



Universidade de Brasília
Instituto de Química



PPGQ - PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Saulo Lucas Pereira da Silva

**SÍNTESE FOTOQUÍMICA, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO EM SENSORES DE NANOCOMPÓSITOS DE
ÓXIDO DE GRAFENO E NANOPARTÍCULAS DE PRATA**

Dissertação de Mestrado

Orientador: Leonardo Giordano Paterno

Brasília – DF

2022



Universidade de Brasília
Instituto de Química



PPGQ - PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Saulo Lucas Pereira da Silva

**SÍNTESE FOTOQUÍMICA, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM
SENSORES DE NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO E
NANOPARTÍCULAS DE PRATA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), IQ-UnB, como requisito para obtenção de título de Mestre em Química, sob orientação do professor Dr. Leonardo Giordano Paterno.

Brasília – DF

2022

“As coisas mais simples e as mais sofisticadas se confundem. A sofisticação, às vezes, é encontrada na pura simplicidade.”

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a Deus, Ele que esteve presente em todos os momentos da minha vida nesta caminhada de pós-graduação. Me deu forças e saúde nos momentos mais difíceis deste período.

Agradeço também a minha família – Maria, Edgar e Samara – que me apoiaram incondicionalmente ao longo da realização deste trabalho. A presença, a disposição e os puxões de orelha dados por vocês agregaram muito para a construção deste trabalho.

Ao meu querido orientador, Leonardo Paterno, por sua infinita paciência e apoio para a elaboração desta pesquisa frente a um período nebuloso e repleto de incertezas que enfrentamos atualmente. Suas orientações, reflexões, sua enorme dedicação à pesquisa atrelados a seu grande caráter é um fator essencial para tornar o ambiente de laboratório mais leve e motivador mesmo quando aparecem as dificuldades impostas pela ciência. Também deixo meus agradecimentos à Professora Dra. Maria José, uma grande mãe para o nosso grupo, e que, assim como o Leo, agregam demais para o ambiente do LABPOLN. Muito obrigado a vocês, tenho a certeza de que vocês deixaram e deixarão marcas extremamente positivas para cada aluno que passou e que ainda irá passar por vocês.

Aos integrantes do LABPOLN que sempre estenderam a mão para ajudar quando necessário. Contribuem muito para um bom ambiente e uma boa convivência, seja com assuntos científicos ou papos sobre nossos hobbies.

Agradeço em especial a Iagrid, uma pessoa muito importante e que foi muito presente nesta trajetória, mesmo estando tão distante. Dedico este curto parágrafo a você, que entrou de forma tão intensa e radiante na minha vida, e não há palavras para descrever a diferença que você fez nela. Em vários momentos de dificuldade na execução deste projeto, você sempre foi uma pessoa disponível e disposta a ajudar de maneiras imensuráveis. Foram várias frustrações compartilhadas, alegrias, mensagens de motivação e puxões de orelha. Iagrid, saiba que este trabalho só foi finalizado, pois tive você como uma grande companheira.

Aos meus amigos, os quais hoje muitos seguem outros caminhos: Augustto, Carolina Romera, Estêvan, Giorgiane, Igor, Isabela Matias, Luiz Phelipe, Matheus

Erthal, Sophya. Alguns, assim como eu, ingressaram para pós. Espero que nossos caminhos sejam repletos de sucesso, muito obrigado a vocês pelo apoio.

Ao Instituto de Química e à central analítica do IQ por oferecer toda a infraestrutura necessária para a conclusão deste trabalho.

À Faculdade de Saúde e ao Instituto de Física da UnB por disponibilizarem os equipamentos para realização das análises de potencial zeta, diâmetro hidrodinâmico e fototermia.

RESUMO

A busca por novas rotas de síntese e aplicações de nanopartículas de prata (AgNP) têm sido um relevante objeto de estudo nos tempos atuais. Destaca-se o grande potencial de utilizar tais materiais e suas propriedades únicas para, por exemplo, intensificar o espalhamento RAMAN (efeito SERS) ou promover a modificação de eletrodos a fim de aprimorar o poder de detecção de sensores eletroquímicos. Diferentemente dos métodos tradicionais de produção via síntese química, que se apropriam do uso de reagentes químicos redutores com relativa toxicidade, o presente trabalho propõe a síntese fotoquímica de nanocompósitos de óxido de grafeno (OG) e nanopartículas de prata (AgNP) visando explorar as aplicações no desenvolvimento de sensores modificados e no efeito SERS. A estratégia desenvolvida para a obtenção dos nanocompósitos consistiu de três etapas sequenciais: i) carboxilação do OG; ii) modificação de OG carboxilado (OG-COOH) com o polímero hidrossolúvel poli(etileno imina) (LPEI); iii) redução fotoquímica de íons Ag^+ na presença de OG-LPEI para obtenção do nanocompósito OG-LPEI/AgNP na forma de suspensões aquosas. A redução dos íons Ag^+ para obtenção da fase AgNP foi conduzida com radiação UV (254 nm), portanto, dispensando o uso de agentes químicos redutores e, conseqüentemente, mitigando os eventuais impactos negativos ao homem e ao meio-ambiente. A estrutura e a morfologia dos nanocompósitos produzidos foram caracterizadas por espectroscopias no UV-Vis, infravermelho e Raman, microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento dinâmico de luz. As sínteses foram conduzidas sob diferentes tempos de irradiação e para razões molares $[\text{LPEI}]/[\text{Ag}^+]$ iguais a 5, 10, 20 e 100. A formação das AgNP pôde ser visualmente comprovada pela alteração da coloração das suspensões após a irradiação, de bege para amarelo, assim como pelo aparecimento da banda de absorção nas regiões de 400 – 430 nm, característica da ressonância dos plasmons de superfície das AgNP. Para fins de controle, as sínteses também foram conduzidas utilizando apenas LPEI, OG-COOH e uma mistura de ambos, sem a funcionalização. Foi observado que a funcionalização do OG-COOH com LPEI acelera a fotorredução e aumenta a quantidade formada de AgNP em relação aos materiais individuais ou da mistura dos mesmos. As imagens de microscopia revelaram que as AgNP são de formato aproximadamente esférico, com tamanho variando entre 6 nm e 172 nm, e estão adsorvidas sobre as folhas de OG. Por fim, as nanopartículas de prata estabilizadas apenas por poli(etileno imina) apresentaram propriedades promissoras para a detecção de bisfenol A e bisfenol S a partir do efeito SERS.

Palavras-chaves: Fotorredução; cinética fotoquímica; ressonância plasmônica de superfície; efeito SERS; micropoluentes emergentes.

ABSTRACT

Research for new synthesis routes and applications of silver nanoparticles (AgNP) has been a relevant object of study in recent times. It highlights the great potential of using such materials and its unique properties to, for example, intensify RAMAN scattering (SERS effect) or promote electrode modification in order to improve the detection power of electrochemical sensors. Differently from the traditional methods of production via chemical synthesis, which use reducing chemical reagents with relative toxicity, the present work proposes the photochemical synthesis of nanocomposites of graphene oxide (GO) and silver nanoparticles (AgNP) aiming to explore the applications in development of modified sensors and the SERS effect. The strategy developed to obtain the nanocomposites consisted of three sequential steps: i) carboxylation of the OG; ii) modification of carboxylated OG (OG-COOH) with the water-soluble polymer poly(ethylene imine) (LPEI); iii) photochemical reduction of Ag^+ ions in the presence of OG-LPEI to obtain the OG-LPEI/AgNP nanocomposite in the form of aqueous suspensions. The reduction of Ag^+ ions to obtain the AgNP phase was carried out with UV radiation (254 nm), therefore, dispensing the use of reducing chemical agents and, consequently, mitigating any negative impacts on humans and the environment health. The structure and morphology of the nanocomposites produced were characterized by UV-Vis, infrared and Raman spectroscopy, transmission electron microscopy and dynamic light scattering. The syntheses were carried out under different irradiation times and for molar ratios $[\text{LPEI}]/[\text{Ag}^+]$ equal to 5, 10, 20 and 100. The formation of AgNP could be visually confirmed by the change in the color of the suspensions after irradiation, from beige to yellow, as well as the appearance of the absorption band in the regions of 400 – 430 nm, characteristic of the surface plasmon resonance of AgNP. For control purposes, the syntheses were also conducted using only LPEI, OG-COOH and a mixture of both, without functionalization. It was observed that the functionalization of OG-COOH with LPEI accelerates the photoreduction and increases the amount of AgNP formed in relation to the individual materials or their mixture. The microscopy images revealed that the AgNPs are approximately spherical in shape, ranging in size from 6 nm to 172 nm, and are adsorbed on the OG sheets. Finally, silver nanoparticles stabilized only by poly(ethylene imine) showed promising properties for the detection of bisphenol A and bisphenol S from the SERS effect.

Keywords: Photoreduction; photochemical kinetics; surface plasmon resonance; SERS effect; emerging micropollutants.

LISTA DAS PRINCIPAIS ABREVIACOES

ϵ – Coeficiente de absorvidade

ζ – Potencial zeta

$\lambda_{\text{máx}}$ – Comprimento de onda máximo da banda de absorção

a – Parâmetro de rede

ACA – Ácido monocloroacético

AgNP – Nanopartículas de prata

AgNP OG-LPEI – AgNPs estabilizadas pela presença de óxido de grafeno funcionalizado com LPEI

AgNP OG-LPEI H₂O/EtOH (1:1 v/v) – AgNPs estabilizadas pela presença de óxido de grafeno funcionalizado com LPEI em meio 50% água deionizada e 50% etanol (volume/volume)

AgNP OG-COOH+LPEI – AgNPs estabilizadas pela presença de óxido de grafeno carboxilado e LPEI adicionados separadamente

AgNP OG-COOH – AgNPs estabilizadas pela presença de óxido de grafeno carboxilado

AgNP LPEI – AgNPs estabilizadas pela presença de LPEI

BPA – Bisfenol A

BPS – Bisfenol S

$d_{h,l,k}$ – Distância interplanar

Dh – Diâmetro hidrodinâmico

D_{MET} – Diâmetro medido por microscopia eletrônica de transmissão

DLS – Espalhamento dinâmico da luz

EDC – Hidrocloro de N-3-dimetilaminopropil-N'-etilcarbodiimida

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

LPEI – Poli(etileno imina) ramificada de baixa massa molar

LSPR – Ressonância de plasmons de superfície localizada

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

M-NPs – Nanopartículas metálicas

NHS – N-Hidroxissuccinimida

OG - Óxido de grafeno

OG-COOH - Óxido de grafeno carboxilado

OG-COOH-LPEI – Óxido de grafeno carboxilado e funcionalizado com LPEI

OG-HT – Óxido de grafite hummers tradicional

PdI – Índice de polidispersividade

SPR – Ressonância de plasmons de superfície

SERS – Espalhamento Raman intensificado por superfície

U_E – Mobilidade eletroforética

UV-Vis – Ultravioleta, visível e infravermelho próximo

LISTA DE EQUAÇÕES

Eq 1. Equação de extinção eletromagnética.	10
Eq 2. Condições de SPR para M-NPs.	11
Eq 3. Cálculo do comprimento de onda para condição de SPR.	11
Eq 4. Cálculo da transmitância.	24
Eq 5. Cálculo da absorbância.	24
Eq 6. Cálculo da absorbância segundo a Lei de Lambert-Beer.	24
Eq 7. Equação de Stokes-Einstein para cálculo do Dh.	26
Eq 8. Equação para determinação da mobilidade eletroforética e ζ	26
Eq 9. Equação para ajuste exponencial associada.	60
Eq 10. Cálculo da distância interplanar para uma célula cúbica.	71

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Pintura rupestre produzida a cerca de 7 mil anos atrás nas cavernas de Lascaux, sudeste da França. Os detalhes em tons de fuligem evidenciam a presença de nanopartículas de carbono.4
- Figura 2.** Taça de Lycurgus (Roma - séc IV d.C). A presença de nanopartículas de ouro e prata conferem os diferentes efeitos ópticos quando o objeto entra em contato com a luz.5
- Figura 3.** Nanopartículas de (a) prata e (b) ouro, dispersas em meio aquoso. O tamanho das nanopartículas cresce da esquerda para a direita. As diferentes colorações das amostras são reflexo dos diferentes tamanhos das AgNPs e AuNPs.6
- Figura 4.** Observa-se a tendência de crescimento relacionado às publicações envolvendo nanopartículas de prata até o ano de 2012. (Imagem adaptada).8
- Figura 5.** Esquema da oscilação coerente dos elétrons e formação da ressonância plasmônica de superfície, para nanopartículas esféricas, a partir da excitação por onda eletromagnética (Imagem Adaptada).9
- Figura 6.** Dependência do comportamento óptico de nanopartículas de prata com seu tamanho e geometria. A região superior apresenta o espectro óptico de extinção, os aspectos das soluções e a micrografia eletrônica de transmissão para AgNP esféricas. A região inferior apresenta o espectro óptico de extinção, os aspectos das soluções e a micrografia eletrônica de transmissão para AgNP planas e triangulares. 10
- Figura 7.** Variação das bandas de eficiência de extinção para diferentes geometrias das M-NPs. Para uma partícula esférica, o espectro apresenta uma única banda. Na medida em que o formato da partícula se aproxima para um cubo há a tendência de formação de um espectro com maior complexidade, ou seja, maior número de bandas.12
- Figura 8.** Esquemática da produção de M-NPs. Em a) via rota química e b) via rota física.15
- Figura 9.** Esquemática dos tipos de estabilização. Em a) eletrostática, b) estérica e c) eletroestérica.16
- Figura 10.** Esquema simplificado da rota fotoquímica para produção de M-NPs (Modificado).19
- Figura 11.** Mecanismo de fotorredução em diferentes meios.19
- Figura 12.** Estrutura química do monômero da poli(etileno imina).20

Figura 13. Estrutura química dos alótropos de carbono: Fulereo (0D), Nanotubo de carbono (2D) e grafite (3D).	21
Figura 14. Representações da estrutura do OG a partir do modelo de Lerf e Klinowski. No topo, a presença de grupos carboxila nas bordas da monocamada e, na parte inferior, a presença de grupos oxigenados na base da monocamada.	23
Figura 15. Representação para o fenômeno abordado pela Lei de Lambert-Beer.	24
Figura 16. Esquema básico do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).	28
Figura 17. Representação da molécula de BPA.	30
Figura 18. (a) Variação do potencial em onda triangular. (b) Voltamograma esquemático obtido pela técnica de voltametria cíclica.	31
Figura 19. Câmara UV para o preparo da amostras, contendo duas lâmpadas UV (254 nm, 8 W, Osram) e um sistema de ventilação.	33
Figura 20. Fluxograma de síntese de óxido de grafeno carboxilado (OG-COOH).	35
Figura 21. Mecanismo de carboxilação do OG. A alcalinização do meio permite a desprotonação dos grupos oxigenados para futura adição dos grupos R:CH ₂ COOH nas bordas e no plano basal da folha.	35
Figura 22. (a) Reação de funcionalização do OG com LPEI. (b) Esquema ilustrativo relacionado ao processo catalítico envolvido no uso dos reagentes EDC e NHS (Imagem Adaptada).	36
Figura 23. Metodologia de produção das nanopartículas de prata.	38
Figura 24. (a, b) Espectro de absorção no UV-Vis com conseqüente curva de calibração para a amostra de OG com leitura em 230 nm, (c, d) espectro de absorção no UV-vis com respectiva curva de calibração referente a amostra OG-COOH com leitura em 251 nm e (e, f) espectro de absorção no UV-vis com respectiva curva de calibração referente a amostra OG-LPEI com leitura em 259 nm.	43

Figura 25. Micrografias de MET para as amostras de (a) Óxido de Grafeno – OG, (b) Óxido de Grafeno Carboxilado – OG-COOH e (c) Óxido de Grafeno funcionalizado com Poli(etileno imina) – OG-PEI.	46
Figura 26. Espectros de FTIR para as amostras de (a) Óxido de Grafeno - OG, (b) Óxido de Grafeno Carboxilado – OG-COOH, (c) Óxido de Grafeno funcionalizado com Poli(etileno imina) – OG-LPEI e (d) Poli(etileno imina).	47
Figura 27. Espectros de Raman com respectivas razões I_D/I_G e intensidades de pico para as amostras de (a) Óxido de Grafeno – OG, (b) Óxido de Grafeno Carboxilado – OG-COOH e (c) Óxido de Grafeno funcionalizado com Poli(etileno imina) – OG-LPEI.	49
Figura 28. Espectro dos agentes precursores; (b) espectro de absorção no UV-vis da solução de $AgNO_3$ com OG-LPEI antes da fotorreação e (c) espectro de UV-vis do sistema após completada a reação.	51
Figura 29. (a) Espectro de UV-vis antes da fotorreação e com presença dos agentes estabilizantes adicionados separadamente. (b) Espectro de absorção após concluída a redução fotoquímica.	53
Figura 30. (a) Espectro UV-Vis para nanopartículas de prata na presença de OG-COOH e (b) espectro UV-Vis para nanopartículas de prata na presença de LPEI.	54
Figura 31. Espectro de UV-Vis para amostras produzidas em solvente EtOH/H ₂ O (1:1 v/v).	56
Figura 32. As figuras “a, b, c, d” apresentam o espectro para a formação das bandas de SPR ao longo da reação para tempos de 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 minutos. Nas figuras representadas à direita, observa-se as curvas cinéticas para cada reação ajustadas pela função exponencial associada.	58
Figura 33. As figuras (a, b) apresentam o espectro para a formação das bandas de SPR ao longo da reação na presença de etanol para tempos de 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 minutos. Nos gráficos internos à direita, observa-se as curvas cinéticas para cada reação ajustadas pela função exponencial associada.	63

Figura 34. (a) Espectro UV-vis de acompanhamento cinético para reação conduzida em luz ambiente (0 a 5730 min). (b) Espectro UV-vis de acompanhamento cinético para reação conduzida na ausência de luz (0 a 1500 min).	65
Figura 35. Espectroscopia Raman para as amostras sintetizadas em meio aquoso e estabilizadas pelo OG-LPEI.	67
Figura 36. Imagens de MET com respectiva curva de distribuição de tamanhos das amostras AgNP OG-LPEI 5 (a, e), AgNP OG-LPEI 10 (b, f), AgNP OG-LPEI 20 (c, g) e AgNP OG-LPEI 100 (d, h).	68
Figura 37. Imagens de MET com respectiva curva de distribuição de tamanhos das amostras AgNP OG+LPEI 5 (a, d), AgNP OG+LPEI 10 (b, e) e AgNP OG+LPEI 20 (c, f).	70
Figura 38. Esquemática do processo de automontagem (Imagem adaptada). É importante ressaltar que o quartzo apresenta uma superfície aniônica.	75
Figura 39. Espectros de UV-Vis para: (a) componentes constituintes das pré-bicamadas; (b), (c), (d), (e) e (f) acompanhamento da deposição dos Filmes I, II, III, IV e V respectivamente.	75
Figura 40. Ilustração esquemática de um eletrodo impresso de carbono, com estrutura compacta e portátil (comprimento x largura x profundidade = 29mm x 10mm x 0,5mm) na qual se encontram três eletrodos condensados.	77
Figura 41. Resultados em gráfico de barras das medidas de pulso diferencial com eletrodos impressos de carbono modificados com os nanocompósitos selecionados. ...	78
Figura 42. Estrutura química das moléculas de BPA e BPS.	79
Figura 43. Deposição dos materiais em placa de alumínio.	79
Figura 44. Espectros Raman para análise das propriedades SERS das amostras selecionadas para BPA (a,b,c) e BPS (d,e,f).	80

Figura A. (a) Tendência cinética para AgNP OG-LPEI 5x em 261 nm. (b) Tendência cinética para AgNP OG-LPEI 10x em 256 nm. (c) Tendência cinética para AgNP OG-LPEI 20x em 258 nm.	95
Figura B. (a) Acompanhamento cinético para sistema AgNP-LPEI 10x de 0 a 90 minutos. (b) Curva ajustada para formação de AgNP.	96
Figura C. As figuras (a), (b) e (c) apresentam o comportamento gráfico das constantes cinéticas em função da concentração de agente estabilizador para as amostras AgNP-OG-LPEI 5, 10, 20 e 100x em sistema aquoso. As figuras (d), (e) e (f) são referentes ao comportamento das constantes para as amostras AgNP-OG-LPEI 5, 10, 20 e 100x na presença de etanol.	97
Figura D. Imagens de MET com respectiva curva de distribuição de tamanhos das amostras AgNP OG-LPEI 5x H ₂ O/EtOH 1:1 (a, e), AgNP OG-LPEI 10x H ₂ O/EtOH 1:1 (b, f), AgNP OG-LPEI 20x H ₂ O/EtOH 1:1 (c, g) e AgNP LPEI 10x (d, h).	98
Figura E. Micrografias MET de alta resolução para as AgNP OG-LPEI 5x (a), AgNP OG-LPEI 10x (b), AgNP OG-LPEI 20x (c), AgNP OG-LPEI 100x (d), AgNP OG+LPEI 5x (e), AgNP OG+LPEI 10x (f), AgNP OG+LPEI 20x (g), AgNP OG-LPEI 5x H ₂ O/EtOH 1:1 (h), AgNP OG-LPEI 10x H ₂ O/EtOH 1:1 (i), AgNP OG-LPEI 20x H ₂ O/EtOH 1:1 (j) e AgNP LPEI 10x (k).	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Materiais de partida para realização da pesquisa.	32
Tabela 2. Dados de localização e intensidade das bandas de absorção para as amostras abordadas neste tópico.	57
Tabela 3. Parâmetros cinéticos para AgNP estabilizadas por óxido de grafeno funcionalizado com poli(etileno imina).	61
Tabela 4. Parâmetros cinéticos para AgNP estabilizadas com óxido de grafeno funcionalizado com poli(etileno imina) na presença de etanol.	64
Tabela 5. Parâmetros cristalográficos calculados para as AgNPs.	71
Tabela 6. Análise de estabilidade coloidal e tamanho das AgNP.	72
Tabela 7. Descrição das bandas observadas no espectro Raman para o Bisfenol A.	82
Tabela 8. Descrição das bandas observadas no espectro Raman para o Bisfenol S.	82

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Gerais.....	3
2.2. Específicos.....	3
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1. Nanopartículas Metálicas.....	4
3.1.1. Nanopartículas de prata (AgNPs).....	7
3.1.2. Ressonância Plasmônica de Superfície – SPR.....	8
3.1.3. Espalhamento Raman intensificado por superfície – Efeito SERS.....	12
3.2. Síntese e Estabilização de Nanopartículas Metálicas.....	14
3.2.1. Síntese de AgNPs.....	17
3.2.2. Síntese Fotoquímica.....	18
3.3. Poli(etileno imina).....	20
3.4. Óxido de Grafeno (OG).....	21
3.5. Técnicas de Caracterização dos Nanocompósitos.....	23
3.5.1. Espectroscopia no UV-Vis.....	23
3.5.2. Potencial Zeta e Diâmetro Hidrodinâmico.....	25
3.5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	26
3.6. Sensores Eletroquímicos.....	28
4. MATERIAIS.....	32
5. METODOLOGIA.....	34
5.1. Síntese do OG.....	34
5.2. Metodologia para preparação do Óxido de Grafeno Carboxilado: OG-COOH	34
5.3. Funcionalização do OG-COOH com LPEI (OG-LPEI).....	36

5.4.	Síntese fotoquímica de Nanopartículas de Prata (AgNP) estabilizadas em um sistema contendo (OG-LPEI)	37
5.5.	Caracterização do OG-COOH e OG-LPEI.....	38
5.6.	Monitoramento da Síntese das AgNPs por espectroscopia no UV-Vis.....	39
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
6.1.	Análise dos precursores baseados em óxido de grafeno.....	41
6.1.1.	Coeficiente de absorvidade para OG, OG-COOH e OG-LPEI.....	41
6.1.2.	Morfologia e estrutura dos compostos baseados em óxido de grafeno	45
6.2.	Caracterização das AgNPs e seus precursores via Espectroscopia no UV-vis	50
6.2.1.	Estudo Cinético	57
6.3.	Análise estrutural das AgNP por Espectroscopia Raman e Infravermelho	66
6.4.	Análise de morfologia e estabilidade: MET, ζ , Dh, PDI e pH das amostras	68
6.5.	Testes de Aplicabilidade.....	74
6.5.1.	Produção de filmes de AgNP em quartzo – Layer by Layer.....	74
6.5.2.	Produção de filmes de AgNP em eletrodo impresso de carbono - Drop Casting	77
6.5.3.	Análise do Efeito de Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS)	79
7.	Conclusão	84
8.	Perspectivas	86
9.	Referências	87
10.	Apêndice.....	95

1. INTRODUÇÃO

As pesquisas envolvendo a síntese de nanopartículas a partir de metais nobres (M-NPs) vêm tendo impactos substanciais no desenvolvimento tecnológico nos últimos anos. A elevada relação entre área superficial e volume dessas nanopartículas, quando comparadas aos metais em suas formas maciças (*bulk*), resulta em propriedades físico-químicas, ópticas e eletromagnéticas diferenciadas. Conseqüentemente, as M-NPs apresentam grande potencial de aplicação nas áreas de catálise, dispositivos plasmônicos, nanomedicina (diagnóstico e terapia), conversão de energia, fotoquímica e sensores por efeito SERS (*Surface-enhanced Raman scattering*). [1,2,3]

Geralmente, as M-NPs são produzidas a partir da redução de um sal precursor com agentes redutores químicos, muitas vezes tóxicos, como hidrazina ou borohidreto de sódio. Há uma tendência atual em substituir o agente químico redutor pela radiação eletromagnética (UV, visível e raios gama), de modo a produzir M-NPs por rotas ambientalmente amigáveis. [1,3,5] O aprimoramento das metodologias de síntese das M-NPs é um dos principais objetos de estudo na atualidade. Muitos destes visam ao aperfeiçoamento do uso de nanopartículas metálicas em sensores por efeito SERS. O efeito SERS é empregado na aquisição de espectros vibracionais de analitos de interesse adsorvidos sobre superfícies metálicas que apresentam o fenômeno de ressonância plasmônica. Esta técnica apresenta características interessantes para a análise e detecção de espécies químicas, dentre elas: elevada especificidade e elevada sensibilidade à baixas concentrações de espécie. [6]

Outro desafio nesse campo se refere à estabilidade coloidal das M-NPs quando produzidas na forma de suspensões líquidas. Ao serem formadas, as M-NPs apresentam um comportamento termodinamicamente instável devido a alta relação entre a razão área superficial por volume. Desta maneira, em suspensão coloidal, as M-NPs apresentam a tendência de se agregarem ao longo do tempo e em um passo descontrolado, resultando em uma instabilidade na dimensão, na sua forma e na dispersão do coloide. Para viabilizar seu uso em diferentes aplicações de pesquisa ou comerciais, tornou-se um grande desafio na nanociência a busca por metodologias de síntese que possam garantir a formação de M-NPs que permaneçam estáveis no estado coloidal por longos períodos de tempo sem perda significativa de suas propriedades ou modificações estruturais. A produção de M-NPs dispersas em meio líquido requer a

presença de agentes de superfície que atuam como estabilizadores coloidais inibindo a aglomeração. Comumente, surfactantes e polímeros são empregados como agentes estabilizantes. Sem estes, as nanopartículas tendem a se agregar, buscando a máxima estabilidade termodinâmica em detrimento da estabilidade coloidal, e, por consequência, coalescem. Para os polímeros, a presença de grupos funcionais em sua estrutura pode contribuir com as características catalíticas das M-NPs a partir do controle, por exemplo, do tamanho, geometria e das propriedades físico-químicas das mesmas. [1,4,5]

A prata em sua forma coloidal é cientificamente conhecida há mais de um século. Suas características são muito exploradas para uso como agente antimicrobiano, devido à sua alta toxicidade. [7] A metodologia mais comumente empregada para a síntese de nanopartículas de prata (AgNP) faz uso do citrato como agente redutor do íon metálico precursor. Ainda em 1889, o trabalho pioneiro de Lea et al. mostrou a síntese de coloides estáveis de AgNP usando citrato de sódio como agente redutor, com nanopartículas de diâmetro variando entre 7 nm e 10 nm. [79] Os estudos sobre AgNP são, de fato, muito antigos, com foco na área biomédica. Curiosamente, antes da descoberta da penicilina (1928), a prata coloidal tinha largo uso em tratamento de doenças e infecções. Suas propriedades físico-químicas, estabilidade e geometria também permitem o uso em terapia e como material antiséptico. [21, 22]

Neste trabalho, é proposta a síntese fotoquímica de AgNP na presença de óxido de grafeno (OG) visando à obtenção de nanocompósitos para aplicação em sensores de bisfenol-A. O OG serve, simultaneamente, de plataforma para a imobilização das AgNP e agente estabilizante. Além disso, sua estrutura conjugada remanescente exerce efeito eletrocatalítico, que é aproveitado em sensores eletroquímicos [72], assim como suprime a fluorescência de muitas espécies químicas, o que contribui para a intensificação do sinal SERS. [73, 74] Sendo assim, na primeira parte desse documento é apresentada uma revisão bibliográfica do estado-da-arte nos temas abordados no projeto de mestrado, seguida dos resultados obtidos. Ao final, são apresentadas as conclusões desses resultados e as perspectivas.

2. OBJETIVOS

2.1. Gerais

Síntese fotoquímica de nanocompósitos de óxido de grafeno (OG) e nanopartículas de prata (AgNP) visando à aplicação em sensores de bisfenol-A.

2.2. Específicos

- Análise e monitoramento por espectroscopia de absorção no UV-Vis a síntese do nanocompósito via fotorreação por radiação UV (254 nm) em diferentes tempos e composições reacionais, visando propor um modelo cinético de sua formação;
- Caracterização da estrutura e morfologia dos nanocompósitos por diferentes métodos instrumentais (espectroscopias de absorção no UV-Vis, infravermelho e Raman, microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento dinâmico de luz);
- Avaliação do comportamento eletroquímico de filmes dos nanocompósitos na detecção de bisfenol-A;
- Avaliação do efeito SERS dos nanocompósitos na detecção de bisfenol-A.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Nanopartículas Metálicas

Materiais nanoestruturados são tão antigos quanto a própria existência de vida em nosso planeta. Apesar de desconhecer com profundidade estes nanomateriais, os seres humanos os utilizaram desde tempos conhecidos como a pré-história. Sistemas baseados em nanoestruturas de carbono eram utilizados para a realização de representações nas paredes de cavernas graças a sua excelente interação com a superfície porosa das rochas e, por isso, estes registros permaneceram com boa conservação por milhares de anos (Figura 1). Anos mais tarde, os artesãos dominaram técnicas para manipulação de metais baseadas na utilização de altas temperaturas que permitiam, como resultado, a fabricação de diferentes metais em sua forma coloidal. ^[10]

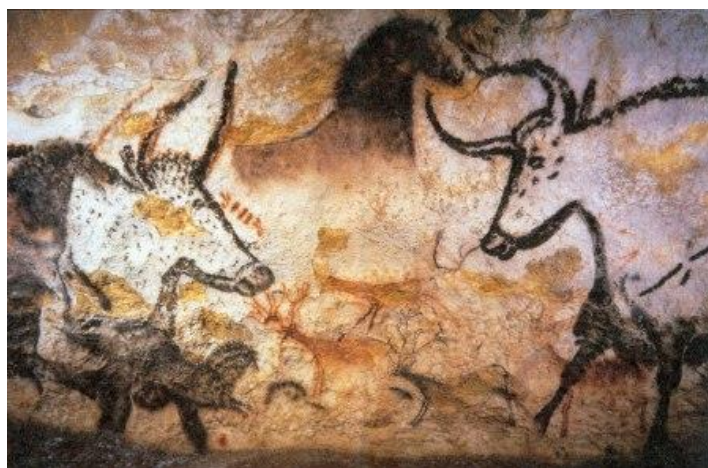


Figura 1. Pintura rupestre produzida a cerca de 7 mil anos atrás nas cavernas de Lascaux, sudeste da França. Os detalhes em tons de fuligem evidenciam a presença de nanopartículas de carbono. ^[11]

Nos dias atuais, o interesse pela síntese e aplicações de nanopartículas metálicas (M-NPs) é enorme e, conseqüentemente, elevou o número de publicações científicas graças às facilidades com as quais elas podem ser sintetizadas e modificadas originando propriedades únicas derivadas da elevada relação entre a área e o volume das partículas. Essas propriedades exibidas pelas M-NPs são muito diferentes quando comparadas com o “bulk” (material maciço) o que leva a um possível aumento significativo na gama de possíveis aplicações destes materiais. Para que esses sejam caracterizados como

nanopartículas, os materiais devem apresentar pelo menos uma de suas dimensões inferior a 100 nm. [12]

O estudo científico pioneiro, direcionado à produção de M-NPs, foi publicado em fevereiro de 1857 por Michael Faraday e nomeado como “Relações Experimentais do Ouro (e outros metais) com a Luz”. Faraday demonstrava grande fascínio e interesse em compreender as modificações das propriedades ópticas do ouro comum quando transformado em ouro coloidal, processo evidenciado pela alteração da coloração amarela para vermelha. Sua paixão levou à realização de estudos e experimentos que visavam entender as interações entre a luz e as partículas metálicas, seus mecanismos de formação, natureza e propriedades do material. Seus estudos deram origem a uma cadeia de trabalhos voltados à nanociência dos metais e da nanotecnologia, embora objetos “especiais” que possuíam em sua estrutura os compostos nanometálicos já fossem conhecidos neste período (Ex: Taça de Lycurgus, Figura 2). O seu pioneirismo também fomentou a busca por novas rotas de síntese e controle de todo o processo de formação, tamanho, estabilidade, e, conseqüentemente, o controle das propriedades das nanopartículas de diferentes metais. [13,14]



Figura 2. Taça de Lycurgus (Roma - séc IV d.C). A presença de nanopartículas de ouro e prata conferem os diferentes efeitos ópticos quando o objeto entra em contato com a luz. [15]

Ao se tratar da produção de sistemas coloidais constituídos por M-NPs, as nanopartículas de prata e ouro apresentam várias rotas de síntese já descritas na literatura com alto controle da estabilidade coloidal, do dimensionamento das

nanopartículas e, conseqüentemente, uma grande diversidade de aplicações. Felizmente, as propriedades ópticas e as aplicações das nanopartículas são extremamente dependentes do tamanho e formato das mesmas, possibilitando, em uma mesma técnica de produção, a origem de sistemas diversos a partir de alterações simples nos parâmetros da síntese (tempo, concentração de agente redutor/estabilizante etc).

As soluções aquosas de íons de prata (precursor metálico) apresentam um aspecto transparente, enquanto as de íons de ouro possuem tom amarelado. Após a redução do metal e de acordo com o tamanho da partícula, o primeiro poderá apresentar tons amarelados enquanto o segundo tons avermelhados (Figura 3). Os efeitos ópticos são decorrentes da variação de tamanho das partículas, das distâncias interpartículas e de mudanças na ressonância plasmônica de superfície (SPR), o qual será explicado posteriormente. O efeito de ressonância fornece às nanopartículas de ouro e prata grande potencial para intensificação do espalhamento Raman.

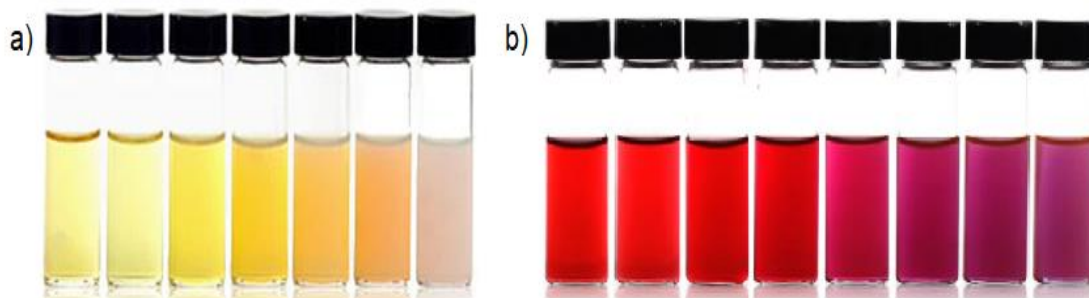


Figura 3. Nanopartículas de (a) prata e (b) ouro, dispersas em meio aquoso. O tamanho das nanopartículas cresce da esquerda para a direita. As diferentes colorações das amostras são reflexo dos diferentes tamanhos das AgNPs e AuNPs. ^(16, 17)

Suportes baseados em matrizes vítreas vêm apresentando grande potencial para a síntese de nanocompósitos metálicos. O “vidro janela” (soda-lime) e o quartzo apresentam propriedades dielétricas atrativas e um custo relativamente baixo, possibilitando aplicação no desenvolvimento de filmes finos baseados em M-NPs. O avanço destes estudos permitiu a criação de sensores químicos mais sensíveis, suportados por fibra óptica, e capazes de determinar, por exemplo, mudanças no índice de refração do meio. ^[18,19]

3.1.1. Nanopartículas de prata (AgNPs)

As nanopartículas de prata (AgNPs) apresentam propriedades físico-químicas muito interessantes como: alta condutividade elétrica e térmica; atividade catalítica e propriedades antibacteriana/fungicida. Estas propriedades permitiram uma gama de aplicações práticas para as AgNPs. Sua elevada toxicidade a diferentes microrganismos gerou grande interesse comercial, levando ao desenvolvimento de diversos produtos que exploraram esta propriedade e que já são consolidados no mercado. Dentre eles pode-se destacar o desenvolvimento de plásticos protetores para o armazenamento de alimentos, sabonetes, revestimentos têxteis, desinfetantes para instrumentos médicos, membranas para tratamento de água etc. [20, 21]

Em tempos mais recentes, as AgNPs vêm sendo estudadas para o uso em diagnóstico, tratamento e prevenção de câncer devido a sua elevada capacidade de destruir células tumorais sem a necessidade de alta potência de irradiação. Para isso, são utilizadas abordagens baseadas na fototerapia no infravermelho próximo (NIR). Wu et al. (2013) desenvolveram AgNPs e AuNPs do tipo casca-caroco, capazes de atingir as células tumorais de pulmões com alta afinidade, especificidade e capazes de distinguir outros tipos de células. [22, 23]

O largo potencial de estudos e aplicações das AgNPs levou ao desenvolvimento de vários produtos já comercializados. De acordo com o Projeto de Nanotecnologias Emergente (Project on Emerging Nanotechnologies – PEN), em 2012 existiam mais de 1300 produtos baseados em nanotecnologia no mercado, nos quais 24% destes apresentam nanopartículas de prata em sua composição. Estes apontamentos mostraram que as AgNPs se destacaram entre as maiores classes de nanomateriais em estudo e com publicações científicas além de apresentar um dos mais rápidos crescimentos de disponibilidade no mercado consumidor. [21]

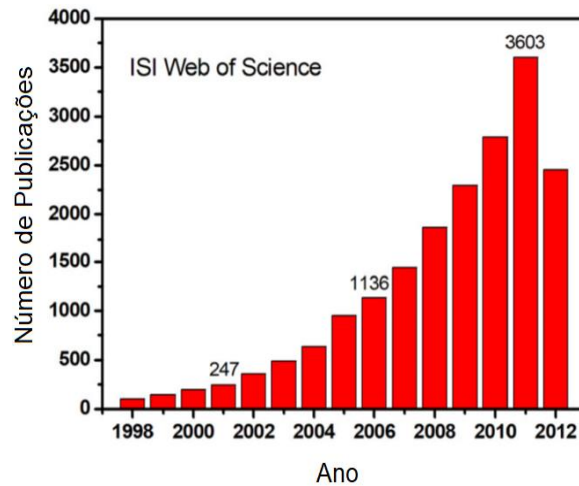


Figura 4. Observa-se a tendência de crescimento relacionado às publicações envolvendo nanopartículas de prata até o ano de 2012. (Imagem adaptada). [21]

3.1.2. Ressonância Plasmônica de Superfície – SPR

O fenômeno de ressonância plasmônica de superfície é caracterizado pela oscilação conjunta dos elétrons de condução presentes na interface entre um condutor e um isolante elétrico sob excitação por uma radiação eletromagnética externa, nas faixas do UV-Vis e NIR. No caso de nanopartículas, essa oscilação síncrona resulta no deslocamento da nuvem eletrônica ao redor das partículas, originando uma nova distribuição de cargas superficiais. Cada uma das oscilações coletivas, com suas respectivas distribuições de cargas superficiais, são conhecidas como ressonância plasmônica de superfície (Surface Plasmon Resonance - SPR) ou, mais especificamente, ressonância plasmônica de superfície localizada (Localized Surface Plasmon Resonance - LSPR). [24,25] Na Figura 5, observa-se o esquema para a LSPR em partículas esféricas. A interação entre partículas muito menores que o comprimento de onda da luz incidente leva à formação de um plasmon que oscila especificamente ao redor da partícula. [25]

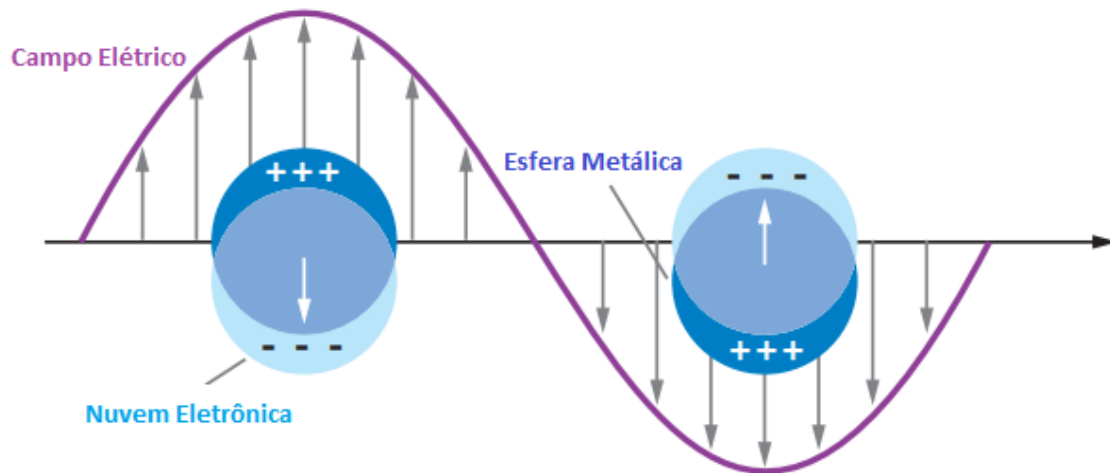


Figura 5. Esquema da oscilação coerente dos elétrons e formação da ressonância plasmônica de superfície, para nanopartículas esféricas, a partir da excitação por onda eletromagnética (Imagem adaptada). [25]

Como é apresentado na Figura 6, as suspensões líquidas de M-NPs podem apresentar absorções em diferentes faixas do UV-Vis e NIR, que são dependentes de suas características morfológicas, como tamanho e formato. Esta propriedade está presente exclusivamente nos metais com elétrons de condução livre - como o ouro, cobre e prata – apresentando suas respectivas bandas LSPR no espectro UV-Vis-NIR. A banda de absorção é extremamente sensível à constante dielétrica do meio, geometria, tamanho da partícula e índice de refração do meio. A forte interação entre a luz e a superfície plasmônica dá origem a diversos fenômenos em materiais nanoestruturados como por exemplo o transporte e armazenamento de energia, controle anisotrópico do crescimento de nanopartículas, sensoriamento de superfícies e espectroscopia, etc. [24,25]

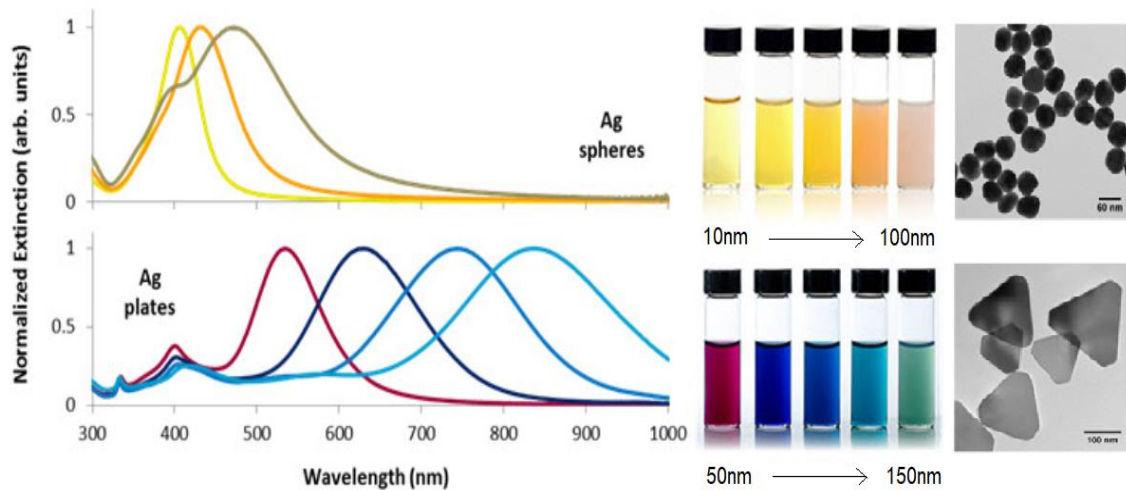


Figura 6. Dependência do comportamento óptico de nanopartículas de prata com seu tamanho e geometria. A região superior apresenta o espectro óptico de extinção, os aspectos das soluções e a micrografia eletrônica de transmissão para AgNP esféricas. A região inferior apresenta o espectro óptico de extinção, os aspectos das soluções e a micrografia eletrônica de transmissão para AgNP planas e triangulares. [26]

O sinal óptico de M-NPs, que é caracterizado por uma função dielétrica, pode ser deduzido a partir da manipulação das equações de Maxwell. O pesquisador pioneiro a encontrar a solução exata para a resposta óptica de partículas esféricas de tamanhos arbitrários, imersas em um meio homogêneo e submetidas a uma onda plana monocromática foi Gustav Mie. É atribuída à teoria de Mie o conceito de extinção eletromagnética (σ_{ext}) que é definida como a perda de energia de uma onda eletromagnética (EM) ao percorrer por um meio material e que é resultado das contribuições da absorção e do espalhamento da onda EM. O processo de absorção é decorrente da dissipação de energia em processos inelásticos. O espalhamento, por sua vez, surge das oscilações eletrônicas que resultam no espalhamento da onda EM em frequência igual à da luz incidente (Espalhamento Rayleigh) ou em frequência deslocada (Espalhamento Raman). Assim, simplificadamente, em termos físicos e matemáticos, a extinção é a soma dos processos de espalhamento (σ_s) e absorção (σ_a) da onda eletromagnética (Equação 1). [24,75]

$$\sigma_{ext} = \sigma_s + \sigma_a \text{ [Eq. 1]}$$

Os processos de espalhamento e absorção são dependentes do tamanho das partículas. Para partículas grandes, o espalhamento exerce influência no fenômeno de

extinção eletromagnética. Entretanto, em partículas pequenas, a extinção da luz se deve exclusivamente pelo processo de absorção. Sabendo disso, a teoria de Mie estabelece a condição de ressonância plasmônica em M-NPs esféricas através da seguinte equação:

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad [\text{Eq. 2}]$$

Na equação 2, ω é a frequência angular da onda; c é a velocidade da luz; V_0 é o volume da partícula esférica; ε_m é a função dielétrica do meio e ε_1 e ε_2 são as componentes real e imaginária da constante dielétrica da partícula metálica. Sendo assim, a banda plasmônica de absorção surge quando σ_{ext} é máximo, ou seja, quando $\varepsilon_1(\omega)$ é igual a $-2\varepsilon_m$.^[75]

O comprimento de onda para a condição de ressonância plasmônica, λ_{SPR} , é encontrada a partir da equação 3:

$$\lambda_{SPR} = \lambda_{bulk} \sqrt{2n_m^2 + 1} \quad [\text{Eq. 3}]$$

λ_{bulk} é o comprimento de onda de oscilação do plasma no metal em bulk; n_m é o índice de refração do meio ($n_m = \varepsilon_m^{1/2}$). Para um conjunto de nanopartículas que apresentam interações dipolares, a teoria de Mie deixa de ser eficaz e teorias do meio efetivo, por exemplo, passam a ser mais adequadas para descrever o comportamento plasmônico, porém, com o custo da realização de cálculos de alta complexidade.^[75]

Nanopartículas esféricas apresentam todos os modos dipolares possíveis, sendo estes degenerados, graças à alta simetria da forma e, por consequência, apresentam apenas uma ressonância plasmônica dipolar. Na medida em que a geometria da partícula ganha maior complexidade, a degenerescência dos modos dipolares diminui e, assim, o mecanismo de absorção óptica se torna mais complexo. A Figura 7 ilustra o comportamento das bandas de absorção conforme a variação da geometria das nanopartículas presentes em um sistema coloidal.^[24]

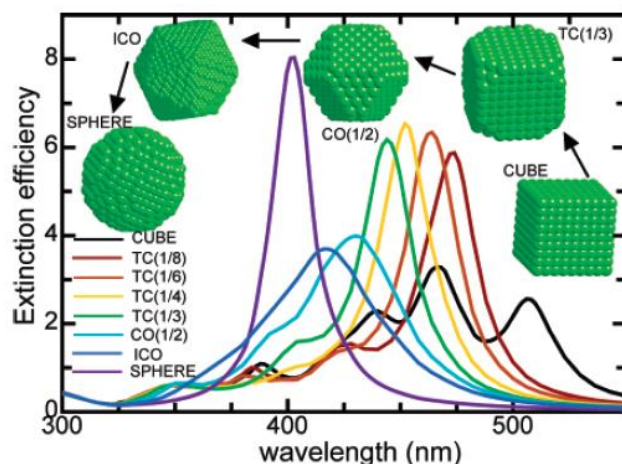


Figura 7. Variação das bandas de eficiência de extinção para diferentes geometrias das M-NPs. Para uma partícula esférica, o espectro apresenta uma única banda. Na medida em que o formato da partícula se aproxima para um cubo há a tendência de formação de um espectro com maior complexidade, ou seja, maior número de bandas. [24]

Um dos muitos exemplos de uso comercial de materiais com tais propriedades são os instrumentos da BIAcore® que monitoram fatores termodinâmicos e cinéticos de reações bioquímicas usando a espectroscopia SPR. A técnica se baseia no recobrimento da superfície vítrea do sensor com camadas finas (aproximadamente 50 nm) de nanopartículas de ouro que atuam como uma camada externa responsável por realizar um sensoriamento químico baseado nos fenômenos da ressonância plasmônica de superfície. [25,26]

3.1.3. Espalhamento Raman intensificado por superfície – Efeito SERS

O efeito SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) foi observado pela primeira vez em meados de 1970 pelos cientistas Martin Fleischmann, Patrick J. Hendra e A. James McQuillan. O grupo realizou experimentos a partir da deposição de uma monocamada de piridina na superfície de um eletrodo de prata com elevada área superficial. Entretanto, em condições normais, a combinação da baixa densidade de moléculas adsorvidas com uma pequena seção de choque para o espalhamento Raman da molécula livre não permite atingir sensibilidade suficiente para o estudo de monocamadas. Fleischmann e seus colegas resolveram este problema aumentando a rugosidade do eletrodo de prata a partir da execução de vários ciclos de óxido-redução.

Desta forma, o espectro Raman da piridina apresentou um grande aprimoramento da resolução do sinal, porém os autores concluíram que este fenômeno era decorrente do aumento da área superficial. [61, 62]

Cerca de três anos após os trabalhos Fleischmann, dois estudos independentes de Jeanmaire e Van Duyne e Creighton e Albrecht mostraram que o aprimoramento do sinal da piridina não poderia ser explicado apenas pelo aumento da área superficial do eletrodo. Enquanto os sinais possuíam um fator de intensificação na ordem de 10^6 , viu-se que as contribuições do aumento de área atingiam ordens próximas a 10^2 . Esta diferença foi crucial para o entendimento de que havia um fenômeno muito mais poderoso e, assim, esse foi denominado como “espalhamento Raman intensificado por superfície” (efeito SERS). [62]

Apesar de ter sido observado primeiramente em eletrodos, o efeito também está presente para outros tipos de superfícies como os coloides de determinados metais e filmes metálicos depositados em ultra alto vácuo. Todavia, para que o efeito SERS ocorra, é fundamental que haja rugosidade superficial que pode ser submicroscópica (10-100 nm) ou em escala atômica. [62]

Atualmente o efeito SERS é uma ferramenta analítica extremamente importante para as caracterizações de adsorbatos em superfícies e de mecanismos de reações químicas que decorrem na superfície dos metais. Suas aplicações se estendem para diferentes áreas, como: estudos de corrosão e catálise, determinação da orientação dos adsorbatos, medicina etc. Estudos recentes, por exemplo, conseguiram detectar o ácido fólico em meio aquoso, contendo soro, a partir de um substrato híbrido baseado em óxido de grafeno funcionalizado com poli(cloreto de dialildimetilamônio) e nanopartículas de prata. [63]

A explicação para o mecanismo que origina o efeito SERS se dá através de dois modelos de origens distintas: o modelo eletromagnético e o modelo químico. No primeiro, ocorre a intensificação do campo elétrico das radiações incidentes e espalhadas nas regiões próximas de uma superfície metálica rugosa quando a frequência da radiação incidente é próxima à frequência de excitação dos plasmons de superfície do substrato metálico. Este fenômeno é independente da natureza química e da classe de interação entre a molécula e o metal, pois não modifica a polarizabilidade do adsorbato.

O modelo químico, por sua vez, é sensível às particularidades da molécula, resultante da interação eletrônica entre o substrato e a molécula adsorvida em sítios com forte acoplamento entre o fóton e o elétron. Esta interação pode ocasionar o aumento da polarizabilidade do adsorbato e, conseqüentemente, na intensificação do sinal Raman. Diferentemente do modelo eletromagnético, o modelo químico depende do contato entre a molécula e a superfície. ^[62]

3.2. Síntese e Estabilização de Nanopartículas Metálicas

A síntese de M-NPs pode ser realizada por rotas químicas e físicas, as quais apresentam alta eficiência, formação de produto com alta pureza e propriedades bem definidas. As rotas químicas, Figura 8a, são normalmente realizadas com três componentes: o precursor do metal, o agente redutor e um estabilizante. As técnicas têm como base o uso de reagentes redutores que exercem a função de reduzir o íon metálico ou decompor o agente precursor do metal para condução dos processos de formação das nanopartículas (nucleação e crescimento). Alguns agentes redutores comumente citados na literatura são: o borohidreto de sódio, citrato de sódio, as hidrazinas, ácido tânico etc. A decomposição dos precursores metálicos necessita de uma energia que pode ser fornecida por fontes de luz ultravioleta/visível, calor, ultrassom, etc. O processo é seguido pela agregação controlada dos átomos gerando uma distribuição baixa de tamanhos. ^[1,29]

As rotas físicas se baseiam na decomposição de aglomerados metálicos, subdividindo-os até a escala nano. A separação das partículas é feita através da aplicação de alta energia no sistema que pode ser originada por microondas, ultrassom, separação a laser, etc. Estes métodos têm como vantagem a alta velocidade de formação das nanopartículas, a possibilidade de usar radiação como agente redutor e pouco ou nenhum produto químico perigoso envolvido. Entretanto, possuem baixo rendimento reacional, elevado consumo de energia e dificuldade em manter uma distribuição de tamanhos uniforme. O esquema básico pode ser observado na figura 8b. ^[28,29]

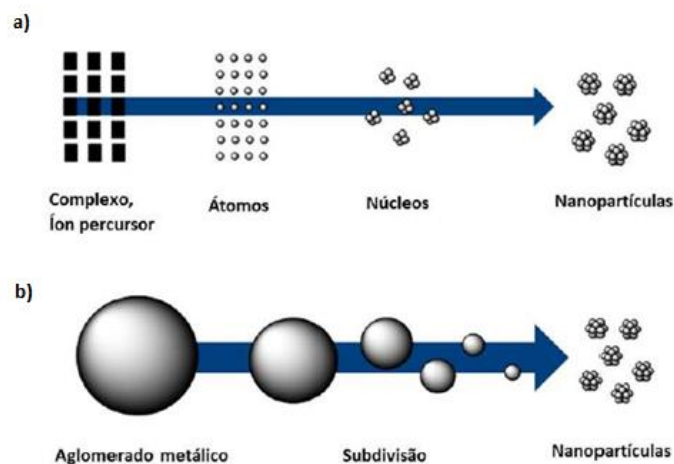


Figura 8. Esquematização da produção de M-NPs. Em a) via rota química e b) via rota física. [29]

Apesar da existência de um espectro vasto de técnicas de síntese de nanopartículas metálicas, todas apresentam alguns objetivos em comum, por exemplo: busca por alta reprodutibilidade; controle do tamanho; controle da distribuição de tamanhos; controle da geometria das M-NPs; controle das etapas de nucleação e crescimento; controle das interações entre as nanopartículas e os demais componentes presentes no meio; busca pela estabilidade química e física do produto.

Os mecanismos de nucleação e crescimento de nanopartículas puderam ser melhor compreendidos através dos estudos experimentais de La Mer e Gruen (1952). Quando a concentração dos átomos (monômeros, íons ou complexos que formarão as nanopartículas) em solução supera a concentração crítica de nucleação, formam-se aglomerados de pequena escala que são denominados de sementes ou núcleos (nucleação). A ocorrência da etapa de nucleação resulta na diminuição do número de átomos livres no meio, ou seja, poderá resultar em concentrações abaixo da concentração crítica de nucleação. Chegando a este ponto, a etapa de crescimento dos núcleos pré-formados passa a ser predominante. Há casos em que, após o crescimento, quando a concentração de átomos se encontra inferior a concentração crítica de crescimento, pode ocorrer o processo de amadurecimento de Ostwald (Ostwald ripening). Neste, há o favorecimento da dissolução das partículas menores e potencialização do crescimento de partículas maiores podendo gerar altas aglomerações e, conseqüentemente, coalescência. A tendência para a formação de aglomerados é

justificada pela baixa estabilidade termodinâmica de nanopartículas coloidais, resultado de suas elevadas áreas superficiais. [30]

Como visto em tópicos anteriores, a estabilidade de nanopartículas metálicas é termodinamicamente desfavorecida e, para contornar problemas relacionados a alta taxa de agregação, faz-se o uso de agentes estabilizadores. Seu emprego auxilia no controle da morfologia e distribuição de tamanhos das M-NPs. Além disso formam uma cobertura que envolve a partícula impedindo o descontrole da fase de crescimento e, conseqüentemente, a coalescência da mesma. Os efeitos de estabilização podem ser divididos em três mecanismos: estérico, eletrostático e eletroestérico.

A estabilização estérica se baseia na repulsão gerada por cadeias alquílicas ou poliméricas do agente estabilizante ao criar uma barreira física entre as nanopartículas. A eletrostática é dada pelo surgimento de uma dupla camada elétrica formada por cátions e ânions que, por repulsão, evita a agregação das nanopartículas. Por fim, a eletroestérica combina os dois mecanismos anteriores com o uso, por exemplo, de surfactantes ou líquidos iônicos. [31]

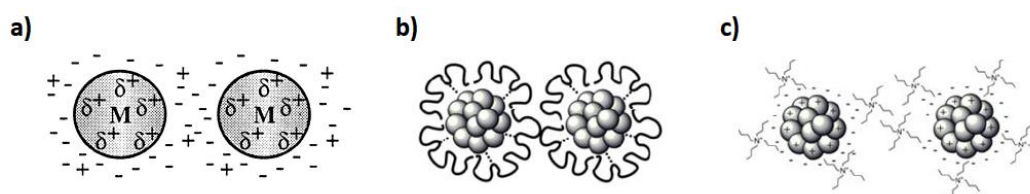


Figura 9. Esquematização dos tipos de estabilização. Em a) eletrostática, b) estérica e c) eletroestérica. [31]

A formação das nanopartículas e o desenvolvimento de suas características singulares é extremamente sensível a fatores como pH do meio, temperatura, viscosidade do solvente, tipo e concentração dos agentes estabilizantes e redutor. Desta maneira, variações das condições do meio ou das concentrações dos reagentes utilizados podem alterar drasticamente as propriedades das nanopartículas. O aumento da concentração de poli(etileno imina) ramificada no meio - agente estabilizante - por exemplo, tende a produzir partículas com menores dimensões. [1]

3.2.1. Síntese de AgNPs

Desde o final do século XIX foram desenvolvidos diversos métodos de síntese que buscaram desenvolver novas propriedades ou aprimorar as propriedades já conhecidas das AgNPs. Sabe-se que as características gerais de quaisquer nanopartículas metálicas são diretamente influenciadas pela rota de síntese adotada, sendo assim, com AgNPs não é diferente.

São relatados na literatura diversas técnicas para o preparo de AgNPs. No geral, as metodologias podem ser agrupadas em quatro categorias distintas: métodos químicos, físicos, fotoquímicos e biológicos. Cada um destes apresenta vantagens e desvantagens que se estendem a campos como o desenvolvimento de determinadas propriedades nas nanopartículas, da estabilidade coloidal, do custo envolvido pela técnica, reprodutibilidade, impossibilidade de ampliar para a escala industrial etc.

Os métodos químicos se baseiam nas reações do tipo redox nas quais os valores de potencial de redução padrão (E^0) indicam os pares adequados para que a formação do material desejado ocorra de maneira satisfatória. Para que o processo eletroquímico ocorra é necessário que a energia livre de Gibbs seja menor do que zero ($\Delta G^0 < 0$) e que o potencial padrão da reação seja positivo ($\Delta E^0 > 0$). A prata em meio aquoso apresenta um potencial de redução relativamente alto de +0,799 V vs SHE, viabilizando o uso de diversos agentes redutores como: ácido gálico ($C_7H_6O_5$, $E^0 = -0,500$ V vs SHE), hidrazina (N_2H_4 , $E^0 = -0,230$ V vs SHE), citrato de sódio ($C_6H_5Na_3O_7$, $E^0 = -0,180$ V vs SHE) e borohidreto de sódio ($NaBH_4$, $E^0 = -0,481$ V vs SHE). [32]

Turkevich relatou a síntese de nanopartículas de ouro em meio aquoso em 1951. Seu estudo teve como base o uso de citrato de sódio para redução de $AuCl_4^-$ em temperatura elevada e inspirou muitos trabalhos posteriores relacionados a outros metais, como a prata. Lee e Meisel prepararam AgNPs em meio aquoso para aplicação em SERS, porém não se aprofundaram na compreensão do mecanismo de formação das nanopartículas [78]. Mais tarde, estudos desvendaram que o íon citrato tem grande influência na estabilidade das nanopartículas, pois não atua apenas como agente redutor, mas também como agente estabilizante. Notou-se também que elevar a razão molar entre íons citrato e íons de prata contribui no aumento da velocidade da reação e que, em proporção equimolar, a redução da prata é desfavorecida. [32]

Os métodos físicos de síntese de M-NPs não fazem uso de agentes redutores, ou seja, abrem mão do uso de substâncias químicas potencialmente tóxicas e prejudiciais ao meio ambiente. As técnicas de deposição física de vapor (*Physical Vapour Deposition* – PVC) e ablação a laser possuem grande destaque na síntese de nanopartículas de prata. Tsuji et al. realizaram experimentos utilizando laser femtosegundo com comprimento de onda de 800 nm sendo capaz de produzir nanopartículas de prata esféricas com diâmetros que variaram entre 20 e 50 nanômetros. [33,34]

Estudos envolvendo a síntese de M-NPs mediada por vias biológicas teve elevado crescimento devido à simplicidade, impactos ambientais reduzidos, confiabilidade e redução de custos com o passar dos anos e por se enquadrar fortemente dentro das técnicas de síntese verde que orientam fortemente as pesquisas em tempos atuais. A produção de AgNPs com controle de suas propriedades pode ser mediada por diferentes componentes biológicos como: bactérias, fungos, extratos de plantas e biomoléculas (vitaminas, aminoácidos, proteínas etc). [22]

3.2.2. Síntese Fotoquímica

Apesar de as metodologias químicas e físicas ainda serem bastante empregadas na formação de nanopartículas metálicas, os métodos apresentam algumas desvantagens devido à toxicidade de muitos agentes redutores, elevado custo e formação de compostos indesejados que dificultam possíveis aplicações ou caracterizações do material. Um método alternativo e que vem ganhando grande destaque é o uso de rotas fotoquímicas que, assim como as técnicas biológicas, se enquadram na categoria de síntese verde (Figura 10).

O primeiro relato do uso da luz para a síntese de nanopartículas é datado do século XVIII, quando Schulze observou que certos sais de prata alteram sua coloração após exposição à luz. Em seguida, o mesmo princípio começou a ser utilizado no segmento de fotografia gerando um grande avanço em relação as técnicas até então existentes. [35]

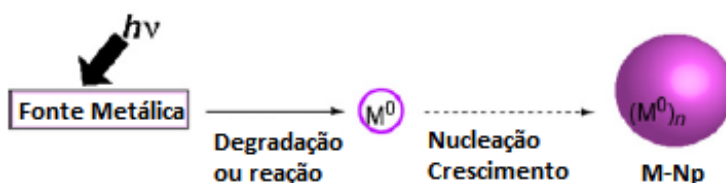


Figura 10. Esquema simplificado da rota fotoquímica para produção de M-NPs (Modificado). [3]

O uso da radiação eletromagnética como agente redutor contribui para a redução de custos, possibilita um controle maior das características das M-NPs ao modificar as condições de redução do íon metálico através de variações no comprimento de onda ou tempo de exposição à radiação, possui uniformidade como agente redutor, apresenta um mecanismo de síntese com menor impacto ambiental do que os métodos tradicionais. Por todas essas vantagens, a síntese de M-NPs via fotoquímica é muito promissora. [3,35]

Nos anos 70, Hada e seu grupo investigaram a fotorredução de íons de prata (AgClO_4) via exposição direta à radiação UV (254 nm) em meios aquoso e alcoólico. Foi identificado que o mecanismo de fotorredução ocorre por transferência de elétrons das moléculas do solvente para os íons Ag^+ e formação de Ag^0 .

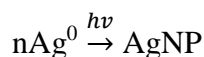
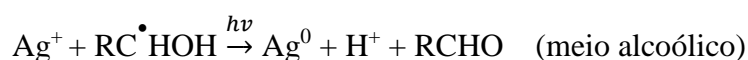
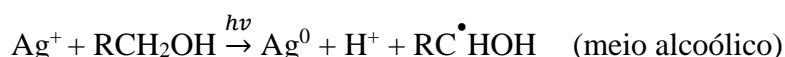
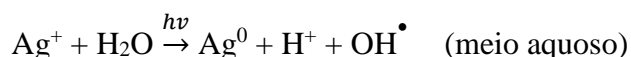


Figura 11. Mecanismo de fotorredução em diferentes meios. [32]

O presente trabalho utiliza a radiação UV (254 nm) como agente de redução do íon metálico. A radiação UV apresenta ótima eficiência para atuar como agente redutor devido a fraca fotoestabilidade dos complexos metálicos de transição quando expostos a ela. A irradiação UV em um sistema com nitrato de prata promove a fotólise do

solvente, formação da prata atômica e crescimento de nanopartículas, resultando em um sistema coloidal (Figura 11). [32,35]

3.3. Poli(etileno imina)

O emprego dos mais diversos polímeros presentes no mercado para estabilização de sistemas coloidais tem apresentado grande potencial devido a contribuições para: obtenção de suspensões coloidais estáveis; proteção da superfície de M-NPs de agentes desestabilizantes e do ar; capacidade de alguns polímeros se comportarem de maneira atrativa ou repulsiva quando em presença de moléculas específicas; capacidade de, em dispersão coloidal de nanopartículas metálicas, transmitir a luz mais facilmente do que o material em pó. [36]

Atualmente, um dos principais polímeros de grande utilização e interesse para esta finalidade é a poli(etileno imina) – PEI. O material é comercializado em duas diferentes estruturas de cadeia - linear ou ramificada. Neste trabalho fez-se o uso do polímero em sua versão ramificada e de baixa massa molar (LPEI) que pode ser observado na Figura 12.

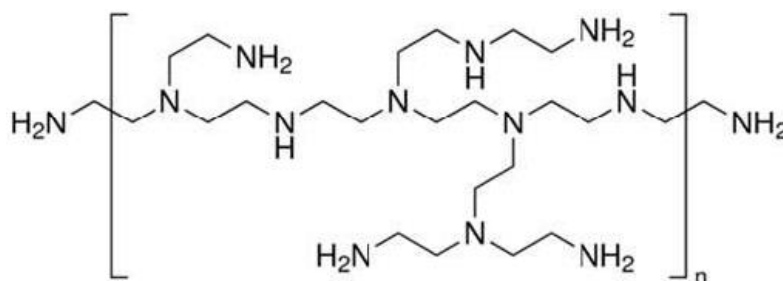


Figura 12. Fórmula estrutural do monômero da poli(etileno imina). [37]

Em termos estruturais, a poli(etileno imina) apresenta 25% de aminas primárias, 50% de aminas secundárias e 25% de aminas terciárias possibilitando a obtenção de um polímero extremamente hidrofílico e flexível, característica extremamente desejável para sínteses em meio aquoso. Para ambientes cujo pH é menor que 5, o PEI apresentará estrutura completamente protonada, já em pH = 7 estará parcialmente protonado. O polímero ramificado apresenta diversas aplicações na indústria como: formulação de espessantes, agentes floculantes e adesivos. [37]

3.4. Óxido de Grafeno (OG)

A descoberta do grafeno consiste em um dos maiores avanços do último século e, devido as suas propriedades singulares, foi motivo do prêmio Nobel de 2010 para pesquisadores da Universidade de Manchester. De forma geral, é descrito como uma monocamada de átomos de carbono sp^2 , arranjados em uma rede hexagonal bidimensional, onde a célula primitiva é um romboédro com dois átomos. Como resultado desta configuração, há uma deslocalização eletrônica sobre o plano da monocamada, que é responsável pelas propriedades do material como: alta condutividade elétrica e térmica, transparência óptica, resistência mecânica, flexibilidade e elevada área superficial específica. Estas propriedades geraram uma grande quantidade de estudos relacionados ao campo da conversão e armazenamento de energia, compósitos poliméricos, biomedicina, sensores, etc. Desta forma, atualmente, o composto é considerado o pai de alguns dos alótropos do carbono como o grafite, nanotubos de carbono e o fulereno (Figura 13). ^[39,40]

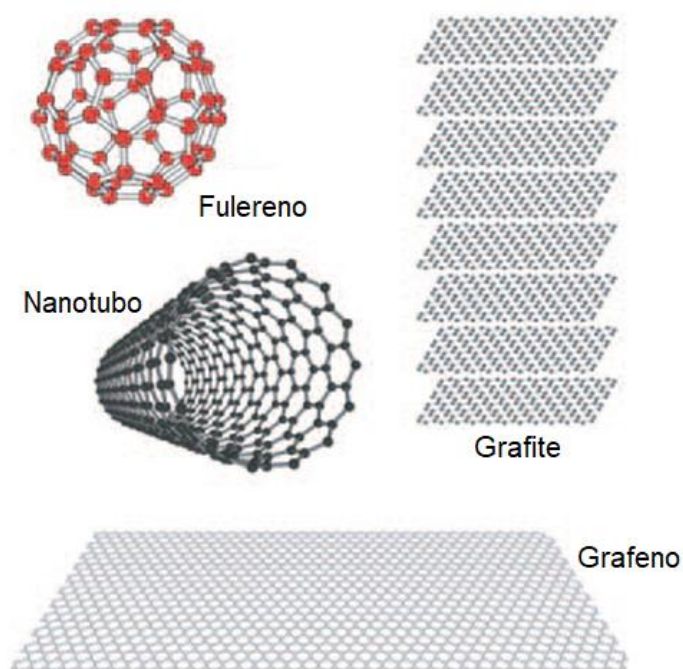
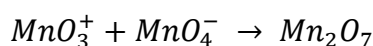
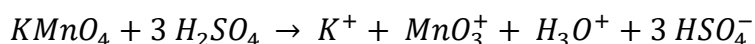


Figura 13. Estrutura química dos alótropos de carbono: Fulereno (0D), Nanotubo de carbono (2D) e grafite (3D).

Atualmente, sua síntese envolve técnicas dispendiosas e de elevado custo as quais geraram grande interesse no seu uso a partir de sua estrutura modificada, o óxido

de grafeno (OG). A forma oxidada do grafeno apresenta uma estrutura rica em grupos oxigenados como hidroxilas, epóxidos, dióis, cetonas e carboxilas que perturbam consideravelmente as interações de Van der Waals entre as folhas de carbono e fortalece as ligações de hidrogênio gerando uma de suas principais vantagens quando se trata da solubilidade em solventes polares comuns como a água, permitindo facilmente, por exemplo, a execução de processos de funcionalização e deposição de filmes com custo bastante reduzido. [38,39]

Uma das principais técnicas para a produção de óxido de grafeno consiste na exfoliação oxidativa do grafite. O óxido de grafite pode ser obtido por diferentes métodos, embora o método de Hummers, publicado em 1958, seja o mais difundido. De acordo com esse método, flocos de grafite são oxidados com uma combinação de permanganato de potássio, um oxidante bastante conhecido, e ácido sulfúrico que levam à formação de uma espécie ativa, o heptóxido de dimanganês (Mn_2O_7), a partir da seguinte reação:



O heptóxido de dimanganês apresenta uma reatividade muito maior do que o tetróxido de manganês. A habilidade de oxidação seletiva do Mn_2O_7 em relação às duplas ligações aromáticas foi demonstrada por Trömel e Russ, gerando mudanças importantes na estrutura do grafite e no mecanismo de oxidação. O material oxidado é então submetido a exfoliação mecânica, o qual pode ser realizada via sonicação. O processo consiste na separação física das folhas de óxido de grafite através uma energia resultante da aplicação de pulsos de ondas sonoras (normalmente o ultrassom) dando origem ao OG. [40]

Ainda nos dias atuais não existe uma representação definitiva para a fórmula molecular do OG. Isto se deve à variabilidade de estruturas obtidas por diferentes métodos de síntese. As propostas de estruturas mais recentes para o OG têm enfatizado tipos de representações não estequiométricas e amorfas do material. A presença e distribuição dos grupos oxigenados conferem ao material um caráter hidrofílico e solubilidade em solventes polares. O modelo mais conhecido e citado pela literatura foi

desenvolvido por Lerf e Klinowski, responsáveis por publicar diversos artigos que discutem a fundo a estrutura do OG e seus mecanismos de hidratação. A representação do OG mais adotada nos dias atuais pode ser visualizada na Figura 14. [40]

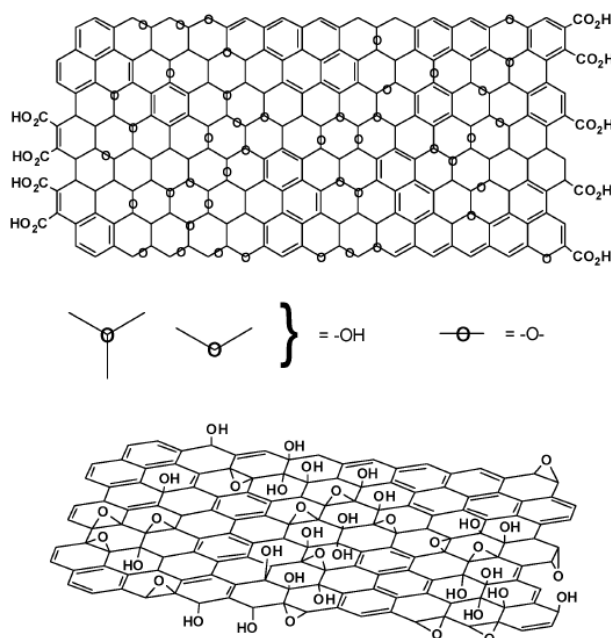


Figura 14. Representações da estrutura do OG a partir do modelo de Lerf e Klinowski. No topo, a presença de grupos carboxila nas bordas da monocamada e, na parte inferior, a presença de grupos oxigenados na base da monocamada. [40]

3.5. Técnicas de Caracterização dos Nanocompósitos

3.5.1. Espectroscopia no UV-Vis

A espectroscopia de absorção no UV-Vis se baseia no estudo das transições eletrônicas, sendo capaz de realizar medidas de absorvância (A), transmitância e refletância. A técnica possibilita a análise dos mais diferentes tipos de amostras a partir de medidas de atenuação da intensidade de um feixe de luz após a passagem por um meio contendo o analito de interesse. O aparelho é capaz de realizar varreduras desde comprimentos de onda (λ) no ultravioleta até o infravermelho próximo (200 nm – 900 nm). Análises abaixo de 200 nm necessitariam de medidas feitas em um sistema a vácuo devido à alta absorção dos gases atmosféricos nessas faixas de comprimento de onda. O limite superior de 900 nm é definido pelas limitações do próprio detector presente no instrumento. [41]

A interpretação quantitativa entre os efeitos de absorção e a quantidade de espécies químicas que participam deste fenômeno é feita pela Lei de Lambert-Beer. Como ilustrado esquematicamente na Figura 15, quando um feixe de luz monocromática atravessa um meio que contém a espécie absorvente, parte da energia oriunda da radiação incidente é absorvida e outra é transmitida. A razão entre a potência da radiação transmitida (P) pela potência da radiação incidente (P₀) é denominada transmitância (T).^[41]

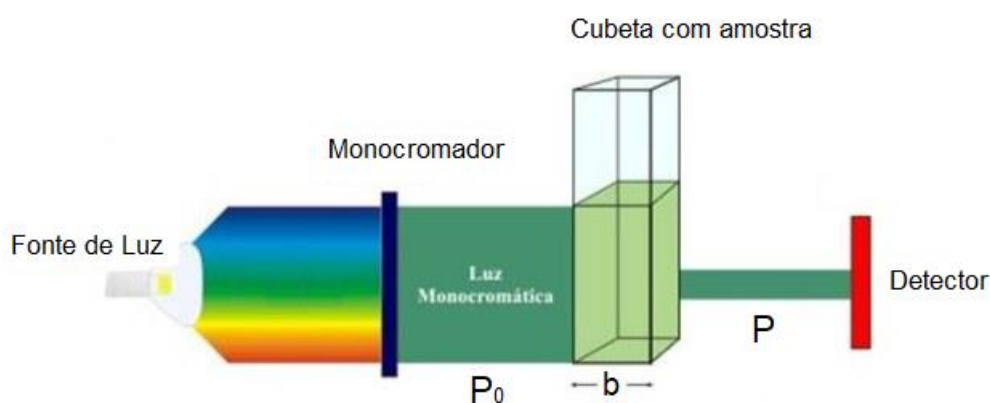


Figura 15. Representação para o fenômeno abordado pela Lei de Lambert-Beer.^[77]

As expressões matemáticas para o cálculo da transmitância e absorbância são dadas a seguir:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad [\text{Eq. 4}]$$

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad [\text{Eq. 5}]$$

A Lei de Lambert-Beer relaciona os valores de transmitância ou absorbância com a concentração (c) da espécie ativa (absorvente) em solução, a absortividade (ϵ) e o comprimento do caminho óptico (b). Esta relação pode ser descrita da seguinte maneira:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad [\text{Eq. 6}]$$

A partir destes conceitos pode-se compreender melhor as curvas A vs λ produzidas pela espectroscopia no UV-Vis e que possuem um papel fundamental para a

análise de nanopartículas metálicas. A técnica permite identificar as bandas relacionadas ao efeito SPR e, conseqüentemente, evidenciar a formação das M-NPs. Além disso, o equipamento é capaz de contribuir para estudos cinéticos relacionados ao tipo de reação adotada para formação das nanopartículas em estudo. ^[42]

3.5.2. Potencial Zeta e Diâmetro Hidrodinâmico

A caracterização de sistemas coloidais é de fundamental importância para o conhecimento da estabilidade e do estado de agregação das partículas suspensas. Uma pré-determinação de tamanho, distribuição de tamanho e estabilidade pode ser feita através de algumas técnicas que medem, direta ou indiretamente, os valores de diâmetro hidrodinâmico (D_h), índice de polidispersividade (PdI) e potencial zeta (ζ). Os valores de pH da suspensão têm grande influência nas medidas destas técnicas, visto que a acidez ou alcalinidade do meio tem relação direta com a estabilidade e distribuição de cargas presentes em coloides estabelecidos por estabilidade eletrostática.

A técnica de espalhamento dinâmico de luz (Dynamic Light Scattering – DLS) ou espectroscopia de correlação de fótons é muito empregada para a análise dimensional de partículas suspensas, pois permite estimar o diâmetro hidrodinâmico e o índice de polidispersividade das nanopartículas (D_h e PdI). Quando uma partícula é submetida a uma fonte de luz monocromática, a radiação tenderá a ser espalhada em diversas direções. O DLS mede a variação de intensidade da luz espalhada em um determinado ângulo fornecendo informações sobre o movimento das partículas. Partículas maiores tendem a se movimentar mais lentamente do que partículas menores e, a partir desta característica do movimento Browniano, é possível estimar o tamanho da espécie em análise. ^[43]

Para amostras de baixa polidispersão (PdI < 0,1), bem diluídas e em movimento Browniano, é possível determinar o coeficiente de difusão translacional da partícula (D_T) a partir do DLS. Considerando que a técnica será utilizada para uma partícula esférica, obtendo D_T e, tendo à disposição os valores da viscosidade do solvente (η), a constante de Boltzmann (k_B) e a temperatura (T), é possível determinar o diâmetro hidrodinâmico a partir da equação de Stokes-Einstein (Eq. 7). Esta medida considera não apenas o diâmetro da partícula, mas também os efeitos da presença dos contra-íons

e de camadas de hidratação associados à partícula e que exercem o movimento Browniano em harmonia com a espécie adsorvida. [43]

$$Dh = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_T} \quad [\text{Eq. 7}]$$

A camada de hidratação que envolve a partícula pode ser descrita por duas subcamadas: a camada de Stern e a camada difusa. Na primeira, os íons estão ligados mais fortemente à superfície da partícula, enquanto que a segunda, mais externa, apresenta interações mais fracas com o material. Essa dupla camada se movimenta em concordância com o movimento Browniano das partículas, no qual a superfície externa (camada difusa) é dada como a interface onde acontecerá o cisalhamento hidrodinâmico. O potencial elétrico na camada de cisalhamento é denominado potencial zeta. [44, 45]

O potencial zeta (ζ) é determinado a partir da técnica de espalhamento de luz eletroforético (ELS) que determina a mobilidade eletroforética (U_E) pela imposição de um campo elétrico externo sobre uma cubeta que dispõe o coloide em um tubo interno com formato em U e que contém eletrodos de ouro. A partir da função de Henry [$f(ka)$], da viscosidade (η), da permissividade do vácuo (ϵ_0) da constante dielétrica média (ϵ_a) e do valor de U_E é possível determinar ζ (Eq. 3). [45]

$$U_E = \frac{2\epsilon_0\epsilon_a\zeta f(ka)}{3\eta} \quad [\text{Eq. 8}]$$

Na literatura, a estabilidade coloidal é geralmente observada para coloides carregados com valores de potencial zeta na faixa de $-30 \text{ mV} < \zeta < +30 \text{ mV}$, embora isso não seja uma regra. Em um sistema de nanopartículas metálicas estabilizadas por polímeros e presença de OG, poderá haver a participação de outros fenômenos estabilizadores, citados na secção 3.2 (estérica e eletroestérica), que podem propiciar um comportamento que destoa da regra descrita pela literatura. [45]

3.5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão consiste numa ferramenta amplamente utilizada para a caracterização dos mais diversos tipos de materiais nanoparticulados. Isso se deve ao fato de a MET visualizar não apenas as características

de morfologia do nanomaterial, mas também identificar a estrutura cristalina, seus defeitos, a orientação de fases, o tamanho de nanopartículas etc. O instrumento pode ser acoplado com técnicas de espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) e de perda de energia de elétrons (EELS), possibilitando a formação de um instrumento mais poderoso e completo para análises químicas. ^[59]

De modo geral, a MET se fundamenta na geração de um feixe de elétrons sob alta tensão, que perpassa por uma amostra com espessura fina o suficiente para que se torne transparente para o feixe. Os feixes originados da interação com a amostra e combinados por uma lente objetiva trarão à luz características do material. Os elétrons são utilizados como fonte de iluminação devido ao seu baixo comprimento de onda, permitindo, na teoria, análises capazes de detectar resoluções em escala atômica. Porém, na prática, esta resolução é prejudicada por diferentes tipos de fenômenos (aberração esférica, cromática, astigmatismo), tornando-a difícil para ser aplicada na menor escala. ^[59]

O instrumento (Figura 16) é formado por um sistema de iluminação, uma coluna onde se encontram as lentes (condensadoras, objetivas, intermediárias e projetoras), local de aquisição dos dados, porta amostras e, quando presentes, os detectores externos (EDS/EELS). As fontes de iluminação mais utilizadas são as de emissão termiônica (filamento de tungstênio/LaB₆) e de emissão de campo (FEG) quando necessárias resoluções elevadas de imagem. ^[59]

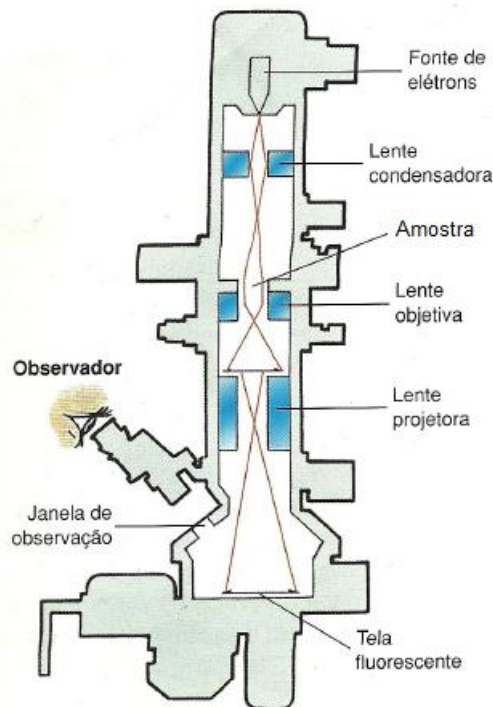


Figura 16. Esquema básico do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). [81]

O feixe produzido pela fonte de iluminação (canhão de elétrons) passa por uma lente condensadora, responsável por produzir um feixe paralelo que deverá passar através da amostra (colimação). Em seguida, a lente objetiva forma uma imagem intermediária do objeto em estudo e a lente de projeção forma a imagem final observada pelo analista. [59]

3.6. Sensores Eletroquímicos

Sendo parte importante dos sensores químicos, os estudos e o emprego relacionados aos sensores eletroquímicos têm ganhado grande destaque na atualidade. Basicamente, um sensor químico produz um determinado tipo de sinal diretamente relacionado à quantidade específica de um analito. Desta maneira, os dados produzidos permitem uma compreensão das relações entre os parâmetros coletados e o ambiente químico em que se conduziu a técnica. Apesar de não possuírem precisão e exatidão comparáveis a instrumentos de maior porte, os avanços nas pesquisas culminaram no desenvolvimento de diversos sensores eletroquímicos de baixo custo e capazes de fornecerem níveis de resposta suficientes para a tomada de decisão dos profissionais. [64,

65]

Setores das áreas de biomedicina, perícia, alimentos, cosméticos e de controle de poluentes, por exemplo, fazem uso de técnicas mais robustas, precisas, exatas e de elevado custo como a espectroscopia e a cromatografia. Todavia, estes equipamentos muitas vezes exigem um preparo de amostra de maior complexidade em conjunto de um profissional com maior qualificação. Devido a estes empecilhos, os sensores eletroquímicos se tornaram uma peça chave para a redução drástica dos custos operacionais, oferecendo portabilidade e apresentando seletividade e precisão suficientes para uma boa análise. [64, 65, 66]

Uma técnica elegante que vem sendo cada vez mais estudada está relacionada com a modificação da superfície eletródica a partir da adsorção de espécies químicas de interesse. Estas modificações permitem com que seja potencializada a seletividade reativa do eletrodo, amplificando os sinais desejados e aprimorando a atividade química. [64, 66]

Estruturas baseadas em grafeno são muito promissoras para a aplicação em modificação de superfícies eletródicas, pois apresentam elevada área superficial, alta mobilidade de portadores de carga e elevada condutividade térmica. A prata, por sua vez, é um metal nobre conhecido pela sua alta condutividade e alta atividade catalítica em reações de oxidação. A combinação destes dois elementos permite o desenvolvimento de dispositivos com enorme potencial de aplicação para a área de sensoriamento de compostos como o bisfenol A, o triptofano e a glicose. [66, 67, 68]

O bisfenol A – BPA (Figura 17) é um composto orgânico solúvel em solventes orgânicos, altamente utilizado na fabricação de policarbonatos, resinas epóxi e também empregado em embalagens de alimentos. Entretanto, foi mostrado recentemente que, em temperaturas elevadas, o BPA é liberado gerando contaminações nos alimentos presentes dentro das embalagens. Assim, BPA pode causar prejuízos tanto para a saúde humana – atingindo os sistemas endócrino (mimetizando os hormônios do organismo), reprodutor, nervoso e podendo levar a deformações em embriões – quanto para o meio ambiente. [66]

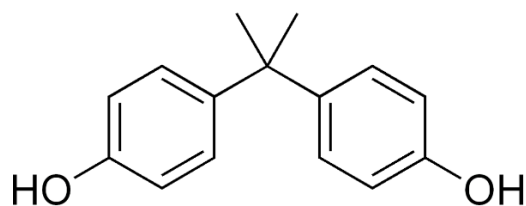


Figura 17. Representação da molécula de BPA.

A detecção e quantificação BPA em diferentes tipos de amostras podem ser realizadas através da cromatografia líquida ou da detecção por fluorescência, por exemplo. Entretanto, a eletroatividade dos grupos fenólicos presentes no BPA permitiu o elevado crescimento de trabalhos desenvolvendo sensores eletroquímicos para sua determinação rápida e barata. Dentre os métodos eletroanalíticos mais utilizados para o emprego destes eletrodos de trabalho e determinação de espécies de interesse, se destaca a voltametria. [66, 69, 70]

A voltametria é dita como uma técnica pela qual se obtém informações sobre as espécies eletroativas a partir do registro de curvas de corrente vs potencial aplicado. O equipamento é constituído de um potenciostato, uma célula eletroquímica e um computador onde se fará a determinação dos parâmetros à análise e se observará os resultados. O potenciostato realizará a aplicação de uma faixa de potenciais conhecidos e previamente determinados pelo profissional. Desta forma, os dados de corrente gerados para cada potencial aplicado são determinados pelo instrumento e utilizados à construção da curva. [69, 70]

A célula eletroquímica, em equipamentos atuais, é composta por três eletrodos que são cobertos por uma solução contendo um eletrólito suporte em excesso que assegura a condutividade elétrica no sistema e minimiza os processos de migração – movimentação dos íons por atração ou repulsão em relação ao eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho apresenta dimensões pequenas a fim de promover sua polarização no momento em que sofre uma variação linear de potencial com o tempo. O eletrodo de referência apresenta uma área superficial grande a fim de que apenas o eletrodo de trabalho se polarize, ou seja, apresentando um potencial constante para temperaturas constantes. Por último, o contra-eletrodo (auxiliar), induz um aumento na resistência do eletrodo de referência o que leva a corrente a percorrer um caminho entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar. [69, 70]

A voltametria cíclica, como técnica preponderante na caracterização de sensores eletroquímicos e detecção de analitos, é capaz de fornecer informações sobre a termodinâmica de reações redox, a cinética envolvida no processo de transferência de elétrons e a presença de reações que envolvem processos absorptivos. Ela se baseia na aplicação de um potencial inicial (E_i) até um potencial final (E_f) que regressa até o potencial inicial. Desta forma tem-se a aplicação de potenciais na forma de uma onda triangular com velocidade constante de varredura (Figura 18-a). A técnica, que consiste em uma dupla varredura linear, permite a obtenção de dados para a construção de um voltamograma cíclico (Corrente vs Potencial) que pode ser observado na Figura 18-b. [69, 70]

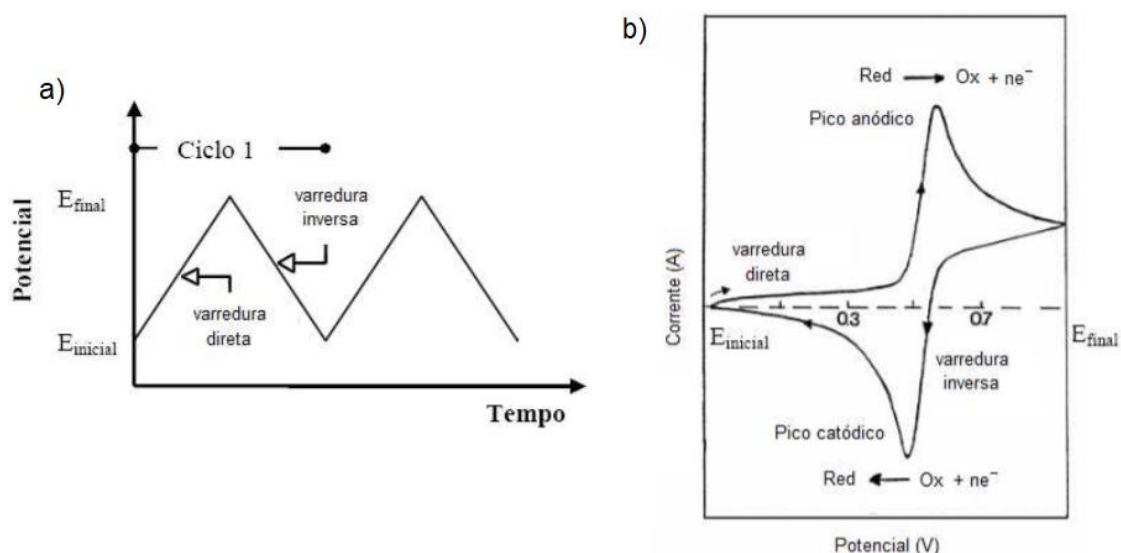


Figura 18. (a) Variação do potencial em onda triangular. (b) Voltamograma esquemático obtido pela técnica de voltametria cíclica.

4. MATERIAIS

Os principais materiais e reagentes utilizados para a realização deste trabalho serão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 1. Materiais de partida para realização da pesquisa.

Materiais
Ácido Clorídrico (HCl - 37% - Vetec)
Ácido Monocloroacético P.A, ACA ($C_2H_3ClO_2$ - 94,5 g.mol ⁻¹ - Vetec)
Ácido Nítrico (HNO ₃ - 68% - Vetec)
Água Destilada
Água Ultrapura (resistividade: 18 MΩ cm)
Câmara UV (254 nm, 16 W)
Hidróxido de Sódio (NaOH 99% - 40,0 g.mol ⁻¹ - Vetec)
Hidrocloreto de N-3-Dimetilaminopropil-N'-etilcarbodiimida, EDC ($C_8H_{17}N_3$ - 155,2 g.mol ⁻¹ - Sigma-Aldrich, pureza ≥ 98%)
N-Hidroxissuccinimida, NHS ($C_4H_5NO_3$ - 115,1 g.mol ⁻¹ - Sigma-Aldrich, pureza ≥ 97%)
Nitrato de Prata (AgNO ₃ - 169,9 g.mol ⁻¹ - Sigma-Aldrich, pureza ≥ 99%)
Óxido de Grafite Hummers Tradicional (Concentração desconhecida)
Óxido de Grafeno, OG (1,74 g.L ⁻¹)
Óxido de Grafeno Carboxilado, OG-COOH (1 g.L ⁻¹)
OG-COOH funcionalizado com Poli(etileno imina) Ramificada (Proporção de 1:2 em g.L ⁻¹)
Poli(etileno imina) ramificada de baixa massa molar, LPEI (Mn = 1800 g.mol ⁻¹ , solução aquosa 50%, Sigma-Aldrich)



Figura 19. Câmara UV para o preparo da amostras, contendo duas lâmpadas UV (254 nm, 8 W, Osram) e um sistema de ventilação. ^[71]

Para a realização das metodologias experimentais tratadas na próxima seção, todas as vidrarias e recipientes utilizados para o estoque ou meio de síntese das AgNP, OG e do nanocompósito foram submetidas a limpezas com água-régia (HCl/HNO₃ - 3:1 v/v) e enxágue abundante com água destilada e ultrapura.

5. METODOLOGIA

5.1. Síntese do OG

Utilizou-se como material de partida o óxido de grafite sintetizado pelo método de Hummers e Offeman ^[40] já disponível no laboratório. O precursor para preparo do óxido de grafeno foi colocado em um béquer de vidro e levado para a etapa de esfoliação mecânica, em banho termostático, a partir do uso de um sistema de ultrassom com ponteira (Branson Sonifier 450). O banho de gelo é usado para evitar o aquecimento da amostra e que poderia destabilizar o estado coloidal. O equipamento operou por um tempo de 2 horas em configuração de trabalho pulsado (2 segundos ligado/1 segundo desligado) com potência nominal de 100 W.

Terminado o processo de esfoliação, a suspensão obtida foi submetida à centrifugação em tubos falcon (50 mL) com rotação de 5000 rpm e tempo de 30 minutos. Centrifugada a amostra, o sobrenadante foi cuidadosamente transferido com uma pipeta de Pasteur para uma membrana de celulose regenerada (corte de massa molar: 12000 g mol⁻¹, Sigma-Aldrich) para realização do processo de diálise em água destilada e com leve agitação magnética. O processo durou 3 dias com substituição da água destilada a cada 24 horas para garantir a remoção efetiva de íons da síntese. Por fim, foi realizada a análise gravimétrica para determinação da concentração do OG.

Parte do OG produzido anteriormente foi diluído para uma concentração de 1 g.L⁻¹ para realização da etapa de carboxilação.

5.2. Metodologia para preparação do Óxido de Grafeno Carboxilado: OG-COOH

Na Figura 20 é apresentado um fluxograma do processo de carboxilação do OG. Num balão de fundo redondo (100 mL) foram misturados 60 mL de OG (1,0 g.L⁻¹), 1,2 g (0,03 mol) de hidróxido de sódio (NaOH) e 0,9 g (0,01 mol) de ácido monocloroacético (ClCH₂CO₂H). A mistura foi aquecida até atingir uma temperatura de 45 °C e submetido a agitação magnética em banho de glicerina por 4 horas. Ao término desse período, a mistura foi dialisada (membrana de celulose regenerada, corte de massa molar: 12000 g mol⁻¹) por três dias, com troca de água a cada 24 h. Após a diálise, a concentração da suspensão foi determinada por análise gravimétrica.

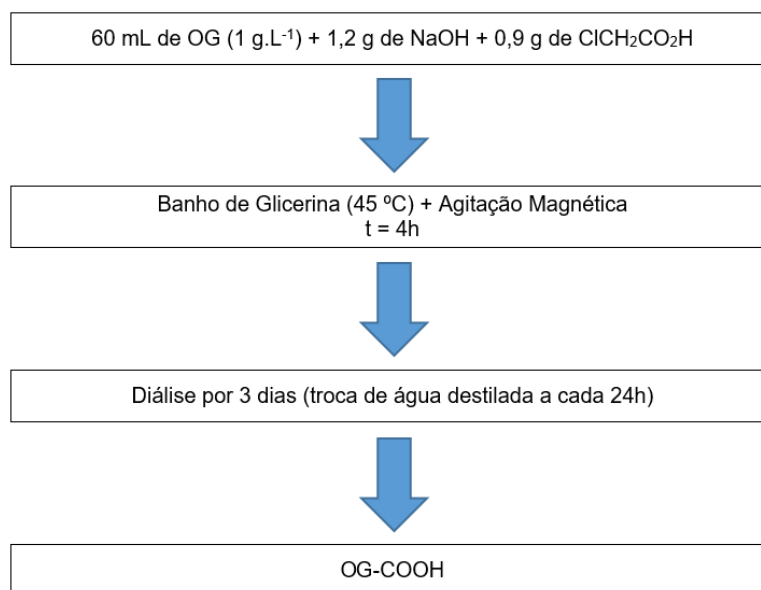


Figura 20. Fluxograma de síntese de óxido de grafeno carboxilado (OG-COOH).

A introdução de mais grupos carboxílicos na estrutura folheada do OG é de extrema importância, pois aumenta a hidrofiliabilidade do material e permite a formação de estruturas mais suscetíveis à funcionalização, seja via ligação química ou por interações intermoleculares. [46] A Figura 21 propõe uma sequência de reações que conduzem à carboxilação do OG.

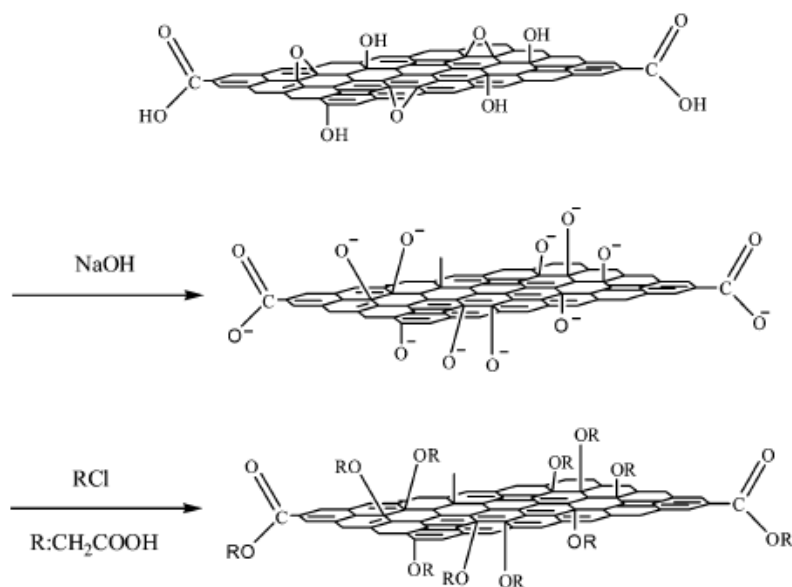


Figura 21. Mecanismo de carboxilação do OG. A alcalinização do meio permite a desprotonação dos grupos oxigenados para futura adição dos grupos R:CH₂COOH nas bordas e no plano basal da folha. [46]

5.3. Funcionalização do OG-COOH com LPEI (OG-LPEI)

A fim de promover uma ligação covalente entre ambos os materiais, realizou-se o procedimento experimental descrito na literatura^{ref}. Em uma balão reacional de 50 mL foram adicionados 10 mL de OG-COOH (1 g.L⁻¹), 96 mg (0,61 mol) de EDC, 58 mg (0,50 mol) de NHS e 40 mg de LPEI. Inicialmente, a mistura reacional foi homogeneizada em um banho ultrassônico por 1 h e, em seguida, submetido a agitação magnética por 24 h em temperatura ambiente (25°C). Após a síntese, o material funcionalizado foi armazenado em ambiente refrigerado. A Figura 22 propõe uma sequência de reações, com base na literatura, para o mecanismo de funcionalização do OG com LPEI. [47]

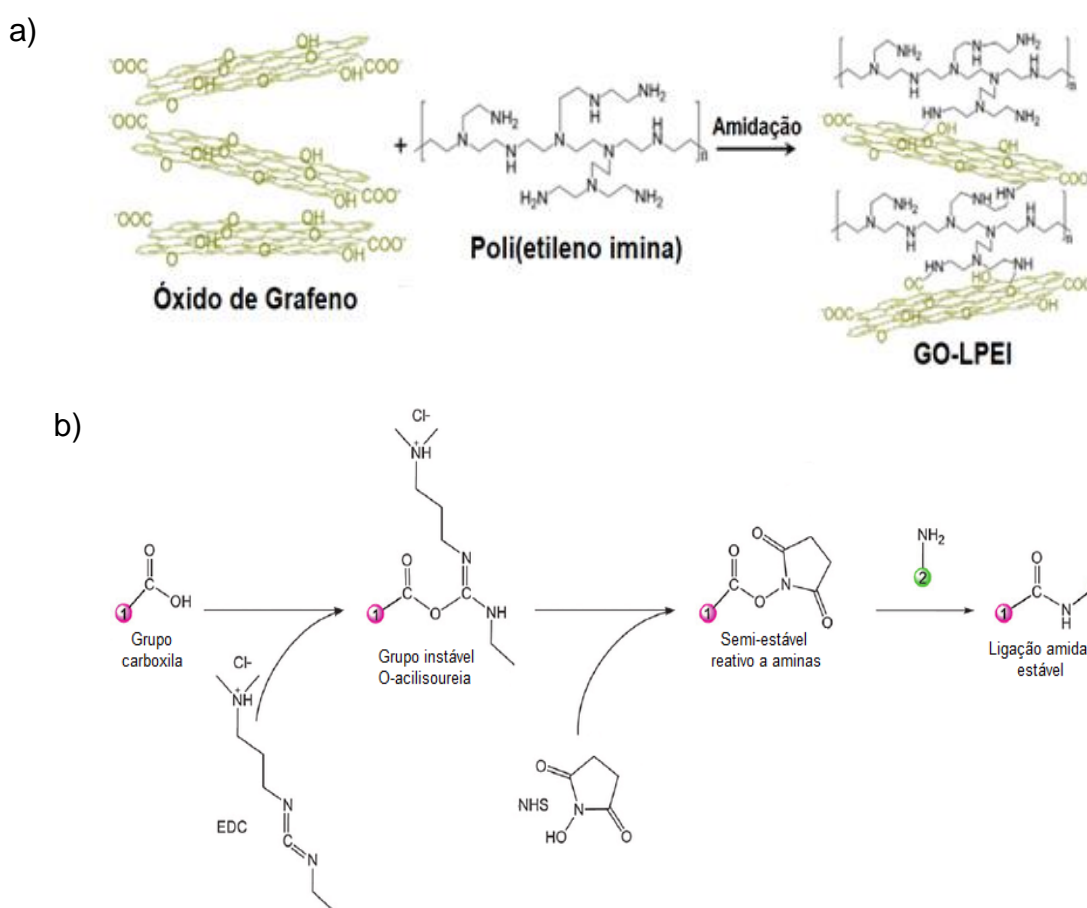
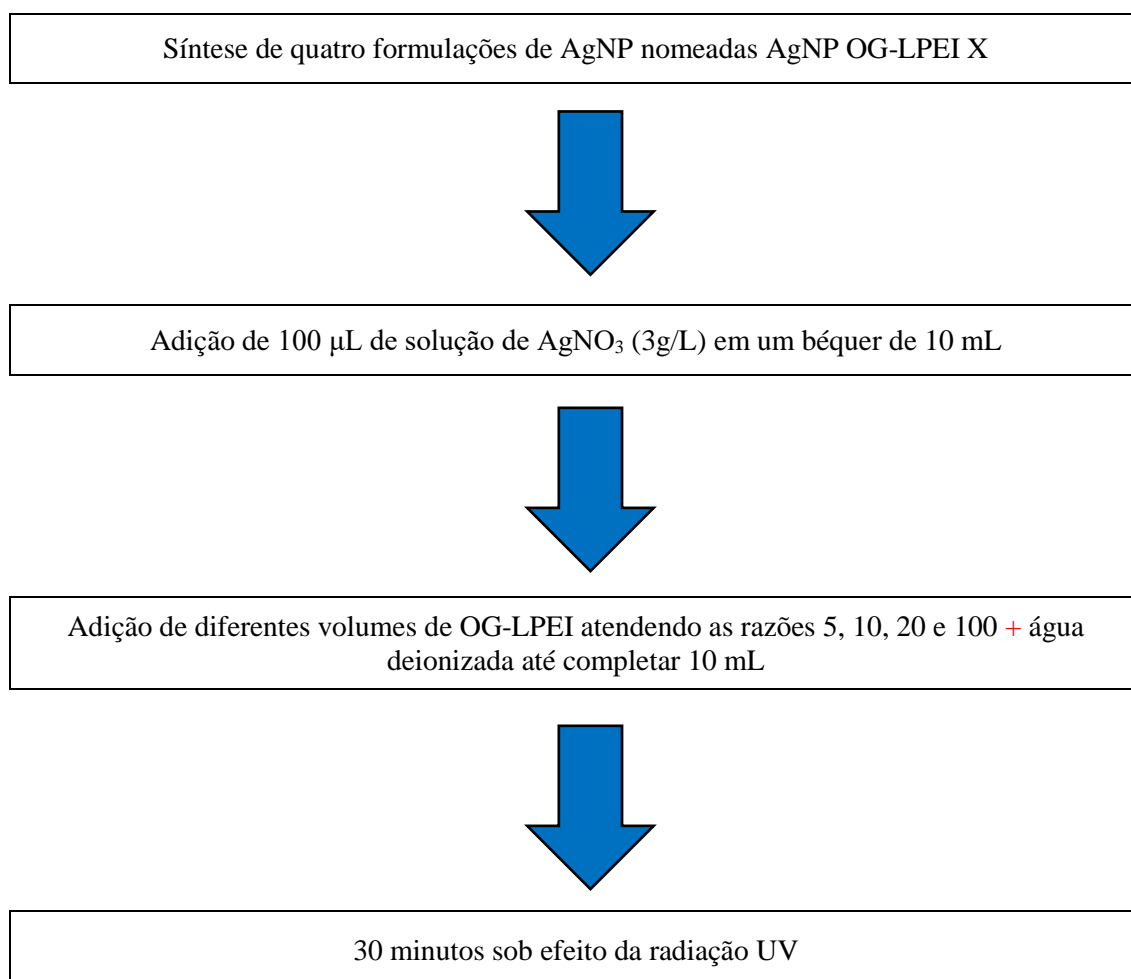


Figura 22. (a) Reação de funcionalização do OG com LPEI. (b) Esquema ilustrativo relacionado ao processo catalítico envolvido no uso dos reagentes EDC e NHS (Imagem Adaptada). [47, 56, 57]

5.4. Síntese fotoquímica de Nanopartículas de Prata (AgNP) estabilizadas em um sistema contendo (OG-LPEI)

Os béqueres utilizados para as sínteses de AgNP foram lavados rigorosamente, como citado no tópico 4, e secos em estufa. A reação fotoquímica foi conduzida na câmara UV ilustrada na Figura 19.

A síntese das primeiras quatro formulações de AgNP foram executadas utilizando como agente estabilizador o óxido de grafeno funcionalizado com poli(etileno imina). Em um béquer de 20 mL foram adicionados: 100 μL de solução AgNO_3 (3g.L^{-1}), diferentes volumes de OG-LPEI ($[\text{OG-COOH}] = 1\text{ g.L}^{-1}$, $[\text{LPEI}] = 2\text{ g.L}^{-1}$) atendendo as razões molares $[\text{LPEI}]/[\text{Ag}^+] = 5, 10, 20$ e 100 , água deionizada até completar o volume de 10 mL. Em seguida, os béqueres foram conduzidos até a câmara UV e submetidos à fotorreação por 30 minutos. As amostras foram nomeadas AgNP OG-LPEI X, onde X é a razão molar $[\text{LPEI}]/[\text{Ag}^+]$. O procedimento pode ser visualizado no esquema apresentado na Figura 23.



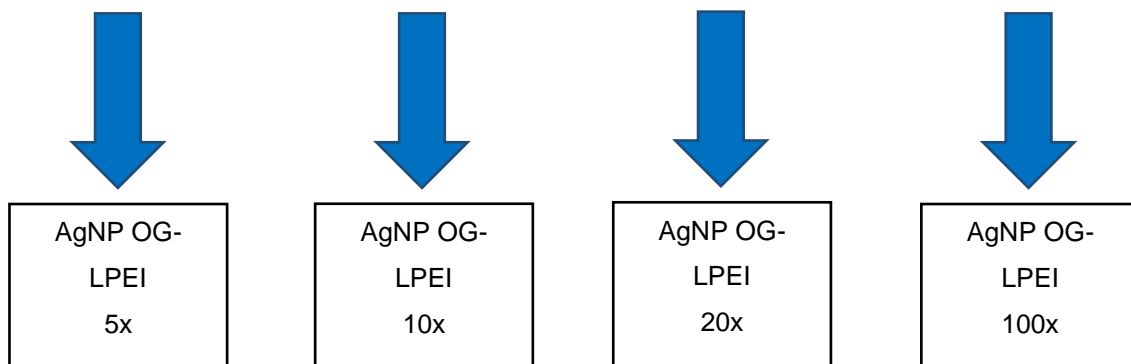


Figura 23. Metodologia de produção das nanopartículas de prata.

Para a observação do efeito do solvente, respeitando as proporções de agente estabilizante determinadas no esquema acima, foram sintetizadas 4 amostras substituindo o solvente anterior por uma solução de água ultrapura e etanol ($H_2O/EtOH$ - 1:1 v/v).

Obedecendo as proporções do Esquema 1, realizou-se a produção de AgNP a partir da adição, em um mesmo sistema, de OG-COOH e LPEI (não funcionalizados) reproduzindo as mesmas quantidades para formulação do sistema funcionalizado com fins comparativos. Por fim, foram produzidas nanopartículas de prata a partir de sistemas contendo apenas OG-COOH ou apenas LPEI, para uma razão $X = 10$, a fim de observar os efeitos dos agentes estabilizadores de forma separada.

5.5. Caracterização do OG-COOH e OG-LPEI

Os nanocompósitos foram caracterizados por espectroscopia no UV-vis em um espectrofotômetro Varian Cary 5000 localizado na central analítica do Instituto de Química da UnB (CAIQ). Os espectros foram registrados a velocidade de varredura de 1 nm s^{-1} , resolução 0,5 nm, com cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Os dados coletados neste mesmo equipamento foram utilizados para determinação do coeficiente de absorvidade (ϵ) através da construção de uma curva analítica com dados de absorvância de suspensões com cinco concentrações diferentes de OG.

Para confirmar a funcionalização do OG, espectros no infravermelho foram registrados após as etapas de carboxilação e de funcionalização com LPEI. Os espectros foram obtidos num espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier da marca Varian e modelo 640, localizado na CAIQ, no intervalo 4500 cm^{-1} - 500 cm^{-1} , 64

varreduras, resolução 1 cm^{-1} . As amostras foram secas em liofilizador e dispersas em pastilhas de KBr.

A caracterização estrutural foi complementada pela espectroscopia Raman em parceria com o professor Sanclayton G. C. Moreira, da Universidade Federal do Pará. Para tanto, foi utilizado um equipamento da marca HORIBA, modelo Jobin Yvon T64000 e laser com comprimento de onda de excitação de 633 nm. Os espectros foram registrados no intervalo de $0\text{ cm}^{-1} - 3500\text{ cm}^{-1}$ e resolução 2 cm^{-1} , em modo retroespalhado, com lente objetiva 100x.

O potencial zeta e o diâmetro hidrodinâmico das amostras foram determinados com um equipamento Nano Zeta Sizer da Malvern.

A caracterização da morfologia dos nanocompósitos foi realizada por MET, no Laboratório de Microscopia de Alta-Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic-UFG). Para tanto, foi empregado um microscópio JEOL JEM-2100. O tamanho médio das AgNP foi estimado a partir de histogramas construídos após contagem, em média, de 250 partículas em diferentes imagens MET, com auxílio do programa ImageJ.

5.6. Monitoramento da Síntese das AgNPs por espectroscopia no UV-Vis

Antes de iniciar a redução fotoquímica, foram coletados 2 mL de cada mistura reacional, armazenados em eppendorfs com proteção de papel alumínio e resfriados em geladeira para impedir o início da reação. Essas amostras serviram de controle ($t = 0$). Em seguida os 8 mL restantes de cada mistura foram submetidos à radiação UV por 30 min, sendo este tempo suficiente para a reação atingir o equilíbrio, conforme será apresentado mais adiante. As amostras $t = 0$ e $t = 30$ min. foram analisadas por espectroscopia UV-vis para a identificação da banda de ressonância plasmônica das nanopartículas formadas.

As isotermas de fotorredução de algumas amostras selecionadas foram construídas com os dados de absorvância registrados em diferentes intervalos de tempo de irradiação a depender da amostra (0 até 50 minutos/0 até 85 minutos/0 até 90 minutos). Experimento similar foi conduzido na ausência de luz e na presença de luz

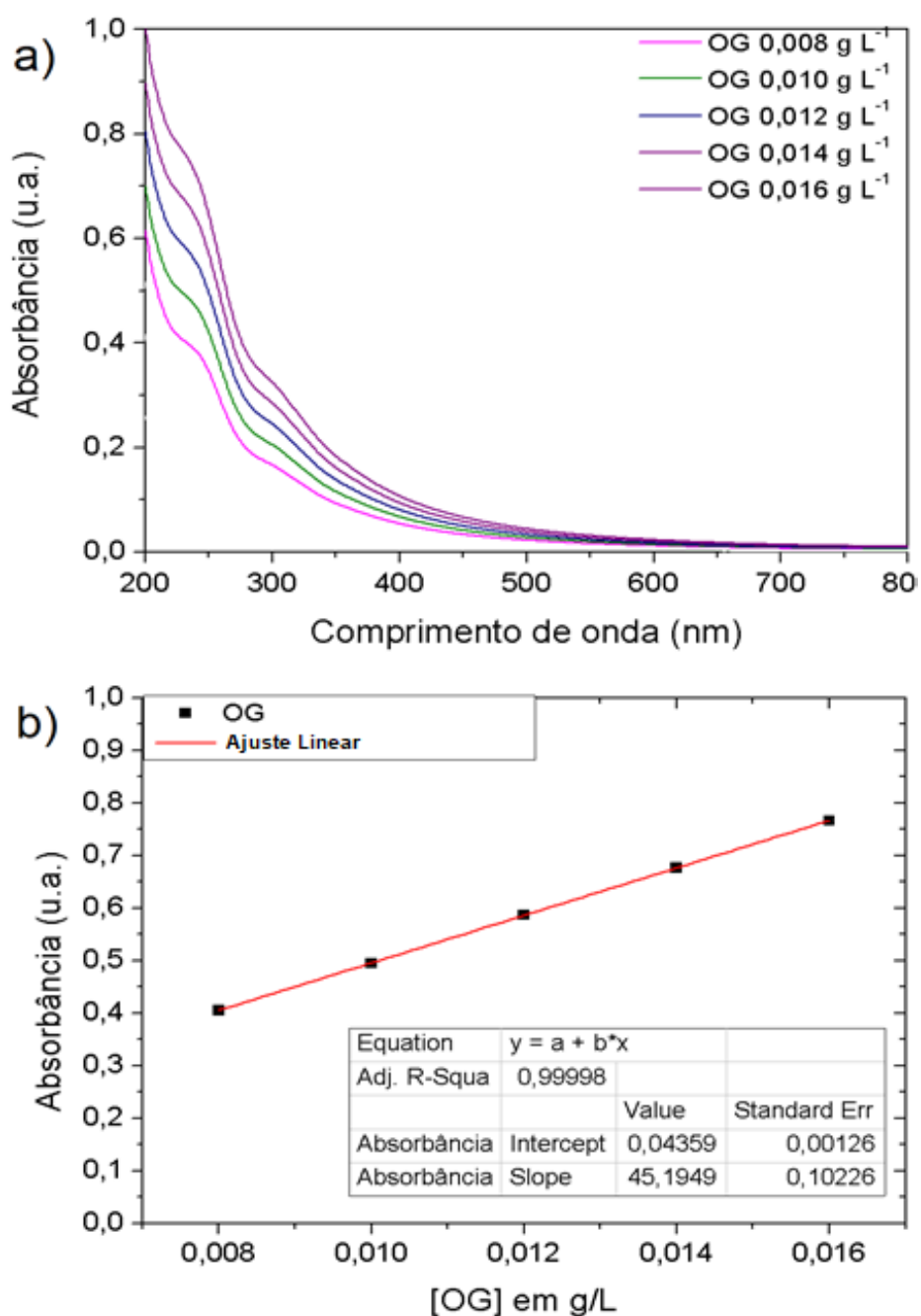
ambiente a fim de confirmar a importância da luz UV para o processo de fotorredução. Os dados experimentais foram ajustados no programa Origin 8.0.

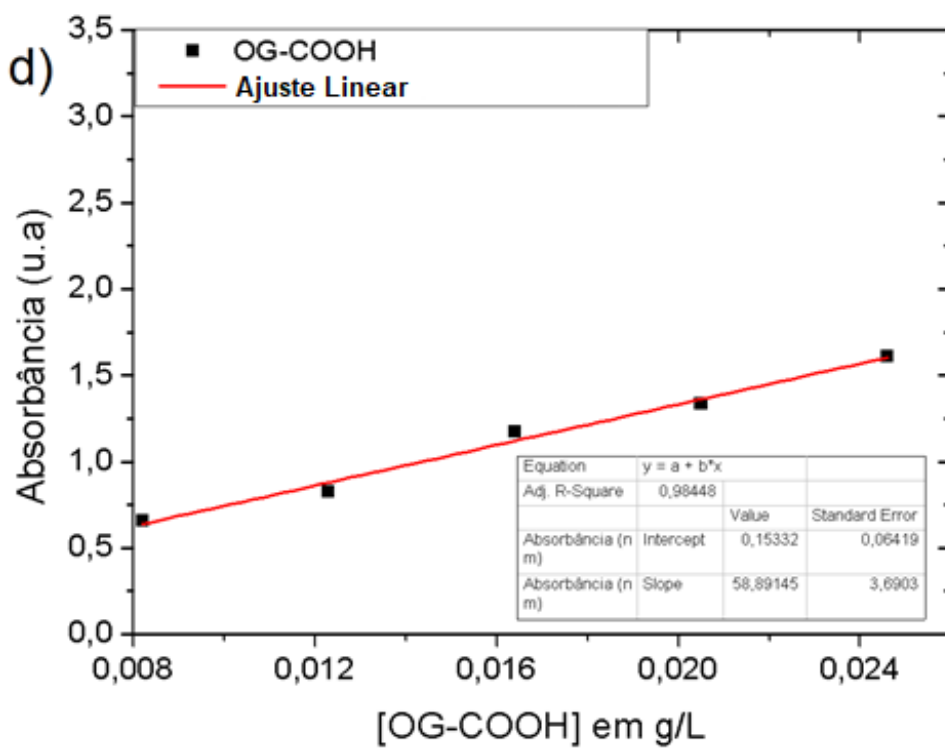
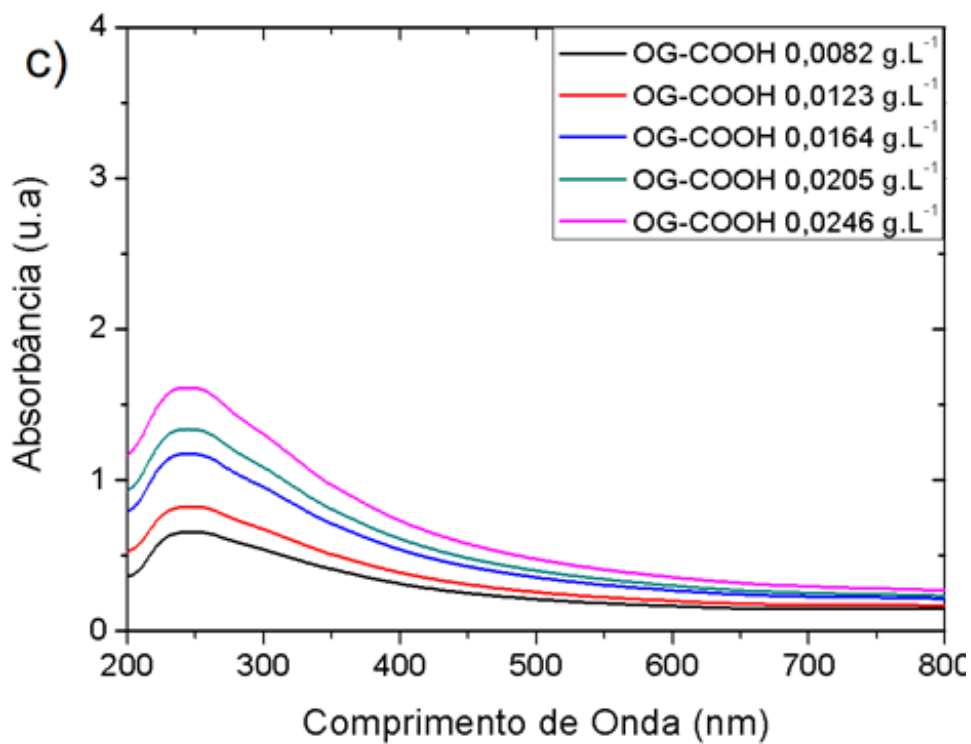
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Análise dos precursores baseados em óxido de grafeno

6.1.1. Coeficiente de absorvidade para OG, OG-COOH e OG-LPEI

A partir dos precursores baseados em óxido de grafeno abordados neste trabalho, foram produzidas as curvas analíticas para determinação do coeficiente de absorvidade (ϵ). Os espectros de absorção no UV-vis e suas respectivas curvas analíticas são apresentados na Figura 24.





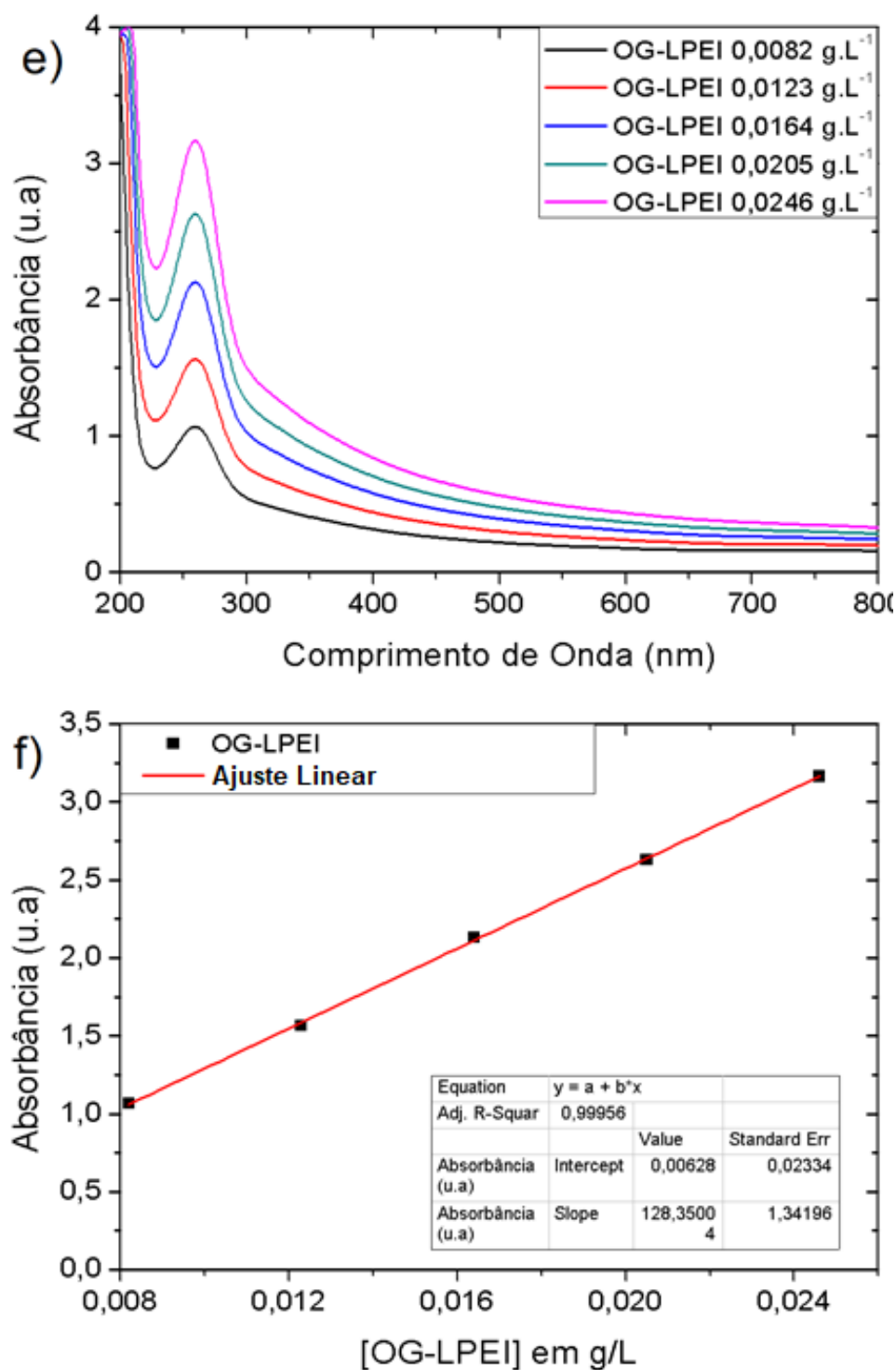


Figura 24. (a, b) Espectro de absorção no UV-Vis com conseqüente curva de calibração para a amostra de OG com leitura em 230 nm, (c, d) espectro de absorção no UV-vis com respectiva curva de calibração referente a amostra OG-COOH com leitura em 251 nm e (e, f) espectro de absorção no UV-vis com respectiva curva de calibração referente a amostra OG-LPEI com leitura em 259 nm.

No espectro do OG (Figura 24-a), observa-se uma banda intensa em 230 nm referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos carbonos sp^2 (C=C). A segunda banda, de menor intensidade e em 300 nm, está relacionada com a transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupo carbonila. Ao passar pelo processo de carboxilação, o OG-COOH (Figura 24-c) apresentou um alargamento da banda na região de 250 nm, correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos carbonos sp^2 (C=C). A banda é alargada e deslocada para o vermelho e, com a introdução de novos grupos carboxila, a transição $n \rightarrow \pi^*$ dos grupos carbonila em 300 nm. Em contrapartida, na Figura 24-e, para o precursor funcionalizado com polímero, a banda referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ desloca-se ainda mais para o vermelho e torna-se mais estreita e mais intensa, de modo que a banda $n \rightarrow \pi^*$ é melhor visualizada.

Para o cálculo do coeficiente de absorvidade, foram selecionados os comprimentos de onda referentes ao pico de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ para ambos os precursores. No que se refere ao OG, a curva de calibração foi construída com base nas absorções em 230 nm para diferentes concentrações. Para o OG-COOH, a curva de calibração foi construída com base nas absorções em 251 nm, já para o OG-LPEI teve-se como base as absorções em 259 nm. As funções lineares obtidas, os R^2 e as constantes de absorvidade são dadas a seguir:

$$A_{b, 230nm} = 45,19x + 0,04 \mid R_b^2 = 0,99998 \mid \epsilon_b = 45,19 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

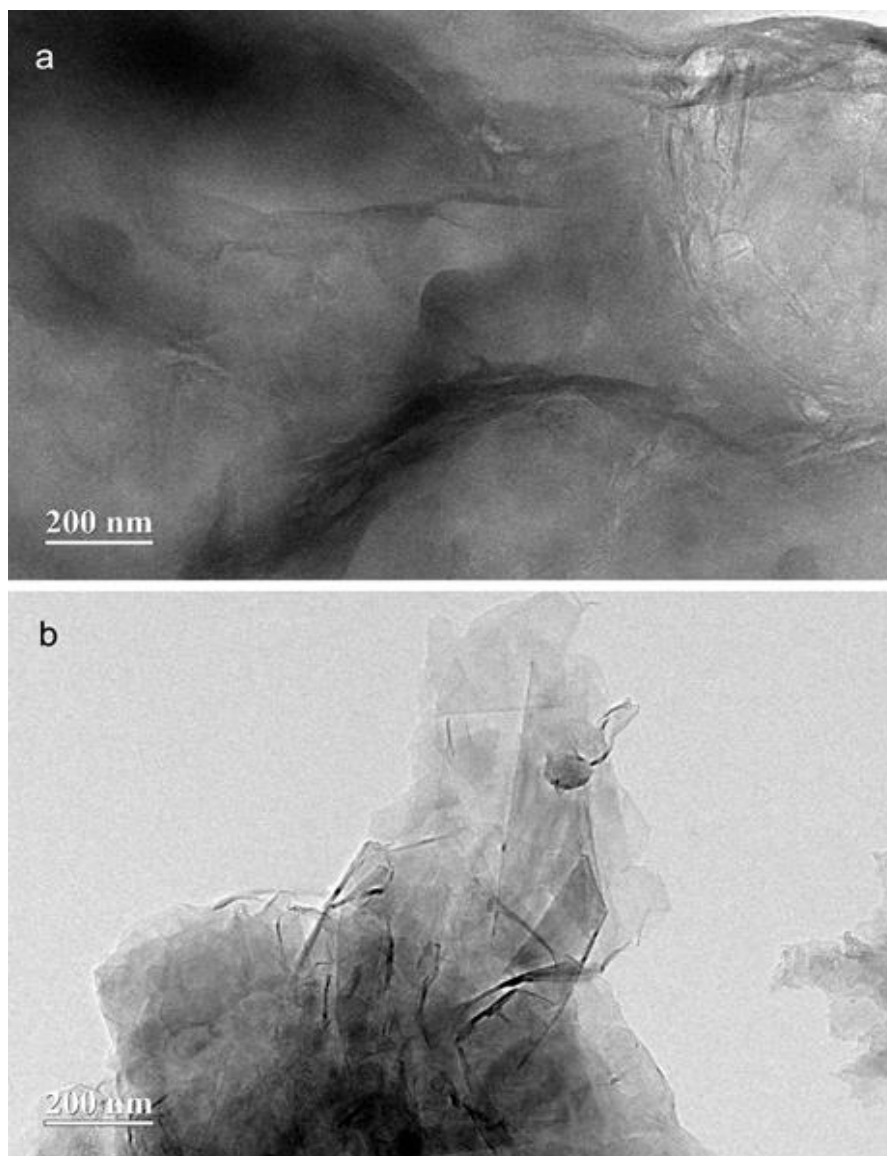
$$A_{d, 251nm} = 58,89x + 0,15 \mid R_d^2 = 0,98448 \mid \epsilon_d = 58,89 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$A_{f, 259nm} = 128,35x + 0,01 \mid R_f^2 = 0,99956 \mid \epsilon_f = 128,35 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

O OG-COOH apresentou maior constante de absorvidade do que seu precursor, OG. O fenômeno pode ser explicado pelo aumento de domínios sp^2 na estrutura gráfica das folhas de OG-COOH, evidenciado pelo deslocamento da transição para o vermelho. Os dados mostram também que o ϵ para o precursor funcionalizado é maior do que o OG-COOH. Isso mostra que a presença do polímero na estrutura do óxido de grafeno através de uma ligação covalente, além de deslocar a banda para o vermelho, intensifica sua capacidade de absorção da luz na região do ultravioleta devido ao possível aumento da deslocalização eletrônica com processo de funcionalização.

6.1.2. Morfologia e estrutura dos compostos baseados em óxido de grafeno

As morfologias do óxido de grafeno, óxido de grafeno carboxilado e óxido de grafeno funcionalizado com poli(etileno imina), em concentrações de 1 g.L^{-1} , foram investigadas por meio da microscopia eletrônica de transmissão, cujos resultados podem ser visualizados na Figura 25. As Figuras 25-a, b e c permitem a observação das folhas de óxido de grafeno, óxido de grafeno carboxilado e óxido de grafeno funcionalizado com o polímero, respectivamente. Em linhas gerais, as imagens apresentam as folhas, algumas com certo grau de aglomeração, típicas de OG.



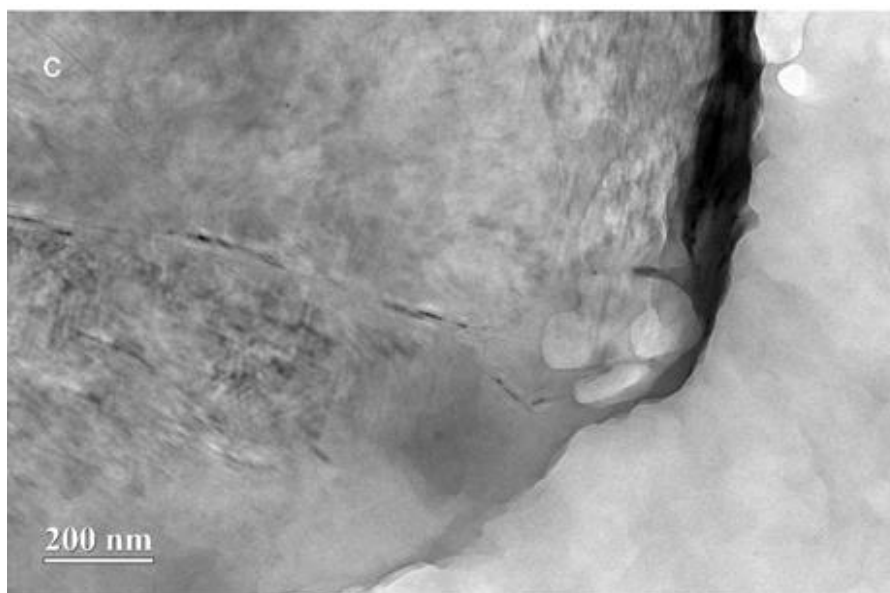


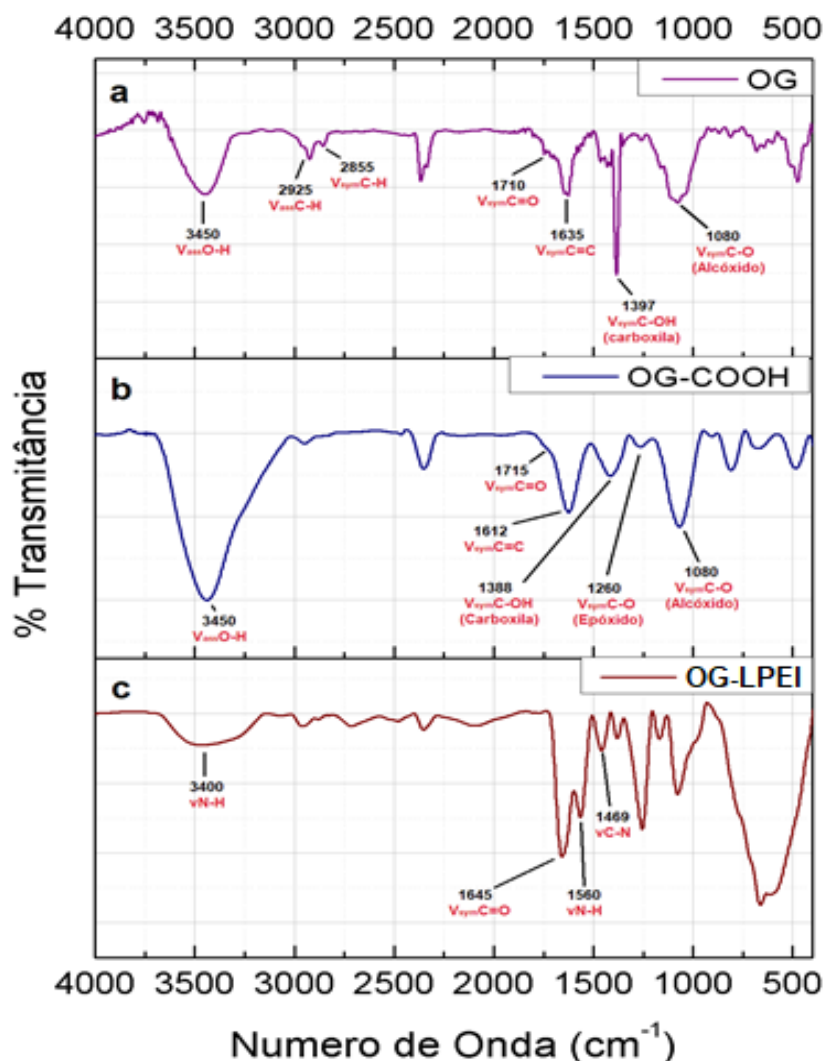
Figura 25. Micrografias de MET para as amostras de (a) Óxido de Grafeno – OG, (b) Óxido de Grafeno Carboxilado – OG-COOH e (c) Óxido de Grafeno funcionalizado com Poli(etileno imina) – OG-PEI.

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada a fim de caracterizar a natureza da interação entre o polímero e o óxido de grafeno carboxilado. A Figura 26 representa os espectros FTIR das diferentes composições de óxido de grafeno abordadas neste trabalho. Ao comparar a Figura 26-b com a Figura 26-a, observa-se fortes elevações dos estiramentos assimétrico das ligações O-H (3400 cm^{-1}), estiramentos simétricos das ligações C=O (1715 cm^{-1}) e C-O (1388 cm^{-1}) que são indícios do sucesso no processo de carboxilação das folhas de OG.

A Figura 26-c demonstra a banda em 1645 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico da ligação C=O pertencente a uma amida primária, em conjunto com as bandas em 1560 cm^{-1} , que corresponde ao dobramento da ligação N-H, e a banda de deformação angular no plano da ligação C-N. Quando comparado o espectro (b) com o espectro (c), observa-se que a banda em 1715 cm^{-1} pertencente ao estiramento C=O do grupo carboxila se deslocou para o lado direito do espectro. Tudo isto fornece fortes indícios de que estes grupos foram convertidos em amidas na reação com a poli(etileno imina). Com todas estas evidências em mãos, pode-se afirmar que a formação do agente estabilizante de interesse, OG-LPEI, ou seja, que a funcionalização do óxido de grafeno carboxilado teve sucesso. [47, 49, 50,58]

É importante ressaltar que, ao comparar os espectros FTIR a, b e c, pode ser observado também que os estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H dos anéis aromáticos presentes nas folhas de óxido de grafeno sofrem leve elevação após a funcionalização. Isso se deve ao fato da presença dos grupos metileno na LPEI. [47, 49, 50,58]

A Figura 26-d apresenta o espectro de infravermelho para a LPEI, que apresentou resultados compatíveis com o da literatura. As bandas nas regiões de 3285 cm^{-1} , 2946 cm^{-1} e 2830 cm^{-1} se referem, respectivamente, ao estiramento simétrico da ligação N-H e aos estiramentos assimétrico e simétrico das ligações C-H. As regiões de 1573 cm^{-1} e 1465 cm^{-1} correspondem aos dobramentos das ligações N-H e C-H. No intervalo de 1350 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} observam-se as bandas de estiramento das ligações C-N. Por fim, a região em 650 cm^{-1} apresenta a banda correspondente ao dobramento fora do plano da ligação N-H.



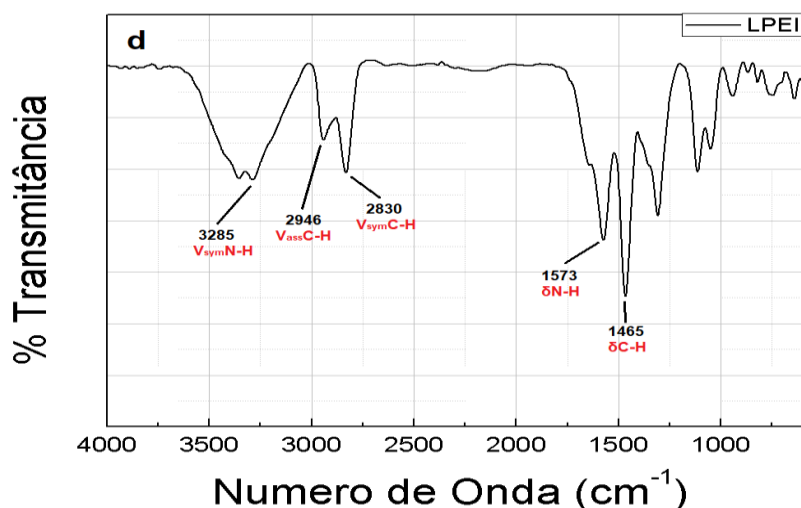
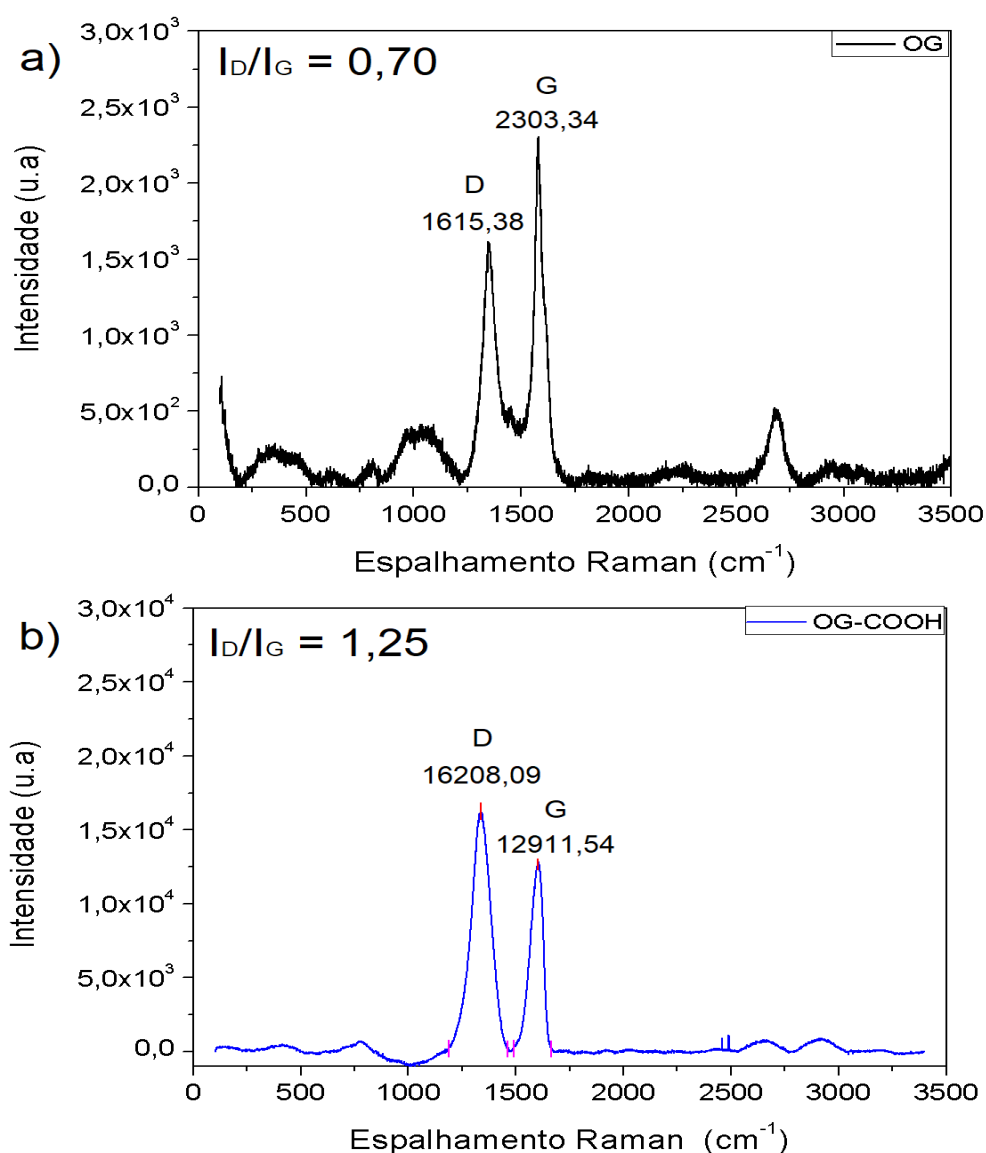


Figura 26. Espectros de FTIR para as amostras de (a) Óxido de Grafeno - OG, (b) Óxido de Grafeno Carboxilado – OG-COOH, (c) Óxido de Grafeno funcionalizado com Poli(etileno imina) – OG-LPEI e (d) Poli(etileno imina).

Nas Figuras 27-a e b são representados, respectivamente, os espectros Raman do OG e do OG-COOH. Observa-se que a carboxilação do óxido de grafeno causa um aumento da banda D em relação a banda G. Isso se deve ao fato de que no óxido de grafeno, a banda G origina-se do estiramento no plano da ligação sp^2 do carbono (simetria E_{2g}) e a banda D está atrelada à presença de defeitos e desordem na rede das folhas (simetria A_{1g}). De modo geral, a presença de heteroátomos de substituição, defeitos pontuais, bordas e contornos de grão podem contribuir com o aumento da banda D. Sendo assim, o processo de carboxilação gera defeitos estruturais nas folhas do OG gerados pela diminuição das folhas gráficas e, conseqüentemente, aumento de domínios sp^2 em relação aos sp^3 . [51, 52, 53]

O espectro Raman do OG-LPEI, representado na Figura 27-c, apresenta um comportamento semelhante ao observado para OG-COOH. Ambos apresentam um duplete característico de compostos baseados em óxido de grafeno, com a banda G localizada em 1602 cm^{-1} e a banda D localizada em 1334 cm^{-1} . Os resultados da Figura 27-c, quando comparados com a Figura 27-b, demonstram mudanças significativas na estrutura do óxido de grafeno carboxilado após a inserção do LPEI nas folhas gráficas. [51, 52, 53]

É perceptível que a relação entre as bandas D e G pertencentes ao OG-LPEI teve um aumento quando comparada com a banda Figura 27-b. A razão I_D/I_G , que fornece dados qualitativos sobre o grau de desordem e dos efeitos proporcionados por agentes redutores, teve um aumento de 1,25 para 1,51. Este comportamento mostra que a formação da ligação covalente entre LPEI e OG-LPEI favoreceu a remoção de grupos funcionais oxigenados levando a uma possível formação de defeitos estruturais com o surgimento de novos domínios gráfiticos isolados. Efeito este explicado, por exemplo, pela adição nucleofílica de $-NH_2$, presente na poli(etileno imina), nas funções epóxido, também presentes na estrutura gráfitica. [51, 52, 53]



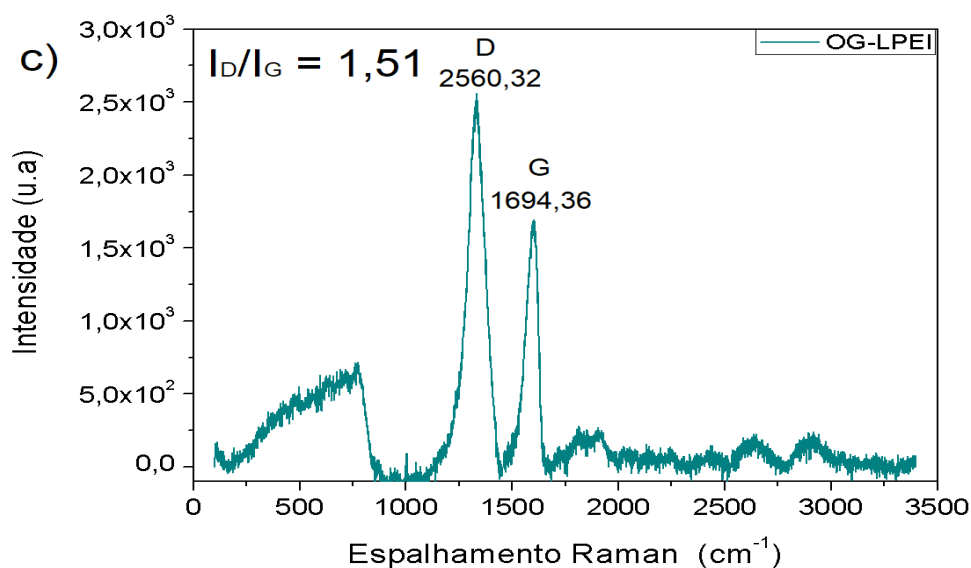


Figura 27. Espectros de Raman com respectivas razões I_D/I_G e intensidades de pico para as amostras de (a) Óxido de Grafeno – OG, (b) Óxido de Grafeno Carboxilado – OG-COOH e (c) Óxido de Grafeno funcionalizado com Poli(etileno imina) – OG-LPEI.

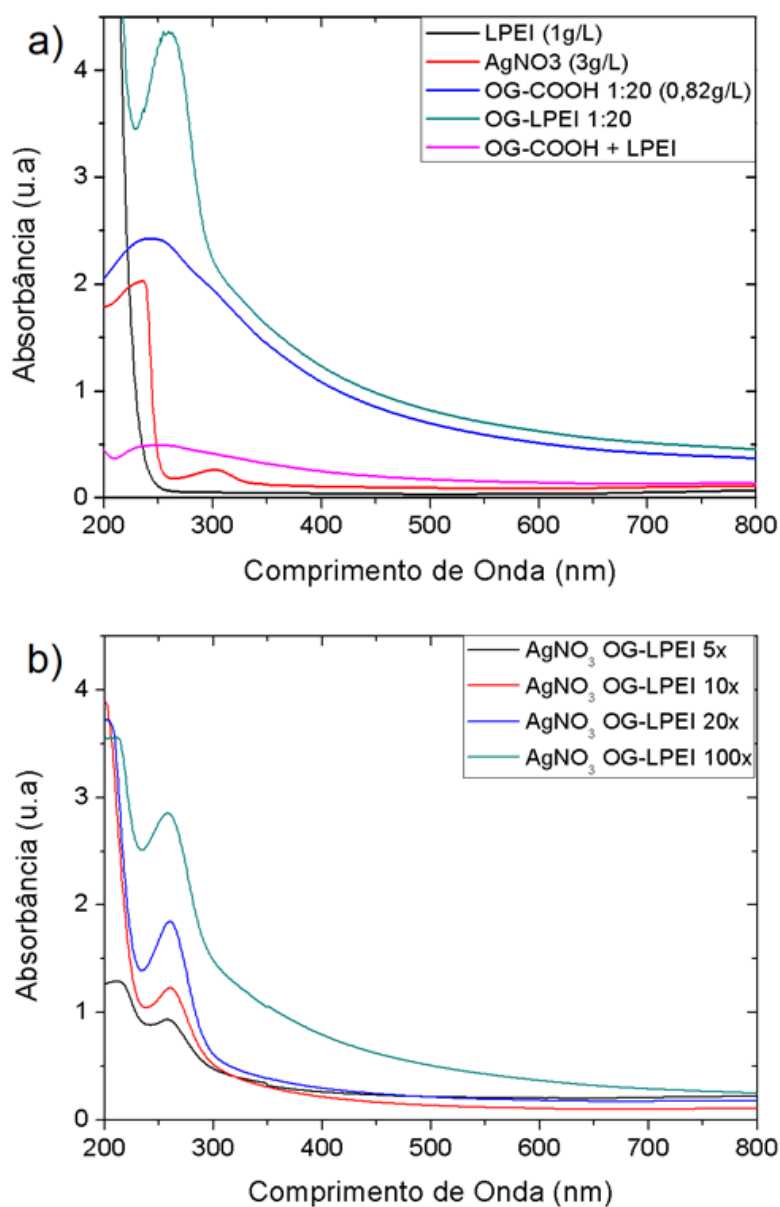
6.2. Caracterização das AgNPs e seus precursores via Espectroscopia no UV-vis

A formação de nanopartículas de prata pôde ser claramente evidenciada através da alteração da cor dos coloides (bege escuro → amarelo). Entretanto, a espectroscopia de UV-vis é uma ferramenta necessária para que se possa explorar detalhadamente as características ópticas das amostras. De modo geral, nanopartículas de prata tendem a apresentar uma banda relacionada à ressonância dos plasmons de superfície localizada em regiões que variam de 400-430 nm e cujo valor é dependente do método utilizado para sua síntese, de sua geometria, do meio dispersante, etc. Devido à presença dos óxidos de grafeno modificados neste trabalho, espera-se a ocorrência de bandas em regiões mais energéticas do espectro caracterizadas pelas transições C=C e/ou C=O do estabilizante (6.1.1). Os espectros obtidos podem ser observados na Figura 28.

Os espectros dos agentes precursores são apresentados na Figura 28-a. A poli(etileno imina) não apresenta bandas de absorção na faixa de comprimento de onda analisada. Os coloides baseados em OG-COOH, OG-LPEI e OG-COOH+LPEI (não funcionalizado) demonstraram em seus espectros bandas já observadas na Figura 24, característica, essa, já esperada. A diminuição do sinal para o OG-COOH+LPEI quando comparada com o OG-COOH é explicado pela menor concentração de leitura do

mesmo, porém, nota-se que a presença do LPEI não interfere no aspecto espectral. A solução plena de AgNO_3 apresenta a banda característica em 300 nm da transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupo $\text{N}=\text{O}$ dos íons nitrato. [48]

Na Figura 28-b é possível observar que a realização da mistura dos reagentes não leva à redução dos íons de prata presentes nas amostras. No espectro, predominam as bandas de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos carbonos sp^2 pertencentes ao óxido de grafeno funcionalizado. Além disso, fica nítido que o aumento da concentração de OG-LPEI acarreta também no aumento progressivo e proporcional da absorbância correspondente às transições $\text{C}=\text{C}$, comportamento já esperado.



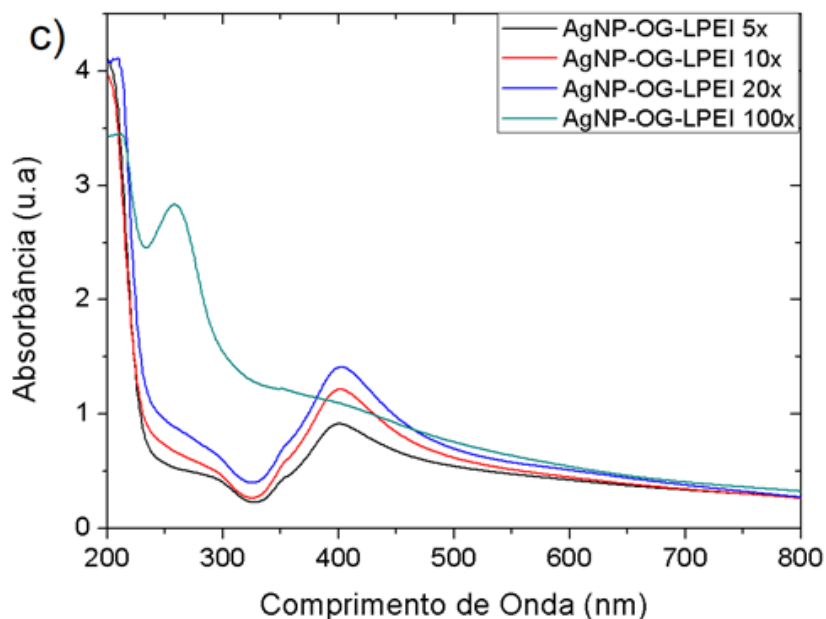


Figura 28. (a) Espectro dos agentes precursores; (b) espectro de absorção no UV-vis da solução de AgNO_3 com OG-LPEI antes da fotorreação e (c) espectro de UV-vis do sistema após completada a reação.

A formação das nanopartículas após exposição da radiação UV é evidenciada na Figura 28-c. Nota-se que, diferentemente da Figura 28-b, há a formação de uma banda expressiva próxima a 401 nm, descrita pela formação da ressonância dos plasmons de superfície do metal. A elevação da concentração de agente estabilizante no sistema influencia no aumento do pico e redução da largura da banda. Entretanto, observa-se um comportamento anômalo para a razão $[\text{LPEI}]/[\text{Ag}^+]$ de 100x, que pode ser explicada pela atenuação da exposição dos íons de prata à radiação UV ocasionada pela alta concentração do estabilizante, visto que, o OG-LPEI também absorve na região do UV. A relação de modificação das bandas SPR com o aumento da concentração do agente estabilizador indica uma possível redução de tamanho das AgNPs, comportamento explicado pelo acréscimo de zonas de nucleação e, conseqüentemente, aumento quantitativo de nanopartículas de prata formadas.

A análise foi reproduzida, a fim de observar o impacto da funcionalização do agente estabilizante, para a síntese de AgNPs estabilizadas com OG-COOH e LPEI adicionados separadamente, porém nas mesmas proporções do material funcionalizado covalentemente. Os dados podem ser observados na Figura 29.

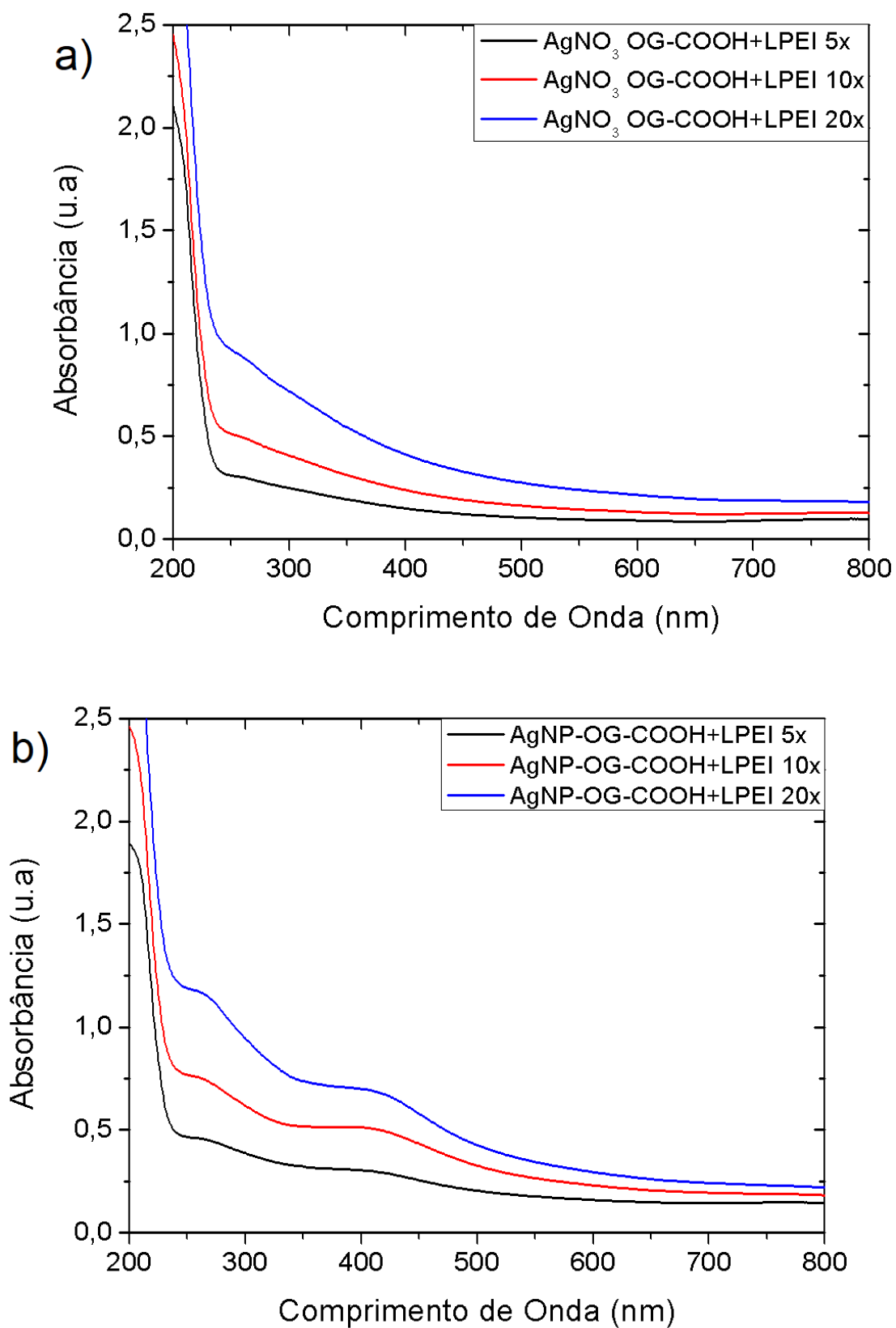
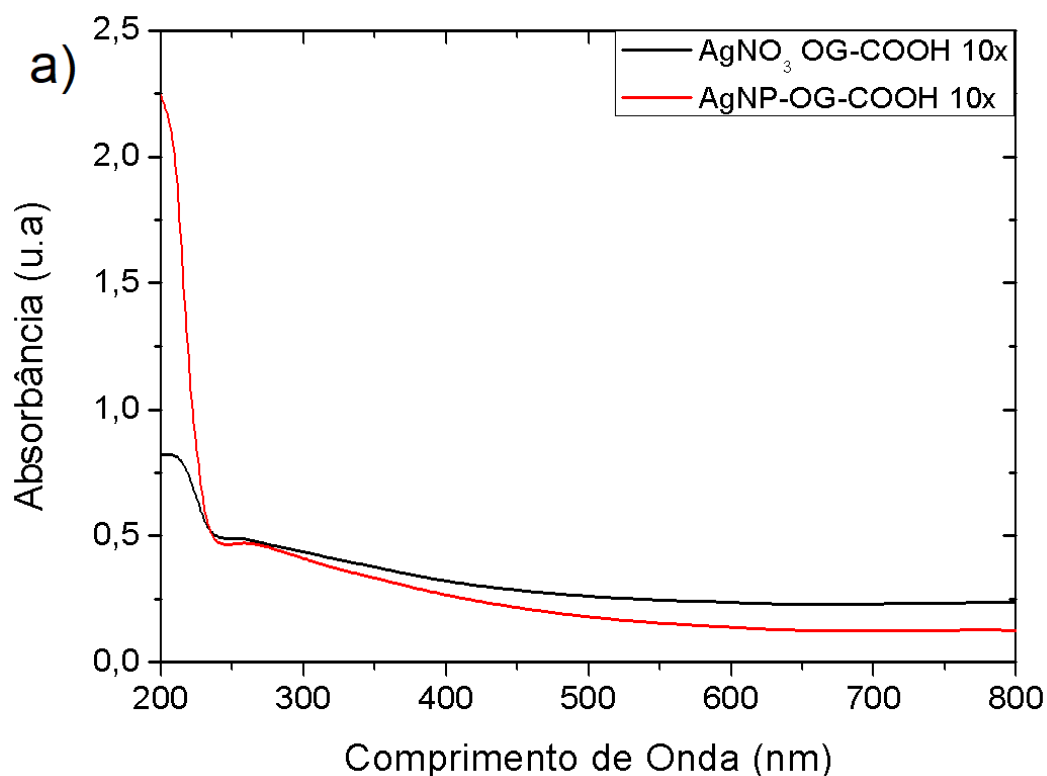


Figura 29. (a) Espectro de UV-vis antes da fotoreação e com presença dos agentes estabilizantes adicionados separadamente. (b) Espectro de absorção após concluída a redução fotoquímica.

Apesar de não ser nítida a presença da banda, na Figura 29-a, é perceptível o aumento da absorbância, de acordo com a concentração, das regiões características da ligação C=O do óxido de grafeno carboxilado. A Figura 29-b comprova a importância da funcionalização do OG-COOH com LPEI para formação das nanopartículas. O espectro após a redução fotoquímica pode ser comparado com a Figura 28-b. É notória a intensidade menor dos picos correspondentes à ressonância dos plasmons de superfície da prata, entre 400-405 nm, e um forte alargamento das bandas. Esse comportamento é um indicativo à formação de nanopartículas de prata com tamanhos maiores, maior índice de polidispersividade e menor simetria.

Para o estudo da influência individual de cada componente do precursor, realizou-se a coleta de espectros para sistemas estabilizados apenas com poli(etileno imina) ou somente óxido de grafeno carboxilado. O primeiro seguiu a razão molar $[LPEI]/[Ag^+] = 10$, já o segundo foi realizado reproduzindo a mesma proporção em massa de OG-COOH usada nas amostras 10x com o agente redutor funcionalizado.



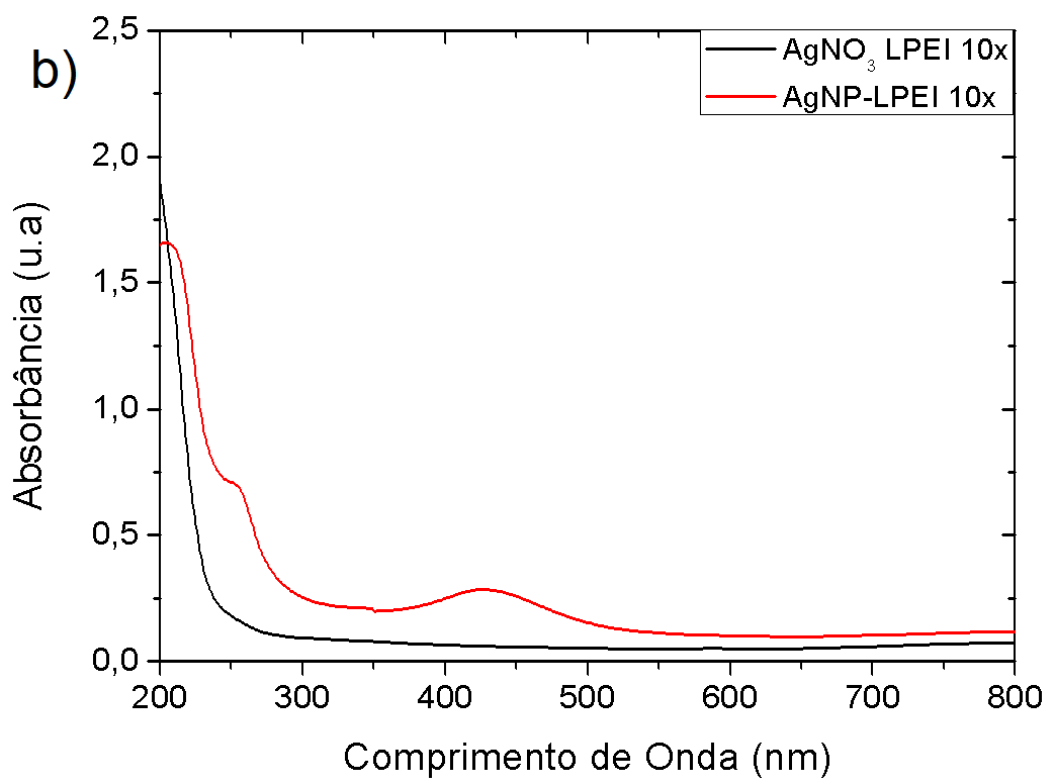


Figura 30. (a) Espectro UV-Vis para nanopartículas de prata na presença de OG-COOH e (b) espectro UV-Vis para nanopartículas de prata na presença de LPEI.

Para o sistema estabilizado somente com poli(etileno imina), Figura 30-b, teve-se uma redução significativa da intensidade da banda característica da prata em conjunto com o alargamento da mesma, levando a conclusões semelhantes ao sistema estabilizado com OG-COOH+LPEI. Entretanto, para a estabilização somente com OG-COOH, não houve a formação de nanopartículas. Assim, fica evidente a importância da presença do polímero que atua como um ponto chave para a redução da prata e início das fases de nucleação e crescimento, como será discutido mais adiante.

Por fim, realizou-se o estudo sobre a influência do solvente na formação das AgNP. Neste caso, trabalhou-se com um meio constituído de 50% água deionizada e 50% etanol. Os espectros podem ser observados na Figura 31.

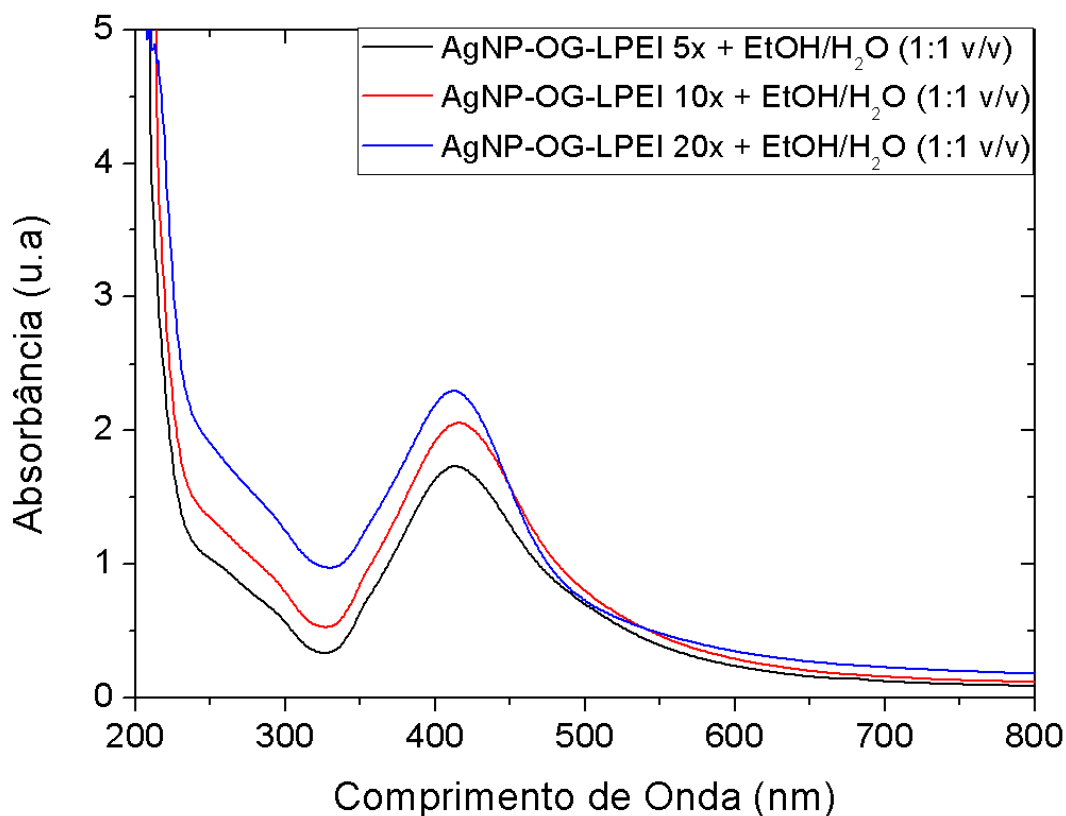


Figura 31. Espectro de UV-Vis para amostras produzidas em solvente EtOH/H₂O (1:1 v/v).

A Figura 31 demonstra um aumento significativo, para as razões [LPEI]/[Ag] = 5, 10 e 20, das bandas características das AgNP quando comparadas com os espectros anteriores. Este aumento é justificado pelo potencial de oxidação do etanol ser maior que o da água, de modo que sob ação da luz UV este é oxidado e fornece elétrons necessários para a redução da Ag⁺. Entretanto, o etanol pode ocasionar uma baixa estabilidade coloidal a longo prazo devido a sua dificuldade de estabelecer boa dispersão das AgNPs, fenômeno este de grande importância para a agregação entre as partículas. Isso ocorre, pois o etanol apresenta uma constante dielétrica menor do que a da água ($\epsilon_{\text{água}} = 78,7$ | $\epsilon_{\text{etanol}} = 24,3$ | $\epsilon_{\text{água} | \text{etanol}} (1:1) = 51,3$), o que impacta negativamente na capacidade de estabilização das partículas carregadas em solução. Essa diferença implica em um aumento da constante de Hamaker do sistema, parâmetro este que está relacionado com a força atrativa referente às interações de curto alcance de van der Waals.

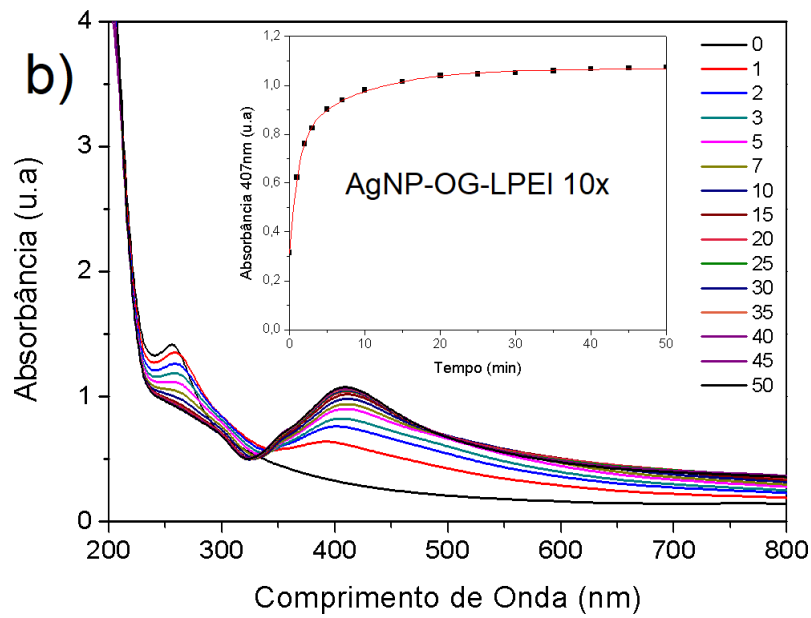
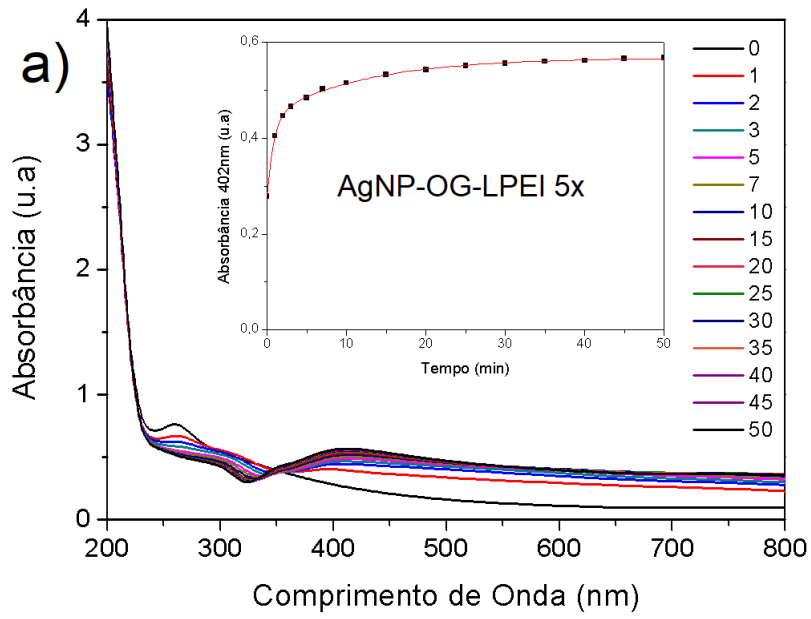
A localização comparativa dos picos característicos das nanopartículas para todos os sistemas são dados na Tabela 2.

Tabela 2. Dados de localização e intensidade das bandas de absorção para as amostras abordadas neste tópico.

Amostras	Absorbância (u.a)	λ (nm)
AgNP-OG-LPEI 5x	0,91	400
AgNP-OG-LPEI 10x	1,22	401
AgNP-OG-LPEI 20x	1,41	402
AgNP-OG-LPEI 100x	1,11	401
AgNP-OG-COOH + LPEI 5x	0,31	401
AgNP-OG-COOH + LPEI 10x	0,52	406
AgNP-OG-COOH + LPEI 20x	0,70	404
AgNP-LPEI 10x	0,29	427
AgNP-OG-LPEI 5x (EtOH/H ₂ O)	1,74	413
AgNP-OG-LPEI 10x (EtOH/H ₂ O)	2,06	415
AgNP-OG-LPEI 20x (EtOH/H ₂ O)	2,30	412

6.2.1. Estudo Cinético

Com base nos dados obtidos por espectroscopia no UV-VIS, foram selecionadas, inicialmente, as quatro primeiras amostras de AgNP (AgNP OG-LPEI 5x, 10x, 20x e 100x), pois essas mostraram maior quantidade de AgNP formada. O procedimento experimental teve como base a coleta dos espectros de UV-VIS das amostras ao longo da reação em um intervalo de 0 a 50 minutos para acompanhamento da formação das bandas de SPR. Os ajustes das curvas cinéticas, via exponencial associada, foram realizadas fixando-se as absorbâncias no tempo $t = 0$ como aquelas devidas à absorção da mistura reacional antes da irradiação. Os gráficos podem ser observados na Figura 32.



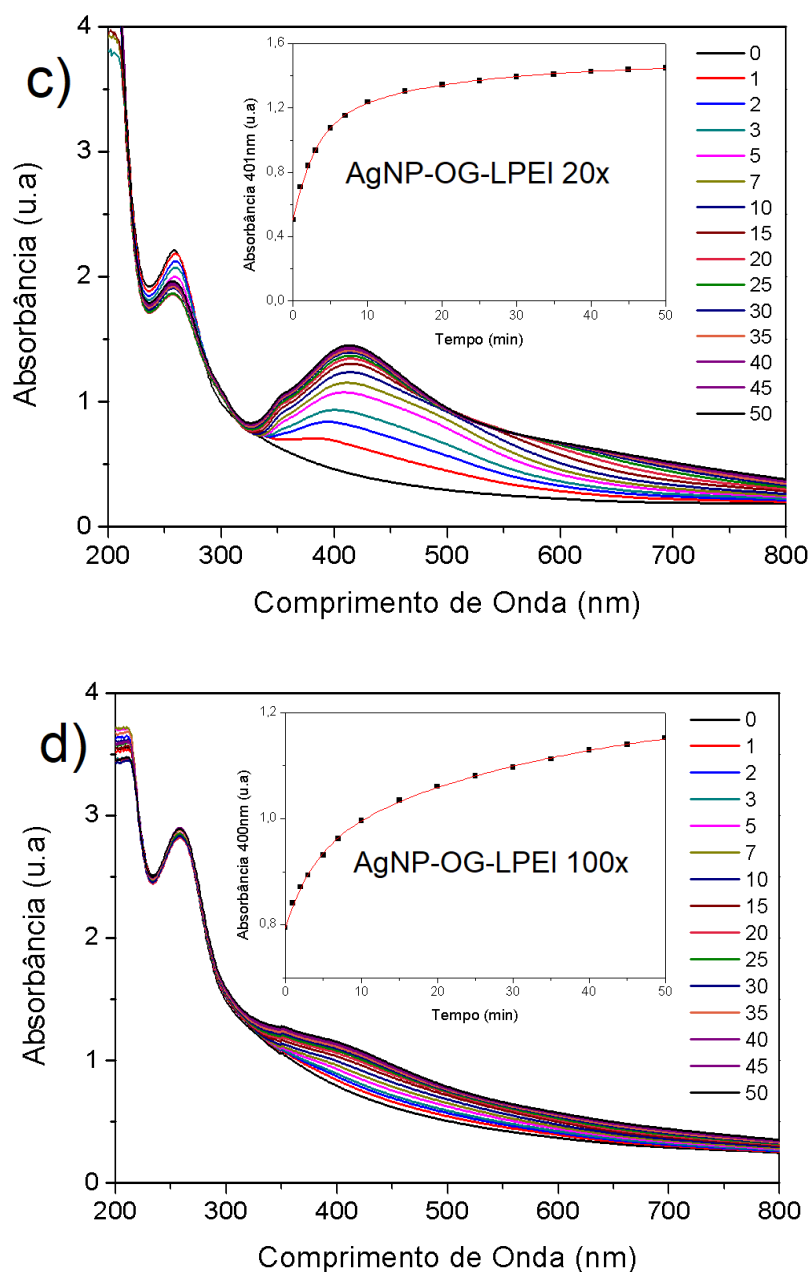


Figura 32. As figuras “a, b, c, d” apresentam o espectro para a formação das bandas de SPR ao longo da reação para tempos de 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 minutos. Nas figuras representadas à direita, observa-se as curvas cinéticas para cada reação ajustadas pela função exponencial associada.

Observa-se nas Figuras 32-a, b, c e d o aumento da absorção da banda SPR característica da formação de nanopartículas de prata ao longo do tempo de reação. As intensidades de máximo das regiões, tendo em vista as respectivas proporções de espécies estabilizadoras, são compatíveis com o observado na Figura 28-b e demonstram uma taxa de crescimento significativamente menor após 30 minutos de

exposição à radiação UV. Além disso, ao longo do tempo, observou-se que as bandas que representam o efeito de SPR se deslocam para direção do vermelho (red shifting), fenômeno que evidencia a etapa de crescimento das nanopartículas. É importante notar que a Figura 32-d esclarece a formação de AgNP para o sistema de maior concentração do agente estabilizante e, conseqüentemente, confirma que a elevação vista na região próxima a 400 nm no espectro da Figura 28-b está relacionada com a formação das nanopartículas.

Contrariando o comportamento presente na região de ressonância dos plasmons de superfície, o pico localizado na faixa de 250-260 nm, para os quatro coloides, apresenta um decréscimo ao longo do tempo de exposição à luz UV e, surpreendentemente, segue o mesmo ajuste exponencial, ou seja, um comportamento inverso ao das curvas cinéticas apresentadas na Figura 32. Este comportamento pode estar relacionado com a interação entre as folhas de OG-LPEI com as nanopartículas metálicas e com uma possível fotorredução induzida pela radiação UV das folhas de óxido de grafeno. Os gráficos cinéticos para tal região são apresentados na seção de apêndice, Figura C.

Internamente às Figuras 32-a, b, c e d estão representadas as curvas cinéticas correspondentes às bandas de SPR das 4 amostras. Os comprimentos de onda estabelecidos são referentes aos picos que representam o efeito de ressonância plasmônica das AgNPs. Foi observado que a tendência dos pontos selecionados para o estudo cinético reacional poderia ser representada com boa relação de ajuste a partir da equação da exponencial associada, presente no Origin 8[®], e descrita por:

$$A = A_0 + K_1 * \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right] + K_2 * \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)\right] \quad [\text{Eq. 9}]$$

As variáveis A e A₀ representam, respectivamente, às absorvâncias (em unidades arbitrárias) para qualquer instante de tempo (t) e para t=0; τ₁ e τ₂ são, em sequência, as constantes temporais dos processos de nucleação e crescimento. A equação acima também descreve numericamente as constantes de taxa de nucleação e crescimento das nanopartículas, em unidades de min⁻¹, por meio dos parâmetros K₁ e K₂, respectivamente. ^[48]

A equação acima é similar àquela reportada pelos estudos de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) que, apesar de ter tido sua divulgação no final dos anos 1930, continua sendo extremamente importante nos dias atuais pela sua simplicidade e eficiência. Sua representação é semelhante ao segundo termo exponencial da equação 4 escrito na forma $1 - \exp(-t/\tau_2)^n$. A constante “n” é definida pelo crescimento volumétrico das nanopartículas e pode ser representada por números inteiros quando as partículas apresentam geometrias regulares. No caso em que $n = 1$, é esperado, por exemplo, que o nanomaterial tenha formato de bastonete. Entretanto, quando as dimensões do material são irregulares o valor de “n” passa a ser representado por valores fracionários. Para os experimentos conduzidos neste trabalho, os ajustes para $n = 1$ foram precisos na representação do comportamento das reações. As constantes K_1 , K_2 , τ_1 e τ_2 e seus respectivos comportamentos podem ser vistos na tabela a seguir e na Figura C apresentada na seção de apêndices. ^[48]

Tabela 3. Parâmetros cinéticos para AgNP estabilizadas por óxido de grafeno funcionalizado com poli(etileno imina) em meio aquoso.

Parâmetros	AgNP-OG- LPEI 5x	AgNP-OG- LPEI 10x	AgNP-OG- LPEI 20x	AgNP-OG- LPEI 100x
K_1 (min⁻¹)	0,17 ± 0,01	0,47 ± 0,02	0,58 ± 0,03	0,28 ± 0,01
τ_1 (min)	0,85 ± 0,04	1,13 ± 0,06	2,88 ± 0,16	32,55 ± 6,11
K_2 (min⁻¹)	0,12 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,38 ± 0,02	0,14 ± 0,02
τ_2 (min)	12,14 ± 0,65	8,94 ± 0,66	18,45 ± 2,61	3,68 ± 0,44
K_1 / K_2	1,42	1,62	1,53	2,00
τ_1 / τ_2	0,07	0,13	0,16	8,85
R^2	0,999	0,999	0,999	0,999

A partir dos dados presentes na Tabela 3 observa-se que os valores de K_1 e K_2 aumentam com o aumento da razão [LPEI]/[Ag] para os sistemas 5, 10 e 20x. Para estas

razões, o aumento da concentração de agente estabilizante na reação leva ao aumento da taxa referente aos processos de nucleação e crescimento das nanopartículas de prata. A mesma tendência é observada para a constante temporal τ_1 , porém não se manteve para τ_2 . Entretanto, a razão τ_1 / τ_2 aumenta com o acréscimo da concentração de OG-PEI, o que pode estar relacionado com a elevação da quantidade de sítios para a formação dos núcleos o que pode refletir na diminuição de tamanho das AgNPs. A razão K_1 / K_2 , todavia, apresenta um comportamento sem grandes variações, implicando que o aumento de agente estabilizador não impacta na proporção entre as constantes de taxa de nucleação e crescimento. Além disso, os dados para a amostra 100x justificam o previsto pela Figura 25-b, demonstrando um comportamento de velocidades e intensidades intermediárias às amostras 5x e 10x devido ao excesso de agente estabilizador, este que compete pela radiação UV com o processo de redução dos íons metálicos. Como discutido anteriormente, concentrações elevadas do composto de grafeno podem acarretar prejuízo ao processo de redução do precursor metálico, causando a necessidade de maiores tempos de exposição sobre a lâmpada UV para atingir o ápice reacional.

A Figura 33 apresenta o estudo cinético realizado para as razões $[LPEI]/[Ag^+] = 5, 10$ e 20 na presença de etanol e água em proporções 1:1 v/v. Observa-se que o tempo de exposição sob a radiação UV de 30 minutos não é suficiente para atingir regiões próximas ao mais alto patamar de intensidade da banda de SPR, ou seja, da formação máxima de nanopartículas de prata. Como a intensidade geral aumenta, quando comparada ao sistema em meio apenas aquoso, este comportamento pode estar relacionado com a maior quantidade de núcleos sendo formados no processo com presença do etanol visto que, sob a radiação UV, o etanol exerce um papel fundamental para o fornecimento de elétrons responsáveis pela redução da Ag^+ . Os parâmetros da equação de ajuste podem ser observados na tabela 4. [54,55]

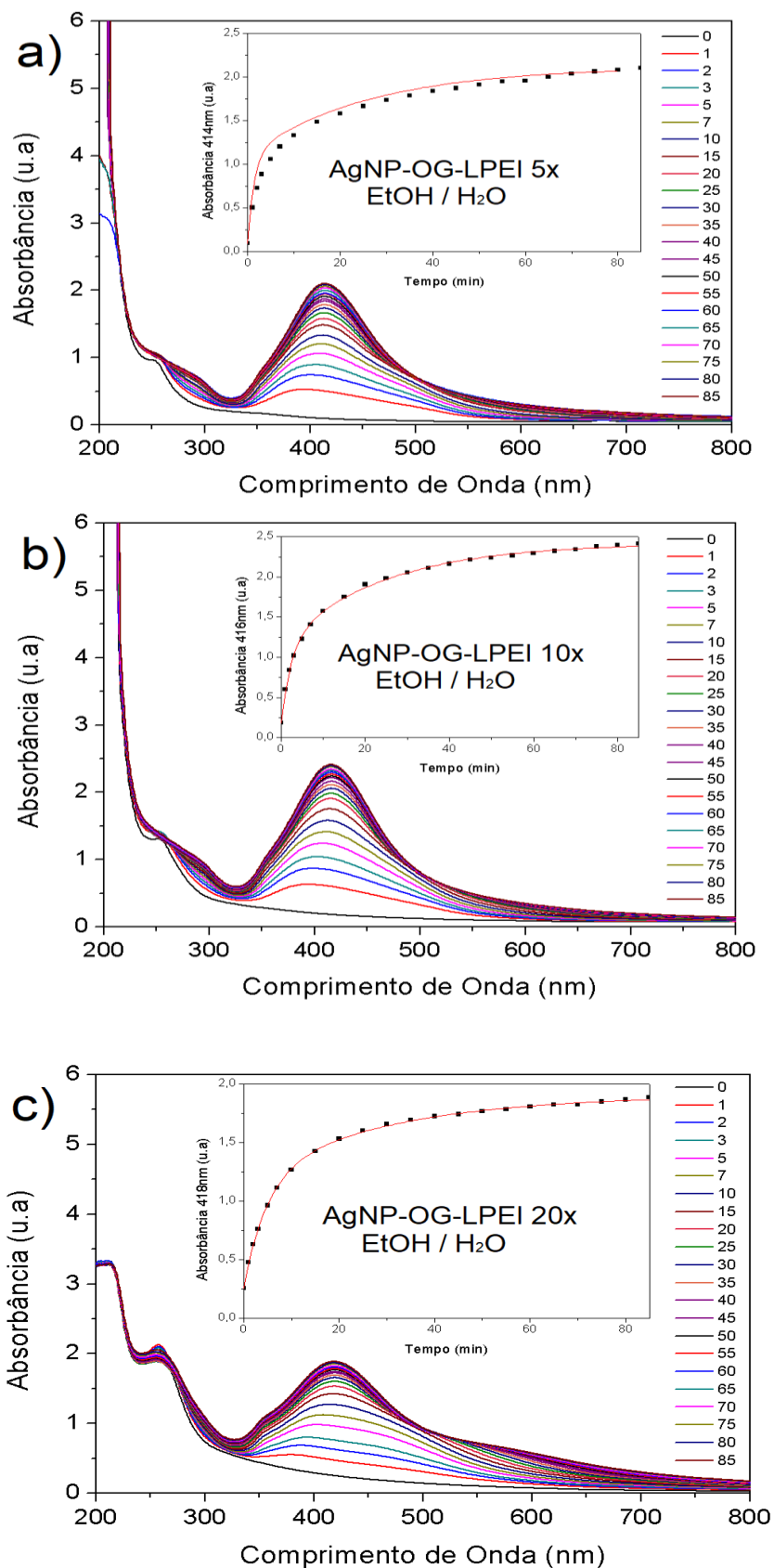


Figura 33. As figuras (a, b e c) apresentam os espectros para a formação das bandas de SPR ao longo das reações na presença de etanol para tempos de 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20,

25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 minutos. Nos gráficos internos à direita, observa-se as curvas cinéticas para cada reação ajustadas pela função exponencial associada.

Tabela 4. Parâmetros cinéticos para AgNP estabilizadas por óxido de grafeno funcionalizado com poli(etileno imina) na presença de etanol.

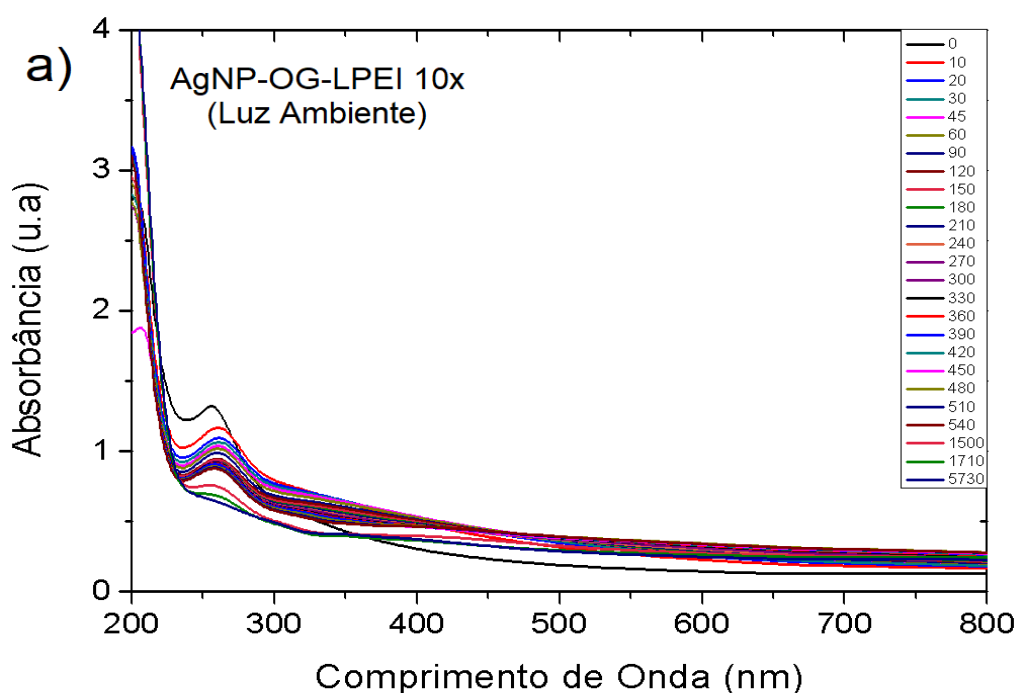
Parâmetros	AgNP-OG-LPEI 5x + EtOH/H ₂ O	AgNP-OG-LPEI 10x + EtOH/H ₂ O	AgNP-OG-LPEI 20x + EtOH/H ₂ O
K₁ (min⁻¹)	1,00 ± 0,14	0,98 ± 0,05	0,72 ± 0,04
τ₁ (min)	1,41 ± 0,43	2,43 ± 0,18	29,94 ± 3,17
K₂ (min⁻¹)	1,01 ± 0,11	1,26 ± 0,04	0,94 ± 0,05
τ₂ (min)	26,22 ± 9,10	24,41 ± 1,66	4,78 ± 0,25
K₁ / K₂	0,99	0,78	0,77
τ₁ / τ₂	0,05	0,10	6,26
R²	0,967	0,999	0,999

A função de dupla exponencial adotada apresentou bons resultados para o ajuste dos gráficos referentes às amostras AgNP-OG-LPEI 10x e 20x em presença de etanol, porém a amostra com menor concentração de agente estabilizador apresentou um valor de R² abaixo do esperado. Além disso, as razões das constantes K₁ / K₂ e τ₁ / τ₂ demonstram novamente um comportamento que evidencia a importância que a elevação da concentração de OG-LPEI tem para o aumento dos sítios de nucleação no sistema e, conseqüentemente, em uma possível diminuição do tamanho das nanopartículas formadas.

Ao serem comparados os resultados das constantes de taxa de nucleação e crescimento (K₁ e K₂), das Tabelas 3 e 4, referentes às reações estudadas, observa-se que as sínteses conduzidas em meio hidroalcoólico apresentaram valores superiores

àquelas realizadas em meio exclusivamente aquoso. Isso se deve ao fato, retomando o que foi discutido no tópico 3.2.2, que o potencial de oxidação do etanol é menor que o da água, de modo que o etanol é uma fonte adicional de elétrons que contribuirá para a redução do íon Ag^+ , assim como em meio aquoso. Entretanto, diferentemente do último, a molécula de etanol é decomposta em íon H^+ e um radical ($\text{C}^*\text{H}_2\text{OH}$). O radical formado pelo processo de transferência de carga é capaz de reagir com o solvente liberando um α -hidrogênio, um elétron capaz de reduzir um íon de prata adicional e formando um acetaldeído. Este elétron extra formado no mecanismo reacional é responsável por acelerar a reação de redução do metal.

A fim de observar a importância da radiação UV para o processo de redução da Ag^+ , foram realizados estudos cinéticos para dois sistemas: o primeiro exposto apenas à luminosidade ambiente e, o segundo, conduzido no escuro. Ambos foram conduzidos com a finalidade de verificar se na ausência radiação UV haveria possibilidade de formação de AgNP. Os tempos de coleta de dados, para os dois experimentos, superaram a marca de 24h e, mesmo assim, não foi pronunciada a formação de nanopartículas metálicas. Dessa forma, confirma-se a importância da radiação UV para a formação das nanopartículas metálicas. Os gráficos para ambos os casos podem ser vistos na Figura 34.



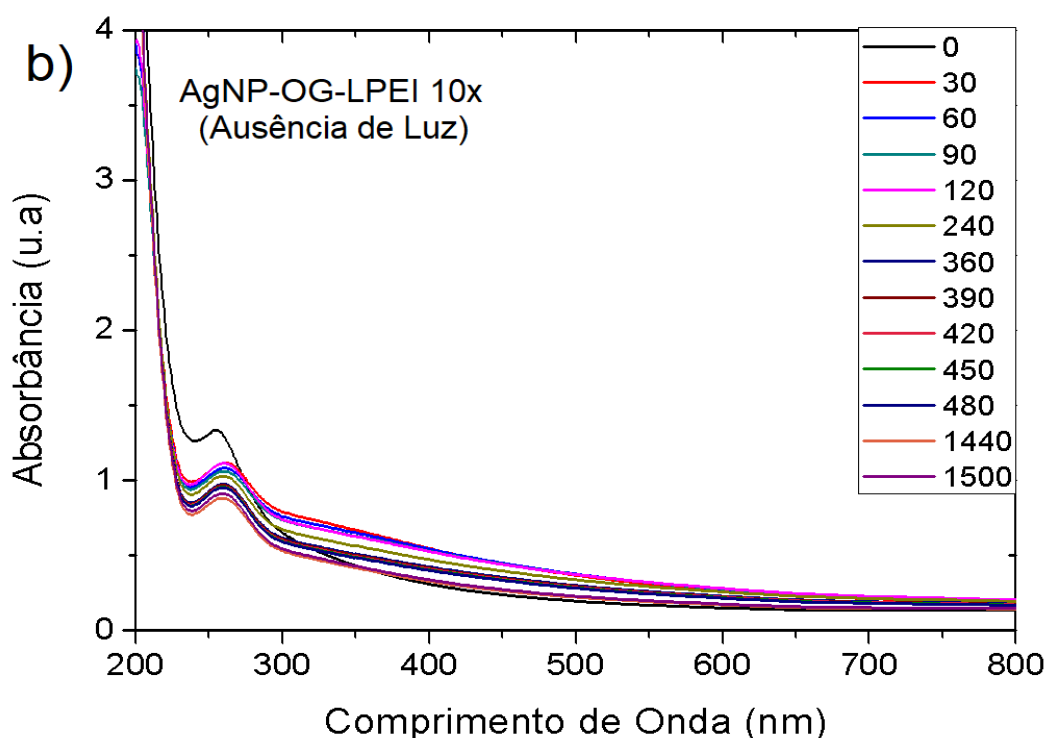


Figura 34. (a) Espectro UV-vis de acompanhamento cinético para reação conduzida em luz ambiente (0 a 5730 min). (b) Espectro UV-vis de acompanhamento cinético para reação conduzida na ausência de luz (0 a 1500 min).

O estudo cinético também foi realizado para o sistema estabilizado apenas com LPEI em razão molar $[LPEI]/[Ag^+] = 10$. Conforme apresentado no apêndice, Figura C, a formação das AgNP se deu de forma mais lenta quando comparada com aquelas observadas na Figura 32. Para o sistema AgNP-LPEI 10x, os coeficientes K_1 e K_2 apresentaram, respectivamente, valores iguais a $0,02 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$ e $0,24 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$. Os coeficientes τ_1 e τ_2 apresentaram, respectivamente, valores correspondentes a $1,21 \pm 0,86 \text{ min}$ e $58,84 \pm 6,33 \text{ min}$. Os gráficos podem ser vistos na seção de apêndice.

6.3. Análise estrutural das AgNP por Espectroscopia Raman e Infravermelho

Para um estudo estrutural das nanopartículas sintetizadas neste trabalho, foram realizadas caracterizações pelas técnicas de Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho. A seguir é apresentado o espectro Raman, obtido a partir de um laser de 532 nm, para as amostras sintetizadas em meio aquoso e estabilizadas pelo óxido de grafeno funcionalizado com poli(etileno imina).

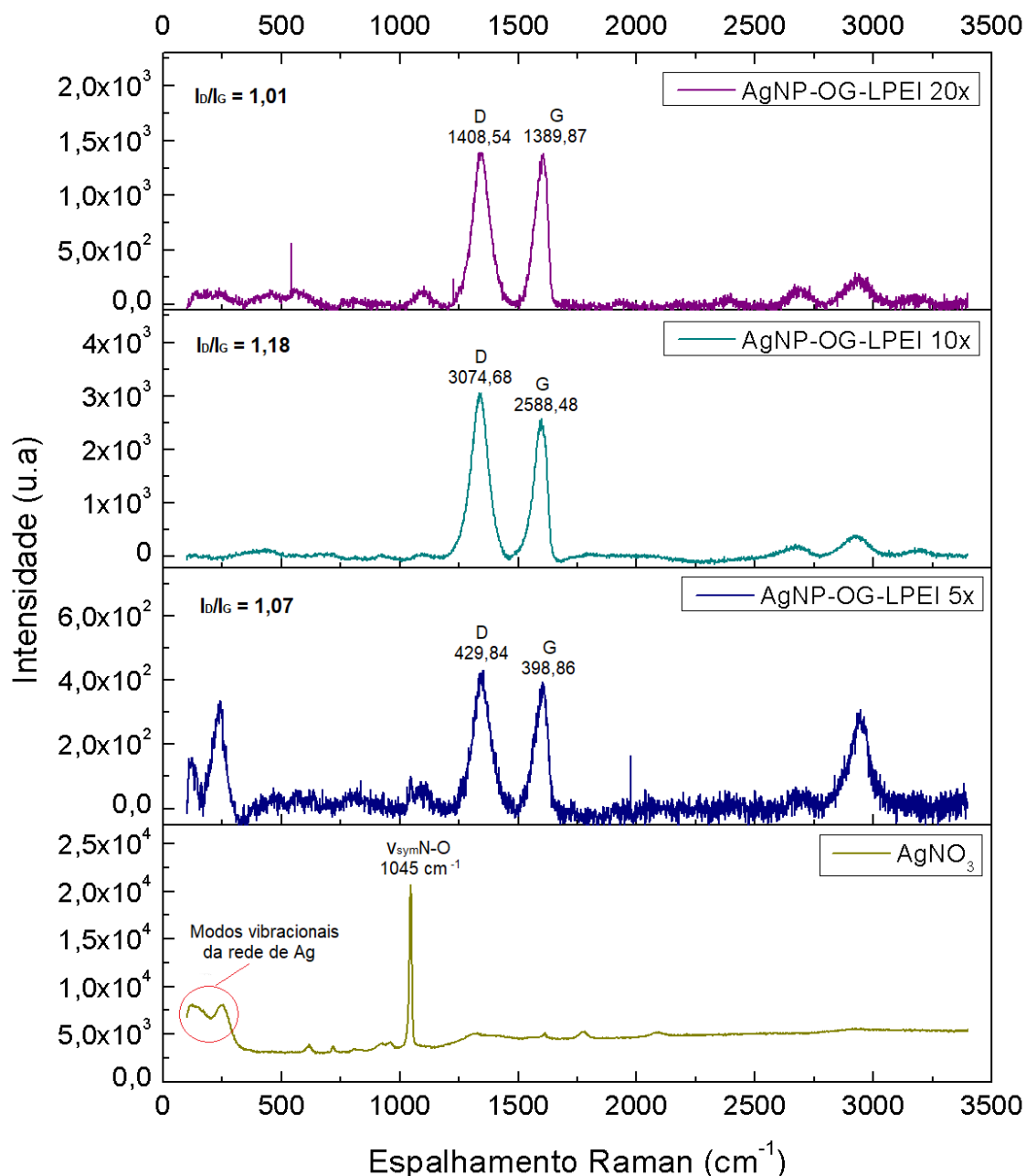


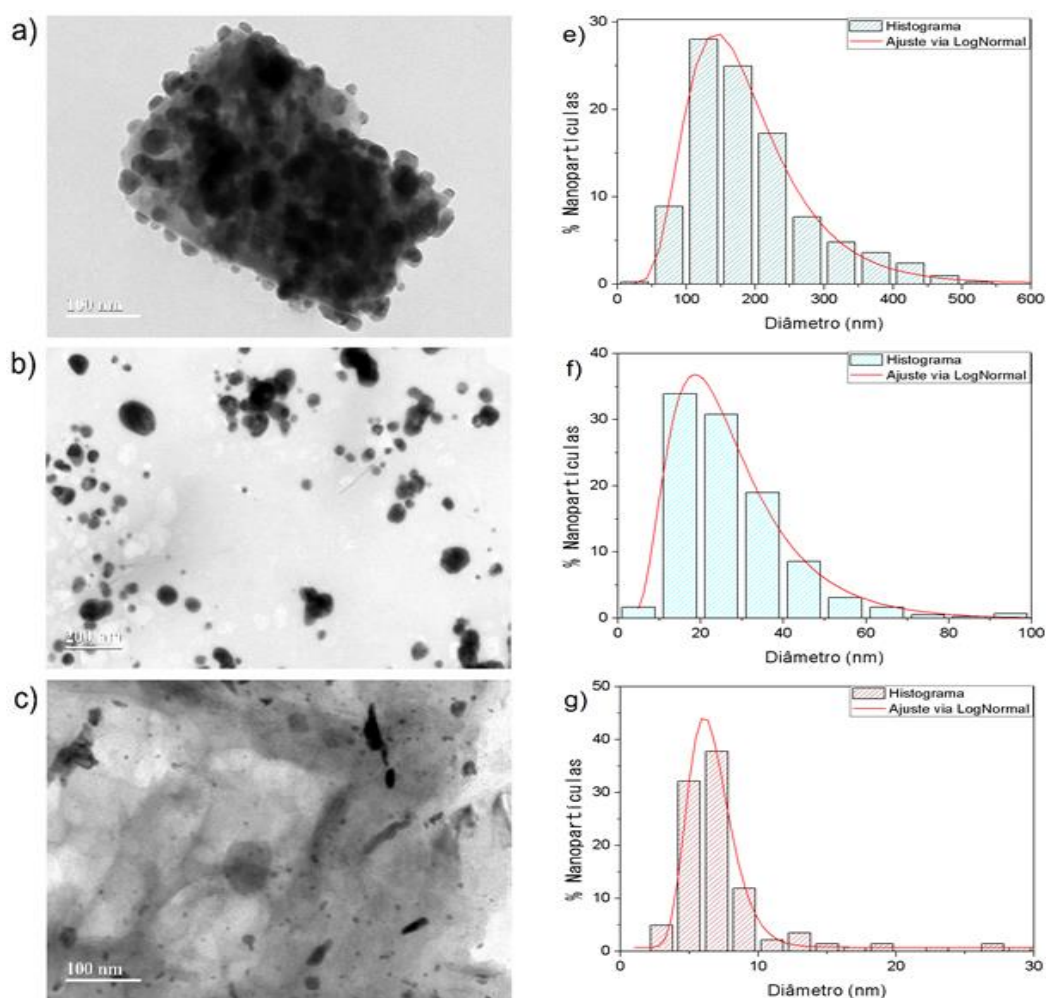
Figura 35. Espectroscopia Raman para as amostras sintetizadas em meio aquoso e estabilizadas pelo OG-LPEI.

Na Figura 35, observa-se uma banda localizada na região de 248 cm^{-1} , que se refere aos estiramentos das interações Ag-O. Na medida em que a concentração de agente estabilizador aumenta, como observado nos espectros da figura acima, esta banda diminui, mostrando um possível aumento no consumo do nitrato de prata para a formação das AgNPs. O resultado é compatível com o esperado, visto que a elevação da concentração de OG-LPEI propicia também um aumento nos sítios de nucleação disponíveis para a formação das nanopartículas de prata.

Os espectros Raman das amostras demonstram também que as razões I_D/I_G são próximos e com valores maiores do que 1. Conforme discutido na seção 6.1.2, este comportamento indica que os defeitos presentes nas folhas gráficas, representadas pela banda D do OG-LPEI, continuam presentes.

6.4. Análise de morfologia e estabilidade: MET, ζ , Dh, Pdl e pH das amostras

A Figura 36 apresenta as imagens adquiridas pela microscopia eletrônica de transmissão e suas respectivas curvas de distribuição de tamanhos das amostras AgNP OG-LPEI com diferentes proporções $[LPEI]/[Ag^+]$. A contagem e medição dos diâmetros foi conduzida no programa ImageJ para uma média de 250 nanopartículas e, estes dados, ajustados pela função Log-Normal no Origin 8.



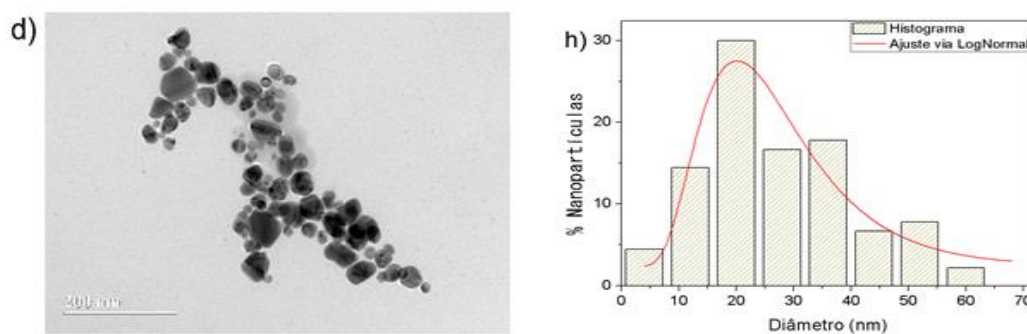


Figura 36. Imagens de MET com respectiva curva de distribuição de tamanhos das amostras AgNP OG-LPEI 5 (a, e), AgNP OG-LPEI 10 (b, f), AgNP OG-LPEI 20 (c, g) e AgNP OG-LPEI 100 (d, h).

As imagens da Figura 36 confirmam, mais uma vez, as tendências observadas para estas amostras na espectroscopia de UV-Vis (Figura 28-b). Observa-se que para a amostra de menor razão [LPEI]/[Ag] houve uma forte tendência de agregação das nanopartículas implicando em um valor de diâmetro médio (D_{MET}) elevado. Com o aumento da razão para 10 e 20, notou-se um impacto significativo na distribuição e tamanho das nanopartículas para ambos os coloides. Isso se deve ao fato de que a elevação da concentração de OG-LPEI proporciona um aumento na quantidade de pontos de nucleação disponíveis para serem ocupados pela Ag^0 . Desta forma, com o aumento de possibilidades de alocação das nanopartículas, os processos de nucleação e crescimento são conduzidos em uma quantidade de pontos no espaço muito maior e que dão origem a nanopartículas com dimensões menores, mais simétricas e mais estáveis. Todavia, como observado em tópicos anteriores, a amostra AgNP OG-LPEI 100 apresentou um comportamento intermediário que se afasta do esperado. É possível que quantidades excessivas de OG-LPEI prejudiquem a ação da radiação UV na redução dos íons metálicos, visto que o nanocompósito absorve na região do ultravioleta, competindo, assim, com a redução da prata. Além disso, a rota fotoquímica é uma metodologia que não faz uso de agentes redutores químicos - comuns à grande maioria de outros trabalhos. Desta forma, o processo de redução adotado neste estudo se torna muito mais sensível a variáveis internas e externas (volume, concentração, temperatura, intensidade de radiação entre outros).

As imagens ilustram também a presença majoritária de nanopartículas esféricas para todas as composições, apesar de estarem presentes geometrias diferentes como as

triangulares e hexagonais. As Figuras 36-b e c ilustram perfeitamente que as nanopartículas estão ancoradas sobre o composto de óxido de grafeno funcionalizado com poli(etileno imina), fenômeno que já era esperado.

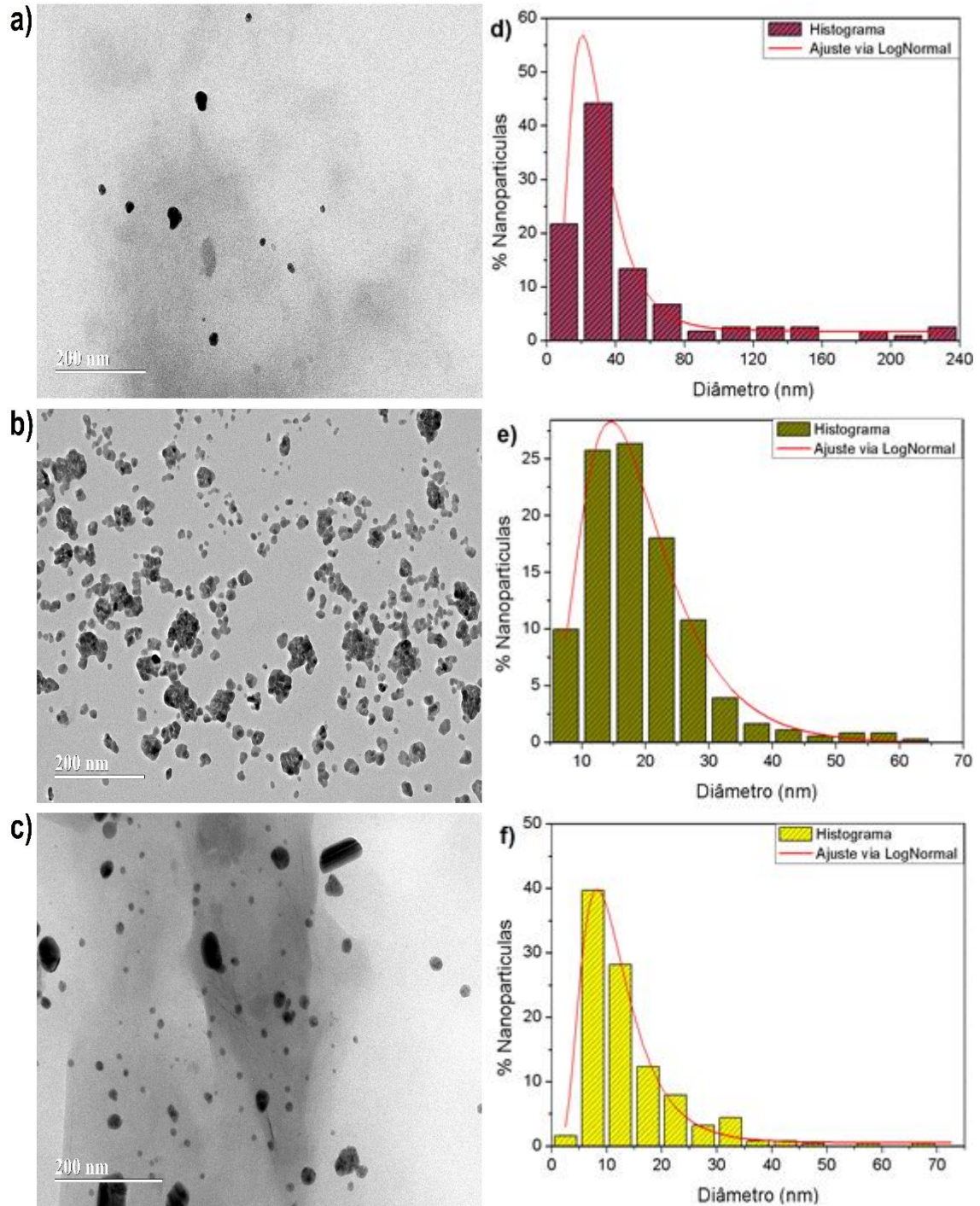


Figura 37. Imagens de MET com respectiva curva de distribuição de tamanhos das amostras AgNP OG+LPEI 5 (a, d), AgNP OG+LPEI 10 (b, e) e AgNP OG+LPEI 20 (c, f).

Posteriormente, foram coletadas as distâncias interplanares a partir das micrografias MET de alta resolução, com a finalidade de se calcular os parâmetros de rede para todos os sistemas. As imagens podem ser vistas na Figuras E, apresentada na seção de apêndices.

Para o cálculo do parâmetro de rede (a) foi utilizada a equação 10 que representa um sistema cristalino cúbico:

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad [\text{Eq. 10}]$$

Para a equação acima, $d_{h,k,l}$ é a distância interplanar de uma estrutura cristalina cúbica; h , k e l são os índices de Miller do plano cristalográfico. Segundo a literatura [76], o valor esperado do parâmetro de rede para a prata, considerando-se o plano (111) de uma estrutura cúbica de face centrada (FCC), é de 0,408 nm. Tendo este valor como referência, a tabela a seguir apresenta os dados encontrados a partir da Figura D em conjunto com a equação 10.

Tabela 5. Parâmetros cristalográficos calculados para as AgNPs.

Amostras	$d_{h,k,l}$ (nm)	a (nm)	Plano (hkl)
AgNP OG-LPEI 5	0,308	0,436	110
AgNP OG-LPEI 10	0,223	0,386	111
AgNP OG-LPEI 20	0,225	0,389	111
AgNP OG-LPEI 100	0,223	0,386	111
AgNP OG+LPEI 5	0,189	0,378	200
AgNP OG+LPEI 10	0,227	0,393	111
AgNP OG+LPEI 20	0,224	0,388	111
AgNP LPEI 10	0,241	0,417	111
AgNP OG-LPEI 5 EtOH/H₂O (1:1)	0,210	0,420	200
AgNP OG-LPEI 10 EtOH/H₂O (1:1)	0,241	0,417	111

AgNP OG-LPEI 20 EtOH/H₂O (1:1)	0,239	0,413	111
--	-------	-------	-----

Com base na tabela acima, pode-se considerar que os valores dos parâmetros de rede para as 4 amostras são próximos dos valores determinados pela literatura. Sendo assim, os dados são compatíveis com o plano (111) de uma estrutura FCC esperada para nanopartículas de prata.

Em seguida, a Tabela 6 apresenta os valores dos parâmetros que predizem a estabilidade coloidal e tamanhos aproximados das nanopartículas de prata medidas pela mobilidade eletroforética, MET e Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS). As AgNP-OG-COOH 10x não foram capazes de serem avaliadas com eficiência, dados os elevados tamanhos das partículas e alto índice de polidispersividade que geraram erros durante as leituras, que indicam que não houve a formação de AgNPs.

Tabela 6. Análise de estabilidade coloidal e tamanho das AgNP.

Amostra	ζ (mV)	D_{MET} (nm)	D_h (nm)	PDI	pH
OG	- 56,0	-	336,1	0,588	8,2
OG-COOH	- 46,1	-	234,9	0,514	7,6
OG-LPEI	37,2	-	291,7	0,303	7,4
AgNP OG-LPEI 5	22,5	171,6	95,4	0,387	5,4
AgNP OG-LPEI 10	29,1	24,5	71,4	0,538	5,6
AgNP OG-LPEI 20	33,1	6,4	56,9	0,541	6,1
AgNP OG-LPEI 100	39,1	24,7	179,2	0,399	7,3
AgNP OG-COOH + LPEI 5	28,2	26,8	202,1	0,376	5,6
AgNP OG-COOH + LPEI 10	29,6	17,7	219,8	0,422	5,9
AgNP OG-COOH + LPEI 20	37,6	10,6	228,1	0,496	6,3
AgNP LPEI 10	31,7	9,8	174,6	0,339	5,5

AgNP OG-LPEI 5 EtOH/H₂O (1:1)	34	16,2	35,8	0,765	4,0
AgNP OG-LPEI 10 EtOH/H₂O (1:1)	63,6	11,1	19,9	0,725	5,4
AgNP OG-LPEI 20 EtOH/H₂O (1:1)	95,2	34,6	27	0,722	6,9

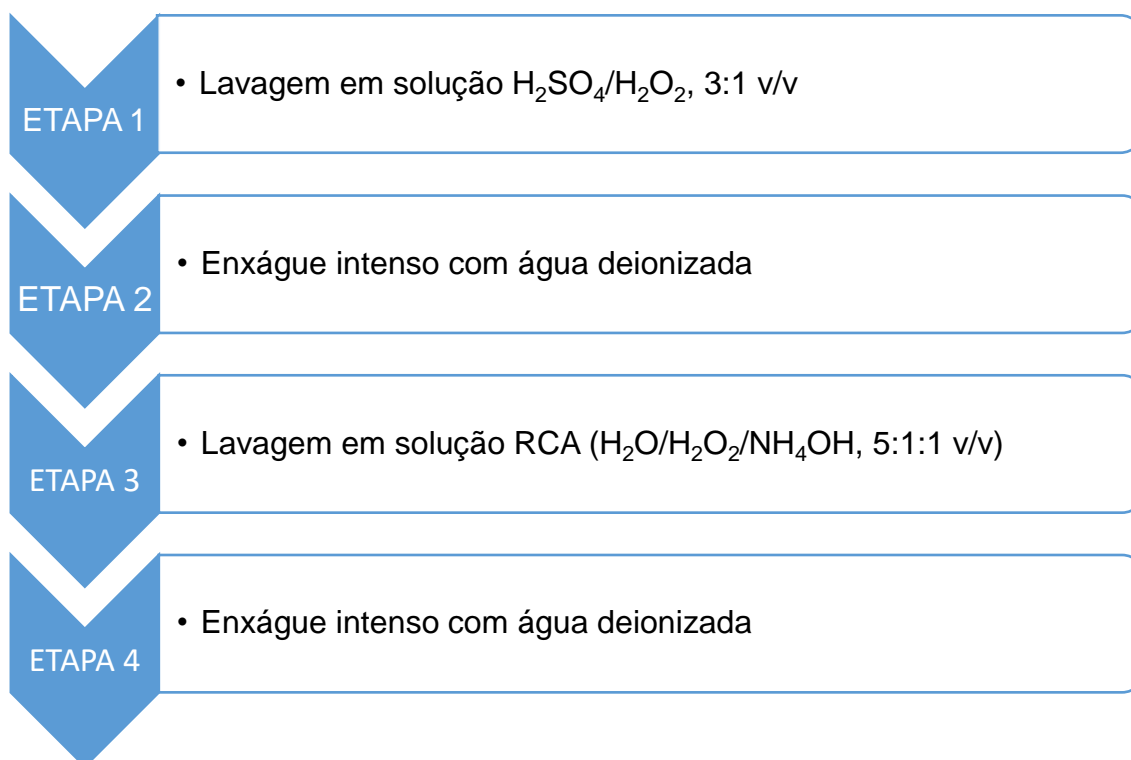
A partir dos dados obtidos pelo potencial zeta (ζ), pode-se inferir que boa parte dos materiais apresentaram valores que indicam certo grau de estabilidade, já que demonstraram grande proximidade com os valores ideais descritos na literatura ($-30 \text{ mV} > \zeta > +30 \text{ mV}$). Algumas amostras apresentaram medidas localizadas entre 20 e 30 mV, porém estas medidas não podem ser conclusivas, já que o potencial zeta se limita a descrever apenas os efeitos de repulsão eletrostática envolvidas no processo de estabilização da amostra. Outros fatores de estabilização podem estar presentes, como os efeitos eletrostéricos dos agentes, que colaboram para este fenômeno. É importante destacar a importância do LPEI ligado na estrutura do óxido de grafeno. Observa-se que há uma mudança expressiva de valores e sinais das cargas quando o polímero está ligado covalentemente na estrutura do OG. O OG-COOH apresenta potencial zeta negativo pela predominância do grupo hidrofílico carboxila em sua estrutura. O OG-LPEI, por sua vez, por apresentar predominância dos grupos amina presentes na estrutura polimérica, apresenta potencial zeta positivo.

Os diâmetros hidrodinâmicos médios das amostras indicaram, aproximadamente, o que foi observado nas análises de espectroscopia no UV-VIS. A decrescente ordem de tamanhos para as sequências estabilizadas por OG-COOH + LPEI, LPEI, OG-LPEI (em etanol) e OG-LPEI (em água deionizada) confirmam que, para as amostras nas quais foi usado o óxido de grafeno funcionalizado com LPEI, houve uma redução considerável dos tamanhos hidrodinâmicos das AgNPs. Já o índice de polidispersividade (PdI) dos materiais não seguiram a tendência esperada. Os valores de PdI para todas as amostras estiveram acima de 0,3, valores que, assim como o observado nas imagens de MET, indicam a presença de sistemas com relativa variação de tamanhos das nanopartículas.

6.5. Testes de Aplicabilidade

6.5.1. Produção de filmes de AgNP em quartzo – Layer by Layer

Tentativas de deposição de AgNP OG-LPEI e OG-LPEI em substratos de quartzo foram realizadas. Para a condução do procedimento de deposição dos filmes dos nanocompósitos, as placas de quartzo foram previamente limpas em uma sequência de etapas descritas a seguir.



As tentativas de deposições foram conduzidas utilizando-se soluções nas seguintes condições: PDAC (1g.L^{-1} , catiônico); PSS (1g.L^{-1} , aniônico); OG (1g.L^{-1} , aniônico); OG-LPEI (1g.L^{-1} , catiônico); AgNP OG-LPEI 20x (30mg.L^{-1} , catiônico) e AgNP OG-LPEI 100x (30mg.L^{-1} , catiônico). As arquiteturas dos filmes testadas até o momento, nas quais “n” representa o número de bicamadas depositadas, foram: Filme I - (AgNP OG-LPEI 100x / OG)_n; Filme II - (AgNP OG-LPEI 100x / PSS)_n; Filme III - (OG-LPEI / PSS)_n, Filme IV - (OG-LPEI / OG)_n e Filme V - (AgNP OG-LPEI 100x / OG)_n.

Para a produção dos filmes em cada arquitetura, foi necessária a deposição de duas pré-bicamadas de hidróclorato de poli(dialildimetil amônio) / poli(4-

estirenosulfato de sódio) (PDAC/PSS) na superfície do substrato a fim de aperfeiçoar os sítios de adsorção para a primeira bicamada de interesse. As deposições são realizadas pela técnica de automontagem, a qual consiste na imersão alternada do substrato nas soluções catiônicas e aniônicas. Os tempos de imersão em cada solução de PDAC-PSS para construção das pré-bicamadas foram de 3 minutos. Para deposição das amostras e seu par aniônico, utilizou-se tempos de 5 minutos de imersão. Entre cada imersão, o substrato passou por um procedimento de enxague por 20 segundos em água deionizada sob agitação magnética intensa. Em seguida, o substrato foi exposto a um jato de ar comprimido para sua secagem. O procedimento pode ser visualizado na figura a seguir.

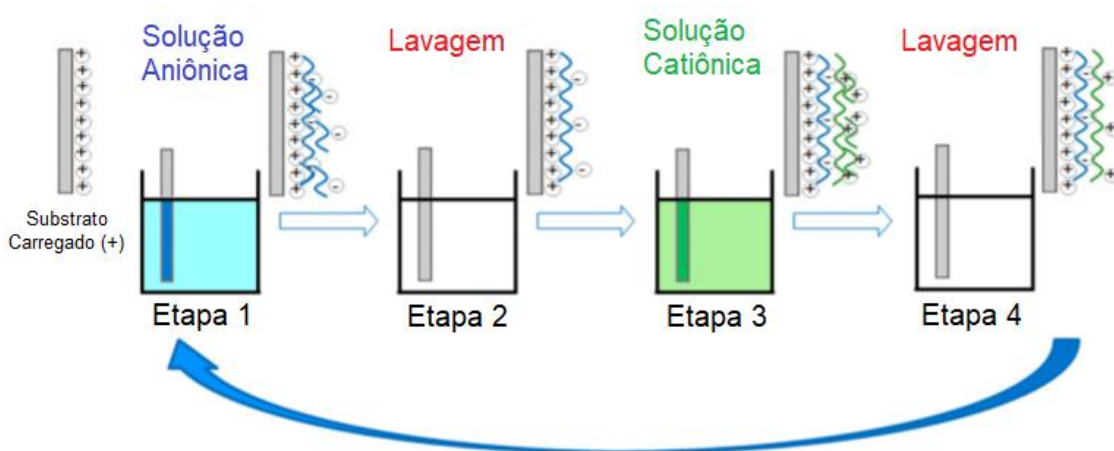
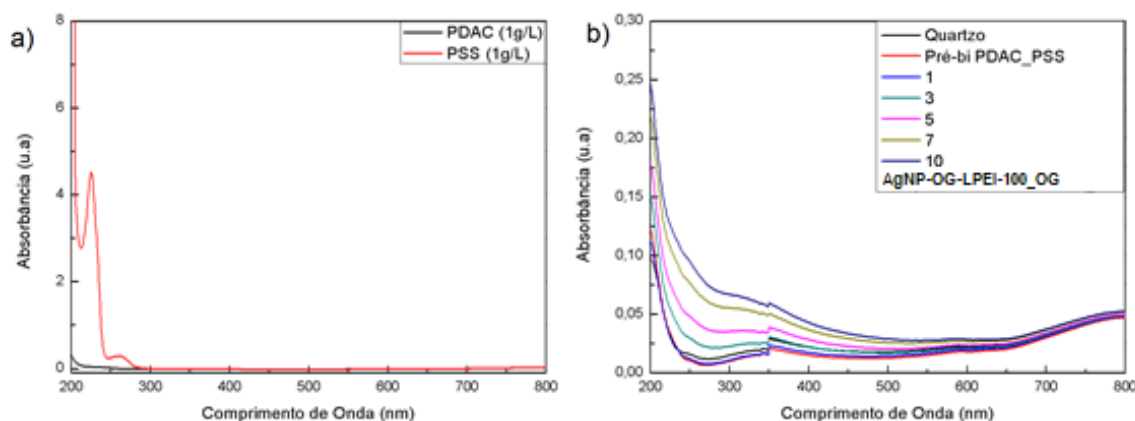


Figura 38. Esquemática do processo de automontagem (Imagem adaptada). É importante ressaltar que o quartzo apresenta uma superfície aniônica. [60]

Espectros de UV-Vis foram coletados para monitorar a deposição dos filmes nas bicamadas: segunda pré-bicamada, $n = 1$, $n = 3$, $n = 5$, $n = 7$ e $n = 10$. Os espectros podem ser visualizados na Figura 39.



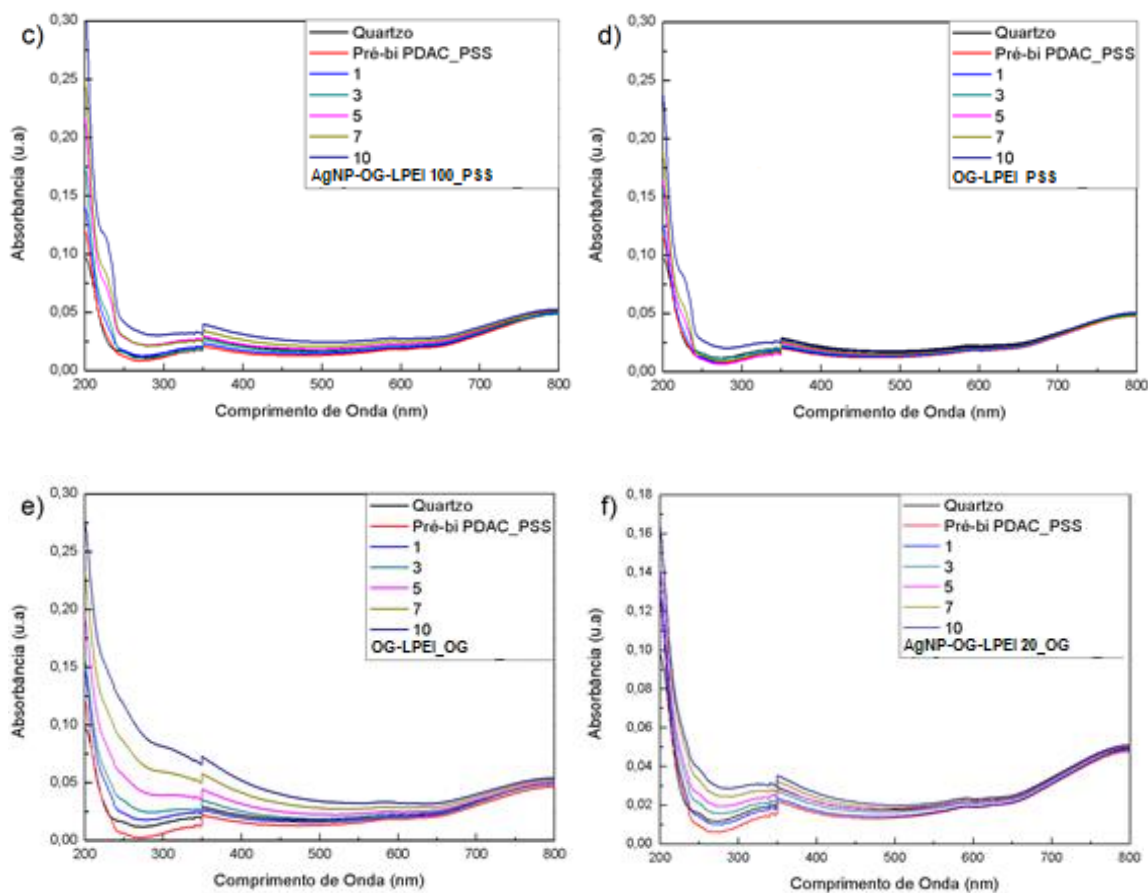


Figura 39. Espectros de UV-Vis para: (a) componentes constituintes das pré-bicamadas; (b), (c), (d), (e) e (f) acompanhamento da deposição dos Filmes I, II, III, IV e V respectivamente.

Na Figura 39-a observa-se que o PDAC não apresenta bandas de absorção na região de análise. Entretanto, o PSS possui duas bandas características nas regiões de 225 nm e 261 nm, pertencentes as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis benzeno de sua estrutura. Nas demais imagens, para todas as amostras, não foi observado a formação da banda SPR que indica a presença de nanopartículas de prata, caracterizando a falta de sucesso na deposição das AgNP no substrato. Entretanto, percebe-se que há deposição de OG-LPEI evidenciado pelo crescimento das bandas ao longo do aumento de bicamadas. Este comportamento pode estar relacionado com um frágil ancoramento das nanopartículas de prata na estrutura do nanocompósito de óxido de grafeno funcionalizado com o polímero.

6.5.2. Produção de filmes de AgNP em eletrodo impresso de carbono - Drop Casting

Buscando testar a aplicabilidade em sensores eletroquímicos modificados, os nanocompósitos foram testados novamente via método de deposição por gotas (do inglês - “*drop casting*”) em eletrodo impresso de carbono, que pode ser observado na imagem abaixo, para a detecção dos poluentes Bisfenol A, Etililestradiol, Acetaminofeno e Triclosan.

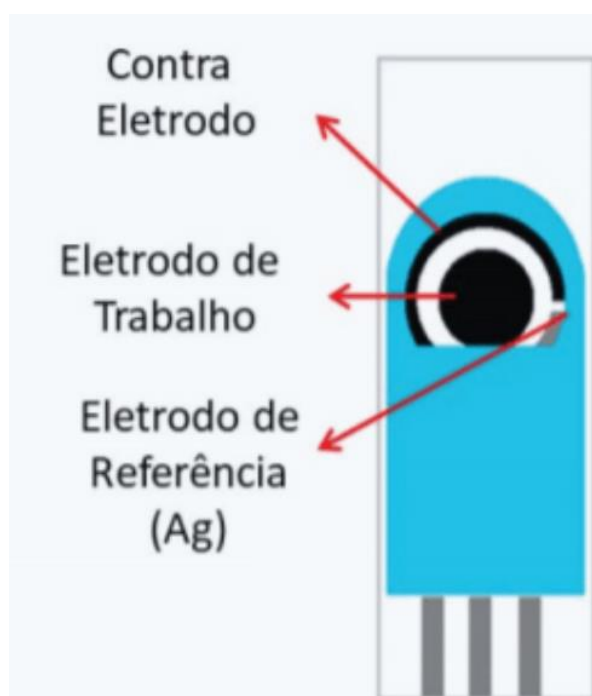


Figura 40. Ilustração esquemática de um eletrodo impresso de carbono, com estrutura compacta e portátil (comprimento x largura x profundidade = 29mm x 10mm x 0,5mm) na qual se encontram três eletrodos condensados.

Para a condução do experimento, foi realizado um pré-tratamento dos eletrodos impressos de carbono aplicando dois ciclos de voltametria cíclica em H_2SO_4 (0,5 M), na faixa de -2,5V a +2,5V e em uma velocidade de $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Após este processo, os eletrodos foram modificados com 5 gotas do nanocompósito, sucessivas e com espera do intervalo de evaporação entre a deposição das gotas. O teste foi realizado pela técnica de voltametria de pulso diferencial para as amostras AgNP-OG-LPEI 100x (com e sem etanol) e AgNP-OG-LPEI 5x sem etanol.

Foram preparadas 10 mL das soluções padrão dos poluentes com concentração de 1mmol.L^{-1} . Para realização de cada análise, foi utilizado $300\ \mu\text{L}$ dos padrões de poluentes diluídos em $29,7\ \text{mL}$ de tampão de acetato ($\text{pH} = 4$). As leituras de voltametria de pulso diferencial foram realizadas em uma faixa de $-0,2\text{V}$ a 1V com velocidade de varredura de 10mV.s^{-1} . Os resultados podem ser visualizados a seguir:

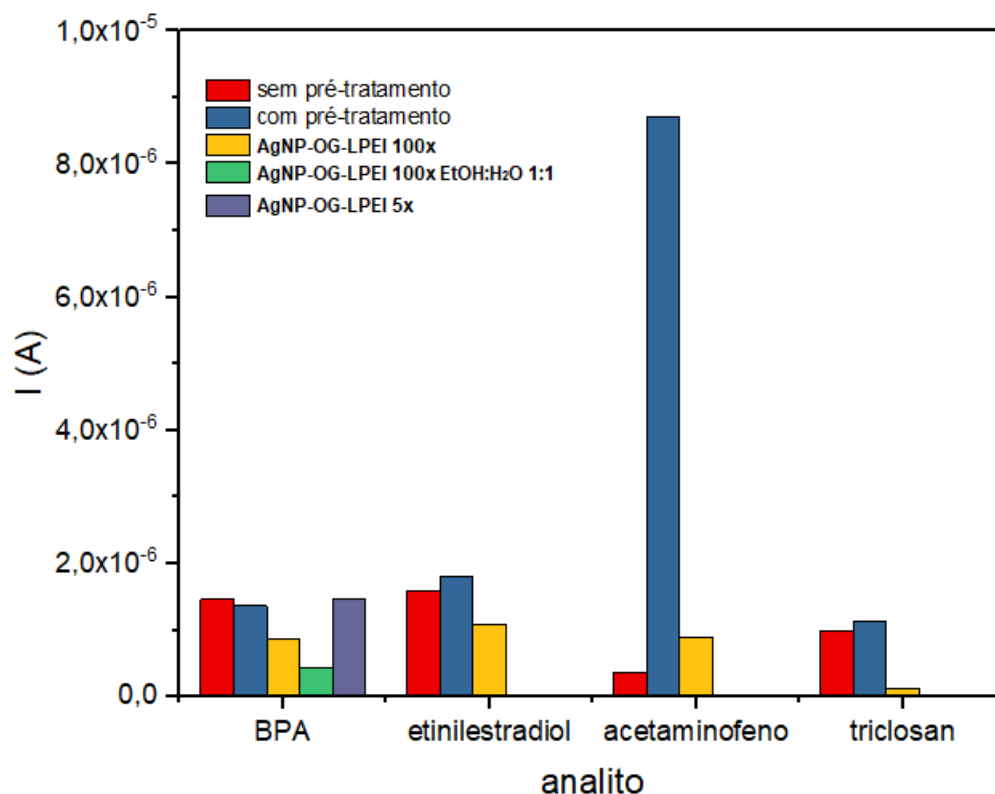


Figura 41. Resultados em gráfico de barras das medidas de pulso diferencial com eletrodos impressos de carbono modificados com os nanocompósitos selecionados.

A análise do gráfico acima permite concluir que o pré-tratamento em meio ácido do eletrodo impresso de carbono provoca um aumento expressivo no sinal de corrente detectado pela técnica. Isso se deve ao fato de que o H_2SO_4 atua removendo materiais não-eletoativos presentes na tinta do eletrodo sem gerar alterações morfológicas no mesmo. ^[80] Dessa forma, o pré-tratamento provoca um aumento da sensibilidade e da condutividade do eletrodo. Entretanto, a modificação dos eletrodos tratados com os nanocompósitos, em geral, provocou uma diminuição da corrente medida para todos os analitos.

6.5.3. Análise do Efeito de Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS)

O estudo do efeito SERS foi realizado a partir do uso de padrões de Bisfenol A (BPA) e Bisfenol S (BPS) em etanol com concentração de 10 mmol.L^{-1} . A investigação das propriedades SERS foi conduzida para as amostras AgNP-LPEI 10x e AgNP-OG-LPEI 20x.

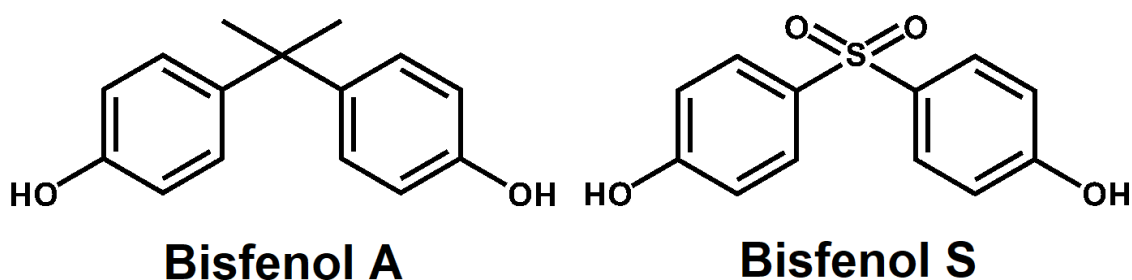


Figura 42. Estrutura química das moléculas de BPA e BPS.

Para o preparo dos substratos, foram adicionados $10 \mu\text{L}$ da solução padrão de BPA em $90 \mu\text{L}$ de cada amostra testada em eppendorf. O mesmo procedimento foi realizado com a solução de BPS para cada nanocompósito. Sendo assim, as concentrações finais de analito e Ag foram, respectivamente, 1 mmol.L^{-1} e 17 mg.L^{-1} . As deposições dos materiais (analito/amostra) foram realizadas a partir do gotejamento das misturas em placas de alumínio, como ilustrado na imagem a seguir.

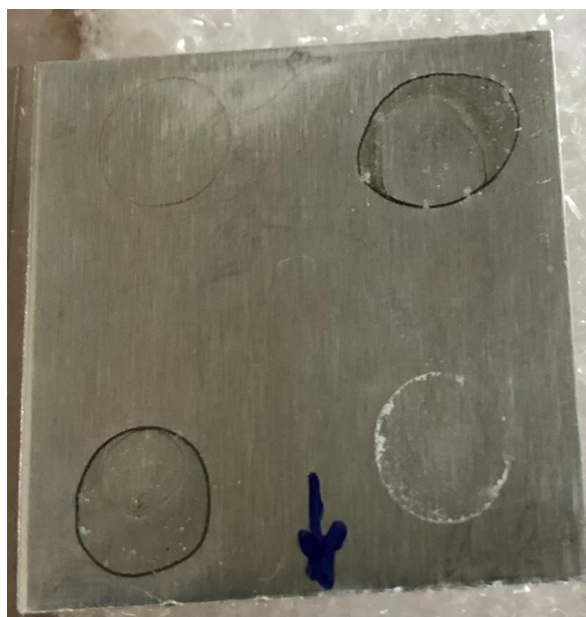
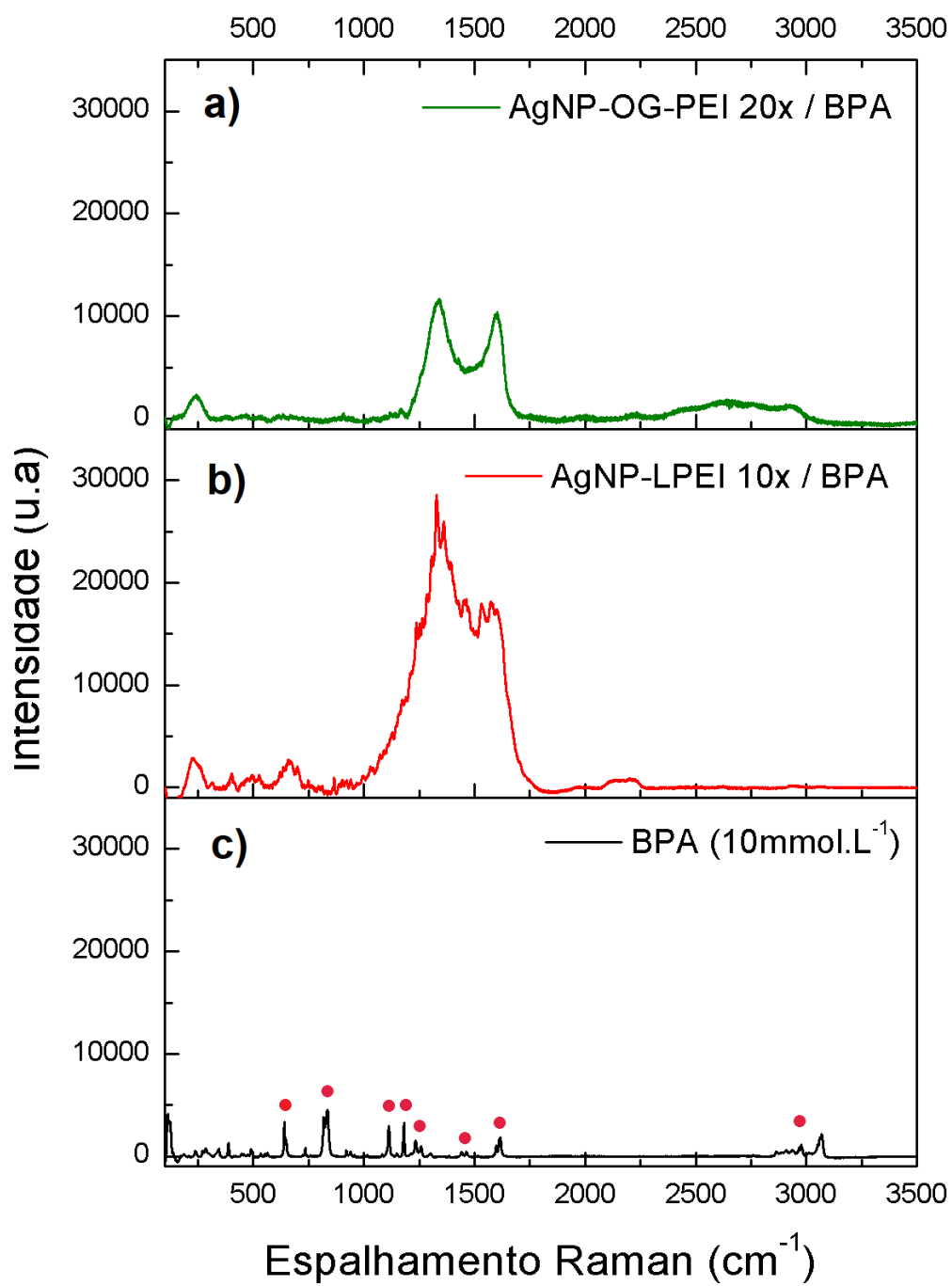


Figura 43. Deposição dos materiais em placa de alumínio.

Os espectros raman foram coletados a partir do uso de excitação a laser em 633 nm e podem ser visualizados nas imagens a seguir.



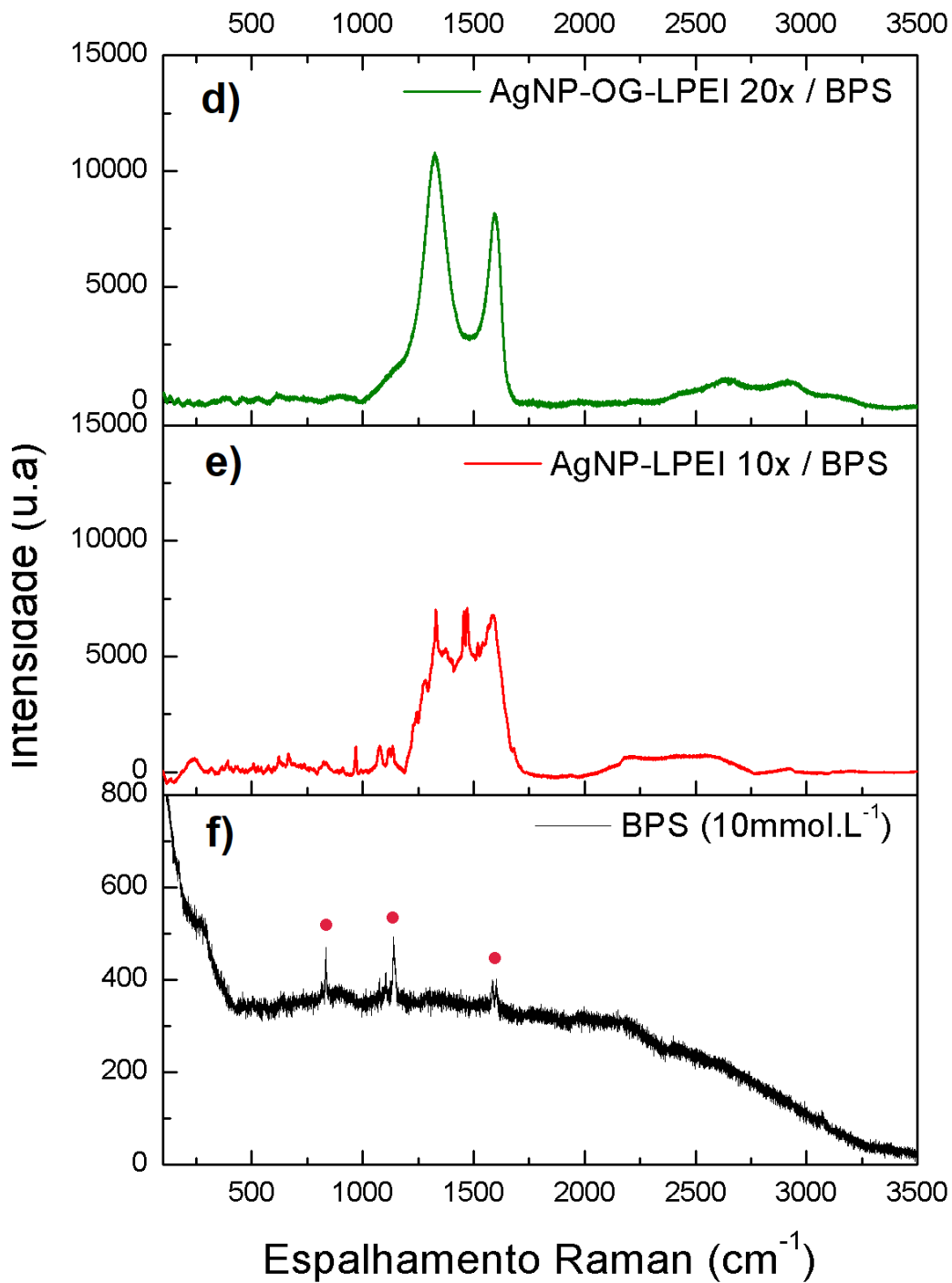


Figura 44. Espectros Raman para análise das propriedades SERS das amostras selecionadas para BPA (a,b,c) e BPS (d,e,f).

A figura 44-c, apresenta o espectro Raman para o padrão de BPA (10 mmol.L⁻¹). Os sinais característicos da molécula de bisfenol A se encontram nas regiões entre 545 e 3070 cm⁻¹ e os mesmos são atribuídos na tabela a seguir. ^[82]

Tabela 7. Descrição das bandas observadas no espectro Raman para o Bisfenol A. [83, 84]

Deslocamento Raman (cm ⁻¹)	Descrição
545	$\gamma(\text{CO})$
647	$\delta(\text{CCC})_r$
739	$\gamma(\text{CO}), \tau(\text{fenil})$
830	$\delta(\text{CCC})_r, \gamma(\text{CH})$
925	$\nu(\text{CC})$
1113	$\nu(\text{CC}), \omega(\text{CCH})_r$
1181	$\nu(\text{CC}), \omega(\text{CCH})_r$
1237	$\nu(\text{CO})$
1249	$\nu(\text{CC})$
1622	$\nu(\text{fenil})$
3069	$\nu(\text{fenil-H})$

O sinal Raman para o sistema constituído apenas pelo bisfenol A apresentou intensidade relativamente baixa. Contudo, foi observado que as nanopartículas de prata estabilizadas pelo polímero, poli(etileno-imina), contribuíram para uma clara intensificação do sinal Raman, indicando que as AgNP-LPEI 10x adsorvem bem o analito e que apresentam um potencial a ser investigado para a detecção de BPA em matrizes mais complexas. Porém, a amostra AgNP-OG-LPEI 20x (Figura 44-a) não apresentou resposta para o analito, sendo possível observar apenas os picos característicos do óxido de grafeno.

Tabela 8. Descrição das bandas observadas no espectro Raman para o Bisfenol S. [84]

Deslocamento Raman (cm ⁻¹)	Descrição
825	$\tau(\text{HCCC})$
1143	$\nu(\text{SO})$
1593	$\nu(\text{CC})$

Os sinais Raman dos testes realizados para a detecção de bisfenol S apresentaram tendências semelhantes. O espectro para o padrão de BPS, figura 44-f, apresenta bandas de baixa intensidade nas regiões entre 750 e 1750 cm^{-1} , referentes aos modos vibracionais descritos na Tabela 8. Assim como para o BPA, o espectro correspondente às nanopartículas de prata estabilizadas com poli(etileno imina), comparado com a literatura, apresentou resultados promissores para a intensificação do sinal Raman na detecção de bisfenol S. Além disso, a amplificação do sinal Raman permitiu a visualização de novos picos característicos da substância. Entretanto, novamente a amostra AgNP-OG-LPEI 20x não apresentou sensibilidade para este analito nas condições experimentais empregadas. ^[83]

7. Conclusão

O trabalho realizado obteve sucesso na síntese de um nanocompósito – OG-LPEI – eficaz para a produção e estabilização de nanopartículas de prata. Este fato pôde ser confirmado pelas espectroscopias no Infravermelho por Transformada de Fourier e Raman. As bandas referentes ao grupo amida, formadas na reação de amidação entre o OG-COOH e a LPEI, são claramente observadas no espectro FTIR. A espectroscopia Raman mostrou que a ligação covalente entre o polímero e o OG acarretou em um aumento na desordem estrutural do óxido de grafeno, observado pela elevação da razão I_D/I_G .

A síntese de nanopartículas de prata pela técnica de redução fotoquímica, sem o uso de agentes químicos redutores e utilizando como agente estabilizante o óxido de grafeno funcionalizado com poli(etileno imina) foi possível em curto intervalo de tempo. Observou-se que a variação da concentração do agente estabilizador interferiu diretamente nas características de morfologia, de estabilidade, de distribuição e na cinética química de formação das AgNP. O emprego apenas do OG-COOH não foi suficiente para uma formação estável das nanopartículas. Além disso, na presença apenas de LPEI, há formação das AgNP, entretanto, o sinal observado pela espectroscopia do UV-Vis demonstra intensidades muito inferiores àquelas conduzidas com uso do OG-LPEI. A presença de etanol no meio potencializa a formação de AgNP, entretanto, análises de DLS mostram que o material se torna mais polidisperso e com diâmetros hidrodinâmicos muito menores, evidenciando um decréscimo de cargas para compor a superfície das nanopartículas. A formação de AgNP sob a luz ambiente ou na ausência de luz não foi possível. Este comportamento demonstra que a luz UV é fundamental para conduzir o mecanismo de redução da Ag^+ .

As análises de estabilidade das AgNPs foram realizadas por meio dos dados de potenciais zeta. A grande maioria apresentou valores próximos de 30 mV, dando indícios de uma boa estabilidade eletrostática. Os índices de polidispersividade das principais amostras variaram entre valores médios e altos (0,300 - 0,500), concordando com o observado pela MET e indicando uma alta variedade de tamanhos presentes nos coloides.

Os ensaios de deposição das amostras em quartzo e em eletrodo impresso de carbono para análises eletroquímicas não apresentaram os resultados esperados. Entretanto, as nanopartículas de prata estabilizadas com poli(etileno imina) apresentaram potencial a ser investigado, em primeiro momento, para aplicação em efeito SERS na detecção de bisfenol A e bisfenol S.

8. Perspectivas

- a) Realizar a análise do potencial zeta em função do pH para as amostras produzidas neste trabalho;
- b) Realizar análise de termogravimetria para os nanocompósitos produzidos neste trabalho;
- c) Investigar a aplicabilidade das nanopartículas de prata produzidas pela metodologia proposta por este trabalho em efeito SERS.

9. Referências

- [1] Paterno, L. G.; Sales, M. J. A.; Teixeira, P. R.; Photochemically-assisted synthesis of non-toxic and biocompatible gold nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol 148, p. 317-323, 2016;
- [2] Dick, L. A.; McFarland, A. D.; Haynes, C. L.; Van Duyne, R. P. Metal Film over Nanosphere (MFON) Electrodes for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS): Improvements in Surface Nanostructure Stability and Suppression of Irreversible Loss. *J. Phys. Chem. B*, 106, 4, p. 853-860, 2001;
- [3] M. Sakamoto, M. Fujituka, T. Majima, Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 10, p. 33–56, 2009;
- [4] Jia, C.-J.; Schuth, F. Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, p. 2457-2487, 2011;
- [5] Signori, A. M.; Santos, K. O.; Eising, R.; Albuquerque, B. L.; Giacomelli, F. C.; Domingos, J. B. Formation of catalytic silver nanoparticles supported on branched polyethyleneimine derivatives. *Langmuir Article*. p. 17772-17779, 2010;
- [6] Dick, A. L.; McFarland, A. D.; Haynes, L. C.; Van Duyne, R. P. Metal film over Nanosphere (MFON) electrodes for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS): Improvements in Surface Nanostructure Stability and Suppression of Irreversible Loss. *J. Phys. Chem. B*, 106, p. 853-860, 2002;
- [7] Ramli, R. H.; Soon, C. F.; Rus, A. Z. M. Characterisation of silver nanoparticles produced by three different methods based on Borohydride reducing agent. *MATEC Web of Conferences*, 78, 01032, 2016;
- [8] Kuo, W.-S.; Chang, Y. -T; Cho, K. -C.; Chiu, K. -C.; Lien, C. -H.; Yeh, C. -S.; Chen, S. -J. Gold nanomaterials conjugated with indocyanine green for dual-modality photodynamic and photothermal therapy. *Biomaterials* 33, 11, p. 3270–3278, 2012;
- [9] Cancino, J.; Marangoni, V. S.; Zucolotto, V. Nanotecnologia em medicina: Aspectos fundamentais e principais preocupações. *Quimica Nova*, 37, 3, p. 521-526, 2014;

- [10] Bhairappa, A. A., & Sharon, M. Prehistoric Evidence of Nanotechnology. History of Nanotechnology, History of Nanotechnology: From Pre-History to Modern Times. p. 21–36, 2019;
- [11] Pederson, J. Nanotechnology Through History: Carbon-based Nanoparticles from Prehistory to Today. Sustainable Nano, 2013;
- [12] Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. Arabian J. of Chem, 12, 7, p. 908-931, 2017;
- [13] Thompson, D. Michael Faraday's Recognition of Ruby Gold: the Birth of Modern Nanotechnology. Gold Bulletin, 40, 4, p. 267-269, 2007;
- [14] Edwards, P. P.; Thomaz, J. M. Gold in a Metallic Divided State – From Faraday to Present-Day Nanoscience. Angewandte Chemie International Edition, 46, 29, p. 5480-5486, 2007;
- [15] Daniel, M.; Astruc, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology. Chem. Rev, 104, 1, p. 293-346, 2003;
- [16] <https://nanocomposix.eu/collections/silver>
(acesso: 25/10/2020 às 14:40);
- [17] <https://nanocomposix.eu/pages/gold-nanoparticles-spheres#target>
(acesso: 25/10/2020 às 15:15);
- [18] Romani, E. C.; Vitoreti, D.; Gouvêa, P. M. P.; Caldas, P. G. Gold nanoparticles on the surface of soda-lime glass: morphological, linear and nonlinear optical characterization. Optical Express, 20, 5, p. 5429-5439, 2012;
- [19] Warmack, R. J.; Humphrey, S. L. Observation of two surface-plasmon modes on gold particles, Phys. Rev. B, 34, 4, p. 2246–2252, 1986;
- [20] Natsuki, J.; Natsuki, T.; Hashimoto, Y. A Review of Silver Nanoparticles: Synthesis Methods, Properties and Applications. International Journal of Materials Science and Applications, 4, 5, p.325-332, 2015;

- [21] Tran, Q. H., Nguyen, V. Q., Le, A.-T. Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4, 3, 2013;
- [22] Zhang, X.-F., Liu, Z.-G., Shen, W., Gurunathan, S. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *International Journal of Molecular Sciences*, 17, 9, p. 1-34, 2016;
- [23] Wu, P., Gao, Y., Lu, Y., Zhang, H., Cai, C. High specific detection and near-infrared photothermal therapy of lung cancer cells with high SERS active aptamer–silver–gold shell–core nanostructures. *The Analyst*, 138, 21, p. 6501-6510, 2013;
- [24] Noguez, C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *The Journal of Physical Chemistry C*. 111, 10, p. 3806-3819, 2007;
- [25] Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Rev. of Phys. Chem.*, 58, 1, p. 267-297, 2007;
- [26] Handbook, Biacore Sensor Surface. Edição AB. BR-1005-71, 2008;
- [27] Oldenburg, S., J. Silver Nanomaterials: Properties & Applications. Sigma Aldrich, Technical Documents;
- [28] Fujimoto, T.; Terauchi, S.; Umehara, H.; Kojima, I.; Henderson, W. Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts. *Chemistry of Materials*, 13, 3, p. 1057-1060, 2001;
- [29] Santos, K. O. Nanopartículas de prata e prata-paládio estabilizadas pela polietilenoimina linear funcionalizada: formação, caracterização e aplicações catalíticas. Universidade Federal de Santa Catarina. Tese de Doutorado, p. 35-41, 2012;
- [30] Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., El-Sayed, M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chemical Reviews*, 105, 4, p. 1025–1102, 2005;
- [31] Aiken, J. D., & Finke, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 145, 1-2, p. 1–44, 1999;
- [32] Pacioni, N. L., Borsarelli, C. D., Rey, V., Veglia, A. V. Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles. *Engineering Materials*, p. 13–46, 2015;

- [33] Iravani, S.; Korbekandi, H.; Mirmohammadi, S. V.; Zolfaghari, B. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in Pharmaceutical Sciences*, 9, 6, p. 385-406, 2014;
- [34] Tsuji, T., Kakita, T., & Tsuji, M. Preparation of nano-size particles of silver with femtosecond laser ablation in water. *Applied Surface Science*, 206, 1-4, p. 314–320, 2003;
- [35] Grzelczak, M.; Liz-Marzán, L. M. The relevance of light in the formation of colloidal metal nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 43, 7, p. 2089-2097, 2014.
- [36] Toshima, N. Metal Nanoparticles for Catalysis. In: *Nanoscale Materials*. Ed.: Liz-Marzán, L. M. e Kamat, P. V. USA. Springer. Capítulo 3, p.79-96, 2007;
- [37] Albuquerque, B. L. Estudos cinéticos da reação de Heck intramolecular em meio aquoso catalisadas por nanopartículas de paládio suportadas em polietilenoimina ramificada. Tese de Mestrado, Florianópolis, 2013;
- [38] Vieira Segundo, J. E. D.; Vilar, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismo de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista eletrônica de materiais e processos*, 11, 2, p. 54-57, 2016;
- [39] Kuila, T., Bose, S., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H., Lee, J. H. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, 57, 7, p. 1061–1105, 2012;
- [40] Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39, 1, p. 228–240, 2009;
- [41] Perkampus, H. H. *UV-Vis Spectroscopy and Its Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1, p. 3-24, 1992;
- [42] Desai, R., Mankad, V., Gupta, S., Jha, P. Size Distribution of Silver Nanoparticles: UV-Visible Spectroscopic Assessment. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 4, 1, p. 1–24, 2012;
- [43] Nomura, D. A.; Enoki, T. A.; Goldman. C.; Lamy, M. T. *Espalhamento Dinâmico de Luz*. Instituto de Física, Universidade de São Paulo, SP – Brasil, 2013;

- [44] Schaffazick, S. A.; Guterres, S. S.; Freitas, L. L.; Pohlmann, A. R.; Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. *Quím. Nova*, 26, 5, p. 726-737, 2003;
- [45] Wang, N.; Hsu, C.; Zhu, L.; Tseng, S.; Hsu, J. P. Influence of metal oxide nanoparticles concentration on their zeta potential. *Journ. of Colloid and Interface Science*, 407, 1, p. 22–28, 2013;
- [46] Wang, X.; Zhou, N.; Yuan, J.; Wang, W.; Tang, Y.; Lu, C.; Zhang, J.; Shen, J. Antibacterial and anticoagulation properties of carboxylated graphene oxide-lanthanum complexes. *J. Mater. Chem*, 22, 4, p. 1673–1678, 2012;
- [47] Cai, X.; Lin, M.; Tan, S.; Mai, W.; Zhang, Y.; Liang, Z.; Zhang, X. The use of polyethyleneimine-modified reduced graphene oxide as a substrate for silver nanoparticles to produce a material with lower cytotoxicity and long-term antibacterial activity. *Carbon*, 50, 10, p. 3407–3415, 2012;
- [48] Santos, M. A.; Paterno, L. G.; Moreira, S. G. C.; Sales, M. J. A. Original photochemical synthesis of Ag nanoparticles mediated by potato starch. *SN Applied Sciences*, 1, 6, p. 13-26, 2019;
- [49] Li, F.; Zhao, S-F.; Chen, L.; Khan, A.; MacFarlane, D. R.; Zhang, J. Polyethylenimine promoted electrocatalytic reduction of CO₂ to CO in aqueous medium by graphene-supported amorphous molybdenum sulphide. *Energy & Environmental Science*, 9, 1, p. 216-223, 2016;
- [50] Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y. J. Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nature Materials*, 9, 10, p. 840-845, 2010;
- [51] Xing, Ruiguang.; Li, Y.; Yu, H. Prepare of Fluoro-functionalized Graphene oxide via the Hunsdiecker Reaction. *Chemical Communications*, 52, 2, p. 390-393, 2016;
- [52] Liu, H.; Kuila, T.; Kim, N. H.; Ku, B-C.; Lee, J. H. In situ synthesis of the reduced graphene oxide-polyethyleneimine composite and its gass barrier properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 11, p. 3739-3746, 2013;
- [53] Boruah, B. D.; Misra, A. Polyethylenimine mediated reduced graphene oxide based flexible paper for supercapacitor. *Energy Storage Materials*, 5, p. 103-110, 2016;

- [54] Yahyaei, B.; Azizian, S. Rapid photogeneration of silver nanoparticles in ethanolic solution: A kinetic study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 101, p. 343-348, 2013;
- [55] Shao, K.; Yao, J-N. Preparation of silver nanoparticles via a non-template method. *Material Letters*, 60, 29-30, p. 3826-3829, 2006;
- [56] Bart, J.; Tiggelaar, R.; Yang, M.; Schlautmann, S.; Zuilhof, H.; Gardeniers, H. Room-temperature intermediate layer bonding for microfluidic devices. *Lab on a Chip*, 9, 24, p. 3481-3488, 2009;
- [57] Liu, W.; Speranza, G. Functionalization of Carbon Nanomaterials for Biomedical Applications. *C – Journal of Carbon Research*, 5, 4, p. 10-12, 2019;
- [58] Song, M.; Xu, J. Preparation of Polyethylenimine-Functionalized Graphene Oxide Composite and Its Application in Electrochemical Ammonia Sensors. *Electroanalysis*, 25, 2, p. 523-530, 2013;
- [59] De Graaf, M. Introduction to conventional transmission electron microscopy. Cambridge University Press, p. 133-138, 2003;
- [60] Gentile, P.; Carmagnola, I.; Nardo, T.; Chiono, V. Layer-by-layer assembly for biomedical applications in the last decade. *Nanotechnology*, 26, 42, p. 2, 2015;
- [61] Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26, 2, p. 163-166, 1974;
- [62] Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A.; Sala, O. Vinte anos de efeito SERS. *Química Nova*, 22, 4, p. 541-552, 1999;
- [63] Ren, W.; Fang, Y.; Wang, E. A binary functional substrate for enrichment and ultrasensitive SERS spectroscopy detection of folic acid using graphene oxide / Ag nanoparticle hybrids. *ACS Nano*, 5, 8, p. 5325-6433, 2011;
- [64] Lowinsohn, D.; Bertotti, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. *Química Nova*, 29, 6, p. 1318-1325, 2006;

- [65] Stradiotto, N. R.; Yamanaka, H.; Zanoni, M. V. B. Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14, 2, p. 159-173, 2003;
- [66] Li, Y.; Wang, H.; Yan, B.; Zhang, H. An electrochemical sensor for determination of bisphenol A using glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide-silver/poly-l-lysine nanocomposites. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 805, p. 39-46, 2017;
- [67] Li, J.; Kuang, D.; Feng, Y.; Zhang, F.; Xu, Z.; Liu, M.; Wang, D. Green synthesis of silver nanoparticles–graphene oxide nanocomposite and its application in electrochemical sensing of tryptophan. *Biosensors and Bioelectronics*, 42, p. 198–206, 2013;
- [68] Luo, Z.; Yuwen, L.; Han, Y.; Tian, J.; Zhu, X.; Weng, L.; Wang, L. Reduced graphene oxide/PAMAM–silver nanoparticles nanocomposite modified electrode for direct electrochemistry of glucose oxidase and glucose sensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 36, 1, p. 179–185, 2012;
- [69] Aleixo, L. M. Voltametria: Conceitos e técnicas. *Revista Chemkeys*, 3, p. 1-21, 2003;
- [70] Mabbot, G. A. An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60, 9, p. 697-702, 1983;
- [71] Teixeira, P. R. Estrutura e propriedades de nanopartículas de ouro sintetizadas na presença de polímeros. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Química e Biológica), Universidade de Brasília, 2016;
- [72] Gross, M. A.; Moreira, S. G. C.; Pereira-da-Silva, M. A. . S; Sodré, F. F.; Paterno, L. G. Multilayered iron oxide/reduced graphene oxide nanocomposite electrode for voltammetric sensing of bisfenol-A in lake water and thermal paper samples. *Science of the Total Environment*, 763, 142985, p. 1-46, 2021;
- [73] Costa, I. A.; Maciel, A. P.; Sales, M. J. A.; Rivera, L. M. R.; Soler, M. A. G.; Pereira-da-Silva, M. A.; Moreira, S. G. C.; Paterno, L. G. Photocatalytic method for the simultaneous synthesis and immobilization of Ag nanoparticles onto solid substrates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 42, p. 1-36, 2018;
- [74] Costa, Í. A.; Maciel, A. P.; Sales, M. J. A.; Moreira, S. G. C.; Paterno, L. G. The role played by Graphene Oxide in the photodeposition and SERS activity of plasmonic Ag nanoparticles substrates. *Physica Status Solidi (a)*, 217, 1900965, p. 1-8, 2020;

- [75] Ghosh, S. K.; Pal, T. Interparticle coupling effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. *Chemical Reviews*, 107, 11, p. 4797–4862, 2007;
- [76] Khan, M. A. M.; Kumar, S.; Ahamed, M.; Alrokayan, S. A.; AlSalhi, M. Structural and thermal studies of silver nanoparticles and electrical transport study of their thin films. *Nanoscale Research Letters*, 6, 1, p. 1-8, 2011;
- [77] <https://www.infoescola.com/quimica/espectrofotometria/>
(acesso: 02/04/2021 às 15:00);
- [78] Lee, P. C.; Meisel, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *The Journal of Physical Chemistry*, 86, 17, p. 3391–3395, 1982;
- [79] Lea, M. C. Allotropic forms of silver. *American Journal of Science*, 37, 222, p. 476–491, 1889;
- [80] Raymundo-Pereira, P. A.; Gomes, N. O.; Machado, S. A. S.; Oliveira Jr, O. N. Simultaneous, ultrasensitive detection of hydroquinone, paracetamol and estradiol for quality control of tap water with a simple electrochemical method. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 848, 113319, p. 1-7, 2019;
- [81] mudi.uem.br/arquivos_-pdf/microscopia-eletronica-na-observacao-do-virus-vitor-e-mauricio-1-2.pdf (acesso em 10/03/2022);
- [82] Ren, X.; Cheshari, E. C.; Qi, J.; Li, X. Silver microspheres coated with a molecularly imprinted polymer as a SERS substrate for sensitive detection of bisphenol A. *Microchimica Acta*, 185, 4, p. 1-8, 2018;
- [83] Roschi, E.; Gellini, C.; Ricci, M.; Sanchez-Cortes, S.; Focardi, C.; Neri, B.; Otero, J. C.; López-Tocón, I.; Smulevich, G.; Becucci, M. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for bisphenols detection: toward a better understanding of the analyte-nanosystem interactions. *Nanomaterials*, 11, 881, p. 1-13, 2021;
- [84] Ullah, R.; Wang, X. Raman spectroscopy of Bisphenol ‘S’ and its analogy with Bisphenol ‘A’ uncovered with a dimensionality reduction technique. *Journal of Molecular Structure*, p. 3-11, 2018.

10. Apêndice

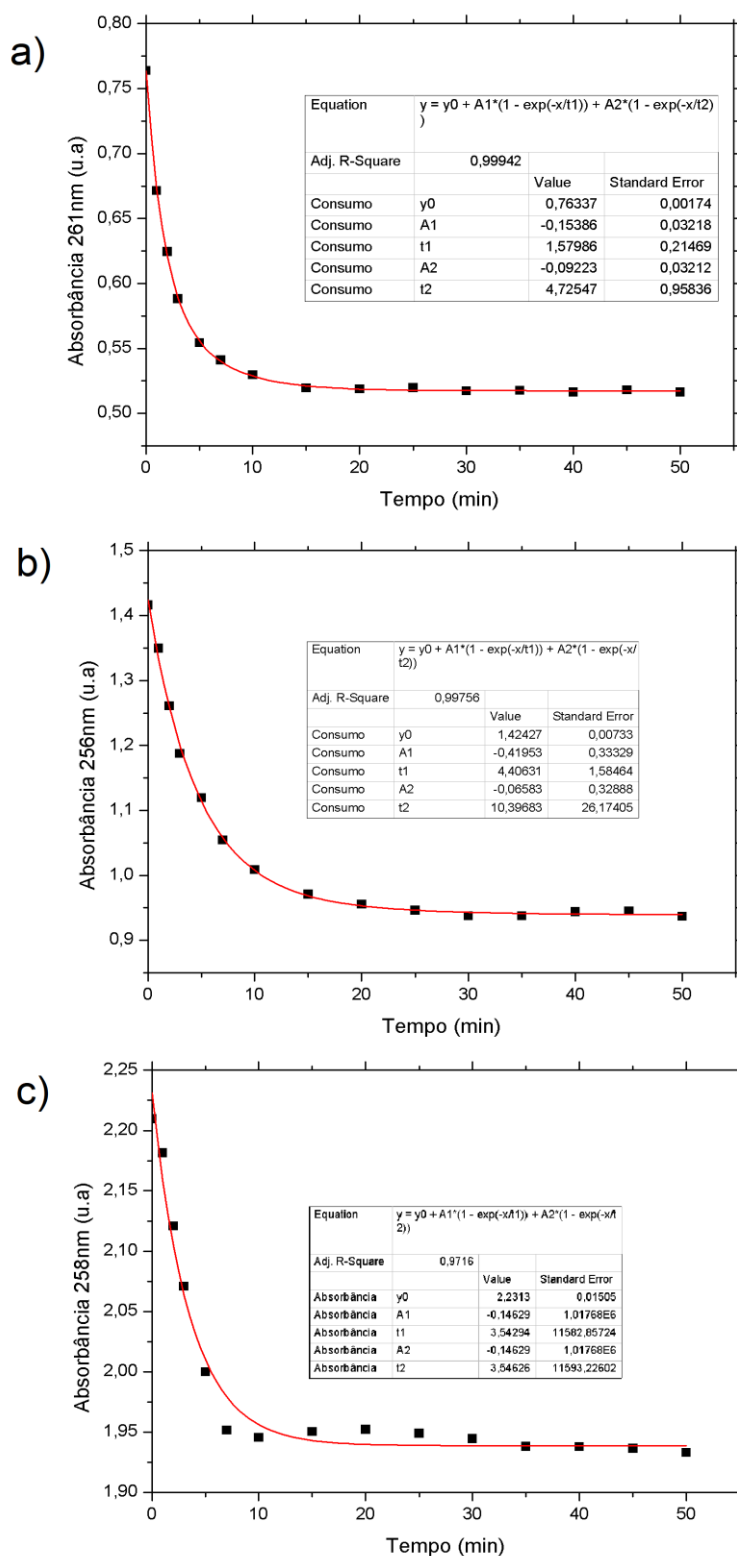


Figura A. (a) Tendência cinética para AgNP OG-LPEI 5x em 261 nm. (b) Tendência cinética para AgNP OG-LPEI 10x em 256 nm. (c) Tendência cinética para AgNP OG-LPEI 20x em 258 nm.

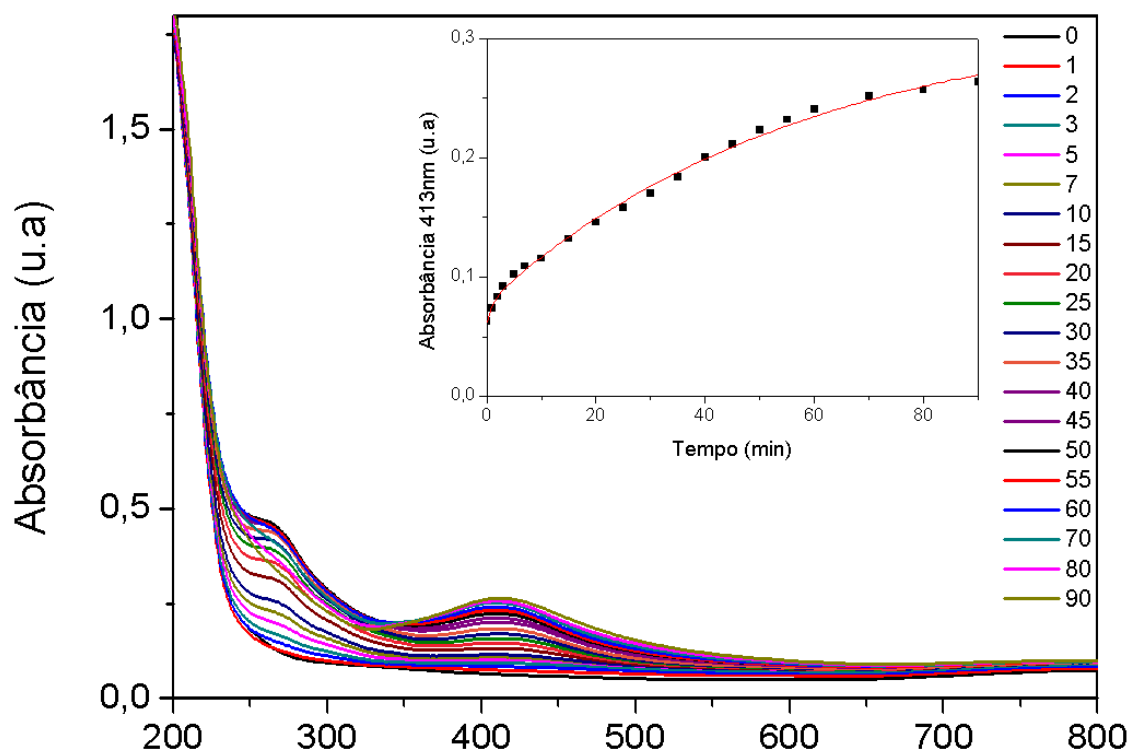


Figura B. Acompanhamento cinético para sistema AgNP-LPEI 10x de 0 a 90 minutos.

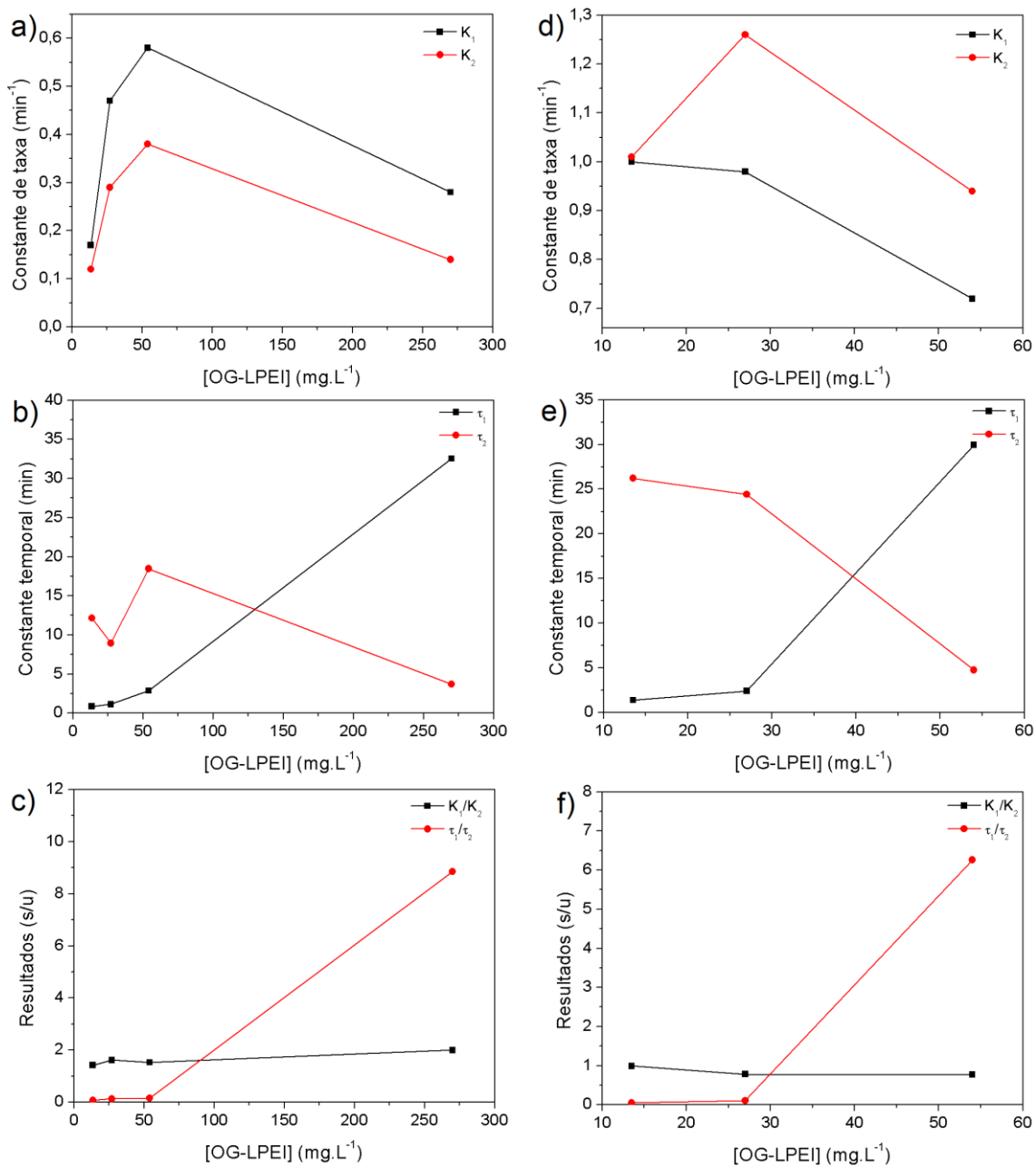
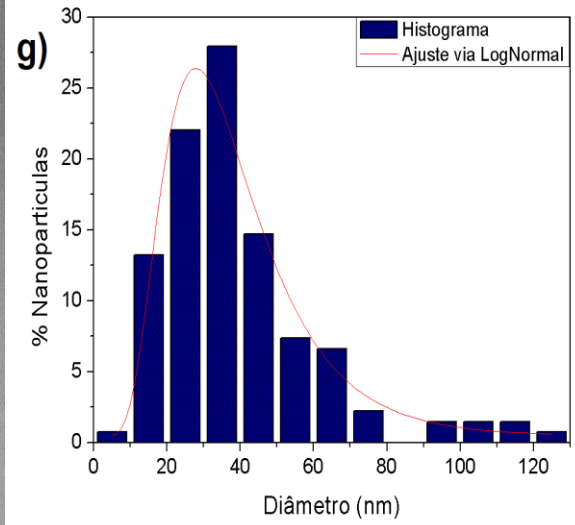
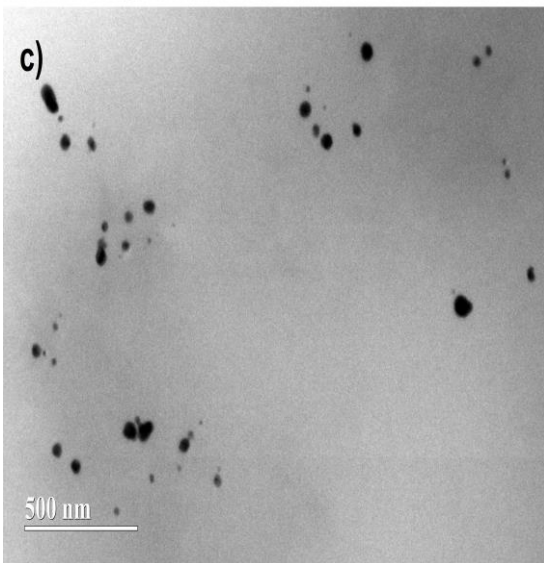
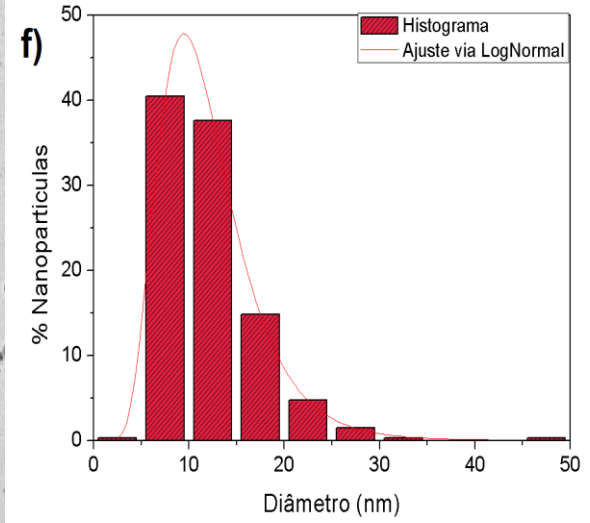
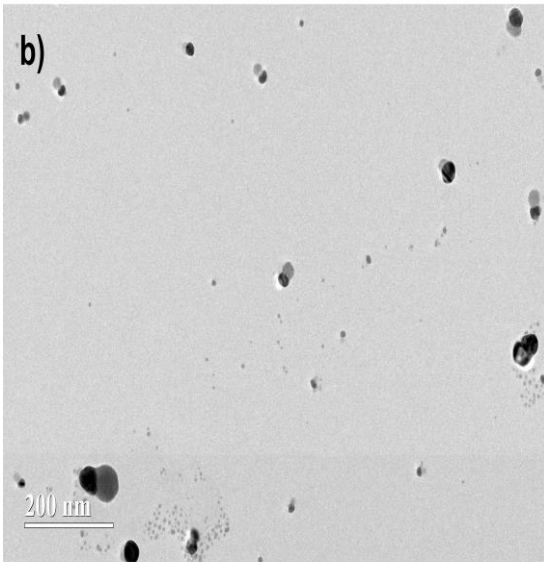
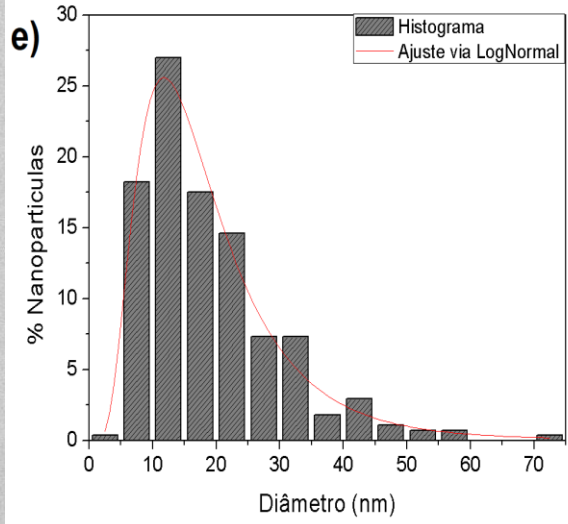
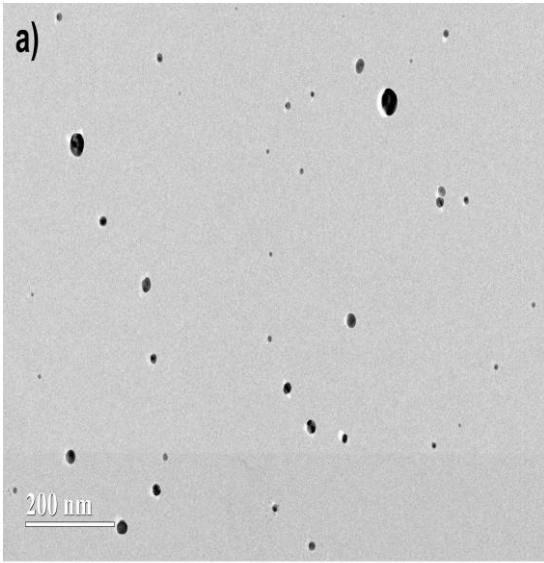


Figura C. As figuras (a), (b) e (c) apresentam o comportamento gráfico das constantes cinéticas em função da concentração de agente estabilizador para as amostras AgNP-OG-LPEI 5, 10, 20 e 100x em sistema aquoso. As figuras (d), (e) e (f) são referentes ao comportamento das constantes para as amostras AgNP-OG-LPEI 5, 10, 20 e 100x na presença de etanol.



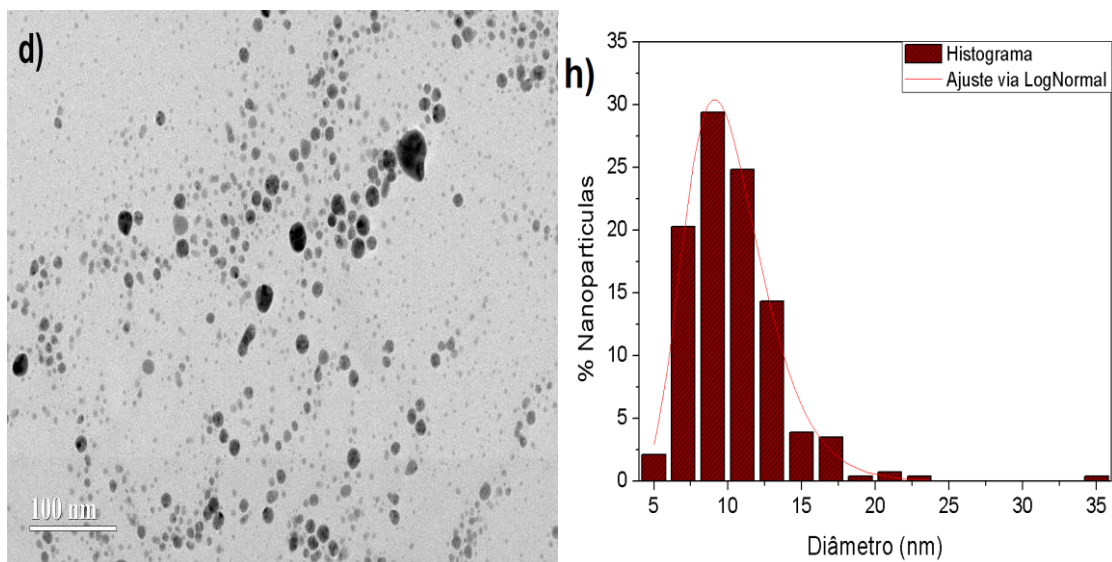
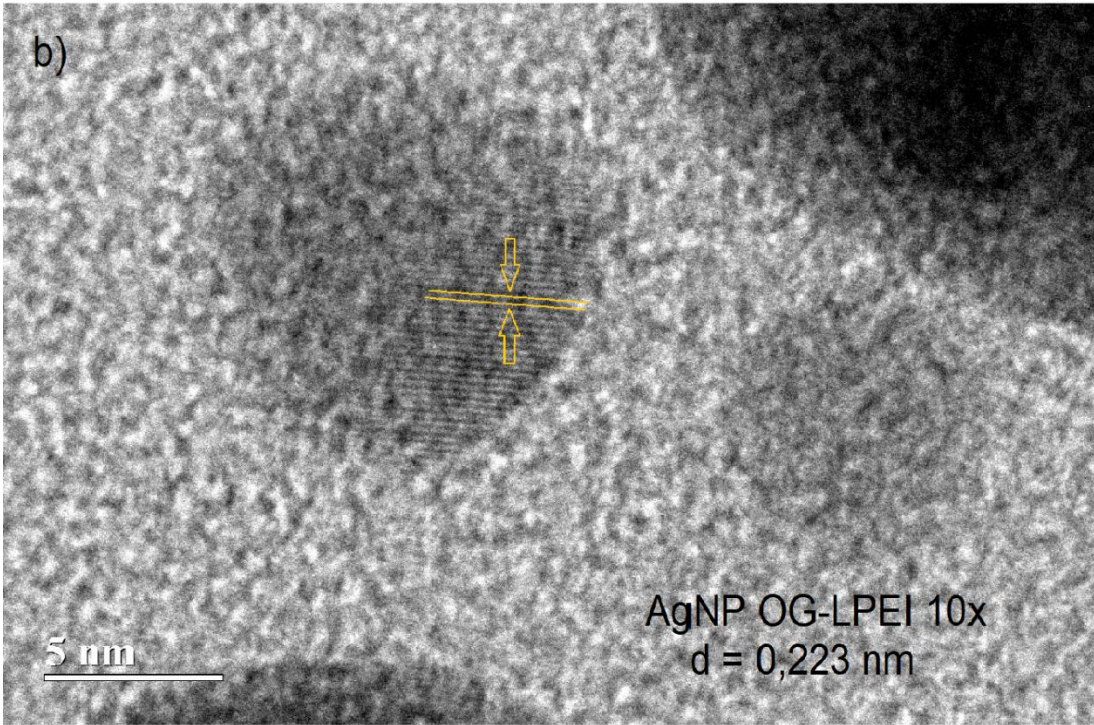
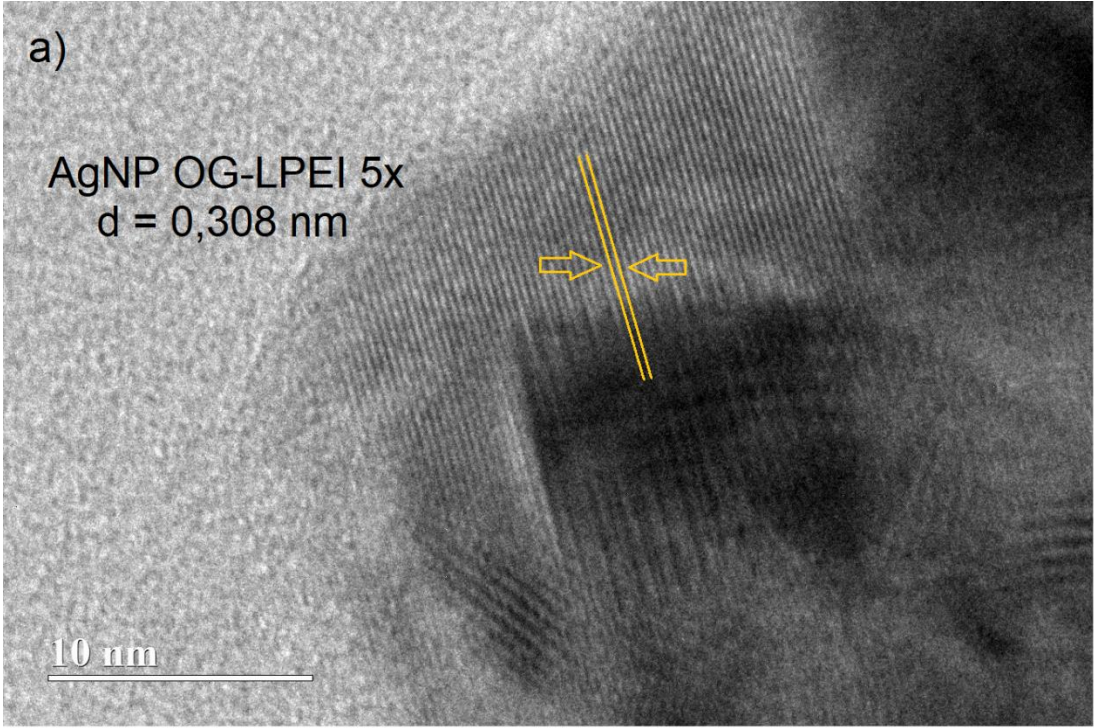
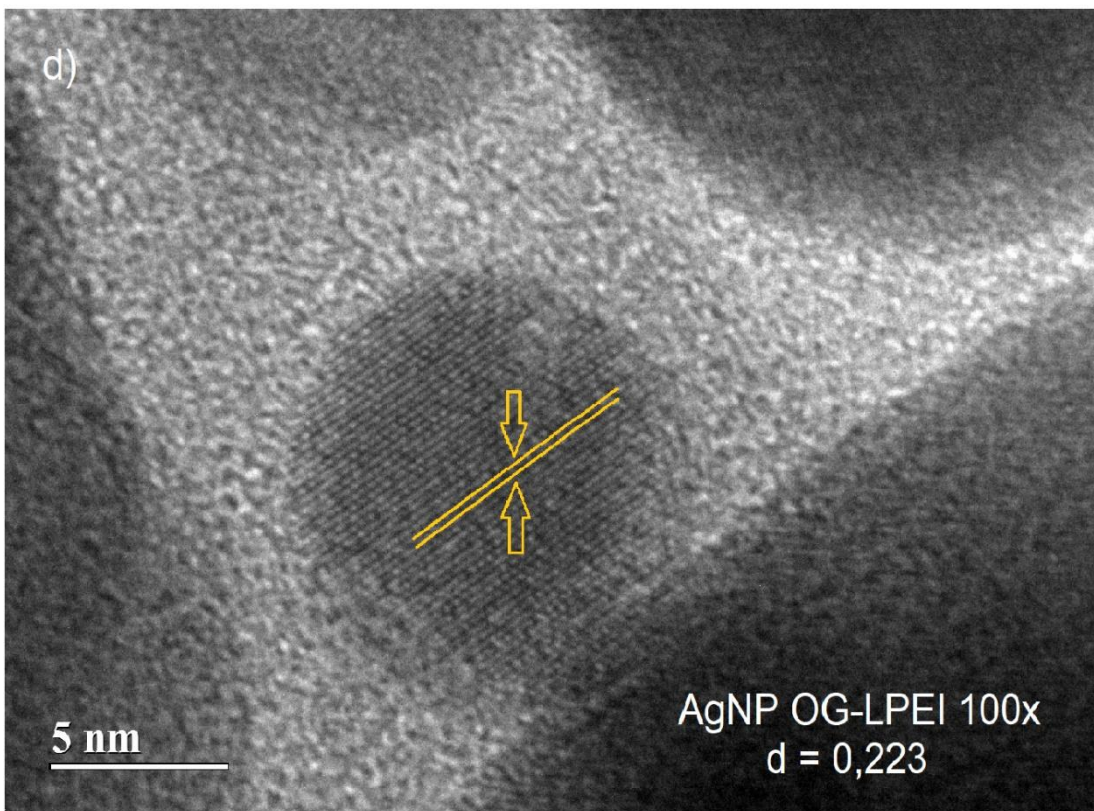
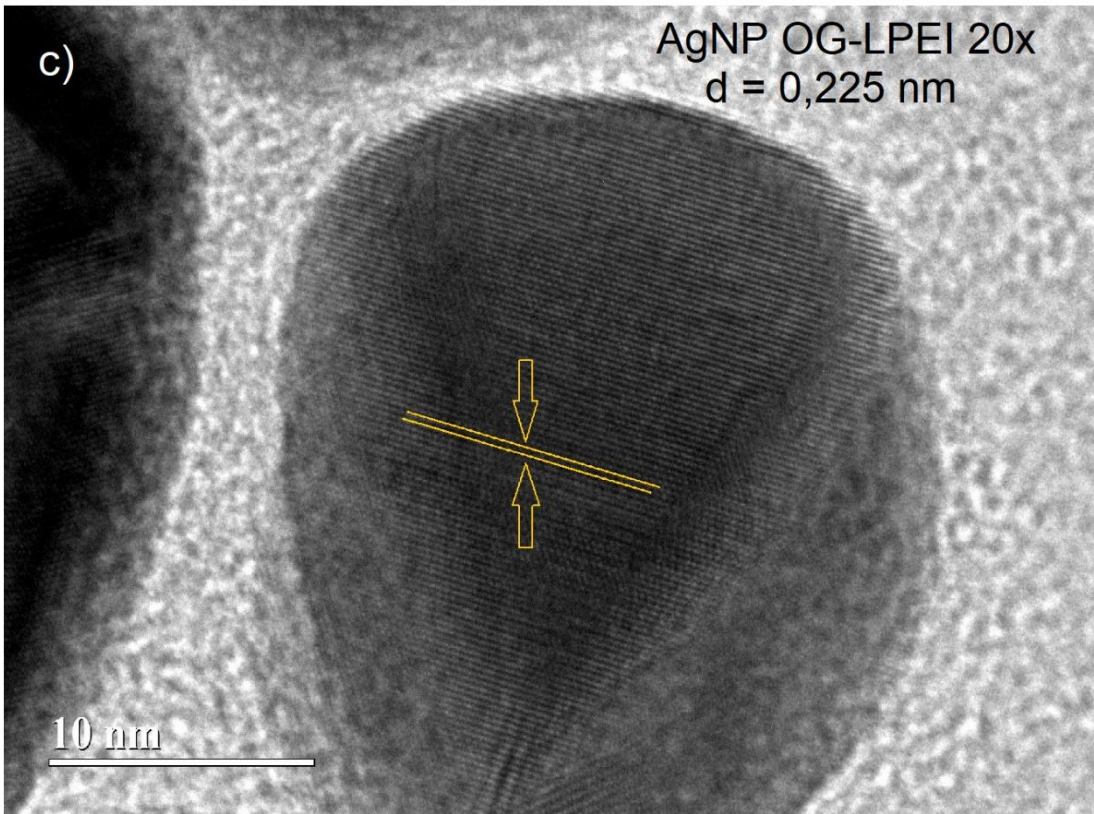
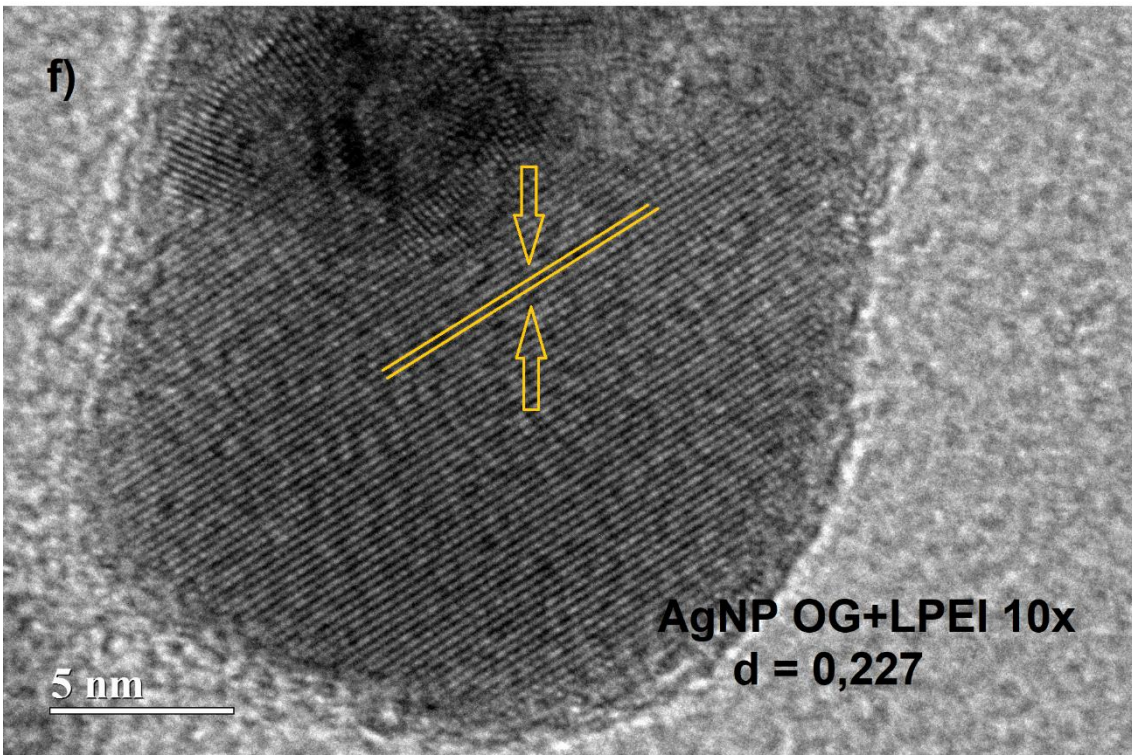
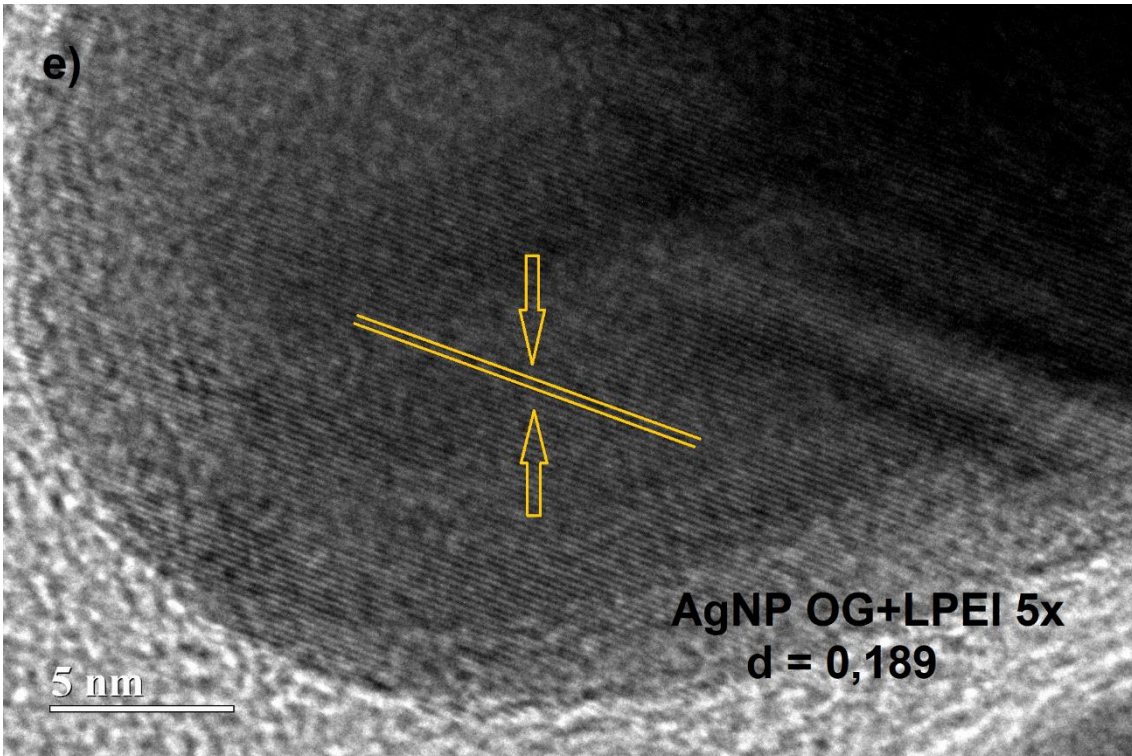
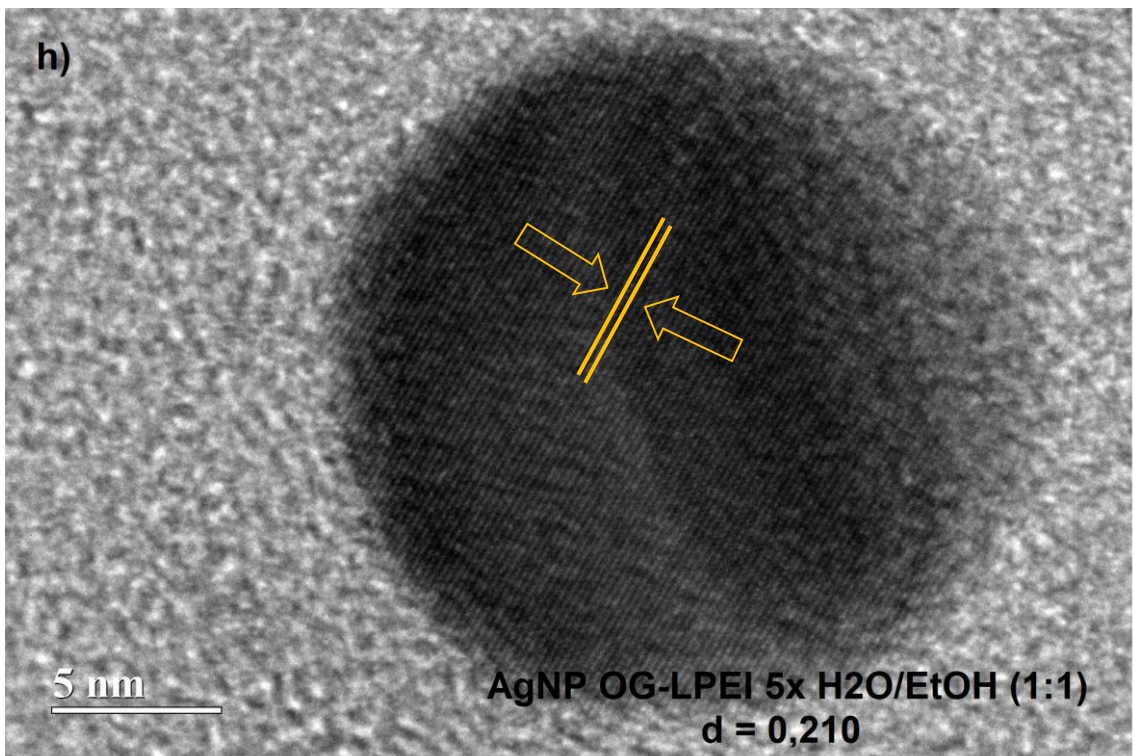
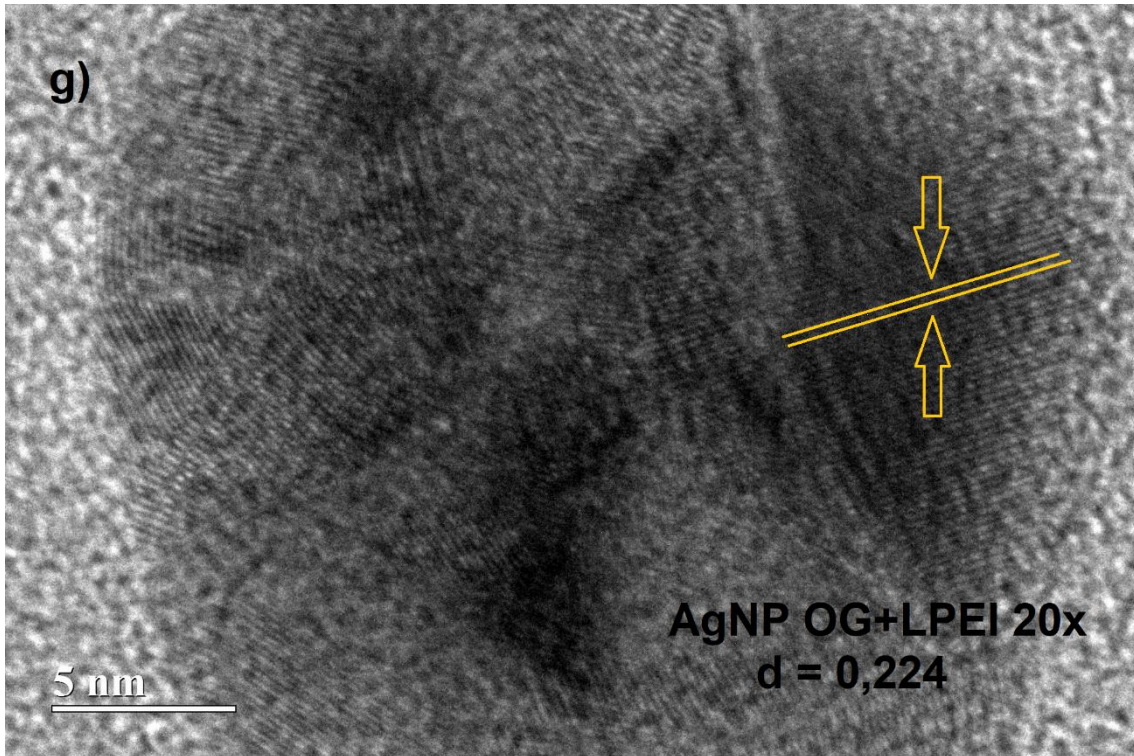


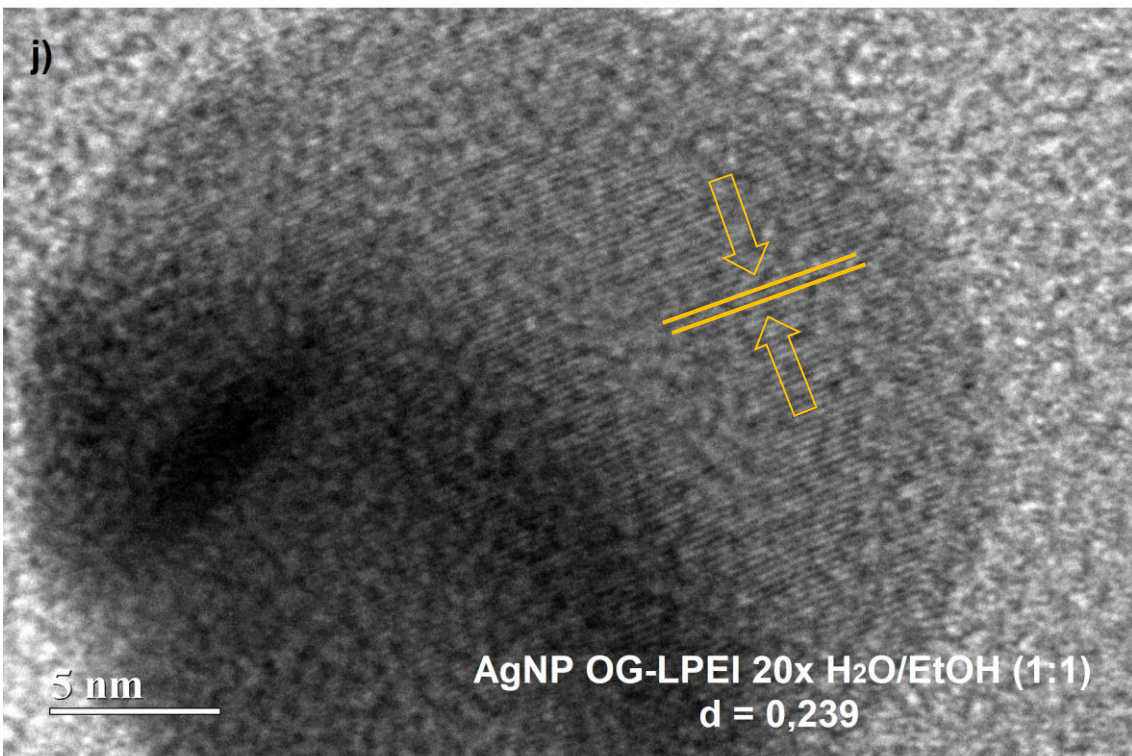
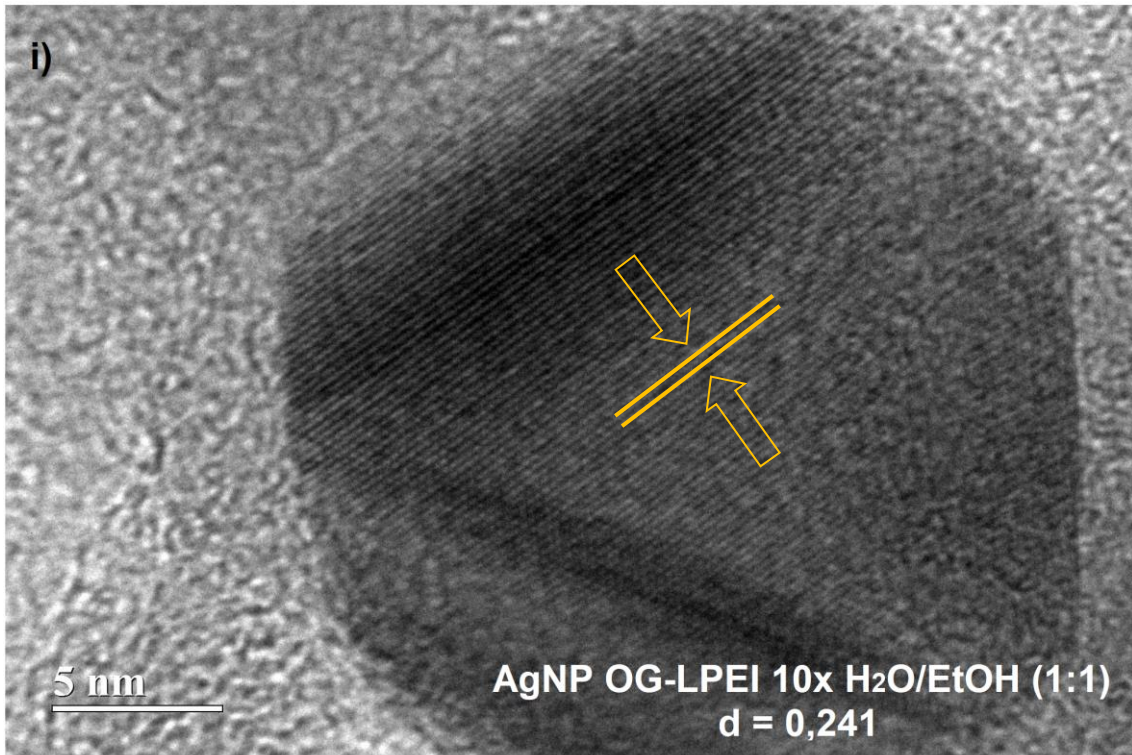
Figura D. Imagens de MET com respectiva curva de distribuição de tamanhos das amostras AgNP OG-LPEI 5x H₂O/EtOH 1:1 (a, e), AgNP OG-LPEI 10x H₂O/EtOH 1:1 (b, f), AgNP OG-LPEI 20x H₂O/EtOH 1:1 (c, g) e AgNP LPEI 10x (d, h).











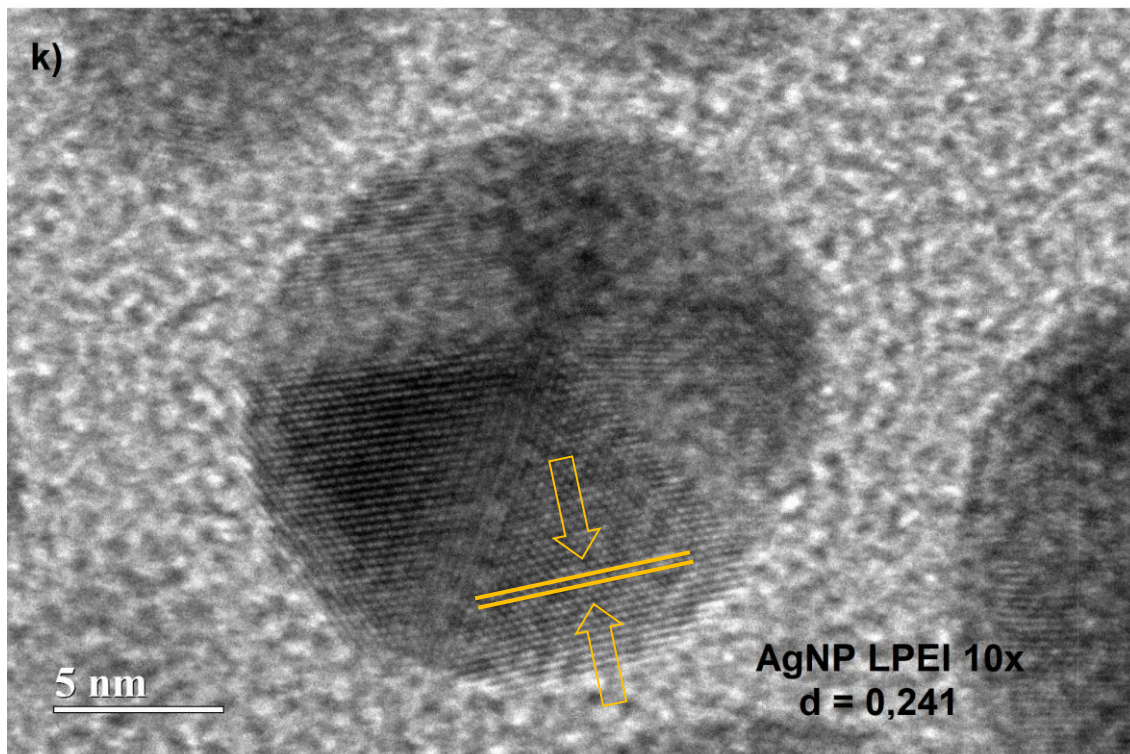


Figura E. Micrografias MET de alta resolução para as AgNP OG-LPEI 5x (a), AgNP OG-LPEI 10x (b), AgNP OG-LPEI 20x (c), AgNP OG-LPEI 100x (d), AgNP OG+LPEI 5x (e), AgNP OG+LPEI 10x (f), AgNP OG+LPEI 20x (g), AgNP OG-LPEI 5x H₂O/EtOH 1:1 (h), AgNP OG-LPEI 10x H₂O/EtOH 1:1 (i), AgNP OG-LPEI 20x H₂O/EtOH 1:1 (j) e AgNP LPEI 10x (k).

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, (dia) do (mês) do (ano).

Assinatura do/a discente: Saulo L. P. da Silva

Programa: Programa de Pós-Graduação em Química

Nome completo: Saulo Lucas Pereira da Silva

Título do Trabalho: Síntese fotoquímica, caracterização e aplicação em sensores de nanocomposito de óxido de grafeno e nanopartículas de prata

Nível: Mestrado () Doutorado

Orientador/a: Leonardo Giordano Paterno