

NANOCIÊNCIAS E NANOTECNOLOGIA:

Pesquisa e Aplicações

Juan Ramón Collet-Lacoste
(Organizador)



**EDITORIA
ARTEMIS**

2022

NANOCIÊNCIAS E NANOTECNOLOGIA:

Pesquisa e Aplicações

Juan Ramón Collet-Lacoste
(Organizador)



**EDITORIA
ARTEMIS**

2022



O conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição Creative Commons Atribuição-Não-Comercial NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0). Direitos para esta edição cedidos à Editora Artemis pelos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento, desde que sejam atribuídos créditos aos autores, e sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

A responsabilidade pelo conteúdo dos artigos e seus dados, em sua forma, correção e confiabilidade é exclusiva dos autores. A Editora Artemis, em seu compromisso de manter e aperfeiçoar a qualidade e confiabilidade dos trabalhos que publica, conduz a avaliação cega pelos pares de todos manuscritos publicados, com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

| | |
|--------------------------|--|
| Editora Chefe | Prof. ^a Dr. ^a Antonella Carvalho de Oliveira |
| Editora Executiva | M. ^a Viviane Carvalho Mocellin |
| Direção de Arte | M. ^a Bruna Bejarano |
| Diagramação | Elisangela Abreu |
| Organizador | Prof. Dr. Juan Ramón Collet-Lacoste |
| Imagem da Capa | Liuzishan/123RF |
| Bibliotecária | Janaina Ramos – CRB-8/9166 |

Conselho Editorial

Prof.^a Dr.^a Ada Esther Portero Ricol, *Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría”*, Cuba
Prof. Dr. Adalberto de Paula Paranhos, Universidade Federal de Uberlândia
Prof.^a Dr.^a Amanda Ramalho de Freitas Brito, Universidade Federal da Paraíba
Prof.^a Dr.^a Ana Clara Monteverde, *Universidad de Buenos Aires, Argentina*
Prof.^a Dr.^a Ana Júlia Viamonte, Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), Portugal
Prof. Dr. Ángel Mujica Sánchez, *Universidad Nacional del Altiplano, Peru*
Prof.^a Dr.^a Angela Ester Mallmann Centenaro, Universidade do Estado de Mato Grosso
Prof.^a Dr.^a Begoña Blandón González, *Universidad de Sevilla, Espanha*
Prof.^a Dr.^a Carmen Pimentel, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof.^a Dr.^a Catarina Castro, Universidade Nova de Lisboa, Portugal
Prof.^a Dr.^a Cirila Cervera Delgado, *Universidad de Guanajuato, México*
Prof.^a Dr.^a Cláudia Padovesi Fonseca, Universidade de Brasília-DF
Prof.^a Dr.^a Cláudia Neves, Universidade Aberta de Portugal
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos, Universidade Federal da Grande Dourados
Prof. Dr. David García-Martul, *Universidad Rey Juan Carlos de Madrid, Espanha*
Prof.^a Dr.^a Deuzimar Costa Serra, Universidade Estadual do Maranhão
Prof.^a Dr.^a Dina Maria Martins Ferreira, Universidade Estadual do Ceará
Prof.^a Dr.^a Eduarda Maria Rocha Teles de Castro Coelho, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Portugal
Prof. Dr. Eduardo Eugênio Spers, Universidade de São Paulo
Prof. Dr. Eloi Martins Senhoras, Universidade Federal de Roraima, Brasil



Prof.ª Dr.ª Elvira Laura Hernández Carballido, *Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo*, México
Prof.ª Dr.ª Emilas Darlene Carmen Lebus, *Universidad Nacional del Nordeste/ Universidad Tecnológica Nacional*, Argentina
Prof.ª Dr.ª Erla Mariela Morales Morgado, *Universidad de Salamanca*, Espanha
Prof. Dr. Ernesto Cristina, *Universidad de la República*, Uruguay
Prof. Dr. Ernesto Ramírez-Briones, *Universidad de Guadalajara*, México
Prof. Dr. Gabriel Díaz Cobos, *Universitat de Barcelona*, Espanha
Prof.ª Dr.ª Gabriela Gonçalves, Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), Portugal
Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Brasil
Prof.ª Dr.ª Gladys Esther Leoz, *Universidad Nacional de San Luis*, Argentina
Prof.ª Dr.ª Glória Beatriz Álvarez, *Universidad de Buenos Aires*, Argentina
Prof. Dr. Gonçalo Poeta Fernandes, Instituto Politécnico da Guarda, Portugal
Prof. Dr. Gustavo Adolfo Juarez, *Universidad Nacional de Catamarca*, Argentina
Prof.ª Dr.ª Iara Lúcia Tescarollo Dias, Universidade São Francisco, Brasil
Prof.ª Dr.ª Isabel del Rosario Chiyon Carrasco, *Universidad de Piura*, Peru
Prof.ª Dr.ª Isabel Yohena, *Universidad de Buenos Aires*, Argentina
Prof. Dr. Ivan Amaro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil
Prof. Dr. Iván Ramon Sánchez Soto, *Universidad del Bío-Bío*, Chile
Prof.ª Dr.ª Ivânia Maria Carneiro Vieira, Universidade Federal do Amazonas, Brasil
Prof. Me. Javier Antonio Albornoz, *University of Miami and Miami Dade College*, Estados Unidos
Prof. Dr. Jesús Montero Martínez, *Universidad de Castilla - La Mancha*, Espanha
Prof. Dr. João Manuel Pereira Ramalho Serrano, Universidade de Évora, Portugal
Prof. Dr. Joaquim Júlio Almeida Júnior, UniFIMES - Centro Universitário de Mineiros, Brasil
Prof. Dr. José Cortez Godínez, Universidad Autónoma de Baja California, México
Prof. Dr. Juan Carlos Cancino Diaz, Instituto Politécnico Nacional, México
Prof. Dr. Juan Carlos Mosquera Feijoo, *Universidad Politécnica de Madrid*, Espanha
Prof. Dr. Juan Diego Parra Valencia, *Instituto Tecnológico Metropolitano de Medellín*, Colômbia
Prof. Dr. Juan Manuel Sánchez-Yáñez, *Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo*, México
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil
Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Brasil
Prof.ª Dr.ª Lívia do Carmo, Universidade Federal de Goiás, Brasil
Prof.ª Dr.ª Luciane Spanhol Bordignon, Universidade de Passo Fundo, Brasil
Prof. Dr. Luis Fernando González Beltrán, Universidad Nacional Autónoma de México, México
Prof. Dr. Luis Vicente Amador Muñoz, *Universidad Pablo de Olavide*, Espanha
Prof.ª Dr.ª Macarena Esteban Ibáñez, *Universidad Pablo de Olavide*, Espanha
Prof. Dr. Manuel Ramiro Rodríguez, *Universidad Santiago de Compostela*, Espanha
Prof.ª Dr.ª Márcia de Souza Luz Freitas, Universidade Federal de Itajubá, Brasil
Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Brasil
Prof. Dr. Marcos Vinicius Meiado, Universidade Federal de Sergipe, Brasil
Prof.ª Dr.ª Mar Garrido Román, *Universidad de Granada*, Espanha
Prof.ª Dr.ª Margarida Márcia Fernandes Lima, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil
Prof.ª Dr.ª Maria Aparecida José de Oliveira, Universidade Federal da Bahia, Brasil
Prof.ª Dr.ª Maria Carmen Pastor, *Universitat Jaume I*, Espanha
Prof.ª Dr.ª Maria do Céu Caetano, Universidade Nova de Lisboa, Portugal
Prof.ª Dr.ª Maria do Socorro Saraiva Pinheiro, Universidade Federal do Maranhão, Brasil
Prof.ª Dr.ª Maria Lúcia Pato, Instituto Politécnico de Viseu, Portugal

Prof.^a Dr.^a Maritza González Moreno, *Universidad Tecnológica de La Habana*, Cuba
Prof.^a Dr.^a Mauriceia Silva de Paula Vieira, Universidade Federal de Lavras, Brasil
Prof.^a Dr.^a Odara Horta Boscolo, Universidade Federal Fluminense, Brasil
Prof. Dr. Osbaldo Turpo-Gebera, *Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa*, Peru
Prof.^a Dr.^a Patrícia Vasconcelos Almeida, Universidade Federal de Lavras, Brasil
Prof.^a Dr.^a Paula Arcoverde Cavalcanti, Universidade do Estado da Bahia, Brasil
Prof. Dr. Rodrigo Marques de Almeida Guerra, Universidade Federal do Pará, Brasil
Prof. Dr. Saulo Cerqueira de Aguiar Soares, Universidade Federal do Piauí, Brasil
Prof. Dr. Sergio Bitencourt Araújo Barros, Universidade Federal do Piauí, Brasil
Prof. Dr. Sérgio Luiz do Amaral Moretti, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil
Prof.^a Dr.^a Silvia Inés del Valle Navarro, *Universidad Nacional de Catamarca*, Argentina
Prof.^a Dr.^a Solange Kazumi Sakata, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo (USP), Brasil
Prof.^a Dr.^a Teresa Cardoso, Universidade Aberta de Portugal
Prof.^a Dr.^a Teresa Monteiro Seixas, Universidade do Porto, Portugal
Prof. Dr. Valter Machado da Fonseca, Universidade Federal de Viçosa, Brasil
Prof.^a Dr.^a Vanessa Bordin Viera, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
Prof.^a Dr.^a Vera Lúcia Vasilévski dos Santos Araújo, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
Prof. Dr. Wilson Noé Garcés Aguilar, *Corporación Universitaria Autónoma del Cauca*, Colômbia

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

N186 Nanociências e nanotecnologia: pesquisa e aplicações /
Organizador Juan Ramón Collet-Lacoste. – Curitiba-
PR: Artemis, 2022.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-87396-66-8

DOI 10.37572/EdArt_290822668

1. Nanociência. 2. Nanotecnologia. 3. Pesquisa. I.
Collet-Lacoste, Juan Ramón (Organizador). II. Título.

CDD 620.5

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166



PRÓLOGO

Las propiedades particulares de las Nps, muy diferentes en muchos aspectos a las de sus sólidos masivos, han abierto nuevos campos de estudio e investigación a todo nivel: teóricos y aplicados. Son más inestables que los sólidos masivos de los que se diferencian principalmente por su estructura electrónica que no suele ser continua. Esto es una ventaja a nivel de su reactividad y suelen presentar superficies específicas altas que son muy propicias para los procesos de catálisis, un ingrediente muy importante en los procesos cinéticos. Otra propiedad interesante es que no presentan defectos estructurales en su volumen como vacancias o dislocaciones, a diferencia de sus correspondientes sólidos masivos.

Las presentes monografías forman parte del título: “Nanociências e Nanotecnologia: Pesquisa e Aplicações”. Los artículos están ordenados de lo más general (e.g., producción y caracterización de las Nps) a los relacionados con aplicaciones prácticas (e.g., foto catálisis y a su relación principalmente con aplicaciones de origen biológico).

Estos muestran la potencialidad de las nanotecnologías en la comprensión de nuevas aplicaciones en campos tan variados como la catálisis, fotocátalisis, bio-remediación, contaminantes, ambientes acuáticos, antisépticos, bactericidas, virucidas, compuestos bio-activos, biosíntesis extracelular e intracelular, estudio de suelos, vegetales y probióticos, etc.

Juan Ramón Collet-Lacoste

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

THE FOLLOWING NEW CONSIDERATIONS ON THE FINKE CHEMICAL MECHANISM OF NANOPARTICLE SYNTHESIS FOR TRANSITION METALS

Juan Ramón Collet-Lacoste

Jorge Javier Acosta

Pablo César Favilla

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226681

CAPÍTULO 2.....28

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE NANOESTRUTURAS DE $Ce_{1-x}Pr_xO_2$

Ana Cristina Tolentino Cabral

Isabela Cristina Fernandes Vaz

Francisco Moura Filho

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226682

CAPÍTULO 3..... 39

SÍNTESE E SEPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA USANDO POLIVINILPIRROLIDONA EM DIMETILFORMAMIDA

Celly Mieko Shinohara Izumi

Beatriz Rocha de Moraes

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226683

CAPÍTULO 4..... 49

REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO VIA RADIAÇÃO IONIZANTE

Solange Kazumi Sakata

Raynara Maria Silva Jacovone

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226684

CAPÍTULO 5..... 61

APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E BIMETÁLICAS EM FOTOCATÁLISE

Luelc Souza da Costa

Rômulo Batista Vieira

Diego Rodrigues de Carvalho

Elayne Valério Carvalho

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226685

CAPÍTULO 6.....87

COMPLEX OXIDATION OF TMB CATALYZED WITH PEROXIDASE-LIKE AU NANOPARTICLES

Zhiming Liu

Wenjian Wu

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226686

CAPÍTULO 7..... 98

USE OF NANOPARTICLES IN THE DEGRADATION OF CONTAMINANTS IN AQUATIC ENVIRONMENTS

Janet Jan-Roblero

Juan A. Cruz-Maya

Axel A. Treviño-Trejo

Oliver Navarrete-Godínez

Hugo A. Álvarez-Hernández

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226687

CAPÍTULO 8..... 108

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE CADMIO MEDIANTE UN SISTEMA ACUOSO DE BIOMASA FÚNGICA

Norma Gabriela Rojas Avelizapa

María Oliva Hernández Jiménez

Luz Irene Rojas Avelizapa

Héctor Paul Reyes Pool

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226688

CAPÍTULO 9..... 116

ESTUDIO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE CADMIO OBTENIDAS A PARTIR DE BIOMASA Y EXTRACTOS FÚNGICOS DE *Fusarium oxysporum*

Diana Alexandra Calvo Olvera

José Daniel Aguilar Loa

Norma Gabriela Rojas Avelizapa

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226689

CAPÍTULO 10.....126

ELABORATION OF AN ANTISEPTIC GEL BASED ON BIOACTIVE COMPOUNDS OF *ORIGANUM VULGARE* AND *ALOE VERA* ENCAPSULATED IN SiO₂ Y ZnO-SnO₂ NANOPARTICLES FOR CONTROLLED RELEASE

Guadalupe Luna Cedillo

Francisco Javier Tzompantzi Morales

Sandra Luz Hernández Valladolid

Juan Manuel Padilla Flores

 https://doi.org/10.37572/EdArt_29082266810

CAPÍTULO 11.....135

Bacillus thuringiensis AND *Micromonospora echinospora* IN *Lactuca sativa* OPTIMIZE NITROGENOUS FERTILIZER WITH A CRUDE EXTRACT OF CARBON NANOPARTICLES

Juan Luis Ignacio-De la Cruz

Juan Manuel Sánchez-Yañez

 https://doi.org/10.37572/EdArt_29082266811

SOBRE EL ORGANIZADOR.....143

ÍNDICE REMISSIVO 144

CAPÍTULO 3

SÍNTESE E SEPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA USANDO POLIVINILPIRROLIDONA EM DIMETILFORMAMIDA

Data de submissão: 10/06/2022

Data de aceite: 29/06/2022

Celly Mieko Shinohara Izumi

Universidade Federal de Juiz de Fora

Departamento de Química

Juiz de Fora – Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/7821202163306775>

Beatriz Rocha de Moraes

Universidade Federal de Juiz de Fora

Departamento de Química

Juiz de Fora – Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/2901660778346324>

RESUMO: A obtenção de nanopartículas metálicas estáveis e com tamanhos e formas controlados é crucial para a sua aplicação tecnológica. Neste trabalho, nanopartículas de prata (AgNPs) triangulares foram preparadas utilizando em meio de dimetilformamida na presença de polivinilpirrolidona. O tamanho das partículas obtidas pode ser controlado com o tempo de reação. A centrifugação do coloide obtido foi empregada para a obtenção de frações contendo AgNPs com diferentes tamanhos médios. As AgNPs produzidas podem ser redispersas em clorofórmio, etanol e água. Os espectros UV-VIS indicam que as AgNPs dispersas em etanol apresentam elevada estabilidade,

não se observa agregação após 26 dias. Além disso, é possível secar a dispersão contendo AgNPs produzindo um pó que pode ser redisperso obtendo-se novamente as AgNPs sem agregação. Estas nanopartículas foram empregadas como substrato SERS (Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície) utilizando o corante Rodamina 6G como molécula de prova e foi possível obter espectros SERS para o corante em até a concentração de 1×10^{-7} mol L⁻¹.

PALAVRAS-CHAVE: Nanopartículas. Nanomateriais. Prata. SERS.

SYNTHESIS AND SEPARATION OF SILVER NANOPARTICLES USING POLYVINYLPIRROLIDONE IN DIMETHYLFORMAMIDE

ABSTRACT: Preparation of stable metallic nanoparticles with controlled sizes and shapes is crucial for their technological application. In this work, triangular silver nanoparticles (AgNPs) were prepared using dimethylformamide in the presence of polyvinylpyrrolidone. The size of the particles synthesized can be controlled by the reaction time. Centrifugation of the colloid obtained was used to achieve fractions containing AgNPs with different average sizes. The AgNPs produced can be redispersed in chloroform, ethanol, and water. The UV-VIS spectra indicate that AgNPs dispersed in ethanol have high stability, with no aggregation observed after 26 days. Furthermore, it is possible to

dry the dispersion containing AgNPs, producing a powder that can be redispersed to obtain the AgNPs again without aggregation. These nanoparticles were used as SERS substrate (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) using Rhodamine 6G dye as a probe molecule. It was possible to obtain SERS spectra for the dye up to a concentration of 1×10^{-7} mol L⁻¹.

KEYWORDS: Nanoparticle. Nanomaterial. Silver. SERS.

1 INTRODUÇÃO

As nanopartículas metálicas (NPs) atraem grande interesse na pesquisa devido às suas singulares propriedades eletrônicas, ópticas e catalíticas (GOESMANN; FELDMANN, 2010; KELLY et al., 2003). O interesse neste tema não é recente, a síntese de coloides de Au foi introduzida por Michael Faraday em 1857. Em particular, as nanopartículas de Au, Ag e Cu apresentam uma ressonância óptica na região do visível fortemente dependente do tamanho e forma da partícula conhecida como ressonância de plasmon de superfície (LSPR). A interação entre a luz incidente e os elétrons livres da superfície metálica causa oscilações coletivas dos mesmos com intensificação do campo elétrico local próximo à superfície da partícula (BARNES; DEREUX; EBBESEN, 2003; KELLY et al., 2003). Devido a esta grande intensificação do campo elétrico próximo à superfície, estruturas que suportam plasmon de superfície despertam grande interesse para aplicações em dispositivos ópticos e marcadores biológicos. As NPs também apresentam relevante importância em estudos analíticos e espectroscópicos através de técnicas e intensificadas por superfície como: fluorescência intensificada por superfície (SEF), espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) e espectroscopia de absorção no infravermelho intensificada por superfície (SEIRA) (LE RU; ETCHEGOIN, 2009; TAM et al., 2007).

A *N,N*-dimetilformamida (DMF) é um solvente utilizado na síntese de nanopartículas de Ag e Au. Além de solvente, o DMF também pode atuar como agente redutor, reduzindo os íons metálicos promovendo a formação das NPs (PASTORIZA-SANTOS; LIZ-MARZÁN, 2009). Além de funcionar como estabilizantes, os agentes de recobrimento como a polivinilpirrolidona (PVP) também podem direcionar a formação de NPs com diferentes morfologias.

Neste trabalho, reportamos a preparação e separação e caracterização de nanopartículas de prata (AgNPs) utilizando o DMF como solvente e agente redutor na presença do PVP. A estabilidade das AgNPs foi estudada em diferentes solventes. Utilizando a Rodamina 6G como molécula prova, avaliamos a atividade SERS das AgNPs.

2. METODOLOGIA

2.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Os reagentes AgNO_3 , polivinilpirrolidona (PVP), com massa molecular média 40,000 Da, *N,N*-dimetilformamida (DMF), etanol, clorofórmio e Rodamina - 6G (Sigma-Aldrich), foram utilizados com recebidos.

Os espectros UV-VIS foram registrados em um espectrômetro UV-1800 UV-VIS (Shimadzu), utilizando uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1,0 mm.

Para a centrifugação dos coloides, empregou-se uma microcentrifuga Eppendorf Minispin plus. Os coloides foram centrifugados em frascos de polietileno usando o rotor modelo F45-12-11.

A imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram registradas em um microscópio de varredura eletrônica FEI Magellan equipado com um canhão de emissão de campo, FEG, (INMETRO, Duque de Caxias – RJ).

Os espectros Raman foram obtidos em um microscópio Raman Bruker SENTERRA Raman com um laser de He-Ne laser (632,8 nm) e um laser de diodo (785 nm). O feixe do laser foi focalizado na amostra utilizando lentes magnificação de 50x ($\text{NA} = 0,51$). A potência do laser foi mantida em 0,2 mW para evitar a degradação da amostra.

2.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA (AgNPs)

As nanopartículas de prata foram preparadas adaptando-se o procedimento descrito por Pastoriza-Santos e Liz-Marzán (PASTORIZA-SANTOS; LIZ-MARZÁN, 2002). Inicialmente, foram preparadas duas soluções em DMF. A primeira contendo 0,0370 g de AgNO_3 em 5,0 mL de DMF e a segunda 0,1600 g de PVP em 5,0 mL de DMF. As duas soluções foram misturas em temperatura ambiente e mantidas em refluxo por 95 minutos.

2.3 ESTABILIDADE DO COLOIDE EM DIFERENTES SOLVENTES

A estabilidade dos coloides contendo as NPs foi investigada em diferentes solventes: DMF, água deionizada, clorofórmio e etanol.

Logo após a síntese, 1,5 mL do coloide foi centrifugado usando 14000 rpm ($12271 \times g$) por 10 min e o sólido foi redisperso no solvente correspondente. A estabilidade dos coloides foi monitorada usando a espectroscopia de absorção no UV-VIS.

AgNPs dispersas em etanol foram secas em temperatura ambiente e o pó obtido foi armazenado em dessecado contendo sílica gel e protegido da luz. Para a redispersão, adicionou-se o pó ao etanol e a mistura foi agitada manualmente.

2.4 SEPARAÇÃO POR CENTRIFUGAÇÃO

As AgNPs de diferentes tamanhos foram separadas através da centrifugação do coloide em diferentes velocidades.

I) O coloide foi centrifugado a 14000 rpm ($12271 \times g$) por 10 min para remover o excesso de íons Ag^+ e PVP presentes após a reação. O sobrenadante foi descartado.

II) O sólido obtido foi redisperso em DMF e centrifugado novamente por 30 min em 14000 rpm. O sobrenadante obtido (Sobrenadante14K) foi guardado para caracterização. O sólido foi redisperso novamente em DMF e centrifugado por 10 min em 14000 rpm. Esse procedimento foi repetido 2 vezes descartando-se o sobrenadante. O sólido obtido foi denominado “Sólido14K”.

III) O “sólido 14K” foi redisperso em DMF e centrifugado por 30 min em 6000 rpm ($2254 \times g$). O sobrenadante obtido (Sobrenadante6K) foi guardado para caracterização. O sólido foi redisperso novamente em DMF e centrifugado por 10 min em 6000 rpm. Esse procedimento foi repetido 2 vezes descartando-se o sobrenadante. O sólido obtido foi denominado “Sólido6K”.

IV) O “sólido 6K” foi redisperso em DMF e centrifugado por 30 min em 2000 rpm ($250 \times g$). O sobrenadante obtido (Sobrenadante2K) foi guardado para caracterização. O sólido foi redisperso novamente em DMF e centrifugado por 10 min em 2000 rpm. Esse procedimento foi repetido 2 vezes descartando-se o sobrenadante. O sólido obtido foi denominado “Sólido2K”.

2.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA SERS

Preparou-se uma solução estoque de Rodamina 6G $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol. Um volume adequado desta solução foi adicionado à 500 μL da suspensão de AgNPs de forma que a concentração final de Rodamina 6G fosse $1,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-6}$ ou $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Essas misturas foram deixadas em repouso por 12 h e então centrifugadas e lavadas com DMF para remoção do excesso de corante. O sólido foi depositado em um slide de vidro e seco sob vácuo em temperatura ambiente.

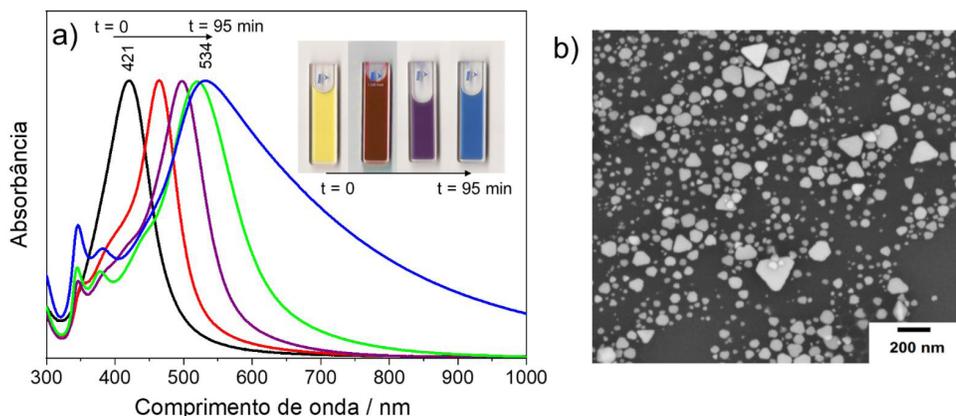
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PREPARAÇÃO E SEPARAÇÃO DAS AgNPs

Na reação empregada neste estudo, o DMF age como um agente redutor, reduzindo os íons Ag^+ formando as AgNPs recobertas com o PVP (PASTORIZA-SANTOS; LIZ-MARZÁN, 2009). Durante a preparação das nanopartículas de Ag (AgNPs) utilizando

o PVP40, observamos que a mistura reacional apresentava inicialmente uma coloração amarelada e após 95 minutos de reação o coloide tinha cor azul.

Figura 1: a) Espectros UV-VIS das alíquotas recolhidas em diferentes tempos de refluxo, no inserto: imagem das cubetas contendo algumas alíquotas recolhidas. b) Imagens MEV das AgNPs obtidas após 95 min de refluxo.



Foram retiradas alíquotas de coloide durante a síntese e os espectros de absorção no UV-VIS de cada uma delas são mostrados na Figura 1a. Inicialmente observa-se uma banda com máximo em 421 nm atribuída a ressonância de plasmon de AgNPs esféricas. Com o decorrer da reação, o máximo de absorção se desloca para maiores comprimentos de onda e novas bandas surgem em cerca de 350 e 380 nm. Esse perfil espectral é característico de nanoprismas triangulares (PASTORIZA-SANTOS; LIZ-MARZÁN, 2009; TANG et al., 2013). Após 95 minutos, o espectro UV-VIS apresenta uma banda larga com máximo em 534 nm indicando a presença de AgNPs com uma grande dispersão de tamanho. A posição do máximo da banda LSPR está relacionada ao tamanho das NPs, com o aumento do tamanho das NPs, a banda se desloca para maiores comprimentos de onda. Estes resultados sugerem que inicialmente formam-se AgNPs esféricas, durante o refluxo, nanoprismas triangulares são formados e estes nanoprismas crescem com o aumento de tempo de refluxo. Na imagem MEV das AgNPs obtidas após 95 min de refluxo (Figura 1b), podemos observar partículas triangulares com grande distribuição tamanho corroborando os resultados de UV-VIS.

As características de sedimentação de nanopartículas dependem do seu tamanho e forma e desta forma, a separação das AgNPs em diferentes faixas de tamanho pode ser realizada através da centrifugação (WANG; YAN; CHEN, 2013). Na Figura 2, são mostrados os espectros de absorção no UV-VIS e as imagens MEV de frações obtidas com diferentes condições de centrifugação. Na primeira etapa de centrifugação (14000 rpm), observamos que o espectro UV-VIS do sobrenadante e do sólido apresentam uma

banda com máximo em 438 nm e 540 nm, respectivamente. Esse resultado indica que AgNPs de tamanhos maiores permanecem no sólido sedimentado enquanto as AgNPs menores estão dispersas no sobrenadante. Quando o “sólido14K” é redisperso em DMF e centrifugado em 6000 rpm, observamos que o sobrenadante apresenta uma banda LSPR com máximo em menor comprimento de onda que o do sólido, sugerindo que houve mais uma vez uma separação por tamanho das AgNPs. As imagens SEM indicam que as AgNPs no “sobrenadante 6K” tem tamanho médio de 29 nm enquanto no “sólido 6K” 44 nm. Na última etapa de separação, “sólido 6K” foi redisperso e centrifugado novamente em 2000 rpm e o sobrenadante apresenta uma banda LSPR com máximo em menor comprimento de onda que o sólido.

Figura 2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das AgNPs e espectros UV-VIS das frações obtidas na separação por centrifugação. I) 14000 rpm, II) 6000 rpm e III) 2000 rpm.

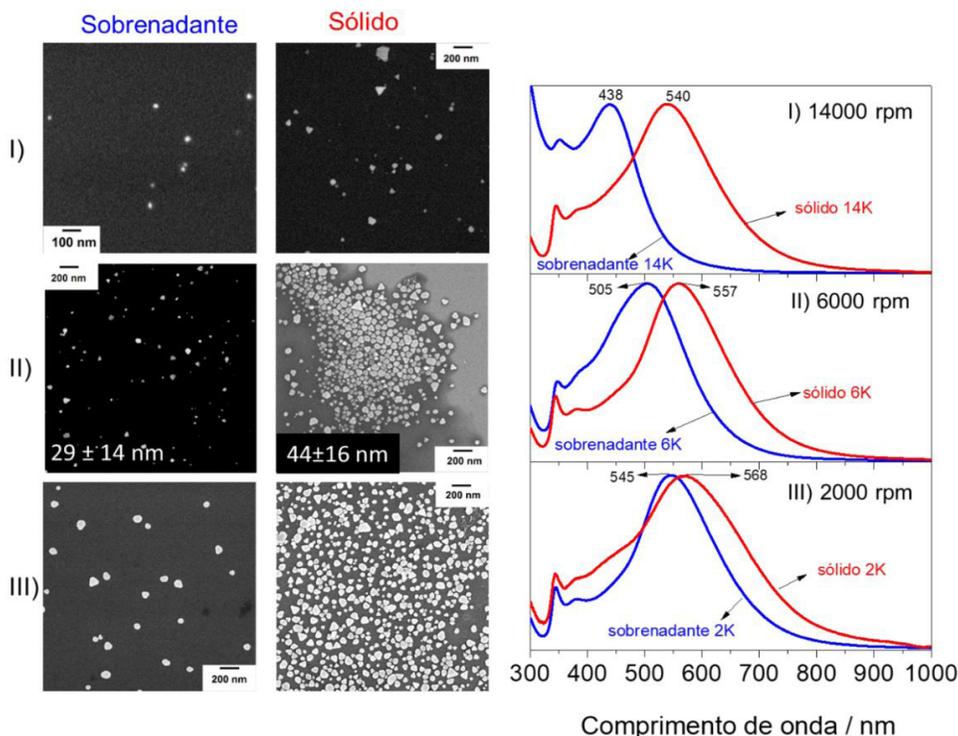


Tabela 1: Tamanho médio e desvio padrão dos sólidos sedimentados no processo de centrifugação em diferentes velocidades.

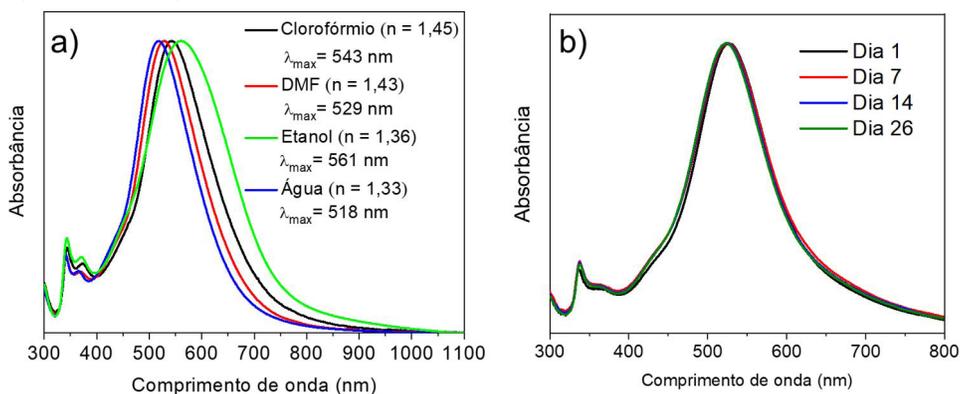
| Amostra | Tamanho médio (nm) | Desvio padrão (%) |
|------------|--------------------|-------------------|
| Sólido 14K | 40 | 50 |
| Sólido 6K | 44 | 36 |
| Sólido 2K | 55 | 30 |

Na Tabela 1 são mostrados os resultados obtidos das imagens MEV para os sólidos sedimentados em cada etapa da centrifugação. O tamanho médio da AgNPs aumenta em cada etapa e a desvio padrão diminui, indicando uma menor distribuição de tamanho. Estes resultados demonstram que a centrifugação é um processo viável para a separação/purificação destas AgNPs em diferentes faixas de tamanho.

3.2 ESTABILIDADE DAS AgNPs

Muitas das aplicações das NPs necessitam de coloides estáveis em diferentes solventes. Verificamos o comportamento das AgNPs quando o DMF foi trocado por etanol, água e clorofórmio. Na Figura 3a podemos observar os espectros UV-VIS de AgNPs nos diferentes meios. Observa-se que o perfil espectral é mantido indicando que não há agregação significativa nesses solventes. Notamos que o máximo da banda de absorção se desloca em função do índice de refração do solvente. De acordo com a teoria de Mie, o máximo da banda de absorção do LSPR se desloca para maiores comprimentos de onda quando o há um aumento no índice de refração do meio (KELLY et al., 2003; MALINSKY et al., 2001). Essa tendência é observada para o clorofórmio, etanol e água, contudo há um desvio desse comportamento para o etanol. Esse desvio provavelmente ocorre devido a interações entre o solvente e as cadeias do PVP na superfície da AgNP (NASOURI; SHOUSHARI; MOJTAHEDI, 2015; YANG et al., 2004).

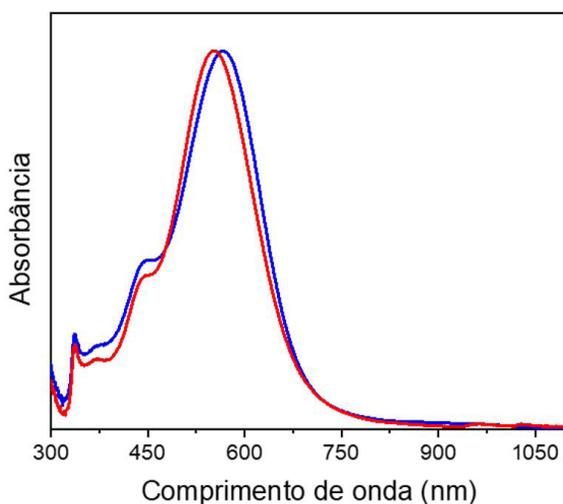
Figura 3: a) Espectros UV-VIS das AgNP em diferentes solventes e b) Evolução dos espectros UV-VIS das AgNPs dispersas em etanol por 26 dias.



A estabilidade dos coloides é uma propriedade importante para a utilização das AgNPs. Verificamos que as AgNPs apresentam uma boa estabilidade quando dispersas em etanol. Os espectros UV-VIS da dispersão das AgNPs em etanol não apresentaram mudanças significativas após 26 dias, demonstrando sua estabilidade. No entanto as dispersões nos outros solventes não apresentaram esse mesmo comportamento.

A preparação de “nanopós” contendo AgNPs é uma boa maneira para o armazenamento de nanopartículas, esse pó pode ser redisperso em um solvente para a posterior utilização das NPs. Contudo, em geral, durante o processo de secagem, as NPs sofrem um processo de agregação irreversível. A Figura 4 mostra os espectros UV-VIS das suspensões de AgNPs antes da secagem e depois do nanopó redisperso em etanol. Podemos observar que o perfil espectral não sofre modificações significativas indicando que não houve agregação ou mudanças expressivas nas AgNPs após a redispersão do pó. É importante salientar que a agitação manual das AgNPs foi suficiente para redispersão das em etanol, a camada de PVP da superfície deve ser a responsável por essa propriedade.

Figura 4: Espectros UV-VIS das AgNPs em etanol: (—) antes da secagem e (—) após redispersão.

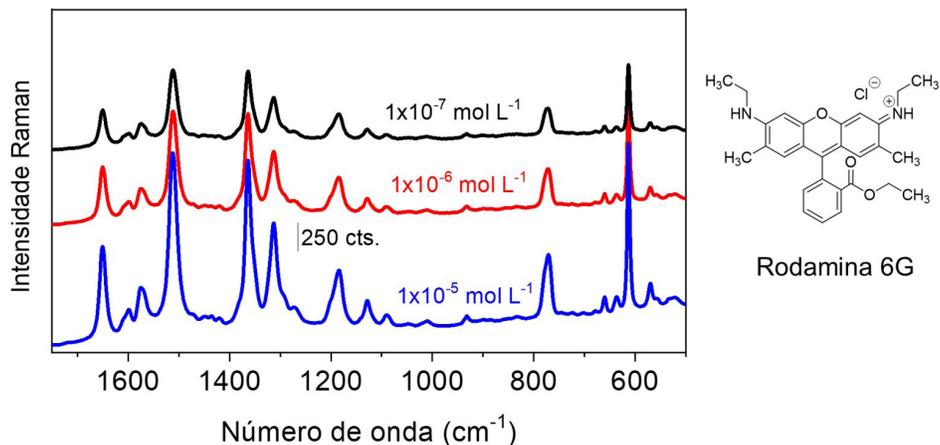


3.4 ATIVIDADE SERS

A atividade SERS das AgNPs foi avaliada utilizando o corante Rodamina 6G (R6G) usando a linha de excitação em 633 nm. O espectro SERS da R6G nas AgNPs empregando uma solução $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 5) apresenta bandas em 1185 cm^{-1} atribuído à deformação C–H no plano e as bandas em 1313 , 1364 , 1512 e 1650 cm^{-1} são atribuídas aos modos de estiramento C–C do anel xanteno e a banda em 1574 cm^{-1} ao estiramento das ligações C–O–C (Figura 5). As bandas em 773 e 614 cm^{-1} são relacionadas aos modos de deformação de ligações C–H e deformação no plano das ligações C–C–C do anel aromático (DE BARROS et al., 2020; HILDEBRANDT; STOCKHURGER, 1984; JENSEN; SCHATZ, 2006). Os resultados SERS sugerem que a R6G está ligada à superfície metálica através do grupo etilamina (VAN DYCK et al., 2018). Foi possível observar o sinal SERS da

R6G em concentrações até 1×10^{-7} mol L⁻¹ indicando que estas NPs têm potencial para aplicação como substrato SERS.

Figura 5: Espectros SERS da Rodamina 6G nas AgNPs em diferentes concentrações.



4 CONCLUSÃO

Nanoprismas triangulares de prata foram preparados utilizando o DMF como solvente e agente redutor na presença de PVP. É possível controlar o tamanho das nanopartículas com o tempo de reação e através da centrifugação utilizando diferentes velocidades de rotação. As AgNPs obtidas podem ser secas, armazenadas na forma de pó e redispersas novamente em etanol. As AgNPs apresentam atividade SERS quando utilizamos R6G como molécula prova.

5 AGRADECIMENTOS

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

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) - (CEX-APQ-01283/14).

Os autores agradecem ao Dr. Bráulio S. Archanjo da Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) pela obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

REFERÊNCIAS

BARNES, W. L.; DEREUX, A.; EBBESEN, T. W. Surface plasmons subwavelength optics. **Nature**, v. 424, n. August, p. 824–830, 2003.

DE BARROS, A. et al. Dynamic Behavior of Surface-Enhanced Raman Spectra for Rhodamine 6G Interacting with Gold Nanorods: Implication for Analyses under Wet versus Dry Conditions. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 8, p. 8138–8147, 2020.

GOESMANN, H.; FELDMANN, C. Nanoparticulate functional materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 8, p. 1362–1395, 2010.

HILDEBRANDT, P.; STOCKHURGER, M. Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy of Rhodamine 6G adsorbed on colloidal silver. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 24, p. 5935–5944, 1984.

JENSEN, L.; SCHATZ, G. C. Resonance Raman Scattering of Rhodamine 6G as Calculated Using Time-Dependent Density Functional Theory. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 18, p. 5973–5977, 2006.

KELLY, K. L. et al. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 668–677, 2003.

LE RU, E. C.; ETCHEGOIN, P. G. Chapter 1 - A quick overview of surface-enhanced Raman spectroscopy BT - Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. In: Amsterdam: Elsevier, 2009. p. 1–27.

MALINSKY, M. D. et al. Chain length dependence and sensing capabilities of the localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles chemically modified with alkanethiol self-assembled monolayers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 7, p. 1471–1482, 2001.

NASOURI, K.; SHOUSHARI, A. M.; MOJTAHEDI, M. R. M. Thermodynamic Studies on Polyvinylpyrrolidone Solution Systems Used for Fabrication of Electrospun Nanostructures: Effects of the Solvent. **Advances in Polymer Technology**, v. 34, n. 3, p. 1–8, 2015.

PASTORIZA-SANTOS, I.; LIZ-MARZÁN, L. M. Synthesis of Silver Nanoprisms in DMF. **Nano Letters**, v. 2, n. 8, p. 903–905, 1 ago. 2002.

PASTORIZA-SANTOS, I.; LIZ-MARZÁN, L. M. *N,N*-Dimethylformamide as a Reaction Medium for Metal Nanoparticle Synthesis. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 5, p. 679–688, 2009.

TAM, F. et al. Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence. **Nano Letters**, v. 7, n. 2, p. 496–501, 2007.

TANG, B. et al. Shape evolution of silver nanoplates through heating and photoinduction. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 3, p. 646–653, 2013.

VAN DYCK, C. et al. Deducing the Adsorption Geometry of Rhodamine 6G from the Surface-Induced Mode Renormalization in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 1, p. 465–473, 2018.

WANG, Y.; YAN, B.; CHEN, L. SERS Tags: Novel optical nanoprobe for bioanalysis. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 3, p. 1391–1428, 2013.

YANG, Q. et al. Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 20, p. 3721–3726, 2004.

SOBRE EL ORGANIZADOR

El Dr. Juan Ramón Collet-Lacoste es licenciado en ciencias químicas de la Universidad de Buenos Aires (UBA) y PhD de la Universidad de Paris Sud (XI). Su especialidad es la físico química, en la rama de la termodinámica de los procesos irreversibles (TPI), especialmente en el estudio de los procesos cinéticos en los sistemas electroquímicos.

Ha desarrollado varios trabajos relacionados a los mecanismos de reacción y transporte de materia sobre electrodos metálicos, así como el desarrollo de electrodos para celdas de combustible de baja temperatura (fuel cells).

Es un especialista en la técnica de impedancia electroquímica, en la cual ha publicado varios artículos en revistas internacionales.

Desde el punto de vista experimental, ha trabajado en el desarrollo de celdas de combustible con Nps de platino y paladio y de electrolizadores alcalinos de baja temperatura.

Actualmente realiza trabajos sobre la oxidación acuosa del aluminio en gradientes de temperatura. Este trabajo esta relacionado a los elementos combustibles de los reactores experimentales multipropósito para la fabricación de radioisótopos de uso médico.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Antiseptics 126, 127

Aquatic environment 98, 99, 100, 101

Au Nanoparticle 87, 96

B

Bactericidal 126, 127

Bioremediation 98, 99, 100, 101, 105, 106, 125

Biosíntesis extracelular 116

Biosíntesis intracelular 116

C

Carbon nanoparticles 99, 101, 104, 135, 136, 137, 138, 139, 142

Catálise 29, 62, 63, 64, 66, 67, 81

Cerâmicas funcionais 28

Contaminants 98, 99, 100, 101, 102

Controlled release 126

E

Efeito Plasmônico 62, 71, 76, 77, 80, 81, 82, 83

Extracto 108, 109, 110, 111, 112, 113, 120

F

Feixe de elétrons 49, 52, 53, 54, 55, 56, 57

Filtradhussao extracelular 116

Filtrado libre de células 116, 118, 120, 121, 122, 123, 124

Fotocatálise 61, 62, 64, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 78, 80, 81, 82, 83

H

Hidrotermal assistido por micro-ondas 28, 29

Hongo 108, 109, 111, 113, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124

Hybrid film 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 95

L

Low temperature fuel cells 1, 24

M

Metais nobres 61, 62, 68, 69, 83

N

Nanofiber 48, 87, 88, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 101

Nanomateriais 34, 39, 54, 57

Nanoparticles 1, 2, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 38, 39, 40, 48, 58, 59, 62, 84, 85, 87, 88, 93, 94, 95, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 109, 114, 115, 116, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 142

Nanoparticles synthesis 1, 85

Nanopartículas 28, 34, 37, 39, 40, 41, 42, 43, 46, 47, 54, 61, 64, 67, 68, 70, 72, 76, 83, 85, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 116, 117, 118, 119, 121, 122, 123, 124, 125, 134

Nanopartículas Metálicas 39, 40, 54, 61, 62, 68, 83

Nanotechnology 24, 59, 87, 96, 125, 126, 141, 142

Nucleation and growth mechanism 1

O

Óxido de cério 28, 29, 30, 31, 32, 33, 37, 38

Óxido de grafeno reduzido 49, 50, 51, 52, 53, 54, 56

P

Plant probiotics 135

Praseodímio 28, 30, 33, 37

Prata 31, 39, 40, 41, 47, 70, 82, 85

Puntos cuánticos 109, 111

R

Radiação gama 49, 52, 53, 56, 57, 59

Radiação ionizante 49, 52, 53, 54

S

Self-assembly 87, 88, 91, 95, 96

SERS 39, 40, 42, 46, 47, 48

Soil 99, 135, 136, 137, 138, 139, 141

T

Tetramethylbenzidine 87, 96

Thermodynamic properties 1

Transition metals 1, 3, 12, 22

V

Vegetable 135

Virucidal and bioactive compounds 126