



**Universidade de Brasília**  
**Instituto de Química**



**Saulo Lucas Pereira da Silva**

**PRODUÇÃO FOTOQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE  
PRATA ESTABILIZADAS POR ÓXIDO DE  
GRAFENO/POLÍMERO**

**Trabalho de Conclusão de Curso**

**Brasília – DF**

**2019**

**Saulo Lucas Pereira da Silva**

**PRODUÇÃO FOTOQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE  
PRATA ESTABILIZADAS POR ÓXIDO DE  
GRAFENO/POLÍMERO**

Trabalho de conclusão de curso em Química Tecnológica apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno

**Brasília – DF  
2019**

## Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus. Ele que esteve presente em todos os momentos de minha vida, sempre me dando forças quando mais precisei e me auxiliando a vencer os obstáculos recorrentes ao longo da jornada acadêmica.

Em seguida a meus familiares – mãe, pai e irmã – que me apoiaram desde sempre neste longo trajeto de curso e de trabalho. Sempre me deram todo o apoio que precisei durante o processo. A presença de cada um deles ao longo de toda esta etapa dando os puxões de orelha, perguntando se estava tudo bem e muitas outras coisas foi crucial para meu sucesso. Por isso, agradeço imensamente a cada um de vocês.

Ao meu grande orientador, professor Leonardo Paterno, por sua incrível paciência e apoio durante toda esta fase. Sua presença constante, sua enorme dedicação à pesquisa e seu grande carisma é um fator crucial para tornar o ambiente de laboratório mais leve, motivando substancialmente o empenho de seus alunos. Junto a ele, não poderia esquecer, a Professora Maria José, uma grande mãe do grupo que, assim como o Paieterno, colabora com o excelente ambiente do LABPOLN. Muito obrigado a vocês, com certeza são professores e pesquisadores sensacionais.

À Priscila Rios pelas inúmeras orientações e ajudas durante toda a minha fase de pesquisa. Sempre solícita à resolução de minhas dúvidas e nas ajudas com caracterizações que fizeram parte do meu trabalho. Cedeu vários dias para realizar análises químicas comigo, sendo uma grande parceira ao longo do processo. Meu sincero agradecimento a você.

À Barbara que inúmeras vezes me ajudou a operar certos equipamentos e a realizar determinadas metodologias de sínteses. Além disso, foi uma grande parceira dentro do laboratório não só pela ajuda, mas também pelas boas conversas e compartilhamento de doces aleatórios ao longo do trabalho.

Aos amigos do LABPOLN que sempre estiveram dispostos a ajudar com determinadas técnicas e com conversas de cunho científico sobre nosso trabalho. Também pelos puxões de orelha e brincadeiras do Alan Baggio, sem dúvidas, um cara sensacional.

Aos meus grandes amigos do curso de Química Tecnológica: Ana, Augustto, Carolina Romera, Estêvan, Giorgiane, Igor, Isabela Matias, Luiz Phelipe, Maiky, Matheus Erthal, Sophya e Thiago José. Lutamos muito durante nosso curso, sempre estivemos unidos, fizemos muitas disciplinas juntos, compartilhamos excelentes momentos fora de aula, sofremos e aqui estamos próximos de nos formar. Em especial, gostaria de agradecer a Isabela, Giorgiane, Igor, Luiz e Augustto que, neste último semestre, estiveram muito presentes. Dividimos muitas conversas sobre nossos trabalhos, almoços e, claro, os chocolates. Muito obrigado a todos vocês.

À Iagrid que me ajudou muito neste período e que passou pela mesma tensão do TCC junto comigo. Obrigado pelo carinho, pelas ajudas psicológicas e por ser uma grande ouvinte durante o processo.

Ao Instituto de Química por fornecer toda a infraestrutura necessária para a conclusão deste trabalho.

À Faculdade de Saúde e ao Instituto de Física da UnB por permitirem a realização das análises de potencial zeta, diâmetro hidrodinâmico e fototermia.

## RESUMO

As nanopartículas de prata (npAg) e óxido de grafeno (OG) são nanomateriais promissores para aplicações em sensores químicos e dispositivos de diagnóstico e fototerapias. Apesar disso, os métodos tradicionais via síntese química são caracterizados pelo uso de reagentes redutores tóxicos tanto para o ser humano quanto para o meio ambiente. Este trabalho visa o desenvolvimento de uma metodologia excludente de redutores nocivos a partir do uso da radiação ultravioleta (254 nm) como fonte redutora de íons de prata. O método desenvolvido consiste de três etapas; na primeira, o OG carboxilado, depois, funcionalizado com poli(etileno imina) de baixa massa molar (LPEI) e, por fim, misturado com  $\text{AgNO}_3$  e submetido à radiação UV por 30 minutos. O nanocompósito é obtido na forma de uma suspensão aquosa estável que apresenta uma banda plasmônica na região de 400 a 410 nm, evidenciando a formação das npAg. A quantidade de npAg formadas aumenta com a razão OG-LPEI/ $\text{AgNO}_3$ . Além disso, para as amostras produzidas, os valores de potencial zeta são positivos e acima de 20 mV, caracterizando uma boa estabilidade. Os valores de diâmetro hidrodinâmico são abaixo de 100 nm. As tentativas de fotorreação a partir da adição de OG e LPEI individualmente, apresentam resultados inferiores aos dos agentes estabilizadores funcionalizados. Assim, a partir deste trabalho, fica evidente a eficácia da reação fotoquímica e a importância da funcionalização prévia do OG com LPEI. Entretanto, devido à baixa concentração reacional empregada, o desempenho fototérmico é abaixo do esperado. Desta forma, para trabalhos posteriores, torna-se necessário um estudo mais sistemático para se determinar a concentração ideal para viabilizar as aplicações desejadas.

Palavras-chaves: Nanopartículas de prata; óxido de grafeno carboxilado; poli(etileno imina); reação fotoquímica.

## ABSTRACT

Silver nanoparticles (npAg) and graphene oxide (GO) are promising nanomaterials for applications in chemical sensors and diagnostic and phototherapy devices. Although very promising, traditional methods via chemical synthesis are characterized by the use of toxic reducing reagents for both the human and the environment. This project aims the development of an exclusionary methodology of harmful reducers using ultraviolet radiation (254 nm) as a reducing source. The method used is based on three stages; in the first one, the carboxylated GO, then functionalized with low molar mass poly (ethylene imine) (LPEI) and finally mixed with  $\text{AgNO}_3$  and exposed to UV radiation for 30 minutes. The nanocomposite formed is a stable aqueous suspension that presents a plasmonic band in the region of 400 to 410 nm, evidencing the formation of npAg. The amount of npAg formed increases with the molar ratio of stabilizer to  $\text{AgNO}_3$ . In addition, for the samples produced, the zeta potential values are positive and above 20 mV that indicates stability. The hydrodynamic diameter values are below 100 nm, configuring small sizes of npAg. Attempts to react from the addition of non-functionalized GO and LPEI, only LPEI and only GO showed lower results than functionalized stabilizing agents. Thus, from this work, the success of photochemical reaction and the importance of GO functionalized with LPEI became evident. However, due to the low reactive concentration implemented, photothermal tests had lower than expected results. Therefore, for future work, a more in-depth study is necessary to unravel the ideal concentration to enable the desired applications.

Key-words: Silver nanoparticles; carboxylated graphene oxide; poly (ethylene imine); photochemical reaction.

## LISTA DAS PRINCIPAIS ABREVIações

**ACA** – ácido monocloroacético

**Dh** – diâmetro hidrodinâmico

**DLS** – dispersão dinâmica da luz

**EDC** – hidrocloreto de N-3-dimetilaminopropil-N'-etilcarbodiimida

**LPEI** – poli(etileno imina) ramificada de baixo peso molecular

**M-NPs** – nanopartículas metálicas

**NHS** – N-Hidroxissuccinimida

**npAg** – nanopartículas de prata

**npAg-OG-COOH-LPEI** – npAg estabilizadas pela presença de óxido de grafeno funcionalizado com LPEI

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

**npAg-OG-COOH** – npAg estabilizadas pela presença de óxido de grafeno carboxilado

**npAg-LPEI** – npAg estabilizadas pela presença de LPEI

**Pdl** – índice de polidispersividade

**LPEI** – poli(etileno imina) ramificada de baixo peso molecular

**OG** – óxido de grafeno

**OG-HT** – óxido de grafeno hummers tradicional

**OG-HT-COOH** – óxido de grafeno hummers tradicional carboxilado

**OG-HT-COOH-LPEI** – óxido de grafeno hummers tradicional carboxilado e funcionalizado com LPEI

**RPS** – ressonância de plasmons de superfície

**SERS** – aumento superficial de espalhamento raman

**UV-vis** – ultravioleta e visível

$\epsilon$  – coeficiente de absorvidade

$\zeta$  – potencial zeta

$\lambda_{\text{máx}}$  – Comprimento de onda do pico de intensidade máxima



## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Eq 1.</b> Equação de extinção eletromagnética. ....	7
<b>Eq 2.</b> Equação de Stokes-Einstein para cálculo do $D_h$ . ....	14
<b>Eq 3.</b> Equação para determinação da mobilidade eletroforética e $\zeta$ . ....	14
<b>Eq 4.</b> Ajuste exponencial associada. ....	27

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Metodologia de produção das nanopartículas de prata. ....	18
---	----

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Taça de Lycurgus (Roma - séc IV d.C). A presença de nanopartículas de ouro e prata conferem cor esverdeada quando observada por reflexão e avermelhada quando vista pela transmissão da luz. ....4
- Figura 2.** Esquema da oscilação coletiva dos elétrons e formação da ressonância plasmônica de superfície para nanopartículas esféricas (Imagem adaptada). ....6
- Figura 3.** 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 de uma esfera há a tendência de formação de uma única banda de menor largura. ....7
- Figura 4.** Esquematização da produção de M-NPs. Em a) via rota química e b) via rota física. ....8
- Figura 5.** Esquematização dos tipos de estabilização. Em a) eletrostática, b) estérica e c) eletroestérica. ....9
- Figura 6.** Esquema simples da rota fotoquímica para produção de M-NPs (Adaptado). .... 10
- Figura 7.** Fotólise do ácido cloroáurico. ....10
- Figura 8.** Estrutura do mero da poli(etileno imina). ....11
- Figura 9.** Representações da estrutura do OG a partir do modelo de Lerf e Klinowski. No topo, a presença de grupos carboxila nas extremidades da estrutura e, na região inferior, a presença de grupos oxigenados ao longo da estrutura. ....13
- Figura 10.** Caixa de ferramentas com lâmpada ultravioleta – UV (254 nm, 8 W). ....16
- Figura 11.** Esquema de carboxilação do OG-HT. A alcalinização do meio permite a desprotonação dos grupos oxigenados para futura adição dos grupos R:CH<sub>2</sub>COOH nas extremidades e ao longo da folha. ....17

<b>Figura 12.</b> (a) Espectro de absorção no UV-vis e curva de calibração para a amostra de OG-HT-COOH em 251 nm e (b) espectro de absorção no UV-vis e curva de calibração para a amostra de OG-HT-COOH-LPEI em 259 nm. ....	20
<b>Figura 13.</b> (a) Espectro dos agentes precursores; (b) espectro de absorção no UV-vis da solução de AgNO <sub>3</sub> com OG-COOH-LPEI antes da fotorreação e (c) espectro de UV-vis do sistema após completada a reação. ....	22
<b>Figura 14.</b> (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. ....	23
<b>Figura 14.1.</b> (a) Formação de nanopartículas de prata na presença de poli(etileno imina). (b) Formação de nanopartículas de prata na presença de óxido de grafeno carboxilado. ....	43
<b>Figura 15.</b> Em “a,b, c” formação das bandas de RPS ao longo da reação para tempos de 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 minutos. Em “d, e, f” curvas cinéticas de reação ajustadas pela função exponencial associada.. ....	26
<b>Figura 15.1.</b> (a) Tendência cinética para npAg-OG-COOH-LPEI 5x em 261 nm. (b) Tendência cinética para npAg-OG-COOH-LPEI 10x em 256 nm. (c) Tendência cinética para npAg-OG-COOH-LPEI 20x em 258 nm. ....	44
<b>Figura 15.2.</b> (a) Acompanhamento cinético para sistema npAg-LPEI 10x de 0 a 90 minutos. (b) Curva ajustada para formação de npAg. ....	45
<b>Figura 16.</b> (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). ....	29
<b>Figura 17.</b> Voltametria cíclica das amostras de npAg produzidas a partir do óxido de grafeno funcionalizado com LPEI para as diferentes proporções molares. ....	31
<b>Figura 18.</b> Pulso diferencial das amostras estabilizadas com OG-COOH funcionalizado com LPEI para as proporções molares de 5x (a, b), 10x (c, d) e	

20x (e, f). O cálculo de concentração de  $\text{Ag}^+$  foi realizado considerando que 63,5% da massa de  $\text{AgNO}_3$  é correspondente ao peso da prata. ....33

**Figura 19.** Gráfico de variação de temperatura ao longo do tempo para as principais amostras. ....35

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Lista de materiais usados no trabalho. ....	15
<b>Tabela 2.</b> Dados de localização das bandas de absorção. ....	25
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros cinéticos para npAg estabilizadas com óxido de grafeno carboxilado funcionalizado com poli(etileno imina). ....	28
<b>Tabela 4.</b> Análise de estabilidade coloidal e tamanho das npAg. ....	30
<b>Tabela 5.</b> Quantidade de prata livre e rendimento percentual de formação de npAg nas amostras. ....	34
<b>Tabela 6.</b> Variação de temperatura das amostras em 10 min de exposição ao feixe monocromático de 808 nm. ....	36

## 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. Ressonância Plasmônica de Superfície – RPS.....	5
3.2. Produção de Nanopartículas Metálicas.....	8
3.2.1. Síntese Fotoquímica.....	9
3.3. Poli(etileno imina) como Agente Estabilizador.....	10
3.4. Óxido de Grafeno Hummers Tradicional.....	11
3.5. Caracterização e Estabilidade Coloidal.....	13
4. MATERIAIS.....	15
5. METODOLOGIA.....	16
5.1. Síntese do Óxido de Grafeno Hummers Tradicional: OG-HT.....	16
5.2. Síntese do Óxido de Grafeno Carboxilado: OG-HT-COOH.....	17
5.3. Funcionalização do OG-HT-COOH com LPEI (OG-HT-COOH-LPEI).....	18
5.4. Síntese fotoquímica de Nanopartículas de Prata (npAg) estabilizadas em um sistema contendo (OG-HT-COOH-LPEI).....	18
5.5. Caracterização do OG-HT-COOH e OG-HT-COOH-LPEI.....	19
5.6. Caracterização das Nanopartículas de Prata.....	19
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
6.1. Curvas de calibração para OG-HT-COOH e OG-HT-COOH-LPEI.....	20
6.2. Espectroscopia no UV-vis para as Nanopartículas de Prata e seus precursores.....	21
6.2.1. Estudo Cinético.....	25

6.3. Análise de $\zeta$ , Dh, Pdl e pH das amostras .....	29
6.4. Análise Eletroquímica .....	31
6.5. Análise Fototérmica .....	34
7. Conclusão.....	37
8. Perspectivas .....	38
9. Referências.....	39
10. Anexos .....	43



## 1. INTRODUÇÃO

O estudo de viabilidade e a busca de novas rotas de produção de nanopartículas de prata (npAg) têm gerado grande interesse na ciência e na aplicação industrial. A elevada área superficial dessas nanopartículas, quando comparada ao metal comum, possibilita o surgimento de novas e desejáveis propriedades físico-químicas, ópticas e eletromagnéticas. Além disso, os materiais possuem extenso potencial de aplicabilidade nas áreas de catálise, dispositivos plasmônicos, nanomedicina (diagnóstico e terapia) e SERS (Surface – Enhanced Raman Scattering). [1,2,3]

Ao serem formadas, as nanopartículas metálicas (M-NPs) apresentam um comportamento termodinamicamente instável devido a alta energia superficial. Como consequência desse comportamento, em suspensão, as M-NPs apresentam a tendência de se agregarem de maneira descontrolada gerando instabilidade no tamanho, na forma e na estabilidade coloidal. Para possibilitar seu uso em diferentes aplicações, tornou-se um grande desafio na ciência a busca por metodologias que possam garantir a formação de M-NPs estáveis em sistemas coloidais por longos períodos de tempo sem a perda de suas propriedades ou modificações de suas estruturas. Além disso, há uma tendência atual em substituir o agente químico redutor pela radiação eletromagnética (UV, visível e raios gama), de modo a produzir nanopartículas por rotas ambientalmente amigáveis. [1,3,5]

Um dos fatores muito importantes para a produção de M-NPs é a presença de agentes estabilizantes do colóide. Ao adicioná-los as nanopartículas são adsorvidas pelos agentes que, por sua vez, fornecem uma maior estabilidade ao sistema. A estabilidade é condicionada pela presença de materiais como os surfactantes e os polímeros. Sem os agentes, as nanopartículas tendem a se agregar, devido a baixa estabilidade termodinâmica, e, por consequência, precipitam. No caso dos polímeros, a presença de grupos funcionais pode colaborar com as características catalíticas das M-NPs a partir do controle, por exemplo, do tamanho e das propriedades físico-químicas das mesmas. [1,4,5]

O aperfeiçoamento das técnicas de síntese das M-NPs também vem sendo estudado para possibilitar o melhoramento do uso de nanopartículas em sensores como o SERS. Esta técnica é amplamente utilizada para a aquisição de espectros vibracionais através de adsorbatos em superfícies metálicas. A técnica apresenta características desejáveis para a análise e detecção de espécies químicas, como: elevada especificidade e elevada sensibilidade à baixas concentrações de espécie. [6]

O estudo sobre nanopartículas de prata também abrange aplicações biomédicas. Suas propriedades físico-químicas, estabilidade e geometria permitem o uso em diagnóstico, terapia e antiséptico. Neste trabalho, além do polímero como agente estabilizador e a radiação UV como agente redutor foi empregado também o uso de óxido de grafeno carboxilado (OG-COOH). O uso do OG-COOH reduzido pode possibilitar melhores efeitos quanto ao uso em atividades terapêuticas já que é um composto tóxico para células cancerígenas em geral. Ao impôr uma radiação na região do infravermelho, as M-NPs e o OG-COOH são excitados e, durante o processo de relaxação, emitem energia suficiente para gerar uma variação de temperatura nas células que pode causar a destruição das mesmas. [7,8]

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Gerais**

Síntese fotoquímica e caracterização morfológica e estrutural de nanopartículas de prata (npAg) estabilizadas em óxido de grafeno carboxilado e poli(etileno imina).

### **2.2. Específicos**

- Monitorar por espectroscopia de absorção no UV-vis a formação das nanopartículas metálicas via fotorreação por irradiação UV (254 nm) em diferentes tempos e composições reacionais;
- Caracterizar a estrutura dos materiais por espectroscopia de UV-vis e no infravermelho, medidas de potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico e microscopia eletrônica de transmissão;
- Propor mecanismos de formação das nanopartículas em função da composição do agente estabilizante;
- Avaliar possíveis aplicações: sensores químicos, fototermia e substratos SERS.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. Nanopartículas Metálicas

As nanopartículas metálicas vêm ganhando grande importância na ciência graças às facilidades com as quais elas podem ser sintetizadas e modificadas originando suas propriedades únicas oriundas também da elevada relação entre a área e o volume da partícula. Essas propriedades exibidas pelas M-NPs são muito diferentes quando comparadas com o “bulk” (material estendido). Para serem caracterizadas como nanopartícula, o material deve apresentar um diâmetro de 100 nm ou inferior. [9]

O primeiro trabalho relacionado ao estudo das 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, fascinado com a coloração vermelha do ouro coloidal, realizou estudos que se estendiam na busca pelo entendimento da interação da luz com as partículas metálicas, seus mecanismos de formação, natureza e propriedades. Seus estudos deram origem a nanociência dos metais e da nanotecnologia, embora materiais que faziam uso das mesmas já fossem conhecidos (Figura 1). O seu pioneirismo fomentou a busca por novas rotas experimentais e pelo controle de todo o processo de formação e estabilidade das nanopartículas de diferentes metais. [10,11]



**Figura 1.** Taça de Lycurgus (Roma - séc IV d.C). A presença de nanopartículas de ouro e prata conferem cor esverdeada quando observada por reflexão e avermelhada quando vista pela transmissão da luz. [12]

Para sistemas coloidais, as nanopartículas de ouro e prata apresentam alta estabilidade e, conseqüentemente, uma maior diversidade de aplicações. Surpreendentemente as propriedades ópticas das M-NPs são extremamente dependentes do tamanho e formato das partículas. Em solução aquosa a prata apresenta um aspecto transparente enquanto o ouro amarelado. Após a redução do metal, o primeiro emite tons amarelados enquanto o segundo se torna avermelhado. Os efeitos ópticos são decorrentes da variação de tamanho das partículas e de mudanças na ressonância plasmônica de superfície (RPS), o qual será explicado posteriormente. O efeito de ressonância torna as nanopartículas de ouro e prata fortes candidatas para uso no aumento superficial de espalhamento Raman (SERS).

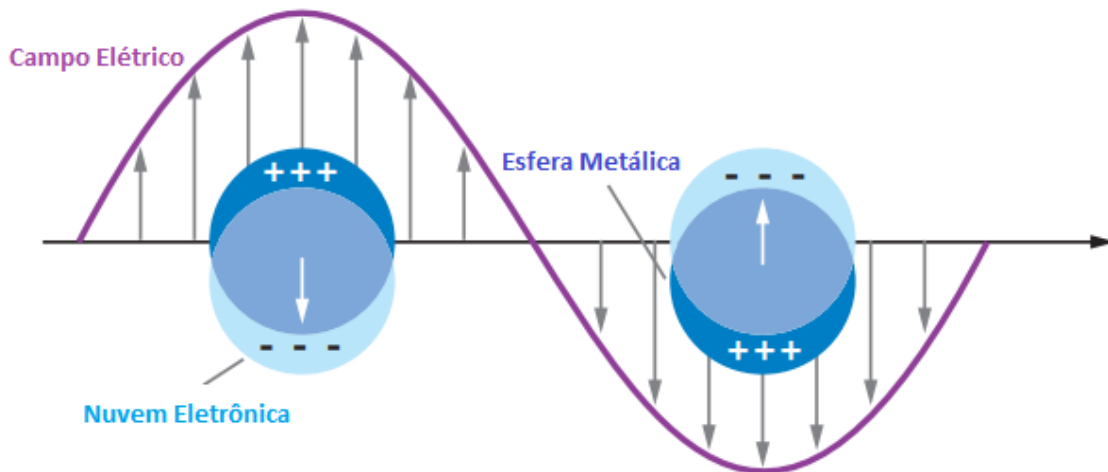
Nanopartículas sintetizadas sobre matrizes vítreas também demonstram grande potencial para desenvolvimento de dispositivos ópticos. O “vidro janela” ou soda-lime, apresenta baixo custo e boas propriedades dielétricas possibilitando seu uso na fabricação de filmes finos com M-NPs. Estas pesquisas evoluíram e começaram a englobar o uso de fibra óptica permitindo a criação de sensores mais poderosos com capacidade de determinar, por exemplo, mudanças no índice de refração do meio. [\[13,14\]](#)

### **3.1.1. Ressonância Plasmônica de Superfície – RPS**

A ressonância plasmônica de superfície é caracterizada pela excitação e oscilação coletiva dos elétrons de condução presentes na interface entre um condutor e um isolante e pode ser descrita pela evanescência de ondas eletromagnéticas que não estão necessariamente presentes nesta interface. A oscilação promove um deslocamento da nuvem eletrônica ao redor dos núcleos dando origem a uma distribuição de cargas de superfície. Cada uma das oscilações coletivas com suas respectivas distribuições de cargas superficiais são conhecidas como ressonância plasmônica de superfície. [\[15,16\]](#)

Apenas metais com elétrons de condução livre - como o ouro, cobre e prata - apresentam a banda RPS no espectro de UV-Vis. O fenômeno é extremamente sensível a variações na função dielétrica, massa efetiva, formato/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 aprimoramento da força óptica em nanoagregados, transporte e armazenamento de energia, controle anisotrópico do crescimento de nanopartículas, sensoriamento de superfícies e espectroscopia, etc. [15,16]



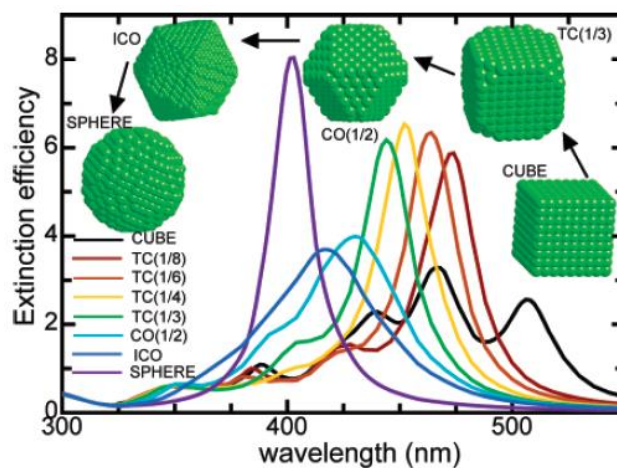
**Figura 2.** Esquema da oscilação coletiva dos elétrons e formação da ressonância plasmônica de superfície para nanopartículas esféricas (Imagem adaptada). [16]

Na Figura 2 observa-se o esquema para a ressonância plasmônica de superfície (RPS). A interação entre partículas muito menores que o comprimento de onda da luz incidente leva a formação de um plasmon que oscila especificamente ao redor da partícula. [16]

A resposta óptica de M-NPs, caracterizada por uma função dielétrica, pode ser prevista através da resolução das equações de Maxwell. O primeiro pesquisador a encontrar a solução exata para a resposta óptica de partículas esférica de tamanhos arbitrários, imersas em um meio homogêneo e submetidas a uma onda plana monocromática foi Gustav Mie. A teoria de Mie trabalha com o conceito de extinção eletromagnética ( $\delta_{ext}$ ) que é definida como a quantidade de luz que é transmitida até o detector de um espectrofotômetro após a mesma passar por uma suspensão de nanopartículas. Assim, em termos matemáticos, a extinção é a soma dos processos de espalhamento ( $\delta_s$ ) e absorção ( $\delta_a$ ) da onda eletromagnética. [15]

$$\delta_{\text{ext}} = \delta_s + \delta_a \text{ [Eq. 1]}$$

As partículas esféricas possuem todos os possíveis modos dipolares degenerados graças a alta simetria da forma e, por isso, apresentam apenas uma ressonância plasmônica dipolar. Na medida em que a geometria da partícula se torna mais complexa, a degenerescência dos modos dipolares diminui e, conseqüentemente, o mecanismo de absorção óptica se torna mais complexo. A Figura 3 ilustra o comportamento das bandas de eficiência de extinção conforme a variação da geometria das nanopartículas presentes em um sistema coloidal. [15]



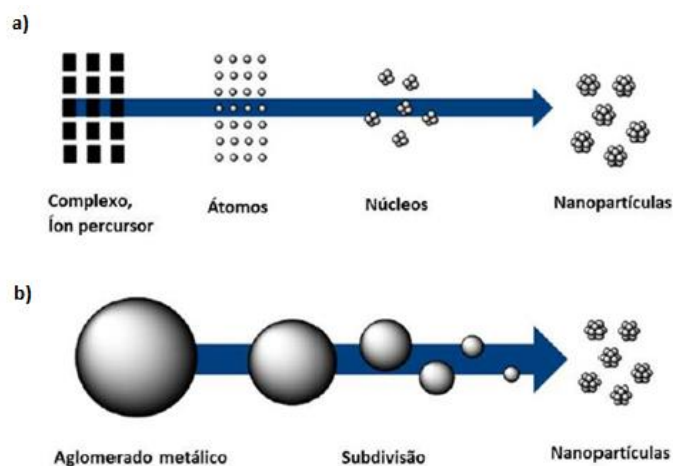
**Figura 3.** Variação das bandas de eficiência de extinção para diferentes geometrias das M-NPs. Para uma partícula esférica, o espectro apresenta uma única banda. Na medida em que o formato da partícula se aproxima de uma esfera há a tendência de formação de uma única banda de menor largura. [15]

Um dos exemplos de uso comercial de materiais com tais propriedades são os instrumentos da BIAcore® que monitoram fatores termodinâmicos e cinéticos de reações biológicas usando a espectroscopia RPS. A técnica se baseia no recobrimento da superfície vítrea do sensor com camadas finas (aproximadamente 50 nm) de nanopartículas metálicas atuando como uma plataforma de sensoriamento que produz os plasmons de superfície. [16,17]

### 3.2. Produção de Nanopartículas Metálicas

A síntese de M-NPs pode ser realizada através de rotas químicas e físicas as quais apresentam alta eficiência, formação de produto com alta pureza e propriedades bem definidas. As rotas químicas – Figura 4 – têm como base o uso de reagentes redutores que exercem a função de reduzir o íon metálico ou decompor o agente precursor do metal. Alguns agentes redutores citados na literatura são o boroidreto de sódio, citrado de sódio, as hidrazinas, ácido tânico etc. O processo é seguido pela agregação controlada dos átomos gerando uma distribuição baixa de tamanhos. [1,19]

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. O esquema básico pode ser observado na figura 4. [18,19]

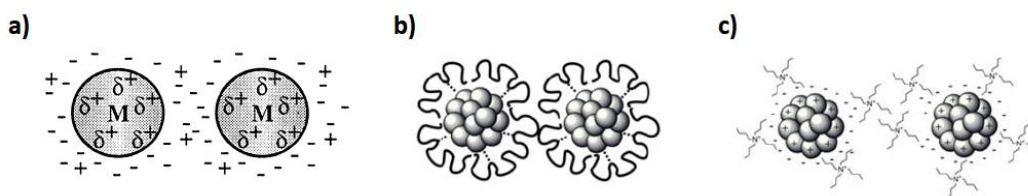


**Figura 4.** Esquematização da produção de M-NPs. Em a) via rota química e b) via rota física. [19]

Como visto em tópicos anteriores, a estabilidade de nanopartículas metálicas é termodinamicamente desfavorecida e, para contornar este problema, usa-se 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 crescimento e coalescência da mesma. A estabilização é dividida em três tipologias: estérica, eletrostática e eletroestérica.



A estabilização estérica se baseia na repulsão gerada por cadeias alquílicas ou poliméricas do agente. 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 as duas anteriores com o uso, por exemplo, de surfactantes ou líquidos iônicos. [20]



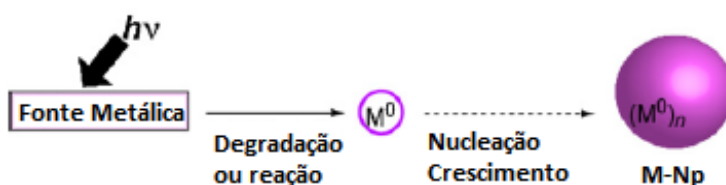
**Figura 5.** Esquematização dos tipos de estabilização. Em a) eletrostática, b) estérica e c) eletroestérica. [20]

A formação das nanopartículas e de suas características 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 menor tamanho. [1]

### 3.2.1. Síntese Fotoquímica

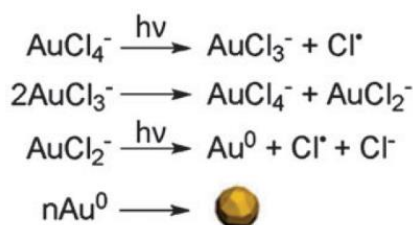
Apesar de metodologias químicas e físicas ainda serem bastante empregadas na formação de nanopartículas metálicas, os métodos apresentam algumas desvantagens devido a toxicidade de muitos agentes redutores, elevado custo e formação de compostos indesejados que dificultam possíveis aplicações ou caracterizações do material. Um método alternativo e que vem ganhando grande destaque é o uso de rotas fotoquímicas (Figura 6).

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. [21]



**Figura 6.** Esquema simples da rota fotoquímica para produção de M-NPs (Modificado). [3]

O uso da luz como agente redutor tende a: reduzir custos; possibilitar 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; uniformidade do agente redutor; apresentar uma rota sintética ambientalmente superior do que os métodos tradicionais. Por todas essas vantagens, a síntese de M-NPs via fotoquímica é muito promissora. [3,21]



**Figura 7.** Fotólise do ácido cloroáurico. [21]

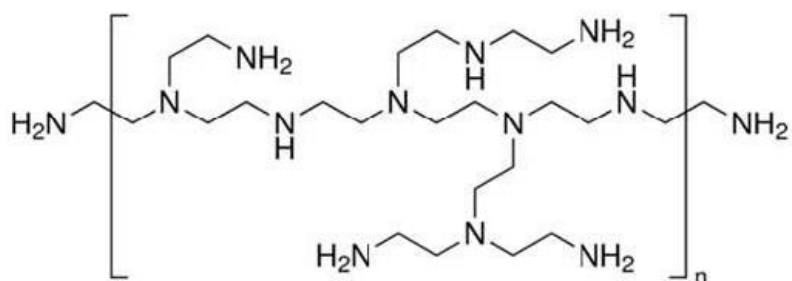
Este trabalho utiliza a radiação ultravioleta (UV) como agente de redução do metal. A radiação ultravioleta apresenta ótima eficiência para atuar como agente redutor devido a fraca fotoestabilidade dos complexos metálicos de transição quando expostos a ela. A irradiação de luz UV em um sistema com ácido cloroáurico promove a fotólise do complexo até a formação do ouro atômico formando um sistema coloidal (Figura 7). O mesmo fenômeno acontece com a prata quando o  $\text{AgNO}_3$  é submetido a esta radiação. [21]

### 3.3. Poli(etileno imina) como Agente Estabilizador

A utilização de polímeros para estabilização de sistemas coloidais demonstra grandes vantagens, como: a obtenção de colóides estáveis; a proteção da superfície de M-NPs de desestabilizadores e do ar; a possibilidade do polímero se comportar de maneira atrativa ou repulsiva com moléculas

específicas; a dispersão coloidal de M-NPs transmitem a luz com maior facilidade do que o material em pó. [22]

Um dos polímeros que geraram bastante interesse para esta finalidade é a poli(etileno imina) – PEI. Sua estrutura é comercializada com dois arranjos: as formas linear e ramificada. Neste trabalho foi utilizada a forma ramificada e de baixo peso molecular (LPEI) do polímero que pode ser visto na Figura 8.



**Figura 8.** Estrutura do mero da poli(etileno imina). [23]

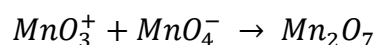
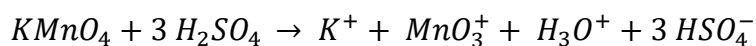
A estrutura apresenta 25% de aminas primárias ( $pK_a = 4,5$ ), 50% secundárias ( $pK_a = 6,7$ ) e 25% terciárias ( $pK_a = 11,6$ ) tornando o polímero extremamente hidrofílico e flexível. Em ambiente com  $pH < 5$  o PEI estará completamente protonado, já em  $pH = 7$  estará parcialmente protonado se comportando como um polieletrólito. A forma ramificada apresenta diversas aplicações na indústria como: formulação de espessantes, agentes floculantes e adesivos. [23]

### 3.4. Óxido de Grafeno Hummers Tradicional

O grafeno é dado como uma das maiores descobertas do século XXI e, devido as suas propriedades singulares, foi destaque do prêmio Nobel de 2010 para pesquisadores da Universidade de Manchester. Sua estrutura é constituída de uma camada simples e plana formada por hexágonos com hibridização  $sp^2$  dos átomos de carbono. Graças a esta configuração, cada átomo de carbono apresenta um elétron livre no orbital p dando origem a propriedades extremamente interessantes para o material como: altas condutividades elétrica e térmica, transparência óptica, resistência mecânica, flexibilidade e elevada área superficial específica. [24]

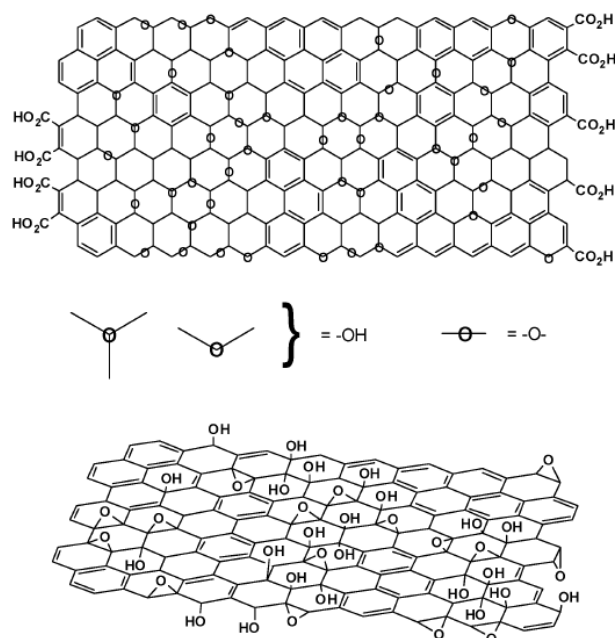
Atualmente sua síntese envolve técnicas dispendiosas e de elevado custo as quais geraram grande interesse no seu uso a partir de sua estrutura modificada, o óxido de grafeno (OG). A forma oxidada do grafeno apresenta uma importante vantagem quando se trata de solubilidade em solventes comuns, como a água, facilitando, por exemplo, processos de funcionalização e deposição de filmes com custo extremamente reduzido. Além disso, os grupos introduzidos na oxidação aprimoram a estabilidade dos colóides formados por OG causada pela baixa aglomeração das folhas devido a repulssão eletrostática entre as mesmas. [24,25]

Uma das técnicas mais famosas para a produção de óxido de grafeno foi desenvolvida por Hummers e Offeman a qual consiste na oxidação dos flocos de grafite a partir da combinação do permanganato de potássio, um oxidante comum, e ácido sulfúrico que formam uma espécie ativa, o  $Mn_2O_7$ , a partir da seguinte reação:



O heptóxido de diamagnésio apresenta uma reatividade muito maior do que o tetraóxido de magnésio. A habilidade de oxidação seletiva do  $Mn_2O_7$  em relação as 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 esfoliação mecânica, o qual pode ser realizada via sonicação. O processo consiste na separação física das folhas de óxido de grafite dando origem ao óxido de grafeno. [26]

As propostas de estruturas recentes para o OG têm focado na estrutura não estequiométrica e amorfa do material. A presença e distribuição dos grupos oxigenados ao longo da estrutura 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 e pode ser visto na Figura 9. [26]



**Figura 9.** Representações da estrutura do OG a partir do modelo de Lerf e Klinowski. No topo, a presença de grupos carboxila nas extremidades da estrutura e, na região inferior, a presença de grupos oxigenados ao longo da estrutura. [26]

### 3.5. Caracterização e Estabilidade Coloidal

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 os valores de diâmetro hidrodinâmico (Dh), índice de polidispersividade (Pdl) e potencial zeta ( $\zeta$ ). 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 no colóide.

A técnica de Dispersão Dinâmica da Luz (Dynamic Light Scattering – DLS) ou Espectroscopia de Correlação de Fótons é muito empregada para a análise dimensional de partículas suspensas (Dh e Pdl). Quando uma partícula é submetida a uma fonte de luz, ela tenderá a espalhar a radiação em várias 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 do analito. [27]

Para amostras monodispersas ( $PDI < 0,1$ ), bem diluídas e em movimento Browniano, é possível determinar o coeficiente de difusão translacional da partícula ( $D_T$ ) a partir do DLS. Considerando uma partícula esférica, obtendo  $D_T$  e tendo em mãos os valores da viscosidade do solvente ( $\eta$ ), constante de Boltzmann ( $K_b$ ) e temperatura ( $T$ ) é possível determinar o diâmetro hidrodinâmico a partir da equação de Stokes-Einstein (Eq. 2). Esta medida considera não apenas o diâmetro da partícula, mas também os contra-íons e camadas de hidratação associados a partícula e que exercem o movimento Browniano em harmonia com a partícula adsorvida. [27]

$$Dh = \frac{K_b T}{3\pi\eta D_T} \quad [Eq. 2]$$

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 a 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. [28, 29]

O potencial zeta é determinado a partir da medida da mobilidade eletroforética ( $U_E$ ) que é realizada a partir da imposição de um campo elétrico externo sobre uma cubeta que dispõe o colóide em um tubo interno com formato em U e que contém eletrodos de ouro. A partir da função de Henry [  $f(ka)$  ], da viscosidade ( $\eta$ ), da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) e do valor de  $U_E$  é possível determinar  $\zeta$  (Eq. 3). [29]

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

Na literatura, a estabilidade coloidal é confirmada para valores de potencial zeta na faixa de  $-30 \text{ mV} < \zeta < +30 \text{ mV}$ . Entretanto, em um sistema de nanopartículas metálicas estabilizadas por polímeros e presença de óxido de grafeno, há a participação de outros fenômenos estabilizadores citados anteriormente (3.3) que podem delimitar um comportamento que foge da regra descrita pela literatura. [29]

#### 4. MATERIAIS

**Tabela 1.** Materiais usados para realização do trabalho.

<b>Materiais</b>
Ácido Clorídrico (HCl - 37% - Vetec)
Ácido Monocloroacético P.A, ACA ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$ - 94,5 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ - Vetec)
Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ - 68% - Vetec)
Água Destilada
Água Ultrapura (Milli-Q)
Caixa de Ferramentas com Lâmpada Ultravioleta (254 nm, 8 W)
Hidróxido de Sódio ( $\text{NaOH}$ - 40,0 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ - Vetec)
Hidrocloreto de N-3-Dimetilaminopropil-N'-etilcarbodiimida, EDC ( $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3$ - 155,2 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ - Sigma-Aldrich)
N-Hidroxissuccinimida, NHS ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_3$ - 115,1 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ - Sigma-Aldrich)
Nitrato de Prata ( $\text{AgNO}_3$ - 169,9 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ - Sigma-Aldrich)
Óxido de Grafite Hummers Tradicional (Concentração desconhecida)
Óxido de Grafeno Hummers Tradicional, OG-HT (1,74 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Óxido de Grafeno Hummers Tradicional Carboxilado, OG-HT-COOH (1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) OG-HT-COOH funcionalizado com Poli(etileno imina) Ramificada (Proporção de 1:2 em $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Poli(etileno imina) Ramificada de Baixo Peso Molecular, LPEI ( $M_n = 1800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , solução aquosa 50%, Sigma-Aldrich)





**Figura 10.** Caixa de ferramentas com lâmpada ultravioleta – UV (254 nm, 8 W).

Nos procedimentos experimentais a seguir, todas as vidrarias e recipientes utilizados para armazenamento ou síntese das nanopartículas de prata e do óxido de grafeno foram submetidas a limpezas com água régia ( $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  - 3:1 v/v) e lavagem rigorosa.

## 5. METODOLOGIA

### 5.1. Síntese do Óxido de Grafeno Hummers Tradicional: OG-HT

Utilizou-se como material de partida o óxido de grafite sintetizado pelo método de Hummers e Offeman já disponível no laboratório. O material foi colocado em um béquer de vidro e levado para a etapa de esfoliação mecânica, em balde de gelo, a partir do uso do ultrassom de ponteira. O ultrassom operou por 2 horas em modo pulsado (2 segundos ligado/1 segundo desligado) com uma amplitude de 25%.

Concluída a esfoliação, o material foi submetido à centrifugação em tubos falcon (50 mL) com rotação de 5000 rpm e tempo de 30 minutos. Centrifugada a amostra e evitando o corpo de fundo do tudo falcon, o material foi transferido com uma pipeta de Pasteur cuidadosamente para uma membrana semipermeável para realização de 3 dias de diálise em água destilada e com leve agitação magnética. A água foi trocada a cada 24 horas para melhor



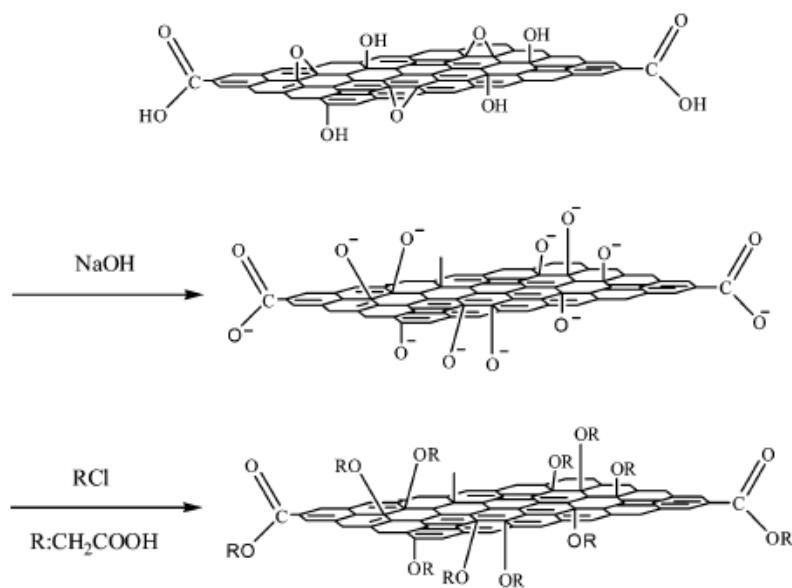
eficiência do processo de purificação. Por fim, foi feita a análise gravimétrica para determinação da concentração do OG-HT ( $1,74 \text{ g.L}^{-1}$ ).

Parte do OG-HT produzido anteriormente foi diluído para uma concentração de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  para realização da etapa seguinte.

## 5.2. Síntese do Óxido de Grafeno Carboxilado: OG-HT-COOH

Cerca de 60 mL de OG-HT ( $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ ) foi transferido para um balão reacional de fundo redondo de 100 mL. Para promover a carboxilação do material, foram adicionados 1,2 g de hidróxido de sódio (NaOH) e 0,9 g de ácido monocloroacético ( $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ). O material foi aquecido até atingir uma temperatura de  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  e submetido a agitação magnética por 4 horas. Em seguida, OG-HT-COOH foi transferido para uma membrana semipermeável, submetida a uma nova diálise de 3 dias e análise gravimétrica.

A introdução de mais grupos carboxílicos na estrutura do OG-HT 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. [30]



**Figura 11.** Esquema de carboxilação do OG-HT. A alcalinização do meio permite a desprotonação dos grupos oxigenados para futura adição dos grupos  $\text{R:CH}_2\text{COOH}$  nas extremidades e ao longo da folha. [30]

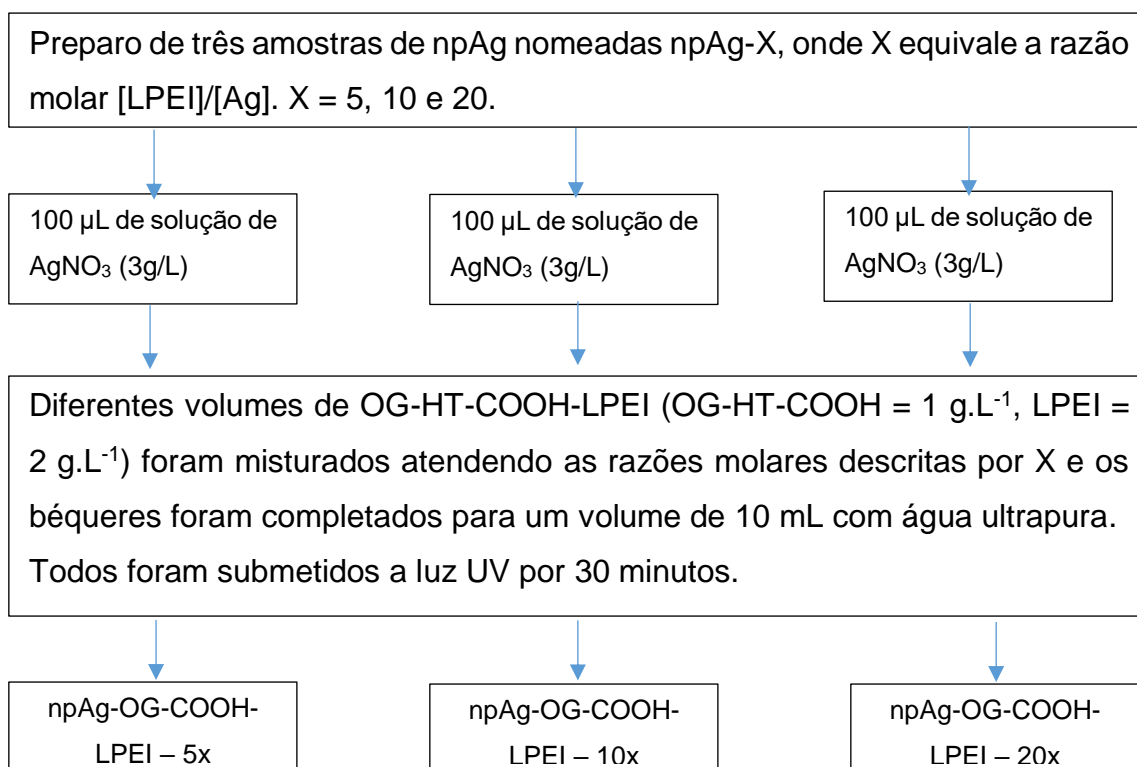
### 5.3. Funcionalização do OG-HT-COOH com LPEI (OG-HT-COOH-LPEI)

A fim de promover uma ligação covalente entre ambos os materiais, realizou-se o procedimento experimental clássico presente na literatura que utiliza 10 mL de OG-HT-COOH ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ), 96 mg de EDC, 58 mg de NHS e 40 mg de LPEI. A reação foi conduzida em um balão reacional de fundo redondo de 50 mL. Inicialmente o balão foi levado a um banho ultrassônico por 1h e em seguida submetido a agitação magnética por 24h sem aquecimento. [31]

### 5.4. Síntese fotoquímica de Nanopartículas de Prata (npAg) estabilizadas em um sistema contendo (OG-HT-COOH-LPEI)

Os béqueres utilizados para as sínteses de npAg foram lavados rigorosamente, como citado no tópico 4, e secos em estufa. A reação fotoquímica foi conduzida na caixa de ferramentas contendo a lâmpada UV e um cooler para resfriamento interno. O procedimento pode ser visto a partir do seguinte esquema:

**Esquema 1.** Metodologia de produção das nanopartículas de prata.



Obedecendo as proporções gerais anteriores, realizou-se a produção de npAg a partir da adição, em um mesmo sistema, de OG-HT-COOH e LPEI (não funcionalizados) reproduzindo as mesmas quantidades para formulação do sistema funcionalizado a fins comparativos. Também foram produzidas nanopartículas de prata a partir de sistemas contendo apenas OG-HT-COOH ou apenas LPEI, para  $X = 10$ , a fim de observar os efeitos dos agentes estabilizantes separadamente.

### **5.5. Caracterização do OG-HT-COOH e OG-HT-COOH-LPEI**

Os precursores reacionais com base em óxido de grafeno foram caracterizados pela espectroscopia do UV-vis a partir de um espectrofotômetro Varian Cary 5000 localizado na central analítica do Instituto de Química da UnB. O mesmo equipamento também foi utilizado para determinação do coeficiente de absorvidade ( $\epsilon$ ) através da realização de uma curva de calibração para cada um dos óxidos de grafeno utilizados.

A estabilidade e tamanho foram analisadas a partir do equipamento Zeta Sizer (Marca: Malvern; Modelo: Nano) onde foram medidos os potenciais zeta ( $\zeta$ ) via mobilidade eletroforética e o diâmetro hidrodinâmico ( $D_h$ ) das partículas pela técnica de dispersão dinâmica da luz (DLS).

### **5.6. Caracterização das Nanopartículas de Prata**

Antes de iniciar a redução fotoquímica da prata foram coletados 2 mL de cada sistema coloidal e armazenados em eppendorfs com proteção de papel alumínio e imposição de resfriamento em geladeira para evitar contato com a luz e o início da reação. Em seguida os 8 mL restantes de cada amostra foram submetidos a ação da radiação UV por 30 min. Por fim, as amostras pré e pós reação foram analisadas pela espectroscopia UV-vis para a identificação da banda de ressonância plasmônica das nanopartículas formadas.

As curvas de cinética química para algumas amostras selecionadas foram construídas também por medidas dos espectros de UV-vis no equipamento Varian Cary 5000 através da coleta dos dados em diferentes tempos ao longo das reações. A fim de confirmar a importância da luz UV, a mesma análise foi

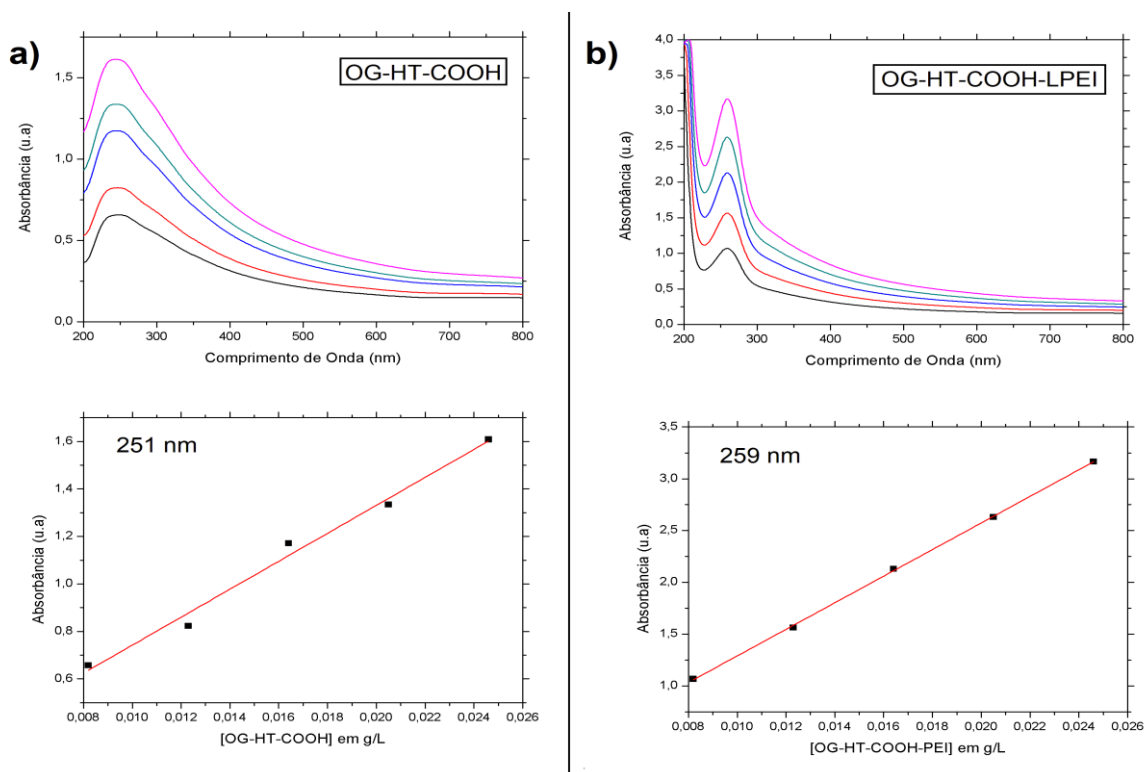
realizada para observar a formação de npAg em sistema com OG-HT-COOH-LPEI na ausência de luz e na presença de luz ambiente.

De maneira semelhante ao tópico 5.5, a estabilidade e tamanho foram analisadas a partir do equipamento Zeta Sizer (Marca: Malvern; Modelo: Nano) onde foram medidos os potenciais zeta ( $\zeta$ ) pela mobilidade eletroforética e o diâmetro hidrodinâmico (Dh) das nanopartículas pela técnica de dispersão dinâmica da luz (DLS).

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Curvas de calibração para OG-HT-COOH e OG-HT-COOH-LPEI

A partir dos agentes precursores baseados em óxido de grafeno, foram produzidas as curvas de calibração para determinação do coeficiente de absorvidade ( $\epsilon$ ). Os espectros de absorção no UV-vis e suas respectivas curvas de calibração linearizadas são dados na figura a seguir.



**Figura 12.** (a) Espectro de absorção no UV-vis e curva de calibração para a amostra de OG-HT-COOH em 251 nm e (b) espectro de absorção no UV-vis e curva de calibração para a amostra de OG-HT-COOH-LPEI em 259 nm.

Na Figura 12-a podem ser observadas as bandas do OG-HT carboxilado em diferentes concentrações nas regiões próximas de 250 nm e 300 nm. A primeira corresponde às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos carbonos  $sp^2$  (C=C) enquanto que a segunda, em 300 nm, corresponde às transições  $n \rightarrow \pi^*$  do grupo carbonila (C=O). Em contrapartida na Figura 12-b, para o precursor funcionalizado com polímero, observa-se que há um deslocamento do comprimento de onda do pico cuja absorbância é máxima ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) para uma região de menor energia e que corresponde às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Além disso, o espectro confirma que os grupos C=O da carbonila foram consumidos pela etapa de funcionalização com LPEI (5.3) visto que a banda localizada em 300 nm não pode ser visualizada.

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

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

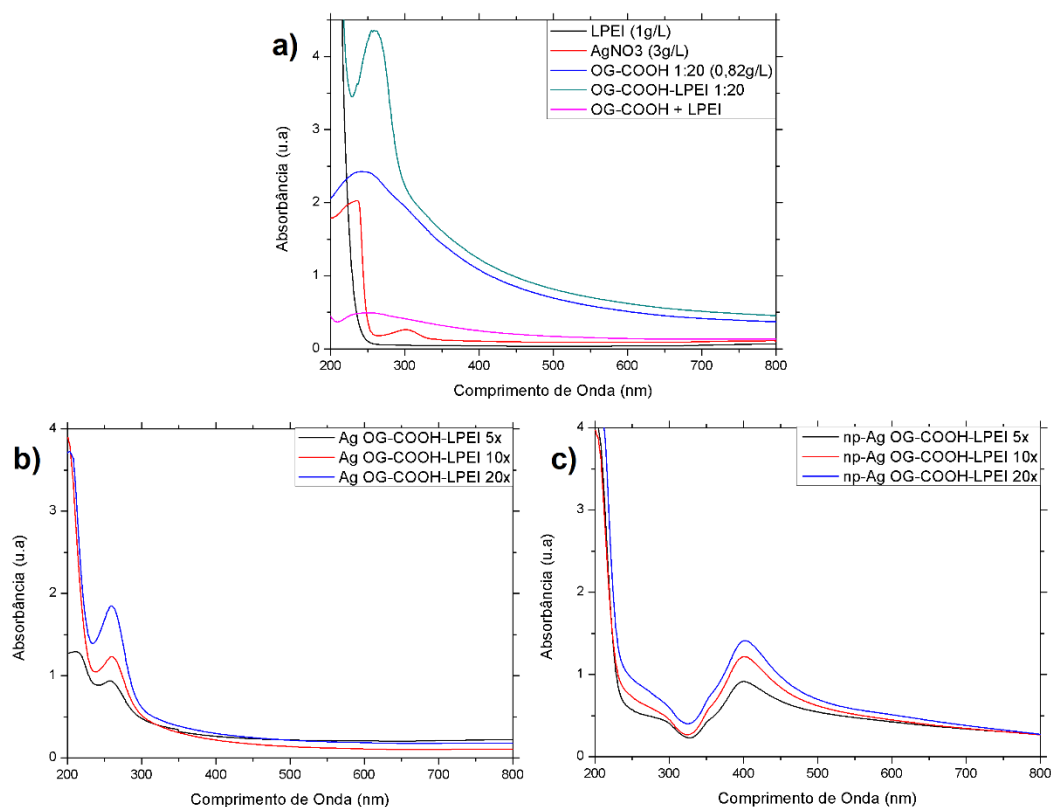
$$A_{b, 259nm} = 128,35x + 0,01 \mid R_b^2 = 0,99956 \mid \epsilon_b = 128,35 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Os dados mostram que o  $\epsilon$  para o precursor funcionalizado é maior do que o OG-HT-COOH. Isso mostra que a presença do polímero na estrutura do óxido de grafeno através de uma ligação covalente intensifica sua capacidade de absorção da luz em regiões do ultravioleta. Para os experimentos seguintes foi omitido o índice HT.

## **6.2. Espectroscopia no UV-vis para as Nanopartículas de Prata e seus precursores**

Apesar de visualmente serem nítidas as alterações de cor das soluções (bege escuro  $\rightarrow$  amarelo) devido a formação das nanopartículas de prata, o resultado foi analisado com maior precisão via espectroscopia do UV-vis. As npAg normalmente apresentam uma banda correspondente à ressonância dos plasmons de superfície localizada na faixa de 400-430 nm. Com a presença dos

óxidos de grafeno modificados, espera-se que ocorra a aparição de bandas em regiões mais energéticas do espectro caracterizadas pelas transições C=C e/ou C=O do estabilizante. Os dados obtidos podem ser vistos na Figura 13.



**Figura 13.** (a) Espectro dos agentes precursores; (b) espectro de absorção no UV-vis da solução de AgNO<sub>3</sub> com OG-COOH-LPEI antes da fotorreação e (c) espectro de UV-vis do sistema após completada a reação.

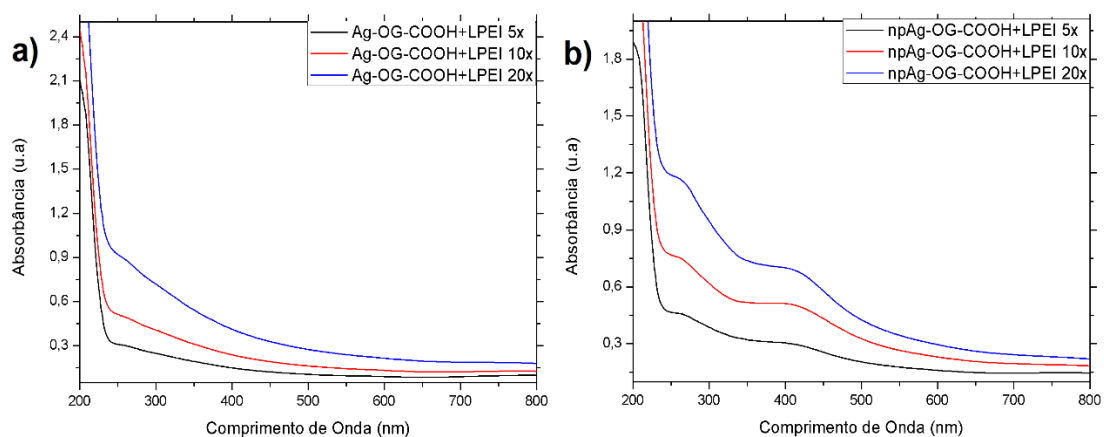
Na Figura 13-b podemos observar que ao realizar-se a mistura dos reagentes não há a redução dos íons de prata na solução. No espectro só podem ser observadas as bandas de transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos carbonos  $sp^2$  pertencentes ao óxido de grafeno funcionalizado. Além disso, nota-se que o aumento da concentração de OG-COOH-LPEI acarreta também no aumento progressivo da absorbância correspondente à transição C=C o que já era esperado.

A formação das nanopartículas após exposição da radiação UV é evidenciada na Figura 13-c. Nota-se que, diferentemente da Figura 13-b, há a formação de uma larga banda em aproximadamente 401 nm, descrita pela formação dos plasmons de superfície do metal. Além disso, o aumento da

concentração de agente estabilizante no sistema influencia no aumento do pico e redução da largura da banda. Este padrão de modificação da banda com o aumento da concentração dos estabilizadores pode indicar uma redução de tamanho das npAg e maior formação das mesmas já que há um aumento de zonas de nucleação e, conseqüentemente, redução das taxas de crescimento das nanopartículas metálicas.

Os comportamentos dos precursores em suas formas plenas são dados na Figura 13-a. Para a poli(etileno imina) não há a presença de bandas de absorção na faixa de comprimento de onda analisada. As soluções de OG-COOH, OG-COOH-LPEI e OG-COOH+LPEI demonstram um comportamento semelhante ao observado na Figura 12, como esperado. A grande redução do sinal para o OG-COOH+LPEI quando comparado com o OG-COOH é explicado pela menor concentração de leitura do mesmo, porém nota-se que a presença do LPEI não funcionalizado não interfere no formato da banda. A solução plena de AgNO<sub>3</sub> apresenta a banda característica em 300 nm da transição  $n \rightarrow \pi^*$  do grupo N=O do íon nitrato. [32]

A análise também foi realizada, a fim de comparação, para a síntese de npAg estabilizadas com GO-COOH e LPEI adicionados separadamente, porém nas mesmas proporções do material funcionalizado covalentemente. Os dados podem ser observados na figura 14.



**Figura 14.** (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.

Apesar de não ser evidenciado uma banda, na Figura 14-a é nítido o deslocamento crescente, de acordo com a concentração, das regiões características da banda C=O do óxido de grafeno carboxilado. A Figura 14-b deixa explícito a importância da funcionalização do OG-COOH com LPEI para formação das nanopartículas. Comparando o espectro após a redução fotoquímica com o observado na Figura 13-c, nota-se uma diminuição substancial da intensidade dos picos correspondentes aos plasmons de superfície, entre 400-405 nm, e um forte alargamento dos mesmos. Esse comportamento é um indício de formação de nanopartículas de prata com tamanhos maiores, maior índice de polidispersividade e geometria com menor simetria.

Os testes para a formação de npAg também foram feitos para sistemas estabilizados somente com poli(etileno imina) ou somente óxido de grafeno carboxilado. O primeiro foi testado seguindo a razão molar  $[LPEI]/[Ag^+] = 10$ , o segundo foi realizado reproduzindo a mesma proporção em massa de GO-COOH usado nas amostras com estabilizantes funcionalizados.

Quando somente estabilizadas com poli(etileno imina) observou-se uma redução significativa da banda característica acompanhada com um leve alargamento da mesma levando a conclusões semelhantes para o sistema estabilizado com OG-COOH+LPEI. Para uma tentativa de estabilização somente com OG-COOH não foi pronunciada a formação de nanopartículas. Desta forma 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. Todavia a presença do óxido de grafeno carboxilado no sistema aprimora os efeitos de ressonância dos plasmons de superfície do metal gerando, conseqüentemente, absorções maiores. Os espectros de absorção no UV-vis para os sistemas anteriores podem ser vistos na seção de anexos.

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

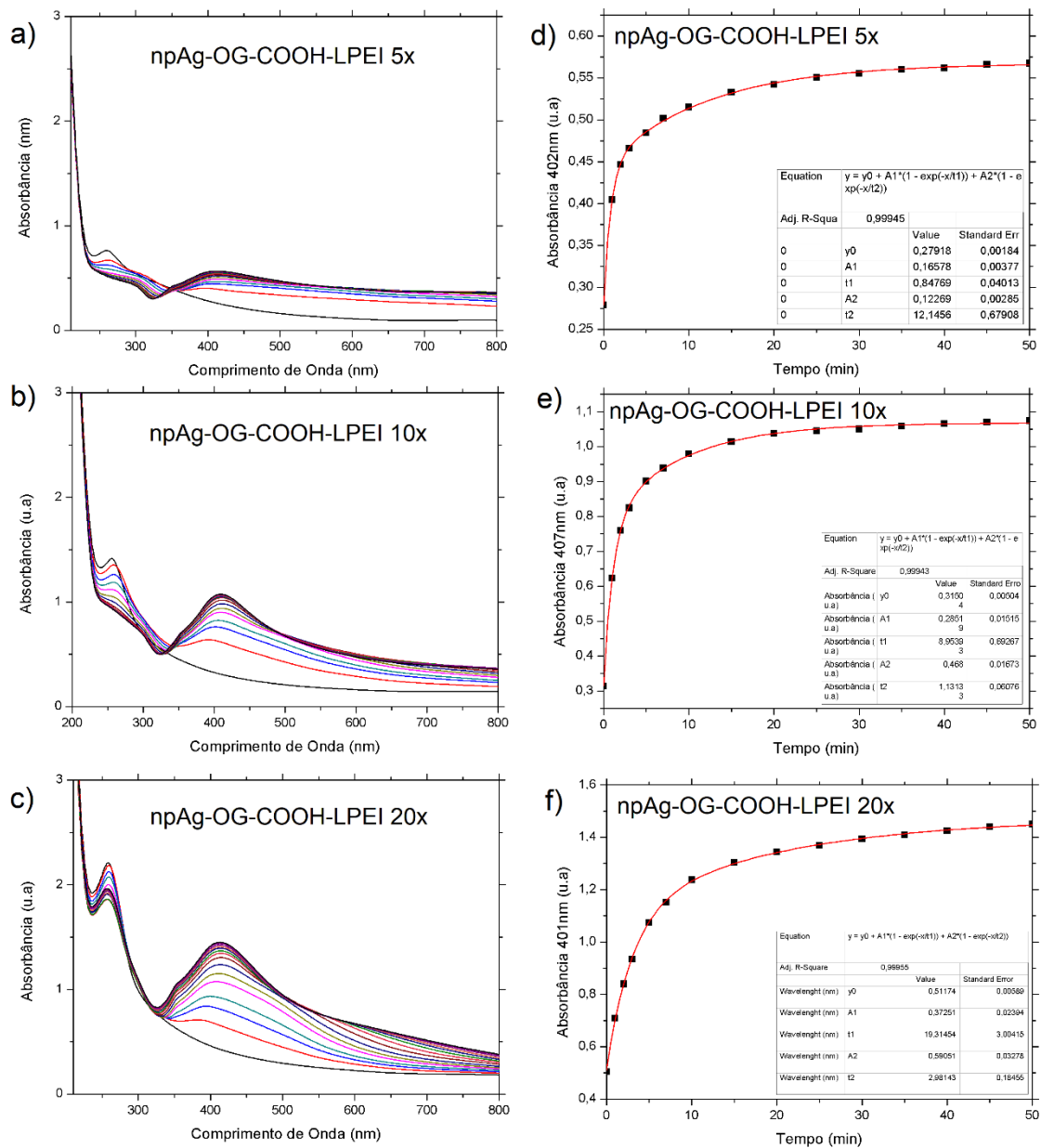


**Tabela 2.** Dados de localização das bandas de absorção.

<b>Sistema</b>	<b>Absorbância (u.a)</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>
npAg-OG-COOH-LPEI 5x	0,9146	400
npAg-OG-COOH-LPEI 10x	1,21614	401
npAg-OG-COOH-LPEI 20x	1,41154	402
npAg-OG-COOH + LPEI 5x	0,30501	401
npAg-OG-COOH + LPEI 10x	0,51551	406
npAg-OG-COOH + LPEI 20x	0,69764	404
npAg-LPEI 10x	0,29155	427
npAg-OG-COOH 10x	-	-

### **6.2.1. Estudo Cinético**

A partir dos dados preliminares de espectroscopia no UV-vis foram selecionadas inicialmente as três amostras de npAg estabilizadas por OG-COOH-LPEI por terem apresentado uma melhor performance na fotorredução. O experimento consistiu na coleta dos espectros de UV-vis das amostras ao longo da reação em um intervalo de 0 a 50 minutos para acompanhamento da formação da banda de RPS. Os gráficos podem ser observados na Figura 15.



**Figura 15.** Em “a,b, c” formação das bandas de RPS ao longo da reação para tempos de 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 minutos. Em “d, e, f” curvas cinéticas de reação ajustadas pela função exponencial associada.

Nas Figuras 15-a, b, c observam-se os crescimentos das bandas características da formação de npAg ao longo do tempo. As intensidades das regiões, para suas respectivas proporções de espécies estabilizadoras, são compatíveis com o observado na Figura 13-c e apresentam uma redução de crescimento significativa a partir de 30 minutos de exposição ao UV. Ao contrário

do comportamento na região de RPS, o pico localizado na faixa de 250-260 nm, para as três soluções, apresenta uma tendência de decréscimo ao decorrer da fotoreação que, surpreendentemente, segue o mesmo ajuste exponencial, ou seja, um comportamento inverso ao das curvas cinéticas apresentadas na Figura 16. Os gráficos cinéticos para tal região são apresentados nos anexos.

As Figuras 15-d, e, f apresentam as curvas cinéticas correspondentes as bandas de RPS dos sistemas. Os ajustes realizados seguem a equação da exponencial associada que pode ser descrita por:

$$A = A_0 + K_1 * [1 - \exp\left(-\frac{x}{\tau_1}\right)] + K_2 * [1 - \exp\left(-\frac{x}{\tau_2}\right)] \quad [Eq. 4]$$

Os termos A e A<sub>0</sub> correspondem às absorvâncias (em unidades arbitrárias) para qualquer tempo (t) e para t=0 respectivamente. τ<sub>1</sub> e τ<sub>2</sub> representam as constantes temporais do processo. A equação acima também descreve numericamente as taxas de nucleação e crescimento das nanopartículas (min<sup>-1</sup>) através dos parâmetros K<sub>1</sub> e K<sub>2</sub> respectivamente. Os termos exponenciais também se referem, na ordem original, à nucleação e crescimento das nanopartículas. [32]

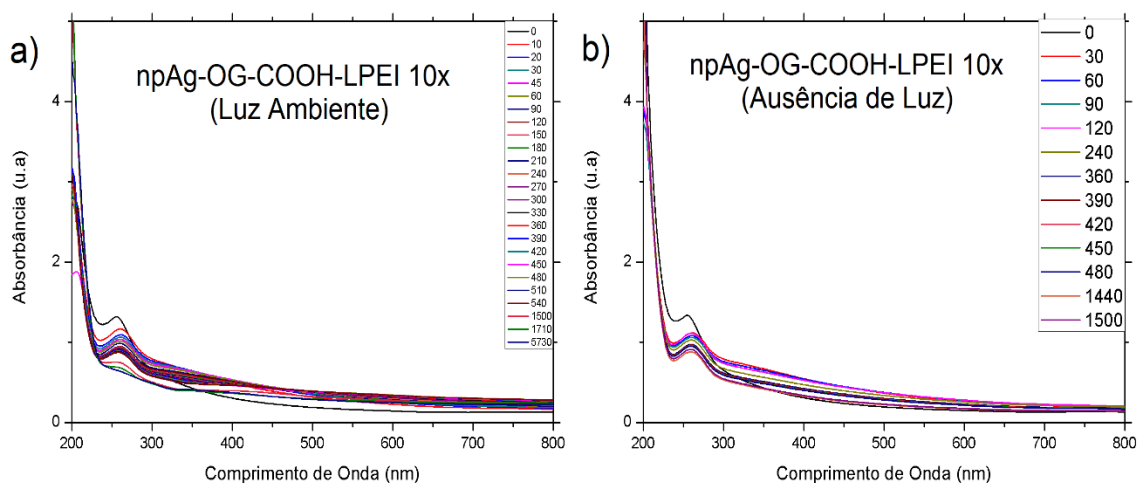
A equação acima é muito semelhante àquela relatada por Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov que apresenta o segundo termo exponencial da equação 4 escrito na forma  $1 - \exp(t/\tau_2)^n$ . A constante n\* é definida pela geometria/formato da nanopartícula e é representada por um número inteiro. Nos experimentos realizados neste trabalho, o ajuste para n=1 foi preciso na definição do comportamento das curvas. As constantes K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, τ<sub>1</sub> e τ<sub>2</sub> são dadas na tabela a seguir. [32]

**Tabela 3.** Parâmetros cinéticos para npAg estabilizadas com óxido de grafeno carboxilado funcionalizado com poli(etileno imina).

<b>npAg-OG-COOH-LPEI 5x</b>	$K_1 = 0,16578 \pm 0,00377$
	$K_2 = 0,12269 \pm 0,00285$
	$\tau_1 = 0,84769 \pm 0,04013$
	$\tau_2 = 12,1456 \pm 0,67908$
<b>npAg-OG-COOH-LPEI 10x</b>	$K_1 = 0,28519 \pm 0,01515$
	$K_2 = 0,46800 \pm 0,01673$
	$\tau_1 = 8,95393 \pm 0,69267$
	$\tau_2 = 1,13133 \pm 0,06076$
<b>npAg-OG-COOH-LPEI 20x</b>	$K_1 = 0,37251 \pm 0,02394$
	$K_2 = 0,59051 \pm 0,03278$
	$\tau_1 = 19,31454 \pm 3,00415$
	$\tau_2 = 2,98143 \pm 0,18455$

Analisando a Tabela 3 observa-se que os valores de  $K_1$  e  $K_2$  se elevam de acordo com o aumento da proporção [Estabilizante]/[Ag]. Isso indica que o aumento da população de agentes estabilizantes no sistema acarreta no aumento da velocidade dos processos de nucleação e crescimento das nanopartículas de prata. A mesma tendência é observada para a constante temporal  $\tau_1$ , porém não se mantém para  $\tau_2$ .

Os estudos cinéticos também foram realizados para o sistema exposto apenas à luminosidade ambiente e no escuro a fim de verificar se na ausência da radiação UV havia formação de npAg. Os tempos de leitura para ambos os casos ultrapassaram as 24h e, mesmo assim, não foi pronunciada a formação de nanopartículas metálicas. Assim pode ser confirmado a grande importância da luz UV para condução da redução dos íons de prata. Os gráficos para ambos os casos podem ser vistos na Figura 16.



**Figura 16.** (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).

As curvas cinéticas também foram produzidas para o sistema estabilizado apenas com poli(etileno imina) em razão molar  $[LPEI]/[Ag] = 10$ . A taxa de formação das nanopartículas foi pronunciada de forma mais lenta do que aquelas observadas na figura 15. Para o sistema npAg-LPEI 10x, os coeficientes  $K_1$  e  $K_2$  apresentaram um mesmo valor e igual a 0,1186. Os gráficos podem ser vistos na seção de anexos.

### 6.3. Análise de $\zeta$ , Dh, Pdl e pH das amostras

Na Tabela 4 podem ser observados os valores dos parâmetros que predizem a estabilidade coloidal e tamanhos aproximados das nanopartículas de prata medidas no equipamento Zeta Sizer. As npAg-OG-COOH não puderam ser avaliadas com eficiência devido ao elevado tamanho das partículas e grande Pdl que geraram erros durante as leituras.

**Tabela 4.** Análise de estabilidade coloidal e tamanho das npAg.

Material	$\zeta$ (mV)	Dh médio (nm)	PDI	pH
OG-COOH-LPEI	41,37	345	0,518	7,4
OG-COOH	-34,3	333,8	0,454	7,63
npAg-OG-COOH+LPEI 5x	28,23	202,13	0,376	5,64
npAg-OG-COOH+LPEI 10x	29,56	219,76	0,422	5,89
npAg-OG-COOH+LPEI 20x	37,6	228,1	0,496	6,35
npAg-OG-COOH-LPEI 5x	22,5	95,4	0,387	5,45
npAg-OG-COOH-LPEI 10x	29,06	71,4	0,538	5,63
npAg-OG-COOH-LPEI 20x	33	56,88	0,541	6,08
npAg-LPEI	31,73	174,6	0,339	5,5
npAg-OG-COOH	-	-	-	5,7

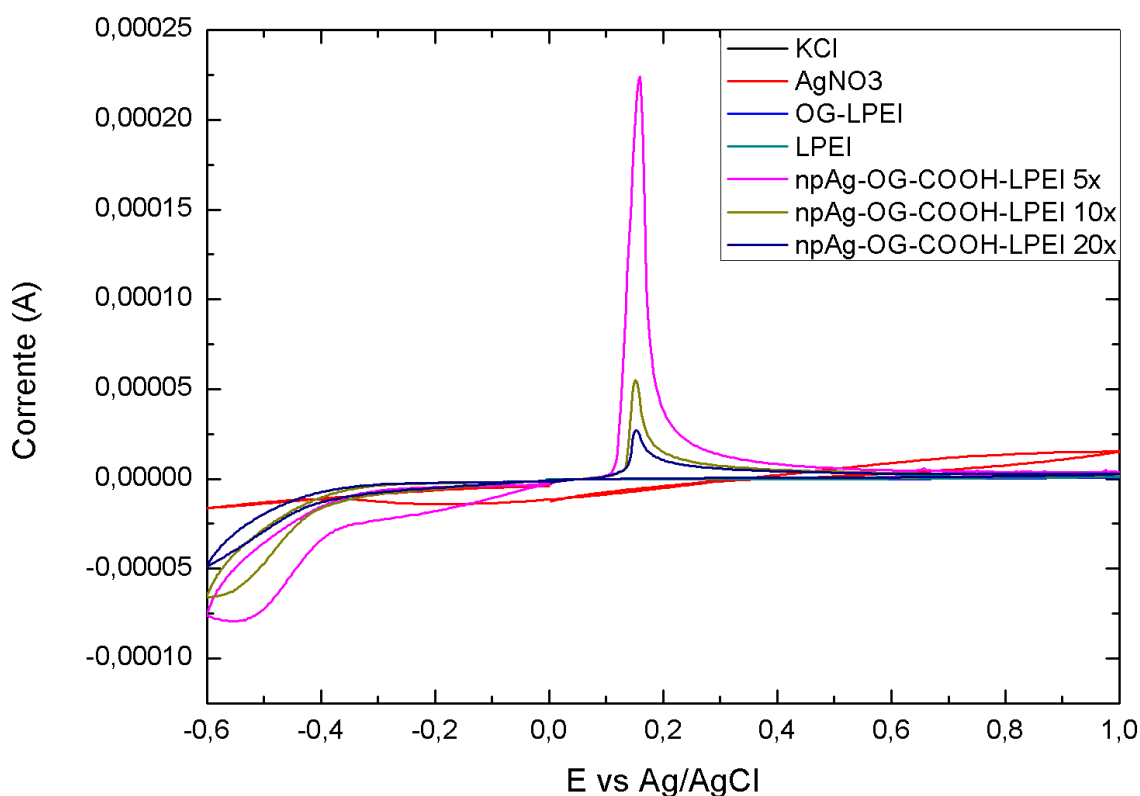
Avaliando o potencial zeta ( $\zeta$ ) pode-se inferir que boa parte dos materiais apresentaram valores que indicam alta estabilidade, visto que demonstraram grande proximidade com os valores ideais descritos na literatura ( $-30 \text{ mV} > \zeta > +30 \text{ mV}$ ). Neste caso, algumas medidas estiveram localizadas entre 20 e 30 mV, porém a alta estabilidade dos materiais foi confirmada a olho nu. Fica claro que outros fatores estabilizadores, como os efeitos eletrostéricos dos agentes, corroboraram 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 de cargas quando o polímero é adicionado na estrutura do OG.

O diâmetro hidrodinâmico médio das amostras indica aproximadamente o que foi esperado quando discutidas as análises de espectroscopia no UV-vis. A decrescente ordem de tamanhos para as sequências estabilizadas por OG-COOH + LPEI, LPEI e OG-COOH-LPEI confirmam que para as amostras onde foi usado o óxido de grafeno funcionalizado com LPEI houve uma redução considerável dos tamanhos das npAg. Já o índice de polidispersividade dos materiais não seguiram a tendência esperada. Observa-se que os valores de Pdl

para a grande maioria das amostras se mantiveram acima de 0,4 o que é um indício de uma média para grande diversidade de tamanhos de npAg nos coloides.

#### 6.4. Análise Eletroquímica

A voltametria cíclica e análise de pulso diferencial foram realizadas nas melhores amostras para observação da eficiência dos processos de nucleação e crescimento para cada concentração de estabilizante. Neste procedimento foi utilizado o ITO (óxido de estanho dopado com índio) como eletrodo de trabalho a uma velocidade de varredura de 50 mV/s. Além disso as amostras foram analisadas em uma solução de KCl 0,1 M com adição de 1 mL de amostra para 30 mL de solução padrão.



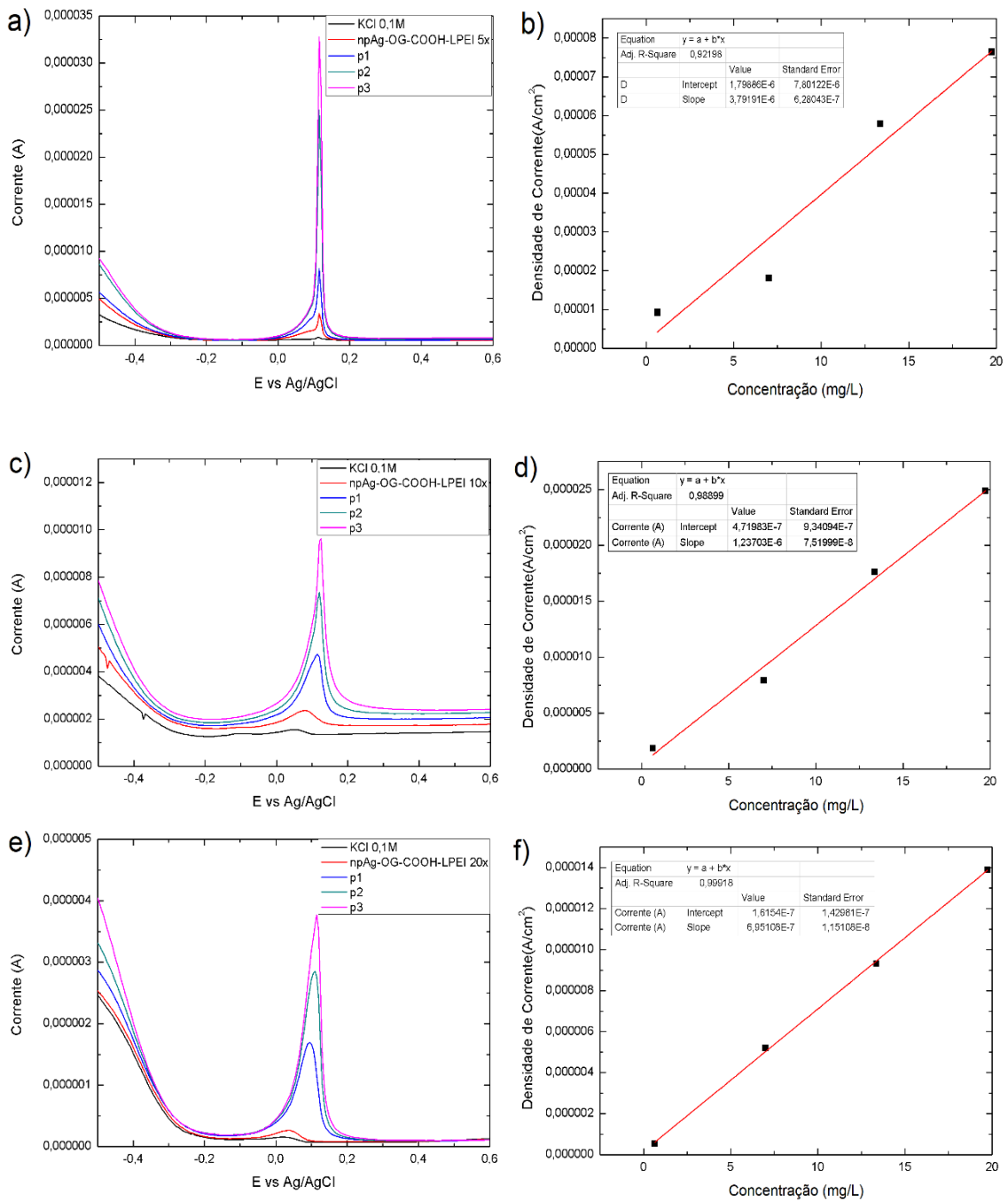
**Figura 17.** Voltametria cíclica das amostras de npAg produzidas a partir do óxido de grafeno funcionalizado com LPEI para as diferentes proporções molares.

Na Figura 17 podem ser observadas a região de oxidação da prata ( $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+$ ) representada pelas bandas em + 0,2 V e a região de redução ( $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ ) da mesma em - 0,55 V. Pode-se observar que o aumento da proporção

[Redutor]/[Ag] reflete diretamente na diminuição das correntes características da prata que pode ser traduzido no decréscimo de quantidade de prata livre no sistema, ou seja, há uma maior eficiência na redução da prata ao final da reação. Nota-se também que os precursores empregados na formação das nanopartículas não apresentam respostas significativas na região de potencial analisada.

Os valores quantitativos de prata livre foram adquiridos a partir da análise de pulso diferencial. A técnica foi realizada utilizando a mesma velocidade de varredura e padrão descritos anteriormente. Foram adicionados 1 mL das amostras na solução padrão de KCl (30 mL) para cada análise individual e, em seguida, realizou-se 3 adições de 100  $\mu$ L de padrão de AgNO<sub>3</sub> (3 g/L) com varreduras para cada adição. As curvas eletroquímicas foram construídas para cada amostra a fim de coletar a corrente máxima de oxidação para o material e suas respectivas adições do padrão ( $p_x$ ) de nitrato de prata. A partir dos máximos obtidos, foi produzida a curva de densidade de corrente ( $A.cm^{-2}$ ) por concentração de prata ( $mg.L^{-1}$ ). A obtenção da concentração de prata livre é dada pelo módulo do ponto em que a reta toca o eixo X. A análise pode ser vista na Figura 18 e os valores de prata livre na Tabela 5.





**Figura 18.** Pulso diferencial das amostras estabilizadas com OG-COOH funcionalizado com LPEI para as proporções molares de 5x (a, b), 10x (c, d) e 20x (e, f). O cálculo de concentração de Ag<sup>+</sup> foi realizado considerando que 63,5% da massa de AgNO<sub>3</sub> é correspondente ao peso da prata.

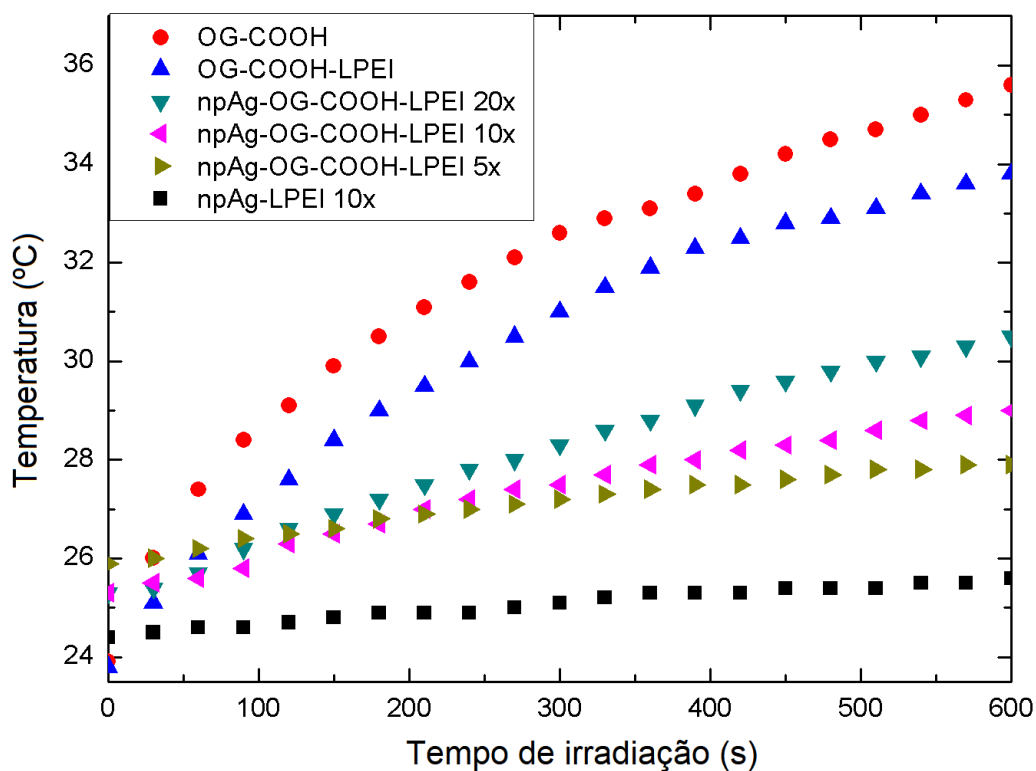
**Tabela 5.** Quantidade de prata livre e rendimento percentual de formação de npAg nas amostras.

<b>Amostras</b>	<b>[Ag<sup>+</sup>]</b>	<b>[npAg]</b>	<b>% [npAg]</b>
npAg-OG-COOH- LPEI 5x	14,24 mg.L <sup>-1</sup>	4,86 mg.L <sup>-1</sup>	25,45%
npAg-OG-COOH- LPEI 10x	11,44 mg.L <sup>-1</sup>	7,65 mg.L <sup>-1</sup>	40,05%
npAg-OG-COOH- LPEI 20x	6,97 mg.L <sup>-1</sup>	12,13 mg.L <sup>-1</sup>	63,51%

A Figura 18 e os dados da Tabela 5 comprovam que o aumento da concentração de compósito no sistema favorece um maior rendimento na formação de nanopartículas de prata. Este comportamento pode estar diretamente relacionado ao aumento de pontos de nucleação de acordo com o acréscimo de estabilizante no sistema o que evidencia um caráter facilitador da fase inicial de formação das npAg.

### **6.5. Análise Fototérmica**

A fim de caracterizar o potencial fototérmico das amostras, foram realizadas análises para observação da variação de temperatura em função do tempo das mesmas. As amostras foram colocadas em um béquer de 10 mL em uma proporção de 1 mL de amostra para 4 mL de água deionizada. Como fonte de aquecimento, foi utilizado um laser cujo comprimento de onda da radiação é igual a 808 nm. A coleta dos dados de variação de temperatura foi feita através de um termopar ao longo de 10 minutos de irradiação. O gráfico T(°C) x t(s) pode ser visto na Figura 19.



**Figura 19.** Gráfico de variação de temperatura ao longo do tempo para as principais amostras.

A Figura 19 mostra o comportamento das amostras e dos precursores baseados em óxido de grafeno ao serem irradiados pelo laser. Observa-se que a adição de OG-COOH na composição reacional aperfeiçoa o comportamento fototérmico das amostras quando comparadas com aquela estabilizada apenas com LPEI. Além disso, o aumento de OG-COOH na composição aumenta também a variação de temperatura ao longo dos 10 minutos. A tabela a seguir mostra, em termos quantitativos, a variação total no tempo analisado.

**Tabela 6.** Variação de temperatura das amostras em 10 min de exposição ao feixe monocromático de 808 nm.

<b>Amostras</b>	<b>T<sub>inicial</sub></b>	<b>T<sub>final</sub></b>	<b><math>\Delta T</math></b>
npAg-OG-COOH-LPEI 5x	25,9 °C	27,9 °C	2,0 °C
npAg-OG-COOH-LPEI 10x	25,3 °C	29,0 °C	3,7 °C
npAg-OG-COOH-LPEI 20x	25,3 °C	30,5 °C	5,2 °C
npAg-LPEI 10x	24,4 °C	25,6 °C	1,2 °C
OG-COOH	23,9 °C	35,6 °C	11,7 °C
OG-COOH-LPEI	23,8 °C	33,8 °C	10,0 °C

A Tabela 6 deixa evidente a importância do óxido de grafeno carboxilado para aplicações fototérmicas do material. Ao comparar-se a amostra de npAg-OG-COOH-LPEI 10x com npAg-LPEI 10x observa-se uma diferença de aproximadamente 3x entre  $\Delta T$ . Apesar da importância do OG-COOH estar confirmada, as variações foram pouco satisfatórias e podem ser atribuídas à alta diluição das amostras combinadas com a própria diluição imposta na realização da técnica.

## 7. Conclusão

A produção de nanopartículas de prata pelo método fotoquímico a partir do uso de óxido de grafeno carboxilado e poli(etileno imina) como agentes estabilizantes foi possível. A variação de concentração dos estabilizadores interfere diretamente nas características e comportamento das npAg e, além disso, o emprego apenas do OG-COOH não é suficiente para a formação das nanopartículas. Destaca-se que a luz ambiente ou a ausência dela não são suficientes para a redução do metal evidenciando a importância da luz UV para o mecanismo.

A produção foi realizada para sistemas estabilizados com OG-COOH funcionalizado com LPEI, com os agentes separados (sem ligação covalente) de OG-COOH e LPEI em um mesmo meio e para o emprego apenas do polímero. A partir das análises foi confirmado que os agentes funcionalizados apresentaram melhores resultados quando comparados com os demais. A elevação da razão molar entre  $[OG-COOH-LPEI]/[Ag]$  gera uma diminuição do tamanho das npAg, eleva as taxas de nucleação e crescimento das mesmas e aumenta a quantidade de prata reduzida durante o experimento, ou seja, estão relacionados diretamente com o aumento dos pontos de nucleação resultantes do acréscimo de agente estabilizador. Estes resultados podem ser confirmados pelas análises de espectroscopia no UV-vis, cinética química e diâmetro hidrodinâmico.

A estabilidade dos coloides de npAg foi vista através dos dados de potenciais zeta. Todos apresentaram valores próximos a 30 mV caracterizando uma boa estabilidade quando combinada com os efeitos eletrostáticos proporcionados pelo OG-COOH e LPEI. Os índices de polidispersividade das amostras foram de valores médios a altos (0,300 - 0,500) indicando uma relativa variedade de tamanhos presentes nos coloides. Além disso, apesar de variações não satisfatórias devido à baixa concentração empregada, os ensaios fototérmicos mostram que o OG-COOH tem uma influência positiva no aumento da variação de temperatura ao longo do tempo a partir de um laser de 808 nm como fonte de excitação. Em relações proporcionais, o acréscimo de OG-COOH

aumenta quase 3x o valor de  $\Delta T$  quando comparado com nanopartículas estabilizadas apenas com o polímero.

## **8. Perspectivas**

- a) Estudar variações das concentrações de compósito e do  $\text{AgNO}_3$  para aprimorar os efeitos de fototermia;
- b) Realizar um estudo morfológico dos materiais por microscopia eletrônica de transmissão;
- c) Realizar medidas de FT-IR e Raman para compreender o comportamento cinético da banda próxima a 256 nm;
- d) Realizar um estudo de aplicabilidade do material em SERS;
- e) Replicar o estudo para produção de nanopartículas de ouro.

## 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. Fujistuka, T. Majima, Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 10 (2009) 33–56; M. Grzelczak, L. M. Liz-Marzan, The relevance of light in the formation of colloidal metal nanoparticles *Chem. Soc. Rev.* 43, p.2089-2097, 2014;
- [4] Jia, C.-J.; Schuth, F. Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics*. p. 2457-2487, 2011;
- [5] Signori, A. M.; Santos, K. D. O.; Eising, R.; Albuquerque, B. L.; Giacomelli, F. C.; Domingos, J. B. Formation of catalytic silver nanoparticles supported on branched polyethyleneimine derivatives. *Langmuir*. 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] Kuo, W.-S. *et al.* Gold nanomaterials conjugated with indocyanine green for dual-modality photodynamic and photothermal therapy. *Biomaterials* 33, p. 3270–3278, 2012;

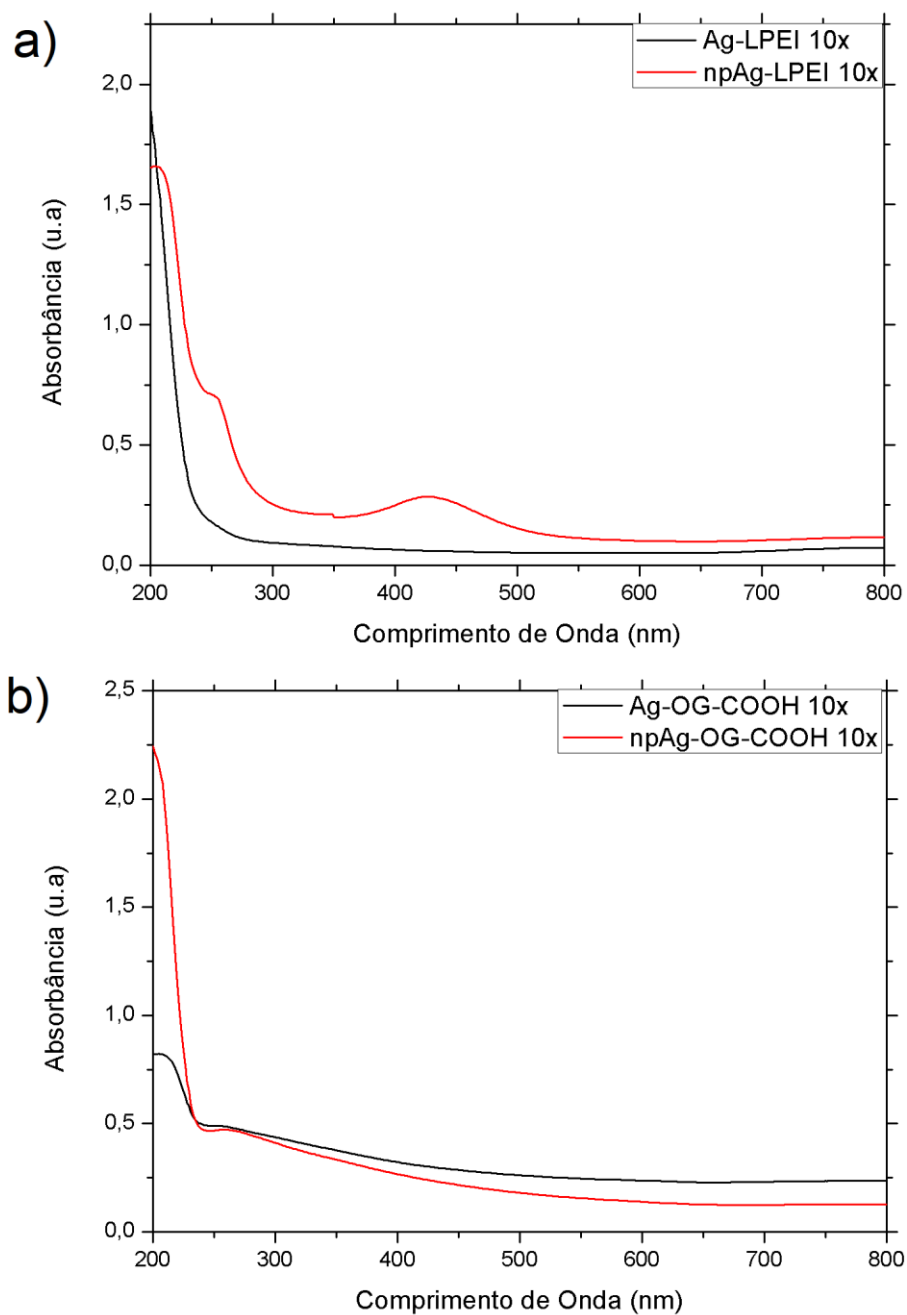
- [8] Cancino, J.; Marangoni, V. S.; Zucolotto, V. Nanotecnologia em medicina: Aspectos fundamentais e principais preocupações. *Quimica Nova*, Vol 37, nº 3, p. 521-526, 2014;
- [9] Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian J. of Chem*, 2017;
- [10] Thompson, D. Michael Faraday's Recognition of Ruby Gold: the Birth of Modern Nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40(4), p. 267-269, 2007;
- [11] 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;
- [12] Daniel, M.; Astruc, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology. *Chem. Rev*, p. 104-293, 2004;
- [13] 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*, Vol. 20, p. 5429-5439, 2012;
- [14] Warmack, R. J.; Humphrey, S. L. "Observation of two surface-plasmon modes on gold particles," *Phys. Rev. B Condens. Matter* 34(4), p. 2246–2252, 1986;
- [15] Noguez, C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *The Journal of Physical Chemistry C*. 111, p. 3806-3819, 2007;
- [16] Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Rev. of Phys. Chem.*, vol. 58, p. 267-297. 2007;
- [17] Handbook, Biacore Sensor Surface. Edição AB. BR-1005-71, 2008;



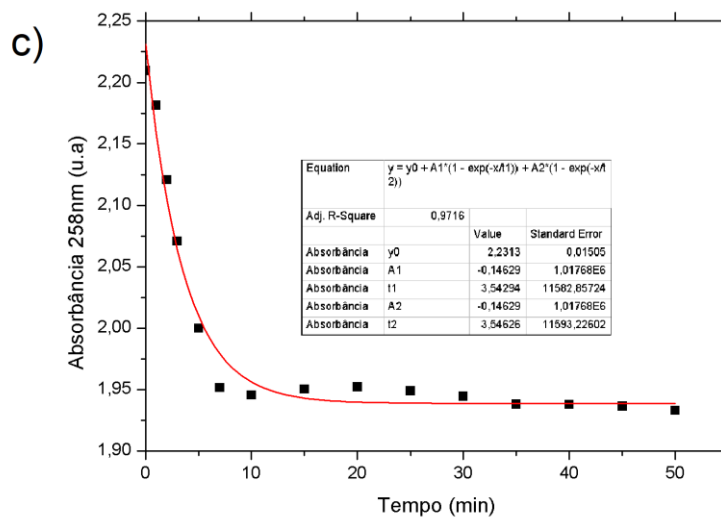
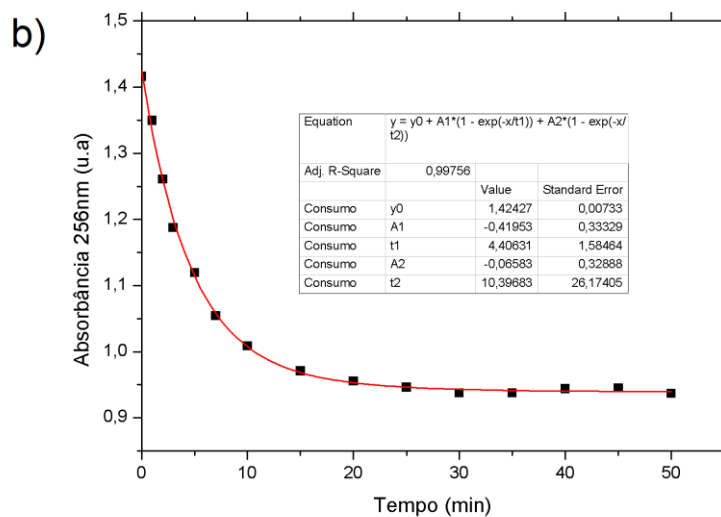
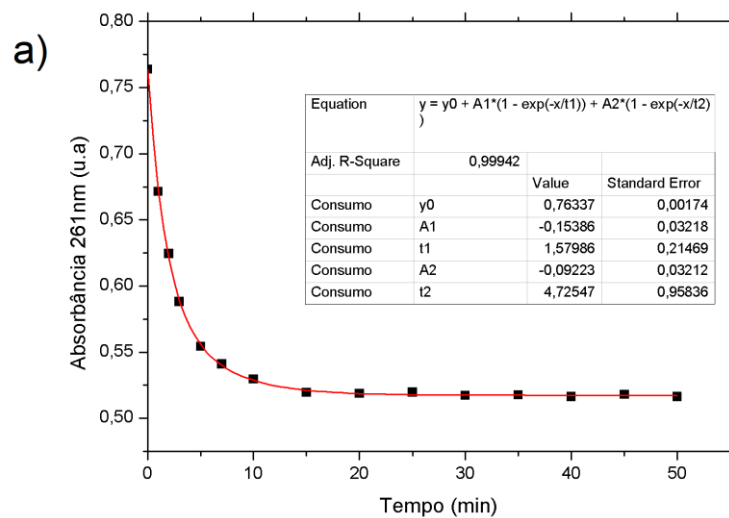
- [18] Fujimoto, T.; Terauchi, S.; Umehara, H.; Kojima, I.; Henderson, W. Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts. *Chemistry of Materials*, v. 13, n. 3, p. 1057-1060, 2001;
- [19] Santos, K. O. Nanopartículas de prata e prata-paládio estabilizadas pela polietilenoimina linear funcionalizada: formação, caracterização e aplicações catalíticas. Universidade Federal de Santa Catarina. Tese de Doutorado, p. 35-41, 2012;
- [20] 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), 1–44, 1999;
- [21] Grzelczak, M.; Liz-Marzán, L. M. The relevance of light in the formation of colloidal metal nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 7, p. 2089-2097, 2014.
- [22] 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;
- [23] 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;
- [24] 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*, v. 11, n. 2, p. 54-57, 2016;
- [25] 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;
- [26] Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39, p. 228–240, 2009;

- [27] 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;
- [28] Schaffazick, S. A.; Guterres, S. S.; Freitas, L. L.; Pohlmann, A. R.; Physicochemical characterization and stability of the polymeric nanoparticle system for drug administration. *Quím. Nova*, vol. 26, nº 5, 2003;
- [29] 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*, vol. 407, p. 22–28, 2013;
- [30] Wang, X. et al. Antibacterial and anticoagulation properties of carboxylated graphene oxide-lanthanum complexes. *J. Mater. Chem*, vol. 22, p. 1673–1678, 2012;
- [31] 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*, vol. 50(10), p. 3407–3415, 2012;
- [32] 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*, p. 13-26, 2019;

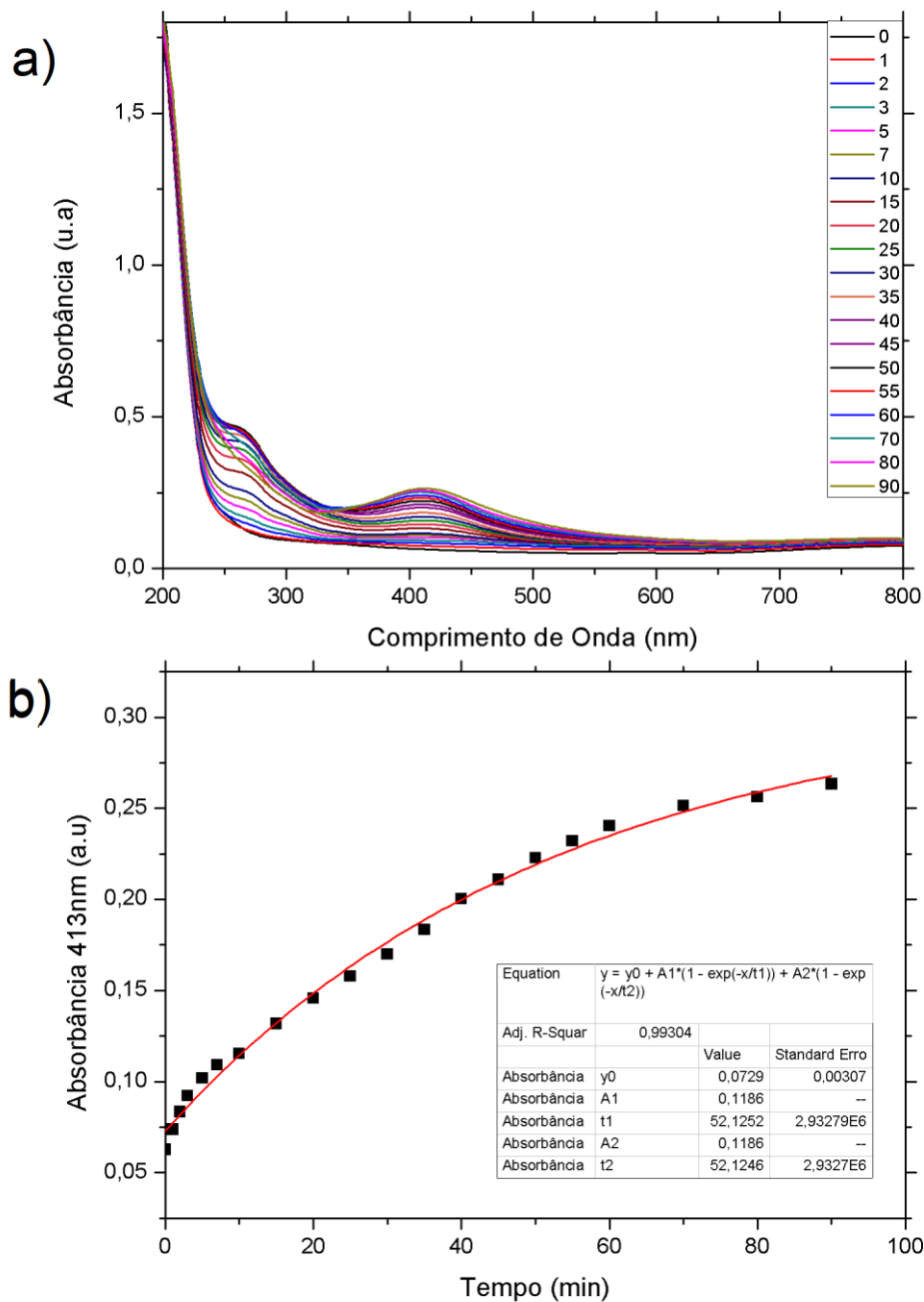
## 10. Anexos



**Figura 14.1.** (a) Formação de nanopartículas de prata na presença de poli(etileno imina). (b) Formação de nanopartículas de prata na presença de óxido de grafeno carboxilado.



**Figura 15.1.** (a) Tendência cinética para npAg-OG-COOH-LPEI 5x em 261 nm. (b) Tendência cinética para npAg-OG-COOH-LPEI 10x em 256 nm. (c) Tendência cinética para npAg-OG-COOH-LPEI 20x em 258 nm.



**Figura 15.2.** (a) Acompanhamento cinético para sistema npAg-LPEI 10x de 0 a 90 minutos. (b) Curva ajustada para formação de npAg.