

MAYARA TEODORO DE FARIA

**SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO: DETECÇÃO E
QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS PRATA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol

Coorientador: Eduardo Nery Duarte de Araújo

VIÇOSA – MINAS GERAIS

2021

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

F224s
2021 Faria, Mayara Teodoro de, 1991-
Síntese verde de nanopartículas de ouro : detecção e
quantificação de íons prata / Mayara Teodoro de Faria. – Viçosa,
MG, 2021.
52 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Maria do Carmo Hespanhol.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Síntese orgânica. 2. Ouro - Síntese. 3. Nanopartículas.
4. Íons metálicos. 5. Calorimetria. I. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação
em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 547.2

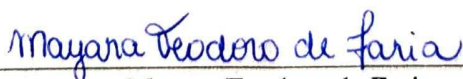
MAYARA TEODORO DE FARIA

**SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO: DETECÇÃO E
QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS PRATA**

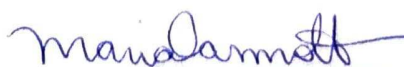
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 29 de janeiro de 2021.

Assentimento:



Mayara Teodoro de Faria
Autora



Maria do Carmo Hespanhol
Orientadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me fortaleceu e deu coragem para prosseguir na minha caminhada.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica por permitirem a concretização deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES 88882.437045/2019-1), pelo fornecimento da bolsa de mestrado.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.

À professora Maria do Carmo, pela orientação, ensinamentos, discussões, paciência e compreensão no decorrer deste trabalho.

À minha família, mãe, pai, irmãos, cunhados, sobrinha e sobrinho pelo incentivo, apoio e compreensão nas inúmeras vezes em que estive ausente.

Ao Rafael por todo amor, incentivo e paciência.

Aos amigos, Tom, Camila, João, Paloma e Andressa, por terem sido minha família em todos esses anos de Viçosa.

A todos os amigos do GAES, pela amizade, aprendizados, companheirismo e incentivo ao longo destes anos.

Ao professor Fábio pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

Aos professores que aceitaram o convite para participar desta defesa.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse concluído, o meu sincero agradecimento!

RESUMO

FARIA, Mayara Teodoro de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, janeiro de 2021. **Síntese verde de nanopartículas de ouro: detecção e quantificação de íons prata.** Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol. Coorientador: Eduardo Nery Duarte de Araújo.

A síntese verde de nanopartículas de ouro (AuNPs) utilizando o copolímero tribloco F68 e os sais de sódio (citrato, tartarato e sulfato) é aqui proposta. As AuNPs foram caracterizadas por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível e microscopia eletrônica de transmissão. Um estudo de estabilidade foi realizado e as AuNPs sintetizadas na presença de tartarato de sódio (AuNP_{F68Tart}) destacaram-se por exibir menor variação entre os tamanhos das partículas e estabilidade superior a 1 ano. Assim, neste trabalho, a AuNP_{F68Tart} foi usada como um sensor colorimétrico baseado na agregação da AuNP_{F68Tart} induzida por íons prata. Uma transição cromática do sensor do vermelho (530 nm) para o azul (710 nm) na presença de Ag⁺ é observada, enquanto 31 concomitantes não apresentaram essa transição. Para a quantificação de íons Ag⁺ em amostras de água deionizada, destilada e de torneira foi realizada a pré-concentração com o auxílio de um sistema aquoso bifásico, cuja fase superior é constituída do sensor AuNP_{F68Tart} e a fase inferior da respectiva amostra de água na presença de quantidade apropriada de F68 e tartarato de sódio. O método proposto apresenta resposta linear de 0,090 a 13,0 μmol L⁻¹, limites de detecção e quantificação de 0,0385 e 0,1167 μmol L⁻¹, respectivamente, precisão < 9,2 % e exatidão < 15 %. O sensor AuNP_{F68Tart} é sintetizado de forma rápida e ambientalmente segura a um baixo custo e provou ser bem-sucedido para detecção de íons Ag⁺ em amostras de água, exibindo baixo limite de detecção e alta seletividade.

Palavras-chave: Síntese orgânica. Ouro-Síntese. Nanopartículas. Íons metálicos. Calorimetria.

ABSTRACT

FARIA, Mayara Teodoro de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, January, 2021. **Green synthesis of gold nanoparticles: detection and quantification of silver ions.** Adviser: Maria do Carmo Hespanhol. Co-adviser: Eduardo Nery Duarte de Araújo.

The green synthesis of gold nanoparticles (AuNPs) using the triblock copolymer F68 and citrate, tartrate and sulfate sodium salts is proposed. The AuNPs were characterized by molecular absorption spectroscopy and transmission electron microscopy. A stability study was conducted and the AuNPs synthesized in the presence of sodium tartrate (AuNP_{F68Tart}) lower particle size variation and stability higher than one year. Therefore, in this work, the AuNP_{F68Tart} was used as a colorimetric sensor based on the aggregation of AuNP_{F68Tart} induced by silver ions. One chromatic transition from red (530 nm) to blue (710 nm) in the presence of Ag⁺ was observed, while 31 concomitants did not present this transition. Ag⁺ quantification in samples of deionized, distilled and tap water was conducted after preconcentration with a biphasic aqueous system, in which the superior phase was constituted by the AuNP_{F68Tart} sensor and the inferior phase of the water sample in the presence of an appropriate quantity of F68 and sodium tartrate. The proposed method shows a linear range of 0.090 to 13.0 μmol L⁻¹, detection and quantification limits of 0.0385 and 0.1167 μmol L⁻¹ respectively, precision < 9.2% and accuracy < 15%. The AuNP_{F68Tart} sensor is synthesized in a fast way, environmentally sound and with a low cost, and the sensor was successfully applied to the detection of Ag⁺ ions in water samples, exhibiting a low limit of detection and high selectivity.

Keywords: Organic synthesis. Gold-Synthesis. Nanoparticles. Metal ions. Colorimetry.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	8
1. Revisão de Literatura.....	8
1.1. Prata	8
1.2. Métodos de detecção de Ag ⁺ baseados em nanopartículas de ouro	9
1.3. Síntese de nanopartículas de ouro.....	11
1.4. Sistema aquoso bifásico.....	13
1.5. Referências.....	14
1.6. Objetivos.....	19
1.6.1 Objetivo geral.....	20
1.6.2. Objetivos específicos.....	20
CAPÍTULO 2	20
2. Síntese verde de nanopartículas de ouro não funcionalizadas: detecção/quantificação de íons prata	21
2.1. Introdução	21
2.2. Metodologia.....	22
2.2.1. Materiais.....	22
2.2.2. Síntese das nanopartículas de ouro.....	23
2.2.2.1. Solução estoque de F68	23
2.2.2.2. Síntese das nanopartículas de ouro em solução de F68 (AuNP _{F68}).....	23
2.2.2.3. Síntese das nanopartículas de ouro na presença de F68 e (citrato, tartarato ou sulfato) de sódio	23
2.2.3. Espectros de absorção molecular na região do ultra-violeta-visível (UV-Vis).....	24
2.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	24
2.2.5. Detecção de Ag(I)	24
2.2.6. Seletividade do sensor.....	24
2.2.7. Quantificação de Ag(I).....	25
2.3. Resultados e Discussão	25
2.3.1. Caracterização e estabilidade do sensor	25
2.3.1.1. Espectro de absorção molecular na região do UV-Vis.....	25
2.3.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão.....	28
2.3.2. Detecção de Ag(I)	30
2.3.3. Tempo de reação do sensor com Ag ⁺	31
2.3.4. Seletividade do sensor AuNP _{F68Tart}	33

2.3.5. Quantificação de Ag ⁺ em amostras de água.....	35
2.3.6. Comparação de sensores colorimétricos baseados em AuNPs para a determinação de Ag(I)	37
2.4. Conclusão.....	38
2.5. Referências.....	40
MATERIAL SUPLEMENTAR	45

CAPÍTULO 1

1. Revisão de Literatura

1.1. Prata

A prata é um elemento normalmente encontrado na natureza sob a forma de sulfeto de prata, sua abundância é estimada em $10^{-6}\%$ da crosta terrestre [1]. Esse elemento possui grande importância comercial, sendo amplamente utilizado na indústria eletroeletrônica e para a produção de espelhos, filmes fotográficos, agentes bactericidas, moedas, joias, talheres, ligas de brasagem e baterias de alta capacidade. Em 2019, a produção de prata alcançou ≈ 28 mil toneladas, sendo apenas 5 mil produzidas a partir de reciclagem, ou seja, grande quantidade desses resíduos ainda são descartados no meio ambiente [2].

Apesar de sua grande utilidade para a sociedade, a prata não é essencial a vida apresentando alta toxicidade para micro-organismos [3]. Entretanto, sua toxicidade varia em várias ordens de magnitude, dependendo da espécie ou composto, exibindo maior periculosidade sob a forma do íon prata (Ag^+) [4].

Certos organismos marinhos exibem capacidade de concentrar Ag^+ . Como exemplo, podemos citar o mexilhão e a ostra, que apresentam fatores de pré-concentração de Ag^+ (mg de Ag^+ por kg do organismo dividido pela concentração de prata no ambiente, em mg L^{-1}) de 330 e de 18700, respectivamente [5]. Na água, concentrações de Ag^+ de 0,45 a $4,5 \mu\text{g L}^{-1}$ podem prejudicar o crescimento de algas, caracóis, ostras e trutas [5].

Em animais e humanos a absorção de prata ocorre por meio do trato gastrointestinal, mucosas, pulmão e pele [6]. Íons Ag^+ podem se acumular no corpo humano por meio da cadeia alimentar, já que os peixes podem concentrar essa espécie de prata [7], ou através da água potável. Nesse caso, intoxicação por Ag^+ pode causar uma condição chamada argiria, que é caracterizada pela coloração acinzentada na pele, olhos, lábios e órgãos internos [8]. Além disso, os íons Ag^+ são conhecidos por se ligarem a proteínas/enzimas, tais como amina, imidazol, carboxilato e tiol, causando muitos sintomas e doenças [9].

A detecção/determinação de Ag^+ é de extrema relevância para o meio ambiente e para a saúde humana. Dentre as técnicas de detecção consolidadas para a determinação de prata em diferentes amostras, encontram-se a espectrometria de absorção e emissão atômica [10], espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado [11] e as técnicas eletroanalíticas [12]. Contudo, algumas desvantagens destas técnicas, como procedimentos laboriosos no preparo de amostras e instrumentos de custo elevado, dificultam sua aplicação prática. Buscando superar estas

desvantagens, nas últimas décadas, métodos colorimétricos [13-15] e fluorescentes [16-18] vêm sendo desenvolvidos para determinação de Ag^+ .

Liu et al. [13] utilizaram um optodo de papel, para analisar qualitativa e semi-quantitativamente vários íons de metais tóxicos, obtendo alta seletividade para Hg^{2+} , Ag^+ e Cu^{2+} . Um procedimento semelhante foi realizado por Phichi e colaboradores [14], que desenvolveram um optodo de papel para a detecção de Ag^+ e Hg^{2+} . Este sensor foi aplicado com sucesso para determinar mercúrio em várias amostras de água, e prata em amostras de produtos de limpeza contendo nanopartículas de prata.

Em 2011, Yang e Wang [16] desenvolveram um sensor fluorescente para Ag^+ e Cu^{2+} , baseado na redução desses íons na presença de o-fenilenodiamina e na formação de nanopartículas de prata e cobre. Resultados muito bons foram relatados para a determinação de Ag^+ e Cu^{2+} em amostras de esgoto. Um método fluorescente também foi proposto por Kim e colaboradores [17], baseado em peptídeos, o método foi considerado pelos autores uma promissora ferramenta para a detecção de Ag^+ e nanopartículas de prata em células vivas.

Com o crescimento da nanociência e nanotecnologia, sensores analíticos baseados em nanopartículas metálicas vêm sendo utilizados com maior frequência, devido às suas propriedades características [19]. Zhu et. al. [18] propuseram um método fluorescente baseado em nanopartículas de silício dopadas com carbono, que mostrou alta sensibilidade para Ag^+ e Hg^{2+} . Deng e colaboradores [15] desenvolveram um ensaio colorimétrico baseado em nanopartículas de platina para a detecção de Ag(I) em soluções aquosas.

1.2. Métodos de detecção de Ag^+ baseados em nanopartículas de ouro

As nanopartículas metálicas de metais nobres, tais como ouro, prata e platina, são temas de um número crescente de publicações, principalmente por suas propriedades ópticas diferenciadas, que as tornam especialmente interessantes para o desenvolvimento de sensores colorimétricos [20]. Em particular, as nanopartículas de ouro (AuNPs) têm sido amplamente utilizadas para diversas aplicações, sobretudo como sensor para biomoléculas e na detecção de íons metálicos, como Ag^+ , em análises de rastreio ambiental [21].

Alguns métodos para a detecção de Ag^+ utilizando AuNPs são reportados na literatura, como exemplo podemos citar a modificação de AuNPs com peptídeos. A agregação das AuNPs modificadas com peptídeo é desencadeada pela interação entre peptídeos e Ag^+ por meio da ligação com o oxigênio carbonil e o nitrogênio do grupo α -amino nos peptídeos [22]. Park e colaboradores [23] relataram uma plataforma sensível baseada em microscopia Kelvin para a detecção de Ag^+ , realizada pela sondagem das diferenças de potencial de superfície de uma

única AuNP na qual ocorre uma interação entre o íon Ag^+ da sonda e o DNA do alvo. Lin et. al. [24] desenvolveram um método para a detecção seletiva de Hg^{2+} e Ag^+ usando AuNPs modificadas com Tween-20. O sensor foi aplicado com sucesso para detectar Hg^{2+} em água potável e água do mar, e Ag^+ e nanopartículas de prata em água potável. Lou e colaboradores [25] também utilizaram AuNPs modificadas com Tween-20 para desenvolver um método colorimétrico para a determinação de íons Ag^+ e Hg^{2+} . O método foi baseado na estabilização das nanopartículas na presença de ácido ascórbico, a agregação das nanopartículas foi induzida pela adição de N-acetil-L-cisteína e inibida pela adição de Hg^{2+} e Ag^+ , resultando em uma mudança de cor do azul para o vermelho. Um procedimento colorimétrico semelhante foi proposto por Safavi e colaboradores [26], onde foi relatado um ensaio colorimétrico para a detecção de íons Ag^+ em soluções aquosas. A detecção baseava-se na interação competitiva de AuNPs e Ag^+ com tris(hidroximetil)amino metano, onde a agregação das nanopartículas induzida pelo tris(hidroximetil)amino metano foi inibida na presença de Ag^+ . He et. al. [27] utilizaram AuNPs funcionalizadas com creatinina para a determinação de Ag^+ , com uma mudança de cor aparente do incolor para o roxo. O ensaio foi aplicado com sucesso na determinação de Ag^+ em amostras de água da torneira, lago e rio. Du et. al. [28] também desenvolveram um sensor baseado em AuNPs modificadas com creatinina, nesse caso acrescida de adenosina, para a detecção colorimétrica de Ag^+ por meio de uma mudança de cor do vermelho para o azul. O sensor foi testado para detecção de Ag^+ em amostras simuladas de poluição com boa repetibilidade. Outro método de detecção de Ag^+ utilizando AuNPs foi desenvolvido por Arumugan e colaboradores [29] que propuseram uma sonda de AuNPs / ácido ascórbico baseada na não-agregação das nanopartículas para detecção de traços de íons Ag^+ em amostras de água. O mecanismo de detecção foi baseado na redução de Ag^+ a Ag^0 na superfície dessas nanopartículas, resultando em um deslocamento da banda de absorção molecular na região do ultravioleta-visível.

Por fim, Zhou et. al. [30] descrevem um ensaio baseado em nanopartículas de ouro modificadas por aptâmetro e agregação induzida pela interação C- Ag^+ -C. Na ausência de íons Ag^+ , os aptâmeros são prontamente adsorvidos na superfície das AuNPs e na presença de Ag^+ , os aptâmeros são liberados da superfície das nanopartículas causando uma mudança de cor do vermelho para o azul.

Como relatado, diversos trabalhos já publicados mostram a detecção/determinação de prata utilizando AuNPs. Contudo, a maioria dessas investigações apresentam sínteses complicadas e não sustentáveis para as nanopartículas e em alguns casos baixa seletividade na

presença de íons concomitantes.

1.3. Síntese de nanopartículas de ouro

Vários métodos de síntese são utilizados para a obtenção de AuNPs, dentre os quais se destacam os métodos físicos (Top-Down) e os métodos químicos (Bottom-Up). Em métodos Top-Down as nanopartículas são obtidas utilizando ouro metálico como precursor e reduzindo suas dimensões, já os métodos Bottom-Up se baseiam na construção de estruturas e nanomateriais a partir de átomos e moléculas individuais [31].

Métodos Top-Down, como ablação a laser e deposição a vácuo são usados para transformar o ouro maciço em nanopartículas. Contudo esses métodos apresentam processos complexos e demorados de preparação, além de um alto custo de equipamentos [31].

Atualmente, métodos químicos baseados em reações de oxidação-redução são mais utilizados, pois apresentam vantagens como fácil controle do tamanho e forma das AuNPs, e possibilidade de funcionalização da superfície das partículas para aplicações específicas como, por exemplo, na elaboração de alguns sensores [32].

A redução química ou biológica do ouro em solução é o método mais comum de obtenção das AuNPs. Tais processos consistem em duas etapas específicas, a nucleação e o crescimento [32]. A etapa de nucleação pode ser definida como o processo inicial de redução do ouro. Os átomos reduzidos colidem, formando um núcleo estável e dão origem a uma nova fase. A etapa de crescimento é responsável pelo tamanho das nanopartículas. Ela consiste em um processo adicional à nucleação, onde ocorrem depósitos de materiais sobre a partícula, e consequente aumento do volume da mesma [33]. Em alguns casos ocorre o processo de agregação, que se dá quando o coloide (AuNPs) não é estável o suficiente, as nanopartículas se aproximam formando um aglomerado [34]. Para evitar a agregação das nanopartículas faz-se o uso de agentes estabilizadores. Estes têm a função de deixar o coloide termodinamicamente estável, formando uma cobertura sobre a superfície das partículas, impedindo o contato entre elas. Além de importantes no controle de tamanho, os estabilizadores também podem funcionalizá-las [35].

A redução química pode ser efetuada pelo uso de agentes diversos como o borohidreto de sódio e a estabilidade coloidal é assegurada por agentes como citrato trissódico dihidratado que promove estabilidade pela formação de uma dupla camada elétrica sobre os núcleos [32].

Um dos métodos primordiais e mais popularmente utilizados foi desenvolvido por Turkevitch, em 1951 [33, 36]. Nesse método o citrato de sódio funciona como agente redutor e como estabilizante das AuNPs, que são reduzidas a partir do ácido cloro áurico (HAuCl_4) na

faixa de temperatura de ebulição da água [31].

A busca por novos métodos de síntese tem se tornado foco de estudos de diversos pesquisadores, que buscam nanopartículas cada vez mais estáveis e menos tóxicas aos humanos e ao ambiente [37-41]. Grande parte das rotas tradicionalmente utilizadas para a produção de nanopartículas metálicas acabam dando origem a resíduos nocivos à saúde e ao meio ambiente, uma vez que utilizam solventes tóxicos, como o borohidreto de sódio [49, 50]. Uma alternativa ambientalmente atraente é a utilização de compostos macromoleculares no processo sintético dessas nanopartículas, como exemplo, podemos citar os polímeros que são usados na síntese das AuNPs e em sua estabilização.

A utilização de polímeros estabilizadores para a síntese de AuNPs possui várias vantagens, como o aumento da estabilidade das AuNPs a longo prazo, maior solubilidade em diferentes meios, aumento da anfifilicidade e compatibilidade [44]. Dentre as macromoléculas poliméricas para a síntese de AuNPs, podemos destacar a utilização de copolímeros.

Os copolímeros são sintetizados pela polimerização simultânea de mais de um tipo de monômero, gerando como resultado dessa síntese os copolímeros em bloco, esses possuem essa denominação quando os monômeros individuais se encontram em blocos de diferentes comprimentos na molécula do copolímero [45]. Os diferentes tipos de bloco da macromolécula são geralmente incompatíveis, sendo uns mais hidrofílicos e outros mais hidrofóbicos, apresentando assim caráter anfifílico. Combinando assim, as propriedades de diferentes segmentos na construção de uma macromolécula [46]. Esses copolímeros em bloco podem, assim, iniciar a formação de nanopartículas de metal e controlar o tamanho e a forma das nanopartículas. Os copolímeros em bloco fisicamente adsorvidos podem ser posteriormente removidos ou trocados por outros ligantes funcionais, estabilizam as nanopartículas e podem facilitar sua integração em diversos processos e produtos [47-49]. Alguns métodos para a síntese de AuNPs utilizando copolímeros tribloco são reportados na literatura, como exemplo podemos citar Alexandridis [50], que desenvolveu uma metodologia de baixo custo e ambientalmente segura empregando polímeros comercialmente disponíveis para a formação de AuNPs. Os estudos realizados nesse trabalho constataram que a composição química do polímero, peso molecular e concentração permitem o ajuste fino de tamanho e forma das AuNPs. Sabir et al. [51] utilizaram uma mistura binária dos copolímeros L31 e F68 para a síntese de AuNPs. Suas descobertas indicam que o tamanho das partículas pode ser controlado pela variação EO/PO dos copolímeros utilizados. Em um estudo realizado por Khullar e colaboradores [52], AuNPs foram sintetizadas utilizando os copolímeros F68 e P103. Os resultados comprovaram que a

presença de micelas predominantemente hidrofóbicas, em copolímeros como o F68, tinha maior controle sob a reação, fornecendo uma maior estabilidade a essas nanopartículas.

1.4. Sistemas aquosos bifásicos

Um sistema aquoso bifásico (SAB) é composto por duas fases líquidas e imiscíveis que se encontram em equilíbrio termodinâmico. Este sistema tem como principal componente formador a água, e possui uma variedade de possibilidades de combinação dos demais componentes (macromolécula e eletrólito, eletrólito e eletrólito, macromolécula e macromolécula, macromolécula e surfactante, eletrólito e surfactante ou líquido iônico e macromolécula) [53-55]. A formação do sistema heterogêneo só ocorre em determinadas condições termodinâmicas, como temperatura, pressão e concentração dos componentes, condições estas que são específicas para cada SAB [56].

Ao obter um SAB pela mistura de uma macromolécula, um eletrólito e água. As duas fases são compostas pelos mesmos três constituintes, porém uma delas é rica em macromolécula e pobre em eletrólito. Enquanto, a outra é rica em eletrólito e pobre em macromolécula, como representado na Figura 1.1 [57, 58]. A Figura 1.1 mostra as composições da fase superior e da fase inferior, como também a composição global do sistema aquoso bifásico formado pelo copolímero tribloco F68 e o sal tartarato de sódio [58].

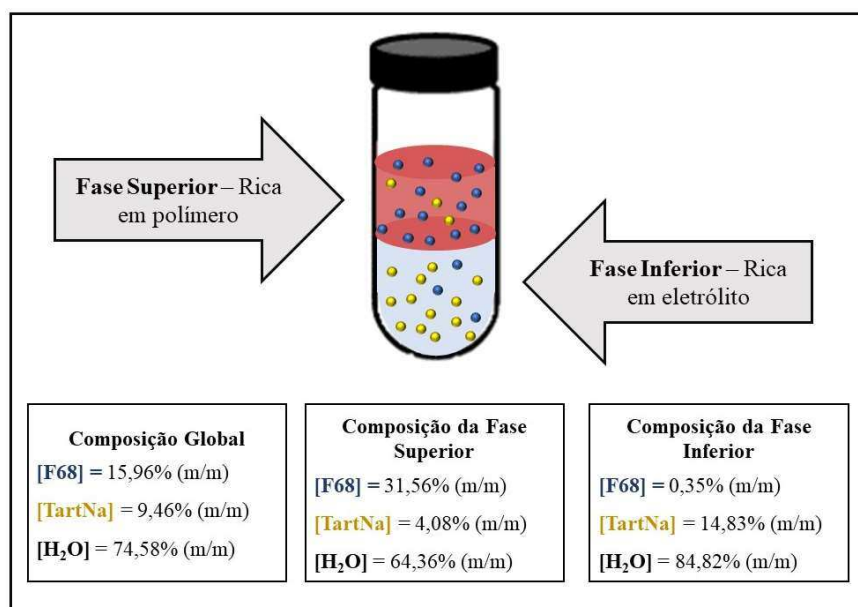


Figura 1.1 – Composições químicas para um ponto de mistura do sistema aquoso bifásico formado pelo copolímero tribloco F68+Tartarato de Sódio + Água na temperatura de 25°C.

Os SABs são muito úteis para aplicação em processos de extração e/ou purificação de

compostos [59, 60]. Além disso, estes sistemas se destacam em relação a outras metodologias por serem amigáveis ambientalmente, evitando o uso de solventes orgânicos, uma vez que, as duas fases são compostas predominantemente por água, e seus demais componentes não são inflamáveis e atóxicos [61].

O estudo dos sistemas aquosos bifásicos é muito promissor devido às suas várias aplicações na extração e possibilidade de pré-concentração de diversos analitos [59, 60], podendo assim ser utilizados em diferentes campos tecnológicos, além dos aspectos econômicos e ambientais envolvidos. Helfrich et. al [62] estudaram a partição de AuNPs em alguns SAB demonstrando que elas tendem a se concentrar na fase rica em macromolécula. Portanto, misturar uma nanopartícula de ouro sintetizada em meio de copolímero tribloco e eletrólito em uma composição semelhante a fase superior mostrada na Figura 1.1, com uma amostra de água contendo íon prata e copolímero e eletrólito em uma composição semelhante a fase inferior mostrada na Figura 1.1, pode ser um meio de pré-concentrar e ao mesmo tempo separar íon prata para em seguida determinar sua quantidade na amostra.

1.5. Referências

- [1] N. N. Greenwood. **Chemistry of the elements**, second ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.
- [2] **Global silver demand edged higher in 2019, with investment demand up 12%, while silver mine supply fell for the fourth consecutive year**. <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/04/22/2020156/0/en/Global-Silver-Demand-Edged-Higher-in-2019-With-Investment-Demand-Up-12-While-Silver-Mine-Supply-Fell-for-the-Fourth-Consecutive-Year.html/>, 2020. (accessed 02 January 2021).
- [3] I. Smith, B. Carson. **Trace metals in the environment**. Ann Arbor. 2 (1977) 469.
- [4] M. J. Eckelman, T. E. Graedel. **Silver emissions and their environmental impacts: a multilevel assessment**. Environ Sci Technol. 41 (2007) 6283-6289. <https://doi.org/10.1021/es062970d>.
- [5] **Silver and Silver Compounds: Environmental aspects**. <https://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad44.pdf>, 2002. (accessed 04 September 2020).
- [6] **Silver in Drinking-water**. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/silver.pdf. (accessed 13 June 2020).
- [7] V. K. Sharma, R. A. Yngard, Y. Lin. **Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities**. Adv. Colloid Interface Sci. 145 (2009) 83-96. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.002>.

- [8] C. Marambio-Jones, E. M. V. Hoek. **A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment.** *J Nanopart Res.* 12 (2010), 1531-1551. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9900-y>.
- [9] N. Hadrup, H. R. Lamb. **Oral toxicity of silver ions, silver nanoparticles and colloidal silver – A review.** *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 68 (2014) 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2013.11.002>.
- [10] G. Chakrapani, P. L. Mahanta, D. S. R. Murty, B. Gomathy. **Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by flame AAS after wet ashing.** *Talanta.* 53 (2001) 1139–1147. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00601-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00601-9).
- [11] F. Laborda, J. Jimenez-Lamana, E. Bolea, J. R. Castillo, J. Anal. **Size characterization and quantification of silver nanoparticles by asymmetric flow field-flow fractionation coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry.** *Atomo. Spectrom.* 26 (2011) 1362–1371. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5201-2>.
- [12] L. I. Zhejian et al. **Electrochemiluminescence Detection of Silver Ion Based on Trigeminal Structure of DNA.** *J. Braz. Chem. Soc.* 30 (2019) 1222-1228. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190017>.
- [13] L. Liu, H. Lin. **Paper-Based Colorimetric Array Test Strip for Selective and Semiquantitative Multi-Ion Analysis: Simultaneous Detection of Hg²⁺, Ag⁺, and Cu²⁺.** *Anal. Chem.* 86 (2014) 8829-8834. <https://doi.org/10.1021/ac5021886>.
- [14] M. Phichi, A. Imyim, T. Tuntulani, W. Aeungmaitrepirom. **Paper-based cation-selective optode sensor containing benzothiazole calix[4]arene for dual colorimetric Ag⁺ and Hg²⁺ detection.** *Anal. Chim. Acta.* 1104 (2020) 147-155. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.01.005>.
- [15] H. Deng, S. He, X. Lin, L. Yang, Z. Lin, R. Chen, H. Peng, W. Chen. **Target-triggered inhibiting oxidase-mimicking activity of platinum nanoparticles for ultrasensitive colorimetric detection of silver ion.** *Chin Chem Lett.* 30 (2019) 1659-1662. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.05.032>.
- [16] X. Yang, E. A. Wang. **Nanoparticle Autocatalytic Sensor for Ag⁺ and Cu²⁺ Ions in Aqueous Solution with High Sensitivity and Selectivity and Its Application in Test Paper.** *Anal. Chem.* 83 (2011) 5005-5011. <https://doi.org/10.1021/ac2008465>.
- [17] J. M. Kim, C. R. Lohani, L. N. Neupane, Y. Choi, K. H. Lee. **Highly sensitive turn-on detection of Ag⁺ in aqueous solution and live cells with a symmetric fluorescent peptide.** *Chem. Commun.* 48 (2012) 3012-3014. <https://doi.org/10.1039/C2CC16953C>.
- [18] B. Zhu, G. Ren, M. Tang, F. Chai, F. Qu, C. Wang, Z. Su. **Fluorescent silicon nanoparticles for sensing Hg²⁺ and Ag⁺ as well visualization of latent fingerprints.** *Dyes Pigm.* 149 (2018) 686-695. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.041>.
- [19] M. Sabela, S. Balme, M. Bechelany, J. Janot, K. Bisetty. **A Review of Gold and Silver Nanoparticle-Based Colorimetric Sensing Assays.** *Adv. Eng. Mater.* 19 (2017). <https://doi.org/10.1002/adem.201700270>.

- [20] B. Kaur, N. Kaur, S. Kumar. **Colorimetric metal ion sensors – A comprehensive review of the years 2011–2016**. *Coord. Chem. Rev.* 358 (2018) 13-69. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.12.002>.
- [21] M. Sharifi, S. H. Hosseinali, R. H. Alizadeh, et al. **Plasmonic and chiroplasmonic nanobiosensors based on gold nanoparticles**. *Talanta*. 212 (2020) 120782. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120782>.
- [22] X. Y. Li, Z. T. Wu, X. D. Zhou, J. M. Hu. **Colorimetric response of peptide modified gold nanoparticles: An original assay for ultrasensitive silver detection**. *Biosens. Bioelectron.* 92 (2017) 496-501. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.10.075>.
- [23] D. Lee, H. Lee, G. Lee, I. Kim, S. W. Lee, W. Kim, S. W. Lee, J. H. Lee, J. Park, D. S. Yoon. **Extremely sensitive and wide-range silver ion detection via assessing the integrated surface potential of a DNA-capped gold nanoparticle**. *Nanotechnology*. 30 (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaf66f>.
- [24] C. Y. Lin, C. J. Yu, Y. H. Lin, W. L. Tseng. **Colorimetric Sensing of Silver(I) and Mercury(II) Ions Based on an Assembly of Tween 20-Stabilized Gold Nanoparticles**. *Anal. Chem.* 82 (2010) 6830-6837. <https://doi.org/10.1021/ac1007909>.
- [25] T. Lou, Z. Chen, Y. Wang, L. Chen. **Blue-to-red colorimetric sensing strategy for Hg²⁺ and Ag⁺ via redox-regulated surface chemistry of gold nanoparticles**. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 3 (2011) 1568–1573. <https://doi.org/10.1021/am200130e>.
- [26] A. Safavi, R. Ahmadi, Z. Mohammadpour. **Colorimetric sensing of silver ion based on anti aggregation of gold nanoparticles**. *Sens. Actuators B Chem.* 242 (2017) 609-615. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.043>.
- [27] Y. He, Y. Liang, H. Song. **One-pot preparation of creatinine-functionalized gold nanoparticles for colorimetric detection of silver ions**. *Plasmonics*. 11 (2016) 587–591. <https://doi.org/10.1007/s11468-015-0092-2>.
- [28] J. Du, H. Du, H. Ge, J. Fan, X. Peng. **A plasmonic nano-sensor for the fast detection of Ag⁺ based on synergistic coordination-inspired gold nanoparticle**. *Sens. Actuators B Chem.* 255 (2018) 808-813. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.034>.
- [29] S. S. Arumugam, S. Thangarasu, I. Malaichamy. **A Rapid and Sensitive Colorimetric Sensor for Detection of Silver Ions Based on the Non-aggregation of Gold Nanoparticles in the Presence of Ascorbic Acid**. *J. Clust. Sci.* 29 (2018) 655-662. <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1375-5>.
- [30] M. Zhou, T. Lin, X. Gan. **Colorimetric aggregation assay for silver(I) based on the use of aptamer modified gold nanoparticles and C-Ag(I)-C interaction**. *Microchim Acta.* 184 (2017) 4671–4677. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2518-3>.
- [31] K. B. Narayanan, N. Sakthivel, N. **Green synthesis of biogenic metal nanoparticles by terrestrial and aquatic phototropic and heterotrophic eukaryotes and biocompatible agents**. *Adv. Colloid Interface Sci.* 169 (2011) 59-79. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.08.004>.

- [32] M. Li-Na, L. Dian-Jun, W. Zhen-Xin. **Synthesis and Applications of Gold Nanoparticle Probes**. *Chin. J. Anal. Chem.* 38 (2010) 1-7. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(09\)60013-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(09)60013-X).
- [33] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier. **A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of Colloidal Gold**. *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 55–75. <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>.
- [34] H. B. Wang et al. **A label-free and ultrasensitive fluorescent sensor for dopamine detection based on double-stranded DNA templated copper nanoparticles**. *Sens. Actuators B Chem.* 220 (2015) 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.055>.
- [35] Y. S. Shon, H. Choo. **Organic reactions of monolayer-protected metal nanoparticles**. *CR CHIM.* 6 (2003) 1009–1018. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2003.08.008>.
- [36] J. Turkevich. **Colloidal Gold**. Part I. 18 (1985) 86–91.
- [37] V. D. Badwaik et al. **Single-step biofriendly synthesis of surface modifiable, nearspherical gold nanoparticles for applications in biological detection and catalysis**. *Langmuir.* 27 (2011) 5549–5554. <https://doi.org/10.1021/la105041d>.
- [38] A. Baghizadeh et al. **Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of *Calendula officinalis* in liquid phase**. *Journal of Molecular Liquids.* 207 (2015) 159–163. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.029>.
- [39] R. K. Das, S. K. Brar. **Plant mediated green synthesis: modified approaches**. *Nanoscale.* 5 (2013) 10155–10162. <https://doi.org/10.1039/C3NR02548A>.
- [40] A. K. Mittal, Y. Chisti, U. C. Banerjee. **Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts**. *Biotechnol. Adv.* 31 (2013) 346–356. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.01.003>.
- [41] G. R. Salunke et al. **Rapid efficient synthesis and characterization of silver, gold, and bimetallic nanoparticles from the medicinal plant *Plumbago zeylanica* and their application in biofilm control**. *Int. J. Nanomedicine.* 9 (2014) 2635–2653. <https://doi.org/10.2147/IJN.S59834>.
- [42] A. Cauerhff, G. R. Castro. **Bionanoparticles, a green nanochemistry approach**. *Electronic J. Biotechnol.* 16 (2013) 1–10. <http://dx.doi.org/10.2225/vol16-issue3-fulltext-2>.
- [43] H. A. Salam et al. **Plants: Green Route for Nanoparticle Synthesis**. *Res. J. Biological Sci.* 1 (2012) 85–90.
- [44] J. Shan, H. Tenhu. **Recent advances in polymer protected gold nanoparticles: synthesis, properties and applications**. *Chem. Commun.* 44 (2007) 4580-4598. <https://doi.org/10.1039/B707740H>.
- [45] P. Alexandridis, T. A. Hatton. **Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)- poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces-thermodynamics, structure, dynamics and modeling**. *Colloid. Surf.* 96 (1995) 1-46. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)03028-X](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)03028-X).

- [46] W. Loh. **Block Copolymer Micelles**. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. (2002) 802-813.
- [47] L. M. Bronstein, D. M. Chernyshov, G. I. Timofeeva, L.V. Dubrovina, P. M. Valetsky, E. S. Obolonkova, et al. **Interaction of polystyrene-block-poly(ethylene oxide) micelles with cationic surfactant in aqueous solutions**. Langmuir. 16 (2000) 3626-3632. <https://doi.org/10.1021/la991191q>.
- [48] S. Y. Liu, J. V. M. Weaver, M. Save, S. P. Armes. **Synthesis of pH-responsive shell cross-linked micelles and their use as nanoreactors for the preparation of gold nanoparticles**. Langmuir. 18 (2002) 8350-8357. <https://doi.org/10.1021/la020496t>.
- [49] P. F. W. Simon, R. Ulrich, H. W. Spiess, U. Wiesner. **Block copolymer–ceramic hybrid materials from organically modified ceramic precursors**. Chem Mater, 13 (2001) 3464-3486. <https://doi.org/10.1021/cm0110674>.
- [50] P. Alexandridis. **Gold Nanoparticle Synthesis, Morphology Control, and Stabilization Facilitated by Functional Polymers**. Chem Eng Technol. 34 (2011) 15-28. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000335>.
- [51] T. S. Sabir et. al. **Kinetics of gold nanoparticle formation facilitated by triblock copolymers**. J. Phys. Chem. 116 (2012) 4431–4441. <https://doi.org/10.1021/jp210591h>.
- [52] P. Khullar, A. Mahal, V. Singh, T. S. Banipal, G. Kaur. **How PEO-PPO-PEO Triblock Polymer Micelles Control the Synthesis of Gold Nanoparticles: Temperature and Hydrophobic Effects**. Langmuir. 26 (2010) 11363-11371. <https://doi.org/10.1021/la100734p>.
- [53] M. G. Freire, A. F. Cláudio, J. M. Araújo, J. A. Coutinho, L. M. Marrucho, L. J. N. Canongia, L. P. Rebelo. **Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids**. Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 4966-4995. <https://doi.org/10.1039/C2CS35151J>.
- [54] J. Persson, H. O. Johansson, I. Galaev, B. Mattiasson, F. Tjerneld. **Aqueous polymer two-phase systems formed by new thermoseparating polymers**. Bioseparation. 9 (2000) 105-116. <https://doi.org/10.1023/A:1008167603733>.
- [55] L. R. Lemos, P. R. Patricio, G. D. Rodrigues, R. M. M. Carvalho, M. C. H. Silva, L. H. M. Silva. **Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of poly(ethylene oxide) 1500 and different electrolytes ((NH₄)₂SO₄, ZnSO₄ and K₂HPO₄): Experimental and correlation**. Fluid Phase Equilib. 305(2011) 19-24. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.03.001>.
- [56] R. C. Cunha, P. R. Patricio, S. J. R. Vargas, L. H. M. Silva, M. C. H. Silva. **Green recovery of mercury from domestic and industrial waste**. Journal of Hazardous Materials. 304 (2016) 417-424. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.009>.
- [57] L. H. M. Silva, W. Loh. **Aqueous two-phase systems: fundamentals and applications for partitioning/purification of proteins**. Química Nova. 29 (2006) 1345-51. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000600033>.
- [58] G. D. Rodrigues, L. S. Teixeira, G. M. D. Ferreira, M. C. H. Silva, L. H. M. Silva, R. M. M. Carvalho. **Phase Diagrams of Aqueous Two-Phase Systems with Organic Salts and F68 Triblock Copolymer at Different Temperatures**. J. Chem. Eng. Data. 55 (2010) 1158-1165.

<https://doi.org/10.1021/je900581a>.

[59] T. J. Nameroff, R. J. Garant, M. B. Albert. **Adoption of green chemistry: an analysis based on US patents**. Res. Policy. 33 (2004) 959-97. <https://doi.org/10.1016/j.respol.2004.03.001>.

[60] S. Pedersen-Bjergaard, K. E. Rasmussen, T. G. Halvorsen. **Liquid-liquid extraction procedures for sample enrichment in capillary zone electrophoresis**. J. Chromatogr. A. 902 (2000) 91-105. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00738-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00738-X).

[61] E. J. Lenardão, R. A. Freitag, M. J. Dabdoub, A. C. F. Batista, C. C. Silveira. **Green Chemistry – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa**. Quím. Nova. 26 (2003) 123-129. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100020>.

[62] R. M. Helfrich, M. El-Kouedi, M. R. Etherton, C. D. Keating. **Partitioning and Assembly of Metal Particles and Their Bioconjugates in Aqueous Two-Phase Systems**. Langmuir. 21 (2005) 8478–8486. <https://doi.org/10.1021/la051220z>.

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo propor uma nova rota sintética verde e rápida de AuNPs utilizando copolímero tribloco F68 e sais de sódio (citrato, sulfato ou tartarato) e demonstrar sua potencial aplicação como sensor colorimétrico para a detecção/determinação de Ag^+ em amostras de água.

1.6.2. Objetivos específicos

- Sintetizar AuNPs em copolímero tribloco F68 e sais de sódio (citrato, sulfato e tartarato) em uma única rota sintética a temperatura ambiente.
- Caracterizar as AuNPs por espectroscopia de absorção molecular e microscopia eletrônica de transmissão.
- Estudar a cinética de formação das AuNPs, bem como sua estabilidade a longo prazo.
 - Aplicar as AuNPs como sensor para detectar/determinar íons Ag^+ .

CAPÍTULO 2

2. Síntese verde de nanopartículas de ouro não funcionalizadas: detecção/quantificação de íons prata

2.1. Introdução

Nas últimas décadas, a contaminação por metais tóxicos tornou-se global devido ao crescimento econômico e a produção de materiais de alta tecnologia [1]. Dentre os metais tóxicos, destaca-se a prata (Ag), que tem sido amplamente usada na produção de jóias, prataria, imagens radiográficas, ligas metálicas, tecidos, medicamentos e eletro-eletrônicos. Em 2019 foram produzidas ≈ 28 mil toneladas de prata, sendo que apenas 5 mil toneladas foram obtidas a partir de reciclagem. Isso significa que ainda é gerada grande quantidade de resíduos de prata [2]. Íons Ag^+ liberados no ambiente podem se acumular no corpo humano e se ligar a vários metabólitos tais como grupos imidazol, tiol, amino e carboxil em proteínas / enzimas, perturbando seriamente a função de proteína / enzima e causando muitos sintomas e doenças [3]. Assim, desenvolver um sensor verde, específico, simples e rápido para detectar Ag^+ com alta sensibilidade é de suma importância para o monitoramento ambiental e a saúde pública. Permitindo, que agências reguladoras possam fiscalizar in loco e agir de forma mais rápida evitando contaminações em grandes escalas. Neste sentido, algumas alternativas têm surgido como sensores fluorescentes e colorimétricos baseados em optodos de papel [4,5], e sensores líquidos colorimétricos constituídos por nanopartículas metálicas [6,7], moléculas orgânicas [8], ou ácidos nucleicos [9]. Em particular, os sensores colorimétricos se destacam por sua simplicidade, rapidez e resposta sensorial a olho nu [10].

A nanotecnologia vem contribuindo para ampliar as opções de sensores colorimétricos a serem empregados para fins analíticos [11]. Em particular, as nanopartículas de ouro (AuNPs) têm sido utilizadas, por apresentarem propriedades ópticas únicas, que possibilitam alta eficiência e sensibilidade na identificação de biomoléculas e na detecção de íons metálicos em monitoramento ambiental [11,12].

Tipicamente as AuNPs são sintetizadas por rotas não sustentáveis e, muitas vezes, necessitam de algum tipo de funcionalização para a detecção de diferentes analitos. Por exemplo, Du et al. fabricaram um sensor colorimétrico constituído de adenosina/creatina-AuNPs, baseado na agregação induzida por íons Ag^+ , o método apresentou linearidade de 0,1-0,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$, e segundo os autores, exibiu boa repetibilidade e precisão para detecção de íons Ag^+ em meios aquosos [13]. Li et al. desenvolveram um sensor baseado na agregação das AuNPs, induzida pela interação Ag^+ -peptídeo, o sensor foi utilizado para detectar Ag^+ em

amostras de água de lago e exibiu recuperações da ordem de 100-107% [14]. Lin et al. propuseram um sistema de detecção colorimétrico constituído por AuNPs modificadas com Tween 20-AuNPs para detecção seletiva de Ag^+ e Hg^{2+} , o sensor foi aplicado com sucesso para detectar Ag^+ e Hg^{2+} em água potável e água do mar [15]. Zhang et al. fabricaram conjugados DNA-AuNPs para detecção de íons de metais tóxicos, os estudos demonstraram que o sistema lógico desenvolvido com base nas diferentes capacidades de proteção da estrutura do DNA em AuNPs, apresenta uma estratégia útil para o desenvolvimento de sensores avançados [16]. Além destes alguns trabalhos evitam a utilização de produtos químicos tóxicos, pois utilizam materiais renováveis para sintetizar nanopartículas de forma mais sustentável, mas ainda assim, são propostas nanopartículas funcionalizadas [17].

Uma alternativa amigável e econômica para síntese de nanopartículas é a utilização de compostos macromoleculares biodegradáveis, como os copolímeros triblocos (PEO-PPO-PEO) [18,19]. Os copolímeros são agentes redutores e estabilizadores eficientes para a síntese e estabilização de AuNPs à temperatura ambiente. Além disso, eles permitem um maior controle do formato e tamanho das nanopartículas produzidas [19-21]. Entretanto, a aplicação das AuNPs sintetizadas em meio de copolímero ainda é limitada. Assim, neste trabalho foi proposto a síntese verde de AuNPs não funcionalizadas, utilizando o copolímero tribloco F68 e sais (citrato, tartarato ou sulfato de sódio) a fim de produzir um novo sensor com maior potencial de aplicação. As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas e monitoradas quanto ao tempo de formação, estabilidade e reatividade com íons prata. A seletividade do sensor foi verificada e um método analítico foi proposto para determinar íons prata em amostras de água.

2.2. Metodologia

2.2.1. Materiais

Os reagentes utilizados nesse trabalho foram o copolímero tribloco F68, $(\text{EO})_{76}(\text{PO})_{30}(\text{EO})_{76}$ com massa molar média 8460 g.mol^{-1} , $\text{HAuCl}_4.3\text{H}_2\text{O}$, cobalto, cádmio, níquel, AgNO_3 e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ obtidos junto a Sigma Aldrich. NaSO_4 , $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6.2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7.2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ e HgCl_2 obtidos da Vetec. Ácido etilenodiamino tetra-acético dihidratado (EDTA) obtido da Impex. HNO_3 obtido pela Merck. Soluções padrão de alumínio, bismuto, boro, cério, chumbo, cobre, enxofre, escândio, európio, ferro, fósforo, gadolínio, háfnio, ítrio, lantânio, lutécio, manganês, neodímio, nióbio, praseodímio, titânio, zinco, zircônio e antimônio (1000 mg L^{-1}) fabricados pela SpecSol e solução padrão de arsênio (1000 mg L^{-1}) fabricada pela Fluka. Para o preparo de todas as soluções, foi utilizada água deionizada

(Mili-Q Millipore) e todos os sais foram solubilizados em solução de HNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, as soluções metálicas obtidas a partir do metal em sua forma sólida foram obtidas após solubilização do metal em HNO_3 10 mol L^{-1} .

2.2.2. Síntese das nanopartículas de ouro

2.2.2.1. Solução estoque de F68

A solução estoque de copolímero, 40,0 % (m/m), foi obtida pesando-se uma quantidade adequada de F68 e adicionando-se água deionizada até atingir uma massa final de solução com a concentração desejada. Essa solução foi mantida em repouso por 24 h em temperatura ambiente para a completa relaxação do copolímero.

2.2.2.2. Síntese das nanopartículas de ouro em solução de F68 (AuNP_{F68})

Para a síntese das AuNPs a solução estoque de F68 (item 2.2.2.1) foi diluída em água deionizada até a concentração de 33,4 % (m/m). 100 g dessa solução foi transferida para um tubo e 200 μL de solução de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($15,0 \text{ mmol kg}^{-1}$) foi adicionada. O tubo foi agitado vagarosamente para homogeneização e armazenado à temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$), por aproximadamente 24 h.

2.2.2.3. Síntese das nanopartículas de ouro na presença de F68 e (citrato, tartarato ou sulfato) de sódio

As sínteses das AuNPs foram realizadas em solução aquosa de F68 e sulfato de sódio ($\text{AuNP}_{\text{F68Sulf}}$), F68 e citrato de sódio ($\text{AuNP}_{\text{F68Cit}}$), e F68 e tartarato de sódio ($\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$). Para a síntese das AuNPs, a solução estoque do copolímero F68 (item 2.2.2.1) e sal foram misturadas com o auxílio de um vórtex até completa homogeneização. Em seguida, 100 g dessa solução foi transferida para um tubo e 200 μL de solução de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($15,0 \text{ mmol kg}^{-1}$) foi adicionada. O tubo foi agitado vagarosamente para homogeneização e armazenado à temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$), por aproximadamente 24 h.. As concentrações finais das soluções de F68 e sal (sulfato, citrato ou tartarato de sódio) misturadas para sintetizar as respectivas AuNPs são mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Concentração da solução de F68 e sal utilizada na síntese das AuNPs

AuNPs	F68 / % (m/m)	sal / % (m/m)
$\text{AuNP}_{\text{F68Sulf}}$	35,56	1,65
$\text{AuNP}_{\text{F68Cit}}$	33,19	2,98
$\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$	31,56	4,08

2.2.3. Espectros de absorção molecular na região do ultra-violeta-visível (UV-Vis)

Todos os espectros de absorção molecular na região do UV-Vis foram obtidos com o auxílio do espectrômetro Shimadzu, modelo UV-2550, utilizando controle de temperatura peltier. Após a síntese de cada AuNP, uma alíquota da respectiva AuNP foi transferida para uma cubeta de quartzo, com caminho óptico de 1,0 cm, e o espectro foi obtido de 240 a 900 nm à temperatura de 25°C, no intervalo de tempo de 0 (imediatamente após a mistura das soluções de F68 e sal) até 365 dias.

2.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A amostra foi transferida para um frasco e diluída com água deionizada na proporção de 1:1. O frasco foi colocado em banho de 1 L de água na presença de uma ponteira de ultrassom. A amostra foi sonicada a 50 W por 10 min. Em seguida a amostra foi depositada no substrato para obtenção das microscopias com o auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão da JEOL JEM 1011, operando a 60 kV.

2.2.5. Detecção de Ag(I)

Primeiramente foi preparada uma solução estoque de Ag^+ com concentração igual a 464 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Em seguida, 30,0 mg da solução estoque de Ag^+ foram adicionados à 0,270 g do sensor ($\text{AuNP}_{\text{F68Sulf}}$, $\text{AuNP}_{\text{F68Cit}}$, $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$, AuNP_{F68}). Uma alíquota da respectiva mistura (prata + sensor) foi transferida para a cubeta de quartzo e o espectro foi obtido de 240 a 900 nm à temperatura de 25°C no intervalo de tempo de 0 a 120 horas. Imagens fotográficas (smartphone, Redmi Note 7, câmera de 48 megapixels equipada com Android 10, Xiaomi) foram obtidas após 30 minutos em que a prata foi adicionada ao sensor.

2.2.6. Seletividade do sensor

A seletividade do sensor ($\text{AuNP}_{\text{F68Sulf}}$, $\text{AuNP}_{\text{F68Cit}}$, $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$, AuNP_{F68}) foi avaliada misturando-se 30,0 mg de solução estoque 4640 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de concomitante (Al^{3+} , Bi^{3+} , BO_3^{3-} , Ce^{4+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Sc^{3+} , Eu^{3+} , Fe^{3+} , H_2PO_4^- , Gd^{3+} , Hf^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Nd^{3+} , Nb^{3+} , Ni^{2+} , Pr^{3+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} , Zr^{4+} , Sb^{3+} e AsO_4^{3-}) com 0,270 g de sensor. Após 30 minutos uma alíquota da respectiva mistura (concomitante + sensor) foi transferida para a cubeta de quartzo e o espectro foi obtido de 240 a 900 nm à temperatura de 25 °C. Imagens digitais também foram obtidas após 30 min.

2.2.7. Quantificação de Ag(I)

Para a quantificação da prata em amostras de água foi necessário realizar a pré-concentração de íons prata usando um sistema aquoso de duas fases líquidas. Uma fase é constituída pelo próprio sensor AuNP_{F68Tart} (fase superior). A outra fase é constituída pela mistura de solução padrão de Ag⁺ em diferentes concentrações (0, 0,090, 0,50, 0,90, 1,9, 4,6, 9,0, e 13 $\mu\text{mol L}^{-1}$) ou amostra de água dopada com íon prata, 0,35 % (m/m) de F68 e 14,8 % (m/m) de tartarato de sódio (fase inferior). Em um balão volumétrico de 10 mL foram misturados 0,350 g de sensor AuNP_{F68Tart} com 10,5 g da mistura de solução de Ag⁺ (ou amostra de água), F68 e tartarato de sódio. O balão foi agitado vagarosamente e deixado em repouso para separação das fases. Após 30 min uma alíquota da fase superior foi recolhida para obtenção dos espectros eletrônicos. Todas as medidas foram realizadas em duplicatas.

2.3. Resultados e Discussão

2.3.1. Caracterização e estabilidade do sensor

2.3.1.1. Espectro de absorção molecular na região do UV-Vis

Para analisar fatores de crescimento e estabilidade das nanopartículas, foram realizadas sínteses em diferentes condições. Na primeira síntese, apenas uma solução de F68 foi misturada com solução de H₂AuCl₄.3H₂O. Nas demais sínteses, uma solução de F68 e uma solução de sal de sódio (citrato, tartarato ou sulfato) foi misturada com a solução de H₂AuCl₄.3H₂O.

As AuNP_{F68}, AuNP_{F68Cit}, AuNP_{F68Sulf} e AuNP_{F68Tart} foram armazenadas à ≈ 25 °C e após 7 dias os espectros eletrônicos de absorção se apresentaram como mostrado na Figura 2.1.

Os espectros de absorção molecular de AuNPs apresentam uma banda intensa de absorção na região do visível, entre 500 e 600 nm, que é resultado da oscilação coerente dos elétrons livres induzidos pela interação com o campo eletromagnético formado pela luz incidente denominada ressonância plasmônica de superfície (SPR). A SPR é característica de AuNPs e pode revelar o formato e o tamanho da nanopartícula [22,23].

Os espectros de absorção das AuNP_{F68}, AuNP_{F68Cit}, AuNP_{F68Sulf} e AuNP_{F68Tart} exibiram uma banda de absorção com máximos de absorção em 535, 531, 538 e 530 nm, respectivamente. De acordo com a literatura, para as AuNPs, um pico de absorção próximo a 530 nm é característico de um tamanho aproximado de 20 nm e um formato esférico, sugerindo que as AuNPs obtidas neste trabalho, apresentam estas mesmas características [24].

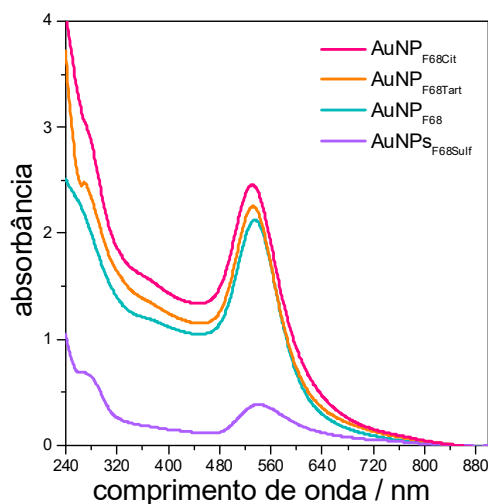


Figura 2.1. Espectros eletrônicos de absorção molecular das AuNPs sintetizadas em solução de F68 e na presença de diferentes sais de sódio (citrato, tartarato e sulfato) após 7 dias.

As $AuNP_{F68}$, $AuNP_{F68Cit}$ e $AuNP_{F68Tart}$ apresentaram valores máximos de absorbância da ordem de 2,1 a 2,5. Entretanto, as $AuNP_{F68Sulf}$ apresentaram menores valores, da ordem de 0,4. A intensidade da banda de absorção pode ser relacionada com a quantidade de AuNPs formadas [24]. Dessa forma, pode-se concluir que a quantidade de AuNPs formadas no meio F68 e sulfato de sódio é menor que a quantidade de AuNPs formadas nas outras três condições. Isso pode ser explicado devido à natureza oxidante do sulfato, que desfavorece a formação das nanopartículas.

Sabe-se que nanopartículas metálicas maiores que 10 nm tendem a formar agregados, devido à alta relação entre área de superfície e volume, resultando em uma alta reatividade e à necessidade de estabilização [25]. Copolímeros tribloco, como o F68, além de atuar como redutores na síntese de AuNPs, são estabilizadores muito eficientes, evitando a agregação das mesmas por um longo período de tempo [26]. Para comprovar a estabilidade das AuNPs propostas neste trabalho, espectros de absorção molecular na região de 240 a 900 nm foram obtidos em um intervalo de tempo de 0 a 365 dias, como mostrado na Figura 2.2.

Os espectros eletrônicos obtidos das $AuNP_{F68}$ (Figura 2.2A) e $AuNP_{F68Tart}$ (Figura 2.2D) apresentam bandas de menor absorção nas primeiras 24 h, indicando um aumento na quantidade de AuNPs formadas nesse período [24].

As $AuNP_{F68Sulf}$ (Figura 2.2B) apresentaram bandas menos definidas e com maior absorbância nas primeiras 48 h. O que sugere a formação de AuNPs com diferentes tamanhos e menor estabilidade [27]. Após esse período é possível observar uma diminuição dessa absorbância em relação as primeiras horas, porém exibe pouca alteração nas intensidades da banda SPR no período superior a 48 h. Essa diminuição repentina na banda SPR indica uma

maior instabilidade das AuNP_{F68Sulf} nas primeiras horas de síntese, podendo ser um indicativo que houve precipitação das mesmas [25].

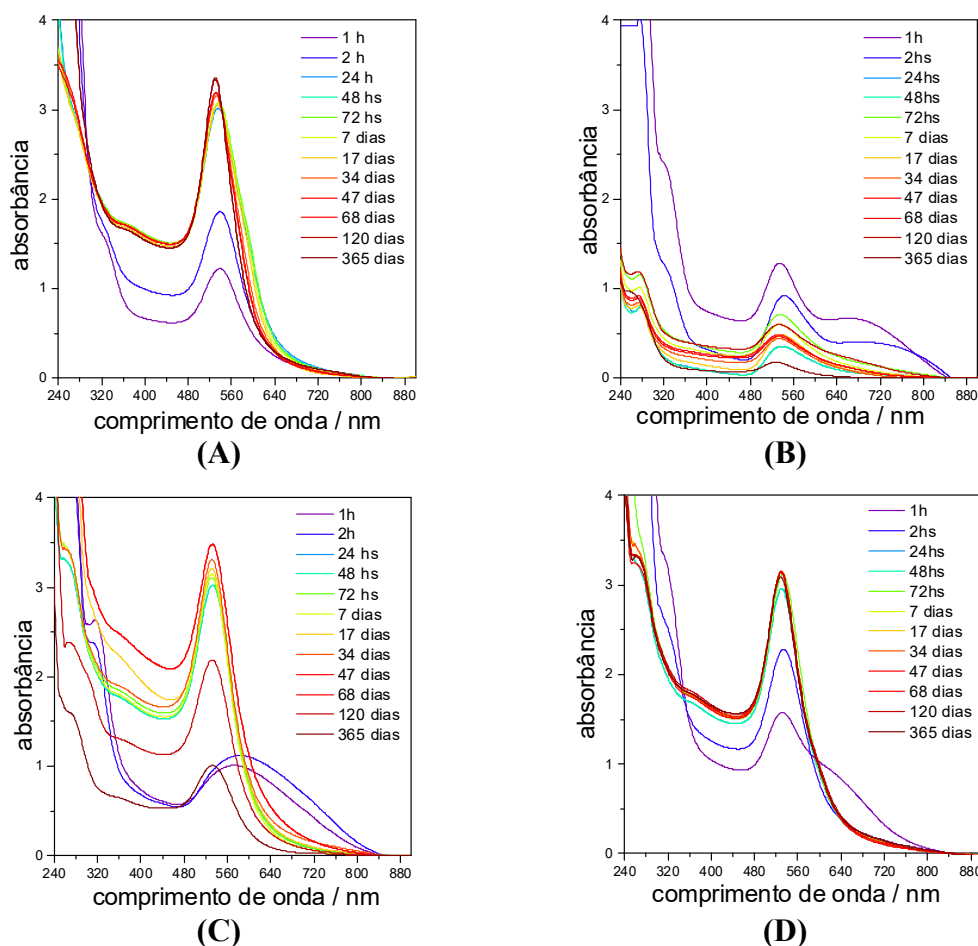


Figura 2.2. Espectros eletrônicos de absorção molecular das AuNPs em relação ao tempo. (A) AuNP_{F68}, (B) AuNP_{F68Sulf}, (C) AuNP_{F68Cit} e (D) AuNP_{F68Tart}.

Os espectros eletrônicos das AuNP_{F68Cit} (Figura 2.2C) mostram bandas menos definidas e pouco intensas nas primeiras 24 h, devido ao aumento do tamanho dessas AuNPs em solução [24]. Entretanto, observa-se um aumento gradual da absorbância em 531 nm no decorrer de 68 dias, indicando a possível continuidade no processo de formação de AuNPs [27].

A variação das absorbâncias no comprimento de onda máximo de cada AuNPs foi expressa em relação ao tempo após a síntese (Figura 2.3). A partir de 2 dias a banda de absorção máxima das AuNP_{F68}, AuNP_{F68Sulf}, AuNP_{F68Cit} e AuNP_{F68Tart} permanece constante nos comprimentos de onda 535, 538, 531 e 530 nm, respectivamente até 68 dias. Indicando tamanhos de AuNPs regulares e estáveis durante o período avaliado [24]. Os espectros de AuNP_{F68Cit} demonstram uma diminuição na intensidade da banda SPR a partir de 68 dias. Enquanto, a diminuição da banda de absorção observada para AuNP_{F68Sulf} ocorre a partir de 120

dias. Em ambos os casos foi observada a presença de um precipitado. Por outro lado, as AuNP_{F68} e $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ se conservaram estáveis, dado que o valor das intensidades em 535 e 530 nm, respectivamente, mantiveram-se com valores muito próximos por todo o período que foram monitoradas, indicando que elas são estáveis por pelo menos por 365 dias.

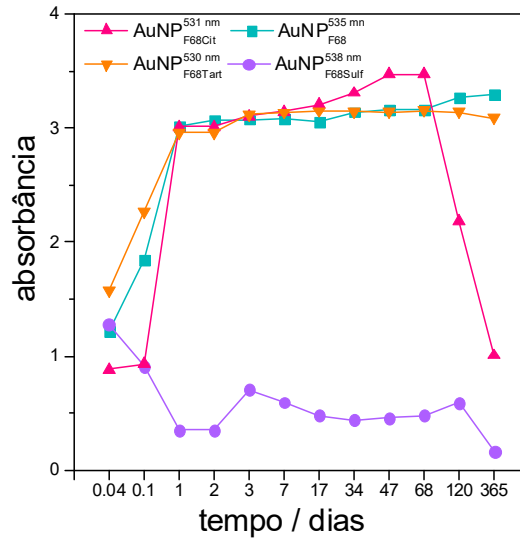


Figura 2.3. Absorbância máximas das AuNPs em relação ao tempo.

2.3.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão

A TEM auxilia na obtenção de detalhes morfológicos e estruturais importantes das nanopartículas, tornando possível a determinação da forma e tamanho das nanopartículas sintetizadas [28]. A Figura 2.4 mostra as imagens fotográficas e microscopias obtidas para cada AuNP sintetizada.

Os diâmetros médios encontrados para as AuNP_{F68} , $\text{AuNP}_{\text{F68Sulf}}$, $\text{AuNP}_{\text{F68Cit}}$ e $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ são 16, 23, 18 e 22 nm, respectivamente. Esses valores foram muito próximos do tamanho estimado pela espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis, que seria aproximadamente 20 nm. Por meio das imagens fotográficas (Figura 2.4) é possível observar que as soluções apresentaram coloração avermelhada com tonalidades diferentes, sendo que $\text{AuNP}_{\text{F68Sulf}}$ apresenta coloração menos intensa, pois possui nanopartículas com maior diâmetro. Com base nas microscopias e nos histogramas (Figura 2.5), conclui-se que existe uma distribuição de diâmetro das partículas em todas as AuNPs, sendo que a $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ possui menor variação em relação as demais. Além disso, no estudo de estabilidade as $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ e AuNP_{F68} foram as mais estáveis a longo prazo. Dessa forma, estas nanopartículas foram aplicadas para a detecção de prata.

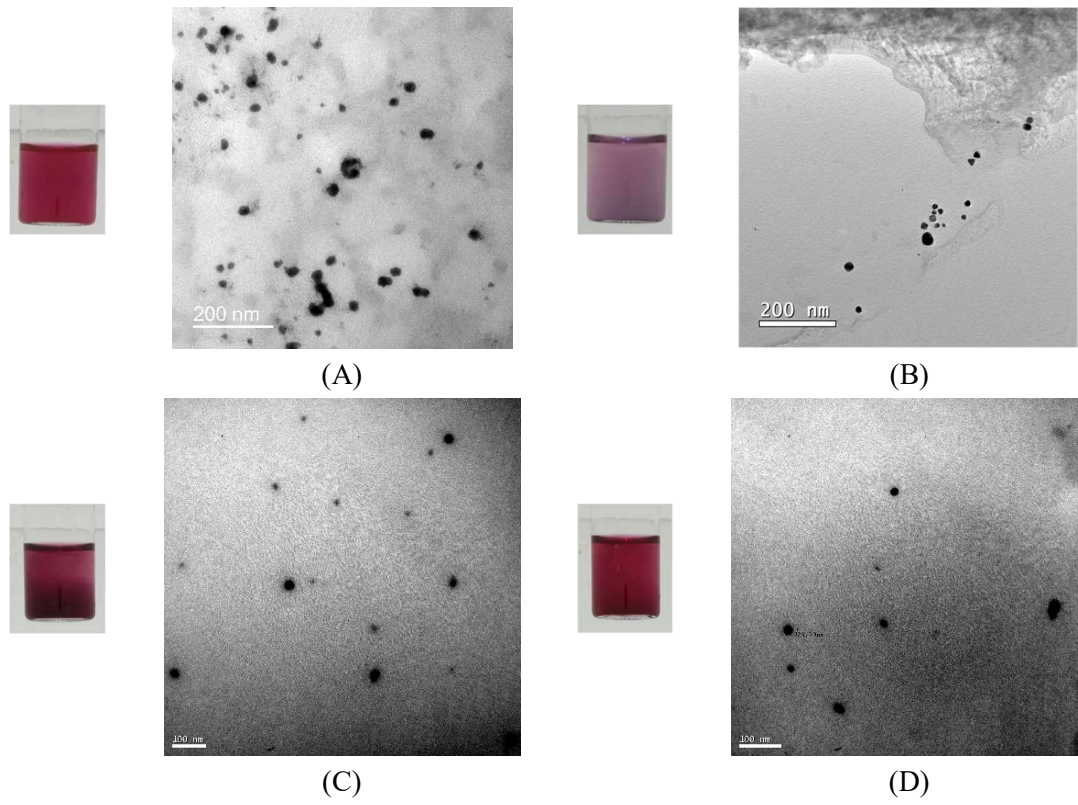


Figura 2.4. Imagem fotografia e microscopia: (A) AuNP_{F68} , (B) $\text{AuNP}_{\text{F68Sulf}}$, (C) $\text{AuNP}_{\text{F68Cit}}$ e (D) $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$.

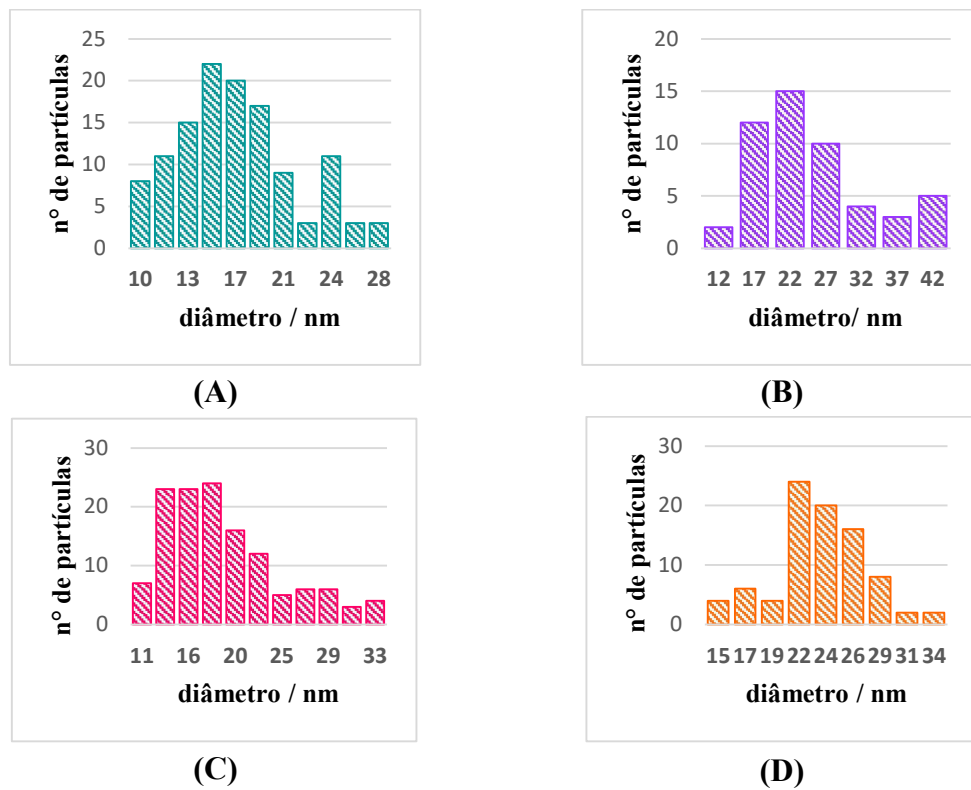


Figura 2.5. Histograma de distribuição de tamanho de partícula: (A) AuNP_{F68}, (B) AuNP_{F68Sulf}, (C) AuNP_{F68Cit} e (D) AuNP_{F68Tart}

2.3.2. Detecção de Ag(I)

Na Figura 2.6 são mostrados os espectros eletrônicos, imagens fotográficas e as microscopias dos sensores (AuNP_{F68} e AuNP_{F68Tart}) ambos na presença de Ag⁺.

Sabe-se que quando a camada de estabilização das AuNPs é perturbada pode-se ocorrer fusão e/ou agregação das nanopartículas. Os espectros eletrônicos de AuNPs agregadas exibem duas bandas de absorção, na região de ≈ 530 e ≈ 650 nm. Na fusão de duas ou mais nanopartículas, uma partícula maior é formada, com dimensões que podem exceder os limites nanométricos, sendo assim, a banda de agregação na região dos 600-700 nm não seria observada, ocorrendo somente o deslocamento do máximo de absorção da banda SPR [29]. A Figura 2.6A mostra que ocorrem ambos os fenômenos: absorção em 710 nm e deslocamento do máximo do pico de 530 para 540 nm. Observa-se também, uma diminuição na intensidade da banda de SRP característica da AuNP_{F68Tart}. Analisando as microscopias é observado um aumento no tamanho das AuNPs e uma proximidade elevada entre elas, indicando que a AuNP_{F68Tart} sofreu fusão e agregação induzida por Ag⁺. Fato esse observado a olho nú com a mudança de coloração do vermelho para o azul (imagem fotográfica, Figura 2.6A). Resultados similares foram observados para as AuNP_{F68Cit} e AuNP_{F68Sulf}, na presença de Ag⁺, onde ocorreu

deslocamento do máximo de 531 para 539 nm e de 538 para 553 nm, respectivamente. Sendo que para ambas AuNPs uma banda característica de agregação na região dos 710 nm foi observada. As imagens fotográficas, espectros de absorção molecular e microscopias são mostradas na Figura S1 do material suplementar.

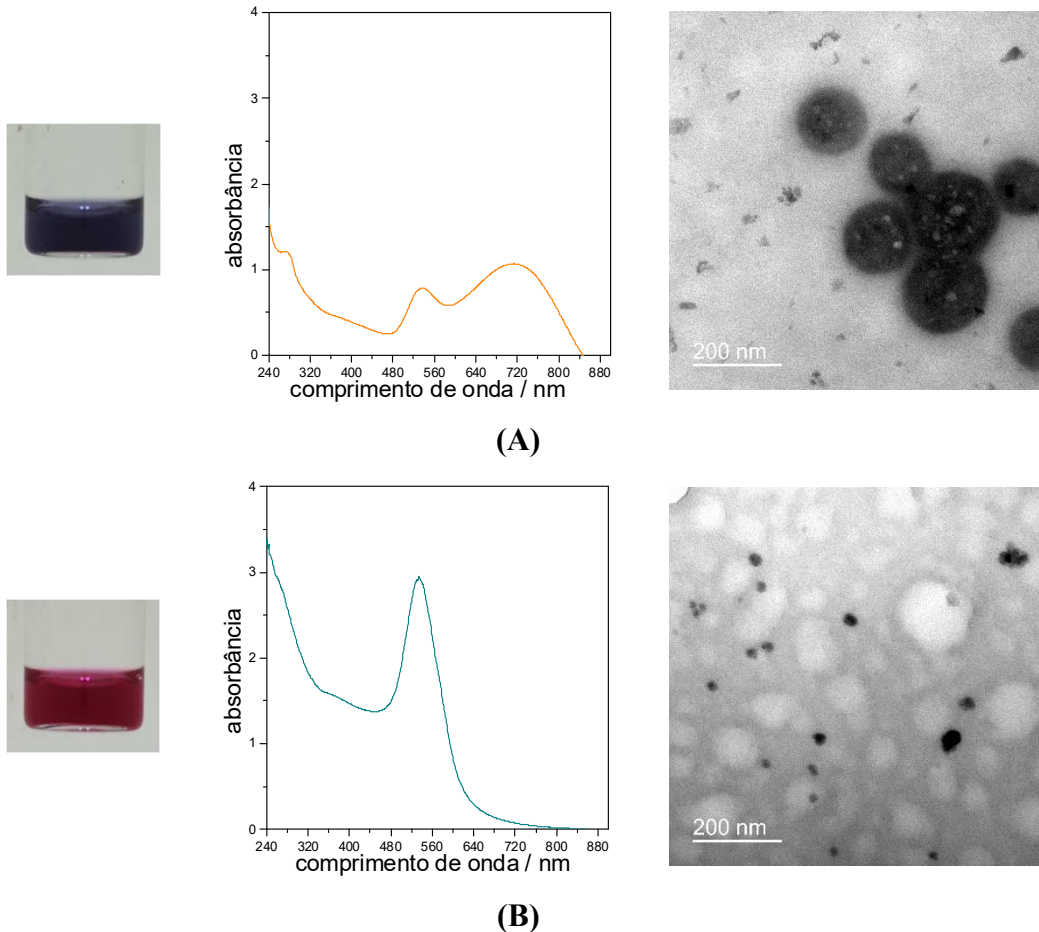


Figura 2.6. Imagens fotográficas, espectros eletrônicos e microscopias: (A) AuNP_{F68Tart}, (B) AuNP_{F68}, ambas na presença de Ag⁺.

Em contrapartida, na Figura 2.6B observa-se que não ocorre variação no tamanho das partículas e as mesmas se encontram dispersas, indicando que não ocorre fusão e/ou agregação da AuNP_{F68} na presença de Ag⁺. Essa afirmação pode ser confirmada pela imagem fotográfica, espectro eletrônico e microscopia em que nenhuma mudança é detectada quando comparado aos resultados obtidos para a AuNP_{F68} pura.

2.3.3. Tempo de reação do sensor com Ag^+

Conforme discutido acima as AuNPs dispersas em solução tem coloração vermelha. Porém, na presença de Ag^+ elas se agregam, surgindo uma coloração azul ou roxa [24] devido à mudança da banda SPR para comprimentos de onda maiores [23]. A fim de estabelecer o tempo necessário para que $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ e Ag^+ interajam e uma coloração azul seja observada os espectros de absorção foram obtidos em função do tempo, registrando-se a variação das absorvâncias nos comprimentos de onda 530 e 710 nm.

Logo após a adição de Ag^+ no sensor $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ foi obtido o primeiro espectro eletrônico (0 min), no qual já pode ser observado um aumento da absorvância em 710 nm, de 0,12 (sensor $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ na ausência de prata) para 0,48 indicando rápida resposta do sensor para Ag^+ (Figura 2.7A). Outros espectros foram obtidos no intervalo de 0,08 a 120 h.

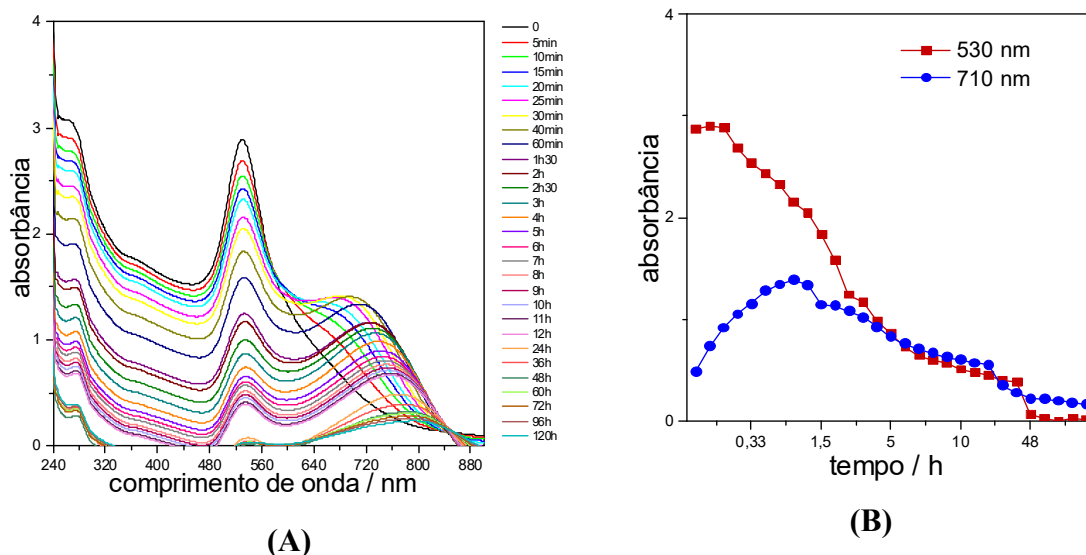


Figura 2.7. (A) Espectros eletrônicos do sensor $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ na presença de Ag^+ ao longo do tempo. (B) Absorvâncias da $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ na presença de Ag^+ monitoradas ao longo do tempo nos comprimentos de onda 530 e 710 nm.

A Figura 2.7B mostra que a intensidade da banda relativa a SPR (530 nm) diminui gradualmente ao longo do tempo, enquanto a intensidade da banda de agregação (710 nm) aumenta até os 40 min após a mistura de Ag^+ com o sensor $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$. Entretanto, ambas as intensidades em 530 e 710 nm diminuem após 40 min. A partir deste instante observa-se a precipitação gradual das AuNPs e consequente diminuição da intensidade da coloração do sensor. Resultados semelhantes foram obtidos para as $\text{AuNP}_{\text{F68Cit}}$ e $\text{AuNP}_{\text{F68Sulf}}$ com um crescimento gradual da banda em 710 nm e diminuição da banda SPR característica (Figuras S2-S4 do material suplementar). Os resultados indicam que o grau de agregação das AuNPs

crece à medida que o tempo de exposição aos íons prata aumenta. Apesar da AuNP_{F68} não apresentar mudanças na cor, espectro eletrônico ou microscopia na presença de Ag⁺, a partir de 10 h da mistura de Ag⁺ com AuNP_{F68}, ocorre diminuição da intensidade da banda relativa a SPR, pois a presença de o íon prata provoca a precipitação dessas AuNPs.

O tempo necessário para observação de mudança de vermelho para azul e mudanças de espectrais do sensor AuNP_{F68Tart} para detecção de íons prata, foi de 10 min. Demonstrando que esse sistema apresenta bons atributos para uma detecção rápida de Ag⁺.

2.3.4. Seletividade do sensor AuNP_{F68Tart}

Os íons Ag⁺ são encontrados na presença de diferentes íons em diferentes matrizes. Por isso, é importante verificar se outros íons interagem com o sensor AuNP_{F68Tart} resultando em mudança de coloração ou alteração espectrais, levando a possível interferência na detecção Ag⁺. Foram obtidos espectros de absorção molecular na região de 240 a 900 nm e imagens fotográficas do sensor AuNP_{F68Tart} na presença de 31 concomitantes, sendo eles Al³⁺, Bi³⁺, Pb²⁺, BO₃³⁻, Ce⁴⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, CrO₄²⁻, SO₄²⁻, Sc³⁺, Eu³⁺, Fe³⁺, H₂PO₄⁻, Gd³⁺, Hf³⁺, Y³⁺, La³⁺, Lu³⁺, Mg²⁺, Hg²⁺, Nd³⁺, Nb³⁺, Ni²⁺, Pr³⁺, Ti⁴⁺, Zn²⁺, Zr⁴⁺, Sb³⁺ e AsO₄³⁻.

Examinando os espectros mostrados na Figura 2.8-A percebe-se que o íon Hg²⁺, semelhantemente ao íon Ag⁺, provoca uma redução na intensidade da banda original (530 nm) do sensor AuNP_{F68Tart} e a formação de uma nova banda em 770 nm, indicando que o Hg²⁺ também induz a agregação da AuNP_{F68Tart}. Ao examinar as bandas de agregação formadas após a adição de Ag⁺ e de Hg²⁺ ao sensor AuNP_{F68Tart}, nota-se que na presença de Hg²⁺ existe um maior deslocamento da banda (770 nm) em relação a banda referente a presença de Ag⁺ (710 nm).

A Figura 2.8B mostra as absorbâncias em 530 nm do sensor AuNP_{F68Tart} na ausência de qualquer espécie (branco) e na presença de cada concomitante, Hg²⁺ misturado com EDTA e íon prata. Não há alterações relevantes no valor de absorbância em 530 nm na presença dos 30 concomitantes testados. Apenas a presença de mercúrio leva a uma diminuição significativa do sinal. Entretanto, quando Hg²⁺ está na presença do EDTA não se observa queda no sinal de absorbância.

Na Figura 2.8C é possível observar a olho nú a mudança da coloração vermelha do sensor AuNP_{F68Tart} para azul na presença Hg²⁺, assim como na presença de Ag⁺. Entretanto, na presença dos outros 30 concomitantes o sensor permanece vermelho. Resultados semelhantes foram obtidos para as AuNP_{F68Cit} e AuNP_{F68Sulf}. A AuNP_{F68} não apresentou mudança de

coloração na presença de Ag^+ , Hg^{2+} e 30 concomitantes investigados (Figuras S5-S10 do material suplementar).

É conhecido que soluções coloidais, como AuNPs, tendem a agregação das partículas. Por isso, a adsorção de materiais poliméricos sobre a superfície das AuNPs é empregada para evitar a agregação, mantendo-as mais dispersas [24]. Assim, quando Ag^+ ou Hg^{2+} são adicionados à AuNP_{F68} não ocorre agregação e nenhuma mudança de cor é observada. Entretanto, o Ag^+ e o Hg^{2+} induzem a agregação das $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$, mesmo sendo utilizado copolímero F68 para sintetizar e estabilizar esta nanopartícula, tornando a $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ excelente sensor para detecção de prata. A agregação das $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ pode ser explicada pela perturbação do equilíbrio eletrostático causado pela interação dos íons prata ou mercúrio com os ânions tartarato [25]. Os Ag^+ ou Hg^{2+} interagem com os ânions tartarato formando compostos pouco solúveis levando a mudança das interações eletrostáticas do meio, resultando na agregação das $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ e consequente alteração de coloração de vermelho para azul.

Conforme mostra a Figura 2.8C apenas Hg^{2+} provoca interferência na detecção de Ag^+ . Entretanto, é possível eliminar a interferência de íons Hg^{2+} adicionando uma solução de EDTA $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$. Na presença de EDTA, o Ag^+ continua sendo detectado, mas o Hg^{2+} não é detectado. Assim, a mudança de coloração do sensor de vermelho para azul é observada somente para íons prata. Isso indica que a $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ exibe uma excelente seletividade para Ag^+ , sendo possível utilizar estas nanopartículas para detectar e quantificar Ag^+ em amostras reais sem interferências.

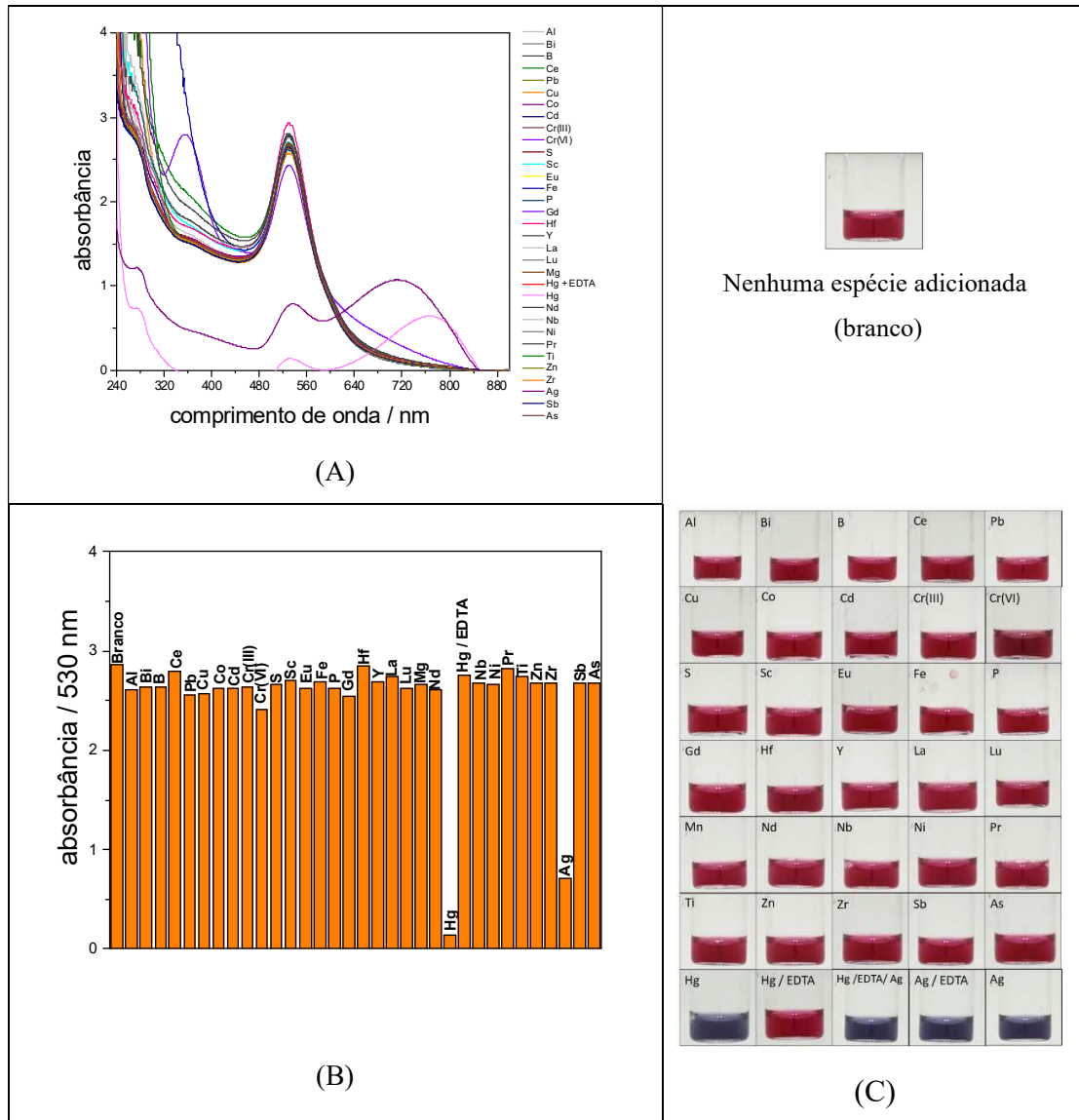


Figura 2.8. (A) Espectros eletrônicos, (B) Absorbâncias em 530 nm e (C) Imagens fotográficas do sensor da AuNP_{F68Tart} na ausência e presença das diferentes espécies.

2.3.5. Quantificação de Ag⁺ em amostras de água

Os resultados anteriores mostram que o sensor AuNP_{F68Tart} pode ser usado para detectar eficientemente e seletivamente íon prata na concentração de 28 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Este teor é interessante para algumas amostras industriais (tecidos, eletroeletrônicos, jóias, etc), mas para detectar/quantificar íon prata em amostras de águas o sensor deve atingir limite de detecção permitido pelas agências reguladoras. Este fato não limita o uso do sensor AuNP_{F68Tart} proposto, uma vez que em determinadas concentrações de F68 e tartarato de sódio em meio aquoso e a temperatura ambiente ocorre a formação de sistema aquoso bifásico (SAB) [30]. O SAB é constituído por uma fase superior rica em F68 e uma fase inferior rica em tartarato de sódio,

sendo ambas as fases constituídas majoritariamente por água, o que o torna este sistema seguro ao ambiente e a saúde humana [30].

A $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ foi sintetizada em uma concentração de F68, tartarato de sódio e água similares à composição da fase superior do SAB formado por F68, tartarato de sódio e água [30], portanto, uma alíquota apropriada do sensor $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ foi misturada com a solução padrão de Ag^+ ou amostra de água dopada com Ag^+ e quantidades de F68 e tartarato de sódio semelhantes à composição da fase inferior do SAB formado por F68, tartarato de sódio e água [30], resultando, em um SAB com 0,35 g do sensor $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ (fase superior) e 10,5 g de padrão ou amostra de água contendo íon prata (fase inferior) conforme mostrado na Figura 2.9.



Figura 2.9. Imagens fotográficas do sistema bifásico com 0,35 g do sensor $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ (fase superior) e 10,5 g de solução padrão de íon prata. Concentrações de Ag^+ da esquerda para direita (duplicatas): 0, 0,090, 0,50, 0,90, 1,9, 4,6, 9,0 e 13 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

A Figura 2.9 mostra uma mudança de cor gradual do sensor $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ de vermelho para azul à medida que a quantidade de íons prata aumenta.

Espectro eletrônico da fase superior de cada balão no intervalo de concentração de Ag^+ de 0,090 a 13 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foi obtido e a absorbância em 530 nm foi plotada em função da respectiva concentração. A equação obtida foi $\text{Absorbância} = -0,12 [\text{Ag}^+] + 2,19$ com boa linearidade (coeficiente de correlação de 0,997). É importante ressaltar que os espectros foram obtidos para monitorar todas as possíveis mudanças que poderiam estar ocorrendo. Entretanto, para fins quantitativos bastaria obter o valor de absorbância em 530 nm. Isto poderia ser realizado com sistema de detecção mais simples e portátil. O desvio padrão do branco ($\sigma = 0,0014$) foi dividido pela inclinação da curva analítica ($s = 0,12$), com o objetivo de calcular os limites de detecção ($\text{LOD} = 3,3 \times \sigma / s$) e quantificação ($\text{LOQ} = 10 \times \sigma / s$), obtendo valores de 0,0385 e 0,1167 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

Para avaliar a aplicabilidade do sensor $\text{AuNP}_{\text{F68Tart}}$ para detecção de Ag^+ , amostras de água deionizada, destilada e da torneira foram dopadas com Ag^+ em diferentes concentrações e

misturadas com quantidades apropriadas de F68 e tartarato de sódio para manter a composição da fase inferior do SAB e obter 10,5 g dessa fase. Em seguida foram adicionados 0,35 g de AuNP_{F68Tart}. Alíquotas da fase superior (sensor AuNP_{F68Tart}) foram levadas ao espectrômetro para obtenção da absorbância a 530 nm. Os resultados de recuperação de íons prata obtido em cada amostra são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Resultados dos experimentos de recuperação de Ag⁺ realizados em amostras de água deionizada, destilada e da torneira.

Amostras	Concentração Ag ⁺ adicionada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Concentração Ag ⁺ calculada $\pm \text{dp}^*$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperação% $\pm \text{dp}^*$	Erro relativo (%) / ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Água deionizada	4,71	4,7 \pm 0,1	100 \pm 3	0
Água destilada	4,64	4,9 \pm 0,5	110 \pm 10	5,6
Água da torneira	4,80	5,5 \pm 0,3	120 \pm 5	15
Água deionizada	10,0	10,1 \pm 0,8	100 \pm 8	1
Água destilada	9,09	9,9 \pm 0,3	110 \pm 3	8,9
Água da torneira	9,46	8,7 \pm 0,8	92 \pm 8	-8

*dp: estimativa de desvio padrão, n=2.

Os resultados confirmam que o método proposto proporciona precisão satisfatória para a determinação de Ag⁺ em água, exibindo porcentagens de recuperação de 100% para a água deionizada, de 110% para a água destilada e na faixa de 92-110% para a água da torneira e erros relativos menores que 15% demonstrando boa exatidão do método.

2.3.6. Comparação de sensores colorimétricos baseados em AuNPs para a determinação de Ag(I)

Uma comparação entre o sensor colorimétrico proposto com outros sensores baseados em AuNPs para detecção/quantificação de Ag⁺ são apresentados na Tabela 2.3. A maioria dos sensores utilizam AuNPs funcionalizadas para detecção de Ag⁺. Isto é desvantajoso, pois torna a síntese do sensor colorimétrico mais dispendiosa e demorada. Além disso, muitos dos sensores foram sintetizados contrariando os princípios da química verde, pois são usados reagentes menos amigáveis e elevada temperatura. Por fim, não existe menção sobre a estabilidade de muitos dos sensores empregados [14-15, 31-38]. Essa informação é relevante, visto que se a estabilidade não for duradoura a aplicabilidade do sensor é prejudicada, tornando necessária a síntese sempre que o sensor for utilizado. Desta forma, a possibilidade de comercialização desses sensores para detecção/quantificação pode ser inviabilizada.

A AuNP_{F68Tart} aqui proposta como sensor para detecção/quantificação de prata apresentou estabilidade superior a 1 ano a temperatura ambiente, sendo mais atraente nesse aspecto que os demais sensores apresentados. Além disso, em relação a seletividade o sensor proposto supera todos os outros mostrados na Tabela 2.3, exibindo seletividade para 31 concomitantes.

2.4. Conclusão

Uma síntese simples, rápida e ambientalmente segura de AuNPs é proposta utilizando o copolímero tribloco F68 e os sais de sódio (citrato, tartarato e sulfato). Todas as AuNPs sintetizadas exibiram tamanhos regulares e boa estabilidade a longo prazo. Destacando-se a AuNP_{F68Tart}, que apresentou estabilidade superior a 1 ano e aplicabilidade para o sensoriamento de íon prata, uma vez que esses íons induziram a agregação e conseqüente mudança de cor de vermelho para azul dessas AuNPs. A AuNP_{F68Tart} foi utilizada como um sensor para íon prata, exibindo alta seletividade e linearidade na quantificação de prata em amostras de água, com limite de detecção de 0,0385 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A AuNP_{F68Tart} associada ao SAB ofereceu um sensor simples, rápido e de baixo custo para detecção e quantificação de Ag^+ em amostras de água, com boa precisão e recuperações na faixa de 92-120%. Além disso, o sensor proposto tem grande potencial para monitoramento de íons prata em amostras ambientais.

Tabela 2.3. Comparação de ensaios baseados em AuNPs para a determinação de Ag^+ .

Reagentes empregados na síntese	Temperatura de síntese	Funcionalização	Estabilidade	Seletividade	Limite de detecção	Ref.
Citrato de sódio	Aquecimento até a ebulição.	DNA	Não informado.	Li^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Na^+ .	$\approx 1 \text{ fmol L}^{-1}$	[31]
Citrato de sódio	Aquecimento até a ebulição.	Peptídeo	Não informado.	Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Li^+ , K^+ e Na^+ .	$7,4 \text{ nmol L}^{-1}$	[14]
Citrato de sódio	Aquecimento até a ebulição.	Tween-20	Não informado.	Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} e Pb^{2+} .	100 nmol L^{-1}	[15]
Citrato de sódio	Aquecimento até a ebulição.	-	Não informado.	Ca^{2+} , Cd^{2+} , Ce^{4+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , K^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}	$0,41 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$	[32]
Citrato de sódio	Aquecimento até a ebulição.	DNA	Não informado.	Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} .	$0,77 \text{ nmol L}^{-1}$	[33]
Citrato de sódio	Aquecimento até a ebulição.	Ácido Ascórbico	Não informado.	Al^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Na^+ , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} e K^+ .	$0,85 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$	[34]
Citrato de sódio	Aquecimento até a ebulição.	DNA	2 meses armazenado a 4°C .	Na^+ , K^+ , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} .	$7,3 \text{ nmol L}^{-1}$	[13]
Citrato de sódio	Aquecimento até a ebulição.	Desoxicitina trifosfatos	Não informado.	K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} .	$0,083 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$	[35]
Citrato de sódio	Aquecimento até a ebulição.	Tween-20	Não informado.	Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} .	10 nmol L^{-1}	[36]
Citrato de sódio	Aquecimento até a ebulição.	N-1-(2-mercaptoethyl)adenine	Não informado.	Al^{3+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} ,	$3,3 \text{ nmol L}^{-1}$	[37]
Borohidreto de sódio	Temperatura ambiente.	creatinina	Não informado.	Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} .	$1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$	[38]
F68 e Tartarato de sódio	Temperatura ambiente.	-	1 ano	Al^{3+} , Bi^{3+} , BO_3^{3-} , Ce^{4+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Sc^{3+} , Eu^{3+} , Fe^{3+} , H_2PO_4^- , Gd^{3+} , Hf^{6+} , Y^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Nd^{3+} , Nb^{3+} , Ni^{2+} , Pr^{3+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} , Zr^{4+} , Sb^{3+} e AsO_4^{3-}	$0,484 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$	Este trabalho

2.5. Referências

- [1] M. Li, H. Gou, I. Al-Ogaidi, N. Wu. **Nanostructured sensors for detection of heavy metals: a review**. ACS Sustain. Chem. Eng. 1 (2013) 713–723. <https://doi.org/10.1021/sc400019a>.
- [2] **Global silver demand edged higher in 2019, with investment demand up 12%, while silver mine supply fell for the fourth consecutive year**. <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/04/22/2020156/0/en/Global-Silver-Demand-Edged-Higher-in-2019-With-Investment-Demand-Up-12-While-Silver-Mine-Supply-Fell-for-the-Fourth-Consecutive-Year.html>, 2020. (accessed 02 January 2020).
- [3] N. Hadrup, H. R. Lamb. **Oral toxicity of silver ions, silver nanoparticles and colloidal silver – A review**. Regul. Toxicol. Pharmacol.. 68 (2014) 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2013.11.002>.
- [4] L. Liu, H. Lin. **Paper-Based Colorimetric Array Test Strip for Selective and Semiquantitative Multi-Ion Analysis: Simultaneous Detection of Hg²⁺, Ag⁺, and Cu²⁺**. Anal. Chem. 86 (2014) 8829-8834. <https://doi.org/10.1021/ac5021886>.
- [5] M. Phichi, A. Imyim, T. Tuntulani, W. Aeungmaitrepirom. **Paper-based cation-selective optode sensor containing benzothiazole calix[4]arene for dual colorimetric Ag⁺ and Hg²⁺ detection**. Anal. Chim. Acta. 1104 (2020) 147-155. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.01.005>.
- [6] B. Zhu, G. Ren; M. Tang, F. Chai, F. Qu, C. Wang, Z. Su. **Fluorescent silicon nanoparticles for sensing Hg²⁺ and Ag⁺ as well visualization of latent fingerprints**. Dyes Pigm.. 149 (2018) 686-695. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.041>.
- [7] H. DENG, S. HE, X. LIN, L. YANG, Z. LIN, R. CHEN, H. PENG, W. CHEN. **Target-triggered inhibiting oxidase-mimicking activity of platinum nanoparticles for ultrasensitive colorimetric detection of silver ion**. Chin Chem Lett. 30 (2019) 1659-1662. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.05.032>.
- [8] X. Yang, E. A. Wang. **Nanoparticle Autocatalytic Sensor for Ag⁺ and Cu²⁺ Ions in Aqueous Solution with High Sensitivity and Selectivity and Its Application in Test Paper**. Anal. Chem. 83 (2011) 5005-5011. <https://doi.org/10.1021/ac2008465>.

- [9] J. M. Kim, C. R. Lohani, L. N. Neupane, Y. Choi, K. H. Lee. **Highly sensitive turn-on detection of Ag⁺ in aqueous solution and live cells with a symmetric fluorescent peptide.** *Chem. Commun.* 48 (2012) 3012-3014. <https://doi.org/10.1039/C2CC16953C>.
- [10] B. Kaur, N. Kaur, S. Kumar. **Colorimetric metal ion sensors – A comprehensive review of the years 2011–2016.** *Coord. Chem. Rev.* 358 (2018) 13-69. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.12.002>.
- [11] E. Priyadarshinia, N. Pradhan. **Gold nanoparticles as efficient sensors in colorimetric detection of toxic metal ions: A review.** *Sens. Actuators B Chem.* 238 (2017) 888-902. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.081>.
- [12] M. Sharifi, S. H. Hosseinali, R. H. Alizadeh, A. Hasan, F. Attar, A. Salihi, M. S. Shekha, K. M. Amém, F. M. Aziz, A. A. Saboury, K. Akhtari, A. Taghizadeh, N. Hooshmand, M. A. El-Sayed, M. Falahati. **Plasmonic and chiropasmonic nanobiosensors based on gold nanoparticles.** *Talanta.* 212 (2020) 120782. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120782>.
- [13] J. Du, H. Du, H. Ge, J. Fan, X. Peng. **A plasmonic nano-sensor for the fast detection of Ag⁺ based on synergistic coordination-inspired gold nanoparticle.** *Sens. Actuators B Chem.* 255 (2018) 808-813. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.034>.
- [14] X. Y. Li, Z. T. Wu, X. D. Zhou, J. M. Hu. **Colorimetric response of peptide modified gold nanoparticles: An original assay for ultrasensitive silver detection.** *Biosens. Bioelectron.* 92 (2017) 496-501. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.10.075>.
- [15] C. Y. Lin, C. J. Yu, Y. H. Lin, W. L. Tseng. **Colorimetric Sensing of Silver(I) and Mercury (II) Ions Based on an Assembly of Tween 20-Stabilized Gold Nanoparticles.** *Anal. Chem.* 82 (2010) 6830-6837. <https://doi.org/10.1021/ac1007909>.
- [16] Y. Zhang, W. Liu, W. Zhang, S. Yu, X. Yue, W. Zhu, D. Zhang, Y. Wang, J. Wang. **DNA-mediated gold nanoparticle signal transducers for combinatorial logic operations and heavy metal ions sensing.** *Biosens Bioelectron.* 72 (2015) 218-224. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.05.019>.
- [17] A. Rana, K. Yadav, S. Jagadevan. **A comprehensive review on green synthesis of nature-inspired metal nanoparticles: Mechanism, application and toxicity.** *J. Clean. Prod.* 272 (2020) 122880. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122880>.

- [18] C. Saldías, S. Bonarddd, C. Quezada, D. Radić, A. Leiva. **The Role of Polymers in the Synthesis of Noble Metal Nanoparticles: A Review.** *J. Nanosci. Nanotechnol.* 1 (2017) 87-114. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13016>.
- [19] A. P. Constantinou, U. Marie-Sainte, L. Peng, D. R. Carroll, C. M. McGilvery, I. E. Dunlop, T. K. Georgiou. **Effect of block copolymer architecture and composition on gold nanoparticle fabrication.** *Polym. Chem.* 10 (2019) 4632-4636. <https://doi.org/10.1039/C9PY00931K>.
- [20] Alexandridis, P. **Gold Nanoparticle Synthesis, Morphology Control, and Stabilization Facilitated by Functional Polymers.** *Chem Eng Technol.* 34 (2011) 15-28. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000335>.
- [21] T. S. Sabir, D. Yan, J. R. Milligan, A. W. Aruni, K. E. Nick, R. H. Ramon, J. A. Hughes, Q. Chen, R. S. Kurt, C. C. Perry. **Kinetics of Gold Nanoparticle Formation Facilitated by Triblock Copolymers.** *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 4431–4441. <https://doi.org/10.1021/jp210591h>.
- [22] M. Sengania, A. M. Grumezescub, V. D. Rajeswaria. **Recent trends and methodologies in gold nanoparticle synthesis – A prospective review on drug delivery aspect.** *OpenNano.* 2 (2017)37-46. <https://doi.org/10.1016/j.onano.2017.07.001>.
- [23] J. Masson. **Portable and field-deployed surface plasmon resonance and plasmonic sensors.** *Analyst.* 145 (2020) 3776-3800. <https://doi.org/10.1039/D0AN00316F>.
- [24] M. C. Daniel, D. Astruc. **Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology.** *Chem. Rev.* 104 (2004) 293–346. <https://doi.org/10.1021/cr030698+>.
- [25] S. Alizadeh, Z. Nazari. **A Review on Gold Nanoparticles Aggregation and Its Applications.** *Chem. Rev.* 2 (2020) 228-242. <http://dx.doi.org/10.22034/jcr.2020.108561>.
- [26] S. Bera, S. Sahoo, J. Pal, D. Dhara. **Effect of copolymer chain length and additives on the catalytic efficiency of thermo-sensitive block copolymer stabilized gold nanoparticles.** *Colloids Surf, A Physicochem Eng Asp.* 603 (2020) 125122. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125122>.

- [27] C. Chang, C. Chen, T. Wu, C. Yang, C. Lin, C. Chen. **Gold Nanoparticle-Based Colorimetric Strategies for Chemical and Biological Sensing Applications.** *Nanomaterials*. 9 (2019) 861. <https://doi.org/10.3390/nano9060861>.
- [28] J. Mark, M. J. Meijerink, K. P. Jong, J. Zečević. **Growth of Supported Gold Nanoparticles in Aqueous Phase Studied by in Situ Transmission Electron Microscopy.** *J. Phys. Chem. C*. 124 (2020) 2202–2212. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10237>.
- [29] Y. Liu, X. Han, L. He, Y. Yin. **Thermoresponsive Assembly of Charged Gold Nanoparticles and Their Reversible Tuning of Plasmon Coupling.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 6373–6377. <https://doi.org/10.1002/anie.201201816>.
- [30] G. D. Rodrigues, L. S. Teixeira, G. M. D. Ferreira, M. C. H. Da Silva, L. H. M. Da Silva, R. M. M. De Carvalho. **Phase Diagrams of Aqueous Two-phase Systems With Organic Salts and F68 Triblock Copolymer at Different Temperatures.** *J. Chem. Eng. Data*. 55 (2010) 1158–1165. <https://doi.org/10.1021/je900581a>.
- [31] D. Lee, H. Lee, G. Lee, I. Kim, S. W. Lee, W. Kim, S. W. Lee, J. H. Lee, J. Park, D. S. Yoon. **Extremely sensitive and wide-range silver ion detection via assessing the integrated surface potential of a DNA-capped gold nanoparticle.** *Nanotechnology*. 30 (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaf66f>.
- [32] A. Safavi, R. Ahmadi, Z. Mohammadpour. **Colorimetric sensing of silver ion based on anti aggregation of gold nanoparticles.** *Sens. Actuators B Chem.* 242 (2017) 609–615. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.043>.
- [33] M. Zhou, T. Lin, X. Gan. **Colorimetric aggregation assay for silver(I) based on the use of aptamer modified gold nanoparticles and C-Ag(I)-C interaction.** *Microchimica Acta*. 184 (2017) 4671–4677. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2518-3>.
- [34] S. S. Arumugam, S. Thangarasu, I. Malaichamy. **A Rapid and Sensitive Colorimetric Sensor for Detection of Silver Ions Based on the Non-aggregation of Gold Nanoparticles in the Presence of Ascorbic Acid.** *J. Clust. Sci.* 29 (2018) 655–662. <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1375-5>.

- [35] C. G. Yang, M. Zhang, Z. R. Xu. **Colourimetric detection of Ag(I) ions using dCTP-stabilised gold nanoparticles**. *Anal. Methods*. 7 (2015) 1110–1114. <https://doi.org/10.1039/C4AY02054E>.
- [36] T. Lou, Z. Chen, Y. Wang, L. Chen. **Blue-to-red colorimetric sensing strategy for Hg²⁺ and Ag⁺ via redox-regulated surface chemistry of gold nanoparticles**. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 3 (2011) 1568–1573. <https://doi.org/10.1021/am200130e>.
- [37] Y. M. Sung, S. P. Wu. **Highly selective and sensitive colorimetric detection of Ag(I) using N-1-(2-mercaptoethyl)adenine functionalized gold nanoparticles**. *Sens. Actuators*. 197 (2014) 172–176. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.044>.
- [38] Y. He, Y. Liang, H. Song. **One-pot preparation of creatinine-functionalized gold nanoparticles for colorimetric detection of silver ions**. *Plasmonics*. 11 (2016) 587–591. <https://doi.org/10.1007/s11468-015-0092-2>.

MATERIAL SUPLEMENTAR

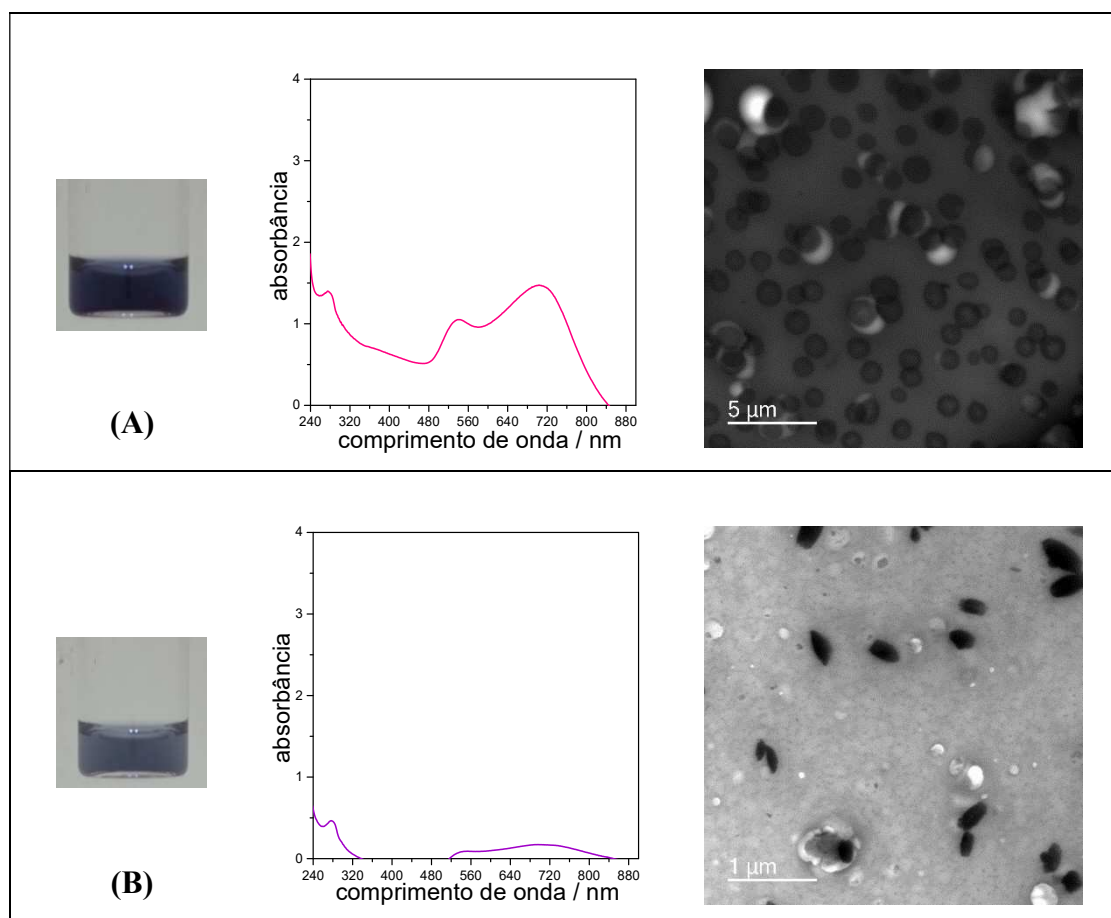


Figura S1. Imagens fotográficas, espectros eletrônicos e microscopias: (A) AuNP_{F68Cit}, (B) AuNP_{F68Sulf}, ambas na presença de Ag⁺.

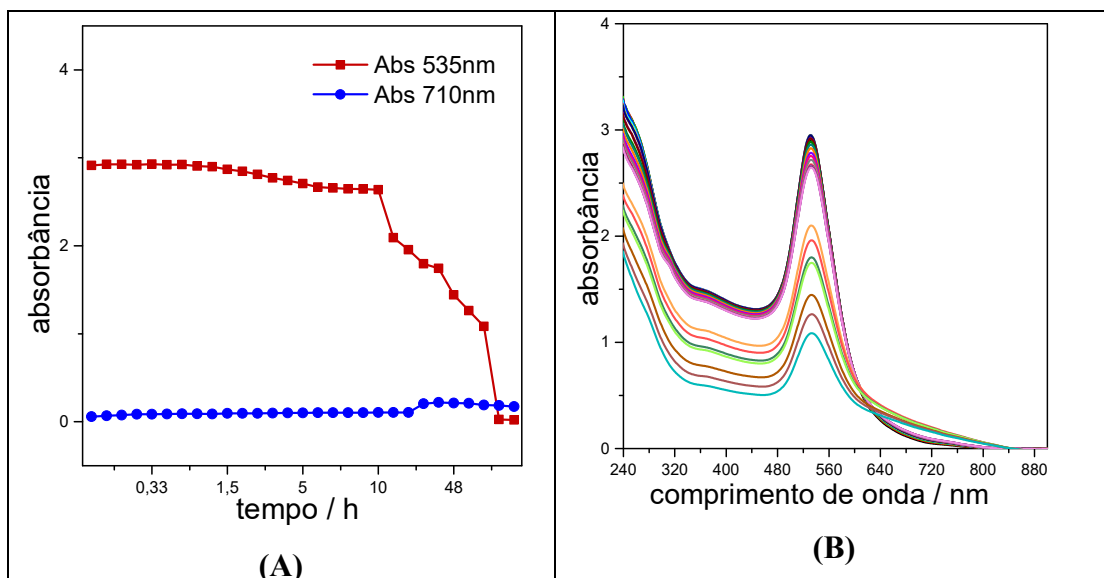


Figura S2. (A) Espectros eletrônicos do sensor AuNP_{F68} na presença de Ag⁺ ao longo do tempo. (B) Absorbâncias da AuNP_{F68} na presença de Ag⁺ monitoradas ao longo do tempo nos comprimentos de onda 535 e 710 nm.

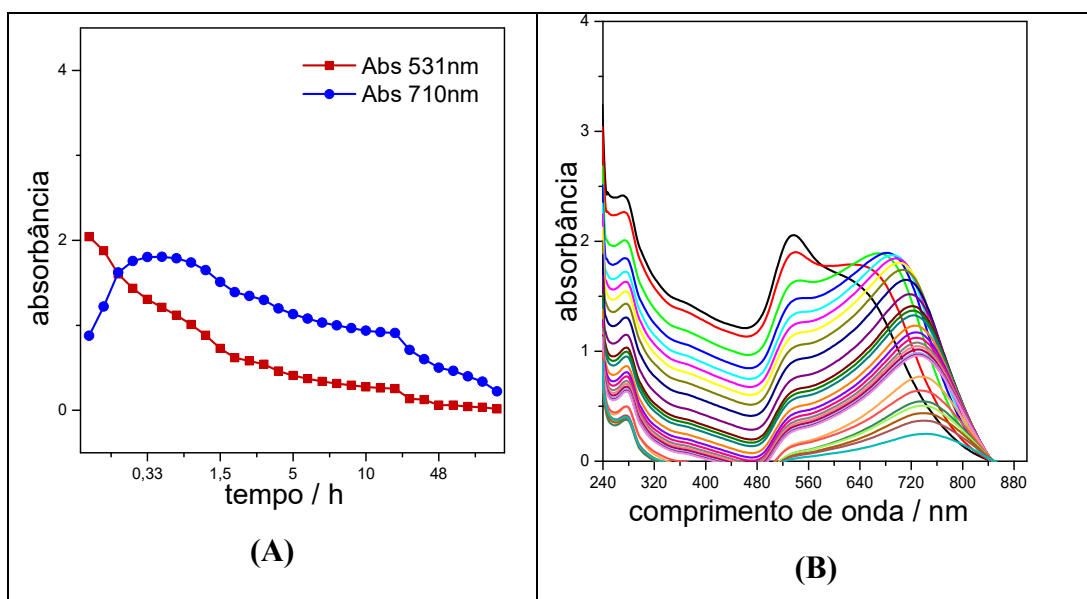


Figura S3. (A) Espectros eletrônicos do sensor AuNP_{F68Cit} na presença de Ag⁺ ao longo do tempo. (B) Absorbâncias da AuNP_{F68Cit} na presença de Ag⁺ monitoradas ao longo do tempo nos comprimentos de onda 531 e 710 nm.

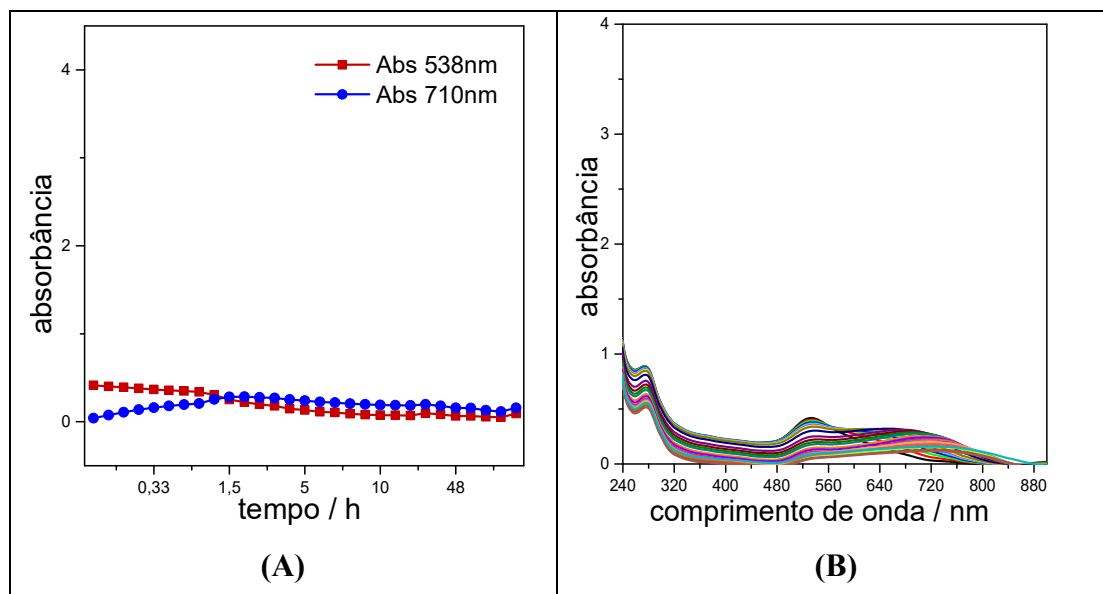


Figura S4. (A) Espectros eletrônicos do sensor AuNP_{F68Sulf} na presença de Ag⁺ ao longo do tempo. (B) Absorbâncias da AuNP_{F68Sulf} na presença de Ag⁺ monitoradas ao longo do tempo nos comprimentos de onda 538 e 710 nm.

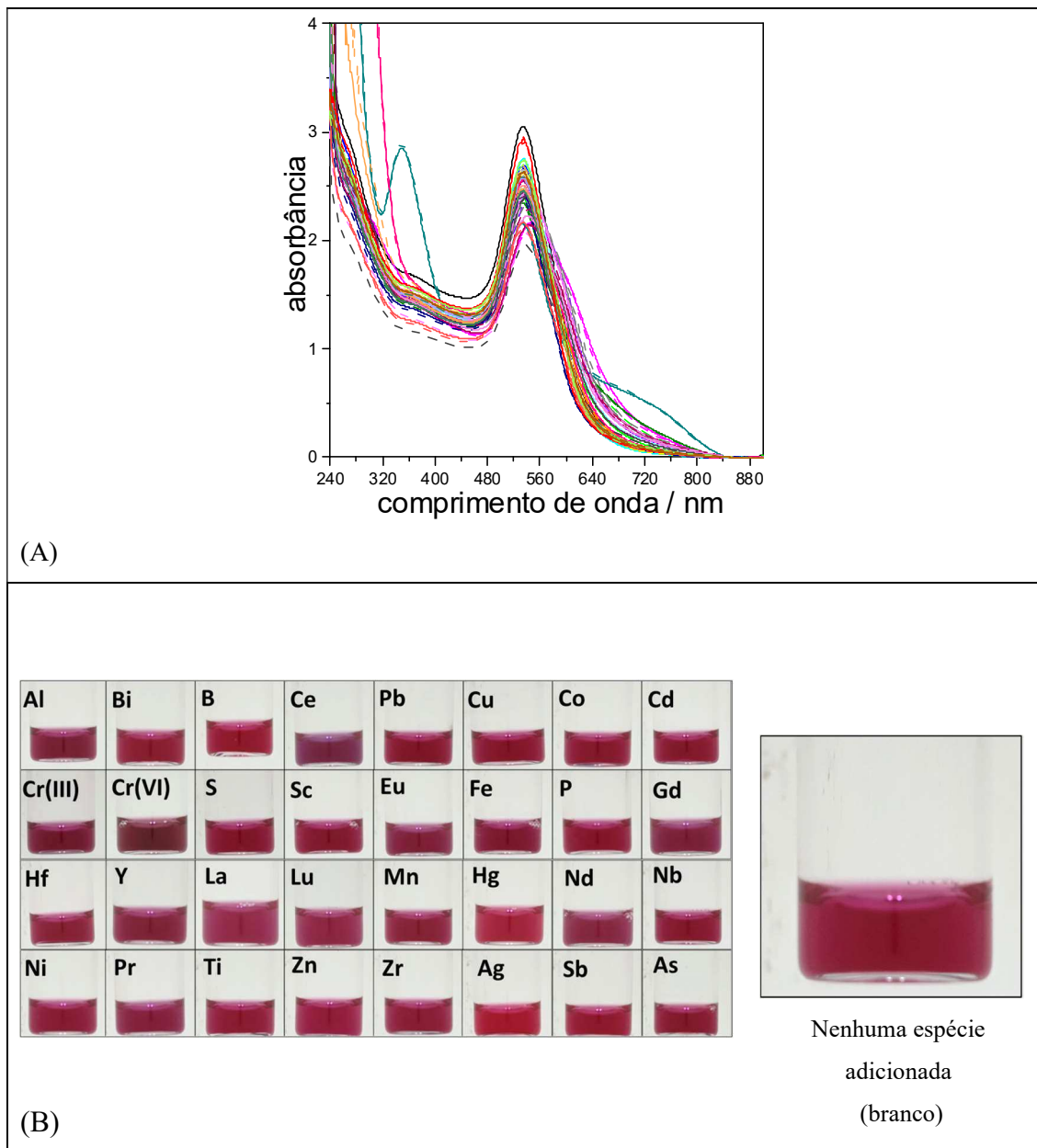


Figura S5. (A) Espectros eletrônicos e (B) Imagens fotográficas da AuNP_{F68} na ausência e presença das diferentes espécies

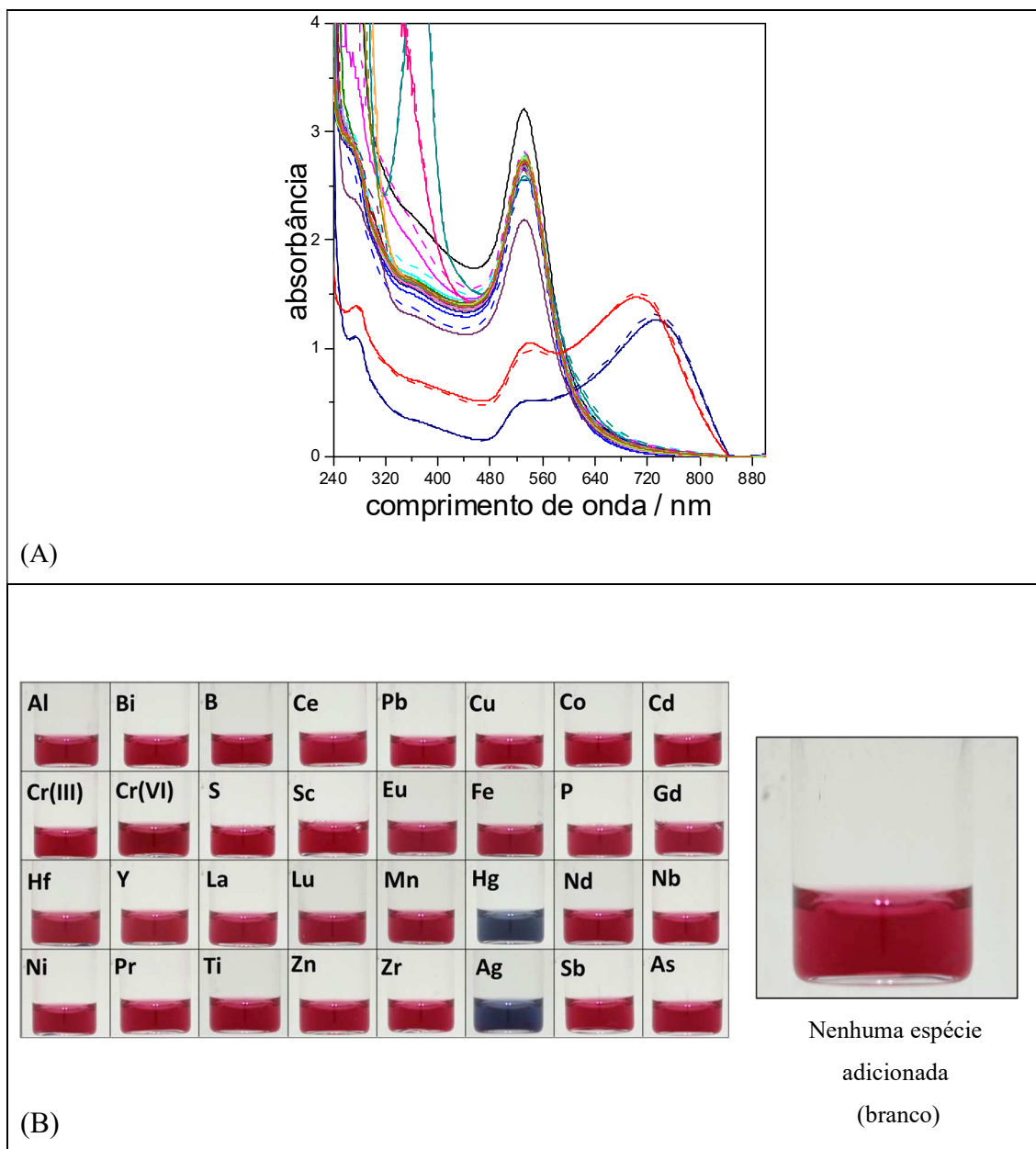


Figura S6. (A) Espectros eletrônicos e (B) Imagens fotográficas da AuNP_{F68Cit} na ausência e presença das diferentes espécies

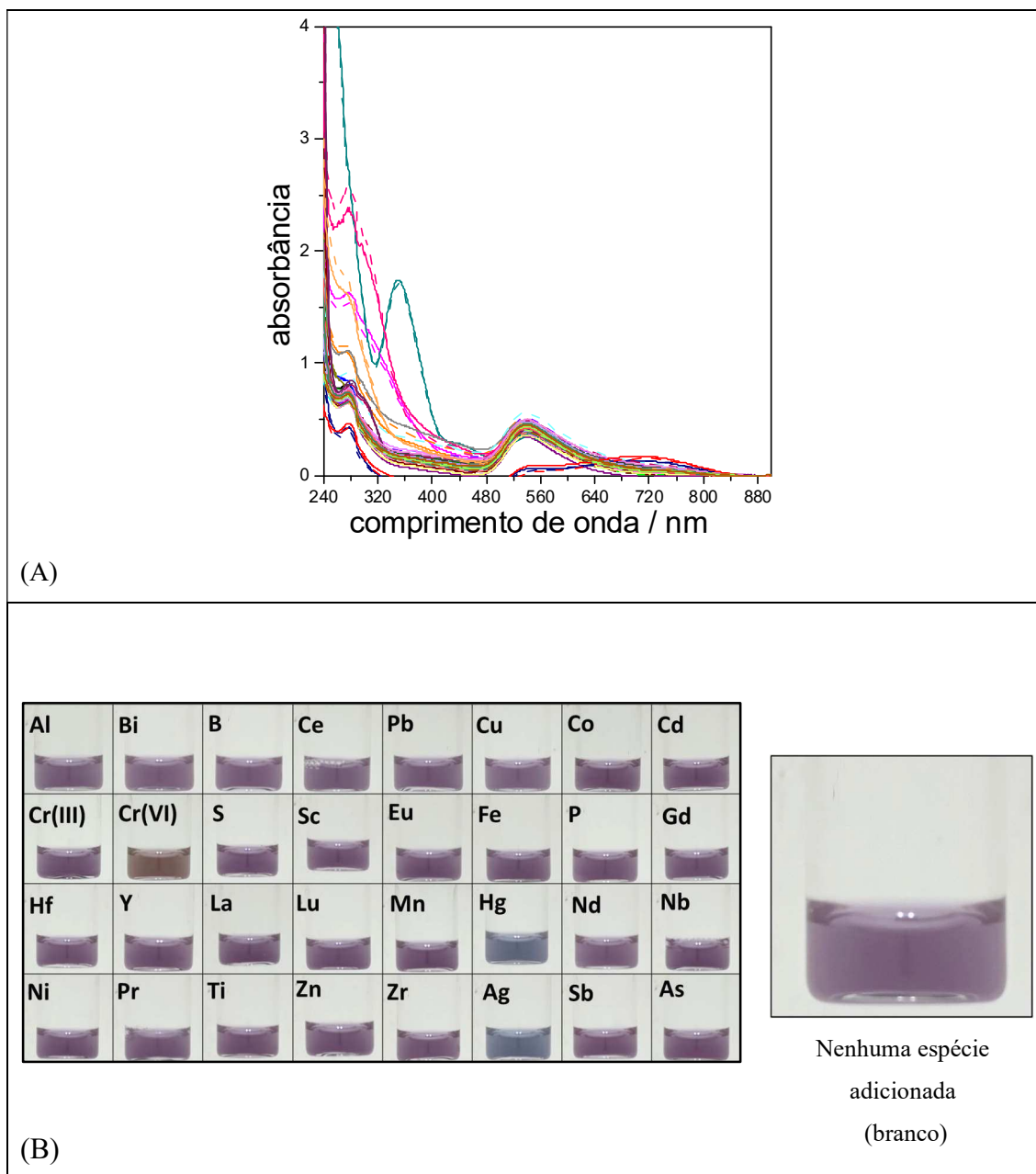


Figura S7. (A) Espectros eletrônicos e (B) Imagens fotográficas da AuNP_{F68Sulf} na ausência e presença das diferentes espécies.

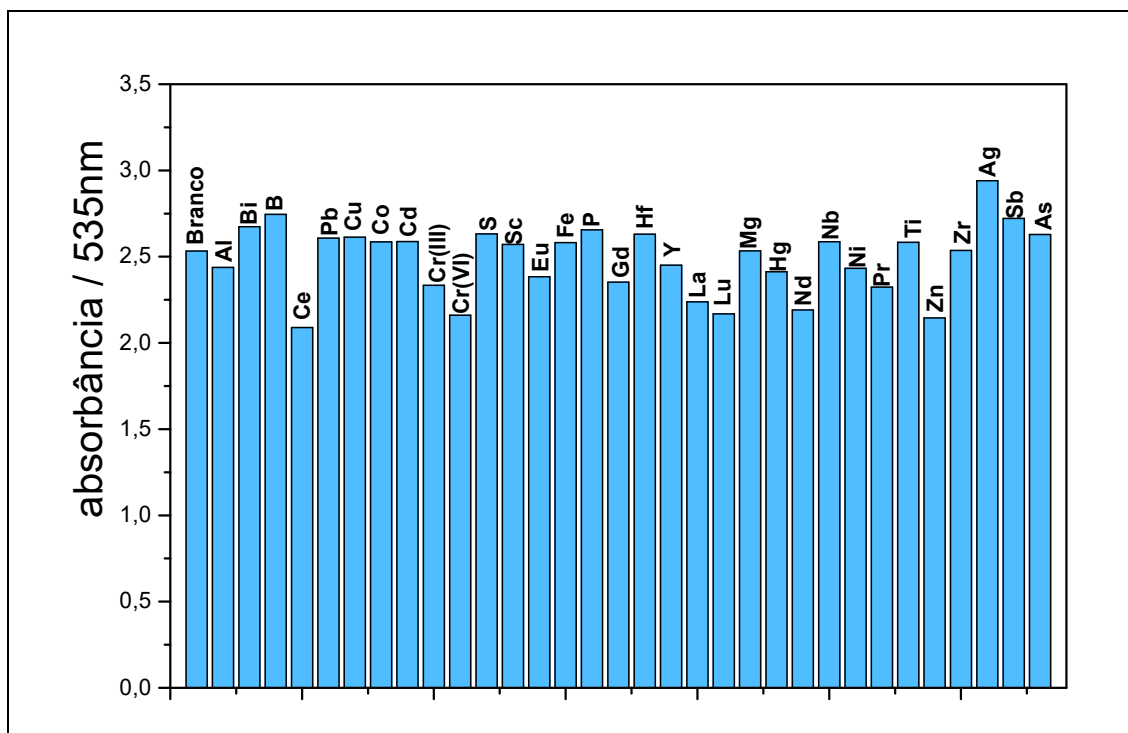


Figura S8. Absorbâncias em 535 nm da AuNP_{F68} na ausência e presença das diferentes espécies.

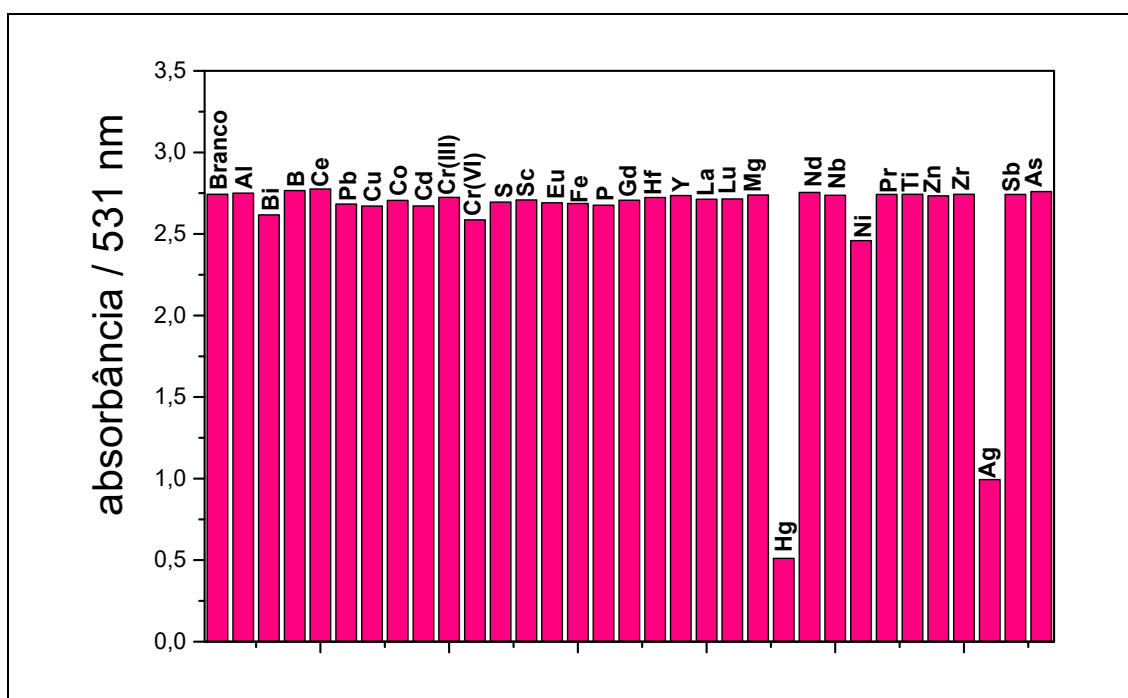


Figura S9. Absorbâncias em 531 nm da AuNP_{F68Cit} na ausência e presença das diferentes espécies.

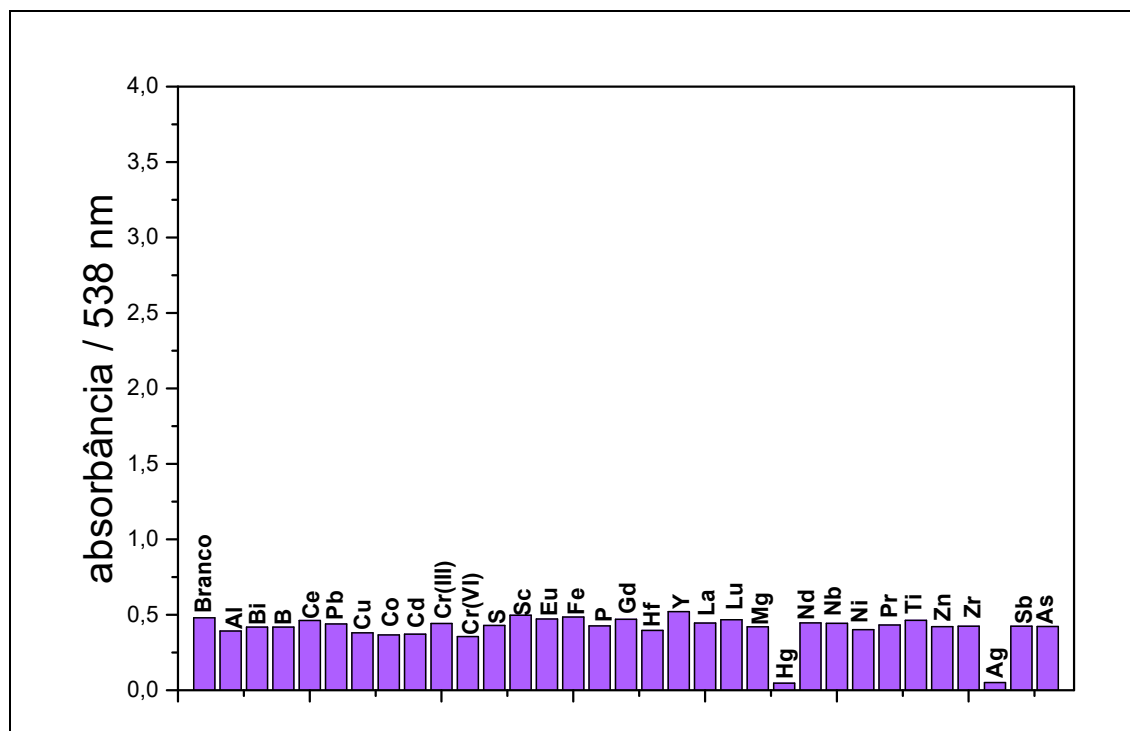


Figura S10. Absorbâncias em 538 nm da AuNP_{F68Sulf} na ausência e presença das diferentes espécies.