



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

Livia Maria Christovam

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCUBOS DE PRATA PARA DETECÇÃO
DE DIURON UTILIZANDO SERS E TÉCNICA ELETROQUÍMICA**

Araraquara

2020

Livia Maria Christovam

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCUBOS DE PRATA PARA DETECÇÃO
DE DIURON UTILIZANDO SERS E TÉCNICA ELETROQUÍMICA**

Tese de doutoramento apresentada ao Instituto de
Química da
Universidade Estadual Paulista (Campus de Araraquara)
para obtenção do Título de Doutora em Química

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Coorientadora: Profa. Dra. Maria Del Pilar Taboada Sotomayor

Araraquara

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

C556s Christovam, Livia Maria
Síntese e caracterização de nanocubos de prata para
detecção de diuron utilizando SERS e técnica eletroquímica /
Livia Maria Christovam. – Araraquara : [s.n.], 2020
80 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Sidney José Lima Ribeiro

1. Nanopartículas. 2. Prata. 3. Espectroscopia Raman.
4. Eletroquímica. 5. Diuron. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Síntese e caracterização de nanocubos de prata para detecção de DIURON utilizando SERS e técnica eletroquímica"

AUTORA: LIVIA MARIA CHRISTOVAM

ORIENTADOR: SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO

COORIENTADORA: MARIA DEL PILAR TABOADA SOTOMAYOR

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. EDISON PECORARO
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof^a. Dr^a. MARIA VALNICE BOLDRIN
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. DANILO MANZANI
Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP - São Carlos

Dr. DOUGLAS FAZA FRANCO
Química Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 31 de julho de 2020

DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS

Nome: Livia Maria Christovam

Nacionalidade: Brasileira

Data de Nascimento: 26/01/1989 **Naturalidade:** Américo Brasiliense - SP

Email: liviaamc@yahoo.com.br

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Logradouro: Rua Professor Francisco Degni, nº55 **CEP:** 14801-970

UNESP - Instituto de Química de Araraquara

Departamento de Química Geral e Inorgânica – Grupo de Materiais Fotônicos

Araraquara - São Paulo - Brasil

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2015 – 2020

Doutorado em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP –
Araraquara/SP.

Título: Materiais Nanoestruturados Para Aplicação Em Sensores

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Coorientadora: Profa. Dra. Maria Del Pilar Taboada Sotomayor

2013 – 2015

Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP –
Araraquara/SP.

Título: Compósitos à base de Polímeros com Fases Inorgânicas Bioativas para
a Engenharia Tecidual

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Co-orientador: Prof.Dr. Luiz Henrique Catalani

2008 – 2012

Graduação em Bacharel em Química Tecnológica.

Universidade Estadual Paulista – UNESP – Araraquara- SP

Trabalho de Conclusão: Estágio Supervisionado na empresa DuPont
Performance Coatings, Guarulhos – SP.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- Introdução ao Empreendedorismo (60 horas) – UNESP Araraquara;
- Físico – Química de Superfícies (60 horas) – UNESP Araraquara;
- Biomateriais (20 horas) – UNESP Araraquara;
- Química e Tecnologia de Bebidas: Processo de Produção e Qualidade (20 horas)
– UNESP Araraquara;
- Criminalística (40 horas) – UNESP Araraquara;
- White Belt – Seis Sigma (16 horas) – DuPont do Brasil;
- Sistema de Qualidade 5S (4 horas) - DuPont do Brasil;
- Comunicação com Impacto (4 horas) - DuPont do Brasil;
- Respeito às Pessoas (4 horas) - DuPont do Brasil;
- Básico e Avançado de Tintas (32 horas) - DuPont do Brasil;
- Básico de Resinas (10 horas) - DuPont do Brasil.

ATIVIDADES ACADÊMICAS RELEVANTES

Participação em Atividades Acadêmicas

- Participação da 4ª Semana da Escrita Científica do IFSC.
- Participação no Workshop: “ENTREPRENEURSHIP FOR GRADUATE IN CHEMISTRY: A GLANCE FOR BRAZILIAN COMPETITIVENESS INNOVATION & DEVELOPMENT” – Instituto de Química – UNESP – Araraquara

PRODUÇÕES

Artigos completos publicados em periódicos

NIGOGHOSSIAN, K, SASKA, S., CHRISTOVAM, L.M., COELHO, F., BEATRICE, C.A.G., LUCAS, A.A., NETO, P.I., DA SILVA, J.V.L., TERCJAK, A., BAPTISTA, M.S., CATALANI, L.H., SCAREL-CAMINAGA, R.M., CAPOTE, T.S.O., RIBEIRO, S.J.L. Upconversion 3D Printed Composite with Multifunctional Applications for Tissue Engineering and Photodynamic Therapy, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2019, 31,4, p. 1–15.

RIBEIRO, S. J. L. ; SILVA, ROBSON ROSA ; DOMINGUEZ, CHRISTIAN T ; DOS SANTOS, MOLIRIA V ; BARBOSA-SILVA, RENATO ; CAVICCHIOLI, MAURICIO ; CHRISTOVAM, LIVIA MARIA ; DE MELO, LUCIANA S.A. ; GOMES, ANDERSON S. L. ; DE ARAÚJO, CID B. Silk fibroin biopolymer films as efficient hosts for DFB laser operation. *J. Mater. Chem. C*, 2013,1, 7181-7190.

Trabalhos Publicados Em Anais De Congressos

CHRISTOVAM, L. M. ; SASKA,S. ; NIGOGHOSSIAN K. ; GUTIERREZ J. ; TERCJAK, A. ; Ribeiro, S.J.L. . Infrared to visible up-conversion in Yb:Er phosphate-vanadate containing poly-ε-caprolactone fibers.. In: XIII ENCONTRO SBPMaT, 2014, João Pessoa. Abstracts, 2014. v. 13. p. 137.

CAVICCHIOLI, M.; CHRISTOVAM, L. M.; SILVA, R. R, RIBEIRO, S. J. L, Luminescent films and porous scaffolds prepared with the biopolymer fibroin

extracted from silk. POLYCHAR WORLD FORUM ON ADVANCED MATERIALS, 20, 2012 Dubrovnik-Croatia.

SILVA, R. R.; DOMINGUES, C. T.; SANTOS, M. V. DOS, MELO, L. S. A.; BARBOSA-SILVA, R.; CAVICCHIOLI, M.; CHRISTOVAM, L. M.; RIBEIRO, S. J. L.; ARAUJO, C. B. DE, GOMES, A. S. L. Efficient Distributed Feedback Dye Laser In Silk Fibroin Films. In: CONGRESS OF LASER AND ELETRICO-OPTICS, 2012, SanJose-Estados Unidos. Laser Science for Photonic Applications, 2012.

CHRISTOVAM, L.M., CAVICCHIOLI, M., RIBEIRO, S.J. Preparação E Caracterização De Filmes E Compósitos Biocompatíveis A Partir De Fibroína Extraída Da Seda (Bombyx Mori). 34 a. Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis-SC.

CHRISTOVAM, L.M., CAVICCHIOLI, M., RIBEIRO, S.J. Preparação E Caracterização De Filmes Transparentes Biocompatíveis A Partir Da Fibroína Extraída Da Seda (Bombyx Mori). XXIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2011, Araraquara – SP.

RIBEIRO, S. J. L.; SILVA, R. R, VORPAGEL, A. J.; SANTOS, M. V.; SANTOS, D. B.; CAVICCHIOLI, M.; CHRISTOVAM, L. M. Multifunctional organic-inorganic hybrids based on biocellulose, fibroin membranes and vegetable oils. In: XIV International Sol-Gel Conference, 2011, Hangzhou, China.

AMARAL, B.S. ; BARBOSA, T.I.S. ; COSTA, L.M.A. ; MORELI, N.M. ; PIAZZA, R. D. ; ALENCAR, L.J. ; MANOCCHIO, C.A. ; LUIZETE, M.F. ; ACORINTHE, G.C. ; AUGUSTO, A.E.C. ; CHRISTOVAM, L. M.; RODRIGUES, M.F. ; SCHIAVON, J.V. ; SAITO, G.P. ; SANTOS, M.V. ; REGO, T.S. ; RUIZ, M. ; LOPES, M.N. ; FAVARO, M.A. ; SEDENHO, G. C. . Origin: Confecção De Apostila. 2010.

AMARAL, B.S. ; CHRISTOVAM, L. M. ; AUGUSTO, A.E.C. ; MANOCCHIO, C.A. ; PIAZZA, R. D. ; MELO, C.O. ; SANTOS, F.C. ; ACORINTHE, G.C. ; SAITO, G.P. ; SCHIAVON, J.V. ; COSTA, L.M.A. ; ALENCAR, L.J. ; RODRIGUES, M.F. ; LUIZETE, M.F. ; SANTOS, M.V. ; MORELI, N.M. ; REGO, T.S. ; BARBOSA, T.I.S. ; RUIZ, M. . Um Dia Na Universidade: Experimentação No Ensino De Ciências E Na Alfabetização Científica. 2009.

Atividade científica e de Extensão

2012 – DuPont do Brasil S/A – DuPont Performance Coatings

Cargo: Estagiária.

Departamento: Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tintas Industriais.

Desenvolvimento de Projeto baseado na Metodologia Seis Sigma: Análise da performance de produtos do portfólio.

2011 – Bolsista FAPESP Iniciação Científica

Cargo: Iniciação Científica.

Departamento: Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – UNESP Araraquara.

Projeto: “Filmes finos híbridos luminescentes no sistema fibroína-siloxanos-lantanídeos” – área de biomateriais.

2008- 2011 – Bolsista do Grupo PET

Cargo: Membro do Grupo.

Grupo de extensão universitária que abrange a tríade: ensino, pesquisa e extensão.

2008 - 2009 – Membro da Química Júnior – Projetos e

Cargo: Gerente de Eventos.

Empresa Júnior do Instituto de Química – UNESP Araraquara

Participação em encontros e congressos e organização de eventos:

1. Participação e Apresentação de Trabalho Científico na “XVIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry”- 2016;
2. Participação e Apresentação de Trabalho Científico no “Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA)” – 2016;
3. 1º Seminário BioPolMat - Biomateriais em Medicina Regenerativa e Química Medicinal oferecido pelo Programa de Pós-Graduação: Biotecnologia em Medicina Regenerativa e Química Medicinal da UNIARA – 2016;

4. Participação e Apresentação de Trabalho Científico na “34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química”- 2011;
5. Participação nas XXXVIII, XXXIX e XXXX Semana da Química – IQ/Araraquara – UNESP - 2008, 2009 e 2010;
6. Participação do “I, II e III Encontro dos Grupos PET Química do Estado de São Paulo” – 2009, 2010 e 2011.
7. Comissão Organizadora do XXXVIII e XXXX Semana da Química – IQ/Araraquara-UNESP 2008 e 2010;
8. Organização da oficina do software Origin para a comunidade acadêmica;
9. Comissão organizadora do “III Encontro dos Grupos PET Química do Estado de São Paulo”;
10. Membro da Comissão Organizadora do Trabalho Voluntário 2011 – colaboração dos grupos de extensão do Instituto de Química- UNESP –Araraquara.

Este trabalho é dedicado ao meu filho.

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente à Deus por ter me concedido saúde e motivação para desempenhar o trabalho aqui realizado por esses anos;

Aos meus pais que sempre lutaram para que eu chegasse até aqui e que se esforçaram muito para garantir os meus estudos;

À minha irmã Elisa, por estar ao meu lado sempre e que amo tanto;

Ao meu marido, Felipe, pelo tanto que me apoiou desde o começo, não só nesse trabalho, mas como por todos os desafios enfrentados até aqui. Obrigada pelo carinho e pela paciência;

À CAPES pela bolsa concedida que financiou meu trabalho;

Ao meu orientador Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro pela oportunidade, pela orientação e pela enorme contribuição para minha evolução profissional e crescimento pessoal. E principalmente por ter topado essa experiência e ter me dado motivação nesse final conturbado;

À Profa. Maria Del Pilar Taboada Sotomayor pela atenção, ajuda no trabalho. Agradeço também por permitir que eu desenvolvesse o trabalho no laboratório;

À Profa. Maria Valnice e ao Prof. Edison Precoraro pelos conselhos, atenção e motivação;

À banca examinadora pela disponibilidade, atenção e críticas;

A todos meus professores que passaram pela minha vida, desde a pré-escola;

Aos colegas do Grupo de Materiais Fotônicos, pela amizade e colaboração;

Aos meus colegas de trabalho do Núcleo de Perícias Criminalísticas de Araçatuba-SP que por mais que não participaram no trabalho, mas estiveram comigo nesse final conturbado e me deram motivação. Além de trocar alguns plantões para eu poder concluir esse processo;

Ao Rafael e ao Jhonatan, pela amizade e por conviver comigo no laboratório;

A todos os funcionários do Instituto de Química da UNESP Araraquara que sem a ajuda de vocês, nenhum trabalho se conclui.

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

"This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001"

RESUMO

Nanopartículas são estruturas que apresentam de 1 a 100 nm de dimensão e que devido às suas propriedades únicas são aplicadas em diversas áreas da pesquisa. Nanopartículas metálicas, principalmente de ouro e prata apresentam propriedades ópticas como a Ressonância Plasmon que permite utilizá-las para o sensoriamento de analitos por meio do efeito de Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS). Esse efeito consiste em um processo em que sinais de Raman podem ser intensificados por meio da indução do campo elétrico da luz em uma nanopartícula metálica. Estudos mostram que o formato e tamanho dessas partículas influenciam suas propriedades, que no caso de nanopartículas metálicas, apresenta importância para aplicações plasmônicas. Além do efeito SERS, os métodos mais comuns de análise de compostos de interesse são os métodos eletroanalíticos que apresentam diversos pontos positivos. Dentre os possíveis analitos, o DIURON atua principalmente como herbicida no âmbito da agricultura e pode trazer malefícios para organismos vivos, principalmente do ambiente aquático. Nesse trabalho, aplicamos nanopartículas de prata em formato de cubos para a detecção de DIURON em duas maneiras: 1) SERS: sobre um substrato polimérico e utilizando a Espectroscopia Raman; 2) Voltametria cíclica: por meio da modificação de eletrodo de carbono vítreo com quitosana/nanocubos de prata e polidopamina/nanocubos de prata. Foi possível observar o efeito SERS para a detecção do DIURON em uma concentração de 1.10^{-3} mol.L⁻¹ no substrato construído. Já na parte eletroquímica, a modificação com quitosana/nanocubos de prata permitiu um aumento de 46% da área eletroativa do eletrodo. Já a modificação com polidopamina/nanocubos de prata foi aplicada para a detecção do DIURON, e em pH 3 apresentou uma queda na corrente de pico do analito, enquanto para pH 9 demonstrou um ganho de 59% do sinal analítico.

Palavras Chave: nanopartículas, nanocubos de prata, DIURON, SERS, voltametria cíclica.

ABSTRACT

Nanoparticles are structures that range from 1 to 100 nm in size and that due to their unique properties are applied in several research areas. Metallic nanoparticles, mainly gold and silver, have optical properties such as Plasmon Resonance that allows the use of them for the sensing of analytes through the effect of Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS). This effect consists of a process in which Raman signals can be intensified by inducing the electric field of light in a metallic nanoparticle. Studies show that the shape and size of these particles influence their properties, which in the case of metallic nanoparticles, is important for plasmonic applications. In addition to the SERS effect, the most common methods of analyzing compounds of interest are electroanalytical methods that have several positive points. Among the possible analytes, DIURON acts mainly as herbicide in agriculture and can cause harm to organisms, mainly in the aquatic environment. In this work, we applied silver nanoparticles in the form of cubes to detect DIURON in two ways: 1) SERS: on a polymeric substrate and using a Raman Spectroscopy; 2) Cyclic voltammetry: by modifying the glassy carbon electrode with chitosan/Ag nanoparticles and polydopamine/Ag nanoparticles. It was possible to observe the SERS effect for the detection of DIURON at a concentration of $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ on substrate. In the electrochemical area, the modification with chitosan/Ag nanoparticles showed an increase of 46% in the electroactive area of the electrode. The modification with polydopamine/Ag nanoparticles was applied for the detection of DIURON, and at pH 3 there was a drop in the peak current of the analyte, while for pH 9, a gain of 59% of the analytical signal.

Keywords: nanoparticles, silver nanocubes, DIURON, SERS, cyclic voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração do efeito de Ressonância Plasmon Localizada de Superfície.....	25
Figura 2. Comparação do aumento do E-field em um nanocubo de prata (B) e uma nanoesfera de prata (D).....	27
Figura 3. DIURON.....	33
Figura 4. Esquema da síntese dos AgNCs.....	37
Figura 5. Esquema da construção do substrato polimérica com AgNcs e DIURON.....	38
Figura 6. Esquema de modificação do eletrodo de carbono vítreo com Quitosana e AgNCs.....	39
Figura 7. Esquema de modificação do eletrodo de carbono vítreo com Polidopamina e AgNCs.....	40
Figura 8. Espectros de absorção na região do UV-vis para amostras de AgNCs após 15, 30, 40 e 45 min do início da síntese.....	43
Figura 9. Microscopia Eletrônica de Transmissão de AgNCs.....	45
Figura 10. Microscopia Eletrônica de Transmissão de AgNCs.....	45
Figura 11. Microscopia Eletrônica de Transmissão com alta resolução de AgNcs.....	46
Figura 12. Histograma da distribuição de tamanhos dos AgNCs.....	47
Figura 13. Microscopias Eletrônicas de Varredura dos AgNCs.....	48
Figura 14. Rodamina 6G.....	49
Figura 15. Espectro Raman de AgNCs e 10 nM de rodamina 6G na região 500 a 2200 nm.....	50
Figura 16. Espectro Raman de AgNCs, Rodamina 6G 10 nM e para AgNcs+Rodamina 6G 10nM, na região de 1000 a 1800 nm.....	51

Figura 17. Espectro Raman do PCL, PCL com nanocubos de prata, PCL com DIURON e o substrato de PCL, nanocubos de prata e DIURON 1.10^{-3} mol.L ⁻¹	52
Figura 18. Espectros Raman normalizados do padrão de DIURON e para o analito na concentração de 1.10^{-3} mol.L ⁻¹ no substrato sugerido.....	53
Figura 19. Espectros Raman da suspensão de AgNCs, solução de DIURON e suspensão de AgNCs e DIURON.....	54
Figura 20. Voltamogramas cíclicos para 5 mmol L^{-1} de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ em meio de solução de KCl $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ utilizando eletrodo de carbono vítreo sem modificação e modificado com Quitosana e AgNCs, $75 = v \text{ mV s}^{-1}$	56
Figura 21. Superior: Voltamogramas cíclicos para $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em velocidades de 2,5,10,20,50,75,100,150 e 300 mV/s para ECV limpo; Inferior: Curva de raiz da velocidade de varredura por corrente de pico.....	58
Figura 22. Superior: Voltamogramas cíclicos para $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em velocidades de 2,5,10,20,50,75,100,150 e 300 mV/s para ECV modificado com AgNPs/Quitosana; Inferior: Curva de raiz da velocidade de varredura por corrente de pico.....	59
Figura 23. Curva de raiz da velocidade de varredura por corrente de pico na região regida pela equação de Randles- Sevcik.....	60
Figura 24. Voltamogramas cíclicos para 5 mmol L^{-1} de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ em meio de solução de KCl $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ utilizando eletrodo impresso de ouro (EIO) sem modificação e modificado com Quitosana e AgNCs, $75 = v \text{ mV s}^{-1}$	62
Figura 25. Voltamogramas cíclicos para tampão B-R $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) (em preto) e para $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DIURON em meio de solução tampão B-R $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) (em vermelho) utilizando eletrodo carbono vítreo (ECV).....	63
Figura 26. Voltamogramas cíclicos para 5 mmol L^{-1} de dopamina em meio de solução tampão citrato-fosfato (pH 7,0) utilizando eletrodo de carbono vítreo em meio. $100 = v \text{ mV s}^{-1}$	65
Figura 27. Processo de eletropolimerização da dopamina.....	66

Figura 28. Voltamogramas cíclicos para tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ (pH 9,0) utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com Polidopamina/AgNcs em meio. 100= v mV s ⁻¹	67
Figura 29. Gráfico da porcentagem de diminuição da corrente de pico (%ipa) pelo número de ciclos de voltamogramas cíclicos aplicados no ECV/Polidopamina/AgNCs em tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ (pH 9,0). 100= v mV s ⁻¹	68
Figura 30. Voltamogramas cíclicos para 100 μmol L ⁻¹ de DIURON em solução tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ (pH 3,0) utilizando os eletrodos sem e com modificação. 100= v mV s ⁻¹	69
Figura 31. Voltamogramas cíclicos para 1000 μmol L ⁻¹ de DIURON em solução tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ (pH 9,0) utilizando os eletrodos sem e com modificação. 100= v mV s ⁻¹	70

LISTA DE ABREVIATURAS

- MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
- MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão
- AgNCs: Nanocubos de prata
- PCL: Policaprolactona
- I_{pa} : intensidade de corrente de pico anódica
- I_{pc} : intensidade de corrente de pico catódica
- E_{pa} : Potencial de pico anódico
- E_{pc} : Potencial de pico catódico
- ECV: Eletrodo de carbono vítreo
- DQA: Dopaminaquinona
- LDAC: Leucodopaminocromo
- DAC: Dopaminocromo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1. Nanopartículas de prata.....	20
1.2. Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS) em nanopartículas metálicas.....	24
1.3. Nanopartículas em eletroanálises.....	27
1.4. DIURON.....	31
2. OBJETIVO.....	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1. Reagentes.....	35
3.2. Síntese de Nanocubos de Prata (AgNCs).....	35
3.3. Aplicações.....	37
3.3.1. Aplicação dos nanocubos de prata na detecção de DIURON por Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS).....	37
3.3.2. Aplicação dos Nanocubos de Prata na detecção de DIURON por Voltametria Cíclica.....	39
3.4. Equipamentos.....	41
3.4.1. Espectroscopia na região do UV-vis.....	41
3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	41
3.4.3. Espectroscopia Raman.....	42

3.4.4. Análises Eletroquímicas.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1. Espectroscopia na região do UV-vis.....	43
4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	45
4.3. Histograma – Distribuição de tamanhos.....	47
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
4.5. Análise do Efeito de Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS).....	48
4.6. Aplicação dos AgNCs para a detecção de DIURON usando SERS.....	51
4.7. Aplicação da suspensão de Nanocubos de Prata para a detecção de DIURON por meio de Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS).....	54
4.8. Comportamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocubos de prata.....	55
4.9. Comportamento eletroquímico do eletrodo de ouro impresso modificado com nanocubos de prata.....	61
4.10. Comportamento eletroquímico do DIURON sobre eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocubos de prata.....	63
5. CONCLUSÕES.....	71
6. REFERÊNCIAS.....	73

1. INTRODUÇÃO

1.1. Nanopartículas de prata

A definição de nanopartículas é vista de diferentes formas na literatura, sendo uma delas (ASTM 2456-06) define que nanopartícula consiste em “uma partícula com duas ou três dimensões maiores que 1 nm e menor que 100 nm, a qual pode ou não exibir uma propriedade intensiva relacionada ao tamanho”. Nos dias atuais, há diversas estratégias de síntese de nanopartículas, dentre elas métodos físicos, químicos ou biológicos, com variadas composições e diferentes aplicações. De acordo com os materiais que compõem as nanopartículas, as nanopartículas inorgânicas compreendem basicamente às compostas por carbono, metais, óxidos, materiais semicondutores e cerâmicas. Já as orgânicas compreendem nanopartículas provindas de polímeros e biomoléculas[1].

Nanopartículas metálicas e de óxidos metálicos comparadas com suas propriedades na forma “bulk” apresentam propriedades elétricas, ópticas, químicas, térmicas e propriedades de superfície diferenciadas. Essas propriedades justificam o emprego dessas estruturas em variadas aplicações nas áreas biomédicas, sensoriamento de analitos, catálise, dentre outros[1].

A prata foi utilizada por anos como elemento constituinte de joias, utensílios, fotografia e materiais para aplicação em odontologia. Compostos de prata foram a principal arma contra infecções na Primeira Guerra Mundial, antes do advento do antibiótico. Além disso, a prata é um metal que apresenta ductibilidade, maleabilidade e alta condutividade térmica[2].

O tamanho das nanopartículas influencia fortemente suas aplicações. As propriedades ópticas das nanopartículas de ouro dependem do tamanho das estruturas, bem como o tamanho de nanopartículas de prata é dependente da sua ação contra bactérias. Também, a morfologia destas partículas podem diversificar a eficiências dessas estruturas em diferentes aplicações[1].

No início dos estudos, o controle de formato e tamanho de nanopartículas correspondia apenas a uma curiosidade científica, entretanto, hoje já se sabe que esse controle é um aspecto importante da nanotecnologia [3]. O formato dessas partículas influencia propriedades químicas, ópticas e catalíticas, bem como no caso de nanopartículas metálicas, apresenta importância para aplicações plasmônicas, eletrônicas e sensoriais[4].

As nanopartículas metálicas, principalmente de ouro e prata, podem apresentar uma forte ressonância plasmônica (SPR). O formato dessas nanopartículas influencia o número, localização e intensidade do pico de ressonância plasmon, também possibilitam a detecção de moléculas por espalhamento Raman (SERS) ou se a nanopartícula é um elemento capaz de ser aplicado como um marcador biológico nas aplicações biomédicas[4].

O controle do tamanho e formato das nanopartículas depende da síntese e das condições experimentais[1]. Em muitas sínteses, o formato final da partícula depende da cristalinidade e da estrutura da semente inicial. No método do poliol, por exemplo, se existirem sementes únicas, é possível o crescimento de cubos, tetraedros ou octaedros. Se na nucleação houver a formação de partículas múltiplas com forma decaédrica, o principal produto seria nanofios. Com a introdução de íons inorgânicos específicos, é possível o controle do

formato das sementes e assim possibilita obter partículas com formatos específicos como produto final[4].

O mecanismo de nucleação na síntese de nanopartículas metálicas ainda é parcialmente desconhecido, por conta da dimensão, a escala de tempo em que o referido processo ocorre e a variedade de sistemas que a nucleação pode ocorrer[5]. Na síntese de nanopartículas de prata, estudos sugerem que as espécies mais abundantes na etapa de nucleação são Ag_4^{2+} e Ag_8^{4+} , que com crescimento formarão nanocristalitos maiores (sementes) por meio da combinação de agregação e adição atômica. A minimização da energia de superfície guia o formato da semente, sendo as faces {111}, {100} e {110} apresentarem ordem crescente em energia, de acordo com estudos realizados na área. A superfície mais abundante nos principais formatos das sementes são as faces {111} e {100}[4].

Estudos demonstram que para ouro e prata, as sementes podem variar entre morfologias geminadas ou únicas nas temperaturas de uma síntese na fase de solução. É necessária a eliminação de sementes geminadas para produzir sementes únicas com alto rendimento, por meio do controle das condições de síntese [4]. O mecanismo proposto por WILEY, B. et al. no estágio inicial da síntese do polirol, sob aquecimento de aproximadamente 150°C, o etilenoglicol rapidamente reduz o nitrato de prata, formando uma mistura de sementes únicas e gêmeas. Com a adição de uma pequena quantidade de cloreto, a oxidação da prata pelo oxigênio aumenta, e as sementes gêmeas são desfeitas em questão de horas. Após 24 horas, outra etapa de nucleação ocorre, e estudos mostraram que a maioria das sementes eram únicas. Acredita-se que os defeitos inerentes nas partículas gêmeas fornecem pontos mais suscetíveis à oxidação, sendo

mais sensíveis à dissolução oxidativa, sendo assim o oxigênio indispensável para esse efeito durante a síntese[4].

Os agentes de captação seletiva, por meio de adsorção química, interagem seletivamente com uma face cristalográfica seletiva, promovendo assim, altos rendimentos de estruturas em um formato específico. Estudos mostram que a polivinilpirrolidona (PVP) por meio dos átomos de oxigênio e nitrogênio da unidade pirrolidona promovem a quimissorção do polímero na superfície da prata. WILEY, B. et al apresentam que a PVP interage mais fortemente nas faces {100} que a {111}, passivando os átomos de prata nas faces {100}, assim aproveitando essa habilidade para produzir nanoestruturas delimitadas principalmente pelas faces {100}[4].

De acordo com a literatura[4], quando a concentração do precursor de prata é triplicada, mantendo sempre a proporção PVP/AgNO₃ aproximadamente a mesma, nanocubos de prata tornam-se o produto principal. Como a formação de partículas gêmeas ocorrem com tamanhos de cerca de 5 nm, uma nucleação mais rápida e a cinética de crescimento oriunda desse aumento de concentração pode reduzir o tempo disponível para a formação desse tipo de defeito (partículas gêmeas). Durante o crescimento, a interação do PVP com as faces {100} resulta na adição preferencial da prata nessas faces, fazendo com que haja um aumento dos lados {100} sobre os cantos {111}, formando as nanopartículas cúbicas com cantos levemente truncados. Essa interação preferencial da PVP com a face {100} deve dominar durante o crescimento mais rápido dos nanocubos, resultando em uma morfologia cineticamente favorecida[4].

Em contraste com a PVP, íons citrato presentes na síntese de nanopartículas de prata, promove a formação de partículas formadas

preferencialmente pelos planos {111}, podendo contribuir para a síntese de nanoprismas, por exemplo[4].

Nas últimas décadas, técnicas analíticas baseadas nas propriedades dos materiais nanoestruturados vem ganhando espaço, já que apresentaram seletividade, sensibilidade, facilidade e baixo custo. Há também pesquisas relacionadas com a aplicação de nanopartículas de prata no sensoriamento de compostos químicos e bioquímicos, por meio na interação das referidas partículas com a luz e utilizando seu fenômeno de Ressonância Plasmon de Superfície[6].

1.2. Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS) em nanopartículas metálicas

Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície, conhecida com SERS, consiste em um processo em que sinais de Raman podem ser intensificados por meio da indução pelo campo elétrico da luz em uma nanopartícula metálica. Quando a luz incidida encontra-se em ressonância com os elétrons de superfície da partícula metálica, todos os elétrons irão oscilar em conjunto em um fenômeno conhecido como LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance). O LSPR é o responsável pelo espalhamento e absorção de luz de nanopartículas metálicas, além de promover o aumento do campo elétrico na superfície da nanopartícula em pontos conhecidos como “*hot spots*”. Moléculas presentes em *hot spots* podem passar pelo aumento do sinal Raman, facilitando assim sua detecção [7].

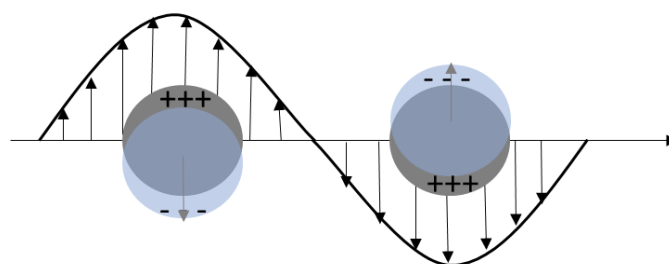


Figura 1. Ilustração do efeito de Ressonância Plasmon Localizada de Superfície[7].

O efeito SERS foi observado pela primeira vez em 1973 para a piridina adsorvida em um eletrodo de prata rugoso[8]. Contudo o fenômeno foi interpretado corretamente em 1977[9]. Em 1997, foi observado SERS em uma molécula única, o que estimulou avanços na área[10]. Desde então, a área de pesquisa em SERS vem crescendo drasticamente devido ao seu poder como ferramenta analítica para detecção sensível e seletiva de moléculas adsorvidas em superfícies de nanoestruturas metálicas[11]. Os avanços na nanofabricação juntamente com as técnicas de preparação de superfície contribuíram para o interesse do SERS como uma técnica analítica, de modo que pesquisadores aplicaram a técnica para a detecção de diversos analitos tais como antrax [12], glicose in vitro e in vivo[13][14], avaliação ambiental[15], avaliação de reações catalíticas[16] e agentes explosivos[17].

As teorias em relação ao efeito SERS abordam que o efeito de intensificação envolve o produto de um fator de intensificação eletromagnético que está associado ao campo do plasmon próximo da superfície metálica e um fator de intensificação química, que surge da transferência de carga entre a superfície e a molécula[18]. Além disso, uma diferença relevante nos efeitos de polarização da molécula na superfície comparada com a molécula na solução, levando a ideia de que se a molécula encontra-se orientada em uma direção fixa,

como por exemplo, por meio de uma quimissorção, pode ocorrer mudanças no seu espectro Raman[18].

O efeito SERS está relacionado com parâmetros físicos, tais como o diâmetro de uma partícula esférica ou a separação de duas partículas vizinhas, além de necessitar que a partícula em teste encontra-se em posição e orientação fixas em relação ao laser e polarização [7].

Os estudos dos efeitos SERS surgiram juntamente com o interesse pela síntese de nanopartículas metálicas com composições, tamanhos e formas controláveis. Na síntese das retroreferidas partículas, é possível um controle sobre suas propriedades e assim um aumento do efeito SERS. Estudos demonstraram que as intensidades do efeito SERS são muito mais altas para partículas que apresentam alta curvatura ou cantos e pontas afiados (Figura 2). Estudos de comparação mostraram que partículas em formato de nanocubos apresentam maior desempenho de SERS que partículas na forma de nanoesferas [7][19]. Além disso, ainda em comparação da dependência da polarização entre as duas estruturas, estudos mostram que devido a sua natureza anisotrópica, as nanoesferas independem da polarização, e sua superfície plasmon irá oscilar similarmente em todas as direções. Já os nanocubos, o maior efeito SERS é observado quando o cubo encontra-se com o eixo diagonal da face paralelo à polarização do laser [7].

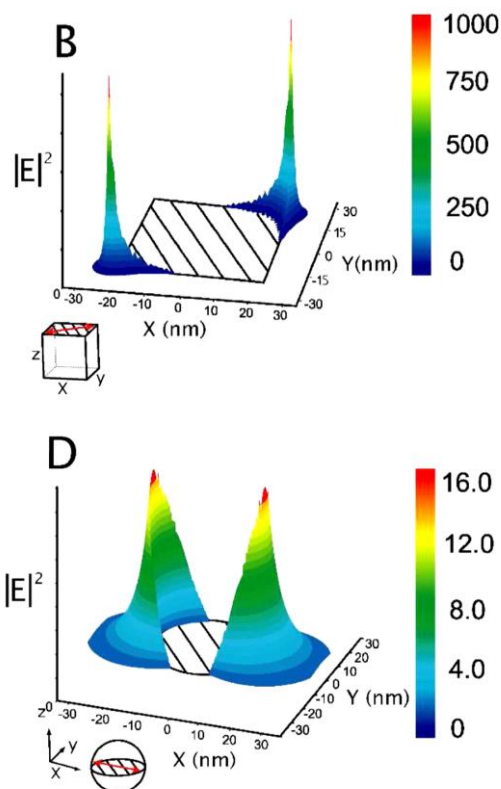


Figura 2. Comparação do aumento do E-field em um nanocubo de prata (B) e uma nanoesfera de prata (D) - Reimpresso (adaptado) com permissão da (M. Rycenga, P.H.C. Camargo, W. Li, C.H. Moran, Xia Younan, Understanding the SERS Effects of Single Silver Nanoparticles and Their Dimers, One at a Time, *J Phys Chem Lett.* 1 (2010) 696–703). Direitos autorais (2010) American Chemical Society. [7].

1.3. Nanopartículas em eletroanálises

A eletroanálise é um método de se obter respostas analíticas quantitativas ou qualitativas de uma espécie em solução, principalmente aquosa. Técnicas eletroanalíticas apresentam baixo custo, facilidade de uso, precisão e confiabilidade, vantagens essas que se destacam quando comparadas com outras técnicas como espectroscopia, cromatografia e luminescência, por

exemplo. Voltametria Cíclica, Voltametria de Pulso Diferencial, Voltametria de Redissolução, Cronoamperometria, Voltametria de Varredura Linear são exemplos de técnicas eletroquímicas disponíveis para o estudo de espécies eletroativas na solução. Tipo do eletrodo empregado, a natureza do analito e o eletrólito escolhido podem influenciar nas análises. Assim, como quando se utiliza nanopartículas na superfície do eletrodo, deve-se estudar o efeito dessa cobertura nos sinais do analito[20].

Como já mencionado anteriormente, o estudo de partículas em escala nano é extenso, principalmente na área das nanopartículas metálicas. O uso de nanopartículas nas eletroanálises pode trazer vantagens para a técnica como alta área de superfície ativa, seletividade, atividade catalítica, propriedades ópticas exclusivas, dentre outras. Além disso, as partículas fornecem um controle do ambiente, o que facilita na incorporação de materiais sensíveis ou biológicos na superfície do eletrodo. Essas propriedades específicas tornam as nanopartículas materiais interessantes nas aplicações eletroanalíticas. Na escala nano, é possível ter acesso aos planos do cristal, que não se conseguia na macroescala, promovendo melhores respostas de corrente e catálise. Há diversos materiais que compõe nanopartículas aplicadas na eletroanalítica, como paládio, rutênio, níquel, cobre, contudo os mais explorados são ouro, prata e platina[20].

Dependendo do potencial aplicado no eletrodo ou pH utilizado na análise, é possível ter a dissolução das nanopartículas no meio, bem como a formação de óxidos na superfície. A prata é um material interessante na aplicação eletroanalítica, já que possui a mais alta condutividade elétrica, é altamente estável, e é conhecida por reações de catálise, como a decomposição da água

oxigenada, além de ser um material importante na detecção de diversos analitos (haletos, compostos orgânicos e biomoléculas)[20].

Um sensor químico consiste em um dispositivo que fornece informações contínuas sobre seu ambiente, idealmente diretamente relacionadas a uma espécie química específica. Correspondem a um transdutor que transforma a resposta de um analito, em um sinal detectável, e podem ser classificados como ópticos, de massa ou elétricos[21].

Atrelados às vantagens das técnicas eletroquímicas, os sensores eletroquímicos, por apresentarem simplicidade no uso, baixo custo e alta capacidade de detecção, apresentam aplicações em diversas áreas, sendo que alguns já são comercializados[21].

São variados os tipos de biomoléculas ligadas às nanopartículas para a construção de biosensores ou imunosensores, e também diferentes tipos de nanopartículas. Além disso, para a construção de um substrato com maior eficiência são utilizados outros modificadores que auxiliam na aderência das nanopartículas na superfície do eletrodo e assim a atingir o resultado esperado.

A polidopamina (PDA) é um biopolímero biocompatível correspondente a uma catecolamina adesiva inspirada em mexilhões, a qual hoje é estudada no ambiente científico em aplicações como revestimento, baterias, catalisadores e na ciência biomédica[22][23][24]. A autopolimerização da dopamina em solução aquosa permite produzir uma fina camada de polidopamina aderente à superfície, o que permite sua aplicação em diversas áreas químicas, tanto orgânicas como inorgânicas[23][25].

Desse modo, a PDA pode ser aplicada na imobilização de partículas e moléculas nas superfícies de eletrodos para aplicação em sensores e biossensores. AMIRI, M. et al estudaram um sensor para avaliação de pH utilizando um eletrodo carbono vítreo incorporado de um filme fino de polidopamina construído por meio da polimerização voltamétrica da dopamina na superfície do referido eletrodo[23]. ALMEIDA, L. C. et al utilizaram a eletrossíntese da polidopamina para a formação de um filme fino na superfície de carbono para a construção de um biosensor utilizando a lacase[26].

PERINI, J.A.L. et al estudaram o efeito da redução de CO₂ em metanol utilizando um fotoeletrodo com nanotubos de titânio modificados com um filme fino de polidopamina e nanopartículas de prata que foram obtidas por meio da deposição química utilizando os grupos catecois presentes na polidopamina[27].

Quitosana é um polissacarídeo hidrofílico linear que apresenta vários grupos amina e hidroxila, os quais explicam sua aplicação na construção de compósitos com diversos materiais. Uma das grandes vantagens desse composto é sua alta habilidade na formação de filmes, por isso sua grande aplicação na modificação de superfícies de eletrodos[28].

Dessa forma, a quitosana pode ser empregada em análise eletroquímicas juntamente com outros compostos, os quais melhoram as propriedades nas análises perante um analito específico, gerando resultados mais promissores. Como exemplos, o polissacarídeo é aplicado com nanotubos de carbono para a detecção de compostos aromáticos em tinturas de cabelo[28], como modificador juntamente com óxido de grafeno reduzido em biosensor[29], com óxido de grafeno para a detecção de concanavalina A, importante para a diagnose do câncer[30], dentre outras aplicações.

São observados também vários trabalhos na literatura utilizando a quitosana juntamente com nanopartículas de prata para a construção de sensores e biossensores. BARAHMI, S. et al. demonstram a construção de um aptasensor para dopamina utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de prata, grafeno reduzido e nanotubos de carbono, juntamente com um aptâmero de dopamina. Este neurotransmissor pode estar ligado a doenças como Parkinson e esquizofrenia. Os resultados foram promissores, chegando a um limite de detecção de $7 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ do analito[31].

LIMA,C.A. et al. utilizaram nanopartículas de prata e quitosana para a modificação de um eletrodo de carbono vítreo a fim de determinar nitro compostos provindos de pesticidas. O eletrodo modificado obteve sucesso na detecção de pesticidas em água mineral, alface e mel com limites de detecção próximos de 40 nmol.L^{-1} [32].

1.4. DIURON

O DIURON foi comercializado no mercado americano em 1954 e atua principalmente como herbicida para controle de ervas daninhas de folhas e gramíneas e como biocida antiincrustante[33]. O DIURON consiste em um composto da família da fenilamida e da subclasse da fenilureia[34] e atua inibindo a fotossíntese da planta, bloqueando especificamente a reação de Hill que produz energia (ATP). Seu tempo de meia vida no solo corresponde a 100 dias e na água, cerca de duas semanas, permanecendo presente em águas superficiais, sedimentos, solo e águas subterrâneas e segundo segundo HOUVINEN, M. et al, sua aplicação é proibida no Reino Unido, Suécia, Dinamarca e Alemanha [33].

Além disso, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA listou o DIURON como provavelmente cancerígeno humano[35]. Estudos mostraram que o DIURON desencadeou necrose da mucosa da bexiga de ratos[36][37], além de ser suspeito de ser um desregulador endócrino, podendo gerar problemas no desenvolvimento e reprodução de organismos[33].

Os estudos de HOUVINEN, M. et al. apontaram que a exposição ao DIURON resultou em um dano genotóxico a células de adenocarcinoma de mama MCF-7, e houve uma citotoxicidade acentuada em células BeWo, que representam células placentárias importantes na reprodução. Como a exposição dessa substância ao ser humano, ocorre principalmente por conta da água potável, levando à exposição à longo prazo, são necessários métodos pra sua detecção em tais matrizes [33].

Além das informações reportadas acima, o DIURON é considerado substância perigosa prioritária pela Comissão Européia, e sua utilização na agricultura pode levar à contaminação do meio aquático devido à lixiviação do solo. Além disso, sua decomposição no solo pode levar à formação da 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA), que apresenta alta toxicidade, sendo classificada como Substância Venenosa Secundária (CAS number 95-76-1). Muitos estudos demonstraram a toxicidade da 3,4-DCA em diversos organismos, como por exemplo fitoplancton, peixe-zebra, microalgas, dentre outros. Crustáceos por exemplo podem ser afetados a baixas concentrações de 3,4-DCA no ambiente[34].

Na literatura, há vários trabalhos reportados para a determinação desse pesticida utilizando diversos métodos de análise, como espectrométrico e eletroquímico[38]. A determinação de herbicidas e pesticidas por SERS vem

ganhando espaço na literatura com diversos trabalhos recentes e de grande impacto[39][40][41]. Por tais constatações, o DIURON foi o analito escolhido para a detecção por SERS no substrato polimérico, e, também, para a detecção utilizando técnica eletroquímica.

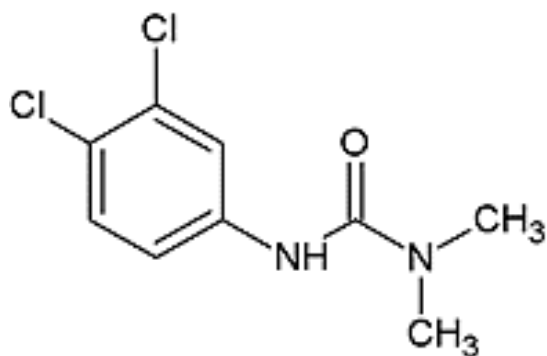


Figura 3. DIURON.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo a síntese e caracterização de Nanocubos de Prata (AgNCs) a fim de detectar o herbicida DIURON utilizando técnicas eletroquímicas (Voltametria Cíclica) e SERS (Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados no trabalho foram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água ultrapura (Milli-Q® system, Millipore). Para a síntese dos AgNCs foram utilizados Trifluoroacetato de Prata (Sigma Aldrich >99,99%), Polivinilpirrolidona (Sigma Aldrich, M.W. 55000), Hidrossulfeto de sódio (Sigma Aldrich), Etilenoglicol (J.T. Baker).

Para a construção do substrato polimérico utilizou-se a Policaprolactona 37.000 (CAPA® 6505, Solvay).

Para as análises eletroquímicas, usou-se DIURON (pureza $\geq 98,0$ %) e dopamina obtidos da Sigma-Aldrich. Hexacianoferrato (III) de potássio e hexacianoferrato (II) de potássio tri-hidratado foram adquiridos da Neon. Ácido bórico, ácido fosfórico, ácido acético e cloreto de potássio foram adquiridos da Merck. Hidróxido de sódio, glicerol, fluoreto de amônio e sulfeto de sódio foram obtidos da Synth. Solução padrão de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de DIURON foi preparada em meio de etanol/água e diluída posteriormente em $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de solução tampão Britton–Robinson (B–R) utilizado como eletrólito suporte. O tampão B–R $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ foi preparado pela mistura dos ácidos fosfórico, acético e bórico ($0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de cada) com adições de volumes adequados de solução de hidróxido de sódio 3 mol.L^{-1} para atingir o pH requerido.

3.2. Síntese de Nanocubos de Prata (AgNCs)

A síntese de nanocubos de prata (AgNCs) foi realizada baseando-se na metodologia de SKRABALAK, S.E. et al. [42] e ZHANG, Q. et al. [43]. Em um balão de 250 mL de fundo redondo foram adicionados 50 mL de etilenoglicol

em banho de óleo, a uma temperatura de 150 °C utilizando um suporte de um controlador de temperatura e agitação magnética. Em seguida, adicionou-se 0,6 mL de Hidrogeno Sulfeto de Sódio (NaHS) em uma concentração de 3 mM, 5 mL ácido clorídrico (HCl) 3 mM, 12,5 mL de uma solução de 0,35 gramas de Polivinilpirrolidona (PVP) em 17,5 mL de etilenoglicol e 4 mL de uma solução de 0,3 gramas de Trifluoroacetato de prata (CF_3COOAg) em 4,18 mL de etilenoglicol.

Após 15, 30, 40 e 45 minutos de síntese, alíquotas foram coletadas e submetidas à análise da fotometria na região do UV-Vis a fim de monitorar a banda de absorção de plasmon das nanopartículas de prata. A seguir, após 45 minutos, o balão foi colocado em água e gelo para que cessasse a reação.

Por fim, a purificação foi realizada inicialmente com uma lavagem em acetona e em seguida com água MiliQ sob centrifugação a 14000 rpm por 15 minutos. O produto foi estocado em água MiliQ e etiquetado como AgNcs.

Nessa síntese, os componentes utilizados apresentam funções específicas que ajudam na obtenção de nanomateriais de prata na forma de cubos. O NaHS atua como ponto de nucleação primária o que ajuda no processo de nucleação da prata, enquanto o HCl juntamente com o oxigênio do meio diminui a existência de sementes múltiplas. A PVP liga-se seletivamente às faces {100} dos cristais de prata, promovendo assim o crescimento de cubos e o CF_3COOAg atua como a fonte de prata[43]. Em muitas sínteses do poliálcool, a fonte de prata consiste na utilização de nitrato de prata, entretanto, segundo ZHANG et al. o grupo nitrato pode se decompor em elevadas temperaturas, fazendo com que o controle da síntese seja dificultado[43].

Cabe salientar que a vidraria e materiais usados na síntese supramencionada foram rigorosamente submetidos à limpeza para evitar

interferências no decorrer da síntese.

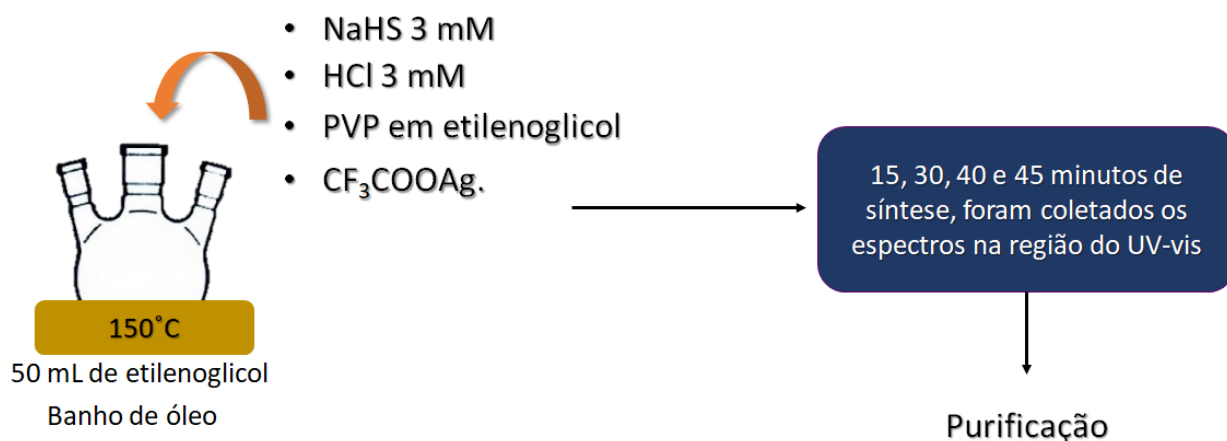


Figura 4. Esquema da síntese dos AgNCs.

3.3. Aplicações

3.3.1. Aplicação dos nanocubos de prata na detecção de DIURON por Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS)

As medidas realizadas para a aplicação dos nanocubos de prata para a detecção do DIURON por meio da Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS) foram realizadas no equipamento Micro Raman - Espectrômetro Raman modelo Lab RAM HR da Horiba Jobin Yvon, laser de 632,8 nm, espectros de espalhamento Raman de 50 à 4000 cm^{-1} .

Inicialmente, a fim de verificar a possibilidade da detecção do DIURON por meio da SERS, utilizou-se a Rodamina 6G como analito, já que esse composto é grandemente conhecido na literatura, com o qual seria possível verificar a eficiência do material obtido para essa técnica.

Em seguida, foi construído um substrato polimérico 3D de PCL pelo fato de que esse polímero apresenta um fácil processamento, apresentando ponto de fusão a 60°C. Sobre o substrato, foram depositados 10 μL AgNCs (sendo

30 μ L da suspensão original obtida após síntese em 970 μ L de água MiliQ) seguidos da secagem do material. Em seguida, foi depositada a solução de DIURON em uma concentração de 1.10^{-3} mol.L $^{-1}$, e como conseqüente, realizados os espectros no Micro-Raman.

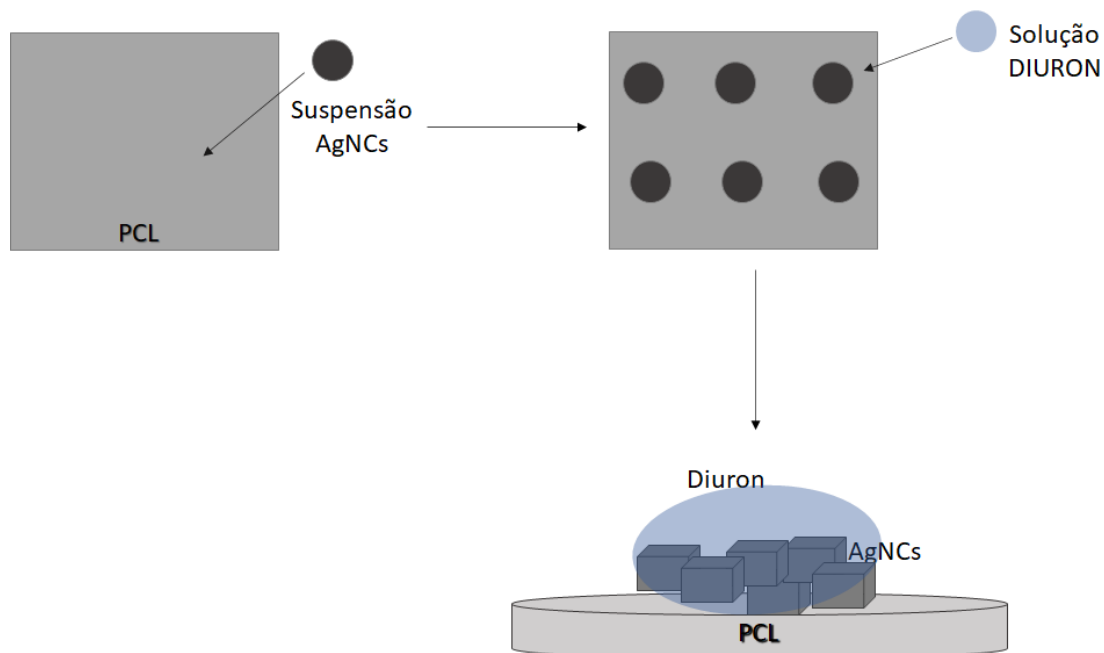


Figura 5. Esquema da construção do substrato polimérica com AgNCs e DIURON.

Também foram realizados experimentos utilizando uma mistura de suspensão de AgNCs com a solução de DIURON na concentração de $4,6.10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ para a detecção do processo SERS em cubeta de vidro.

3.3.2. Aplicação dos Nanocubos de Prata na detecção de DIURON por Voltametria Cíclica

Modificações do Eletrodo

Eletrodo de carbono vítreo modificado quitosana/nanocubos de prata

Um eletrodo de carbono vítreo (ECV) com área geométrica de $0,14 \text{ cm}^2$ foi polido manualmente com uma lixa 4.000 e lavado com água destilada. Inicialmente 1 mL de solução de ácido acético 1% (v/v) foi ajustada para pH 5,00 utilizando solução de hidróxido de sódio 1 mol.L^{-1} . Em seguida, 5 mg de quitosana foi adicionada na solução ácida. Na sequência, 485 μL da solução de quitosana foi misturada com 15 μL de nanocubos de prata. Finalmente, 6 μL da suspensão foram adicionados na superfície do ECV e levado em uma estufa a 50°C por 20 min para secagem e formação do filme.

Essa mesma modificação foi aplicada também na superfície de um eletrodo impresso de ouro.

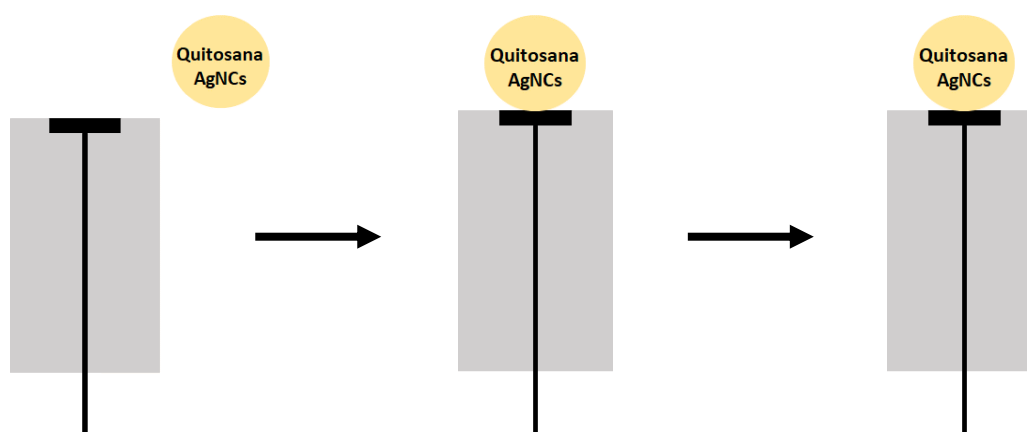


Figura 6. Esquema de modificação do eletrodo de carbono vítreo com Quitosana e AgNCs.

Eletrodo de carbono vítreo modificado polidopamina/nanocubos de prata

Um eletrodo de carbono vítreo (ECV) com área geométrica de $0,14 \text{ cm}^2$ foi polido manualmente com uma lixa 4.000 e lavado com água destilada. Inicialmente, foi feito o preparo de uma solução de 5 mmol.L^{-1} de dopamina em meio de tampão citrato-fosfato (pH 7,0). A modificação do ECV por polidopamina (ECV/PD) foi realizada por meio da eletropolimerização da solução de dopamina acima descrita por meio de 5 varreduras cíclicas no intervalo de $-0,5$ a $0,8\text{V}$ em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Na sequência o eletrodo foi mantido em repouso em temperatura ambiente por 15 min. Posteriormente, uma alíquota de $6 \mu\text{L}$ de nanocubos de prata foram inseridos na superfície do ECV/PD e levado em uma estufa a 50°C por 20 min para secagem e formação do filme.

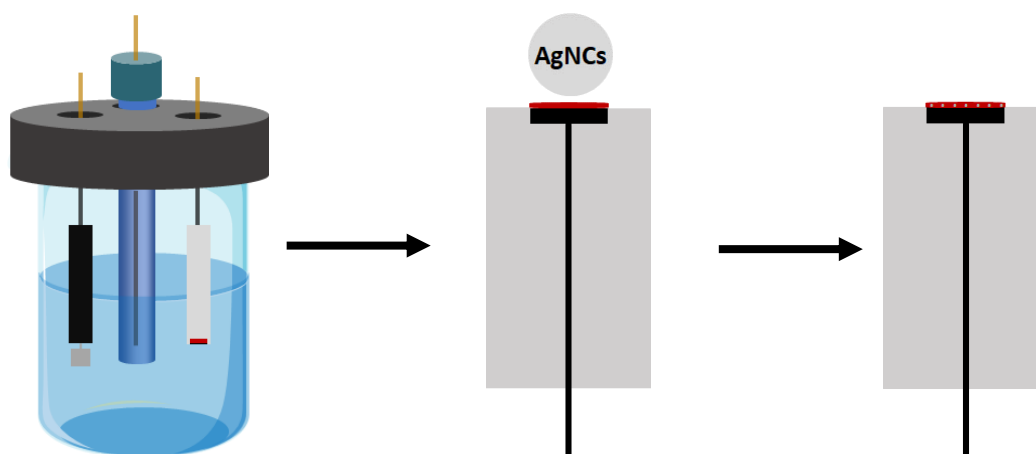


Figura 7. Esquema de modificação do eletrodo de carbono vítreo com Polidopamina e AgNCs.

Em seguida, foram realizados os experimentos eletroquímicos, para as duas modificações, os quais foram conduzidos em uma célula eletroquímica de 10 mL e um sistema convencional de três eletrodos sendo o eletrodo de

trabalho os eletrodos de carbono vítreo sem e com modificação, eletrodo com fio de platina como eletrodo auxiliar e o eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl, 3 mol.L⁻¹). As medidas foram realizadas em um potenciostato/ galvanostato μ AUTOLAB com software NOVA 1.11 para o tratamento de dados.

Com a modificação de Quitosana e AgNCs foi estudada a superfície modificada por meio da utilização de uma solução sonda de 5 mmol.L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ em 0,1 mol.L⁻¹ de KCl(aq) como eletrólito de suporte. Para isso, realizou-se diversos voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura. Foi realizada um voltamograma cíclico em 75 mV.s⁻¹ com a mesma modificação supracitada, e solução sonda, contudo utilizando um eletrodo de ouro impresso.

Com a modificação de Polidopamina e AgNCs, foi realizada a detecção do DIURON a uma concentração de 100 μ mol.L⁻¹ em solução tampão B-R 0,1 mol.L⁻¹ (pH 3,0) e a uma concentração de 1000 μ mol.L⁻¹ tampão B-R em pH 9,0.

3.4. Equipamentos

3.4.1. Espectroscopia na região do UV-Vis

Os espectros de absorção das amostras retiradas durante a síntese foram obtidos por meio do Espectrômetro, marca Varian, modelo Carry 500 Spectrometer. As medidas foram realizadas na região de 300 a 800 nm.

3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas em colaboração do Dr. Robson Rosa

da Silva no Microscópio JEOL 2100F, 200 kV, no Laboratório Nacional de Luz Síncroton, em Campinas-SP. Por meio do software ImageJ®, foi possível medir as distâncias interplanares do material obtido.

3.4.3. Espectroscopia Raman

As medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas em Micro Raman - Espectrômetro Raman modelo Lab RAM HR da Horiba Jobin Yvon, laser de 632,8 nm, espectros de espalhamento Raman de 50 a 4000 cm^{-1} .

3.4.4. Análises Eletroquímicas

Para a preparação das soluções, as medidas de pH foram feitas em um pHmetro TECNOPON mPA 210 pH-meter. Os experimentos eletroquímicos foram registrados em um potenciostato Autolab PGSTAT302N equipado com um módulo de FRA32 AC controlado pelo software NOVA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectroscopia na região do UV-Vis

Na síntese das nanopartículas de prata o espectro na região do UV-Vis foi colhido nos tempos 15, 30, 40 e 45 minutos de reação. Os espectros encontram-se na Figura 8.

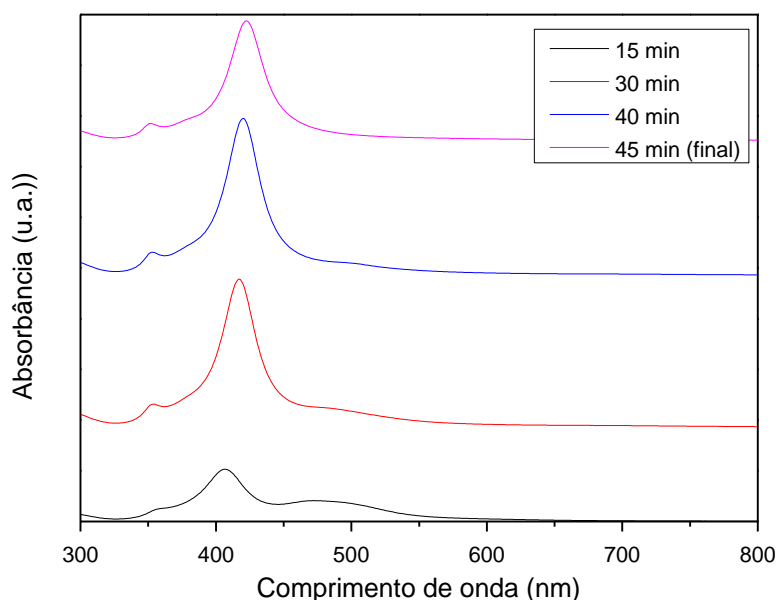


Figura 8. Espectros de absorção na região do UV-vis para amostras de AgNCs após 15, 30, 40 e 45 min do início da síntese.

Os espectros de UV obtidos durante a evolução da reação de síntese dos nanocubos de prata, mostram que conforme se aumenta o tempo de reação, a banda de Plasmon da prata (LSPR) desloca-se em direção a maiores comprimentos de onda, ou seja, na direção do vermelho. No início da reação, após 15 min, visualizou-se uma banda em 406 nm (LSPR dos nanocubos)[43] e uma banda por volta de 480 nm, e assim após cessada a reação aos 45 min, a

banda LSPR encontrava-se em 423 nm e a banda em 480 nm não era mais observada. Essa banda em aproximadamente 480 nm pode estar relacionada às partículas de prata com dimensões em torno de 100 nm[44], que após o tempo de reação não sinaliza mais nos espectros obtidos.

Esse deslocamento da banda LSPR dos nanocubos de prata para a região do vermelho está relacionado ao aumento do tamanho de partículas, como mostra o trabalho de ZHANG, Q. et al, o qual demonstra que as bandas de LSPR dos nanocubos encontram-se em 420, 436, 449 e 474 nm quando as nanopartículas crescem de 30 nm para 42 nm, para 50 nm e 70 nm respectivamente[43]. Já a banda em aproximadamente 480 nm pode ser atribuída a partículas com dimensões de 100 nm, cujo sinal, após o tempo de 45 min de síntese não é mais observada[44].

De acordo com as informações supracitadas, a síntese aqui descrita indica que ao final da reação uma banda LSPR dos AgNCs em 423 nm, o que leva a se imaginar que as dimensões dos cubos estão próximas do valor de 30 nm.

4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As Figuras 9 e 10 mostram as imagens da Microscopia de Transmissão da suspensão das nanopartículas sintetizadas por meio da síntese descrita no item 4.1.

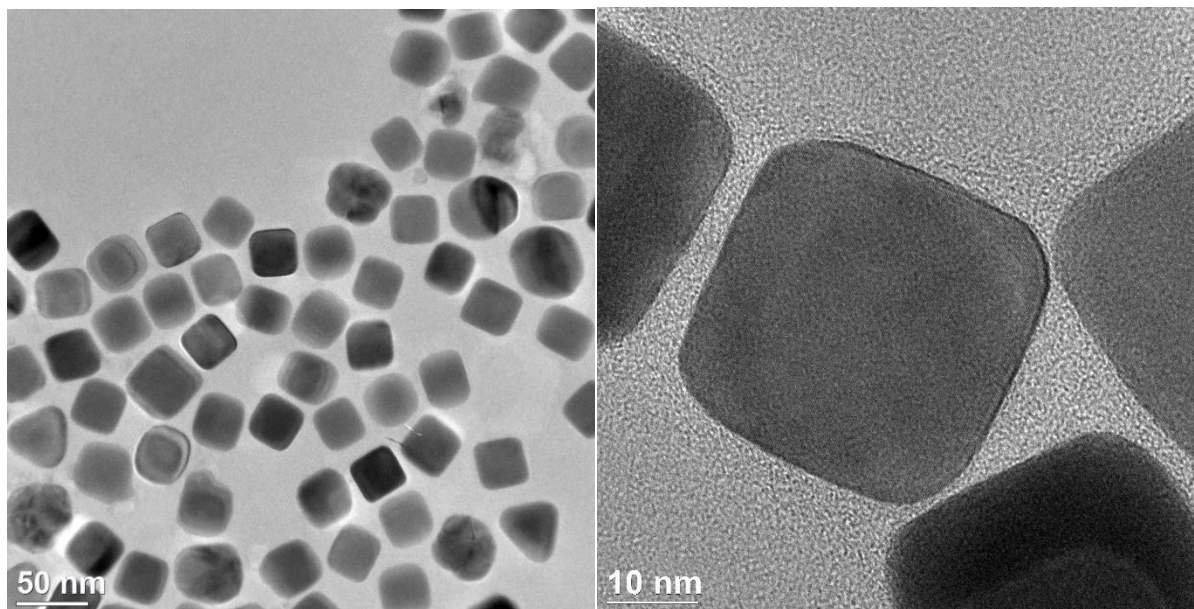


Figura 9. Microscopia Eletrônica de Transmissão de AgNCs.

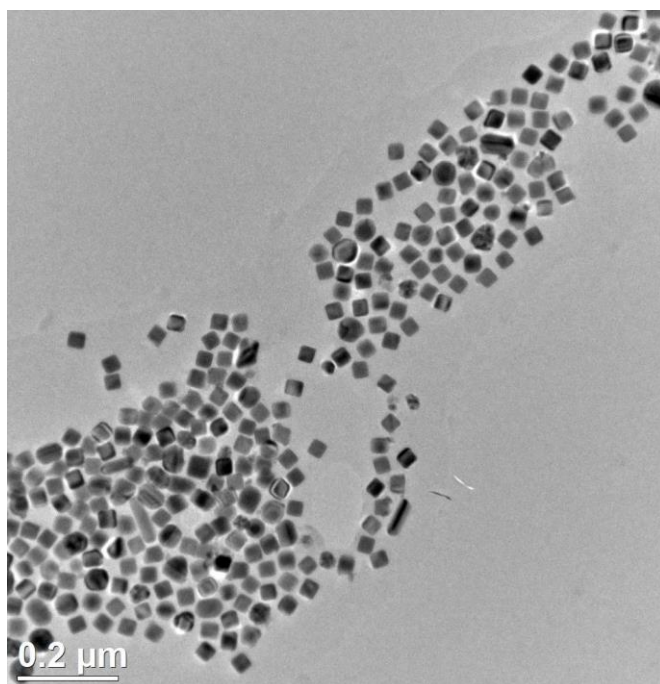


Figura 10. Microscopia Eletrônica de Transmissão de AgNCs.

Na Figura 9, observa-se que a síntese proporcionou a obtenção de nanocubos de prata (AgNCs) com as arestas levemente truncadas. O cálculo de rendimento de obtenção de nanocubos em relação ao total de partículas foi de 90%, valor esse considerado aceitável para a síntese indicando que poucas são as partículas que não apresentam um formato bem definido.

Para uma análise pormenorizada dos cubos obtidos, a Figura 11 traz as imagens com alta resolução das partículas.

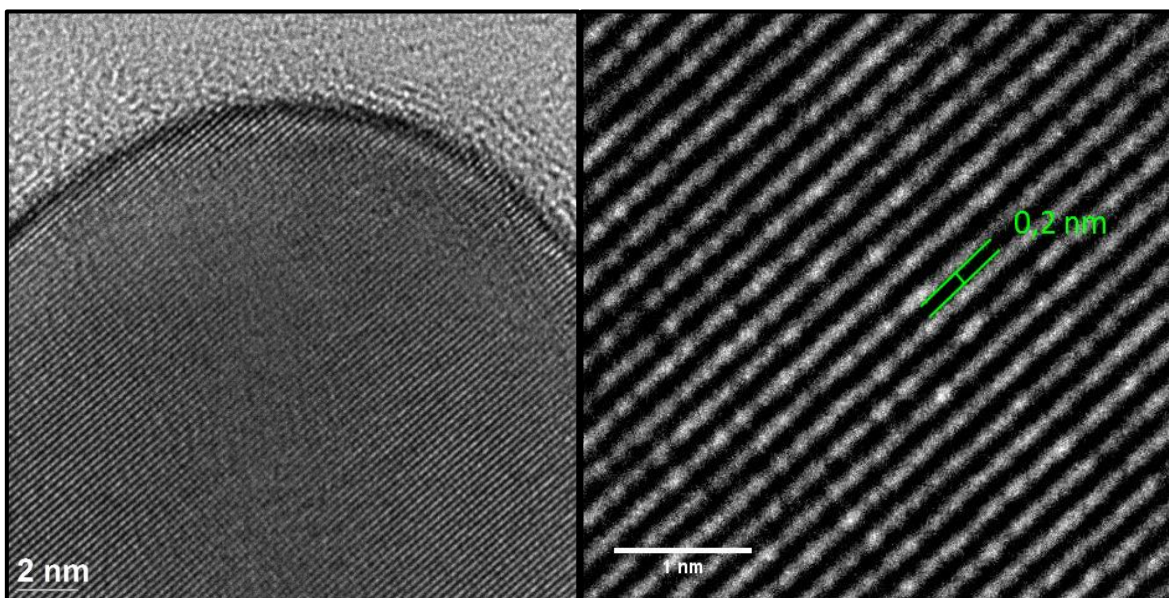


Figura 11. Microscopia Eletrônica de Transmissão com alta resolução de AgNcs.

Observa-se pela Figura 11 os planos cristalográficos dos cubos, os quais por meio do software ImageJ®, foi possível mensurar a distância entres os planos e obteve-se o valor de 0,2 nm característico do plano (200) para Ag cúbico de face centrada[45][46].

4.3. Histograma – Distribuição de tamanhos

A fim de avaliar qual a dimensão média dos cubos produzidos, um histograma foi construído como mostrado na Figura 12.

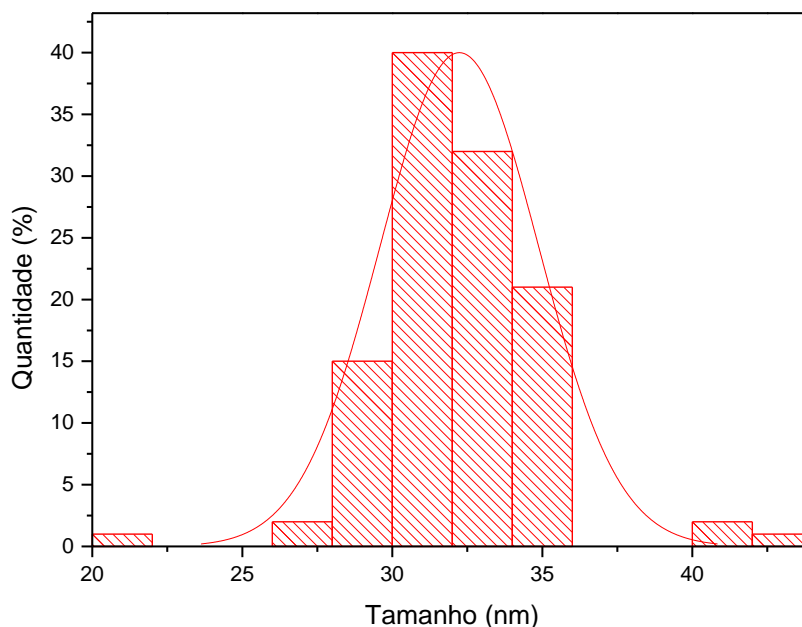


Figura 12. Histograma da distribuição de tamanhos dos AgNCs.

Pela distribuição normal do histograma, observa-se que a maior parte dos cubos obtidos apresentam tamanho por volta de 32 nm, o que corrobora com o pico LSPR no Espectro de UV-vis obtido após a síntese, que segundo o trabalho de ZHANG, Q. et al [43], picos em 420 nm correspondem a nanocubos de prata de cerca de 30 nm de dimensão.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O material também foi observado por MEV como indica a Figura 13.

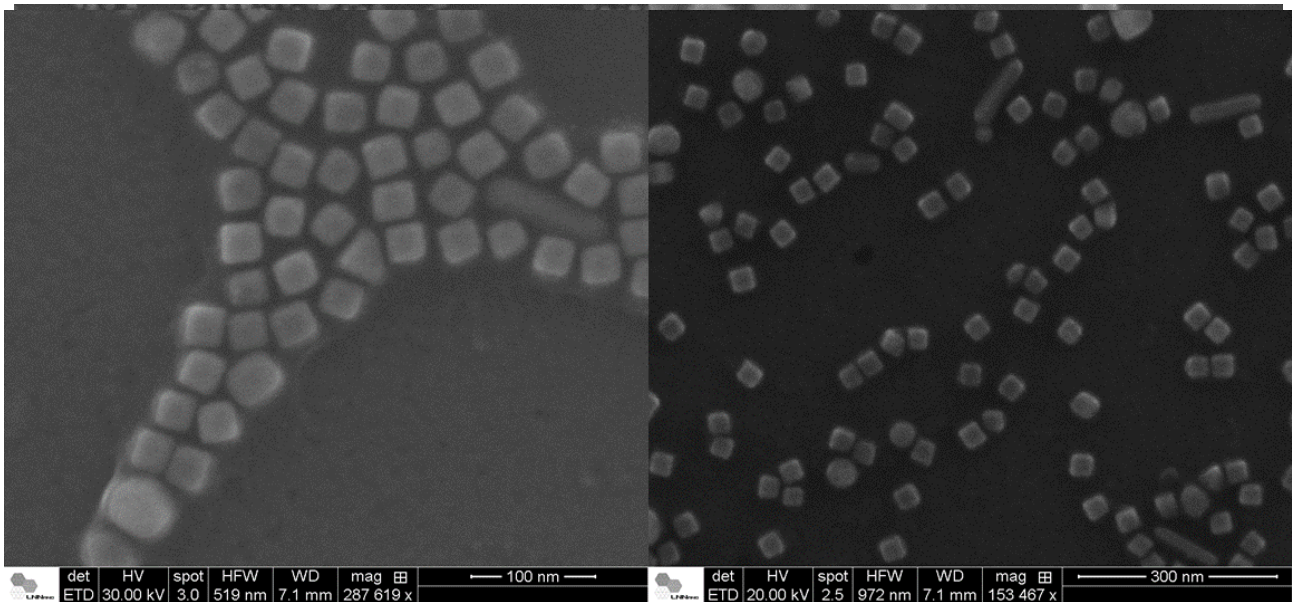


Figura 13. Microscopias Eletrônicas de Varredura dos AgNCs.

Assim como observadas nas imagens da Microscopia de Transmissão, nota-se a presença de cubos e poucas partículas com formatos diversos, as quais são consequências de diferentes crescimentos de núcleos ou fusão de cubos durante a síntese (agregação). Contudo, como supracitado, o referido rendimento do crescimento de cubos apresentou um valor de 90%, valor considerável para tal síntese.

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

A Rodamina 6G (estrutura demonstrada na Figura 14) é amplamente utilizada como sonda para efeito SERS, representando uma das moléculas de referência mais importantes para o estudo desse efeito. A Rodamina 6G é uma

molécula de corante fortemente fluorescente em solução, mas quando adsorvida em substratos SERS, sua fluorescência é extinta e resulta em intensidades SERS relevantes se comparado com demais moléculas[47]. Diante disso, a Rodamina foi utilizada primeiramente nesse trabalho e para a aplicação em SERS a fim de validar o material construído (substrato+AgNCs) para a detecção de analitos utilizando esse efeito. Assim, por meio da deposição de uma solução de Rodamina 6G com concentração de 10 nmol.L^{-1} sobre os AgNCs que se encontravam depositados sobre uma placa de vidro, e após secagem, foi realizada a análise de Raman para essa composição, o que traz na Figura 15.

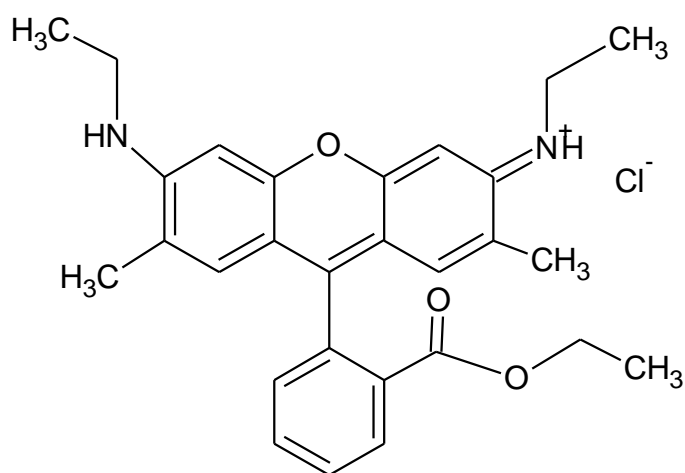


Figura 14. Rodamina 6G.

Observa-se pelo espectro Raman da Figura 15 que as bandas existentes são correspondentes à Rodamina, amplamente conhecidas na literatura. A banda em 602 cm^{-1} é relacionada à vibração C-C-C do plano do anel, a banda em 760 cm^{-1} relacionada à deformação angular fora do plano do grupo CH. As bandas em 1117 e 1173 cm^{-1} são relativas à deformação no plano do grupo CH. Em 1302 e 1563 cm^{-1} há bandas relacionadas à deformação no plano do grupo NH e as bandas em 1354 , 1502 e 1641 cm^{-1} são atribuídas aos modos de estiramentos do grupo C-C[48].

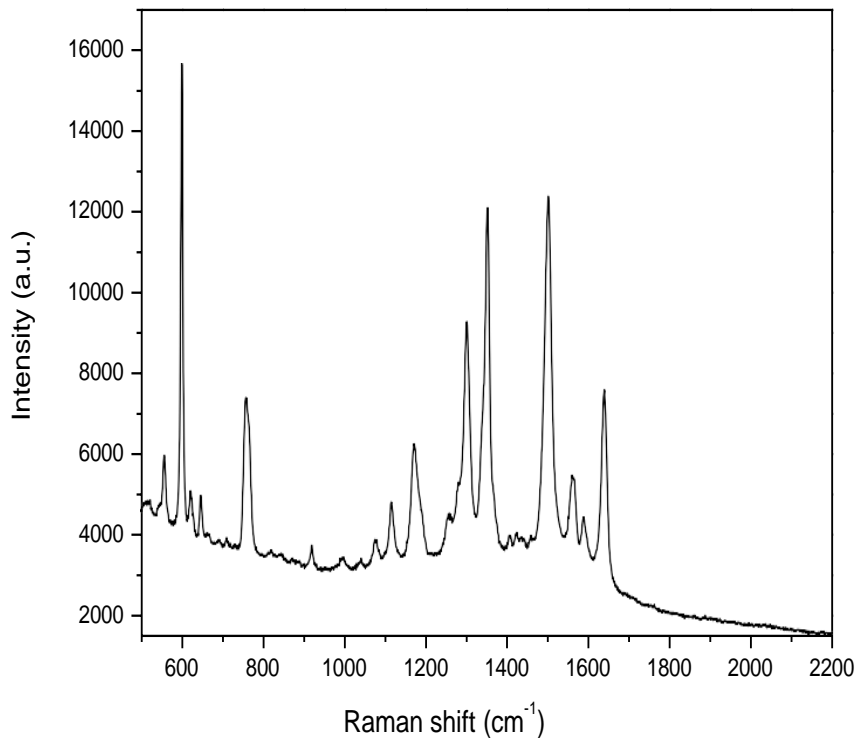


Figura 15. Espectro Raman de AgNCs e 10 nM de rodamina 6G na região 500 a 2200 nm.

Abaixo a Figura 16 mostra a comparação entre os espectros Raman dos nanocubos de prata puros, da Rodamina 6G na concentração de 10 nmol.L⁻¹ e a composição dos nanocubos de prata e Rodamina 6G 10 nmol.L⁻¹, para região de 1000 a 1800 nm, onde aparecem as principais bandas.

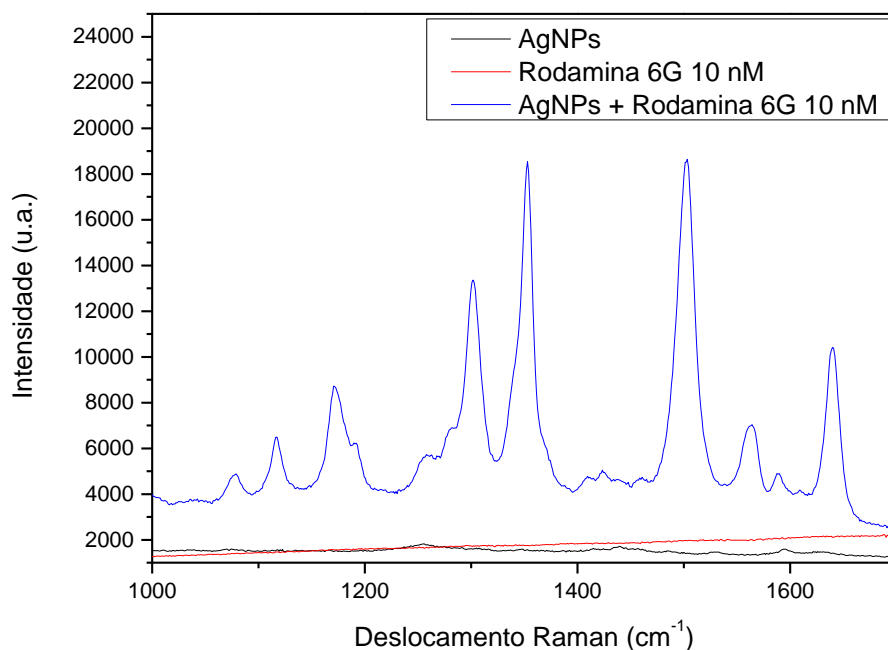


Figura 16. Espectro Raman de AgNCs, Rodamina 6G 10 nM e para AgNcs+Rodamina 6G 10nM, na região de 1000 a 1800 nm.

Em comparação com o espectro Raman, observa-se que o sinal para a composição de AgNcs+Rodamina 6G 10 nmol.L⁻¹ possui valor considerável quando comparado ao espectro Raman da solução do analito desprovido das nanopartículas. Tal informação sugere a existência, então, do efeito SERS para esse material nessas condições. O resultado obtido mostra-se promissor, já que se pôde detectar a presença do corante Rodamina 6G em baixa concentração por meio do efeito SERS promovido pelos AgNCs.

4.6. Aplicação dos AgNCs para a detecção de DIURON usando SERS

Como foi obtido um resultado promissor na avaliação da Rodamina 6G em baixa concentração juntamente com os nanocubos de prata, avaliou-se a

possibilidade da construção de um sensor constituído de um substrato polimérico para a detecção do pesticida DIURON por meio do efeito SERS. Para isso, construiu-se um substrato polimérico de policaprolactona com pontos onde foram depositados os AgNCs. Sobre um desses pontos foi adicionada a solução de DIURON na concentração de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e assim obtido seu espectro. A Figura 17 mostra os espectros obtidos para os brancos e para a amostra, todos coletados no mesmo dia de análise.

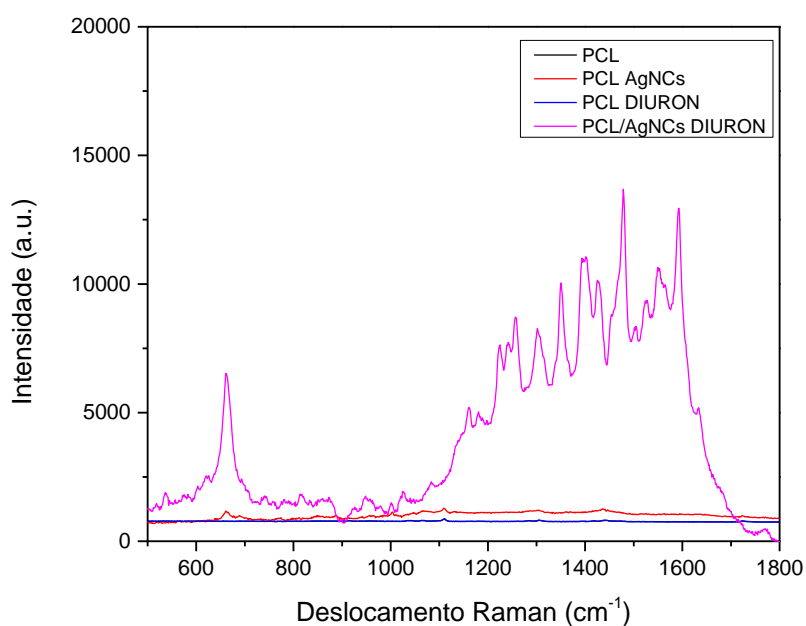


Figura 17. Espectro Raman do PCL, PCL com nanocubos de prata, PCL com DIURON e o substrato de PCL, nanocubos de prata e DIURON $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pela Figura 17 observa-se que o espectro de DIURON apresentou sinal Raman superior quando em contato com os nanocubos de prata, em relação ao analito e à suspensão de nanopartículas na base polimérica, sugerindo assim, a possibilidade da detecção deste analito por meio do efeito SERS. Para efeito de comparação e atribuição das bandas do analito, foi obtido

também o espectro do padrão de DIURON na forma de pó. A Figura 18 mostra os espectros normalizados da amostra e do padrão.

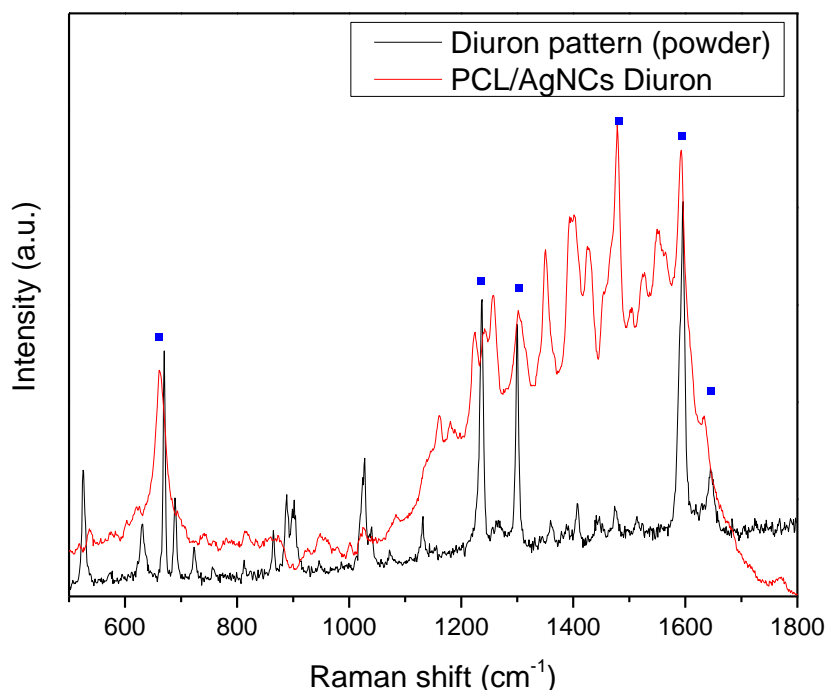


Figura 18. Espectros Raman normalizados do padrão de DIURON e para o analito na concentração de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ no substrato sugerido.

Pelos espectros observa-se que as bandas em 662, 1240, 1301, 1592 e 1637 cm^{-1} correspondem às bandas referentes ao padrão do DIURON (marcadas por pontos azuis no gráfico). Pela comparação entre os espectros do branco e da amostra com analito e cubos de prata, é possível identificar a presença de DIURON na concentração $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. CARRILLO-CARRION, C. et al. demonstram o efeito SERS do DIURON por meio do acoplamento com a Cromatografia capilar e Quantum Dots de prata. Os espectros obtidos para este

pesticida apresentam bandas nas regiões obtidas nesse trabalho, corroborando para a informação de que o sinal observado é relativo ao analito[49].

4.7. Aplicação da suspensão de Nanocubos de Prata para a detecção de DIURON por meio de Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)

Foi realizado um teste de avaliação do efeito SERS por meio da utilização somente da suspensão de AgNCs em contato com a solução do analito. Os espectros obtidos encontram-se na Figura 19.

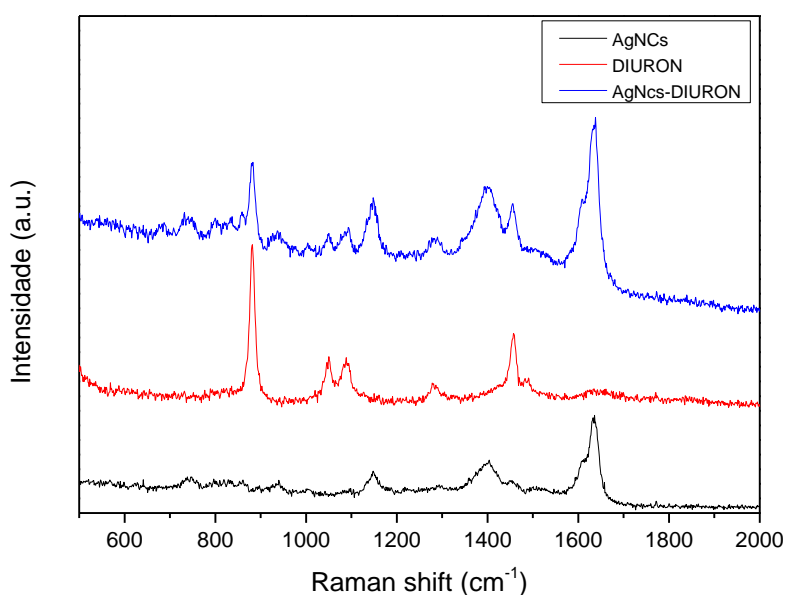


Figura 19. Espectros Raman da suspensão de AgNCs, solução de DIURON e suspensão de AgNCs e DIURON.

Como se observa na Figura 19, foi possível observar as bandas relativas ao analito DIURON nos espectros. Contudo não foi possível o aumento de sinal

significativo, ao que tudo indica, devido ao fato de que dessa maneira, pode existir uma dificuldade na interação AgNCs e DIURON.

4.8. Comportamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocubos de prata

O eletrodo de carbono vítreo (ECV) modificado pela deposição de AgNCs usando a quitosana como agente ancorante foi investigado em uma solução de 5 mmol.L^{-1} de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{KCl}(\text{aq})$ como eletrólito de suporte. Assim, Figura 20 compara os voltamogramas cíclicos obtidos para Ferri/Ferro sobre ECV e ECV/Quitosana/AgNCs sob velocidade de varredura de 75 mV.s^{-1} .

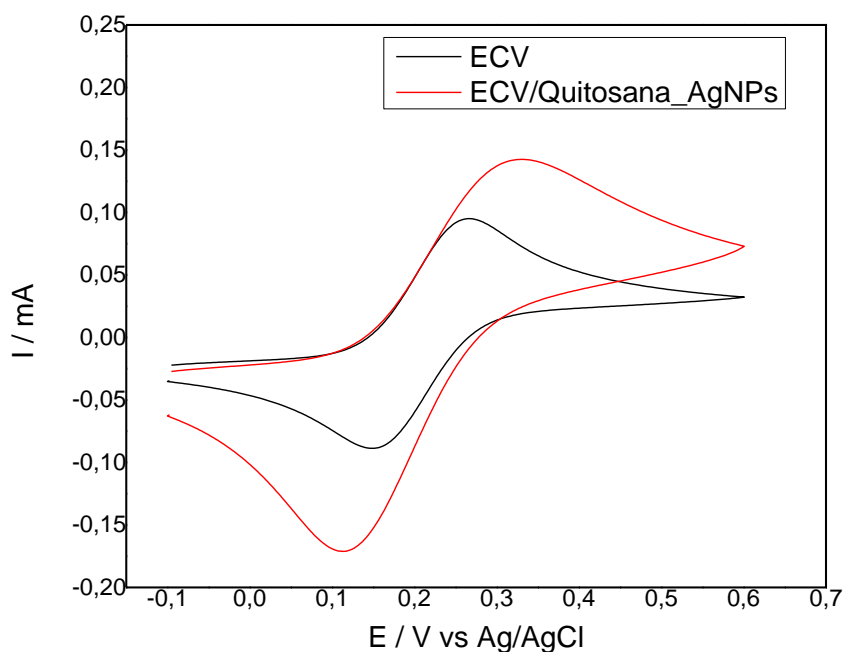


Figura 20. Voltamogramas cíclicos para 5 mmol.L⁻¹ de Fe(CN)₆^{3-/4-} em meio de solução de KCl 0,1 mol.L⁻¹ utilizando eletrodo de carbono vítreo sem modificação e modificado com Quitosana e AgNCs, $\nu = 75 \text{ mV s}^{-1}$.

Os voltamogramas da Figura 20 apresentam os picos característicos do par Fe(CN)₆³⁺/Fe(CN)₆²⁺, referente à oxidação em +0,26/+0,15 V para ECV e +0,32/ +0,11 V para ECV/Quitosana/AgNCs, ambos vs Ag/AgCl 3 mol.L⁻¹. Para o eletrodo ECV a $E_{pa}-E_{pc}=110\text{mV}$. No entanto o aumento da relação $E_{pa}-E_{pc}=210 \text{ mV}$ para o eletrodo modificado demonstra que o componente capacitivo do filme de quitosana altera o processo provavelmente devido ao recobrimento não condutor do filme. No entanto, a relação de i_{pa}/i_{pc} apresenta-se aproximadamente igual a 1 em ambos os eletrodos indicando que o filme se caracteriza como um processo reversível de 1 elétron.

A modificação de eletrodos com materiais nanoestruturados pode aumentar sua área ativa. Para conhecer a área ativa do eletrodo, fez-se o uso da equação de Randles-Sevick a 298 K:

$$i_{pa} = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0$$

onde i_{pa} é a intensidade de corrente anódica (μA), n é o número de elétron, A é a área ativa do eletrodo (cm^2), D_0 é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), $v^{1/2}$ é a raiz quadrada da velocidade de varredura (V s^{-1}) e C_0 é a concentração do analito (mol cm^{-3}). Utilizou-se neste experimento uma solução de hexacianoferrato (III) de potássio 5 mmol.L^{-1} (Ferri/Ferro) em $\text{KCl } 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, com coeficiente difusional de oxidação tabelado em $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [50].

Desse modo, ao se construir uma curva de corrente de pico por raiz da velocidade de varredura, com sua equação de reta, é possível encontrar a área ativa do eletrodo na medida. Assim, ao se encontrar a equação da reta de corrente de pico por raiz quadrada da velocidade de varredura, o coeficiente angular será:

$$\text{Coeficiente angular} = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_R^{1/2} C_R$$

Logo, foram construídas as curvas para o eletrodo sem e com modificação, como segue a Figura 21.

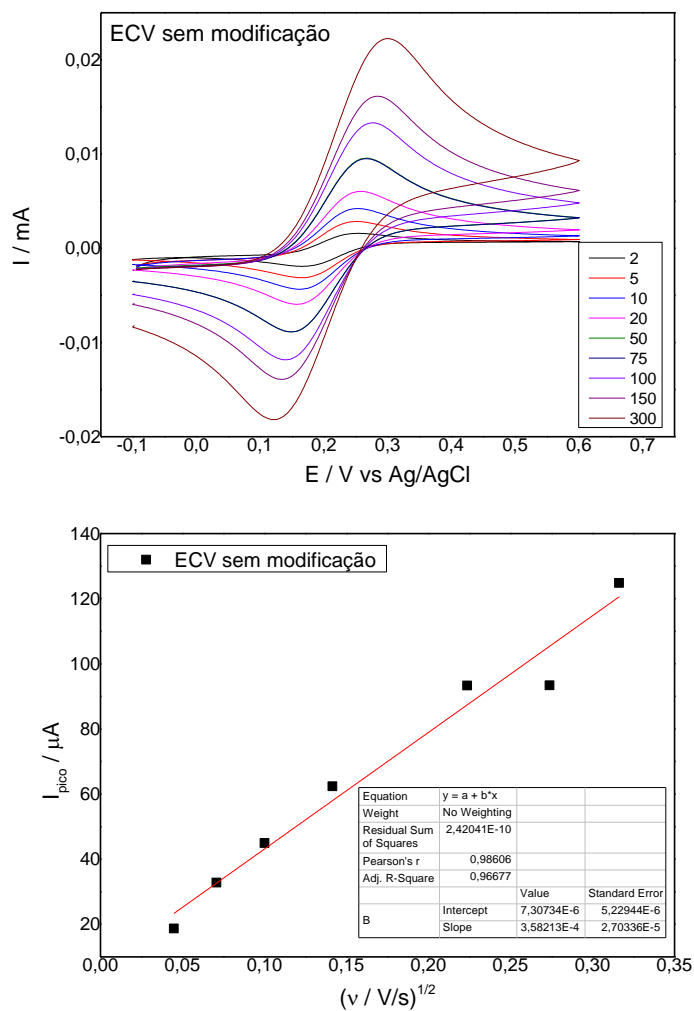


Figura 21. *Superior:* Voltamogramas cíclicos para $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ em velocidades de 2,5,10,20,50,75,100,150 e 300 mV/s para ECV limpo; *Inferior:* Curva de raiz da velocidade de varredura por corrente de pico.

$$3,58 \cdot 10^{-4} = 2,69 \cdot 10^5 \frac{1}{2} A (7,6 \cdot 10^{-6})^{\frac{1}{2}} \cdot 5 \cdot 10^{-3}$$

$$3,58 \cdot 10^{-4} = 2,69 \cdot 10^5 A \cdot 0,00276 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$$

$$3,58 \cdot 10^{-4} = 3,08 \cdot A$$

$$A = 1,16 \cdot 10^{-4} \cdot 1000 = 0,116 \text{ cm}^2$$

A área ativa para o eletrodo sem modificação representa 0,116 cm². A fim de comparação, os mesmos cálculos foram feitos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com Quitosana/AgNcs. A Figura 22 mostra os voltamogramas cíclicos registrados para o eletrodo ECV/Quitosana/AgNCs em KCl 0,1 mol.L⁻¹. Os respectivos valores de i_{pa} vs $v^{1/2}$ são mostrados na Figura 22.

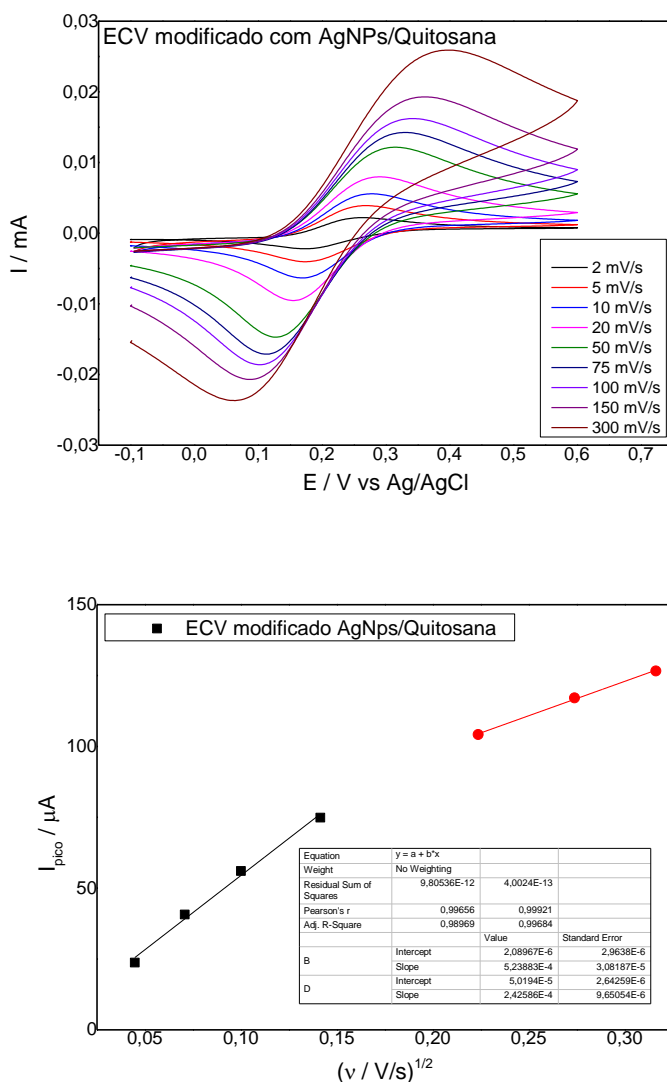


Figura 22. *Superior:* Voltamogramas cíclicos para $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ em velocidades de 2,5,10,20,50,75,100,150 e 300 mV/s para ECV modificado com AgNCs/Quitosana; *Inferior:* Curva de raiz da velocidade de varredura por corrente de pico.

Para o eletrodo modificado com quitosana e AgNCs, é possível observar duas regiões com comportamentos distintos de acordo com as velocidades de varredura. Para velocidades até $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, o comportamento do eletrodo segue a tendência da equação de Randles-Sevick, evidenciando uma transferência de carga controlada por um processo difusional. Já a segunda região, com maiores valores de velocidade de varredura, o comportamento da transferência de carga é distinto, possivelmente caracterizado por um processo adsorptivo [51].

Assim, o cálculo da área eletroativa foi realizado na região que segue a equação de Randles-Sevick. A Figura 23 mostra os parâmetros da região, e em seguida, tem-se os cálculos.

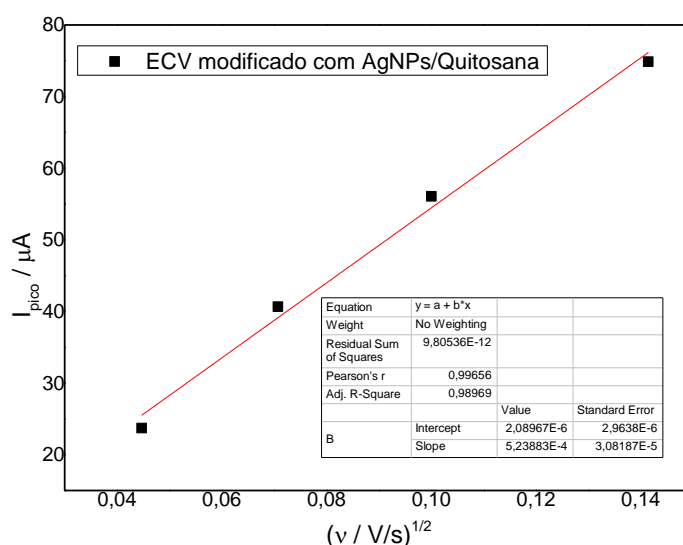


Figura 23. Curva de raiz da velocidade de varredura por corrente de pico na região regida pela equação de Randles- Sevcik.

$$5,24 \cdot 10^{-4} = 2,69 \cdot 10^5 \frac{3}{2} A (7,6 \cdot 10^{-6})^{\frac{1}{2}} \cdot 5 \cdot 10^{-3}$$

$$5,24 \cdot 10^{-4} = 2,69 \cdot 10^5 A \cdot 0,00276 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$$

$$5,24 \cdot 10^{-4} = 3,078 \cdot A$$

$$A = 1,70 \cdot 10^{-4} \cdot 1000 = 0,170 \text{ cm}^2$$

$$\frac{A_{\text{modificado}}}{A_{\text{sem modificação}}} = \frac{0,170}{0,116} = 1,46$$

Na região analisada, a modificação com quitosana e nanopartículas de prata gera um aumento de 46% da área eletroativa em comparação com o eletrodo de carbono vítreo sem modificação. Esse dado mostra que a modificação contribui para o aumento de área ativa nas próximas etapas com a análise de um analito.

A seguir, registrou-se o comportamento do eletrodo de ouro impresso modificado com Quitosana/AgNCs.

4.9. Comportamento eletroquímico do eletrodo de ouro impresso modificado com nanocubos de prata

A modificação com AgNCs também foi testada em eletrodos impressos de ouro pela técnica de voltametria cíclica, usando como sonda de $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{KCl}(\text{aq})$ como eletrólito de suporte. Também foi aplicada uma fina camada de quitosana para fixar o material na superfície. A Figura 24 compara os voltamogramas cíclicos obtidos sobre o eletrodo impresso de ouro (EIO) e EIO/Quitosana/AGNCs em $75 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ para comparação.

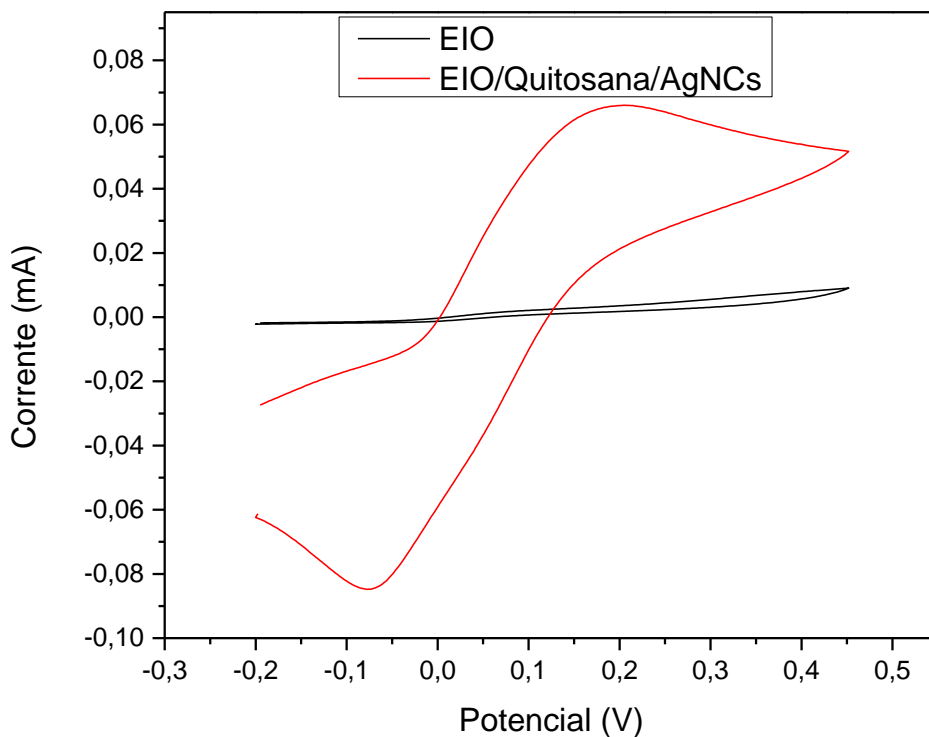


Figura 24. Voltamogramas cíclicos para 5 mmol.L^{-1} de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ em meio de solução de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ utilizando eletrodo impresso de ouro (EIO) sem modificação e modificado com Quitosana e AgNCs, $\nu = 75 \text{ mV s}^{-1}$.

Os voltamogramas da Figura 24 apresentam os picos característicos da oxidação e redução do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$, sendo que para o eletrodo sem modificação, eles aparecem em $-0,009$ e $+0,07$ V e para o eletrodo modificado em $-0,06$ e $+0,16$ V, ambos vs $\text{Ag}/\text{AgCl } 3 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. Aqui também se observa um deslocamento de 220 mV entre os picos de oxidação e redução após modificação da superfície do eletrodo, indicando forte componente capacitivo.

4.10. Comportamento eletroquímico do DIURON sobre eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocubos de prata

O voltamograma cíclico correspondente à oxidação de $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ do herbicida DIURON em solução tampão B-R $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 3,0) no eletrodo de carbono vítreo é mostrado na Figura 25. Na varredura anódica pode-se observar um pico de oxidação (E_{pa}) em potencial de 1,20 V. Na varredura reversa de potencial, nenhum sinal referente ao analito é observado, caracterizando um processo irreversível[50].

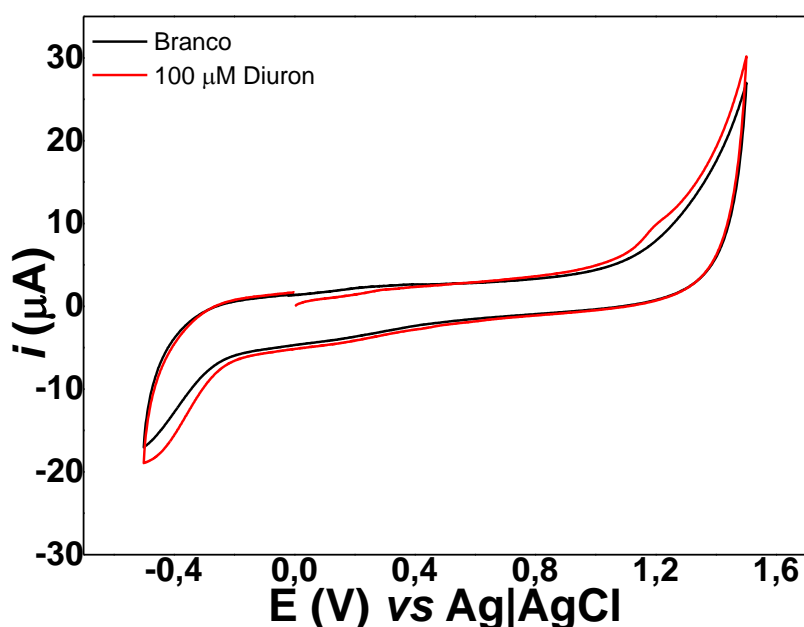


Figura 25. Voltamogramas cíclicos para tampão B-R $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 3,0) (em preto) e para $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de DIURON em meio de solução tampão B-R $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 3,0) (em vermelho) utilizando eletrodo carbono vítreo (ECV).

Com o intuito de promover uma melhora na detecção do DIURON, a superfície do ECV foi modificada com polidopamina como agente ancorante de nanocubos de prata. Inicialmente, a modificação do ECV com polidopamina foi realizada por eletrodeposição por meio de voltametrias sucessivas no eletrodo em 5 mmol.L⁻¹ de solução de dopamina em meio de tampão citrato-fosfato (pH 7,0). A Figura 27 apresenta os respectivos voltamogramas sucessivos de 1 a 5 no intervalo de potencial de -0,8 a +0,8 V. Um pico de oxidação no potencial de 0,2 V, correspondente à oxidação dos grupos catecóis da dopamina em dopaminaquinona (DQA) é observado como mostrado na Figura 27. Após formação eletroquímica da DQA, uma etapa química rápida (processo de ciclização intramolecular) é promovida, onde são geradas moléculas da leucodopaminocromo (LDAC). Tal substância, após formada, sofre oxidação até atingir o potencial de 0,8 V, produzindo a dopaminecromo (DAC). Após inversão da varredura, dois picos são constatados nos potenciais de 0,08 V e -0,34 V referentes à redução da DQA e DAC, respectivamente. Na segunda varredura no sentido anódico, um novo pico é observado no potencial de -0,2 V, o qual é atribuído à oxidação da LDAC. Com o decorrer das varreduras, observa-se uma diminuição na intensidade da corrente das espécies em virtude do processo de polimerização. Como mostrado na Figura 27, após a formação da DAC, podem ser geradas moléculas de 5,6-di-hidroindol de dois anéis aromáticos por isomerização e a 5,6-indolequinona onde, então, ocorre a eletropolimerização [23][52][53].

Assim, durante a eletropolimerização pressupõe-se a formação da poli (5,6- indolequinona) com grupos catecóis livres para ancoragem dos AgNCs.

Após a etapa de eletropolimerização, foi adicionado na superfície do eletrodo modificado 6 μL de solução de nanocubos de prata e colocado em estufa na temperatura de 40°C por 30 min.

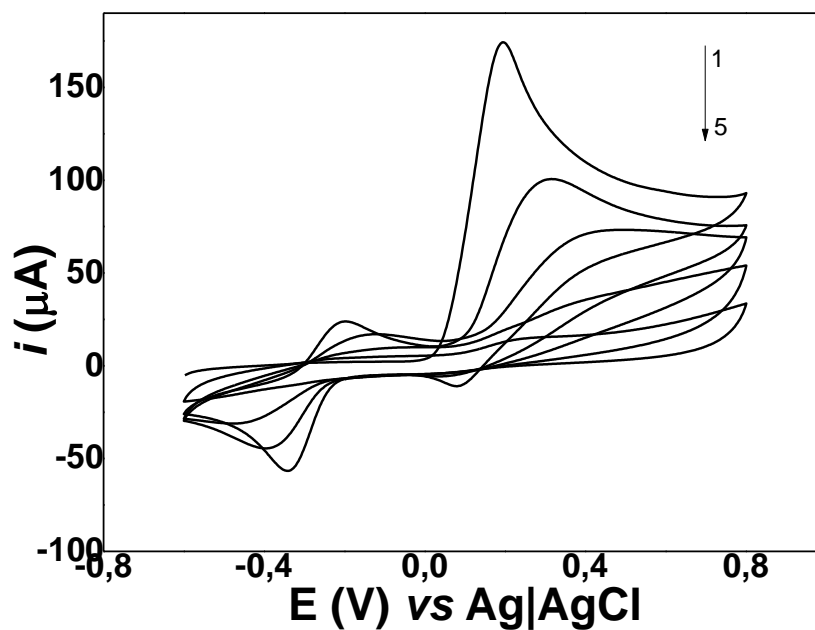


Figura 26. Voltamogramas cíclicos para 5 mmol.L^{-1} de dopamina em meio de solução tampão citrato-fosfato (pH 7,0) utilizando eletrodo de carbono vítreo em meio. $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

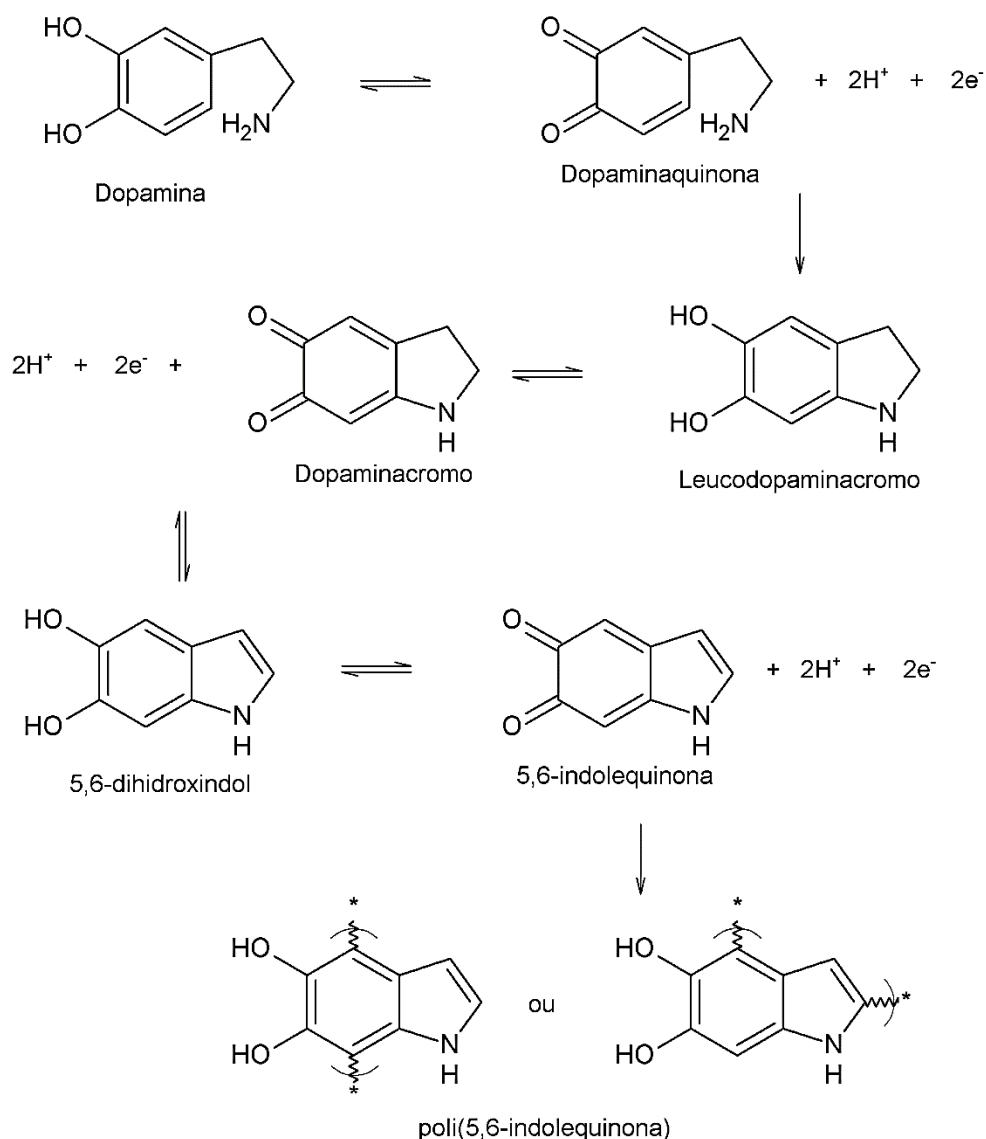


Figura 27. Esquema do processo de eletropolimerização da dopamina[23].

Na Figura 28, é mostrado voltamograma cíclico obtido para ECV/polidopamina/AgNCs em solução tampão B-R (pH 9), onde pode-se observar a presença de um pico anódico no potencial de 0,33 V, atribuído à oxidação da Ag/Ag⁺, indicando que o metal ficou aderido na superfície do eletrodo. Com o intuito de verificar a aderência dos AgNCs na superfície do eletrodo, diversos voltamogramas cíclicos foram registrados e analisados como mostrado na Figura 29. Com o aumento das varreduras, observa-se um

decaimento no sinal analítico dos AgNCs até o sétimo ciclo. Nas demais, é encontrado um platô, mantendo-se constante o valor da i_{pa} , indicando a estabilidade na imobilização do metal na superfície do eletrodo modificado.

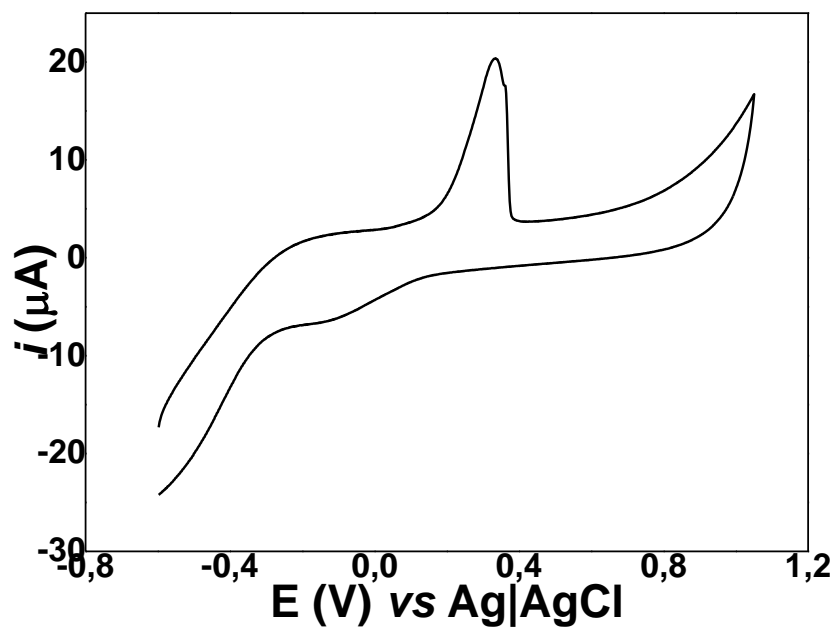


Figura 28. Voltamogramas cíclicos para tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 9,0) utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com Polidopamina/AgNcs em meio. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

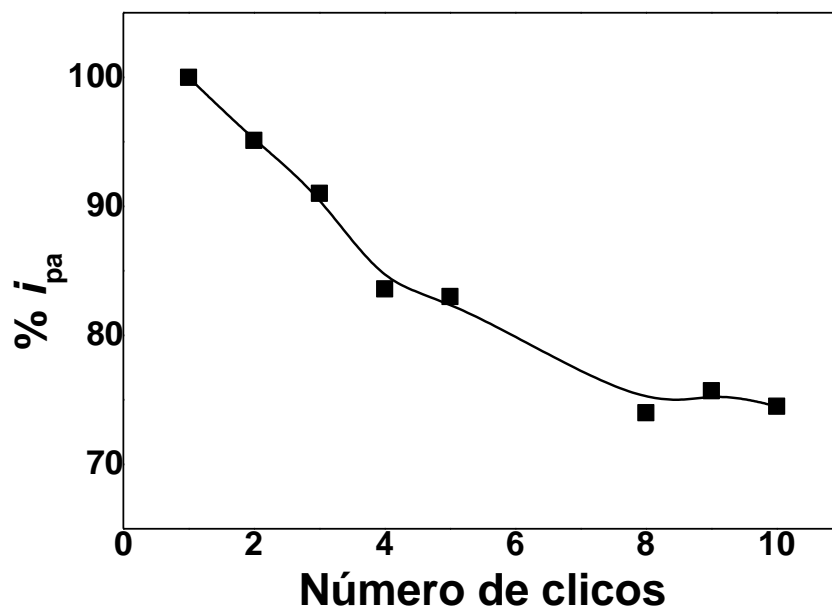


Figura 29. Gráfico da porcentagem de diminuição da corrente de pico ($\%i_{pa}$) pelo número de ciclos de voltamogramas cíclicos aplicados no ECV/Polidopamina/AgNCs em tampão B-R $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 9,0). $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Após modificação e caracterização, o ECV/Polidopamina/AgNCs modificado foi utilizado para a análise de $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de DIURON em solução tampão B-R $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 3,0). Como pode ser observado na Figura 30, um pico anódico foi encontrado em potencial de $1,22 \text{ V}$ com i_{pa} de $0,17 \mu\text{A}$. Entretanto, quando utilizado o eletrodo sem modificação, é observada uma maior intensidade de corrente ($0,51 \mu\text{A}$) além de deslocamento de potencial para $1,19 \text{ V}$. Como tentativa para melhorar a resposta analítica do DIURON sobre a superfície do eletrodo modificado, foram registrados voltamogramas em meio de solução tampão B-R pH 9,0 em uma concentração de $1000 \mu\text{mol.L}^{-1}$ do analito. Como mostrado na Figura 31, quando utilizado o ECV, uma resposta analítica é observada no potencial de $0,85 \text{ V}$ com uma i_{pa} de $0,27 \mu\text{A}$. O deslocamento no

potencial anódico do DIURON para região mais negativa quando analisado em solução de pH 9,0 sugere que em seu processo de oxidação há participação de próton(s)[54]. Para o eletrodo modificado nas mesmas condições acima, foi encontrado um sinal anódico no potencial de 0,87 V com uma i_{pa} de 0,43 μA , representando um aumento de aproximadamente 59% em relação ao eletrodo sem modificação.

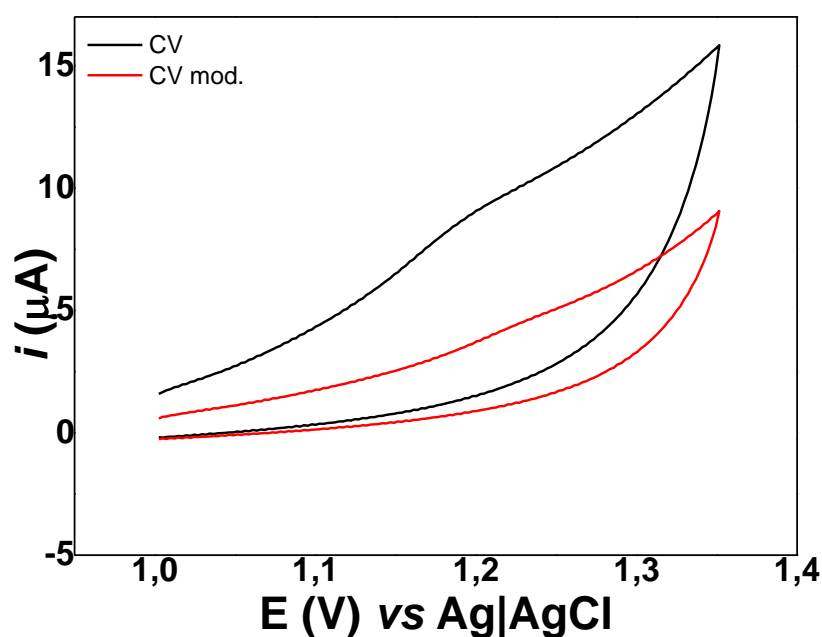


Figura 30. Voltamogramas cíclicos para $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de DIURON em solução tampão B-R $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 3,0) utilizando os eletrodos sem e com modificação. $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

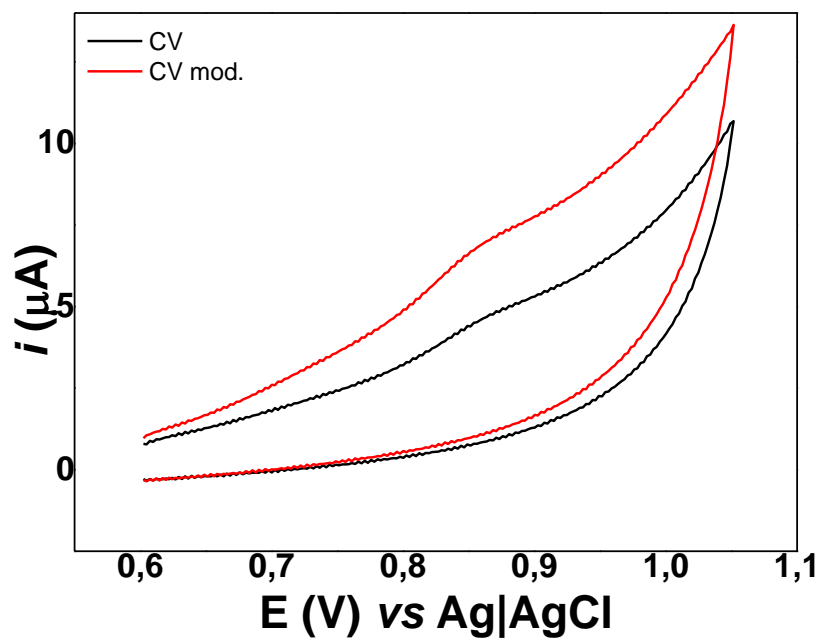


Figura 31. Voltamogramas cíclicos para $1000 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de DIURON em solução tampão B-R $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 9,0) utilizando os eletrodos sem e com modificação. $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

5. CONCLUSÕES

A síntese proporcionou a obtenção de nanocubos de prata (AgNCs) com as arestas levemente truncadas, com rendimento de 90% na obtenção de nanocubos.

Utilizou-se a Rodamina 6G como um composto sonda para verificar a possibilidade dos nanocubos de prata obtidos permitirem a detecção de compostos por meio do efeito SERS. Os resultados demonstraram que foi possível a detecção pelo espectro Raman em uma concentração de 10 nmol.L⁻¹ de Rodamina 6G em contato com os nanocubos de prata, evidenciando o efeito SERS.

Em seguida, foi construído um substrato polimérico 3D de policaprolactona (PCL), que apresenta fácil processamento, onde se depositou na superfície os nanocubos de prata. Em consequente, foi possível detectar o pesticida DIURON em uma concentração de 1.10⁻³ mol.L⁻¹.

Utilizando uma cubeta de vidro contendo a mistura dos nanocubos de prata e a solução do analito, não se observou o efeito SERS.

Partindo para a área eletroquímica, inicialmente, foram realizadas duas modificações do eletrodo de carbono vítreo: 1) quitosana e nanocubos de prata; 2) Polidopamina e nanocubos de prata.

A modificação com quitosana demonstrou-se promissora para auxiliar na aderência dos AgNCs na superfície do eletrodo de carbono vítreo. Após a modificação houve um aumento de 46% da área eletroativa em comparação com o eletrodo sem modificação. Essa modificação também foi aplicada na superfície de um eletrodo impresso de ouro e utilizando a solução sonda de

$K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$, foi possível verificar um ganho nos sinais analíticos, evidenciando que essa modificação e eletrodo são promissores para trabalhos futuros.

A segunda modificação (polidopamina e AgNCs) contou inicialmente com a eletropolimerização da dopamina na superfície do eletrodo de carbono vítreo e em seguida, com a deposição dos nanocubos de prata. Posteriormente foram realizados os experimentos eletroquímicos para a detecção de DIURON em pH 3 e pH 9. Em pH 3 observou-se que o eletrodo sem modificação apresentou uma corrente de pico de $0,51 \mu A$ e com modificação de $0,17 \mu A$, não obtendo um resultado satisfatório. Enquanto em pH 9, o sinal do analito no eletrodo sem modificação apresentou uma corrente de pico de $0,27 \mu A$ e no eletrodo com modificação uma i_{pa} de $0,43 \mu A$, demonstrando um ganho de aproximadamente 59% do sinal analítico para esse caso.

O sinal do DIURON apresenta-se em na região de 1,2 V, sendo que o pico de oxidação da prata seria em um potencial de aproximadamente 0,3 V. Para a detecção do analito então, seria necessário trabalhar em áreas acima do potencial de oxidação da prata, o que não foi satisfatório, pois pode ter prejudicado o formato das nanopartículas na superfície do eletrodo nessas condições.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Muhammad, Sajid, Plotka-Walsylka, J. Nanoparticles: Synthesis, characteristics, and applications in analytical and other sciences, **Microchem. J.**, v.154, Jan. 2020.
- [2] Chen, X.; Schluesener, H.J. Nanosilver: A nanoparticle in medical application, **Toxicol. Lett.**, v. 176, p.1-12, Oct. 2007.
- [3] Pothukuchi, S.; Li, Y.; Wong, C.P. Shape controlled synthesis of nanoparticles and their incorporation into polymers, **Proc. - Electron. Components Technol. Conf.**, p. 1965–1967, 2004.
- [4] Wiley, B.; Sun, Y.; Chen, J.; Cang, H.; Li, Z.; Li, X.; Xia, Y. Shape- Controlled Synthesis of Silver and Gold Nanostructures, **Mrs Bulletin**, v. 30, p. 356–361, Maio 2005.
- [5] Hollingsworth, M.D. Crystal Engineering: from Structure to Function, **Science**, v. 295, n. 5564, p. 2410–2413, Mar 2009.
- [6] Amirjani, A.; Haghshenas, D.F. Ag nanostructures as the surface plasmon resonance (SPR)-based sensors: A mechanistic study with an emphasis on heavy metallic ions detection, **Sensors Actuators, B Chem.**, v. 273, p.1768–1779, Jul 2018.
- [7] Rycenga, M.; Camargo, P.H.C.; Li, W.; Moran, C.H.; Xia, Y. Understanding the SERS Effects of Single Silver Nanoparticles and Their Dimers, One at a Time, **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 1, n. 4, p. 696–703, Jan 2010.
- [8] Fleischmann, M.; Hendra, P.J.; McQuillan, A.J. Raman spectra of pyridine

adsorbed at a silver electrode, **Chem. Phys. Lett.**, v. 26, n. 2, p. 163–166, May 1974.

[9] Jeanmaire, D.L. ; Van Duyne, R.P. Surface raman spectroelectrochemistry. Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode, **J. Electroanal. Chem.**, v. 84, p. 1–20, May 1977.

[10] Kneipp, K. ; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L.T. ; Itzkan, I. ; Dasari, R.R. ; Feld, M.S. Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (SERS), **Phys. Rev. Lett.**, v.78 p. 1667–1670, Mar 1997.

[11] Stiles, P.L. ; Dieringer, J.A. ; Shah, N.C. ; Van Duyne, R.P. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, **Annu. Rev. Anal. Chem.**, v. 1, p. 601–626, Jul 2008.

[12] Zhang, X. ; Young, M.A. ; Lyandres, O. ; Van Duyne, R.P. Rapid detection of an anthrax biomarker by surface-enhanced Raman spectroscopy, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, n. 12, p. 4484–4489, Mar 2005.

[13] Stuart, D.A.; Yonzon, C.R.; Zhang, X.; Lyandres, O.; Shah, N.C.; Glucksberg, M.R.; Walsh, J.T.; Van Duyne, R.P. Glucose sensing using near-infrared surface-enhanced raman spectroscopy: Gold surfaces, 10-day stability, and improved accuracy, **Anal. Chem.**, v. 77, n. 13, p. 4013–4019, Jul 2005.

[14] Stuart, D.A.; Yuen, J.M.; Shah, N.; Lyandres, O.; Yonzon, C.R.; Glucksberg, M.R.; Walsh, J.T.; Van Duyne, R.P. In vivo glucose measurement by surface-enhanced Raman spectroscopy, **Anal. Chem.**, v. 78, n. 20, p. 7211–7215, Oct 2006.

[15] Stokes, D.L.; Alarie, J.P.; Ananthanarayanan, V.; Vo-Dinh, T. Fiber Optics

SERS Sensors for Environmental Monitoring, **Proc. SPIE.**, v. 3534, p. 647-654, 1999.

[16] Kundu, S.; Mandal, M.; Ghosh, S.K.; Pal, T. Photochemical deposition of SERS active silver nanoparticles on silica gel and their application as catalysts for the reduction of aromatic nitro compounds, **J. Colloid Interface Sci.**, v. 272 134–144, Apr 2004.

[17] Sylvia, J.M.; Janni, J.A.; Klein, J.D.; Spencer, K.M. Surface-enhanced Raman detection of 2,4-dinitrotoluene impurity vapor as a marker to locate landmines, **Anal. Chem.**, v. 72, p. 5834–5840, 2000.

[18] McMahon, J.M.; Li, S.; Ausman, L.K.; Schatz, G.C. Modeling the effect of small gaps in surface-enhanced Raman spectroscopy, **J. Phys. Chem. C.**, v.116, p. 1627–1637, Nov 2011.

[19] Rycenga, M.; Kim, M.H.; Camargo, P. H. C. Cobley, C.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. Surface-Enhanced Raman Scattering: Comparison of Three Different Molecules on Single-Crystal Nanocubes and Nanospheres of Silver, **J. Phys. Chem. A.**, v. 113, n. 16, p. 3932–3939; Jan 2009.

[20] Campbell, F.W.; Compton, R.G.; The use of nanoparticles in electroanalysis : an updated review, **Anal Bioanal Chem**, v. 396, p. 241–259, 2010.

[21] Stradiotto, N.R.; Yamanaka, H.; Zanoni, M.V.B.; Electrochemical Sensors : A Powerful Tool in Analytical Chemistry, **J. Braz. Chem. Soc.**, v.14, n. 2, p. 159–173, Apr 2003.

- [22] Wang, J.; Li, B.; Li, Z.; Ren, K.; Jin, L.; Zhang, S.; Chang, H.; Sun, Y.; Ji, J. Electropolymerization of dopamine for surface modification of complex-shaped cardiovascular stents, **Biomaterials**, v.35, p.7679–7689, 2014.
- [23] Amiri, M.; Amali, E.; Nematollahzadeh, A.; Salehniya, H. Poly-dopamine Films: Voltammetric Sensor for pH Monitoring, **Sensors Actuators B.**, v. 228. P. 53-58, 2016.
- [24] Liu, Y.; Ai, K.; Lu, L. Polydopamine and Its Derivative Materials: Synthesis and Promising Applications in Energy, Environmental and Biomedical Fields, **Chem. Rev.**, v. 114, p.5057–5115, 2014.
- [25] Lee, H.; Dellatore, S.M.; Miller, W.M.; Messermith, P.B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings, **Science**, v. 318, n. 5849, p. 426–430, Oct 2007.
- [26] Almeida, L.C.; Correia, R.D.; Marta, A.; Squillaci, G.; Morana, A.; La Cara, F.; Correia, J.P.; Viana, A.S. Electrosynthesis of polydopamine films - tailored matrices for laccase-based biosensors, **Appl. Surf. Sci.**, v. 480, p. 979–989, 2019.
- [27] Perini, J.A.L.; Torquato, L.D.M.; Irikura, K.; Zanoni, M.V.B. Ag/polydopamine-modified Ti/TiO₂ nanotube arrays: A platform for enhanced CO₂ photoelectroreduction to methanol, **J. CO₂ Util.**, v. 34, p. 596–605, 2019.
- [28] Hudari, F.F.; de Almeida, L.C.; da Silva, B.F.; Zanoni, M.V.B., Voltammetric sensor for simultaneous determination of p-phenylenediamine and resorcinol in permanent hair dyeing and tap water by composite carbon nanotubes/chitosan modified electrode, **Microchem. J.**, v.116, p. 261–268, 2014.

- [29] Tabasi, A.; Noorbakhsh, A.; Sharifi, E. Reduced graphene oxide-chitosan-aptamer interface as new platform for ultrasensitive detection of human epidermal growth factor receptor 2, **Biosens. Bioelectron.** v. 95, p.117–123, 2017.
- [30] Ma, X.; Li, J., Liu, Y.; Yuan, Y.; Xu, G. Construction of a Concanavalin A electrochemical sensor base on a novel sandwich capture mode, **Sensors Actuators B Chem.**, v. 248, p. 201–206, 2017.
- [31] Bahrami, S.; Abbasi, A.R.; Roushani, M.; Derikvand, Z.; Azadbakht, A. An electrochemical dopamine aptasensor incorporating silver nanoparticle, functionalized carbon nanotubes and graphene oxide for signal amplification, **Talanta**, v. 159, p. 307–316, 2016.
- [32] de Lima, C.A., Santana, E.R., Piovesan, J.V. et al. Silver nanoparticle-modified electrode for the determination of nitro compound-containing pesticides. *Anal Bioanal Chem.*, v. 408, p. 2595–2606, 2016.
- [33] Huovinen, M.; Loikkanen, J.; Naarala, J.; Vähäkangas, K.; Toxicity of diuron in human cancer cells. **Toxicology in Vitro**, v. 29, p. 1577-1586, 2015.
- [34] S. Giacomazzi, N. Cochet, Environmental impact of diuron transformation: A review, **Chemosphere**, v. 56, p. 1021–1032, 2004.
- [35] U.E.P. Agency, Carcinogenicity Peer Review of Diuron. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances. Memorandum from Linda Taylor and Esther Rinde to Phillip Errico and Larry Schnaubelt. Chemicals Evaluated for Carcinogenic Potential, 1997.
- [36] Da Rocha, M.S.; Nascimento, M.G.; Cardoso, A.P.F.; De Lima, P.L.A.;

Zelandi, E.A.; De Camargo, J.L. V.; De Oliveira, M.L.C.S. Cytotoxicity and regenerative proliferation as the mode of action for Diuron-Induced urothelial carcinogenesis in the rat, **Toxicol. Sci.**, v. 113, p. 37–44, 2009.

[37] Cardoso, A.P.F.; Ihlaseh Catalano, S.M.; da Rocha, M.S.; E Pontes, M.G.N.; de Camargo, J.L.V.; de Oliveira, M.L.C.S. Dose-response of diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea] in the urothelial mucosa of Wistar rats, **Toxicology**, v. 312, p.1–5, 2013.

[38] Wong, A.; Foguel, M.V.; Khan, S.; De Oliveira, F.M.; Tarley, C.R.T.; Sotomayor, M.D.P.T. Development of an Electrochemical Sensor Modified With Mwcnt-CooH and Mip for Detection of Diuron. **Electrochim. Acta.**, v. 182, p. 122–130, 2015.

[39] Müller, C.; David, L.; Chiş, V.; Pînzaru, S.C. Detection of thiabendazole applied on citrus fruits and bananas using surface enhanced Raman scattering, **Food Chem.**, v. 145, p. 814–820, 2014.

[40] Furini, L.N.; Constantino, C.J.L.; Sanchez-cortes, S.; Otero, J.C.; López-tocón, I. Adsorption of carbendazim pesticide on plasmonic nanoparticles studied by surface-enhanced Raman scattering. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 465, p.183–189, 2016.

[41] Huang, S.; Wu, Y.; Liu, M.; Hu, J. Detection of difenoconazole pesticides in pakchoi by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy coupled with gold nanoparticles, **Anal. Methods.**, v. 8, p. 4755–4761, 2016.

[42] Skrabalak, S.E.; Au, L.; Li, X.; Xia, Y. Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages., **Nat. Protoc.**, v.2, p. 2182–2190, 2007.

- [43] Zhang, Q.; Li, W.; Wen, L.; Chen, J.; Xia, Y. Facile Synthesis of Ag Nanocubes of 30 to 70 nm in Edge Length with CF₃COOAg as a Precursor, **Chem. Eur. J.**, v. 16, p.10234–10239, 2010.
- [44] Wu, M.; Guo, H.; Liu, L.; Liu, Y.; Xie, L. Size-dependent cellular uptake and localization profiles of silver nanoparticles, **Int. J. Nanomedicine.**, v.14, p. 4247–4259, 2019.
- [45] Zhu, J.; Kan, C.; Zhu, X.; Wan, J.; Han, M.; Zhao, Y.; Wang, B.; Wang, G. Synthesis of perfect silver nanocubes by a simple polyol process, **J. Mater. Res.**, v. 22, p.1479–1485, 2007.
- [46] Zhou, S.; Li, J.; Gilroy, K.D.; Tao, J.; Zhu, C.; Yang, X.; Sun, X.; Xia, Y., Facile Synthesis of Silver Nanocubes with Sharp Corners and Edges in an Aqueous Solution, **ACS Nano.**, v.10, p. 9861–9870, 2016.
- [47] Madison, L.R.; Ratner, M.A.; Schatz, G.C. SERS Theory: The Chemical Effect of Rhodamine 6G Adsorption on Silver Surfaces on its Raman Spectrum, in: K. Kneipp, Y. Ozaki, Z.-Q. Tian (Eds.), *Recent Dev. Plasmon-Supported Raman Spectrosc.*, World Scientific, 2018: pp. 401–414.
- [48] Ding, S.J.; Zhu, J. Tuning the surface enhanced Raman scattering activity of gold nanocubes by silver coating, **Appl. Surf. Sci.**, v.357, p. 487–492.
- [49] Carrillo-Carrión, C., Simonet, B.M.; Valcárcel, M.; Lendl, B. Determination of pesticides by capillary chromatography and SERS detection using a novel Silver-Quantum dots “sponge” nanocomposite, **J. Chromatogr. A.**, v.1225, p. 55–61, 2012.
- [50] A.J. BARD, L.R. FAULKNER, *Electrochem. Methods Fundam. Appl.*, 2nd

ed., John Wiley & Sons, 2001.

[51] De Sá, A. C.; Paim, L.L.; Stradiotto, N.R. Sugars Electrooxidation at Glassy Carbon Electrode Decorate with Multi-Walled Carbon Nanotubes with Nickel Oxy- Hydroxide, **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 9, p. 7746–7762, 2014.

[52] Wang, J.; Li, B.; Li, Z.; Ren, K.; Jin, L.; Zhang S. Biomaterials Electropolymerization of dopamine for surface modification of complex-shaped cardiovascular stents, **Biomaterials.**, v. 35, p.7679–7689, 2014.

[53] Almeida, L.C.; Correia, R.D.; Marta, A.; Squillaci, G.; Morana, A.; La, F.; Correia, J.P.; Viana, A.S. Applied Surface Science Electrosynthesis of polydopamine films - tailored matrices for laccase-based biosensors. **Appl. Surf. Sci.**, v. 480, p. 979–989, 2019.

[54] Zhang, W.; Zheng, J.; Shi, J.; Lin, Z.; Huang, Q.; Zhang, H.; Wei, C.; Chen, J.; Hu, S.; Hao, A. Nafion covered core – shell structured Fe₃O₄ @ graphene nanospheres modified electrode for highly selective detection of dopamine. **Analytica Chimica Acta**, v. 853, p. 285–290, 2015.