. Surface enhanced raman spectra of methionine on a silver electrode. **Surface Science**, [S. l.], v. 215, n. 1–2, p. 158–170, 1989.
- ALBRECHT, M. Grant; CREIGHTON, J. Alan. Anomalously Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 99, n. 15, p. 5215–5217, 1977.
- AMENDOLA, Vincenzo; PILOT, Roberto; FRASCONI, Marco; MARAGÒ, Onofrio M.; IATÌ, Maria Antonia. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review. **Journal of Physics Condensed Matter**, [S. l.], v. 29, n. 20, 2017.
- AROCA, Ricardo. **Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- BAKKE, Torgeir; KLUNGSØYR, Jarle; SANNE, Steinar. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. **Marine Environmental Research**, [S. l.], v. 92, p. 154–169, 2013.
- BINMERDHAH, Amer Badr; YASSIN, Abu Azam Mohd; MUHEREI, Mazen Ahmed. Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S. l.], v. 70, n. 1–2, p. 79–88, 2010.
- BIRKE, Ronald L.; LOMBARDI, John R. Relative contributions of Franck-Condon to Herzberg-Teller terms in charge transfer surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. **The Journal of chemical physics**, [S. l.], v. 152, n. 22, p. 224107, 2020.
- BOWMAN, E.; KOCH, G.; VARNEY, J.; THOMPSON, N.; MOGHISSI, O.; GOULD, M.; PAYER, J. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. **NACE International**, [S. l.], n. February, p. 1–216, 2016.
- CAO, Jie; SUN, Tong; GRATAN, Kenneth T. V. Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [S. l.], v. 195, p. 332–351, 2014.
- CAO, Peigen; GU, Renao; TIAN, Zhongqun. Electrochemical and surface-enhanced raman spectroscopy studies on inhibition of iron corrosion by benzotriazole. **Langmuir**, [S. l.], v. 18, n. 20, p. 7609–7615, 2002.
- CARDINAL, M. Fernanda; VANDER ENDE, Emma; HACKLER, Ryan A.; MCANALLY, Michael O.; STAIR, Peter C.; SCHATZ, George C.; VAN DUYNE, Richard P. Expanding applications of SERS through versatile nanomaterials engineering. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 46, n. 13, p. 3886–3903, 2017. a.
- CARDINAL, M. Fernanda; VANDER ENDE, Emma; HACKLER, Ryan A.; MCANALLY, Michael O.; STAIR, Peter C.; SCHATZ, George C.; VAN DUYNE, Richard P. Expanding applications of SERS through versatile nanomaterials engineering. **Chemical Society**

**Reviews**, [S. l.], v. 46, n. 13, p. 3886–3903, 2017. b.

CHAN, Ho Yeung H.; WEAVER, Michael J. Vibrational structural analysis of benzotriazole adsorption and phase film formation on copper using surface-enhanced Raman spectroscopy. **Langmuir**, [S. l.], v. 15, n. 9, p. 3348–3355, 1999.

CIALLA-MAY, Dana; SCHMITT, Michael; POPP, Jürgen. Theoretical principles of Raman spectroscopy. **Physical Sciences Reviews**, [S. l.], v. 4, n. 6, p. 1–9, 2019.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 393, 8 de agosto de 2007. **Ministério do Meio Ambiente**, [S. l.], n. 153, p. 72–73, 2007.

CONDE, João; DIAS, Jorge T.; GRAZÚ, Valeria; MOROS, Maria; BAPTISTA, Pedro V.; DE LA FUENTE, Jesus M. Revisiting 30 years of biofunctionalization and surface chemistry of inorganic nanoparticles for nanomedicine. **Frontiers in Chemistry**, [S. l.], v. 2, n. JUL, p. 1–27, 2014.

COSTA, Leonardo A. F.; BREYER, Harumi S.; RUBIM, Joel C. Vibrational Spectroscopy Surface-enhanced Raman scattering ( SERS ) on copper electrodes in 1- n -butyl-3-methylimidazolium tetrafluorborate ( BMI . BF<sub>4</sub> ): The adsorption of benzotriazole ( BTAH ). **Vibrational Spectroscopy**, [S. l.], v. 54, n. 2, p. 103–106, 2010.

DA MOTTA, Albérico Ricardo Passos; BORGES, Cristiano Piacsek; KIPERSTOK, Asher; ESQUERRE, Karla Patricia; ARAUJO, Pedro Maia; BRANCO, Lucas da Paz Nogueira. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: Revisão. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 18, n. 1, p. 15–26, 2013.

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

DE OLIVEIRA, Débora G.; PIMENTEL, Giovana A.; ANDRADE, Gustavo F. S. Chitosan stabilization and control over hot spot formation of gold nanospheres and SERS performance evaluation. **Vibrational Spectroscopy**, [S. l.], v. 110, n. March, p. 103119, 2020.

DING, Song Yuan; YI, Jun; LI, Jian Feng; REN, Bin; WU, De Yin; PANNEERSELVAM, Rajapandiyam; TIAN, Zhong Qun. Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials. **Nature Reviews Materials**, [S. l.], v. 1, n. 6, 2016.

DORIA, Gonçalo; CONDE, João; VEIGAS, Bruno; GIESTAS, Leticia; ALMEIDA, Carina; ASSUNÇÃO, Maria; ROSA, João; BAPTISTA, Pedro V. Noble metal nanoparticles for biosensing applications. **Sensors**, [S. l.], v. 12, n. 2, p. 1657–1687, 2012.

FAKHRU’L-RAZI, Ahmadun; PENDASHTEH, Alireza; ABDULLAH, Luqman Chuah; BIAK, Dayang Radiah Awang; MADAENI, Sayed Siavash; ABIDIN, Zurina Zainal. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 170, n. 2–3, p. 530–551, 2009.

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

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.

FARADAY, Michael. X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, [S. l.], v. 147, n. 0, p. 145–181, 1857.

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

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

FERNANDES, Caio Machado; MELLO, Marcos Vinícius Palmeira; DOS SANTOS, Nazir Escarpini; SOUZA, Alessandra Mendonça Teles; LANZMASTER, Mauricio; PONZIO, Eduardo Ariel. Theoretical and experimental studies of a new aniline derivative corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. **Materials and Corrosion**, [S. l.], n. June, p. 1–12, 2019.

FINŠGAR, Matjaž; JACKSON, Jennifer. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 86, p. 17–41, 2014.

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

FOROULIS, Z. A. Corrosion and corrosion inhibition in the petroleum industry. **Materials and Corrosion**, [S. l.], v. 33, n. 3, p. 121–131, 1982.

FOUDA, Abdelaziz S.; ISMAIL, Mohamed A.; AL-KHAMRI, Abdulraqeb A.; ABOUSALEM, Ashraf S. Experimental, quantum chemical and molecular simulation studies on the action of arylthiophene derivatives as acid corrosion inhibitors. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 290, p. 111178, 2019.

FRAUCHES-SANTOS, Cristiane; ALBUQUERQUE, Mariana A.; OLIVEIRA, Márcia C. C.; ECHEVARRIA, Aurea. The corrosion and the anticorrosion agents. **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 6, n. 2, p. 293–309, 2014.

FREESTONE, Ian; MEEKS, Nigel; SAX, Margaret; HIGGITT, Catherine. The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology. **Gold Bulletin**, [S. l.], v. 40, n. 4, p. 270–277, 2007.

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

FURTAK, T. E.; BEVOLO, A. J. Surface Enhanced Raman Scattering in Corrosion Science: Benzotriazole on Copper. **Journal of the Electrochemical Society**, [S. l.], v. 129, n. 8, p. 1716–1719, 1982.

GABARDO, Irene Terezinha. **Caracterização Química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. 2007. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3a edição ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A., 1996.

GOESMANN, Helmut; FELDMANN, Claus. Nanoparticulate functional materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, [S. l.], v. 49, n. 8, p. 1362–1395, 2010.

GRAFF, Marek; BUKOWSKA, Jolanta. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy of enantiomeric and racemic methionine on a silver electrode-evidence for chiral discrimination in interactions between adsorbed molecules. **Chemical Physics Letters**, [S. l.], v. 509, n. 1–3, p. 58–61, 2011.

GUILLOT, N.; DE LA CHAPELLE, M. Lamy. The electromagnetic effect in surface enhanced Raman scattering: Enhancement optimization using precisely controlled nanostructures. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, [S. l.], v. 113, n. 18, p. 2321–2333, 2012.

GUO, Qinghua; XU, Minmin; YUAN, Yaxian; GU, Renao; YAO, Jianlin. Self-assembled large-scale monolayer of Au nanoparticles at the air/water interface used as a SERS substrate. **Langmuir**, [S. l.], v. 32, n. 18, p. 4530–4537, 2016.

HABIBI, Youssef; LUCIA, Lucian A.; ROJAS, Orlando J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HOMOLA, Jiří. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 108, n. 2, p. 462–493, 2008.

HOU, Baorong; LI, Xiaogang; MA, Xiumin; DU, Cuiwei; ZHANG, Dawei; ZHENG, Meng; XU, Weichen; LU, Dongzhu; MA, Fubin. The cost of corrosion in China. **npj Materials Degradation**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 4, 2017.

HUANG, Chia Chi; CHENG, Chi Yun; LAI, Yen Shi. Paper-based flexible surface enhanced Raman scattering platforms and their applications to food safety. **Trends in Food Science and Technology**, [S. l.], v. 100, n. April, p. 349–358, 2020.

IGUNNU, Ebenezer T.; CHEN, George Z. Produced water treatment technologies. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, [S. l.], v. 9, n. 3, p. 157–177, 2014.

JAVAHERDASHTI, Reza. How corrosion affects industry and life. **Anti-Corrosion**

**Methods and Materials**, [*S. l.*], v. 47, n. 1, p. 30–34, 2000.

JEANMAIRE, David L.; VAN DUYNE, Richard P. Surface raman spectroelectrochemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, [*S. l.*], v. 84, n. 1, p. 1–20, 1977.

K. KAUSHIK, Vijay; KUMAR, Anil; KALIA, Susheel. Effect of Mercerization and Benzoyl Peroxide Treatment on Morphology, Thermal Stability and Crystallinity of Sisal Fibers. **International Journal of Textile Science**, [*S. l.*], v. 1, n. 6, p. 101–105, 2013.

KHAN, Ibrahim; SAEED, Khalid; KHAN, Idrees. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, [*S. l.*], v. 12, n. 7, p. 908–931, 2019.

KIM, Mak Soon; KIM, Min Kyung; LEE, Chul Jae; JUNG, Young Mee; LEE, Mu Sang. Surface-enhanced Raman spectroscopy of benzimidazolic fungicides: Benzimidazole and thiabendazole. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, [*S. l.*], v. 30, n. 12, p. 2930–2934, 2009.

KNUDSEN, B.; SKJERVE, S.; FROST, T. K.; GANGSTAD, A.; BIRKETVEIT. Implementation of environmentally friendly corrosion inhibitor at the Statfjord field. **8th SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production 2006**, [*S. l.*], v. 2, n. February, p. 629–635, 2006.

LE RU, E. C.; BLACKIE, E.; MEYER, M.; ETCHEGOINT, P. G. Surface enhanced raman scattering enhancement factors: A comprehensive study. **Journal of Physical Chemistry C**, [*S. l.*], v. 111, n. 37, p. 13794–13803, 2007.

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

LI, Zhiwei; WANG, Wenshou; YIN, Yadong. Colloidal Assembly and Active Tuning of Coupled Plasmonic Nanospheres. **Trends in Chemistry**, [*S. l.*], v. 2, n. 7, p. 593–608, 2020.

LIPSON, Robert H. Ultraviolet and Visible Absorption Spectrometers. *In: digital Encyclopedia of Applied Physics*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v. 396, p. 353–380, 2009.

LOOS, Marcio. Nanoscience and Nanotechnology. *In: Carbon Nanotube Reinforced Composites*. [s.l.] : Elsevier, p. 1–36, 2015.

LUO, Xiaohu et al. 4-aminoazobenzene modified natural glucomannan as a green eco-friendly inhibitor for the mild steel in 0.5 M HCl solution. **Corrosion Science**, [*S. l.*], v. 151, n. November 2017, p. 132–142, 2019.

MAZUMDER, Mohammad A. Jafar. Global Impact of Corrosion : Occurrence , Cost and Mitigation. **Global Journal of Engineering Sciences**, [*S. l.*], v. 5, n. 4, p. 0–4, 2020.

MEJÍA-SALAZAR, J. R.; OLIVEIRA, Osvaldo N. Plasmonic Biosensing. **Chemical Reviews**, [*S. l.*], v. 118, n. 20, p. 10617–10625, 2018.

MILLEN, Ricardo P.; DE FARIA, Dalva Lúcia A.; TEMPERINI, Marcia L. A. Raman dispersion models in conjugated polymers. **Química Nova**, [S. l.], v. 28, n. 2, p. 289–295, 2005.

MOSKOVITS, Martin. Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief retrospective. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 36, n. 6–7, p. 485–496, 2005.

MOURA, Jéssyca Souza; SILVA, Mickael David Farias Da; MIRANDA, Pedro Paulo Omena Pontes De; FERRO, Thainara Péricles Soares; SILVA, Jaceguai Soares Da; SILVA, Givanildo Santos Da. Corrosão: colunas de perfuração de poços de petróleo. **Cadernos de Graduação: Ciências exatas e tecnológicas**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 65–74, 2015.

MURMU, Manilal; SAHA, Sourav Kr; MURMU, Naresh Chandra; BANERJEE, Priyabrata. Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behaviour of double azomethine based Schiff bases on mild steel surface in 1 mol L<sup>-1</sup> HCl medium: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 146, n. September 2018, p. 134–151, 2019.

NEVES, Tatiana B. V.; LANDI, Sandra M.; SENA, Lídia A.; ARCHANJO, Bráulio S.; ANDRADE, Gustavo F. S. Silicon dioxide covered Au and Ag nanoparticles for shell-isolated nanoparticle enhanced spectroscopies in the near-infrared. **RSC Advances**, [S. l.], v. 5, n. 73, p. 59373–59378, 2015.

OLSON, Jana; DOMINGUEZ-MEDINA, Sergio; HOGGARD, Anneli; WANG, Lin Yung; CHANG, Wei Shun; LINK, Stephan. Optical characterization of single plasmonic nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 44, n. 1, p. 40–57, 2015.

PAN, Ying-cheng; WEN, Ying; GUO, Xiao-yu; SONG, Ping; SHEN, Shu; DU, Yi-ping; YANG, Hai-feng. surface : Observation of the relationship between its corrosion inhibition and adsorption structure. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 73, p. 274–280, 2013.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A New Type of Secondary Radiation. **Nature**, [S. l.], v. 121, n. 3048, p. 501–502, 1928.

RANGEL, Herllaine De Almeida. **Dissertação de mestrado**. 2009. UERJ, [S. l.], 2009.

REGUERA, Javier; LANGER, Judith; JIMÉNEZ DE ABERASTURI, Dorleta; LIZ-MARZÁN, Luis M. Anisotropic metal nanoparticles for surface enhanced Raman scattering. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 46, n. 13, p. 3866–3885, 2017.

REIS, Marcelo I. P.; DA SILVA, Fernando De C.; ROMEIRO, Gilberto A.; ROCHA, Anderson A.; FERREIRA, Vitor F. Mineral scale deposition in surfaces: Problems and opportunities in the oil industry. **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 2–13, 2011.

ROBERGE, Pierre R. **Corrosion Inspection and Monitoring**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

RU, ERIC LE; ETCHEGOIN, Pablo. **Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy**. [s.l.] : Elsevier, 2009.

RUBIM, Joel C. Surface enhanced Raman scattering (SERS) from benzotriazole adsorbed on brass electrodes. **Chemical Physics Letters**, [S. l.], v. 167, n. 3, p. 209–214, 1990.

SADEGHI ERAMI, Roghayeh; AMIRNASR, Mehdi; MEGHDADI, Soraia; TALEBIAN, Milad; FARROKHPOUR, Hossein; RAEISSI, Keyvan. Carboxamide derivatives as new corrosion inhibitors for mild steel protection in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 151, n. February, p. 190–197, 2019.

SAGAN, Carl. Why we need to understand science: Ignorance of science threatens our economic well-being, national security, and the democratic process. We must do better. **Mercury**, [S. l.], v. 22, n. 2, p. 52–56, 1993.

SALA, Oswaldo. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2<sup>a</sup> edição ed. São Paulo: Editora da Unesp, 2008.

SANT'ANA, Antonio C.; CORIO, Paola; TEMPERINI, Marcia L. A. O efeito SERS na análise de traços: o papel das superfícies nanoestruturadas. **Química Nova**, [S. l.], v. 29, n. 4, p. 805–810, 2006.

SANTHIAGO, Murilo; NERY, Emilia W.; SANTOS, Glauco P.; KUBOTA, Lauro T. Microfluidic paper-based devices for bioanalytical applications. **Bioanalysis**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 89–106, 2014.

SANTOS, Jacqueline Ferreira Leite; SANTOS, Marcos José Leite; THESING, Anderson; TAVARES, Fabiele; GRIEP, Jordana; RODRIGUES, Marcos Renan Flores. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Química Nova**, [S. l.], v. 39, n. 9, p. 1098–1111, 2016.

SHI, Ruyi; LIU, Xiangjiang; YING, Yibin. Facing Challenges in Real-Life Application of Surface-Enhanced Raman Scattering: Design and Nanofabrication of Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates for Rapid Field Test of Food Contaminants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. l.], v. 66, n. 26, p. 6525–6543, 2018.

SILVA, Elaine F.; BANDEIRA, Merlin C. E.; ALVES, Wagner A.; MATTOS, Oscar R. Surface-Enhanced Raman Scattering and Electrochemical Investigations on the Adsorption of Imidazole : Imidazolium Couple and Its Implications on Copper Corrosion Inhibition. [S. l.], v. 165, n. 7, p. 375–384, 2018.

SUNDARAGANESAN, N.; ILAKIAMANI, S.; SUBRAMANI, P.; JOSHUA, B. Dominic. Comparison of experimental and ab initio HF and DFT vibrational spectra of benzimidazole. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 67, n. 3–4, p. 628–635, 2007.

TAMALMANI, Kausalya; HUSIN, Hazlina. Review on Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Corrosion Issues. **Applied Sciences**, [S. l.], v. 10, n. 10, p. 3389, 2020.

THOMAS, S.; VENKATESWARAN, S.; KAPOOR, S.; D'CUNHA, R.; MUKHERJEE, T. Surface enhanced Raman scattering of benzotriazole: a molecular orientational study. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 60, n.

1–2, p. 25–29, 2004. a.

THOMAS, S.; VENKATESWARAN, S.; KAPOOR, S.; D’CUNHA, R.; MUKHERJEE, T. Surface enhanced Raman scattering of benzotriazole: A molecular orientational study. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 60, n. 1–2, p. 25–29, 2004. b.

TIAN, Limei; ABBAS, Abdennour; SINGAMANENI, Srikanth; NAIK, Rajesh R.; SLOCIK, Joseph M.; BRIMER, Andrew. Multifunctional Analytical Platform on a Paper Strip: Separation, Preconcentration, and Subattomolar Detection. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 85, n. 8, p. 3977–3983, 2013.

TONG, Lianming; WEI, Hong; ZHANG, Shunping; XU, Hongxing. Recent Advances in Plasmonic Sensors. **Sensors**, [S. l.], v. 14, n. 5, p. 7959–7973, 2014.

TSUBOI, Masamichi. Infrared spectrum and crystal structure of cellulose. **Journal of Polymer Science**, [S. l.], v. 25, n. 109, p. 159–171, 1957.

TURKEVICH, John; STEVENSON, Peter Cooper; HILLIER, James. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, [S. l.], v. 11, n. c, p. 55–75, 1951.

VICENTE, António T. et al. Multifunctional cellulose-paper for light harvesting and smart sensing applications. **Journal of Materials Chemistry C**, [S. l.], v. 6, n. 13, p. 3143–3181, 2018.

WAGNER, F. E.; HASLBECK, S.; STIEVANO, L.; CALOGERO, S.; PANKHURST, Q. A.; MARTINEK, K. P. Before striking gold in gold-ruby glass. **Nature**, [S. l.], v. 407, n. 6805, p. 691–692, 2000.

WANG, Qi; ALLRED, D. D.; KNIGHT, L. V. Deconvolution of the Raman spectrum of amorphous carbon. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 26, n. 12, p. 1039–1043, 1995.

WANG, Xiumei; YANG, Huaiyu; WANG, Fuhui. An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 53, n. 1, p. 113–121, 2011.

WANG, Yuling; IRUDAYARAJ, Joseph. Surface-enhanced Raman spectroscopy at single-molecule scale and its implications in biology. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, [S. l.], v. 368, n. 1611, 2013.

WILLETS, Katherine A.; VAN DUYNE, Richard P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. **Annual Review of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 58, n. 1, p. 267–297, 2007. a.

WILLETS, Katherine A.; VAN DUYNE, Richard P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. **Annual Review of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 58, p. 267–297, 2007. b.



XIA, Younan; CAMPBELL, Dean J. Plasmons: Why Should We Care? **Journal of Chemical Education**, [*S. l.*], v. 84, n. 1, p. 91, 2007.

YEGANEH, M.; KHOSRAVI-BIGDELI, I.; ESKANDARI, M.; ALAVI ZAREE, S. R. Corrosion Inhibition of l-Methionine Amino Acid as a Green Corrosion Inhibitor for Stainless Steel in the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [*S. l.*], v. 29, n. 6, p. 3983–3994, 2020.

YOUUDA, Rinju; NISHIHARA, Hiroshi; ARAMAKI, Kunitsugu. A SERS study on inhibition mechanisms of benzotriazole and its derivatives for copper corrosion in sulphate solutions. **Corrosion Science**, [*S. l.*], v. 28, n. 1, p. 87–96, 1988.

ZHANG, Daorui; PU, Hongbin; HUANG, Lunjie; SUN, Da Wen. Advances in flexible surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates for nondestructive food detection: Fundamentals and recent applications. **Trends in Food Science and Technology**, [*S. l.*], v. 109, n. July 2020, p. 690–701, 2021.

ZOU, Sumeng; MA, Lingwei; LI, Jianghao; XIE, Zheng; ZHAO, Dongliang; LING, Yunhan; ZHANG, Zhengjun. Quantification of trace chemicals in unknown complex systems by SERS. **Talanta**, [*S. l.*], v. 186, n. May, p. 452–458, 2018.

## **ANEXO A - Apresentação em congressos**

### **Trabalho do mestrado apresentado em congresso:**

**MELO TOLEDO, Paulo Henrique De;** PONZIO, Eduardo Ariel; ANDRADE, Gustavo Fernandes Sousa.; “Detecção SERS de inibidores de corrosão utilizando nanopartículas de Ag immobilizadas sobre substratos de celulose”. Pôster apresentado no 1º Fronteiras da Nanociência e Nanotecnologia: Avanços realizados por jovens cientistas brasileiros, realizado de 27 a 29 de outubro de 2021. Congresso virtual organizado pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

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

Esses trabalhos foram publicados ou submetidos para publicação durante o período de realização do mestrado, não tendo necessariamente relação com o presente trabalho de mestrado:

### **Publicação de artigo do trabalho de conclusão de curso:**

**TOLEDO, Paulo Henrique De Melo;** PEREIRA, João Pablo Fortes; PERRONE, Ítalo Tuler; CARVALHO, Antônio Fernandes; OLIVEIRA, Luiz Fernando Cappa; STEPHANI, Rodrigo. Caracterização da superfície de partículas de produtos lácteos desidratados. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, [S. l.], v. 75, n. 1, p. 10–21, 2020.

### **Publicação de artigo na área de Educação em Química:**

**MELO, Paulo Henrique;** BARA, Alvaro C. C.; FERNANDES, Karine G.; VIEIRA, Fabiana A. C.; FREITAS-REIS, Ivoni. Ciclo Açucareiro: da fabricação de açúcar a produção de etanol. **Química Nova na Escola**, [S. l.], v. 43, n. 3, 2021.

### **Colaboração em artigo publicado em periódico durante a realização do mestrado:**

MARINKOVIC, Bojan A.; MACHADO, Tamires Martinhão; DE AVILLEZ, Roberto Ribeiro; MADRID, Alison; **MELO TOLEDO, Paulo Henrique De;** ANDRADE, Gustavo Fernandes Sousa. Zero thermal expansion in ZrMg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. *Ceramics International*, [S. l.], Volume 47, Issue 18, 15 September 2021, Pages 26567-26571.

**Capítulo de livro de revisão aceito para publicação em (10/03/2022) na editora Elsevier na seção ‘Applications’ da “Encyclopedia of Sensors and Biosensors”:**

ANDRADE, Gustavo F. S. et al. Surface-Enhanced Raman Scattering sensing of food contaminants. **Encyclopedia of Sensors and Biosensors**, [S. l.], p. 1-12, 2022.