UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

LADY VANEISSA QUISPE GARRIDO

Dissertação de mestrado

Síntese e Caracterização de *Quantum dots* de cobre

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

07/01/2019

LADY VANESSA QUISPE GARRIDO

Síntese e Caracterização de *Quantum dots* de cobre

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Ciências
(Química).*

Orientador: Prof. Dr. Vitor de Moraes Zamarion

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

Gs Garrido, Lady Vanessa
 Síntese e Caracterização de Quantum dots de cobre
 / Lady Vanessa Garrido. - São Paulo, 2019.
 95 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.
Orientador: Zamarion, Vitor

1. Nanopartículas. 2. Plasmônica. 3. Fluorescência.
4. Cluster. I. T. II. Zamarion, Vitor , orientador.

A Deus por fazer meus dias incríveis,
A minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por transformar meus dias no Brasil, em dias tão incríveis, por me fazer conhecer a vida com outros olhares, por me animar em tempos difíceis e ser minha rocha em tempo todo para continuar trabalhando.

A minha família por ter me dado confiança e suporte animando-me sempre e por não ter desistido de min, a meu pai Freddy por me animar sempre, a minha mãe Regina por tudo seu sacrifício e alegria para comigo, a meus irmãos: Freddy, Júlio e Sasha, pôr o amor que sempre me mostraram e por sempre confiar em min e por essa incrível amizade que só Deus construí-o.

A meus amigos que conheci na igreja, pôr as amizades profundas que constroem e edificam minha vida, por todos os conselhos e ânimos que me fizeram, por acreditar em min e por me ajudar a acreditar em meus sonhos. A meus amigos do laboratório, por fazer de este período da pós-graduação muito agradável e divertido. As pessoas do LQSN; Grand Nanolab; Bastos Research Group que acrescentaram meu trabalho com colaborações e sugestões para uma pesquisa amena.

A meu orientador, Prof. Dr. Vitor de Moraes Zamarion, pôr o constante apoio na pesquisa e pôr a oportunidade que me deu para trabalhar com ele neste projeto de pesquisa no IQ-USP, por me ensinar a ter uma visão sobre a ciência mais divertida, pela paciência e a fé que teve desde o começo até o fim desse trabalho.

A todos os professores que me ajudaram a entender as diferentes dificuldades da pesquisa que surgiram no caminho e pela ajuda que me deram sempre: Prof. Dr.

Henrique Eisi Toma, Prof. Dr. Koiti Araki, Prof. Dr. Ana Maria da Costa Ferreira, Prof.
Dr. Erick Leite Bastos.

Não fui eu que lhe ordenei? Seja forte e corajoso!
não se apavore, nem desanime, pois o SENHOR,
o seu Deus, estará com você por onde você andar
(Josué 1,9).

RESUMO

Garrido, L.V.Q. **Síntese e Caracterização de *Quantum dots* de cobre**. 2019. 95 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O foco desta dissertação foi sintetizar nanopartículas de cobre plasmônicas que sejam estáveis no meio aquoso na escala de tamanho ($\leq 5\text{nm}$) e, a partir da investigação das propriedades fluorescentes que apresentam, estudar as diferenças entre as suas propriedades plasmônicas. Foi empregado o Ranelato (ligante de um metalofármaco) como agente estabilizante para a preparação das séries de sínteses que apresentam fluorescência com o método de redução química. Esse ligante, na forma de complexo de estrôncio, é um fármaco contra osteoporose. Na forma livre, mostrou-se altamente capaz de estabilizar diferentes estados de oxidação do cobre em um fino controle de síntese de nanopartículas de cobre, em meio aquoso, que foram altamente estáveis a oxidação, apresentando curiosamente duas populações de tamanho entre 1,8 e 15 nm. As nanopartículas apresentaram absorção de SPR no visível em 581 nm e foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis. Estas nanopartículas também apresentaram uma banda de emissão em 600 nm (quando excitadas em 581 nm) e foram caracterizadas por espectroscopia de fluorescência; a distribuição de tamanho por espalhamento de luz dinâmico (DLS) e o tamanho real das partículas bem como os estados de oxidação do metal, se caracterizaram por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Os mecanismos envolvidos na fluorescência e as possíveis transferências de energia foram estudados juntos por espectroscopia de fluorescência sincronizada. Além de todas estas técnicas utilizadas foram usadas outras técnicas como EPR e XPS de forma exploratória sem muito aprofundamento que também ajudaram na caracterização do material. Tais sínteses abrem novos e interessantes estudos sobre a natureza do ligante e a química de coordenação do ligante – metal em superfície. O fenômeno de fluorescência que apresentaram as partículas nesta escala de tamanho cria futuras estratégias para aplicações biológicas, como na terapia fotodinâmica, por exemplo.

Palavras-chave: (cobre, clusters, nanopartículas, excitação, fluorescência sincronizada).

ABSTRACT

Garrido, L.V.Q. **Syntheses and Characterization of *Quantum dots* of Copper.** 2019. 95 p. Master Thesis -Graduate Program in Chemistry. Institute of chemistry, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The focus of this dissertation was to synthesize copper nanoparticles plasmons in a way that they are stable in aqueous environment in size scale (≤ 5 nm) and from the investigations of the fluorescent properties they show, to study the differences among their plasmons properties. We employed Ranelate (a metalodrug ligand) as a stabilizer agent to the preparation of several syntheses that show fluorescence with the chemical reduction method. This ligand, in the form of strontium complex, is a drug against osteoporosis. In its free form, it showed high capacity of stabilizing different states of copper oxidation in a fine synthesis control of copper nanoparticles, in aqueous environment, that were highly stable oxidation, reporting, curiously, two populations of size between 1,8 and 15 nm. The nanoparticles reported absorption of SPR in the visible in 581 nm and they were characterized by UV-Vis spectroscopy. These nanoparticles also presented an emission band in 600 nm (when excited in 581 nm) and they were characterized by fluorescence spectroscopy; the distribution of size by dynamic light scattering (DLS) and the real size of the particles so as the copper oxidation states, by high resolution transmission electronic microscopy (HRTEM). The mechanisms involved in the fluorescence and the possible transferences of energy were studied together with synchronized fluorescence spectroscopy. In addition to all these techniques, other techniques such as EPR and XPS were used in an exploratory rather deep manner that also helped to characterize the material. These syntheses open new and interesting studies about the nature of ligand and the ligand-metal coordination chemistry at the surface. The phenomenon of fluorescence that reported the particles in this size scale might create future strategies for biological applications, such as in photodynamic therapy.

Keywords: (copper, clusters, nanoparticles, excitation, synchronized fluorescence)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Separação de cargas na superfície das nanopartículas metálicas decorrente da incidência de uma onda eletromagnética de $\lambda \geq D$	21
Figura 2. Estrutura do ligante ranelato (Ra) na forma iônica.....	28
Figura 3. Transições eletrônicas das bandas de emissão, a banda mais energética- transição interbanda (sp - d), a banda menos energética transição intrabanda (sp - sp; HOMO - LUMO).	30
Figura 4. Estrutura eletrônica do comportamento da banda contínua e o sistema de estados discretos correspondente aos tamanhos de grãos de 5 e 1 nm.	34
Figura 5. Possível caminho de reação proposto para a formação das nanopartículas de cobre CuNPs em solução.....	41
Figura 6. Resultados obtidos de UV-Vis das sínteses com as diferentes condições como se vê na tabela 1, a) amostra de S2.5.4 que apresenta pH 6,5 favorece a formação de CuNPs, a uma temperatura de 80°C b) amostra de S3.5.4 que apresenta pH 5 favorece a formação de CuNPs, a uma temperatura de 95°C.	42
Figura 7. Resultados obtidos de espectroscopia UV-Vis das sínteses em diferentes condições como ilustra a tabela anterior, a) amostra de S2.7.4, b) amostra de S4.7.4.....	43
Figura 8. Espectros UV-Vis das sínteses S1.11.4 e S2.11.4. Com os diferentes tempos de reação de 4,5 e 8,5 h pode ser observado que a banda de absorção plasmônica mais intensa corresponde as sínteses com menor tempo de reação.	44
Figura 9. Em (a) Espectros UV-Vis de CuNPs contendo diferentes quantidades de Ranelato (Ra), apresenta um aumento da intensidade da banda em 581 nm, o que corresponderia a banda plasmônica de partículas de cobre zero, de acordo com o	

aumento das quantidades de Ra. Em (b) fotografia das sínteses das nanopartículas de cobre CuNPs com as variações das quantidades de Ranelato com PVP-55.46

Figura 10. Em (a) Espectros UV-Vis de CuNPs contendo diferentes quantidades de Ranelato (Ra), apresenta um aumento da intensidade da banda em 591 nm, o que corresponderia a banda plasmônica de partículas de cobre zero, de acordo com o aumento das quantidades de Ra. Em (b) fotografia das sínteses das nanopartículas de cobre CuNPs com as variações das quantidades de Ranelato com carboximetilcelulosa (CMC).48

Figura 11. Em (a) Espectros UV-Vis de CuNPs contendo diferentes quantidades de Ranelato (Ra) sem adição de PVP-55. O aumento da intensidade, da banda em 581 nm, corresponde a banda plasmônica de partículas de cobre zero, de acordo com o aumento das quantidades de Ra, em (b) fotografia das sínteses das nanopartículas de cobre CuNPs com as variações das quantidades de Ranelato sem PVP-55.49

Figura 12. Espectro UV-Vis das sínteses de CuNPs contendo a diferentes pHs. A banda atribuída à absorção plasmônica com maior intensidade corresponde ao pH 9.....51

Figura 13. Difratoograma característico de partículas de cobre zero.....52

Figura 14. Distribuição de tamanho das amostras com adição de PVP com diferentes concentrações finais de ranelato nas sínteses: a) 0,7 mmolL⁻¹, b) 1,05 mmolL⁻¹.54

Figura 15. Distribuição de tamanho das amostras sem adição de PVP com diferentes concentrações finais de ranelato nas sínteses: a) 0,7 mmolL⁻¹, b) 1,05 mmolL⁻¹.54

Figura 16. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) das CuNPs em diferentes magnificações. As sínteses na presença de PVP apresentam duas populações de 1.86 nm e de 7.47 nm. As amostras foram preparadas em grid de

ouro coberto com carbono por *drop casting*. A condição experimental foi a quantidade maior do PVP em relação ao Ranelato.....56

Figura 17. Imagens de HRTEM das CuNPs na presença de PVP nas quais se verifica a população de tamanho pequeno ao redor de 1.86 nm com estrutura de planos bem definidos com distâncias interplanares $d(111) = 0.208$ e $d(111) = 0.2054$ que corresponderam ao CuNPs.57

Figura 18. Imagens de HRTEM das CuNPs. Na presença de PVP verifica-se a população de tamanho maior ao redor de 7,47 nm com estruturas de planos bem definidos com distâncias interplanares $d(111) = 0,325$ que pertence a Cu₂ONPs....58

Figura 19. Imagens de HRTEM das CuNPs. Na presença de PVP em menor quantidade, encontrou-se também duas populações de tamanho. A população de menor tamanho é atribuída a CuNPs, já à população de maior tamanho é atribuída a Cu₂ONPs. Os tamanhos das partículas de cobre são maiores em comparação com as sínteses de menor quantidade de PVP.59

Figura 20. Imagens de HRTEM das nanopartículas na ausência de polímero. Em (a) as distancias interplanares $d[(111) = 0,255; (110) = 0,3338; (110) = 0,3316]$ são correspondentes aos planos de Cu₂ONPs, em (b) população de nanopartículas de 15,91 nm de tamanho, em (c) e (d) imagens de HRTEM tiradas a menor e maior escala das nanopartículas de cobre com formato de dendrito esférico.60

Figura 21. Ranelato, (a) espectro de absorção, (b) espectro de excitação e de emissão do Ranelato. No espectro de excitação, se verifica que apresenta as mesmas bandas do espectro de absorção.64

Figura 22. Ranelato, na Figura (a) espectro de absorção de Ra só (azul) e espectro de absorção sobre a partículas de cobre (vermelho), (b) Espectro de Emissão de Ra

só (azul) e espectro de emissão de Ra em na partícula (preto), com uma diferença de Stokes de ~23 nm.	65
Figura 23. Efeito da variação de pHs sobre as sínteses das nanopartículas de cobre metálicas. Em (a), mudança da coloração das sínteses pela mudança de pH. Em (b), Espectros de absorção das partículas de cobre a diferentes pHs.	67
Figura 24. Efeito de reversibilidade das CuNPs, em (a) Espectros de fluorescência sincronizada das nanopartículas de cobre CuNPs, apresenta o efeito reversível nas intensidades das bandas em 580 nm com a variação de pHs (5, 7 ,9 e 9 + ácido), em (b) Espectro de absorção das CuNPs, com variações de pH7 até pHs mais ácidos, apresentando o efeito reversível do sistema HP: ácido fosfórico.	68
Figura 25. Hidrólises do anel pirrolidona e oxidação da amina secundária.	70
Figura 26. PVP hidrolisado. Em (a), espectro de excitação do PVP. Em (b), espectro de emissão do PVP com uma banda intensa em 418 nm. O espectro de emissão é obtido com um comprimento de onda de excitação entre 290 e 350 nm. Em (c) fotografia da fluorescência de PVP hidrolisado, excitação em 350 nm.	71
Figura 27. PVP-CuNPs, espectro de emissão do polímero nas sínteses das nanopartículas de cobre, a banda de emissão apresenta um deslocamento de Stokes de 7 nm, por conta da mudança do ambiente químico.	72
Figura 28. Fotografia da fluorescência de cor branca-azulada das CuNPs. Comprimento de onda de excitação em 350 nm com lâmpada UV.	74
Figura 29. Espectro de Emissão do PVP em relação ao espectro de emissão da partícula de cobre. Em (a), as intensidades das bandas de emissão do PVP mantêm uma relação direta com a concentração de PVP. Em (b), a intensidade da banda de emissão da partícula aumenta em relação inversa à quantidade de PVP.	74

Figura 30. Fotografia da fluorescência das CuNPs, S1, S2, S3 são as sínteses com menor à maior quantidade de ranelato respectivamente, de acordo a Tabela 11.....	76
Figura 31. Espectro de excitação e de emissão das CuNPs. De acordo com o gráfico os espectros de excitação corresponderam a banda plasmônica. As intensidades das bandas de emissão das partículas de cobre têm uma correlação direta com as concentrações do ranelato.	76
Figura 32. Diferenças hipotéticas da fluorescência e seus correspondentes estados de monocromadores de excitação (ex), e de emissão (em); (1) espectro de fluorescência de excitação; (2) espectro de fluorescência de emissão e (3) espectro de fluorescência sincronizada. As barras retangulares e as flechas representam, respectivamente, o monocromador e a varredura.	78
Figura 33. Fluorescência sincronizada das nanopartículas de cobre, $\Delta\lambda = 10$ nm. Em (a) Síntese S2, com menor quantidade de ranelato, em (b) Síntese S3, com maior quantidade de ranelato.	80

SUMÁRIO

1 Introdução	17
1.1 Química de Coordenação em Superfície.....	19
1.2 Nanopartículas Plasmônicas de Cobre e Atividade Biológica	21
1.3 Ranelato de Estrôncio	28
1.4 Fluorescência em Nanopartículas Metálicas MNPs.....	29
2 PARTE EXPERIMENTAL	36
2.1 Materiais e métodos.....	36
2.2 Síntese Química das Nanopartículas de Cobre (CuNPs) com Ranelato e Polivinilpirrolidona (PVP-55)	37
2.3 Síntese Química das Nanopartículas de Cobre (CuNPs) com Ranelato e Carboximetilcelulose (CMC)	38
2.4 Síntese Química de Nanopartículas de Cobre (CuNPs) com Ranelato.....	38
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4 CONCLUSÕES	82
5 BIBLIOGRAFIA.....	84
6 ANEXO.....	88
7 SÚMULA CURRICULAR	95

1 INTRODUÇÃO

Os metais nobres exibem propriedades interessantes e comportamentos diferentes desde as transições de estados atômicos até o estado sólido quando comparadas diferentes escalas de tamanho. As propriedades dos metais na forma de nanopartículas, por exemplo, geram uma nova visão na ciência e indicam um mundo novo por descobrir.^{1, 2}

De acordo com a quantidade de átomos de um metal, os metais em escala nano são classificados em três diferentes escalas de tamanho: nano partículas grandes ($D \geq 50$ nm); nanopartículas pequenas (2 a 50 nm); e os clusters ($D \leq 1$ nm), que correspondem a três escalas de longitudes características¹. De acordo com estas três escalas de tamanho as propriedades físicas variam, devido a forma de interação dos elétrons de valência com a luz.

São consideradas nanopartículas grandes quando seus tamanhos são consideráveis em relação ao comprimento de onda. Nesta escala de tamanho as propriedades como a função dielétrica, que envolve o índice de refração, são extrínsecas (ou seja, não mudam em relação ao material bulk) devido à sua similaridade com o metal bulk.

As nanopartículas que apresentam um tamanho muito menor que o comprimento de onda da luz visível ($R \ll \lambda$) correspondem ao segundo regime de tamanho. No caso do ouro Au e da prata Ag (~50 nm) a função dielétrica e o índice de refração são dependentes do tamanho, portanto, as consequências visíveis como: absorção dos plasmons e o espalhamento destas nanopartículas são dependentes do tamanho. Além disso, estas partículas apresentam efeitos quânticos de tamanho.^{1, 3}

Para o caso da terceira escala de tamanho correspondente aos clusters, que apresentam um tamanho comparado ao comprimento de onda do elétron de Fermi (0.5 nm para o caso de ouro Au e a prata Ag), as propriedades químicas e, eletrônicas, são drasticamente diferentes em comparação às duas escalas de tamanhos já anteriormente analisadas.

Nesta escala, os clusters apresentam comportamento molecular com uma estrutura eletrônica de estados energéticos discretos. Estes estados são comprovados pelos extraordinários espectros de níveis de energia dos elétrons, os quais são previstos como estados discretos. Uma maneira de explicar essa evidência dos níveis de estados energéticos é a partir do modelo de Jellium ^{4, 5, 6}, o qual é usado para a investigação da estrutura eletrônica e de fotoionização. Os cálculos matemáticos exatos mais detalhados são ainda restritos, no caso dos clusters muito pequenos. Este modelo foi usado para entender o comportamento das interações dos elétrons e íons na rede cristalina como constituintes individuais no sólido.

Para uma aproximação das propriedades óticas do elétron livre do metal foi usado o modelo Drude - Lorentz Sommerfeld ⁴. O modelo satisfatoriamente aplicou a teoria cinética de gases para explicar a condução elétrica e termal dos metais. As suposições que foram aplicadas no modelo são: a primeira, sobre as interações dos elétrons entre si e com os íons; a segunda, sobre a dispersão elétron - elétron, desconsideradas; e a terceira trata da probabilidade de colisão dos elétrons por unidade de tempo entre duas colisões próximas. Neste modelo, os elétrons de valência foram considerados como elétrons livres devido aos fortes efeitos de blindagem ¹.

Nesta escala de tamanho, estes clusters apresentam propriedades como a fotoluminescência, sendo que a origem de tal fenômeno nas nanopartículas metálicas,

não possuem uma origem tão esclarecida na literatura. Os estudos da literatura demonstraram que poderia ser influenciado por vários efeitos que involucram o núcleo metálico como também o ambiente químico (natureza do ligante). Existem muitos trabalhos na literatura sobre este fenômeno nos quais se estudou experimentalmente os metais de ouro Au e a prata Ag, devido ao fato de serem mais estáveis e fáceis de se manterem em estado metálico. Para o caso de cobre, é um desafio devido a sua alta instabilidade em manter-se como Cu^0 , logo, são poucos os estudos que explicam sobre o mecanismo da origem da fotoluminescência com este metal.

Por tanto, neste trabalho, o foco é sintetizar as nanopartículas de cobre CuNPs, altamente estáveis no tempo, por metodologias ambientalmente amigáveis, investigando o controle sobre o tamanho e a forma empregados, além das propriedades que apresentaram, como o efeito plasmônico e também o fenômeno da fotoluminescência.

1.1 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO EM SUPERFÍCIE

Desde Werner, para que um complexo se torne um composto de coordenação é necessário muito estudo a respeito de sua estrutura, geometria e espectroscopia envolvendo os *orbitais d* dos metais de transição.

As teorias do campo cristalino, ligante e dos orbitais moleculares, são bastante satisfatórias para explicar as ligações químicas envolvendo essa classe de metais. Porém, há sempre algumas peculiaridades clássicas aprendidas nos cursos de graduação como, por exemplo: a possibilidade de uma ligação quádrupla no composto Re_2Cl_8 , a forma líquida do mercúrio à temperatura ambiente, o efeito *Jan-Teller* e o magnetismo do ferro ⁷. Essas peculiaridades podem se estender a efeitos

relativísticos e, com os estudos das nanociências, podem apresentar efeitos inerentes ao tamanho.

Além disso, se esses compostos forem constituídos de nanopartículas de metais de transição, são os átomos superficiais que desempenham um papel importante na interação com ligantes e, como a ligação metálica está relacionada apenas com átomos internos, os orbitais externos estão disponíveis para formar ligações com ligantes doadores-aceptores ⁸. Essa pode ser a similaridade existente com os complexos do ponto de vista clássico e, apesar de haver uma vasta literatura tratando das propriedades de diferentes nanopartículas metálicas ^{8, 9, 10}, a química de coordenação envolvida ainda é pouco compreendida.

Para nanopartículas de ouro, prata e cobre, a interação com radiações incidentes dependerá do tamanho da partícula, da anisotropia que apresenta, dos ligantes em superfície e de como se dá a interação química destes com a superfície metálica. Muitas informações podem ser obtidas dessa interação metal-ligante, unindo propriedades da química de coordenação clássica de tais metais, com as propriedades frente à luz que o tamanho nanométrico ou a nanoestruturação podem oferecer ^{10, 11, 12, 13}.

Na superfície, porém, as informações provenientes das propriedades eletrônicas das interações M-L podem influenciar e muito as propriedades individuais dos ligantes coordenados, indo além dos clássicos conceitos de ligação química, por sofrerem possivelmente influência da energia da superfície do metal em função de seu tamanho e forma. Isso faz com que mesmo que a natureza dos metais e ligantes estudados seja a mesma, diferentes interfaces possam ser criadas e conseqüentemente, diferentes aplicações podem ser alcançadas.

Com isso a ideia é desenvolver metodologias limpas de sínteses e de funcionalização superficial ao estudar a química de coordenação do cobre, ainda muito pouco estudado em comparação com o ouro e a prata, sob a perspectiva de nanopartículas plasmônicas.

1.2 Nanopartículas Plasmônicas de Cobre e Atividade Biológica

A plasmônica é um campo emergente da fotônica (a fotônica estuda especificamente a manipulação da luz e suas respectivas aplicações), neste caso a escala nanométrica baseada nas propriedades dos plasmons superficiais do metal. Plasmons são os elétrons quase livres dos metais, que, excitados por uma radiação incidente, se movimentam de forma coerente em direção ao campo elétrico externo. Essa excitação ocorre de forma diferente em soluções coloidais e filmes nanoestruturados e as condições dependem de como se dá a interação com a luz ¹⁴.

Em nanopartículas esféricas muito menores que o comprimento de onda da luz visível (diâmetro $D \ll \lambda$), todos os elétrons confinados ficam submetidos ao mesmo campo em um dado intervalo de tempo ^{8, 15}. Com isso, o movimento da nuvem eletrônica sob influência do campo elétrico leva a uma separação dipolar de cargas na superfície da partícula ⁴, como mostra a figura 1.

Figura 1. Separação de cargas na superfície das nanopartículas metálicas decorrente da incidência de uma onda eletromagnética de $\lambda \geq D$.

Quando a constante dielétrica do metal possui uma componente negativa real, combinada com uma componente imaginária pequena, o metal se torna capaz de sustentar uma ressonância plasmônica superficial ^{16, 17}.

A utilização de nanopartículas em medicina é uma das importantes direções da nanotecnologia. As diferentes aplicações que se tem dado são: diagnóstico de células cancerígenas, liberação de fármaco, etc. Recentemente a terapia fototermal é usada pelas propriedades de absorção do plasmon, se tem demonstrado a seletividade na morte de células cancerígenas com uso de nanopartículas de ouro esféricas (AuNPs). Esta propriedade plasmônica permite criar uma diferença de mecanismo de reação como fármaco, entre os complexos de cobre e as nanopartículas de cobre devido as vantagens da área superficial das nanopartículas e o efeito fototérmico ¹⁸.

A superfície, porém, não é um fator genérico e determinante da ação bactericida, mas sim a natureza química da nanopartícula utilizada, como apresentam os trabalhos de Ruparelia ¹⁹ e Yoon ²⁰. Os autores demonstram que apesar de pouco conhecidas as propriedades bactericidas dessas nanopartículas em comparação com as de prata, por exemplo, sua ação é intrínseca à natureza do cobre como por exemplo: os fenômenos envolvidos com as diferentes geometrias em relação aos estados de oxidação, uma vez que (segundo os mesmos autores), nanopartículas de ouro, platina e níquel não apresentam atividade bactericida.

Essa constatação é interessante, porque motiva a investigação da química em superfície de metais cuja atividade biológica só se vê com compostos clássicos de coordenação. Um outro ponto importante se trata da funcionalidade das nanopartículas, que permite que haja o desenvolvimento de materiais com múltiplas funções contra determinados alvos, vindo a expandir as aplicações existentes dentro do contexto da química medicinal.

É natural, como se vê, a atenção que biomoléculas ou ligantes que apresentam propriedades farmacológicas que sejam terapeuticamente ativas têm recebido para os procedimentos de síntese de nanopartículas metálicas, porém, moléculas mais simples podem trazer informações mais locais e com possibilidade de comparação junto aos complexos clássicos já existentes, validando a existência de novos estudos.

Trabalhos como os de Mondal e colaboradores ²¹ são boas inspirações para trazer a química de coordenação clássica para a superfície. Eles apresentam a ação de um complexo de cobre imobilizado em uma matriz inorgânica, como um catalisador para a síntese do agente tumoral PMX 610 ((2-(3,4-dimethoxyphenyl)-5-fluorobenzothiazole), uma molécula derivada de benzotiazol que possui propriedades antitumorais bastante pronunciadas. A síntese apresentada é em apenas uma etapa, utilizando água como solvente, e poderia facilmente ser aplicada à nanopartículas tendo em vista aumentar o rendimento desse importante produto de reação formado. Moléculas com atividade antitumoral também são naturalmente ligantes em potencial para a formação de compostos de coordenação ^{22, 23, 24}, e vários são os estudos *in vitro* e *in vivo* de complexos contendo não apenas cobre ^{25, 26, 27}, mas também rutênio ²⁸ e outros metais de transição ^{22, 29}.

Para o caso de AuNPs, os mecanismos que têm sido observados na ação contra o câncer são a hipertermia, efeito fototérmico, e a geração de espécies reativas de oxigênio³⁰. Dentre esses efeitos, o que utiliza as propriedades plasmônicas é a hipertermia, que consiste em sintetizar AuNPs na forma de jaulas, ou bastões, funcionalizadas com ligantes específicos para interagir com receptores celulares e com ressonância plasmônica na região do infravermelho. Isso faz com que haja absorção seletiva de radiação das nanopartículas próximo às células tumorais

apenas, que superaquecem, levando à morte celular. A seletividade vem do fato de que biomoléculas não absorvem radiação no infravermelho ³¹.

Como os complexos de cobre são bastante estudados enquanto potenciais agentes apoptóticos ²⁶, a investigação de propriedades plasmônicas de CuNPs, de diferentes formas, tamanhos e funcionalidades, será uma grande contribuição para a literatura.

Em CuNPs, o estado de oxidação do cobre é zero e correspondem aos átomos que ficam na superfície do metal, mas nada se sabe com certeza sobre o estado de oxidação dos átomos mais externos. Em Cu₂ONPs, o estado de oxidação do cobre é 1+. Diferente das AuNPs e AgNPs, a maior facilidade de oxidação do Cu (0) para Cu (2+) pode enriquecer a compreensão da química de coordenação em superfície para ligantes com diferentes naturezas. Nanopartículas de cobre cobertas com uma camada de óxido de cobre (CuNP@Cu₂O) também são interessantes, porque naturalmente combinam as propriedades plasmônicas das CuNPs com as coordenativas dos íons de Cu⁺ que estarão envolvendo as CuNPs, mas com uma fina camada de íons Cu²⁺ ao redor ³².

Na literatura, de acordo com nosso conhecimento, existem poucos trabalhos que conseguiram estabilizar as nanopartículas de cobre (CuNPs) por muito tempo ao ar e de forma simples. De acordo com os métodos de sínteses, geralmente são sintetizados em ambientes inertes para evitar a oxidação do metal exposto ao meio, conseguindo assim partículas relativamente estáveis por pouco tempo. Além disso, a dificuldade de ter um controle nas sínteses quanto ao tamanho e a forma das partículas é ainda um grande desafio devido os motivos expostos anteriormente.

Dentre os trabalhos existentes, será discutido a seguir, alguns bastante relevantes. O primeiro deles é baseado na química de coordenação do ligante cisteína

com os metais nobres ^{33, 34, 35}. Os grupos tióis (RS^-) apresentaram alta afinidade sobre a superfície do metal. Estes ligantes estão sendo usados ultimamente como agentes estabilizantes nas sínteses de nanopartículas de metais de Au e Ag. A molécula de cisteína apresenta dois grupos $-\text{NH}_3$ e $-\text{COO}^-$ como possíveis pontos de coordenação, conseguindo ser um bom candidato como agente estabilizante para as sínteses de nanopartículas.

No artigo de *Nikhil Kumar e colaboradores* ³⁶, foram sintetizadas nanopartículas de cobre CuNPs através do método de redução química, usando a glucose como agente redutor e também utilizando o ligante L-cisteína como agente funcionalizante e estabilizante. Estas nanopartículas foram estáveis por um período de um mês, e os resultados indicaram a presença da banda de absorção plasmônica em 550 nm. Eles conseguiram confirmar a interação da L-cisteína com a superfície do metal Cu - S, com ajuda das técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e, de acordo com o Difração de raios X (DRX). Estas nanopartículas apresentaram uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc) e o tamanho destas partículas segundo imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), foram de 40 nm.

No trabalho de *Marta J. Wozniak - Budych e colaboradores* ³⁷, foram sintetizadas nanopartículas core / shell de Au-CuNPs. As sínteses das CuNPs foram preparadas por método de redução química, usando como agente redutor o ácido ascórbico e o PVP (polivinilpirrolidona) como agente estabilizante. Estas CuNPs foram sintetizadas em duas etapas de redução usando o ácido ascórbico: a primeira etapa foi a redução dos óxidos de cobre CuO para Cu_2O , nesta etapa se produz uma reação competitiva entre CuO e $\text{Cu}(\text{OH})_2$ o qual é inibida pelo ácido ascórbico; a segunda etapa foi a redução de Cu_2O para Cu^0 . Estas duas etapas foram efetuadas

em condições ambientais sem a necessidade do meio inerte. Neste caso, é possível observar a formação da banda de absorção plasmônica em 525 – 530 nm, e com ajuda da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), nota-se que o tamanho consiste entre 30 e 70 nm com forma triangular. Os resultados de DRX (Difração de raios X) mostraram que estas nanopartículas apresentavam a estrutura cristalina monoclinica com uma só fase.

Para o caso do trabalho de *Sreeju.N. e colaboradores*³⁸, foram sintetizadas nanopartículas de cobre com ajuda de micro-ondas em meio aquoso usando como agente redutor hidrazina e ao extrato de *Psidium guajava* (goiabeira) como agente estabilizante, obtendo-se assim, nanopartículas de cobre CuNPs altamente estáveis ao redor de quatro meses. Nos resultados se observaram a formação da banda plasmônica entre 561-572 nm. A técnica de Difração de Raios X (DRX) apresentou-se uma estrutura cúbica de face centrada cfc. Os resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) apresentaram um tamanho de 15nm com formato esférico.

Outra síntese de nanopartículas de cobre na qual se usou a técnica de micro-ondas foi o trabalho de *M. Blosi e colaboradores*³⁹, onde foram sintetizadas nanopartículas de cobre CuNPs usando o método de poliol. Este método faz uso de álcoois que apresentam na sua estrutura molecular vários átomos doadores de elétrons, os quais atuam como agente estabilizante e também como agente redutor. Eles também usaram como agente redutor o ácido ascórbico e o PVP (polivinilpirrolidona), para que fosse otimizado o mecanismo de redução e a estabilidade das partículas. Estas nanopartículas foram estáveis por meses. Os resultados apresentaram que o tamanho das partículas foi de 45- 130 nm com uma estrutura cristalina cúbica de face centrada cfc. Os autores propõem a hipótese de nucleação e crescimento das nanopartículas de acordo com a teoria de LaMer's. Eles

conseguiram observar a influência do ácido ascórbico nas sínteses. A síntese, a elevada temperatura, sem a presença do ácido ascórbico, gera nanopartículas pouco estáveis no tempo. A formação destas nanopartículas instáveis surge devido a um processo lento de redução formando-se poucos núcleos de crescimento, porém, gerando partículas de maiores tamanhos. No caso da síntese, a elevada temperatura, com excesso de ácido ascórbico, nota-se uma rápida formação de núcleos em múltiplos passos gerando também nanopartículas de tamanhos maiores. Para o caso da síntese com uma temperatura menor em comparação ao dito anteriormente, e menor quantidade de ácido ascórbico, os resultados mostraram partículas de tamanhos menores devido a um equilíbrio dinâmico que ocorre entre a nucleação e crescimento das partículas.

O artigo de Yin e colaboradores ³² destaca que tanto Cu(0), quanto Cu₂O possuem estrutura cúbica de face centrada - cfc (alta simetria), enquanto CuO possui estrutura monoclinica (baixa simetria). Como há considerável diferença energética entre as estruturas cfc e monoclinica é provável que não haja conversão para CuO. Porém, como estabilizar Cu²⁺ é mais fácil do que Cu⁺, os autores afirmam que há predominância de íons Cu²⁺ apenas em uma fina camada superficial atribuída a uma fase amorfa de CuO.

Esse estudo levou a uma curiosidade natural em função do controle da estabilidade de nanopartículas de cobre. Se raras são as partículas plasmônicas, será possível obter partículas no regime de confinamento quântico e obter *quantum dots* fluorescentes de cobre?

1.3 Ranelato de Estrôncio

O estudo desta molécula é muito pouco conhecida já que é mais estudada pela parte farmacológica como o Ranelato de estrôncio, e não em quanto a parte química da molécula, porém, estudar o Ranelato cria uma nova visão das inúmeras propriedades intrínsecas que apresenta esta molécula pelas características estruturais. Esta molécula contém vários pontos de coordenação, ela é um ânion tetravalente tendo na sua estrutura um anel tiofeno; uma amina; uma nitrila e quatro grupos carboxilatos. Todos estes grupos que contêm átomos doadores duros e moles fazem a molécula ser interessante em quanto a afinidade de interação com os metais.

Figura 2. Estrutura do ligante ranelato (Ra) na forma iônica.

O ligante ranelato (figura 2) é encontrado comercialmente como ranelato de estrôncio, este composto contém na estrutura dois átomos de estrôncio como $[\text{Sr}_2(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_8\text{S})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3.79\text{H}_2\text{O}$ que é um composto farmacêutico promissor para o tratamento da osteoporose e das artroses comercializado como Protelo^R pela Servier⁴⁰⁵⁶. Para a síntese das nanopartículas de cobre (CuNPs) foi substituído o contra-íon pelo íon sódio, para o aumento da solubilidade.

O ligante, além de apresentar propriedades farmacológicas, também apresenta fluorescência no visível, o que o torna naturalmente interessante.

1.4 Fluorescência em Nanopartículas Metálicas MNPs

Recentemente tem-se estudado na área de nanomateriais uma propriedade interessante das partículas metálicas dos mais diversos tamanhos: o efeito de fotoluminescência. Essa classe de materiais compreende nanopartículas que apresentam tamanhos desde poucos átomos (clusters) até poucos nanômetros. Esta propriedade é influenciada por vários fatores como: tamanho da partícula; estado de oxidação sobre a superfície do metal; natureza do ligante sobre a superfície do metal e o tamanho de grão da partícula.

O fenômeno de fotoluminescência foi observado pela primeira vez no ano 1969, no trabalho de *A. Moradian*⁴¹, no qual foram excitados a 488 nm os filmes de ouro e cobre e observou-se fotoluminescência em 564 e 620 nm respectivamente. A fotoluminescência ocorre devido às transições eletrônicas nas inter-bandas, causadas pela recombinação dos elétrons da banda de condução e buracos dispersados nas bandas d.

Os clusters de metais nobres já têm sido estudados há centenas de anos devido as suas propriedades ópticas e eletrônicas como é o caso dos importantes estudos de *Kreibig e Zacharias (1970)*, e de *Kreibig e Genzel (1985)*⁶, onde um dos fenômenos estudados é o da fotoluminescência apresentada pelos clusters de poucos átomos. Essa fotoluminescência existe devido a presença das estruturas eletrônicas discretas, apresentando, porém, transições eletrônicas nos níveis de energia. Na literatura existem muitos trabalhos em referência a nanoclusters de ouro (Au) e prata (Ag) que apresentam o fenômeno de fotoluminescência⁴².

Para o caso de nanoclusters de Au, no trabalho de *Stephan Link e colaboradores*⁴³, foram sintetizados nanoclusters de Au₂₈(SG) (SG: Glutathione)¹⁶, apresentando duas bandas luminescentes em 840 e 1080 nm que estão, ambas, no infravermelho. As hipóteses do mecanismo para explicar a origem de estas duas bandas são: a banda de energia mais alta é originada pela radiação da intercombinação entre as bandas sp e as bandas d, já a banda de menor energia é originada pela radiação das transições intrabandas, dentro da banda sp (HOMO-LUMO), como se apresenta na seguinte figura 3.

Figura 3. Transições eletrônicas das bandas de emissão, a banda mais energética-transição interbanda (sp - d), a banda menos energética transição intrabanda (sp - sp; HOMO - LUMO).

Para o caso do cobre ainda existem poucos trabalhos na literatura, pois representa um alto desafio nas sínteses de partículas altamente estáveis, e ao mesmo tempo, de tamanhos pequenos. Alguns dos métodos de sínteses de clusters de cobre com tamanhos menores que 4 nm necessitam da utilização de modelos dendriméricos, enquanto outras sínteses de nanopartículas por métodos de redução química têm obtido tamanhos maiores que 10 nm. Apenas recentemente foram

sintetizados cluster de cobre Cu_n ($n \leq 13$) por métodos eletroquímicos e de microemulsão ^{44, 45}.

Dessa forma, fica evidente a dificuldade em manter essas nanopartículas estáveis. Um dos poucos trabalhos da literatura que alcançou esse feito foi o de *Wentao Wei e colaboradores* ⁴⁶, que sintetizou nanoclusters de Cu_n ($n \leq 8$) por método de redução química usando o ligante 2-mercapto-5-*n*-propylpyrimidine (MPP) como estabilizante. Estes clusters foram caracterizados por espectroscopia de massas (MS). A técnica de fluorescência apresentou dois espectros de emissão em 425 e 593 nm, com um rendimento quântico de 3.5 e 0.9%. Estes clusters, por serem de tamanhos menores que 1 nm, exibem mais de um pico de absorção devido a sua estrutura molecular nos níveis eletrônicos de energia. Eles não apresentam a banda de absorção plasmônica e estão mais para moléculas do que para nanopartículas.

Como já dito anteriormente, a variação do estado de oxidação sobre a superfície do metal também é um fator influente sobre o fenômeno de fotoluminescência. No trabalho de *Jie Zheng e colaboradores* ⁴⁷, foram sintetizadas nanopartículas de ouro estabilizados com a glutathione (GS) (GS-AuNPs) - luminescentes, no visível com 2 nm de tamanho, a partir da dissociação de nanopartículas poliméricas de GS-Au (I) NPs de 100 - 150 nm de tamanho. Estas nanopartículas exibem uma intensa luminescência, mas não apresentam ressonância plasmônica, observando-se a formação da banda apenas depois de adicionar BH_4^- .

Os tempos de meia vida da luminescência destas partículas foram fortemente dependentes, em ambos os casos, do comprimento da onda de excitação e também foi descoberto que os estados excitados do singlete e tripleto degeneraram em energia. Uma hipótese que eles propuseram consiste em: por apresentar um tamanho tão pequeno, a separação dentre os níveis de energia das bandas sp nas

nanopartículas é muito reduzido, porém, pode se observar uma banda de emissão no visível. Os autores também propõem que a emissão tem origem nas transições entre as bandas sp, mas o que poderia realmente acontecer são as transições eletrônicas dos níveis LUMO da banda sp e os níveis HOMO da banda d, devido aos grupos tiolatos (RS) que são ligantes π aceptores. Esses orbitais p são de maior energia que os orbitais d do Au (I), e a superposição de orbitais induziu a transferência de carga de parte do ligante nos estados excitados.

Com a técnica de XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) verificou-se que na síntese foi encontrado em torno de 40 - 50% de Au (I). Esta luminescência poderia ser determinada pela formação de complexos de Au (I), e a redução destas partículas formariam outras, de ouro AuNPs não luminescentes.

Observou-se de acordo com o efeito do estado de oxidação, que o ligante na superfície também cumpre um papel muito importante de influência sobre a fotoluminescência da partícula. Por exemplo, o trabalho de *Zhinkun Wu e Rongchao Jin*⁴⁸, onde os autores desenvolveram um estudo sobre os possíveis mecanismos que explicam a influência dos ligantes de superfície sobre a luminescência da partícula. Eles sintetizaram nanoclusters de Au com 25 átomos $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^q$ (q: carga da partícula). Estes nanoclusters de Au apresentaram resultados interessantes, pois demonstraram que: os ligantes que apresentaram alta densidade de carga como (N, O) ou grupos como (-COOH, NH₂) poderiam promover a fluorescência. Conseguiram assim determinar as estratégias para intensificar a fluorescência nas partículas: a primeira é aumentar a capacidade de doação de elétrons dos ligantes para o metal; a segunda se trata de aumentar o estado de oxidação do núcleo metálico, e a terceira estratégia e mais efetiva consiste em colocar ligantes que apresentem átomos ou grupos sobre a superfície do metal que sejam ricos em densidade eletrônica.

No caso de partículas de tamanhos maiores de ($D > 2\text{nm}$) que podem apresentar ressonância plasmônica superficial localizada, existem na literatura trabalhos que explicam que este fenômeno poderia ser intensificado pela influência das moléculas coordenadas na superfície, devido a focalização do campo elétrico sobre a superfície do metal, e também a orientação das moléculas coordenadas na superfície ^{49, 50}.

Outro fator abordado na literatura existente é a influência do tamanho de grão sobre as propriedades dos materiais (filmes metálicos) que leva estes a apresentarem os efeitos quânticos de tamanho. Os efeitos de confinamento quântico aumentaram por consequência da diminuição do tamanho de grão. Estes efeitos foram observados em sistemas de filmes metálicos que apresentavam pequenos tamanhos de grão na estrutura metálica ^{51, 52}.

Isso pode ser visto no trabalho de *Chen Zhou e colaboradores*, onde foram sintetizadas nanopartículas de ouro AuNPs de 20 nm de tamanho altamente policristalinas. Os resultados apresentaram duas populações de tamanhos de grãos de 5 e 1 nm. Com a técnica de XPS, encontrou-se dois picos intensos em 84,0 e 85,1 eV. O pico de 85,1eV foi comparado à ordem de ligação de clusters de Au₅₅ (1,2 nm), que também apresentaram a ordem de ligação de 85,1 eV. Eles conseguiram demonstrar que a partícula policristalina apresentava o efeito plasmônico, e também o efeito fotoluminescente, devido a coexistência de dois tamanhos de grãos na mesma partícula, e desenvolveram uma hipótese de que a estrutura eletrônica na partícula, onde se observa as bandas contínuas, e sistemas discretos de energia, correspondem, respectivamente, a grãos de 5 nm e 1 nm ^{53, 54}, como mostra a figura 4.

Figura 4. Estrutura eletrônica do comportamento da banda contínua e o sistema de estados discretos correspondente aos tamanhos de grãos de 5 e 1 nm.

Dado todos os fatores que já vimos que poderiam influenciar o fenômeno da fotoluminescência em nanopartículas de metais nobres MNPs, existe na literatura estudos que não relacionam a fotoluminescência com o tamanho da partícula o que dificulta ainda mais um conhecimento mais assertivo deste fenômeno como veremos no seguinte trabalho.

No trabalho de *Jinbin Liu e colaboradores*⁵⁵, verificou-se que AuNPs apresentaram emissão fotoluminescente independentemente do tamanho. Sintetizaram nanopartículas de 2,5 e 2,6 nm de tamanho estabilizados com ligantes tiolatos (GSH) e obtiveram o número de coordenação dos ligantes com a superfície do metal. Com ajuda de técnicas como EXAFS (*X-ray absorption fine structure*) descobriu-se que as partículas de 2,5 nm apresentavam um número de coordenação de 1,4 e possuíam uma banda de emissão em 810 nm. As partículas com tamanho de 2,6 nm apresentavam um número de coordenação de 1,8; com uma banda de emissão em 600 nm. Estas duas emissões foram independentes do tamanho das partículas e,

com estes dados, analisando a interação do metal com o ligante, observou-se também que a transferência de carga do ligante para o metal (Au - S) foi diretamente relacionada ao número de coordenação. Por fim, conseguiram demonstrar que uma só partícula poderia ter as duas emissões em 600 e 810 nm por transferência de energia pela influência do pH.

Há poucos trabalhos na literatura que explicam a fotoluminescência quando apresentada pelo cobre. Os existentes, normalmente, são a respeito de nanoclusters devido a dependência de sua fotoluminescência com seu tamanho e suas propriedades mecânicas, óticas, eletrônicas e químicas peculiares ⁴⁵. Para nanopartículas de metais com o tamanho comparável ao comprimento de onda de Fermi de um elétron (0,5 nm), observou-se intensa emissão de fotoluminescência devido a presença de estados energéticos discretos e a estrutura eletrônica exibiu uma transição do bulk até comportamento molecular. Nos últimos anos têm-se estudado extensivamente a luminescência em nanoclusters de Ag e Au. As propriedades óticas, eletrônicas e químicas de clusters de metais mudam bastante com o regime de tamanho.

No trabalho de *Shengyang Yang e colaboradores* ⁵⁶, foram sintetizadas nanopartículas de cobre fotoluminescentes GS-CuNPs com 2 nm de tamanho, e pelo efeito do tamanho, não apresentaram absorção plasmônica na superfície do metal. A banda de emissão da partícula encontrou-se no infravermelho próximo (NIR) em 700 nm com um deslocamento de Stokes de 230 nm, e o processo de emissão fotoluminescente foi influenciado pela transferência de carga do metal para o ligante (Cu (I) → GSH).

Na literatura é pouco comum encontrar trabalhos sobre o cobre pelo desafio de manter estáveis em estado metálico, entretanto, nós conseguimos manter estáveis

por um período de até quatro meses, nanopartículas que apresentam duas populações de tamanhos com propriedades plasmônicas e fotoluminescentes. O foco principal é entender e estudar propriedades presentes nas nanopartículas de cobre CuNPs obtidas, como a ressonância plasmônica e também a fotoluminescência; estudar detalhadamente sobre cada componente das sínteses no sistema e sobre possíveis mecanismos de transferência de energia.

Com isso a ideia é desenvolver uma metodologia limpa de sínteses e de funcionalização superficial ao estudar a química de coordenação do cobre e estudar as diferenças entre as propriedades plasmônicas e fotoluminescentes presentes nas nanopartículas de cobre.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes e solventes indispensáveis deste trabalho foram adquiridos comercialmente, e utilizados prontamente.

Todos os equipamentos empregados para as caracterizações fazem parte de colaborações existentes nos laboratórios do IQ-USP.

Os espectros de extinção das nanopartículas e dos ligantes foram realizados por Espectroscopia UV-Vis, utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-2600 com detector de rede de diodos para estudos na região de 190 a 1100 nm.

Para obter os padrões de difração de raios X (DRX) das nanopartículas de cobre foi utilizado o equipamento Bruker D8 Phaser com uma fonte de Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 30 kV, 15 mA, step = 0.05°).

Para medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) foi utilizado o equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS.

Para estudos de espectroscopia de fluorescência, foi utilizado o Fluorímetro Varian Cary Eclipse com uma lâmpada pulsada de Xe, e a análise foi realizada em uma faixa de 200 a 800 nm.

Para medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de alta resolução (HRTEM), as imagens foram obtidas do equipamento JEOL JEM-2100F acelerado a voltagem de 200 kV do Laboratório Nacional de Nanotecnologia, LN Nano.

2.2 Síntese Química das Nanopartículas de Cobre (CuNPs) com Ranelato e Polivinilpirrolidona (PVP-55)

As sínteses das nanopartículas de cobre (CuNPs) foram preparadas envolvendo a redução química de acetato de cobre (II) (Merck), tendo como agente redutor o ácido ascórbico (Aldrich).

Em um procedimento típico, misturou-se 2 mL de acetato de cobre (II) (8 mmol L⁻¹), 2 mL de Ranelato de sódio (2,8 mmol L⁻¹) (sintetizado e isolado previamente) ⁵⁷ e 2 mL de Polivinilpirrolidona (PVP-55) (Aldrich) (1% m/v) por 25 minutos. Logo depois, foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio (0,1 mol L⁻¹) (Aldrich) até atingir um pH entre 7- 8 e a mistura foi deixada em agitação por uma hora à temperatura ambiente. Depois da agitação, a mistura foi aquecida por 8 minutos a uma temperatura de 75 °C. Em seguida, foi adicionado o ácido ascórbico (34 mmol L⁻¹, 2 mL) gradualmente na reação e foi mantida a temperatura de 75 °C por duas horas. Por último, deixou-se a mistura em agitação na temperatura ambiente por aproximadamente quinze horas. As variações de concentração dos reagentes são apresentadas mais detalhadamente no corpo da dissertação.

2.3 Síntese Química das Nanopartículas de Cobre (CuNPs) com Ranelato e Carboximetilcelulose (CMC)

Similarmente no caso anterior, misturou-se 2 mL de acetato de cobre (II) (8 mmol L^{-1}), 2 mL de Ranelato de sódio ($2,8 \text{ mmol L}^{-1}$) (sintetizado e isolado) e 2 mL de Carboximetilcelulose (CMC) (Aldrich) ($1,5 \% \text{ m/v}$) por 25 minutos. Logo depois, foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) (Aldrich) até atingir um pH entre 7- 8 e a mistura foi deixada em agitação por uma hora à temperatura ambiente. Depois da agitação, a mistura foi aquecida por 8 minutos a uma temperatura de 75°C . Em seguida, foi adicionado o ácido ascórbico (34 mmol L^{-1} , 2 mL) gradualmente na reação e foi mantida a temperatura de 75°C por duas horas. Por último, deixou-se a mistura em agitação na temperatura ambiente por aproximadamente quinze horas. As variações de concentração dos reagentes são apresentadas mais detalhadamente no corpo da dissertação.

2.4 Síntese Química de Nanopartículas de Cobre (CuNPs) com Ranelato.

De acordo com os dois métodos de sínteses anteriormente dito, misturou-se 2 mL de acetato de cobre (II) (8 mmol L^{-1}), 2 mL de Ranelato de sódio ($2,8 \text{ mmol L}^{-1}$) (sintetizado e isolado) por 25 minutos. Logo depois, foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) (Aldrich) até atingir um pH entre 7- 8 e a mistura foi deixada em agitação por uma hora à temperatura ambiente. Depois da agitação, a mistura foi aquecida por 8 minutos a uma temperatura de 75°C . Em seguida, foi adicionado o ácido ascórbico (34 mmol L^{-1} , 2 mL) gradualmente na reação e foi mantida a temperatura de 75°C por duas horas. Por último, deixou-se a mistura em agitação na temperatura ambiente por aproximadamente quinze horas. As variações de concentração dos reagentes são apresentadas mais detalhadamente no corpo da dissertação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A grande dificuldade e o maior desafio desse trabalho foi: a estabilidade do metal para manter como Cu^0 , já que a formação de óxido de cobre (II) é muito mais favorecida. Para a escolha do agente redutor foi importante verificar nas suas características sua adequação ambiental, isto é, o quanto se revela biologicamente amigável e, ao mesmo tempo, eficiente na redução durante o processo da síntese, por isso, foi escolhido o ácido ascórbico.

Os primeiros experimentos não foram bem-sucedidos devido à dificuldade encontrada em estabilizar Cu^0 com os diferentes ligantes que foram usados nas sínteses. Os ligantes estudados para as sínteses foram: Carboximetilcelulose, ligantes derivados de bases de Schiff, extratos naturais de plantas (contendo moléculas antioxidantes em suas composições) e ranelato. No entanto, o ligante escolhido foi o ranelato, devido a composição da sua estrutura, que apresenta muitos pontos de coordenação, demonstrando ser interessante para a pesquisa e bom candidato na estabilização de cobre zero. Posteriormente esse mesmo ligante foi bem-sucedido na estabilização das nanopartículas de cobre.

Dentro das sínteses iniciais, se observou a presença do Efeito Tyndall e dos espectros eletrônicos em função das cores apresentadas, uma vez que a literatura apresenta nanopartículas de cobre ($\text{Cu}(0)$) com coloração marrom-avermelhada ^{38, 40, 37}.

Todas as sínteses obtidas (tabela 1) apresentaram Efeito Tyndall marcante, indicativo de uma suspensão coloidal, como era esperado, mas ainda não se sabia sobre o estado de oxidação das nanopartículas de cobre. Portanto, a caracterização inicial foi feita por UV-vis, pois havendo CuNPs, esperava-se que houvesse o

fenômeno da ressonância plasmônica superficial ^{2, 37} no visível, responsável pela coloração das nanopartículas.

A ressonância plasmônica superficial ocorre quando há oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução da superfície do metal (chamados plasmons) induzida pelo campo eletromagnético da luz incidente. Ao perder a coerência de oscilação, por absorção de luz em comprimento de onda proporcional ao tamanho e forma, pode-se ver uma banda no visível.

Os resultados que foram obtidos inicialmente na síntese são mostrados nas tabelas seguintes, com as diferentes condições e próximos aos espectros UV-Vis para facilitar as análises dos resultados.

Tabela 1 - Condições experimentais das sínteses.

<i>Sínteses</i>	<i>Acetato de Cobre (8mmolL⁻¹), mL</i>	<i>Ra (1mmolL⁻¹), mL</i>	<i>PVP 0,1%</i>	<i>pH</i>	<i>Ácido ascórbico (34mmolL⁻¹), mL</i>	<i>Tempo de reação, h</i>	<i>Temperatura °C</i>
S1.5.4	3	4,5	1,5	5	3	2,5	80
S2.5.4	3	4,5	1,5	6,5	3	2,5	80
S3.5.4	3	4,5	1,5	5	3	2,5	95
S4.5.4	3	4,5	1,5	6,5	3	2,5	95

No nosso trabalho é esperado que siga a teoria de LaMer, ou seja; um rápido aumento da concentração de monômeros livres na solução para formação das partículas (nucleação e crescimento). Neste método de sínteses foi reduzido o óxido de cobre CuO com o ácido ascórbico. A coloração mudou gradualmente de marrom para amarelo, com a temperatura constante de 75°C. A reação inicial conteve a quantidade suficiente de NaOH para a formação de óxido de cobre CuO. Nesta etapa

a espécie reativa CuO é favorecida na solução a pH > 5. Estes óxidos de cobre formados são redissolvidos na solução na presença de ácido ascórbico durante o aquecimento criando Cu₂O que, finalmente, são reduzidos a Cu⁰. O processo poderia ser acelerado pelo aumento da concentração de NaOH, como consta no seguinte possível caminho de reação da figura 5.

Figura 5. Possível caminho de reação proposto para a formação das nanopartículas de cobre CuNPs em solução.

Os resultados obtidos nas sínteses preparadas com as condições mostradas na tabela 1 apresentam os espectros de UV-Vis, em que há uma comparação com a variação de pH (de 5 e 6,5) e com as temperaturas (entre 80° e 95 °C) nas quais apresentam duas bandas de absorção em 480 nm e 581 nm. De acordo com a literatura, a banda em 480 nm corresponderia a nanopartículas de Cu₂O, e a banda cuja absorção ocorre em 581 nm, aproximadamente, corresponderia à formação de CuNPs ³⁹, como se observa na figura 6.

Figura 6. Resultados obtidos de UV-Vis das sínteses com as diferentes condições como se vê na tabela 1, a) amostra de S2.5.4 que apresenta pH 6,5 favorece a formação de CuNPs, a uma temperatura de 80°C b) amostra de S3.5.4 que apresenta pH 5 favorece a formação de CuNPs, a uma temperatura de 95°C.

Nestas mesmas condições os espectros da figura 5 mostram que entre os pHs estudados pode se observar uma intensificação maior na banda em 581nm da CuNPs em um pH 6.5 /temperatura de 80 °C comparada com a síntese feita a pH 5/ temperatura de 90 °C. Nossa hipótese, era que a síntese que possui maior pH leva à maior formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Este composto, por sua vez, leva à formação preferencial de óxidos de cobre.

Além disso, a temperatura tem um papel cinético na síntese, pois acelera a formação de CuO , que posteriormente ao interagir com o agente redutor (ácido ascórbico) formaria nanopartículas de cobre zero, misturado com óxido de cobre Cu_2O . Outros testes foram realizados variando as quantidades de agente redutor com temperaturas de 95°C no mesmo tempo de reação, como apresenta a tabela 2.

Tabela 2- Condições experimentais das sínteses.

Sínteses	Acetato de Cobre (8mmolL^{-1}), mL	Ra (1mmolL^{-1}), mL	PVP 0,1%	pH	Ácido ascórbico (34mmolL^{-1}), mL	Tempo de reação, h	Temperatura °C
S1.7	3	4,5	1,5	5	3	4	95
S2.7	3	4,5	1,5	6,5	3	4	95
S3.7	3	4,5	1,5	5	2	4	95
S4.7	3	4,5	1,5	6,5	2	4	95

Figura 7. Resultados obtidos de espectroscopia UV-Vis das sínteses em diferentes condições como ilustra a tabela anterior, a) amostra de S2.7.4, b) amostra de S4.7.4

Os resultados de UV-Vis obtidos das sínteses preparadas com as condições apresentadas da tabela 2, mostram uma comparação da concentração de a. r: agente redutor (ácido ascórbico), nas quais se pode observar que não há uma mudança muito significativa nas intensidades das bandas correspondentes à formação de CuNPs. Estes dados também são importantes para entender a relação da temperatura com os tempos, nesta temperatura 95°C se favorecem a formação de óxidos de cobre e levados a tempos prolongados nesse caso (4 horas) se favoreceria ainda mais a

formação de óxidos de cobre, e também ajudaria a desestabilizar e redissolver a possível formação de cobre zero em óxidos.

Para entender se o tempo também influenciava nas sínteses também foram realizados testes acompanhando o tempo de reação, apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Condições experimentais das sínteses.

Sínteses	Acetato de Cobre (8mmolL^{-1}), mL	Ra (1mmolL^{-1}), mL	PVP 0,1%	pH	Ácido ascórbico (34mmolL^{-1}), mL	Tempo de reação, h	Temperatura °C
S1.11	2	4	4	7	2	4,5	70
S2.11	2	4	4	7	2	8,5	70

Figura 8. Espectros UV-Vis das sínteses S1.11.4 e S2.11.4. Com os diferentes tempos de reação de 4,5 e 8,5 h pode ser observado que a banda de absorção plasmônica mais intensa corresponde as sínteses com menor tempo de reação.

Nas sínteses apresentadas na tabela 3 e na figura 8 pode-se observar a influência da temperatura e o tempo de reação na formação de CuNPs. A síntese S1.11.4 apresenta a intensidade da banda de absorção em 581 nm, maior do que a

banda de absorção da síntese S2.11.4. O que se pode inferir do resultado do gráfico é que nessa temperatura com tempos prolongados à formação de CuONPs é favorecida, logo, este produto é termodinamicamente mais estável. Porém, a banda de absorção da síntese em 8,5 h é menos intensa do que da síntese em 4,5 h.

As condições experimentais apresentadas até então ajudaram a propor um possível mecanismo de formação das nanopartículas de cobre CuNPs, que será mostrado mais adiante. No entanto, estes resultados ainda precisam ser aprimorados, pois não foi possível reproduzi-los em um volume maior da síntese. Por isso, as sínteses foram realizadas em volumes de até 8 mL para se ter um controle melhor, antes de aumentar a escala.

Após muitas tentativas, foi possível otimizar as sínteses das nanopartículas de cobre, para os quais aumentou-se as quantidades do ligante ranelato com e sem adição do polímero polivinilpirrolidona (PVP-55).

Esses resultados podem ser vistos nos espectros UV-Vis, apresentados na figura 9, figura 10 e na figura 11, com as condições das sínteses presentes na tabela 4, 5 e na tabela 6. Agora, pode-se ver as mesmas, duas bandas de absorção (que já foram anteriormente mostradas), porém, a banda em 581 nm (atribuída à banda de absorção dos plasmons), apresenta uma intensidade muito maior em relação à outra banda em 480 nm (atribuída à formação de Cu₂O NPs). Ao mesmo tempo, a coloração vermelha que apresenta a suspensão obtida era mais um indicativo de uma síntese bem-sucedida contendo nanopartículas de cobre zero.

Tabela 4. Efeito da variação das quantidades do Ligante Ranelato (Ra) com adição de PVP-55 (1%)

Sínteses	Acetato de Cobre (8mmolL^{-1}), mL	Ra ($2,8\text{mmolL}^{-1}$), mL	PVP 1%	pH	Ácido ascórbico (34mmolL^{-1}), mL	Tempo de reação, h	Temperatura °C
S1	2	0,71 (2 μmol)	2	7	2	2	75
S2	2	1,07 (3 μmol)	1	7	2	2	75
S3	2	2, (5,6 μmol)	2	7	2	2	75
S4	2	3, (8,4 μmol)	1	7	2	2	75

Figura 9. Em (a) Espectros UV-Vis de CuNPs contendo diferentes quantidades de Ranelato (Ra), apresenta um aumento da intensidade da banda em 581 nm, o que corresponderia a banda plasmônica de partículas de cobre zero, de acordo com o aumento das quantidades de Ra. Em (b) fotografia das sínteses das nanopartículas de cobre CuNPs com as variações das quantidades de Ranelato com PVP-55.

As tabelas 5 e 6, e as figuras 9 e 10 apresentam a influência da concentração do ligante ranelato na presença e ausência dos polímeros PVP e de mais um polímero estudado, carboximetilcelulose (CMC), que poderia oferecer juntamente ao ranelato, uma proteção polimérica similar ao PVP, mas talvez mais lábil, por conta dos vários grupamentos carboxilatos de sua estrutura.

Tabela 5. Efeito da concentração do Ligante Ranelato com adição de Carboximetilcelulose (CMC)

<i>Sínteses</i>	<i>Acetato de Cobre (8mmolL⁻¹), mL</i>	<i>Ra (2,8mmolL⁻¹), mL</i>	<i>CMC (15g/L), mL</i>	<i>pH</i>	<i>Ácido ascórbico (34mmolL⁻¹), mL</i>	<i>Temperatura °C</i>
S1	2	1, (2,8 µmol)	3	7	2	75
S2	2	2, (5,6 µmol)	2	7	2	75
S3	2	3, (8,4 µmol)	1	7	2	75

Figura 10. Em (a) Espectros UV-Vis de CuNPs contendo diferentes quantidades de Ranelato (Ra), apresenta um aumento da intensidade da banda em 591 nm, o que corresponderia a banda plasmônica de partículas de cobre zero, de acordo com o aumento das quantidades de Ra. Em (b) fotografia das sínteses das nanopartículas de cobre CuNPs com as variações das quantidades de Ranelato com carboximetilcelulosa (CMC).

Tabela 6. Efeito da concentração do Ligante Ranelato sem adição de PVP-55

Sínteses	Acetato de Cobre (8 mmolL ⁻¹), mL	Ra (2,8mmolL ⁻¹), mL	pH	Ácido ascórbico (34 mmolL ⁻¹), mL	Temperatura °C
S1	2	1, (2,8 μmol)	7	2	75
S2	2	2, (5,6 μmol)	7	2	75
S3	2	3, (8,4 μmol)	7	2	75
S4	2	4, (11.2 μmol)	7	2	75

Figura 11. Em (a) Espectros UV-Vis de CuNPs contendo diferentes quantidades de Ranelato (Ra) sem adição de PVP-55. O aumento da intensidade, da banda em 581 nm, corresponde a banda plasmônica de partículas de cobre zero, de acordo com o aumento das quantidades de Ra, em (b) fotografia das sínteses das nanopartículas de cobre CuNPs com as variações das quantidades de Ranelato sem PVP-55.

A otimização da concentração do ligante ranelato nas sínteses foi muito importante. O estudo de sua estabilidade, da partícula formada com o tempo, também foi um parâmetro relevante. O efeito observado pelas variações das quantidades do ligante Ra (2 – 11,2 μmol), e o aumento da intensidade da banda de absorção em 581 nm em relação a outra banda em 480 nm, pode realmente corresponder à formação das nanopartículas de cobre zero e será comprovada por outras técnicas mais à frente.

Para o caso da adição do polímero carboximetilcelulosa (CMC), observou-se a banda de absorção plasmônica de cobre em 591 nm, este pequeno deslocamento da banda poderia ser atribuído a variação do ambiente químico provocado pelos carboxilatos do CMC sobre a superfície do metal. Os estudos de tais partículas serão utilizados apenas para efeito de comparação e influencia que o polímero causa na síntese, sendo apresentados nessa dissertação resultados majoritariamente realizados na presença e ausência de PVP, sempre na presença de ranelato. Porém, em anexo pode ser visto um estudo de EPR de caracterização sendo realizado, em que as partículas contendo CMC se fazem importantes novamente.

Outro parâmetro estudado na síntese foi a variação do pH, que mostrou ser um fator relevante para a proposição de um possível mecanismo de formação.

As condições estudadas podem ser observadas na tabela 7 e na figura 12.

Tabela 7. Efeito da variação do pH.

<i>Sínteses</i>	<i>Acetato de Cobre (8 mmolL⁻¹), mL</i>	<i>Ra (2,8 mmolL⁻¹), mL</i>	<i>PVP 1% (mL)</i>	<i>pH</i>	<i>Ácido ascórbico (34 mmolL⁻¹), mL</i>	<i>Temperatura °C</i>
S1	2	3	1	5	2	75
S2	2	3	1	7	2	75
S3	2	3	1	9	2	75
S4	2	3	1	11	2	75

Figura 12. Espectro UV-Vis das sínteses de CuNPs contendo a diferentes pHs. A banda atribuída à absorção plasmônica com maior intensidade corresponde ao pH 9.

De acordo com o gráfico da figura 12, o efeito de pH na síntese mostrou que a intensidade da banda em 581 nm aumenta de pH entre 5 a 9 e diminui em pH 11. Essa constatação proporcionou a criação de um mecanismo de formação.

Aumentando o pH até 9 ocorre a formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (evidenciado pela coloração azul clara opaca). O $\text{Cu}(\text{OH})_2$ seria um intermediário da reação, importante para a formação posterior de CuO , e, finalmente, com a adição do agente redutor e o aumento da temperatura, para a formação de nanopartículas de cobre zero evidenciadas pela coloração avermelhada. No caso da síntese em pH 11, há uma concentração muito alta de $\text{Cu}(\text{OH})_2$; esta pode levar à formação de CuO em alta concentração, que é mais difícil de reduzir por conta da estabilidade do óxido.

A comprovação da formação das nanopartículas de cobre zero foi obtida inicialmente, através da técnica de Difração de Raios X (DRX). A obtenção do difratograma das partículas de Cobre zero foi um processo muito difícil. A dificuldade

em muitas das tentativas consistiu na quantidade da amostra necessária para formar um filme espesso em uma placa de vidro. Para isso, foram depositadas muitas camadas da mesma amostra que eram secas à vácuo, logo em seguida. Porém, mesmo com um filme seco, ainda era muito difícil a obtenção de um difratograma.

Entretanto, após muitas tentativas, verifica-se com êxito na figura 13, o difratograma de Raios X, com os picos característicos de cobre zero formado. O proeminente pico, correspondente ao ângulo $2\theta = 43.3$, indica a formação de uma só fase de partículas de cobre com uma estrutura cúbica de faces centradas (CFC). Os picos que apresentam os valores de 2θ em 43,30 e 50,39 correspondem aos planos de (111) e (200), respectivamente, que pertencem ao cobre zero registrados na literatura, as condições experimentais da síntese se apresenta na tabela 8 ³⁶.

Tabela 8. Condições experimentais da síntese.

<i>Sínteses</i>	<i>Acetato de Cobre (8 mmolL⁻¹), mL</i>	<i>Ra (2,8 mmolL⁻¹), mL</i>	<i>PVP 0,1% (mL)</i>	<i>pH</i>	<i>Ácido ascórbico (34 mmolL⁻¹), mL</i>	<i>Temperatura °C</i>
S1	2	2	2	7	2	75

Figura 13. Difratograma característico de partículas de cobre zero.

Nem todas as amostras puderam ser caracterizadas provavelmente pelas dimensões pequenas das nanopartículas de cobre, o que dificulta serem detectadas pelo equipamento, mesmo após inúmeras preparações. Isso era bastante intrigante, uma vez que a coloração e posição da banda plasmonica, nos indicava partículas grandes quando em comparação com a posição das bandas encontradas em AuNPs. Com isso, mais técnicas para averiguar o tamanho e estado de oxidação do cobre se fizeram necessário.

Outra técnica usada na caracterização foi o espalhamento de luz dinâmico (DLS = *dynamic light scattering*, do inglês) para conhecer sua distribuição de tamanho, e também para estimar uma aproximação do tamanho das partículas de cobre e seu raio hidrodinâmico. Logo, os resultados obtidos nas distribuições de tamanho também foram influenciados pelas concentrações de Ra e PVP, como pode ser verificado nas figuras 14 e 15. As condições sintéticas estão descritas nas tabelas 9 e 10, o seu correspondente espectro eletrônico de absorbância se encontra na figura 9.

Tabela 9. Tamanho influenciado pela variação das quantidades do Ligante Ranelato com adição de PVP-55 (1%)

<i>Sínteses</i>	<i>Acetato de Cobre (8 mmolL⁻¹), mL</i>	<i>Ra (2,8mmolL⁻¹), mL</i>	<i>PVP 1% (mL)</i>	<i>pH</i>	<i>Ácido ascórbico (34 mmolL⁻¹), mL</i>	<i>Temperatura °C</i>
a	2	2, (5,6 µmol)	2	7	2	75
b	2	3, (8,4 µmol)	1	7	2	75

Figura 14. Distribuição de tamanho das amostras com adição de PVP com diferentes concentrações finais de ranelato nas sínteses: a) 0,7 mmolL⁻¹, b) 1,05 mmolL⁻¹.

Tabela 10. Condições de sínteses com variação das quantidades do Ligante Ranelato sem adição de PVP-55.

Sínteses	Acetato de Cobre (8 mmolL ⁻¹), mL	Ra (2,8mmolL ⁻¹), mL	PVP 1% (mL)	pH	Ácido ascórbico (34 mmolL ⁻¹), mL	Temperatura °C
a	2	2, (5,6 µmol)	-	7	2	75
b	2	3, (8,4 µmol)	-	7	2	75

Figura 15. Distribuição de tamanho das amostras sem adição de PVP com diferentes concentrações finais de ranelato nas sínteses: a) 0,7 mmolL⁻¹, b) 1,05 mmolL⁻¹.

Os resultados de DLS evidenciam que a distribuição de tamanho das nanopartículas foram de 50 até 67 nm, como se apresenta na figura 14. De acordo com o gráfico da figura 14, se constata que nas sínteses em que há maior quantidade de ranelato o tamanho das nanopartículas é maior devido à pouca quantidade de PVP (o qual evita a aglomeração das partículas).

Para o caso do gráfico da figura 15 observou-se que sem a presença de PVP e maiores quantidades de Ra o tamanho é menor. Essas caracterizações foram bastante importantes e auxiliaram muito na interpretação das imagens de microscopia eletrônica obtidas, como será visto a seguir.

Outra técnica muito importante para conhecer o tamanho real da partícula é a microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *transmission electron microscopy*, do inglês) que foi utilizada na caracterização.

De maneira bastante interessante e inesperada, os tamanhos das partículas de cobre apresentaram duas populações de tamanhos e, a presença de PVP foi importante na determinação das estruturas cristalinas e direções dos planos, porém, as distâncias interplanares dependem da presença ou ausência de PVP.

A presença do PVP nas sínteses influencia fortemente na estrutura e no tamanho das nanopartículas. Na presença de PVP podem ser observadas a presença de duas populações de tamanho de ~1.9 nm e ~7.5 nm, as medições foram realizadas com o software *ImageJ* com a população de 26 partículas.

Figura 16. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) das CuNPs em diferentes magnificações. As sínteses na presença de PVP apresentam duas populações de 1.86 nm e de 7.47 nm. As amostras foram preparadas em grid de ouro coberto com carbono por *drop casting*. A condição experimental foi a quantidade maior do PVP em relação ao Ranelato.

As partículas de tamanho 1.86 nm exibem estruturas monocristalinas, com distâncias interplanares que se observaram como sendo [$d(111) = 0.208$ nm e $d(111) = 0.2054$ nm], que correspondem a CuNPs. Entretanto as partículas de tamanhos

maiores não são monocristais e apresentam as distâncias interplanares $d(111) = 0.325$, correspondentes a Cu_2O NPs, como se observa na figura 17 e na figura 18.

Figura 17. Imagens de HRTEM das CuNPs na presença de PVP nas quais se verifica a população de tamanho pequeno ao redor de 1.86 nm com estrutura de planos bem definidos com distâncias interplanares $d(111) = 0.208$ e $d(111) = 0.2054$ que corresponderam ao CuNPs.

Esta população de nanopartículas pequenas ocorre devido a um excesso de polímero nas sínteses. Logo, a presença de polímero PVP influencia no tamanho e formato da partícula evitando a aglomeração das partículas e dando uma estabilidade maior. Também na mesma síntese, há outra população de tamanhos maiores com os planos menos definidos por distâncias interplanares, o que é atribuído a Cu_2ONPs , como se observa na figura 18.

Figura 18. Imagens de HRTEM das CuNPs. Na presença de PVP verifica-se a população de tamanho maior ao redor de 7,47 nm com estruturas de planos bem definidos com distâncias interplanares $d(111) = 0,325$ que pertence a Cu_2ONPs .

Para o caso das sínteses que foram feitas com menor quantidade de polímero PVP, em relação a síntese anteriormente apresentada, observou-se a formação de partículas com um aumento de tamanho e também se constata duas populações de tamanho, mostrando que a quantidade de PVP no meio influencia novamente no tamanho da partícula, como se observa na figura 19.

Figura 19. Imagens de HRTEM das CuNPs. Na presença de PVP em menor quantidade, encontrou-se também duas populações de tamanho. A população de menor tamanho é atribuída a CuNPs, já a população de maior tamanho é atribuída a Cu₂ONPs. Os tamanhos das partículas de cobre são maiores em comparação com as sínteses de menor quantidade de PVP.

No caso das sínteses com ausência de PVP foram encontradas nanopartículas de cobre em forma de dendritos esféricos. Estes dendritos, provavelmente, são fortemente influenciados pela interação do ligante ranelato sobre a superfície do metal, controlando o tamanho e a forma das partículas.

Encontrou-se nanopartículas com formato de dendritos esféricos, com tamanhos entre 16 nm. Os planos mais definidos, com distâncias interplanares $d(111) = 0.255$ e $d(110) = 0.3338$ e 0.3316 que correspondem a Cu_2ONPs .

O plano que é mais estável vai depender da concentração do ligante. Neste caso, é a força de interação do ligante com a superfície do metal que ajuda a definir a estrutura dos planos e as distâncias interplanares. Já os planos da superfície corresponderam a Cu_2ONPs , apresentados na figura 19.

Figura 20. Imagens de HRTEM das nanopartículas na ausência de polímero. Em (a) as distâncias interplanares $d[(111) = 0,255; (110) = 0,3338; (110) = 0,3316]$ são correspondentes aos planos de Cu_2ONPs , em (b) população de nanopartículas de 15,91 nm de tamanho, em (c) e (d) imagens de HRTEM tiradas a menor e maior escala das nanopartículas de cobre com formato de dendrito esférico.

Nas partículas da figura anterior, o ligante ranelato provavelmente se coordena superficialmente modificando a forma superficial da partícula, uma vez que também é bastante estável.

A molécula de ranelato apresenta vários pontos de coordenação, dentre eles, os carboxilatos COO^- , o tiofeno $\text{S}=\text{R}$ e a nitrila $\text{C}-\text{N}$, ajudando a estabilizar a partícula. O ligante também apresenta propriedades redutoras o que possibilita manter o ambiente redutor impedindo a oxidação⁵⁷. Por outro lado, pelo tamanho da molécula, que é pequena, ela não impediria a aglomeração das partículas, dando lugar a formação de partículas maiores de 15nm.

De acordo com estes dados, se poderia inferir a importância do ligante ranelato e também a influência do polímero PVP. Uma tentativa de análise da superfície das CuNPs para tentar verificar não só a influência do ligante ranelato nas sínteses, mas na superfície e nos estados de oxidação do cobre nas partículas, foi realizada por XPS e EPR, podendo ser vista em anexo.

Mesmo sem uma análise profunda das ligações M-L em superfície. Um possível mecanismo de formação das partículas de cobre pode ser explicado e baseado na experiência adquirida em cada etapa na síntese.

O processo de nucleação e crescimento tem sido delimitado pela temperatura, o pH e o agente redutor e, cada um deles, cumpriram um papel essencial na síntese. Existem estudos que explicam detalhadamente o mecanismo de formação de outros metais como a prata (Ag) e ouro (Au) e o cobre (Cu), como por exemplo o trabalho de *Nguyen T. K. Thanh* reportaram os mecanismos de nucleação e crescimento de cada

um deles propondo um processo de formação para cada um deles, este trabalho faz referência a diversas teorias sobre os processos de nucleação de crescimento como: Mecanismos de *LaMer*, *Ostwald Ripening* e *Digestive Ripening*, entre outros, com ajuda de diferentes técnicas como: UV-Vis, SAXS (*Small angle X-ray scattering*), TEM (*Transmission electron microscopy*) eles conseguem esclarecer os mecanismos⁵⁸.

Existem estudos na literatura sobre a estabilidade de cobre, o metal de cobre apresenta um potencial de oxidação elevado em comparação aos metais nobres como o ouro e a prata, por isso, se mostra um alto desafio em manter como Cu⁰.

O trabalho de *Patricia Concepcion*⁵⁹ reportou, com ajuda de estudos teóricos de DFT e estudos espectroscópicos como XPS e SERS, que acharam uma intensificação da estabilidade de clusters de Cu em ausência de ligantes e estabilizantes. Em função a menor quantidade de átomos de cobre presentes no cluster, a energia de dissociação de oxigênio molecular O₂ é maior, porém, a recombinação de Cu-O foi menor. A força de interação entre os clusters de cobre e os átomos de oxigênio foram medidos pela energia de interação. Os resultados dos clusters apresentaram que os átomos de oxigênio adsorvidos em pequenos clusters poderiam ser facilmente transferidos a outras moléculas. De acordo com o estudo deste trabalho, a estabilidade dos clusters de cobre depende do número de átomos presentes no clusters e da força de interação e recombinação como o oxigênio molecular.

De acordo com os resultados anteriores a presença de PVP influencia na estrutura das partículas, em que se vê uma mistura de duas populações de tamanho. Esses tamanhos nanométricos estão dentro do regime plasmônico, como esperado pelas medidas de DLS, mas curiosamente apresentou outra distribuição de tamanhos

muito pequenos, da ordem de *quantum dots*, ou seja, essas partículas poderiam emitir luz.

Qualitativamente, encontrou-se emissão de fluorescência destas nanopartículas ao incidir luz verde (530 nm) na suspensão coloidal e se observou a fluorescência de cor laranja-vermelho em 600 nm. Isso foi absolutamente intrigante, uma vez que apesar do tamanho explicar a existência da emissão observada, a excitação estava sendo na região de absorção da banda de ressonância plasmônica. Portanto, tais partículas se mostraram mais interessantes do que o normal e uma simples busca por uma síntese de partículas estáveis, se tornou uma investigação da origem da fluorescência qualitativa observada.

Em uma análise inicial e mais técnica, este fenômeno é atribuído às nanopartículas de 1,86 – 3,2 nm pelo efeito quântico de tamanho ⁵⁴ e existem muitos trabalhos na literatura que explicam este tipo de fenômeno em nanopartículas metálicas com poucos nm, como discutido na introdução dessa dissertação. Nesses trabalhos atribuíam como possíveis mecanismos, transições eletrônicas intrabanda ($sp \rightarrow sp$) e interbanda ($d \rightarrow sp$), também como possível influência das transferências de carga do ligante coordenado na superfície para o metal, criando par de elétrons buracos (formação de éxcitons).

Nesta escala de tamanho a partícula não apresenta propriedades plasmônicas significativas. O trabalho de *Huifeng Qian* ⁶⁰ reportou os primeiros exemplos de nanocristais em forma molecular de $Au_{333}(SR)_{79}$ ($R:CH_2CH_2Ph$), com tamanho de 2,2 nm, com uma estrutura cristalina de face centrada (fcc). Estes nanocristais nesta escala de tamanho apresentaram a formação da banda de absorção plasmônica em 520 nm, que não ocorreu para os nanoclusters sintetizados em menores escalas de tamanho em que só se observou várias bandas no espectro

de absorção. Nesta escala de tamanho os espaçamentos dos níveis de energia são bastante pequenos para que aconteça o oscilamento coletivo dos elétrons livres. Nestes estudos pode ser observada a diminuição dos estados quantizados com o aumento de átomos na partícula, porém, se tem uma mudança das propriedades eletrônicas.

Nos nossos experimentos, na presença de polímero PVP, com as populações de tamanhos maiores entre 7,47 – 8,1 nm as propriedades que sobressaem vêm do efeito plasmônico. Isso explica a formação da intensa banda de absorção plasmônica em 580 nm que são atribuídos fortemente a esta população de tamanho.

Tentando explicar se seria possível ter nanopartículas que poderiam apresentar tanto propriedades plasmônicas quanto também luminescência, estudos de fluorescência foram estendidos para todos os componentes das sínteses, desde os ligantes livres até as partículas de forma mais sistemática.

Os estudos de fluorescência que foram feitos começaram com o ligante ranelato e observou-se que; o ligante livre apresenta fluorescência no UV, como se observa os espectros de Absorção, Excitação e de Emissão na figura 21.

Figura 21. Ranelato, (a) espectro de absorção, (b) espectro de excitação e de emissão do Ranelato. No espectro de excitação, se verifica que apresenta as mesmas bandas do espectro de absorção.

De acordo com a figura 21, se observa que o gráfico do espectro de Excitação é igual ao espectro de Absorção, e a Emissão do ranelato apresenta uma banda só em 390 nm. O ranelato é uma molécula com um grupo tiofeno, uma nitrila, uma amina e quatro grupos carboxilatos. O anel de tiofeno oferece uma rigidez na estrutura da molécula provocando uma diminuição nas vibrações, porém, a perda em energia vibracional é pequena, por isso como consequência, há emissão de energia em forma de luz.

Os estudos de fluorescência também foram feitos para o caso do ranelato interagindo com a superfície do metal. O que se poderia esperar é uma supressão da fluorescência e também um deslocamento de Stokes na banda de emissão do ligante, o que explicaria a coordenação sobre a superfície do metal, como apresentam os seguintes gráficos.

Figura 22. Ranelato, na Figura (a) espectro de absorção de Ra só (azul) e espectro de absorção sobre a partículas de cobre (vermelho), (b) Espectro de Emissão de Ra só (azul) e espectro de emissão de Ra em na partícula (preto), com uma diferença de Stokes de ~23 nm.

De acordo aos gráficos mostrados na figura 22, em (a) podemos comparar o gráfico, a banda de absorção de Ra apenas e a banda de absorção da nanopartícula de cobre, agora com as bandas no UV em 235 e 318 nm, referentes à absorção do ranelato. Essas bandas foram atribuídas como deslocadas para 300 e 369 nm respectivamente, pela interação do ligante sobre a superfície do metal.

Em (b), a banda de emissão do ligante apresenta uma supressão dele sobre a nanopartícula. Nossa hipótese é que a supressão pode ser explicada por uma transferência de energia do ligante para o metal devido à presença da banda plasmônica. Por outro lado, a banda de emissão em 389 nm apresenta um deslocamento de Stokes de aproximadamente 23 nm, o que quer dizer que o ambiente químico do ligante é diferente pela presença do metal.

Observando isso, para comprovar experimentalmente a influência do ranelato coordenado sobre a superfície do metal se fizeram testes na mudança do pH, observando-se um aumento e uma diminuição da coloração da solução coloidal das nanopartículas. Nossa hipótese, é que um deslocamento na banda de absorção

poderia explicar a interação do ligante pelos carboxilatos na superfície do metal e, quando o pH é levado a valores mais ácidos, as carboxilas são protonadas e a superfície do metal fica mais descoberta. O que poderia acontecer, é uma possível aglomeração das partículas provocando uma mudança de cor a roxo mais intenso.

Quando é levado para pH mais básicos a mudança de cor é para o laranja fraco. Testes experimentais foram conduzidos para comprovar a química de coordenação, como se observa na tabela 11 e na figura 23.

Tabela 11. Condições experimentais da síntese S3, para estudar a química de coordenação do ligante sobre a superfície do metal.

Sínteses	Acetato de Cobre (8mmolL^{-1}), mL	Ra ($2,8\text{mmolL}^{-1}$), mL	PVP 1% (mL)	pH final	Ácido ascórbico (34mmolL^{-1}), mL	Temperatura °C
S3	2	3	1	5	3	75

Figura 23. Efeito da variação de pHs sobre as sínteses das nanopartículas de cobre metálicas. Em (a), mudança da coloração das sínteses pela mudança de pH. Em (b), Espectros de absorção das partículas de cobre a diferentes pHs.

De acordo ao gráfico da figura 23, em (b), são apresentados os espectros de absorção a diferentes pHs. A pHs mais ácidos a coloração se torna um roxo mais

intenso, podendo explicar que os grupos carboxilatos poderiam estar coordenados na superfície do metal. Porém, um ambiente mais ácido favoreceria a protonação dos carboxilatos, provocando uma aglomeração das partículas que visualmente se pode observar como uma intensificação de cor para o cor roxo. Para o caso da mudança ao pH básico, se observa uma diminuição da intensificação da banda plasmônica. Estes resultados também se constataram de acordo com a técnica de fluorescência sincronizada, cada gráfico mostrou as variações das intensidades das espécies que emitem, para o caso de variação de pH, se observou uma diminuição e o aumento da intensidade da banda da nanopartícula em 580 nm com o aumento e diminuição do pH como se apresenta na figura 24.

No entanto, com a figura 24, pode-se constatar nos resultados se o sistema poderia ser reversível ou não, indo de pHs ácidos até pHs básicos e voltando para pHs ácidos. De acordo com o gráfico, a espécie que gera o efeito plasmônico poderia ser devido ao oscilamento dos elétrons superficiais especificamente do cobre zero.

Figura 24. Efeito de reversibilidade das CuNPs, em (a) Espectros de fluorescência sincronizada das nanopartículas de cobre CuNPs, apresenta o efeito reversível nas intensidades das bandas em 580 nm com a variação de pHs (5, 7, 9 e 9 + ácido), em (b) Espectro de absorção das CuNPs, com variações de pH7 até pHs mais ácidos, apresentando o efeito reversível do sistema HP: ácido fosfórico.

De acordo com estes resultados se pode inferir a química de coordenação do ligante sobre a superfície, como também a influência do pH no sistema, revelando

ainda que o sistema é reversível ao pH. Além disso, estes resultados são relevantes para entender o efeito do fenômeno de fluorescência do ligante sobre o metal, isto é, se apresenta transferência de carga do ligante para o metal, uma vez que em pH 5, o espectro volta a ter o perfil inicial e a suspensão, a mesma coloração, ou seja, redução do cobre.

Agora, foi estudado o caso da presença de PVP, como ele afetaria sobre o sistema e a fluorescência do sistema ou se ele só cumpria a função de estabilizante. Então, estudos de fluorescência também se fizeram para o PVP livre.

Existem trabalhos na literatura que falam sobre a fluorescência intensa do PVP oxidado, como trabalho de *Guoshan Song* e colaboradores ⁶¹, que reportaram a intensificação da fluorescência intrínseca do PVP devido a uma oxidação hidrolisada em meio alcalino (NaOH). O PVP é o polimerizado dos monômeros de NVP (N- vinil - 2 pirrolidona). Este monômero apresenta uma fraca fluorescência, mas pela presença dos anéis pirrolidonas, se transformam em amins secundárias, e apresentam uma fluorescência intensificada com uma banda de emissão em 425 nm, como se apresenta na seguinte figura 25.

Figura 25. Hidrólises do anel pirrolidona e oxidação da amina secundária.

Nas sínteses de nanopartículas de cobre CuNPs na presença de PVP, foram realizados experimentos de fluorescência para o PVP sozinho, já que de acordo com os resultados da literatura estudada se constatou que o PVP oxidado também apresenta fluorescência. Nós acreditamos que o polímero, durante o processo das sínteses, também sofre o processo de oxidação hidrolisada, o que permitiria que apresente propriedades fluorescente, como se observa na figura 26.

Figura 26. PVP hidrolisado. Em (a), espectro de excitação do PVP. Em (b), espectro de emissão do PVP com uma banda intensa em 418 nm. O espectro de emissão é obtido com um comprimento de onda de excitação entre 290 e 350 nm. Em (c) fotografia da fluorescência de PVP hidrolisado, excitação em 350 nm.

De acordo com os resultados da figura 26 o PVP livre, depois do processo da síntese, apresenta fluorescência, o que poderia ser devido ao processo de hidrolização. Este resultado nos ajuda a entender mais o sistema, discutir uma possível transferência de energia ou de carga para o metal, e entendê-lo, através de outras técnicas, qual é a molécula (se é que é esse mesmo o mecanismo), que transfere energia: o ranelato ou PVP. Ademais, esses experimentos podem nos ajudar a compreender a influência sobre a banda plasmônica.

Também foram realizados os experimentos de fluorescência das nanopartículas na presença do PVP com a presença do ranelato. O polímero poderia também coordenar na superfície do metal, porém, levou a um deslocamento de Stokes na banda de emissão ou, simplesmente, pela mudança do ambiente químico a banda deslocou, como apresenta na seguinte figura 27.

Figura 27. PVP-CuNPs, espectro de emissão do polímero nas sínteses das nanopartículas de cobre, a banda de emissão apresenta um deslocamento de Stokes de 7 nm, por conta da mudança do ambiente químico.

Podemos observar a presença de dois componentes, que não envolve o metal, que apresentam fluorescência: o ranelato e o PVP hidrolisado. Estes dois componentes, o ranelato e PVP-hidrolizado, apresentam bandas de emissão muito próximas de cada um.

Várias sínteses foram feitas nas quais se colocaram diferentes quantidades de ranelato e PVP. Nos experimentos anteriores, se observou que o ranelato também cumpre uma função redutora, pois visualmente, as sínteses que apresentam maiores quantidades do ranelato apresentam uma coloração vermelha mais intensa. No entanto, é difícil separar a contribuição para maior concentração de partículas formadas de alguma possível aglomeração, que também poderia levar a uma coloração mais escura das suspensões. Então, o papel do PVP está realmente em impedir a aglomeração das partículas e possibilitando a existência da distribuição de partículas com tamanhos bem pequenos. Tudo isto nos leva a estudar com mais critério, a fluorescência na região de absorção das partículas e não apenas dos ligantes e verificar como poderia influenciar as energias de emissão de parte dos ligantes no sistema e se os ligantes por sua vez, poderiam ter uma possível interferência sobre o metal. Para isso, se fizeram vários experimentos para relacionar os ligantes e o metal, como se pode ver na tabela 12 e nas figuras 28 e 29.

Tabela 12. Fluorescência influenciada pelas quantidades do Ligante Ranelato com adição de PVP-55.

<i>Sínteses</i>	<i>Acetato de Cobre (8 mmolL⁻¹), mL</i>	<i>Ra (2,8mmolL⁻¹), mL</i>	<i>PVP 1% (mL)</i>	<i>pH</i>	<i>Ácido ascórbico (34 mmolL⁻¹), mL</i>	<i>Temperatura °C</i>
S1	2	1, (2,8 µmol)	3	7	3	75
S2	2	2, (5,6 µmol)	2	7	3	75

S3	2	3, (8,4 μmol)	1	7	3	75
----	---	---------------------------	---	---	---	----

Figura 28. Fotografia da fluorescência de cor branca-azulada das CuNPs. Comprimento de onda de excitação em 350 nm com lâmpada UV.

Figura 29. Espectro de Emissão do PVP em relação ao espectro de emissão da partícula de cobre. Em (a), as intensidades das bandas de emissão do PVP mantêm uma relação direta com a concentração de PVP. Em (b), a intensidade da banda de emissão da partícula aumenta em relação inversa à quantidade de PVP.

De acordo com os resultados mostrados na tabela 10, e dos gráficos da figura 29, as bandas de emissão de PVP possuem uma relação direta com as quantidades de PVP. No caso, para as bandas de emissão da partícula, essas têm relação direta com as quantidades de ranelato de acordo com os dados da tabela 11. Já que o ranelato apresenta propriedades redutoras, o aumento de fluorescência poderia ser explicado por uma existência de transferência de carga do ligante ranelato coordenado na superfície para o metal, pois pelos experimentos já realizados de mudança de pH, comprovou-se que o ranelato coordena superficialmente na partícula.

No caso das sínteses que se fizeram sem a presença do PVP, estas quase não apresentaram fluorescência. Dos resultados anteriores de HRTEM se sabe que os formatos das partículas não são esféricos e apresentam tamanhos maiores. Elas apresentam formatos de dendritos esféricos, o que poderia explicar que nas pontas dos dendritos possivelmente haveria um comportamento diferente e, ainda assim, apresentarem um fraco fenômeno de fluorescência.

De acordo com as microscopias de HRTEM que foram observadas anteriormente, as sínteses de nanopartículas na presença de PVP apresentam duas populações de tamanhos, sendo os de tamanhos menores com aproximadamente 2 nm e são exatamente essas nanopartículas que apresentam fluorescência por efeito quântico de tamanho, de acordo ao gráfico da figura 29, em que se observa uma banda de emissão em 600 nm. Esta banda poderia ser atribuída à partícula de cobre, ou, também corresponderia ao ligante e, tendo isso como questionamento, se fez mais experimentos de fluorescência para estudar a partícula de cobre.

Figura 30. Fotografia da fluorescência das CuNPs, S1, S2, S3 são as sínteses com menor à maior quantidade de ranelato respectivamente, de acordo a Tabela 11.

A figura 30, mostra visualmente que com maiores quantidades de ranelato nas sínteses, maior intensificação da fluorescência laranja é observada, consequentemente, bandas de maior intensidade de emissão, como se apresenta na figura 31.

Figura 31. Espectro de excitação e de emissão das CuNPs. De acordo com o gráfico os espectros de excitação corresponderam a banda plasmônica. As intensidades das bandas de emissão das partículas de cobre têm uma correlação direta com as concentrações do ranelato.

De acordo com o gráfico, se pode observar que as bandas de Emissão são correlacionadas diretamente com as quantidades de ranelato nas sínteses. Dos dados anteriores nota-se também que tendo maiores quantidades de ranelato e menores quantidades de PVP, os tamanhos das partículas são maiores.

Então, por que que a fluorescência aparentemente se intensifica mais em quantidades maiores de ranelato, é uma pergunta que ainda não se sabe quais seriam os efeitos que explicariam isso.

De acordo com a literatura, o fenômeno de fluorescência em nanopartículas metálicas poderia acontecer por várias razões, como: efeito quântico de tamanho, efeito do estado de oxidação, transferência de carga do ligante para o metal, tamanho de grão, etc. Os trabalhos de *Jie Zheng*^{55, 1} e colaboradores reportaram estes tipos de efeitos sobre as nanopartículas que apresentam fluorescência e, qualquer destes tipos de efeitos poderiam ser determinantes na fluorescência do metal.

Como nos resultados obtidos das microscopias de HRTEM apresentam duas populações de tamanho, a população de tamanho em 1.8 nm é correspondente ao Cu^0 , mas a outra população de maior tamanho aparentemente apresenta uma mistura entre Cu^0 e Cu_2O e é quem suporta a ressonância plasmônica, que também poderia influenciar no fenômeno de fluorescência. Ou seja, não só apresentaria o efeito quântico de tamanho, mas também, apresentaria outros tipos de efeitos como o estado de oxidação da superfície do metal, uma vez que a população das partículas de maiores tamanhos apresentava os planos correspondentes a Cu_2O .

As medições de fluorescência que foram aplicadas até agora geralmente acontecem da seguinte forma: os espectros de excitação são obtidos pela varredura do monocromador de excitação. Em seguida, é ajustado o monocromador de emissão a um comprimento de onda fixa. Do outro lado, da mesma forma, os espectros de

emissão são obtidos pela varredura do monocromador de emissão e mantendo o monocromador de excitação com um comprimento de onda fixa.

Entretanto, para os experimentos seguintes, será utilizada a espectroscopia de fluorescência sincronizada.

A espectroscopia de fluorescência sincronizada foi desenvolvida pela primeira vez por Lloyd, usando um comprimento de onda constante ⁶². Em comparação com os espectros de excitação e de emissão, os espectros de sincronização são obtidos pelas varreduras simultâneas dos monocromadores de excitação e de emissão, como se observa na figura 32.

Figura 32. Diferenças hipotéticas da fluorescência e seus correspondentes estados de monocromadores de excitação (ex), e de emissão (em); (1) espectro de fluorescência de excitação; (2) espectro de fluorescência de emissão e (3) espectro de fluorescência sincronizada. As barras retangulares e as flechas representam, respectivamente, o monocromador e a varredura.

De acordo com a figura 32, o resultado da interseção das bandas de excitação e de emissão, nos indicaria que a amostra apresenta uma espécie que emite. Então de acordo com esta técnica de Fluorescência sincronizada poderíamos ter como informação o total das espécies que apresentam emissão.

Para determinar o total das espécies se determina um $\Delta\lambda$ constante numa certa região do visível. Para nosso caso, o experimento foi realizado com uma variação de 30 até 210 nm, com um $\Delta\lambda=10$ nm constante ($\lambda_0 = 30$, $\lambda_1= 40$, ..., $\lambda_f = 210$ nm). Com esta variação de comprimento de onda constante, determinou-se o total das espécies que apresentam emissão na síntese, como se apresenta na figura 33.

Foram observados três proeminentes picos, os quais indicariam que são três as espécies que emitem fluorescência. A variação dos comprimentos de onda também poderia nos informar se o sistema apresenta transferência de energia. Logo, com os $\Delta\lambda$ maiores, poderíamos verificar se a banda de emissão observada em 600 nm é realmente luminescência da partícula, ou, simplesmente, uma emissão de parte do ligante por um mecanismo de transferência de energia.

Figura 33. Fluorescência sincronizada das nanopartículas de cobre, $\Delta\lambda = 10$ nm. Em (a) Síntese S2, com menor quantidade de ranelato, em (b) Síntese S3, com maior quantidade de ranelato.

Os resultados obtidos a partir dos espectros sincronizados dizem que as duas espécies que apresentam emissão correspondem tanto ao PVP-hidrolisado quanto também ao ligante ranelato.

Como pode ser visto na figura 33, a espécie em 581nm corresponderia à emissão do metal. Esta conclusão é atribuída devido à variação dos $\Delta\lambda$ maiores e esta variação é fundamental para determinar a persistência das bandas de emissão. A persistência destas bandas é outorgada às espécies que apresentam emissão, caso contrário, seria devido a uma transferência de energia de parte do ligante ou polímero. Porém, a fluorescência sim, corresponderia ao metal cobre.

De acordo com os resultados desse experimento em consonância com todos apresentados até então, podemos observar que a fluorescência excitando na banda de ressonância plasmônica corresponde mesmo ao cobre, comprovando a síntese de um quantum dot de cobre ou um “copper dot”, inédito na literatura. De acordo com os $\Delta\lambda$ maiores do experimento, pode-se observar um decaimento da banda de emissão em 600 nm e, ao mesmo tempo, um aumento das outras duas bandas, o que nos levaria a conclusão de que não apresenta uma transferência de energia, ou ainda, que a banda que aparece não tem relação direta com o ligante que envolve a superfície do metal, ou seja, a banda de emissão em 600 nm corresponderia à partícula. Vale destacar que as nanopartículas de cobre zero foram estáveis por mais de quatro meses na geladeira. Colocadas em temperatura ambiente, e sob a luz visível, elas apresentam uma estabilidade de, aproximadamente, dois meses.

4 CONCLUSÕES

Para concluir, a síntese de nanopartículas de cobre foi otimizada por metodologias que utilizam reagentes que causam menores impactos ambientais, que são ideais para testes como fármacos em sistemas biológicos. Para isso, foi utilizado o ácido ascórbico como agente redutor e de proteção do ambiente oxidante, o que permite que as nanopartículas possuam uma maior estabilidade no tempo. Além disso, há a importante contribuição do ligante e seus vários pontos de coordenação, mantendo estáveis as partículas formadas e evitando a sua aglomeração.

Quanto ao polímero, em algumas sínteses, seu papel consiste em oferecer um impedimento estérico e, conseqüentemente, evitar a aglomeração e oxidação do metal, as condições ótimas de sínteses do sistema foram nas quantidades maiores de PVP em relação do ligante Ranelato. Além disso, o seu papel é imprescindível, juntamente com o ligante, por manter o tamanho das nanopartículas, para que sejam pequenas o suficiente, a fim de se observar os efeitos quânticos de tamanho, o que pode ser observado pela emissão no laranja, ao excitar a região de absorção dos plasmons de superfície.

Os resultados obtidos de UV-Vis, DRX, DLS e HRTEM mostram claramente a formação de nanopartículas de cobre zero, que apresentam uma coloração vermelha com uma banda de absorção do plasmon em 581 nm. Os padrões de difração mostram uma estrutura cúbica de face centrada (FCC). Os picos que apresentam valores de 2θ em 43,30 e 50,39 correspondem aos planos de (111) e (200), correspondentes ao cobre registrados na literatura ³⁶ e, de acordo aos resultados das microscopias, observou-se duas populações de tamanho de 1,8 e 3,5 nm com morfologia esférica, os quais apresentariam propriedades físicas diferentes.

Nos resultados da fluorescência sincronizada observou-se três espécies que apresentam emissão, e, de acordo com os estudos de cada componente da síntese chegou-se a atribuir as emissões ao ligante ranelato, PVP hidrolisado e a partícula. Com os dados tratados da fluorescência sincronizada observou-se que a banda em 600 nm corresponderia a banda de emissão da partícula, não sendo atribuída a uma transferência de energia de parte dos ligantes que coordenam, superficialmente. A ligação dos ligantes sobre a superfície também foram estudados pelas mudanças de pH, revelando como informação que a banda plasmônica é reversível as mudanças de pH.

5 BIBLIOGRAFIA

- 1 T. A. Faculty, J. Zheng and I. P. Fulfillment, Georgia Institute of Technology, 2005.
- 2 Q. Darugar, W. Qian, M. A. El-sayed, S. Street, M. Pileni and P. Marie, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 143–149.
- 3 T. Zhou, W. Xu, C. Zhu, D. Du, Y. Lin, A. P. Demchenko, V. Pagonis, P. Truong, U. D. Madhuri and T. P. Radhakrishnan, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2014, **15**, 1–13.
- 4 V. M. Kreibi Uwe, Optical properties of metal clusters.
- 5 R. G. Polozkov, *J. Phys.*, 2013, **438**, 1–11.
- 6 W. A. De Heer, *Am. Phys. Soc.*, 1993, **65**, 611–676.
- 7 J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity (4th Edition)*, Prentice Hall, 1997.
- 8 M. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 293.
- 9 A. B. Descalzo, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, K. Hoffmann and K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2006, **45**, 5924.
- 10 H. E. Toma, V. M. Zamarion, S. H. Toma and K. Araki, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2010, **21**, 1158.
- 11 M. Moskovits, *J. Raman Spectrosc.*, 2005, **36**, 485.
- 12 V. M. Zamarion, R. a Timm, K. Araki and H. E. Toma, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 2934–6.
- 13 R. Aroca, *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*, Wiley, Windsor, 2006.
- 14 S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, Bath, 2007.
- 15 A. Moores and F. Goettmann, *New J. Chem.*, 2006, **30**, 1121.
- 16 V. M. Zamarion, Universidade de São Paulo, 2012.
- 17 S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, United Kingdom, 2007.
- 18 X. Huang, I. H. El-sayed, W. Qian and M. A. El-sayed, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 2115–2120.
- 19 J. P. Ruparelia, A. K. Chatterjee, S. P. Duttagupta and S. Mukherji, *Acta Biomater.*, 2008, **4**, 707–716.
- 20 K.-Y. Yoon, J. Hoon Byeon, J.-H. Park and J. Hwang, *Susceptibility constants*

- of *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* to silver and copper nanoparticles, 2007, vol. 373.
- 21 J. Mondal, S. Sreejith, P. Borah and Y. Zhao, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2014, **2**, 934–941.
 - 22 C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, V. M. González, J. M. Pérez, A. Alvarez-Valdés, A. Martín, P. R. Raithby, J. R. Masaguer and Carlos Alonso, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 5181–5187.
 - 23 C. Marzano, M. Pellei, D. Colavito, S. Alidori, G. G. Lobbia, V. Gandin, F. Tisato and C. Santini, *J. Med. Chem.*, 2006, **49**, 7317–7324.
 - 24 D. Palanimuthu, S. V. Shinde, K. Somasundaram and A. G. Samuelson, *J. Med. Chem.*, 2013, **56**, 722–734.
 - 25 C. J. Nunes, B. E. Borges, L. S. Nakao, E. Peyroux, R. Hardré, B. Faure, M. Réglie, M. Giorgi, M. B. Prieto, C. C. Oliveira and A. M. Da Costa Ferreira, *J. Inorg. Biochem.*, 2015, **149**, 49–58.
 - 26 V. C. da Silveira, J. S. Luz, C. C. Oliveira, I. Graziani, M. R. Ciriolo and A. M. da C. Ferreira, *J. Inorg. Biochem.*, 2008, **102**, 1090–1103.
 - 27 P. P. Silva, W. Guerra, J. N. Silveira, A. M. da C. Ferreira, T. Bortolotto, F. L. Fischer, H. Terenzi, A. Neves and E. C. Pereira-Maia, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 6414–6424.
 - 28 J. Du, Y. Kang, Y. Zhao, W. Zheng, Y. Zhang, Y. Lin, Z. Wang, Y. Wang, Q. Luo, K. Wu and F. Wang, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 4595–4605.
 - 29 G. Thiabaud, R. McCall, G. He, J. F. Arambula, Z. H. Siddik and J. L. Sessler, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2016, **55**, 12626–12631.
 - 30 S. K. Dev. K., Chatterjee, P. Diagaradjane, *Manuscript*, 2012, **2**, 1001–1014.
 - 31 Y. Wang, K. C. L. Black, H. Luehmann, W. Li, Y. Zhang, X. Cai, D. Wan, S.-Y. Liu, M. Li, P. Kim, Z.-Y. Li, L. V. Wang, Y. Liu and Y. Xia, *ACS Nano*, 2013, **7**, 2068–2077.
 - 32 M. Yin, C.-K. Wu, Y. Lou, C. Burda, J. T. Koberstein, Y. Zhu and S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 9506–9511.
 - 33 M. M. Khan, S. Kalathil, J. Lee and M. H. Cho, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2012, **33**, 2592–2596.
 - 34 S. Aryal, B. K. C. Remant, N. Dharmaraj, N. Bhattarai, C. Hun and H. Yong, *Sci. Direct*, 2006, **63**, 160–163.

- 35 K. M. Dokken, J. G. Parsons, J. McClure and J. L. Gardea-torresdey, *Inorganica Chim. Acta*, 2009, **362**, 395–401.
- 36 N. Kumar and L. S. B. Upadhyay, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **385**, 225–233.
- 37 M. J. Woźniak-Budych, K. Langer, B. Peplińska, Ł. Przysiecka, M. Jarek, M. Jarzębski and S. Jurga, *Mater. Chem. Phys.*, 2016, **179**, 242–253.
- 38 N. Sreeju., A. Rufus and D. Philip, *J. Mol. Liq.*, 2016, **221**, 1008–1021.
- 39 M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, C. Martelli and G. Baldi, *J. Nanoparticle Res.*, 2011, **13**, 127–138.
- 40 P. Examiner and K. Saeed, *patent*, 2008, **2**, 12–15.
- 41 A. Mooradian, *Phys. Rev. Lett.*, 1969, **22**, 5–7.
- 42 J. P. Wilcoxon, J. E. Martin, F. Parsapour, B. Wiedenman and D. F. Kelley, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 9137–9143.
- 43 S. Link, A. Beeby, S. FitzGerald, M. A. El-Sayed, T. G. Schaaff and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 3410–3415.
- 44 N. Vilar-vidal, M. C. Blanco, M. A. Lo and C. Serra, *J. Phys. Chem.*, 2010, **114**, 15924–15930.
- 45 C. Vázquez-Vázquez, M. Bañobre-López, A. Mitra, M. A. López-Quintela and J. Rivas, *Langmuir*, 2009, **25**, 8208–8216.
- 46 W. Wei, Y. Lu, W. Chen and S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2060–2063.
- 47 C. Zhou, C. Sun, M. Yu, Y. Qin, J. Wang, M. Kim and J. Zheng, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 7727–7732.
- 48 Z. Wu and R. Jin, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 2568–2573.
- 49 Y. Fu, J. Zhang and J. R. Lakowicz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 5540–5541.
- 50 T. Ming, L. Zhao, Z. Yang, H. Chen, L. Sun, J. Wang and C. Yan, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 3896–3903.
- 51 T. Brookhaven, *Phys. Rev.*, 1968, **166**, 392–396.
- 52 C. Durkan and M. E. Welland, *Phys. Rev. B*, 2000, **61**, 215–218.
- 53 C. Zhou, J. Yu, Y. Qin and J. Zheng, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4228.
- 54 J. Zheng, C. Zhou, M. Yu and J. Liu, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4073.
- 55 J. Liu, P. N. Duchesne, M. Yu, X. Jiang, X. Ning, R. D. Vinluan, P. Zhang and J. Zheng, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2016, **3**, 8894–8898.

- 56 S. Yang, S. Sun, C. Zhou, G. Hao, J. Liu, S. Ramezani, M. Yu, X. Sun and J. Zheng, *Bioconjug. Chem.*, 2015, **26**, 511–519.
- 57 J. C. da Rocha, Sao Paulo, 2018.
- 58 N. T. K. Thanh, N. Maclean and S. Mahiddine, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 7610–7630.
- 59 P. Concepción, M. Boronat, S. García-García, E. Fernández and A. Corma, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 3560–3568.
- 60 H. Qian, Y. Zhu and R. Jin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2011, 1–5.
- 61 G. Song, Y. Lin, Z. Zhu, H. Zheng, J. Qiao, C. He and H. Wang, *Macromol. Rapid Commun.*, 2015, **36**, 278–285.
- 62 Y. Li, X. Li, A. Abbas, F. Shindi and Z. Zou, Synchronous Fluorescence Spectroscopy and its applications in clinical Analysis and food safety evaluation.

6 ANEXO

Alguns experimentos também foram realizados para conseguir um melhor entendimento sobre a caracterização molecular da superfície e sobre o estado de oxidação das nanopartículas de cobre, CuNPs.

As técnicas empregadas foram o XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) e também a técnica de EPR (*electron paramagnetic resonance*).

1. PARTE EXPERIMENTAL

1.1 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

Os dados obtidos do XPS das nanopartículas de cobre foram conseguidos em colaboração com o Prof. Thiago Canevari da Universidade Presbiteriana Mackenzie.

As amostras foram preparadas em laminas de vidro, em que as nanopartículas de cobre foram colocadas em pequenas alíquotas e deixadas secar sob vácuo. Este procedimento foi repetido sucessivamente até formar uma camada densa sobre a lâmina de vidro.

1.2 Electron Paramagnetic Resonance (EPR)

Os dados obtidos do EPR das nanopartículas de cobre foram conseguidos em colaboração da Professora Ana Maria Da Costa Ferreira, do IQ-USP.

As amostras em suspensão foram colocadas em pequenos capilares e as medidas foram realizadas em temperatura ambiente (suspensão aquosa) ou congeladas (em uma mistura água: etanol; 1:1) com nitrogênio líquido. Foram estudadas amostras antigas e novas para verificar possíveis mudanças no estado de oxidação do cobre.

2. RESULTADOS

2.1 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

A figura 1 mostra espectros de XPS da amostra que corresponde a Ra (1 mL; 2,8 mM) e Cu (2 mL; 8mM).

Figura 1. Espectros de XPS em diferentes energias (a – d) para caracterizar o metal e a superfície.

Em (a) a energia de ligação em 932,4 eV é característico de Cu⁰, em (b) apresenta duas bandas fracas em energia de ligação de o enxofre (-S) sobre a superfície do metal. Essa fraca intensidade poderia ser devido à pouca interação do S – metal. Em (c) pode-se ver dois picos, em 532,2 eV que atribui-se como

correspondente à energia de ligação da carbonila C=O e em 535,4 eV que corresponderia a energia de ligação dos carboxilatos. Finalmente, em (d) pode-se ver duas bandas também, a de maior intensidade corresponderia à amina (C-N-C) e a de menor intensidade corresponderia a nitrila (C=N).

A atribuição corrobora as caracterizações anteriores e confirma a presença do ranelato em superfície.

2.2 Electron Paramagnetic Resonance (EPR)

As figuras 2 a 5 mostram os espectros de EPR de várias amostras estudadas com o tempo para mostrar a influência do ranelato e dos polímeros na síntese. Vale ressaltar que as atribuições são todas tentativas e por comparação entre as diferentes amostras.

Figura 2. Espectros de EPR de CuNPs sintetizadas com CMC e PVP em água e a temperatura de ambiente (RT). Ambas sínteses possuem ranelato.

Os picos observados na região entre 3000 e 3300G, em (1) são referentes ao metal coordenado com o ranelato, em (2) o pico mais à direita contendo o CMC

(~3350G) se refere a uma possível interação do metal com o CMC. Neste caso o polímero deve estar interagindo diretamente na primeira esfera de coordenação.

Figura 3. Espectros de EPR das nanopartículas de cobre CuNPs, com três diferentes métodos de sínteses.

De acordo com a figura 3, comparando as três diferentes sínteses de nanopartículas de cobre, se observa que as sínteses com o PVP e com o Ranelato são muito similares, o que indica que o polímero está interagindo sem perturbar a esfera de coordenação do cobre. No entanto a síntese que contém o CMC apresenta um pico acentuado mais à direita do espectro (~3350G), o que possivelmente é devido a uma interação na primeira esfera de coordenação com o metal.

Figura 4. Espectros de EPR das CuNPs sem polímero e do complexo de Cu-Ra.

De acordo com o gráfico da figura 4, comparando os dois espectros, pode-se observar que apresentam uma pequena diferença o que pode indicar que a esfera de coordenação da nanopartícula é diferente da observada no complexo. Com isso podemos supor que não há presença de complexo na estrutura das nanopartículas de cobre com os polímeros, ou seja, que os sinais observados até então são devido às nanopartículas, talvez dos complexos em superfície.

É bom deixar claro que de acordo com nosso conhecimento, não há estudos de EPR de nanopartículas de cobre na literatura, por isso, toda interpretação é comparativa entre as diferentes amostras (e complexos clássicos), para obter dados mais conclusivos.

Figura 5. Espectros de EPR das nanopartículas de cobre com o CMC (CuNPs - CMC) e sem polímero (CuNPs - Ra).

De acordo com a figura 5, temos as duas nanopartículas de cobre, uma contendo como polímero ao CMC e a outra sem a presença de nenhum polímero como estabilizante. Pode-se observar o desaparecimento de um dos sinais mais à direita como se observa em (1). Isso é um indício da interação do CMC com o metal, enquanto os outros sinais podem ser referentes à interação do metal com o ranelato.

A figura 6 mostra um importante análise. Duas amostras de CuNPs, com ranelato e CMC foram utilizadas: uma sintetizada na hora e outra que ficou armazenada em geladeira por 5 meses, em que pode-se ver o mesmo perfil em ambos espectros, evidenciando estabilidade das suspensões mesmo após meses.

Figura 6. Espectros de EPR das nanopartículas de cobre com o CMC e ranelato recém-sintetizados (em preto) e após 5 meses (em vermelho).

Em resumo, visto todos os espectros de EPR das nanopartículas de cobre, podemos chegar a concluir que: o polímero CMC interage diretamente na primeira esfera de coordenação com o metal que não acontece com o PVP; foi observado sinal de Cu^{2+} nas três nanopartículas de cobre estudadas; não se apresenta a formação de complexo de ranelato nas amostras de nanopartículas, o que indicaria que não existe uma perda do metal para o meio aquoso, mesmo depois de 5 meses.

7 SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Lady Vanessa Quispe Garrido

Naturalidade: Lima / Perú

Data de Nascimento: 27/04/1988

Telefone: +55(11) 987105428

Email: vanes.quispeg@gmail.com

EDUCAÇÃO

08/2016 – Atual: Universidade de São Paulo (USP) - Aluno de programa de Mestrado em Ciências com ênfase em Química.

02/2009 – 08/ 2014: Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) – Bachiller en Química Pura.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

01/2105- 12/2015: Asociación Cultural Peruano Británica – Nivel básico.

OCUPAÇÃO

08/2016-Atual: Bolsista de Mestrado – CNPq- Instituto de Química –USP

02/2017- 06/2017: Bolsista o Programa de Aperfeiçoamento ao Ensino (PAE) - Instituto de Química - USP.

08/ 2014 - 02/ 2016: Estagiaria da Empresa LABICER- UNI.

APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS

Vanessa, Q.G.; Synthesis and Characterization of White-Blue Fluorescent Copper Nanoparticles, 46th World Chemistry Congress, IUPAC 49th. Sao Paulo- Brasil (2017).

Vanessa, Q.G.; Synthesis and Characterization of White-Blue Fluorescent Copper Nanoparticles, 40^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo- Brasil (2017).