



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



CAIO LENON CHAVES CARVALHO

**NANOPARTÍCULAS DE AZUL DA PRÚSSIA RECOBERTAS COM
SÍLICA AMINO-FUNCIONALIZADA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO
E PROPRIEDADES SUPRAMOLECULARES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TERESINA

2017

CAIO LENON CHAVES CARVALHO

**NANOPARTÍCULAS DE AZUL DA PRÚSSIA RECOBERTAS COM
SÍLICA AMINO-FUNCIONALIZADA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO
E PROPRIEDADES SUPRAMOLECULARES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Welter Cantanhêde da Silva

TERESINA

2017

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa e eletrônica. Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN

C331n Carvalho, Caio Lenon Chaves.

Nanopartículas de azul da Prússia recobertas com sílica amino-funcionalizada: síntese, caracterização e propriedades supramoleculares / Caio Lenon Chaves Carvalho. – Teresina, 2017.
114f. il. color

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí,
Centro de Ciências da Natureza, Pós-graduação em Química, 2017.
Orientador: Prof. Dr. Welter Cantanhêde da Silva

1. Química Inorgânica – Compostos Metálicos. 2. Campos de Coordenação.

CDD 546.3

CAIO LENON CHAVES CARVALHO

**NANOPARTÍCULAS DE AZUL DA PRÚSSIA RECOBERTAS COM
SÍLICA AMINO-FUNCIONALIZADA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO
E PROPRIEDADES SUPRAMOLECULARES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de concentração Química Inorgânica.

Aprovada em: 08/03/2017

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Welter Cantanhêde da Silva
Universidade Federal do Piauí - UFPI
(Orientador e Presidente)



Prof. Dr. Janildo Lopes Magalhães
Universidade Federal do Piauí - UFPI
(Membro Titular)



Prof. Dr. Roberto Santana da Silva
Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto da USP, FCFRP-USP
(Membro Externo)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho de Mestrado à minha família, em especial, aos meus Pais José André (Guerreiro destemido), Francisca Teresa e minha vizinha (2º mãe) Teresa, pela criação, educação e formação pessoal que me deram, pelo amor incondicional e todas as orações que me abençoou sem medidas; minhas irmãs Lara Ruana e Elis Regina, além de meu cunhado Rodrigo, pela amizade, amor, apoio e compreensão. Por fim, não poderia esquecer de minha segunda família, representada pela minha amada namorada Thaylanny Maria, seus Pais Rosângela e Volmar, seus avós, e seus irmãos Valmazinho e Thaís, pela ajuda, compreensão, alegria, amor e confiança depositada. Sem vocês a conclusão deste trabalho teria sido mais difícil. Muito obrigado!!!

AGRADECIMENTOS

- ❖ Primeiramente à Deus por ter me conduzido com proteção, saúde e graças durante todas etapas deste trabalho;
- ❖ Agradeço profundamente meu orientador e amigo Prof. Dr. Welter Cantanhêde, pela motivação e inspiração desde os períodos de graduação (2010-2014), pela riquíssima oportunidade de iniciação científica (2011-2014), pelos conselhos para meu crescimento profissional e pessoal, pela paciência, dedicação, confiança, credibilidade, amizade e até mesmo as diversas broncas para me tornar uma pessoa melhor. Enfim, nós sabemos o quanto minha evolução foi significativa, antes uma pessoa altamente conformada com minhas diversas limitações e hoje um guerreiro determinado que não foge à luta e aos desafios. Vamos lá, ainda não acabou. Vou arregaçar as mangas para os novos desafios;
- ❖ Aos demais familiares; tios(as), primos(as) e sobrinhas pelo apoio, alegria e credibilidade para comigo, inclusive, meus tios Elias e Lourdinha Chaves e meus primos Deyvid e Mariana pelo agradável lar concedido durante minha formação acadêmica (graduação em Química);
- ❖ À minha família acadêmica e científica, os atuais integrantes do Laboratório de Automontagem Supramolecular, Aurileide, Lizia, Elízio, Samuel, Nielson, Wallonilson, Anderson, Angélica, Wesley, Steffane e aos antigos (Anna Thaise, Louders Cristina, Lucyano, Katharinne, Lia, Tayna, Thayllan, Gleison, Pablo, Dhiêgo, Kleyton, Albert, Amauri, Carla e Amanda). A vocês só tenho que agradecer pela compreensão, alegria, ajuda, discussões científicas e, sobretudo, paciência com minhas “discussões” e modificações dos nomes verdadeiros de vocês. Com certeza aprendi algo valioso com cada um;
- ❖ À minha querida amiga Anna Thaise por ter me proporcionado uma experiência incrível durante o seu período de mestrado. Da mesma forma, que o LAS tem o seu pai científico (Prof. Dr. Welter Cantanhêde), você foi minha mãe científica, pois aprendi muito com você até mesmo em nossas várias “brigas”, além disso, você foi muito amiga, bondosa e companheira. Também posso dizer tive a melhor mestranda. Obrigado Anna!
- ❖ Aos meus amigos do curso de graduação (Alek, Cristina, Marlise, Dalva, Cherley, Bruna, Julianny, Lucyano, Samuel, Ricardo, Diógenes, Itaciara, Lorena, Jaryson, etc.). Enfim, todos que cursaram comigo contribuíram na minha formação acadêmica. Obrigado turma!
- ❖ Aos meus colegas da turma de mestrado 2015.1 pela incentivo, ajuda e contribuições;

- ❖ À coordenação de pós-graduação, nas pessoas da Clara e da Profa. Dra. Carla, pela boa recepção, paciência e favores prestados;
- ❖ Aos integrantes do Laboratório de Biodiesel e Materiais (LBM-UFPI), na pessoa do Bernado, pela amizade, ajuda e disponibilidade para caracterizações por FTIR;
- ❖ Ao pessoal do Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados LIMAV-UFPI, em especial ao Rafael, pelo suporte nas medidas de DRX e potencial zeta;
- ❖ Aos professores do mestrado, pelo incentivo a pesquisa e formação intelectual;
- ❖ Aos professores de graduação, em especial, ao Prof. Ms. Luís Alves Marinho, pela amizade, contribuições e formação acadêmica;
- ❖ Ao Prof. Dr. Roberto Luz, pelas participações no meu exame de qualificação e na banca de defesa de mestrado, além das contribuições dadas que foram significativas para o desenvolvimento do trabalho;
- ❖ Ao Prof. Dr. Roberto Santana da Silva pela disponibilidade em participar da minha banca, pelas discussões que enriqueceram este trabalho e pelo exemplo ímpar de profissional com exatidão em humildade e competência;
- ❖ Ao Prof. Dr. Raul Figueiro e o Prof. Ms. Jefferson, da Universidade do Minho (Guimarães-Portugal), pela realização das imagens de TEM;
- ❖ Ao Prof. Dr. Janildo Lopes Magalhães, por aceitar o convite de participação na banca examinadora (também na de qualificação) e pelas contribuições, críticas e correções;
- ❖ Aos técnicos da química (Marli e Leandro), pela ajuda e espaço concedido no laboratório de graduação;
- ❖ Aos funcionários de limpeza (Léo e José Wilson), em especial, ao Léo pela amizade e favores prestados;
- ❖ Aos agregados do LAS, em nome do Michael, Thomas, Tiago e Juracir. Obrigado pelas conversas proveitosas;
- ❖ À agência de fomento CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa concedida;
- ❖ Enfim, a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para minha formação acadêmica e na minha formação pessoal, deixo meus sinceros agradecimentos.

“Pois estou convencido de que nem a morte nem vida, nem anjos nem demônios, nem o presente nem o futuro, nem quaisquer poderes, nem altura, nem profundidade, nem qualquer outra coisa na criação será capaz de nos separar do amor de Deus que está em Cristo Jesus, nosso Senhor.”

Romanos 8: 38-39

PUBLICAÇÕES ORIUNDAS NO PERÍODO DO MESTRADO

Publicação em Revista Científica

- CARVALHO, C. L. C.; SILVA, A. T. B.; MACEDO, L. J. A.; LUZ; R. A. S.; MOITA NETO, J. M.; RODRIGUES FILHO, U. P.; CANTANHÊDE, W. New Hybrid Nanomaterial Based on Self-Assembly of Cyclodextrins and Cobalt Prussian Blue Analogue Nanocubes. **International Journal of Molecular Sciences**, v.16, n.7, 14594-14607, 2015.
- CARVALHO, C. L. C.; SILVA, A. T. B.; LUZ; R. A. S.; CASTRO, G. M.B.; LIMA, C. L., NICOLODI, S.; OLIVEIRA JR.; O. N.; CANTANHÊDE, W. Enhanced electrochemical and preserved magnetic properties in the supramolecular assembly of magnetic nanoparticles onto nanocubes of 3D cobalt Prussian blue analogue. Submitted to the **Inorganic Chemistry Frontiers**, 2017.

Divulgação em Reuniões Científicas

- CARVALHO, C. L. C.; SILVA, A. T. B.; NASCIMENTO, S.Q.; CANTANHÊDE, W. Investigação morfológica de nanopartículas do análogo de azul da Prússia de Cobalto modificadas por magnetita. *VII Encontro Regional da SBQ Nordeste*. Recife – PE, 2016.
- CARVALHO, C. L. C.; SILVA, A. T. B.; LUZ; R. A. S.; CANTANHÊDE, W. Effect of magnetite nanoparticles on the electron transfer kinetics of Cobalt Prussian blue analogue. *XV Encontro da SBPMat*. Campinas – SP, 2016.

RESUMO

Nanopartículas de azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs) recobertas com diversos tipos de materiais têm recebido o foco de intensa pesquisa devido às suas aplicações em diversas áreas como biomedicina, (bio)sensores, diagnóstico, catálise. Reportamos a montagem supramolecular do material $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ com $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs recobertas com sílica amino-funcionalizada usando os princípios do processo sol-gel. O processo de recobrimento foi investigado por informações obtidas a partir de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Ultravioleta-Visível, Difração de Raios X (DRX) e Voltametria Cíclica (VC). O espectro UV-Vis para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ exibiu uma banda de absorção máxima em 798 nm atribuída à banda de intervalência, que apresentou um deslocamento batocrômico quando comparado ao composto de azul da Prússia isolado (690 nm) devido à presença de sílica e grupos aminos na superfície. O método espectrofotométrico para estimar a quantidade de grupos NH_2 na superfície de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ com a ninidrina foi usado. O Espectro FTIR para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ mostrou os principais estiramentos e deformações (CN, Si-O-Si, CH, NH_2) característicos do complexo de azul da Prússia, sílica e grupos aminopropil, indicando a formação do nanomaterial de interesse. De acordo com as imagens de MET, o $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ exibiu uma organização supramolecular polidispersa contendo nanocubos de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ recobertos por sílica e com comprimento médio de aresta próximo a 66 nm. A análise de DRX do nanomaterial híbrido mostrou os planos cristalográficos referentes a fase de estrutura cúbica de face centrada do complexo de azul da Prússia, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, além de uma fase amorfa característica da sílica. O voltamograma cíclico do $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ depositado sobre eletrodo de carbono vítreo em eletrólito suporte tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (PBS, pH 7,02) exibiu dois pares redox, atribuídos à conversão do azul da Prússia (PB) em branco da Prússia (PW) e de PB em verde da Prússia (PG), respectivamente. Além disso, observou-se também um aumento da reversibilidade para o sistema e diminuição das intensidades de correntes após o recobrimento com sílica. Esperamos que as propriedades observadas para o nanomaterial híbrido $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ o façam um potencial candidato para (bio)sensores e imobilização covalente com moléculas biológicas de interesse para biomedicina.

Palavras-chave: Azul da Prússia; sílica amino-funcionalizada; nanomaterial híbrido.

ABSTRACT

Prussian blue nanoparticles ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs) coated with several kinds of materials have been the focus the focus of intense research due to their applications in several areas as biomedicine, (bio)sensors, diagnosis, catalysis. We report on the supramolecular assembly of $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ material with $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs coated with amino-functionalized silica using the principles of the sol-gel process. The coating process was investigated by information obtained from Transmission Electron Microscopy (TEM), Fourier Transform Infrared (FTIR) and Ultraviolet-Visible Spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD) and Cyclic Voltammetry (CV). UV-Vis spectrum for $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ exhibited a maximum absorption band at 798 nm attributed to the intervalence band, which presented a bathochromic displacement when compared to the isolated Prussian blue compound (690 nm) due to the presence of silica and amino groups on the surface. The spectrophotometric method for estimate the quantity of NH_2 groups on the surface $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ with ninhydrin was used. FTIR spectrum for $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ showed the main stretchings and deformations (CN, Si-O-Si, CH, NH_2) characteristics of Prussian blue complex, silica and aminopropyl groups, indicating the formation of nanomaterial of interest. According to TEM images, the $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ exhibited a polydisperse supramolecular organization containing nanocubes of $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ coated by silica and with mean edge length near to 66 nm. The XRD analysis of the hybrid nanomaterial showed the crystallographic planes related the phase of face centered cubic structure of the complex Prussian blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, besides an amorphous phase characteristic of silica. The cyclic voltammogram of the $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ deposited onto vitreous carbon electrode in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer supporting electrolyte (PBS, pH 7.02) exhibited two redox pairs, attributed to the conversion of Prussian blue (PB) in Prussian white (PW) and PB in Prussian green (PG), respectively. Also, it was observed an increased reversibility for the system and current intensities reduction after coating with silica. We expected that the properties observed for the $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ hybrid nanomaterial make it a potential candidate for (bio)sensors and covalent immobilization of several biomolecules being of interest for biomedicine area.

Keywords: Prussian blue; amino-functionalized silica; hybrid nanomaterial.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática entre aplicação, estrutura, propriedade e preparação de nanomateriais.....23
- Figura 2.** Esquema da estrutura *core-shell* do sistema constituído de Fe₃O₄ NPs funcionalizadas com nanocubos de azul da Prússia.....24
- Figura 3.** Representações das estruturas cúbicas do azul da Prússia: a) insolúvel e b) solúvel.....26
- Figura 4.** Voltamograma cíclico para PB NPs depositadas sobre ITO (óxido de estanho dopado com índio) na presença de KCl a 0,2 mol L⁻¹ (a); reações redox das formas ‘solúvel’ e ‘insolúvel’ (b).....27
- Figura 5.** Algumas das propriedades do azul da Prússia e potenciais aplicações.....29
- Figura 6.** Representação da unidade tetraédrica (SiO₄) (a) e esquema da estrutura da sílica (b) em destaque os grupos silanol livre (1), silanol vicinal (2), silanol geminal (3) e siloxano (4).....30
- Figura 7.** Ilustração da célula unitária da β-cristobalita.....31
- Figura 8.** Mecanismos de catálise ácida: a) hidrólise; b) condensação e c) imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um material híbrido à base de sílica.....33
- Figura 9.** Mecanismos de catálise básica: a) hidrólise; b) condensação e c) imagem de MEV de sílica.....34
- Figura 10.** Principais aplicações de nanomateriais híbridos modificados com nanopartículas de sílica.....36
- Figura 11.** Esquema de combinação das propriedades de PB NPs com SiO₂ NPs e potenciais aplicações de Fe₄[Fe(CN)₆]₃@SiO₂-NH₂.....38

Figura 12. Estruturas químicas dos reagentes usados para preparação do nanomaterial híbrido e para estimar os grupos amino: (a) ácido cítrico; (b) tetraetilortossilicato; (c) 3-aminopropiltrimetoxissilano e d) ninidrina.....	42
Figura 13. Representação esquemática para preparação das $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ NPs.....	44
Figura 14. Ilustração das etapas para preparação de $Fe_4[Fe(CN)_6]_3@SiO_2$	45
Figura 15. Representação esquemática de síntese de $Fe_4[Fe(CN)_6]_3@SiO_2-NH_2$	46
Figura 16. Representação esquemática da reação entre a ninidrina e APTMS.....	47
Figura 17. Ilustração da dupla camada elétrica e do potencial zeta na superfície de uma (nano)partícula.....	49
Figura 18. Tipos e características das bandas de transferência de cargas em compostos de coordenação.....	52
Figura 19. Ilustração do fenômeno de raios X com as camadas de átomos de uma cristal. Isso leva à obtenção da equação de Bragg.....	56
Figura 20. Representação hipotética da forma da onda triangular usada em VC (b) e voltamograma cíclico do hexacianoferrato (III) de potássio em solução de KCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	59
Figura 21. Ilustração da célula eletroquímica utilizada nos experimentos eletroquímicos.....	60
Figura 22. Representação esquemática da modificação do eletrodo de carbono vítreo via <i>drop coating</i>	61
Figura 23. Ilustração dos grupos funcionais na superfície dos nanomateriais: a) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ NPs; b) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3@SiO_2$ e $Fe_4[Fe(CN)_6]_3@SiO_2-NH_2$	64
Figura 24. Representação esquemática para formação de $Fe_4[Fe(CN)_6]_3@SiO_2-NH_2$	65

Figura 25. Espectros eletrônicos na região UV-Vis para: (a) dispersão aquosa de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs ($0,03 \text{ mg mL}^{-1}$); (b) soluções aquosas: (c) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e (d) $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $0,9 \text{ mmol L}^{-1}$66

Figura 26. Espectro eletrônicos na região do UV-Vis para dispersões aquosas: (a) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2$ ($0,3 \text{ mg mL}^{-1}$) e (b) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ($0,3 \text{ mg mL}^{-1}$).....68

Figura 27. Diagrama qualitativo para interação entre os orbitais da ligação $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$ (ϕ_A = orbital molecular antissimétrico ocupado de maior energia – HOMO; (ϕ_S = orbital molecular simétrico desocupado de menor energia – LUMO; A = antissimétrico e S = simétrico).....69

Figura 28. Construção da curva de calibração de ensaios em triplicata com ninidrina: a) Espectros UV-Vis do complexo com a ninidrina em diferentes concentrações de APTMS (inserido a curva padrão de calibração) e b) Soluções diluídas do complexo formado para obtenção dos diferentes espectros UV-Vis para construção da curva de calibração.....70

Figura 29. Espectros UV-Vis: a) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs após o teste com ninidrina. Detalhe: 1) dispersão de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs com ninidrina e 2) dispersão de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs após o teste com ninidrina. Inserido: b) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2$ após o teste com ninidrina. Detalhe: 3) dispersão de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2$ com ninidrina e 4) dispersão de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2$ após o teste com ninidrina.....71

Figura 30. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ após reação com ninidrina. Em detalhe: a) dispersão de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ antes do ensaio com ninidrina e b) dispersão de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ após o ensaio com ninidrina.....72

Figura 31. Espectros FTIR em pastilhas de KBr para a) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e b) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2$75

Figura 32. Esquema ilustrativo do recobrimento com SiO_2 na formação de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2$75

Figura 33. Espectros FTIR em pastilhas de KBr para a) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ e b) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$	77
Figura 34. Esquema ilustrativo da impossibilidade da formação de tetraedros (SiO_4) no $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$	77
Figura 35. Imagem de MET de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs com escala de 2 μm	79
Figura 36. Imagem de MET de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ com escala de 1 μm	80
Figura 37. Histograma da distribuição do comprimento das partículas de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$. Detalhe: imagem de MET correspondente.....	80
Figura 38. Imagem de MET de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ com escala de 1 μm (a); detalhe para estrutura hexagonal (b) e agregados supramoleculares de formato esférico (c).....	81
Figura 39. Imagem de MET de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ com escala de 2 μm	82
Figura 40. Histograma da distribuição do comprimento das partículas de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Detalhe: imagem de MET correspondente.....	82
Figura 41. Imagem de MET de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ com escala de 500 nm (a) e detalhe para estrutura cúbica (b).....	83
Figura 42. Difratogramas para (a) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{n.H}_2\text{O}$, b) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ e c) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$	84
Figura 43. Voltamogramas cíclicos para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{n.H}_2\text{O}$ (a), dependência de potenciais (b e c), eletrodo de carbono vítreo não modificado (d), obtidos a 25 mV s^{-1} em PBS (pH = 7,02) e T = 25 °C.....	86
Figura 44. Voltamogramas cíclicos para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{n.H}_2\text{O}$ suportado sobre eletrodo de carbono vítreo nas velocidades de 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV s^{-1} em PBS (pH = 7,02), T = 25 °C.....	87

Figura 45. Correlação linear entre: <i>ipa</i> e <i>ipc</i> versus v (a) primeiro processo redox (b) segundo processo redox. Correlação linear entre: <i>ipa</i> e <i>ipc</i> versus $v^{1/2}$ (c) primeiro processo (d) segundo processo para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{n.H}_2\text{O}$	88
Figura 46. Voltamogramas cíclicos para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ suportado sobre eletrodo de carbono vítreo (a), dependência de potenciais (b e c), eletrodo de carbono vítreo limpo (d), obtidos a 25 mV s^{-1} em PBS (pH = 7,02), $T = 25^\circ \text{C}$	89
Figura 47. Voltamogramas cíclicos para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ suportado sobre eletrodo de carbono vítreo nas velocidades de 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV s^{-1} em PBS (pH =7,02), $T = 25^\circ \text{C}$	90
Figura 48. Correlação linear entre: <i>ipa</i> e <i>ipc</i> versus v (a) primeiro processo redox (b) segundo processo redox. Correlação linear entre: <i>ipa</i> e <i>ipc</i> versus $v^{1/2}$ (c) primeiro processo (d) segundo processo para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$	91
Figura 49. Voltamogramas cíclicos para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ suportado sobre ECV (a), dependência de potenciais (b e c), eletrodo de carbono vítreo limpo (d), obtidos a 25 mV s^{-1} em PBS (pH = 7,02), $T = 25^\circ \text{C}$	92
Figura 50. Voltamogramas cíclicos com tratamento de linha de base para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ (a) e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (b) suportados sobre ECV. Inserido: Voltamogramas cíclicos sem modificação da linha de base.....	93
Figura 51. Voltamogramas cíclicos para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ suportado sobre ECV nas velocidades de 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200 e 300 mV s^{-1} em PBS (pH =7,02).....	94
Figura 52. Correlação linear entre: <i>ipa</i> e <i>ipc</i> versus v (a) primeiro processo redox (b) segundo processo redox. Correlação linear entre: <i>ipa</i> e <i>ipc</i> versus $v^{1/2}$ (c) primeiro processo (d) segundo processo.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns agentes de acoplamento usados para modificação da superfície de SiO ₂ NPs.....	35
Tabela 2. Outros materiais utilizados e suas procedências.....	43
Tabela 3. Valores dos potenciais zeta das dispersões aquosas dos nanomateriais preparados.....	63
Tabela 4. Atribuições dos principais bandas de vibrações de estiramentos e deformações para os espectros FTIR do Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ .nH ₂ O, Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ @SiO ₂ e Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ @SiO ₂ -NH ₂	73
Tabela 5. Relação do grau de diminuição do módulo das intensidades de correntes de pico para Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ @SiO ₂ e Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ @SiO ₂ -NH ₂	93

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

- **Fe₃O₄ NPs:** Nanopartículas de magnetita
- **Fe₃O₄-AT:** Nanopartículas de magnetita revestidas por ácido tânico
- **PB NPs:** Nanopartículas de Azul da Prússia (do inglês, *Prussian Blue*)
- **PB NCs:** Nanocubos de azul da Prússia
- **Fe₃O₄@PB:** Nanoclusters de Fe₃O₄ revestidos por nanocubos de azul da Prússia
- **CN:** Ligantes cianeto
- **PW:** Branco da Prússia (do inglês, *Prussian White*)
- **PG:** Verde da Prússia (do inglês, *Prussian Green*)
- **PY:** Amarelo da Prússia (do inglês, *Prussian Yellow*)
- **ITO:** Óxido de estanho dopado com índio (do inglês, *Indium Tin Oxide*)
- **PVP:** Poli(vinilpirrolidona)
- **SiO₂:** Dióxido de silício (sílica)
- **SiO₂ NPs:** Nanopartículas de sílica
- **SiO₄:** Unidades tetraédricas
- **Si-OH:** Grupo silanol
- **Si-O-Si:** Ligação siloxano
- **TEOS:** Tetraetoxissilano (Tetraetilortossilicato)
- **MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura
- **SiO⁻:** Íons silanatos
- **NH₂:** Grupo funcional amino
- **APTMS:** 3-amipropiltrimetoxissilano
- **PEG:** Polietilenoglicol
- **Fe₄[Fe(CN)₆]₃@mSiO₂-PEG:** Nanocubos de azul da Prússia revestidos com sílica mesoporosa e modificadas com polietilenoglicol
- **DOX:** Antitumoral doxorrubicina
- **Fe₄[Fe(CN)₆]₃ NPs:** Nanopartículas de azul da Prússia
- **Fe₄[Fe(CN)₆]₃@SiO₂:** Nanopartículas de azul da Prússia recobertas com sílica
- **Fe₄[Fe(CN)₆]₃@SiO₂-NH₂:** Nanopartículas de azul da Prússia recobertas com sílica amino-funcionalizada
- **PBS:** Tampão fosfato (do inglês, *Phosphate Buffer Saline*)
- **LIMAV:** Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados
- **UV-Vis:** Espectroscopia eletrônica na região do Ultravioleta-Visível

- **FTIR:** Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)
- **MET:** Microscopia Eletrônica de Transmissão
- **MET-AR:** Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
- **DRX:** Difração de Raios X
- **VC:** Voltametria Cíclica
- **ET:** Eletrodo de Trabalho
- **CT:** Contra Eletrodo
- **ER:** Eletrodo de Referência
- **ECS:** Eletrodo de Calomelano Saturado
- **Epa:** Potencial de pico anódico
- **Epc:** Potencial de pico catódico
- **ipa:** Corrente de pico anódica
- **ipc:** Corrente de pico catódica
- **ΔEp :** Diferença entre os potenciais de pico
- **CV:** Carbono Vítreo
- **ECV:** Eletrodo de Carbono Vítreo
- **pI:** Ponto Isoelétrico
- **TCIV:** Transferência de Carga Intervalência
- **TCML:** Transferência de Carga Metal-Ligante
- **TCLM:** Transferência de Carga Ligante-Metal
- **SiO₂-PB:** azul da Prússia sobre a superfície de nanopartículas de SiO₂
- **PAMAM-G4:** Poliamidoamina de quarta geração.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
1.1 Nanomateriais Modificados Multifuncionais	22
1.2 Nanopartículas de Azul da Prússia (PB NPs)	25
1.3 Sílica: Estruturas, Propriedades e Processo Sol-Gel	30
1.4 Nanomateriais Híbridos Multifuncionais contendo nanopartículas de Azul da Prússia e nanopartículas de Sílica	37
2 OBJETIVOS	40
2.1 Geral	40
2.2 Específicos	40
3 PARTE EXPERIMENTAL	42
3.1 Materiais	42
3.2 Procedimento Experimental	43
3.2.1 Síntese de nanopartículas de azul da Prússia - $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs	43
3.2.2 Síntese de nanopartículas de azul da Prússia recobertas por sílica ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$)	45
3.2.3 Síntese do nanomaterial híbrido amino-funcionalizado $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{NH}_2$	46
3.2.4 Quantificação dos grupos aminos livres – Ensaio com a ninidrina	47
3.2.4.1 Preparação da curva de calibração	47
3.2.4.2 Estimativa dos grupos aminos	48
3.3 Técnicas de caracterização	48
3.3.1 Potencial Zeta (ζ)	48
3.3.2 Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	50
3.3.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	53
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	54
3.3.5 Difração de Raios X (DRX)	55
3.3.6 Voltametria Cíclica (VC)	57
3.3.6.1 Preparação do eletrodo de carbono vítreo modificado por $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$	61

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1 Carga superficial e mecanismo de formação dos nanomateriais	63
4.2 Caracterização espectroscópica e estimativa dos grupos amino (teste da ninidrina).....	66
4.3 Análise de Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR).....	73
4.4 Organização supramolecular e estrutura cristalina dos nanomateriais.....	78
4.5 Propriedades eletroquímicas e mecanismo de transporte de elétrons.....	84
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	97
6 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

Introdução

1 INTRODUÇÃO

1.1 Nanomateriais Modificados Multifuncionais

Atualmente, muitos estudos nas áreas de nanociência e nanotecnologia focam esforços para o desenvolvimento de nanomateriais modificados, visando criar novas classes de materiais multifuncionais com controle de suas propriedades físico-químicas para as necessidades de aplicações específicas e (bio)tecnológicas (STANEVA et al., 2017; HAZUT et al., 2016; NAGESETTI; MCGORON, 2016; GOLDMANN et al., 2015; BANIN; BEN-SHAHAR; VINOKUROV, 2014). Nesta perspectiva, nanomateriais com a superfície modificada podem ser definidos como estruturas híbridas dual ou complexas, formados pela combinação de dois ou mais nanomateriais distintos (blocos de construção) com diferentes estruturas, composição química e física, conseqüentemente, podendo apresentar uma interface inorgânica/orgânica, inorgânica/inorgânica ou ainda orgânica/orgânica (XU et al., 2016; BARKALINA, et al., 2014; ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004). Na interface dos blocos de construção, os componentes se “comunicam” através de interações reversíveis não covalentes (por exemplo, van der Waals, interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio) e/ou covalente dinâmica (ligação dissulfeto, imina, etc.), tais interações em nível molecular tornam os nanomateriais híbridos macroscopicamente homogêneos (WEI; YAN; HUANG, 2015; SANTOS et al., 2016).

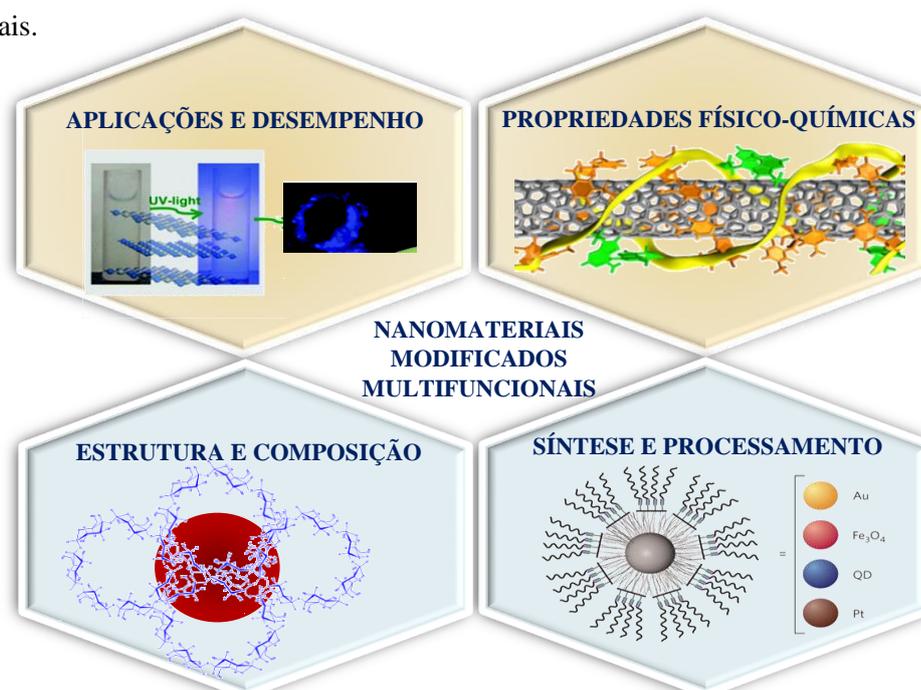
Nesta abordagem adotada, um nanomaterial híbrido pode exibir duas ou mais funcionalidades simultaneamente, por exemplo, resposta magnética (LIU et al., 2016a), propriedades elétricas (BOUILLY et al., 2015), eletroquímicas (SONG, et al., 2015), ópticas (TANAKA; HASHIMOTO; KOMINAMI, 2014), luminescentes (TIAN et al., 2014), catalíticas (KIM et al., 2016), compatibilidade biológica (SHOKOUHIMEHR et al., 2010a), capacidade *drug-delivery* (ZHOU; WANG; ZHU, 2016), etc. Desta forma, a multifuncionalidade do nanomaterial híbrido está relacionada com o conhecimento das propriedades físico-químicas dos materiais precursores e das interações específicas em nível molecular entre os componentes para formar entidades supramoleculares com características bem definidas (RUNOWSKI; LIS, 2016; LEHN, 2007).

Dentre os tipos de mecanismos para o design de arquiteturas híbridas funcionais destaca-se o método de automontagem que consiste na formação espontânea de estruturas organizadas (sem intervenção humana), provenientes de blocos de construção que interagem

uns com os outros diretamente (por meio de interações fracas como de van der Waals, e ainda, por interações fortes como ligações covalentes) e/ou indiretamente, através do ambiente em que as partículas dos componentes estão dispersas (GRZELCZAK et al., 2010). Assim, a automontagem corresponde a interação espontânea entre duas ou mais subunidades de partículas (moléculas, íons, blocos de construção, etc.) para formar materiais com novas estruturas e propriedades (WHITESIDES; GRZYBOWSKI, 2002).

Ainda nesse contexto, se faz oportuno (e necessário) desenvolver nanomateriais visando uma função específica. Para esta finalidade é desejável controlar as propriedades físicas e físico-químicas dos materiais de interesse. Desta forma, na estratégia selecionada para o desenvolvimento de estruturas híbridas multifuncionais deve-se considerar a relação entre aplicação, estrutura, propriedades e preparação, conforme o esquema da Figura 1. Neste sentido, quando se busca desenvolver um nanomaterial híbrido para uma aplicação específica, deve-se conhecer as propriedades físico-químicas dos materiais precursores necessárias para serem usadas naquela aplicação. A partir disto, compreender qual é a estrutura e composição química dos nanomateriais capazes de fornecer as propriedades desejadas e, por fim, investigar qual a rota sintética de preparação capaz de produzir aquele nanomaterial híbrido com estrutura e composição química desejadas para melhores aplicações e desempenho (ZARBIN, 2007).

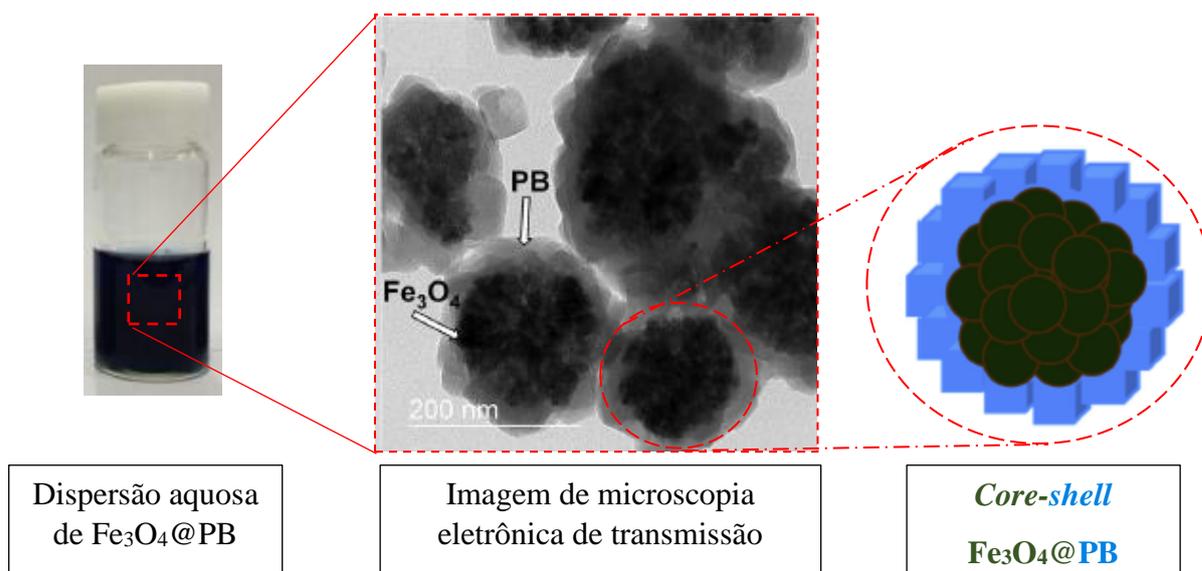
Figura 1. Representação esquemática entre aplicação, estrutura, propriedade e preparação de nanomateriais.



Fonte Adaptada – ZARBIN, 2007

Portanto, nanopartículas híbridas modificadas representam uma classe de nanomateriais que vem despertando o interesse da comunidade científica devido a possibilidade de produzir materiais avançados com múltiplas funcionalidades, sendo que as novas propriedades em nanoescala dependem da composição, dimensionalidade e morfologia dos nanomateriais (HAZUT et al., 2016). Um exemplo de nanomaterial híbrido multifuncional foi reportado recentemente por Santos e colaboradores, através do revestimento da superfície de magnetita (Fe_3O_4) com ácido tânico ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AT}$), sendo promissor em aplicações catalíticas e biomédicas (SANTOS et al., 2016). Em outro estudo, foi reportado a síntese de um adsorvente magnético, contendo nanopartículas de magnetite (Fe_3O_4 NPs) e nanocubos de azul da Prússia (PB NCs), visando descontaminação do céscio em água, que apresentou adsorção seletiva e excelente eficiência para remoção do ^{137}Cs com separação magnética rápida do adsorvente (YANG et al., 2016). A Figura 2 representa a ilustração de uma estrutura do tipo *core-shell* ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PB}$) constituída de núcleo formado por um aglomerado de nanopartículas de Fe_3O_4 (nanoclusters) revestido por nanocubos de azul da Prússia.

Figura 2. Esquema da estrutura *core-shell* do sistema constituído de Fe_3O_4 NPs funcionalizadas com nanocubos de azul da Prússia.



Fonte Adaptada – YANG et al., 2016

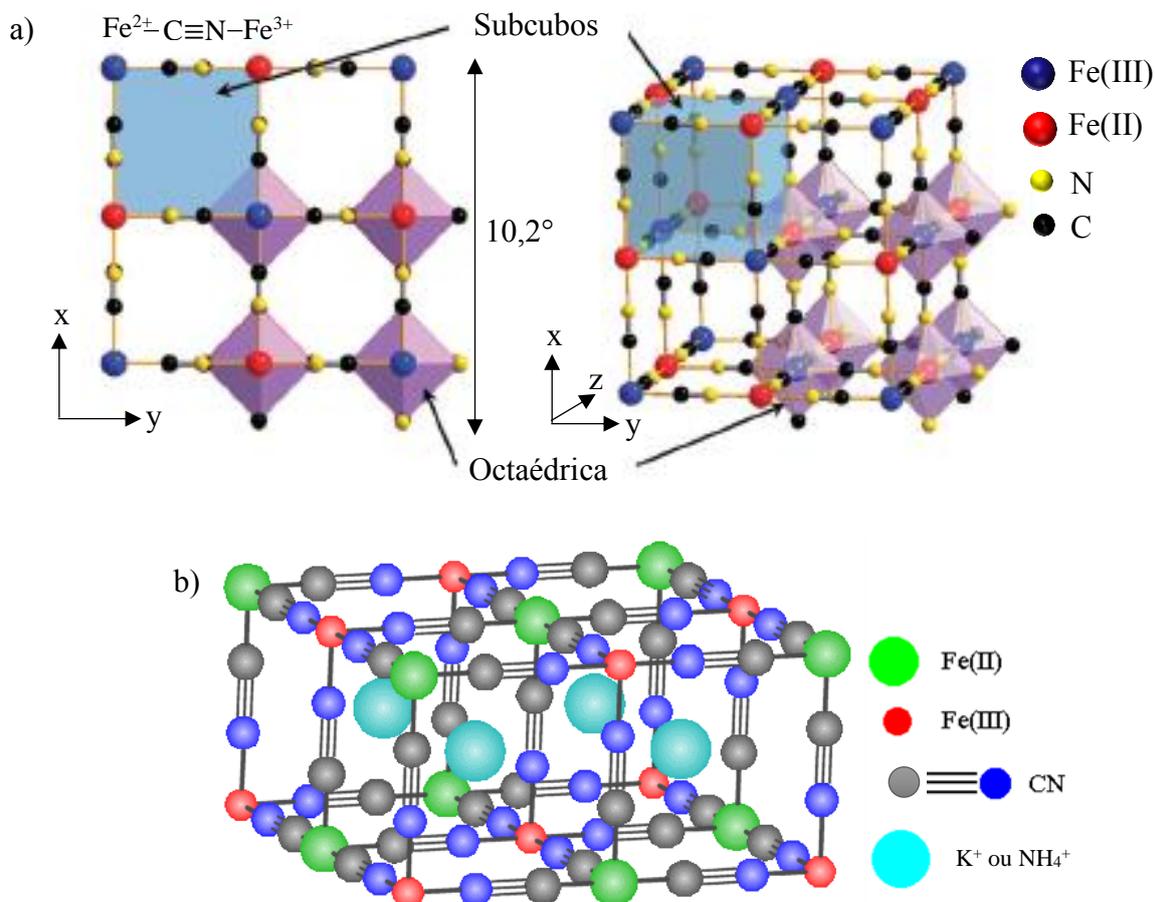
1.2 Nanopartículas de Azul da Prússia (PB NPs)

As nanopartículas de azul da Prússia são um dos blocos de construção mais usados para preparação de estruturas híbridas multifuncionais (KONG et al., 2015). O azul da Prússia (*Prussian Blue*, PB) é um dos mais conhecidos composto de coordenação de valência mista, que pertence a classe dos hexacianoferratos de metais de transição. Sua fórmula geral pode ser $M_xFe^A_y[Fe^B(CN)_6]_z.nH_2O$, onde M é um metal alcalino, A e B são diferentes estados de oxidação, x, y e z são coeficientes estequiométricos e n representa o número de moléculas de água nos interstícios do PB (CIABOCCO et al., 2014; KARYAKIN, 2001).

Os primeiros estudos a respeito da estrutura cristalina e composição química do PB com base nos padrões de difração de raios X (DRX) revelaram uma estrutura básica (Figura 3), constituída por íons férricos (Fe^{3+}) e ferrosos (Fe^{2+}), intercalando-se em uma rede cristalina cúbica de face centrada (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) por meio de ligantes cianetos ($C\equiv N$) em ponte (KEGGIN; MILES, 1936; KARYAKIN, 2001). Assim, cada sítio Fe^{2+} coordena-se octaédricamente por seis unidades $-CN$ e cada sítio Fe^{3+} se liga a seis unidades $-NC$ (Figura 3a), de modo que os átomos de carbono dos CN se encontram coordenados ao Fe^{2+} (baixo spin, $S = 0$) e os átomos de nitrogênio coordenados ao Fe^{3+} (alto spin, $S = 5/2$) (BUSER et al., 1977; ITAYA; UCHIDA, 1986; KARYAKIN, 2001; ROGEZ et al., 2001). Além disso, a estrutura permite interações magnéticas entre os íons Fe^{3+} ao longo das ligações $Fe^{3+}-NC-Fe^{2+}-CN-Fe^{3+}$ com dimensões na ordem de $10,2 \text{ \AA}$ (NOSSOL; ZARBIN, 2012).

Estas primeiras investigações ainda propuseram duas estruturas com diferentes estequiometrias para o azul da Prússia, uma forma “solúvel” de fórmula $A^+Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6].xH_2O$ ($A = K^+, Na^+$ ou NH_4^+) e outra “insolúvel” cuja fórmula molecular é $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3.yH_2O$. Os termos “solúvel” e “insolúvel” se referem à possibilidade do composto em peptizar, ou seja, ocorre quando se tem o contato entre um coloide e uma fase dispersante. Nesta fase, o PB “solúvel” aparenta formar uma solução em água porque é facilmente peptizado como um sol coloidal azul, devido à presença de íons potássio que proporciona a maior incidência de mobilidade (BUSER et al., 1977; KARYAKIN, 2001; RICCI; PALLESCHI, 2005). Na forma “solúvel” (Figura 3b), os íons K^+ ou íons de raios hidrodinâmicos semelhantes ocupam as cavidades dos sítios intersticiais, de modo que na estrutura “insolúvel” o excesso de íons Fe^{3+} substituem os íons potássio nessas vacâncias intersticiais. Portanto, esta classificação não possui nenhuma conotação de solubilidade, pois ambas as estruturas são insolúveis com semelhante constante de produto de solubilidade muito baixa ($\sim Kps = 10^{-40}$) (NEFF, 1978; CIABOCCO et al., 2014).

Figura 3. Representações das estruturas cúbicas do azul da Prússia: a) insolúvel e b) solúvel.

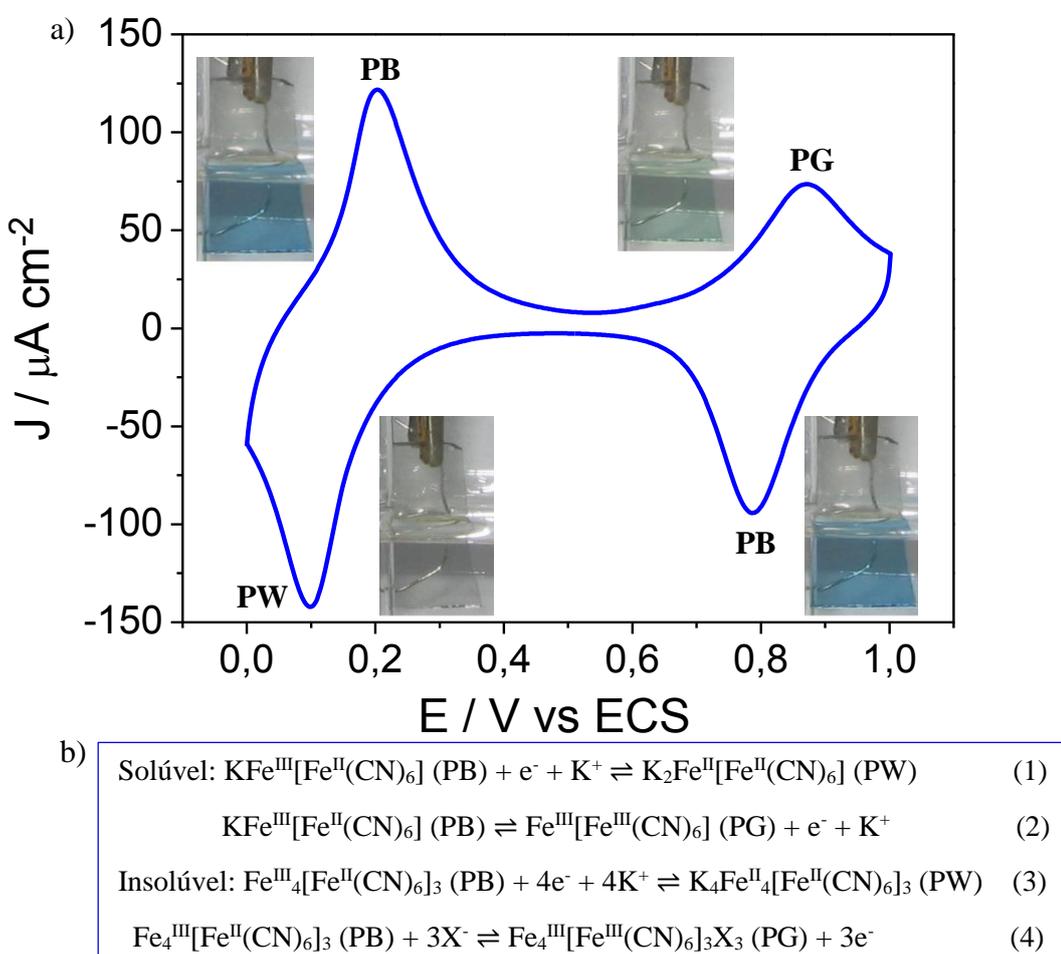


Fonte Adaptada – LU et al, 2012

Nanopartículas de azul da Prússia vêm sendo bastante utilizadas como mediador de transferência de elétrons em eletrodos modificados para desenvolvimento de sensores e biossensores, devido às suas excelentes propriedades eletroquímicas como reversibilidade, sensibilidade, eletrocatalise e estabilidade (KONG et al., 2015). O voltamograma cíclico típico em estudos envolvendo a formação de filmes de PB NPs em substratos condutores apresenta dois processos redox bem definidos (Figura 4a), sendo que durante a redução do PB forma-se um filme incolor denominado de branco da Prússia (*Prussian White*, PW) e no processo de oxidação do PB um filme verde claro chamado de verde da Prússia (*Prussian Green*, PG) ou em alguns casos um filme amarelo denominado de amarelo da Prússia (*Prussian Yellow*, PY) (KARYAKIN, 2001; SILVA et al., 2010). Os processos de redução são relacionados com a incorporação de cátions (normalmente íons K^+) na superfície do eletrodo independentemente se as formas do PB forem “solúvel” ou “insolúvel” (KONG et al., 2015). Por outro lado, a oxidação de sistemas de baixo spin (sítio do hexacianoferrato II)

envolve a perda de cátions na forma “solúvel” ou a incorporação de ânions do eletrólito na forma “insolúvel”, conforme mostram as reações redox da Figura 4b (KONG et al., 2015). As reações de oxidação e redução ocorrem nos centros de ferro devido ao PB apresentar uma estrutura do tipo zeólita porosa que permite o fluxo de cátions através dos canais e “buracos” das estruturas cristalinas. Estes íons são necessários para realizarem o fenômeno de compensação de cargas nas estruturas do PB (KONG et al., 2015). Assim, a natureza dos cátions contidos no eletrólito suporte influencia no comportamento eletroquímico do PB e depende de seus raios de hidratação. Como o comprimento dos raios dos canais na rede cristalina do PB é de aproximadamente 1,6 Å, então espécies iônicas com raios hidrodinâmicos superiores ($\text{Li}^+ = 2,37 \text{ \AA}$; $\text{Na}^+ = 1,83 \text{ \AA}$) não podem atravessar esses canais dificultando os processos redox após alguns ciclos de varredura. No entanto, a atividade eletroquímica é favorecida na presença de íons K^+ (1,25 Å), Cs^+ (1,19 Å) e NH_4^+ (1,25 Å) (RICCI; PALLESCHI, 2005; ITAYA; ATAKA; TOSHIMA, 1982).

Figura 4. Voltamograma cíclico para PB NPs depositadas sobre ITO (óxido de estanho dopado com índio) na presença de KCl a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (a); reações redox das formas “solúvel” e “insolúvel” (b).



Fonte Adaptada – RODRIGUES, G.A. Teresina 2012; NOSSOL, E. Curitiba 2009

Existem diversas rotas sintéticas para se preparar nanopartículas de azul da Prússia, as principais são: precipitação química (CHENG et al., 2014), método hidrotérmico (HU; JIANG, 2011), síntese eletroquímica (SINGH; JAIN; SINGLA, 2015) e método sonoquímico (WU et al., 2006). A precipitação química na presença dos precursores de ferro, usualmente em estados de oxidação diferentes, é o método mais utilizado devido a simplicidade e baixo custo. Este consiste basicamente da mistura direta de soluções aquosas contendo íons Fe^{3+} e o íon complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ ou íons Fe^{2+} e o íon complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, sob atmosfera inerte à temperatura ambiente ou elevada (KARYAKIN, 2001; SILVA et al., 2010). Após a mistura, observa-se imediatamente a formação de um coloide de coloração azul devido à baixa constante do produto de solubilidade do PB ($K_{ps} = 3,3 \times 10^{-41}$) (ZHANG et al., 2009). As Equações 1 e 2 representam basicamente as reações que se processam quando se misturam estas soluções aquosas de sais de ferro em diferentes estados de oxidação:



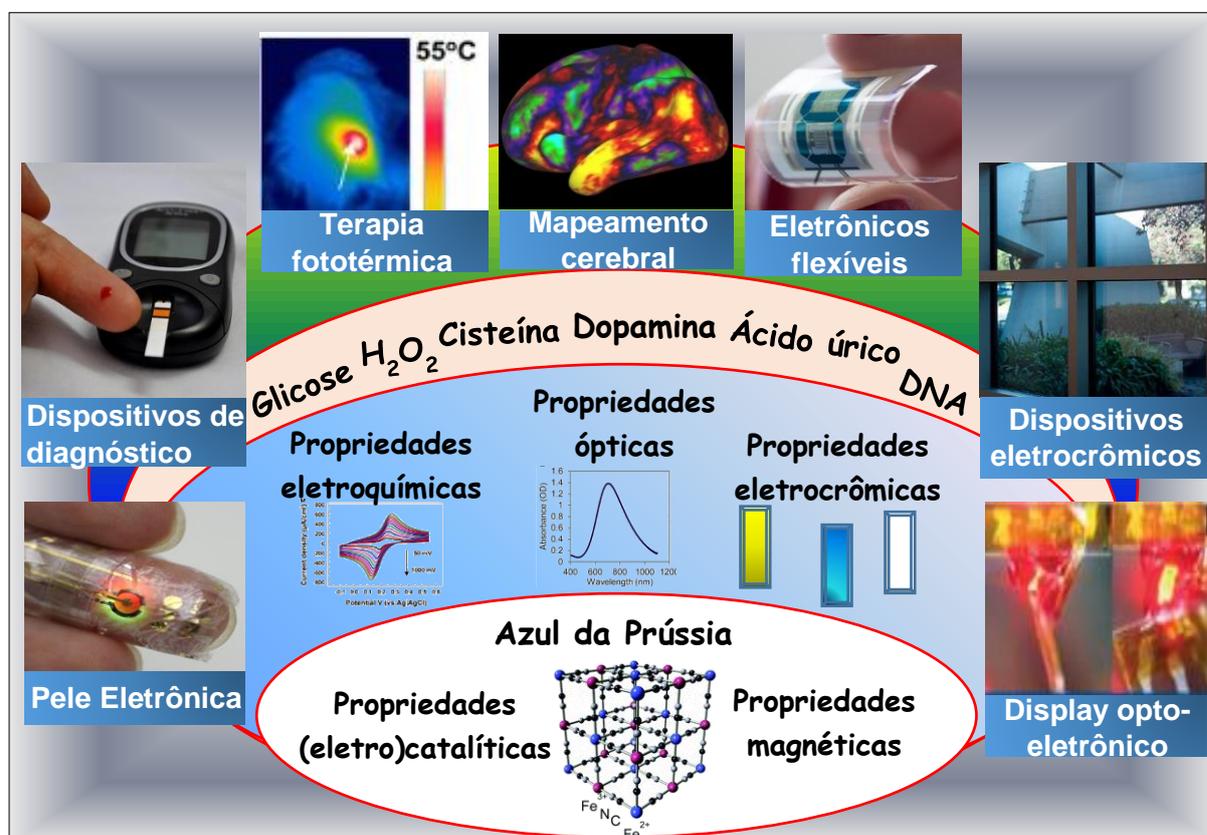
Utilizando o método de precipitação química pode-se preparar PB NPs com diferentes morfologias, estados organizacionais e tamanhos. Por exemplo, a literatura reporta a síntese de nanopartículas esféricas de PB com uma distribuição de tamanho estreita e diâmetro médio de $4,1 \pm 0,7$ nm. Além disso, não foi observado a formação de agregados devido ao polímero poli(vinilpirrolidona) (PVP) proteger as PB NPs de um contato molecular (ESPINOZA-CASTAÑEDA et al., 2015). Em outro estudo, Cheng e colaboradores relataram a síntese de nanocubos de PB, através da simples mistura de soluções aquosas de FeCl_3 e $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ na presença do ácido cítrico que agiu como um agente de cobertura superficial para assegurar boa estabilidade coloidal na formação das nanopartículas. Observou-se também, que não houve a formação de aglomerados e que os tamanhos dos nanocubos eram bastante uniformes com comprimento de aresta de aproximadamente 60 nm (CHENG et al., 2014).

As nanopartículas de azul da Prússia vêm despertando interesse por apresentar propriedades singulares, tais como: elétrica (NOSSOL; ZARBIN, 2012), eletroquímica (SHEN et al., 2009), magnética (SHOKOUHIMEHR et al., 2010b), eletrocatalítica (PANDEY; PANDEY; CHAUHAN, 2012) e óptica (SHEN et al., 2009) tendo aplicações em (bio)catálise (PANDEY; PANDEY; CHAUHAN, 2012), (bio)sensores (LIN et al., 2015), remoção do césio radioativo (YANG et al., 2016), diagnóstico de ressonância por imagem

(SHOKOUHIMEHR et al., 2010a), terapia fototérmica (SU et al., 2016; CHENG et al., 2014) entre outras.

Nanomateriais baseados em PB, um dos mais eficientes mediadores eletroquímicos, têm sido usados como sensores e biossensores para biomedicina e análises ambientais (KONG et al., 2015). Em estudos anteriores, foram demonstrados ser aplicável à detecção do peróxido de hidrogênio em baixo potencial aplicado, permitindo a integração de enzimas oxidase enquanto reduzia outros interferentes eletroquímicos (KONG et al., 2014; KONG et al., 2015). Outros biossensores a base de PB, tais como de DNA (WANG et al., 2014; SUWANSA-ARD et al., 2008), colesterol (VIDAL et al., 2004), lactato (YASHINA et al., 2010), glicano (GAO et al., 2014), nicotinamida adenina dinucleotídeo reduzido (NADH) (RICCI et al., 2007), antígeno carcinoma (CHEN et al., 2008), anti-hipertensivo (ZARGAR; HATAMIE, 2014), têm sido relatados nas últimas décadas. Desse modo, a capacidade de montar e padronizar heteroestruturas baseadas em PB é promissora para aplicações clínicas, médicas, de segurança alimentar e tecnológicas (Figura 5).

Figura 5. Algumas das propriedades do azul da Prússia e potenciais aplicações.

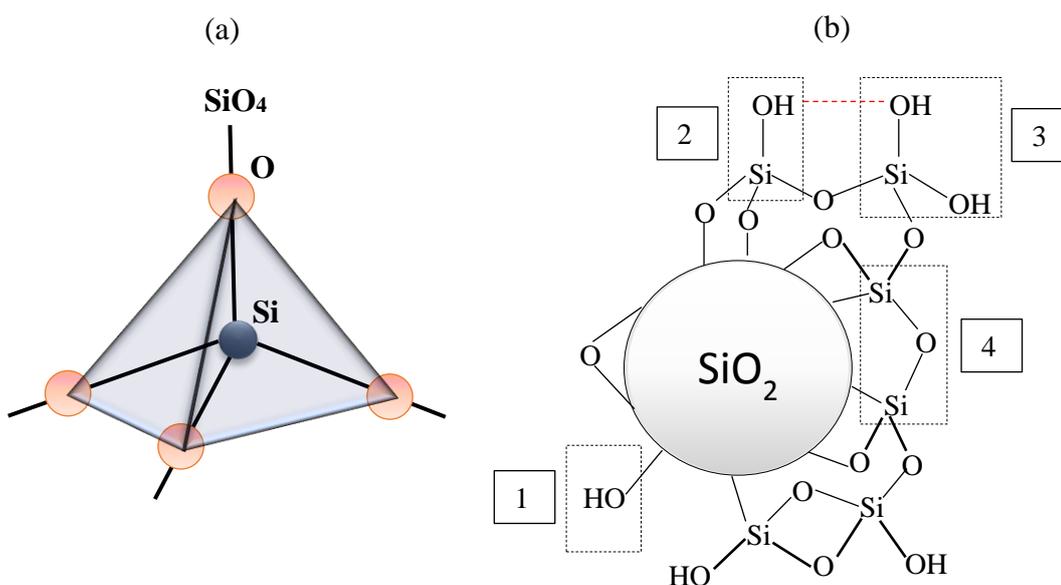


Fonte Adaptada – KONG et al., 2015

1.3 Sílica: Estruturas, Propriedades e Processo Sol-Gel

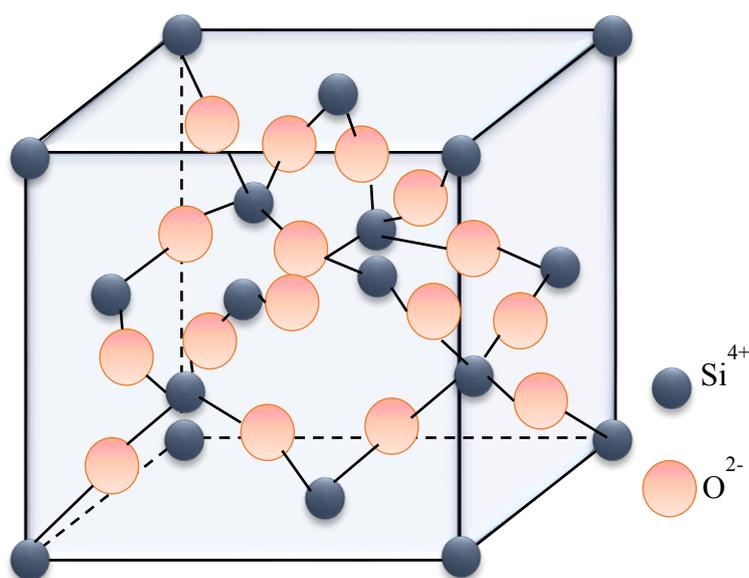
As nanopartículas de sílica também são usadas com bastante frequência em diversos trabalhos para preparação de nanomateriais multifuncionais com a superfície quimicamente modificada (RAHMAN; PADAVETTAN, 2012; CIRIMINNA et al., 2013). A sílica (dióxido de silício, SiO_2) é um polímero inorgânico inerte, não volátil, resistente, poroso e ocorre em diferentes formas, quase todas com estruturas tridimensionais formadas a partir de blocos de construção de SiO_4 tetraédrico (Figura 6a) (HOUSECROFT; SHARPE, 2013; JOSÉ; PRADO, 2005). Cada unidade tetraédrica fica conectada à seguinte através do compartilhamento de um átomo de oxigênio formando pontes siloxanos (Si-O-Si). Os grupos OH da superfície são divididos da seguinte forma (Figura 6b): silanóis livres (Si-OH), grupos silanóis vicinais unidos por meio de ligação de hidrogênio e geminais (HO-Si-OH), dispersos na superfície conferindo caráter hidrofílico, os quais são sensíveis às reações que possibilitam as modificações químicas com grupos funcionais específicos (JOSÉ; PRADO, 2005; ZOU; WU; SHEN, 2008). Finalmente, deve-se levar em conta que existe água estruturalmente ligada dentro dos interstícios da sílica nos ultramicroporos com diâmetro inferior a 1 nm, isto é, devido à presença de grupos silanóis no interior formando esses poros (ZHURAVLEV, 2000).

Figura 6. Representação da unidade tetraédrica (SiO_4) (a) e esquema da estrutura da sílica (b) em destaque os grupos silanol livre (1), silanol vicinal (2), silanol geminal (3) e siloxano (4).



O dióxido de silício pode ocorrer na forma cristalina ou amorfa, sendo encontrado abundantemente em formas naturais impuras como arenito, argila, quartzo, ametista, opala, ágatas etc. Assim, a sílica é conhecida por ocorrer em muitas fases ou estruturas cristalinas (α -quartzo, β -quartzo, α -cristobalita, α -tridimita, β -tridimita, γ -tridimita, coesita e outras), além de algumas fases amorfas (opala, sílica gel, hialita, vidro de sílica natural) (SALH, 2011). A Figura 7 mostra a representação da célula unitária da β -cristobalita, cuja a estrutura está relacionada com a rede do diamante. A estrutura idealizada apresentada tem ângulo de ligação Si-O-Si de 180° , enquanto, na prática esse ângulo é de 147° , indicando que as interações no SiO não são puramente eletrostáticas (HOUSECROFT; SHARPE, 2013). Os diferentes polimorfos da sílica assemelham-se a β -cristobalita por terem unidades tetraédricas SiO₄, mas cada um é único por exibir um diferente arranjo desses blocos de construção (HOUSECROFT; SHARPE, 2013).

Figura 7. Ilustração da célula unitária da β -cristobalita.

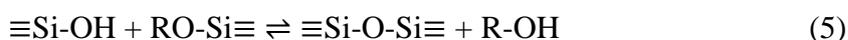


Fonte – HOUSECROFT; SHARPE, 2013

Os principais métodos para obtenção de nanopartículas de sílica (SiO₂ NPs) envolvem o processo sol-gel (método de Stöber), polimerização em microemulsão, método de micela reversa e polimerização por dispersão (ZOU; WU; SHEN, 2008; KNOPP; TANG; NIESSNER, 2009). A rota sintética, indiscutivelmente, mais empregada é o processo sol-gel, que consiste na formação de uma rede polimérica inorgânica por reações de gelificação a baixas temperaturas. As reações resultam da transição sol-gel (líquido-sólido), ou seja, o sol se refere a suspensão coloidal de partículas (1 a 1000 nm) estável em um líquido e o gel é

formado pela estrutura rígida de partículas coloidais interconectadas (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios (JOSÉ; PRADO, 2005). Este processo foi descrito primeiramente por Stöber e colaboradores para síntese de partículas esféricas de sílica monodispersas amorfas, cujos os tamanhos variaram entre 10 nm a 2µm, através da hidrólise e condensação de uma solução diluída de tetraetilortossilicato (TEOS) em uma mistura de água, álcool e amônia. As características finais das partículas de sílica tais como dimensionalidade e homogeneidade a partir do método de Stöber dependem da concentração de TEOS, concentração de amônia, quantidade de água, temperatura da reação e natureza do álcool utilizado como solvente (STÖBER; FINK; BOHN, 1968).

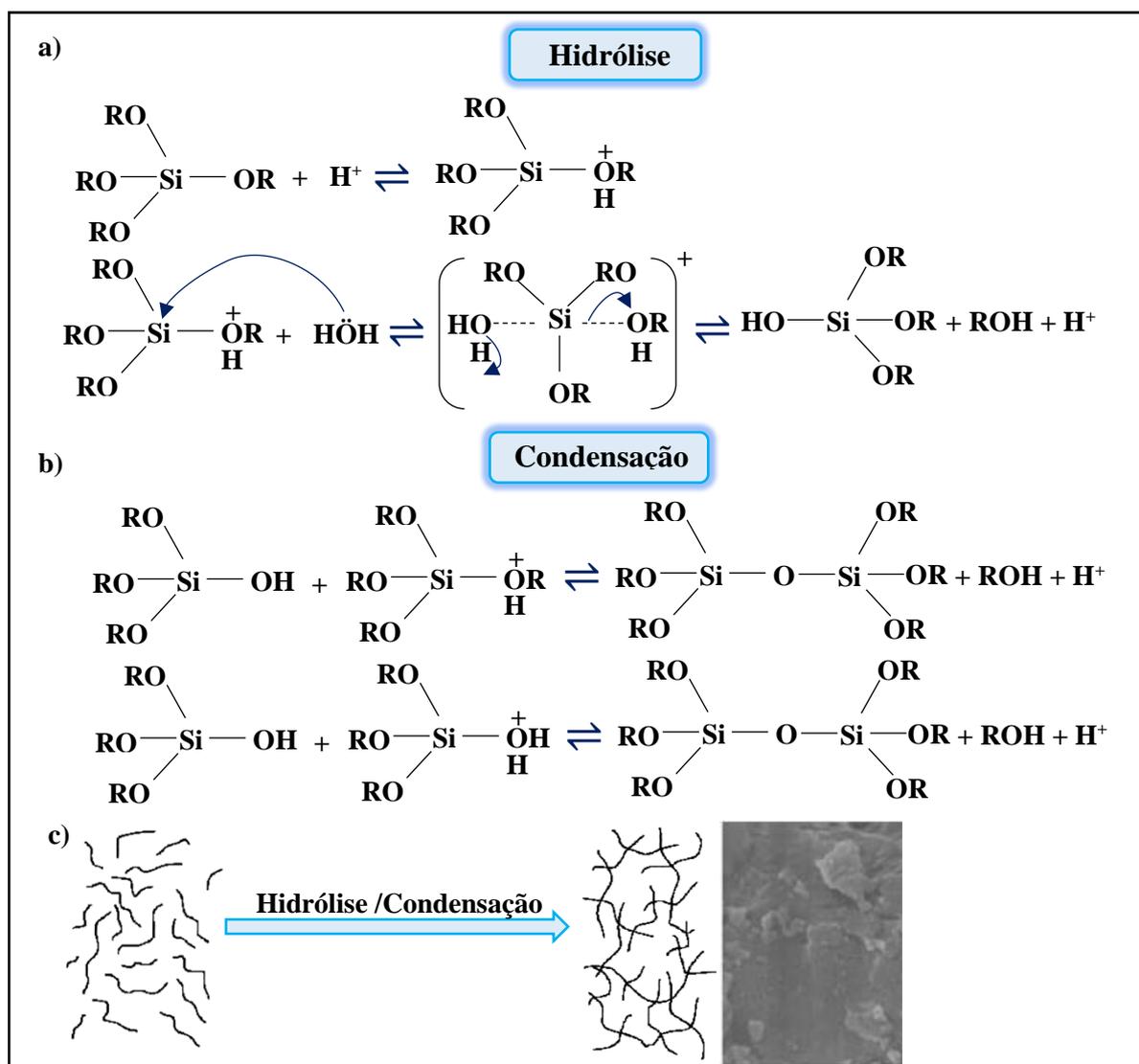
As reações sol-gel ocorrem a partir de alcóxidos inorgânicos do tipo $ROM(OR')_3$, em que geralmente M é Si, Al, Zr ou Ti, e R pode ser igual a R', como alcóxidos metóxi (OCH_3), etóxi (OCH_2CH_3), n-propóxi [$O(CH_2)_2CH_3$] e o sec-butóxi [$H_3C(O)CHCH_2CH_3$]. Porém, o mais frequentemente utilizado é o tetraetoxissilano (TEOS – $Si(OC_2H_5)_4$) (AIROLDI; FARIAS, 2004). As principais reações de gelificação envolvidas neste processo são a hidrólise (Equação 3), na qual os grupos OR são substituídos por grupos silanóis (Si-OH), sendo que tais grupos podem reagir entre si por condensação aquosa (Equação 4) ou com outros grupos OR (Equação 5) por condensação alcoólica formando ligações Si-O-Si, dando origem a uma rede tridimensional de sílica (BENVENUTTI et al., 2009).



Estas reações de gelificação são normalmente bastante lentas, tornando-se necessário o uso de catalisadores ácidos ou básicos. A reação de hidrólise, em condições ácidas, ocorre a protonação do grupo alcóxido em uma etapa rápida de primeira ordem, diminuindo a densidade eletrônica do silício e tornando-o mais susceptível a um ataque nucleofílico. Em seguida, este ataque é realizado pela água via mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (SN_2-Si), tornando o grupo alcóxido com carga positiva um melhor grupo abandonador. Por fim, ocorre a formação de estado de transição (penta-coordenado) e saída do grupo alcóxido (Figura 8a) (BRINKER, 1988; ALFAYA; KUBOTA, 2002). Cabe frisar que no processo sol-gel somente a etapa de hidrólise é bastante compreendida, pois as reações

de condensação ocorrem antes (ou simultaneamente) da reação de hidrólise, tornando o mecanismo muito complexo. Contudo, pode-se cogitar um mecanismo reacional para etapa de condensação envolvendo catálise ácida (Figura 8b). Deste modo, o grupo silanol pode reagir com o alcoxissilano protonado por heterocondensação ou então, reagir com outro grupo silanol, neste caso protonado (homocondensação) (HECH; WEST, 1990). Vale ressaltar que na catálise ácida a velocidade de condensação será maior que a da hidrólise, levando a formação de cadeias mais longas lineares que se unem para formar géis poliméricos, os quais após a secagem formam uma matriz de baixo volume de poros e cujo tamanho é, geralmente, menor que 2 nm de diâmetro, chamados de microporos (Figura 8c) (BENVENUTTI et al., 2009; ALFAYA; KUBOTA, 2002).

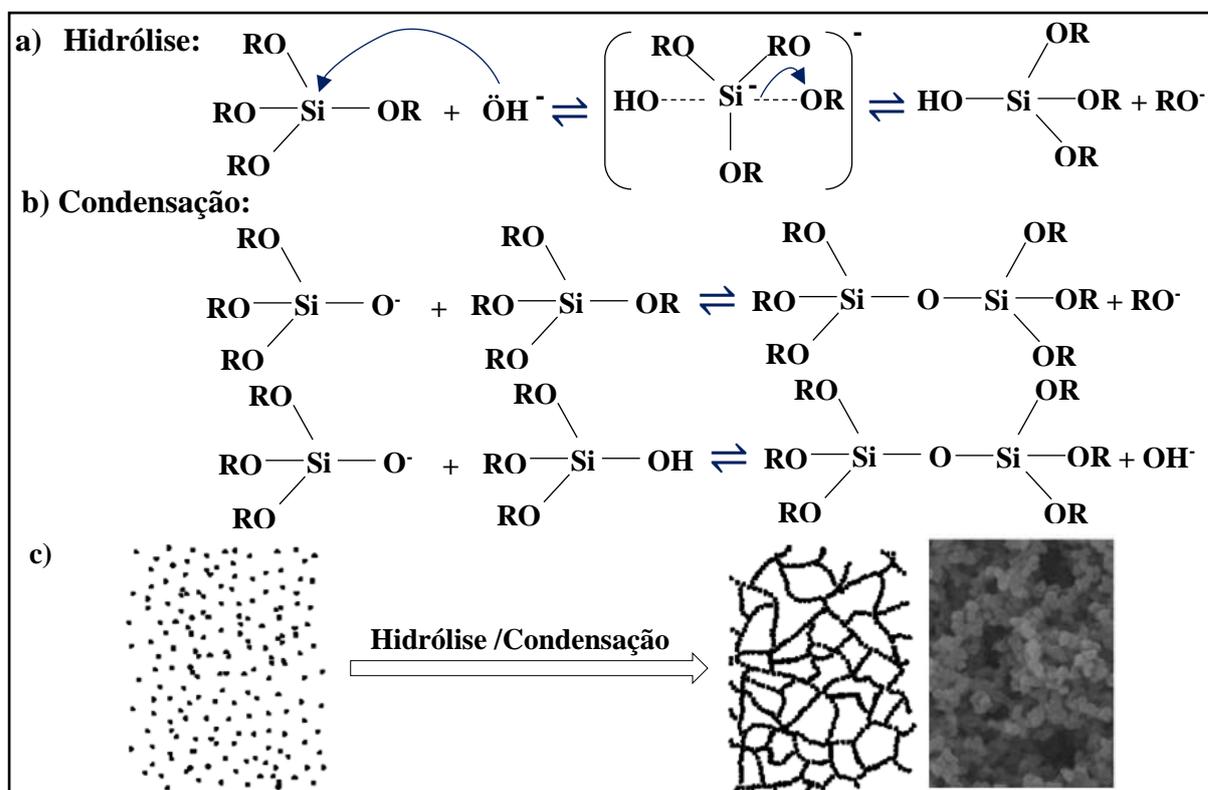
Figura 8. Mecanismos de catálise ácida: a) hidrólise; b) condensação e c) imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um material híbrido à base de sílica.



Fonte Adaptada – BENVENUTTI et al., 2009; ALFAYA; KUBOTA, 2002

Entretanto, quando a reação for catalisada em meio básico, o sistema reacional apresenta íons hidroxila (OH^-) e silanatos (SiO^-), sendo melhores nucleófilos que a água e o silanol. Assim, o ataque nucleofílico ao átomo de silício se dar por OH^- para hidrólise ou SiO^- no caso da condensação. Na hidrólise, o mecanismo também é do tipo $\text{SN}_2\text{-Si}$, onde o ânion OH^- substitui o RO^- para formar um intermediário penta-coordenado carregado negativamente, seguido pela saída de um ânion alcóxido com inversão do silício tetraédrico (Figura 9a) (HECH; WEST, 1990). Quanto as reações de condensação, propõe-se que o silanol obtido, sendo mais ácido que o álcool, é desprotonado pelo RO^- produzindo o íon SiO^- , que pode atacar a molécula do alcoxissilano (heterocondensação) ou a molécula de silanol (homocondensação) configurando dois modos de formar a ligação Si-O-Si (Figura 9b) (HECH; WEST, 1990). Portanto, sob condições básicas, a velocidade de hidrólise será maior que a velocidade de condensação, levando à condensação ocorrer entre oligômeros de cadeias ramificadas no início do processo, os quais levam à formação de géis coloidais particulados (esféricos) que após a secagem, produzem materiais com alta porosidade e diâmetros de poros entre 2 e 50 nm, denominado de mesoporos (Figura 9c) (BENVENUTTI et al., 2009; ALFAYA; KUBOTA, 2002).

Figura 9. Mecanismos de catálise básica: a) hidrólise; b) condensação e c) imagem de MEV de sílica.



Fonte Adaptada – BENVENUTTI et al., 2009; ALFAYA; KUBOTA, 2002

Ainda no contexto do processo sol-gel, a alta densidade e reatividade dos grupos silanóis na estrutura da sílica são ferramentas cruciais para modificação química da superfície da sílica com grupos orgânicos específicos e está baseada na reação dos grupos silanóis com agentes de acoplamento silano, que possuem geralmente extremidades hidrolisáveis e organofuncionais (Tabela 1) (ZOU; WU; SHEN, 2008). Deste modo, estes compostos se caracterizam por possuírem grupos funcionais bastantes reativos que poderão se ligar a outros componentes por interação química ou por interação física (ZOU; WU; SHEN, 2008). Apresentam estrutura genérica do tipo X_3SiR , em que X representa os grupos hidrolisáveis, que são tipicamente grupos etoxi ou metoxi, sendo que o organo R representa a cadeia carbônica contendo o grupo funcional desejado. Assim, a modificação superficial é comumente usada para obter um grupo reativo sobre as nanopartículas de sílica, tais como amino (NH_2), aldeído (COH), vinil ($CH_2=CH-$), sulfidril (SH), carboxila (COOH), tornando os nanomateriais funcionais a base de sílica como uma das principais matrizes para a imobilização de biomoléculas (AN et al., 2007; ZOU; WU; SHEN, 2008; KNOPP; TANG; NIESSNER, 2009; LIU et al., 2017). Por exemplo, o grupo funcional amino é bastante usado em bioconjugações utilizando agentes de ligação cruzada (‘‘cross-linkers’’) e que pode se ligar a uma variedade de biomoléculas através de reações de condensação levando a formação de bases de Schiff que ficam ligadas covalentemente a rede de sílica através do átomo de nitrogênio (GELAMOS et al., 2009).

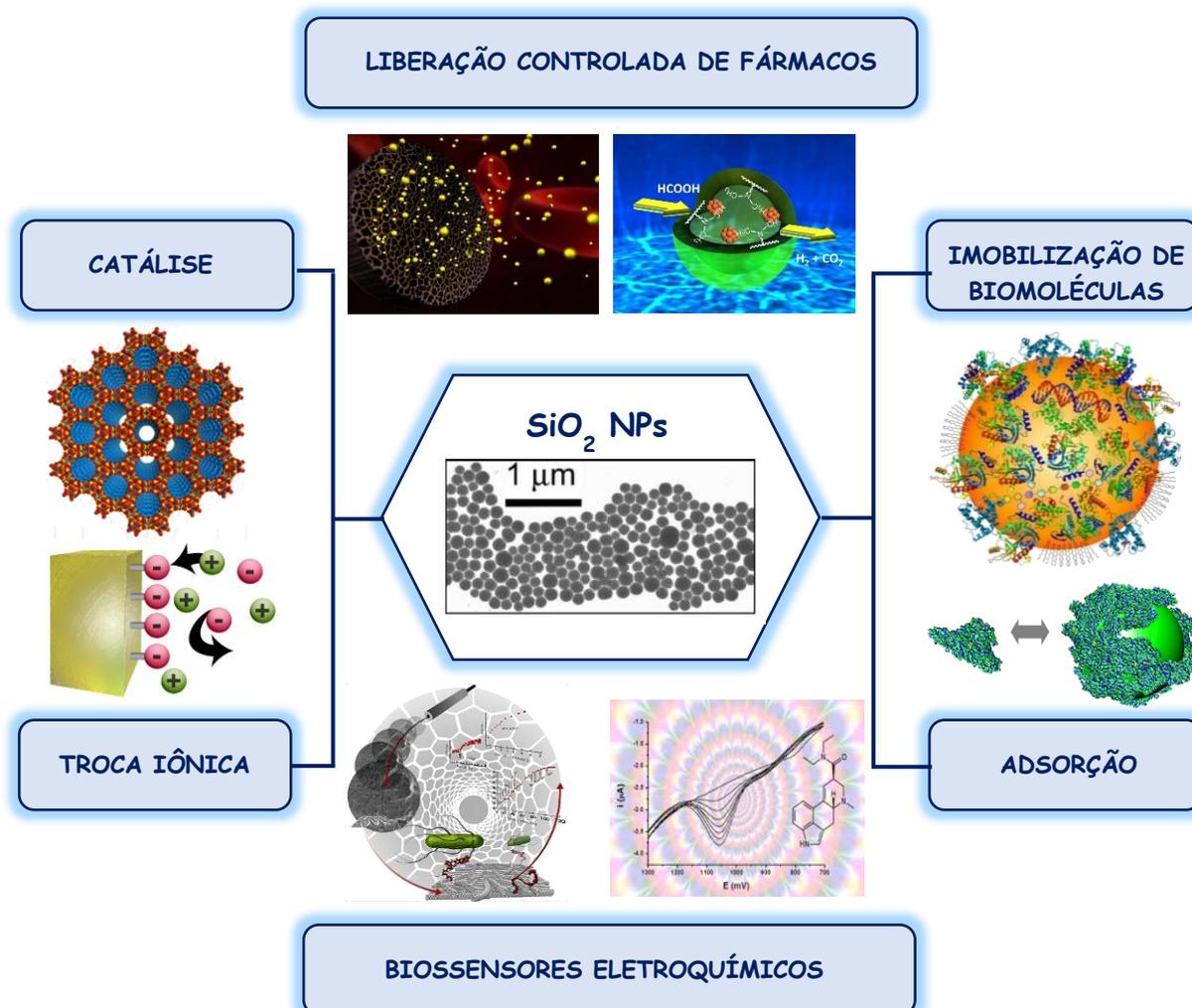
Tabela 1. Alguns agentes de acoplamento usados para modificação da superfície de SiO_2 NPs.

Nome	Abreviação	Fórmula química
3-aminopropiltrióxissilano	APTES (APTS, APTEOS)	$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$
3-aminopropiltrimetóxissilano	APTMS (APTMS)	$H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
Bis(trietóxissililpropil)tetrassulfano	TESPT	$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_4(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$
Metacrilóxiopropiltrióxissilano	MPTES	$CH_2=C(CH_2)COO(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$
3-mercaptopropiltrióxissilano	MPES	$SH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$
Viniltrióxissilano	VTES	$CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$

Fonte Adaptada – ZOU; WU; SHEN, 2008

Outras propriedades das nanopartículas de sílica incluem elevada estabilidade mecânica, alta área superficial, estabilidade química e térmica, transparência óptica e biocompatibilidade (MIRMOHSENI; GHARIEH; KHORASANI, 2016; ZOU; WU; SHEN, 2008). Desse modo, nanomateriais híbridos com a superfície modificada com SiO₂ NPs são comprovadamente usados em diversas aplicações, tais como: imobilização de biomoléculas, liberação controlada de fármacos, catálise, troca iônica, transporte de antimicrobianos, biossensores eletroquímicos e adsorção (Figura 10) (BAI et al., 2016; KNOOP; TANG; NIESSNER, 2009; WALCARIUS et al., 2005; RAHMAN; PADAVETTAN, 2012; WANG et al., 2017; CIRIMINNA et al., 2013). Ainda nesse contexto, a sílica por ser um material quimicamente inerte proporciona uma superfície modificada aos nanomateriais híbridos que mantém as propriedades dos blocos de construção em toda extensão do nanomaterial desenvolvido (CHAUDHURI; PARIJA, 2010).

Figura 10. Principais aplicações de nanomateriais híbridos modificados com nanopartículas de sílica.



Fonte – Arquivo pessoal

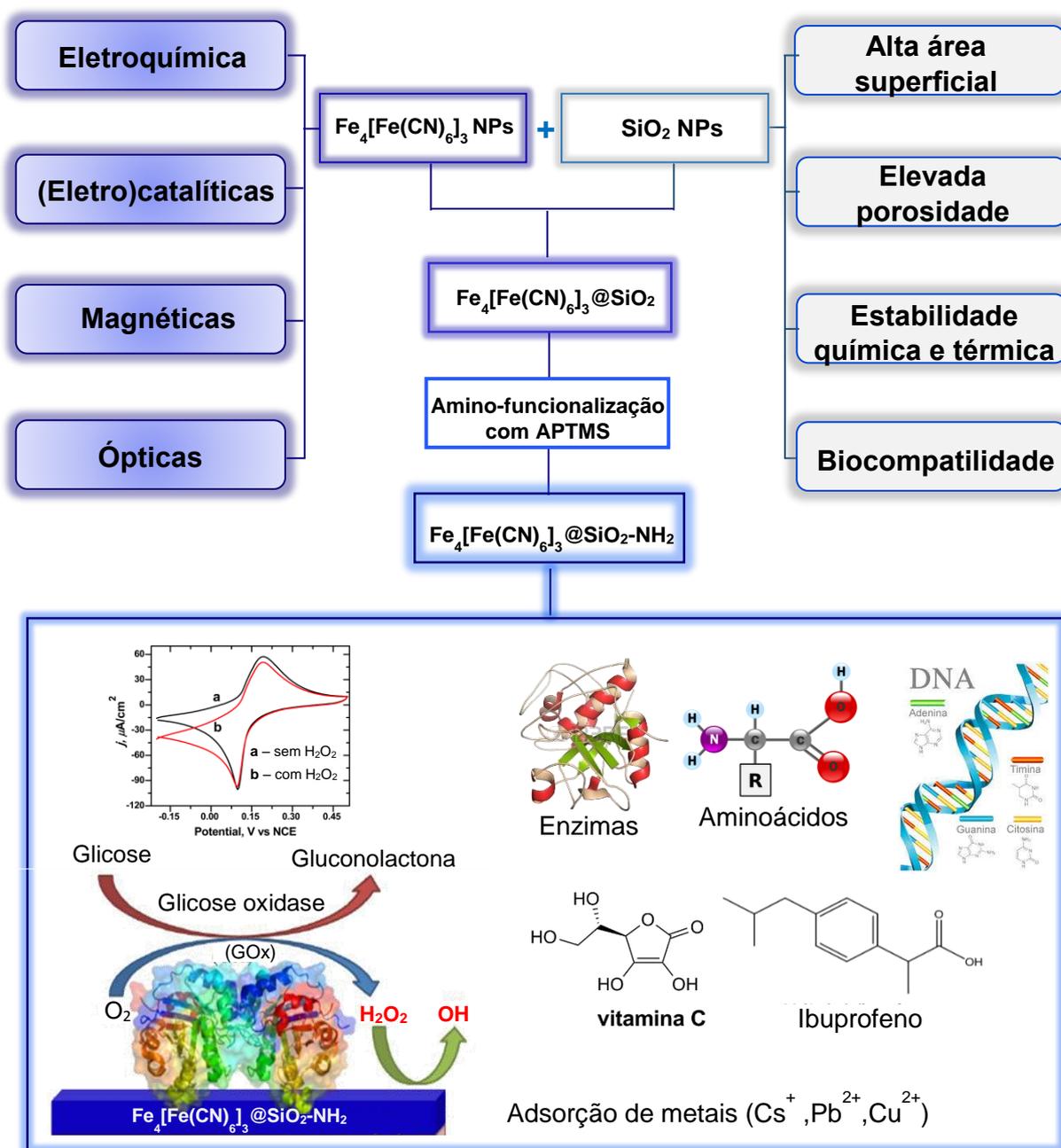
1.4 Nanomateriais Híbridos Multifuncionais contendo nanopartículas de Azul da Prússia e nanopartículas de Sílica

Nanomateriais modificados com múltiplas funcionalidades a base do azul da Prússia e sílica têm sido alvo de alguns estudos da literatura (SU et al., 2016; LI; YUAN; CHAI, 2010; WU et al., 2008). Neste sentido, Su e colaboradores reportaram a preparação de um novo nanomaterial multifuncional a partir de nanocubos de azul da Prússia revestidos com sílica mesoporosa e modificadas com polietilenoglicol (PEG), a estrutura *core-shell*, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@m\text{SiO}_2\text{-PEG}$. Este material após funcionalização com o antitumoral doxorrubicina (DOX) mostrou excelente eficiência terapêutica para o câncer de mama através da quimioterapia fototérmica (SU et al., 2016). Em outro estudo, os autores propuseram um novo biossensor de glicose, através da imobilização de nanopartículas de ouro sobre nanoesferas de sílica funcionalizadas com azul da Prússia. Este modelo mostrou um bom desempenho para imobilização da enzima glicose oxidase, sendo promissor para construção de biossensor e dispositivos bioeletrônicos (LI; YUAN; CHAI, 2010). Neste contexto de biossensores eletroquímicos, nanomateriais híbridos contendo sílica são modificadores de eletrodos atraentes, pois normalmente são sólidos porosos biocompatíveis formados por estruturas inorgânicas mecanicamente estáveis exibindo grandes áreas superficiais específicas ($200\text{-}1500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), susceptíveis a conter um elevado número de grupos funcionais orgânicos acessíveis a reagentes externos ou analitos (exceto alguns filmes finos que não podem ser tão porosos) (WALCARIUS et al., 2005). Essas estruturas porosas abertas permitem o acesso rápido e eficaz às funcionalidades ativas imobilizadas na interface eletrodo/solução. Espera-se que este acesso rápido assegure uma elevada sensibilidade à resposta eletroquímica, como na maioria dos processos de transferência de elétrons que são controlados por difusão (WALCARIUS et al., 2005).

Outro aspecto importante é que o processo sol-gel proporciona a obtenção de materiais de alta pureza em condições de síntese moderadas (temperatura e pH), mantendo a atividade dos agentes adsorvidos ou encapsulados. Ademais, o método sol-gel permite a funcionalização da superfície de sílica nos nanomateriais híbridos com grupos orgânicos específicos (BRANDA et al., 2010). Nesta abordagem, pode-se funcionalizar o nanomaterial contendo sílica proposto neste trabalho, através da condensação dos grupos Si-OH com o 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), que promove a formação de grupos aminos (NH_2) reativos na superfície das nanopartículas de sílica, sendo alvo de imobilização covalente de biomoléculas tais como, enzimas, vitaminas, fármacos, fragmentos de DNA, anticorpos,

peptídeos, aminoácidos (BAI et al., 2016; WANG et al., 2015; KNOPP; TANG; NIESSNER, 2009). Portanto, torna-se interessante investigar a morfologia, estrutura e propriedades químicas do nanomaterial híbrido $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, com vistas no desenvolvimento de sistemas que possam ser aplicados em (bio)sensores, dispositivos (bio)catalíticos, remoção de metais e, principalmente, para imobilização covalente de várias biomoléculas de interesse para biomedicina (Figura 11).

Figura 11. Esquema de combinação das propriedades de PB NPs com SiO_2 NPs e potenciais aplicações de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.



Fonte – Arquivo pessoal

Objetivos

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

- ✓ Sintetizar, caracterizar e investigar as propriedades supramoleculares do nanomaterial híbrido constituído por nanopartículas de azul da Prússia recobertas por sílica funcionalizada com grupos aminos.

2.2 Específicos

- ✓ Sintetizar as $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs isoladas, modificadas por sílica ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$) e funcionalizadas com grupos aminos ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$);
- ✓ Caracterizar os nanomateriais ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$) por técnicas de Espectroscopias Eletrônica e Vibracional nas regiões do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Infravermelho (FTIR), respectivamente;
- ✓ Identificar e estimar a quantidade de grupos NH_2 no nanomaterial híbrido ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$) por UV-Vis através do teste com a ninidrina;
- ✓ Estudar o estado organizacional, morfologia e a dimensionalidade dos nanomateriais por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- ✓ Investigar a cristalinidade de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ através de Difração de Raios X (DRX);
- ✓ Estudar as propriedades eletroquímicas dos nanomateriais, bem como avaliar o efeito do recobrimento superficial por sílica e grupos NH_2 nos processos redox das $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs utilizando a técnica de Voltametria Cíclica (VC).

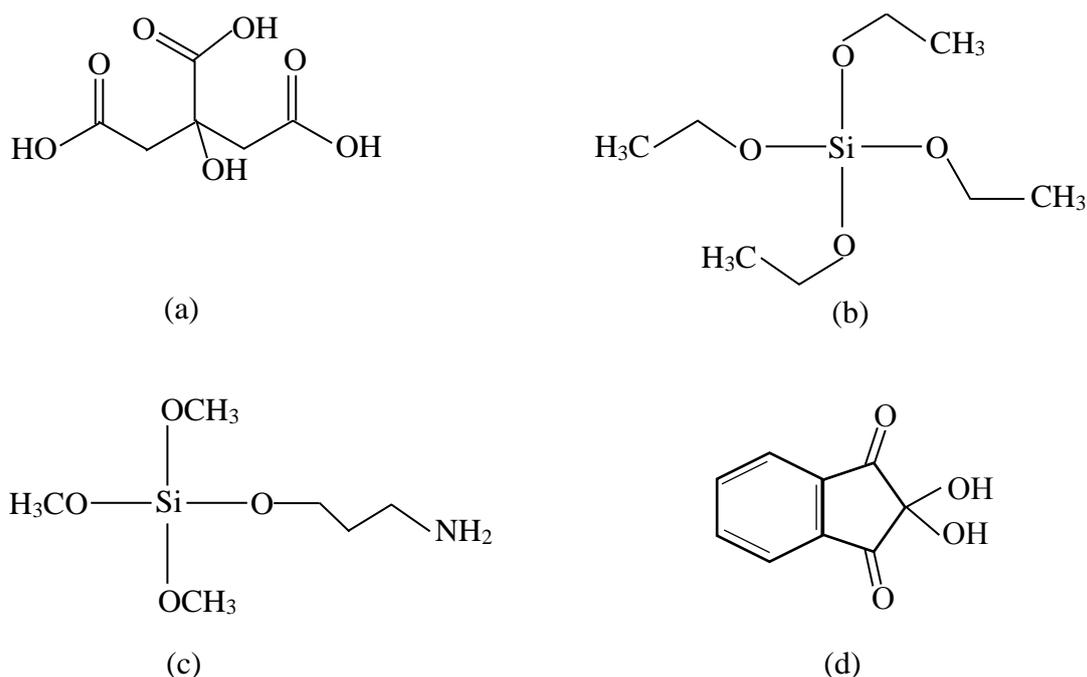
Parte Experimental

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Os materiais utilizados para o preparo do complexo de azul da Prússia foram o hexacianoferrato (II) de potássio trihidratado P.A. ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, procedência Isofar), cloreto de ferro (III) hexahidratado 99 % ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Aldrich) e ácido cítrico P.A. ($C_6H_8O_7$, Dinâmica). Para modificação com sílica utilizou-se o tetraetilortossilicato 99 % ($C_8H_{20}O_4Si$, TEOS), etanol absoluto P.A. e hidróxido de amônio 28 % (NH_4OH), adquiridos da Sigma-Aldrich e Dinâmica, respectivamente. Além disso, na etapa de funcionalização com grupos amino foi utilizado o organossilano 3-aminopropiltrimetoxissilano 97 % ($C_6H_{17}NO_3Si$, APTMS) adquirido comercialmente pela Sigma-Aldrich. A ninidrina P.A. ($C_9H_6O_4$, procedência Merck) foi utilizada para confirmar e estimar a quantidade de grupos amino na superfície do nanomaterial híbrido. As estruturas químicas de alguns destes materiais são mostradas na Figura 12. Todos os produtos químicos foram utilizados sem purificação adicional.

Figura 12. Estruturas químicas dos reagentes usados para preparação do nanomaterial híbrido e para estimar quantidade dos grupos amino: (a) ácido cítrico; (b) tetraetilortossilicato; (c) 3-aminopropiltrimetoxissilano e d) ninidrina.



Fonte – Arquivo pessoal

Diidrogeno fosfato de potássio (KH_2PO_4), monohidrogenofosfato de potássio (K_2HPO_4), ambos adquiridos pela Reagen e cloreto de potássio (KCl , procedência Isofar), foram empregados na preparação de uma solução tampão fosfato (PBS) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ pH 7,02. Esta solução foi utilizada como eletrólito suporte nos estudos eletroquímicos. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura com resistividade $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, purificada pelo sistema Purelab Option-Q (Elga Labwater). Os demais reagentes utilizados neste trabalho bem como suas procedências são listados na Tabela 2.

Tabela 2. Outros materiais utilizados e suas procedências.

Reagentes	Procedência
Acetona – $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 99,5 %	Synth
Diidrogeno fosfato de sódio – NaH_2PO_4 P.A.	Vetec
Monohidrogeno fosfato de sódio – Na_2HPO_4 P.A.	Vetec
Hidróxido de sódio – NaOH 99%	Impex
Isopropanol – $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ P.A.	Vetec
Ácido sulfúrico – H_2SO_4 98%	Reagen
Ácido nítrico – HNO_3 65%	Dinâmica

Fonte - Arquivo pessoal

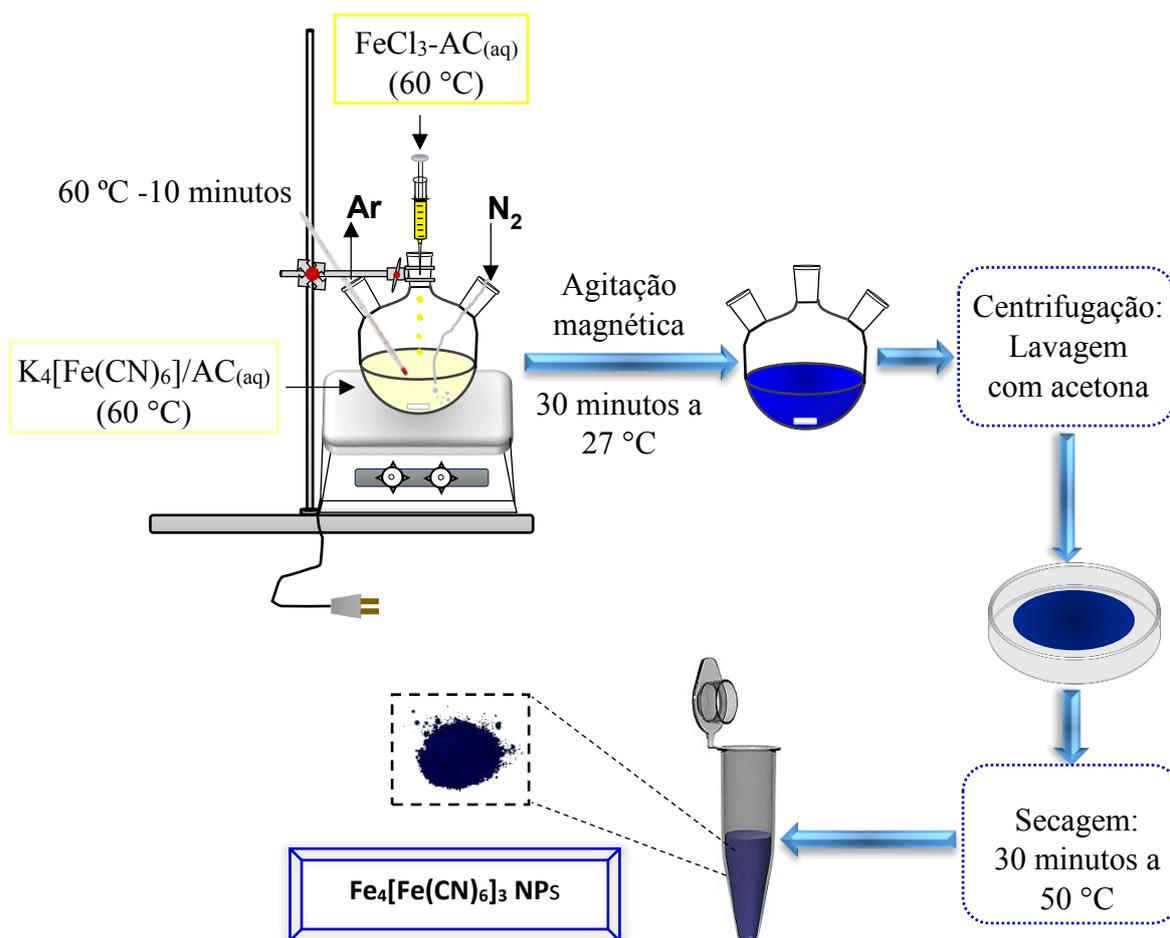
3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Síntese de nanopartículas de azul da Prússia - $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \text{ NPs}$

As $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \text{ NPs}$ foram sintetizadas por precipitação química como descrito por Shokouhimehr e colaboradores com poucas modificações (SHOKOUHIMEHR et al., 2010a). Inicialmente, preparou-se as soluções dos complexos precursores isoladamente. Assim, 40 mL de uma solução aquosa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 mmol L^{-1} (108,12 mg, 0,4 mmol), contendo 1,96 g (1,02 mmol) de ácido cítrico (AC), permaneceram sob agitação até atingir a temperatura $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, 40 mL de uma solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10 mmol L^{-1} (168,96 mg, 0,4 mmol), contendo 1,02 mmol de ácido cítrico, foram adicionados em um balão reacional até atingir $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, toda solução de íons Fe^{3+} foi adicionada

lentamente sobre a solução contendo $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ sob agitação magnética a $60\text{ }^\circ\text{C}$ e atmosfera inerte (N_2). Imediatamente, observou-se a formação de uma dispersão azul escura, indicando a formação do complexo de azul da Prússia. Depois de agitar a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos, a mistura foi deixada arrefecer a temperatura ambiente ($27\text{ }^\circ\text{C}$) sob constante agitação magnética por mais 30 minutos. Após este tempo, o precipitado azul escuro, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$, foi isolado por centrifugação a 3500 rpm durante 20 minutos, lavado três vezes com acetona e seco a $50\text{ }^\circ\text{C}$ em estufa por 30 minutos. A Figura 13 ilustra as etapas para preparação das $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ NPs.

Figura 13. Representação esquemática para preparação das $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ NPs.

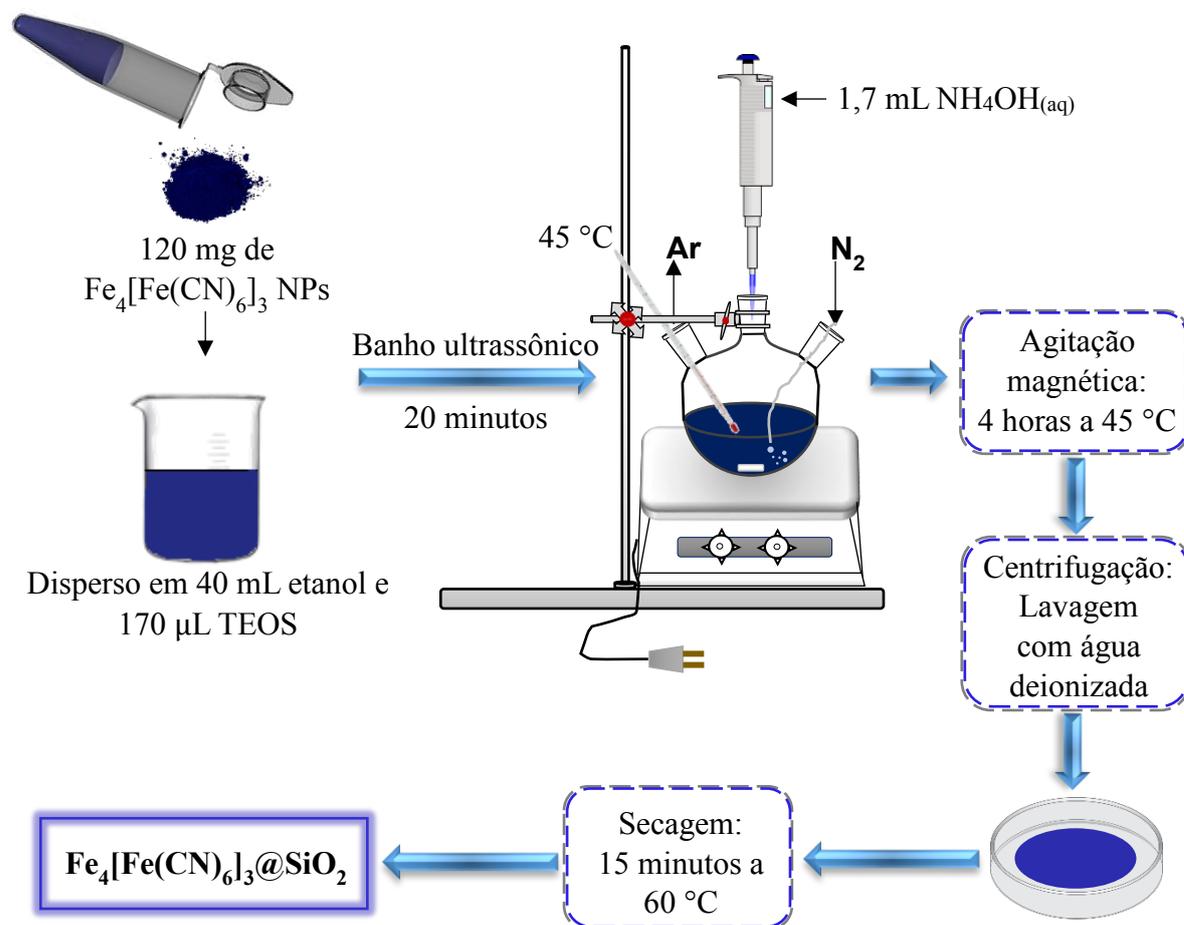


Fonte – Arquivo pessoal

3.2.2 Síntese de nanopartículas de azul da Prússia recobertas por sílica ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$)

O recobrimento das $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs com sílica foi realizado segundo os princípios do processo sol-gel relatado por Yan et al., e submetido a poucas modificações (YAN et al., 2013). Inicialmente, 120 mg de nanopartículas de azul da Prússia foram dispersas em 40 mL de etanol absoluto contendo 170 μL (0,76 mmol) de TEOS. A dispersão azul escura foi deixada em banho ultrassônico por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se lentamente 1,7 mL de NH_4OH 7,2 mol L^{-1} durante 2 minutos. A reação aconteceu a 45 °C durante 4 horas sob constante agitação magnética e atmosfera inerte. Após este período, as nanopartículas do tipo $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ foram centrifugadas a 3000 rpm por 7 minutos, lavadas três vezes com água deionizada e secas em estufa a 60 °C durante 15 minutos. A Figura 14 ilustra a representação esquemática para obtenção de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$.

Figura 14. Ilustração das etapas para preparação de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$.

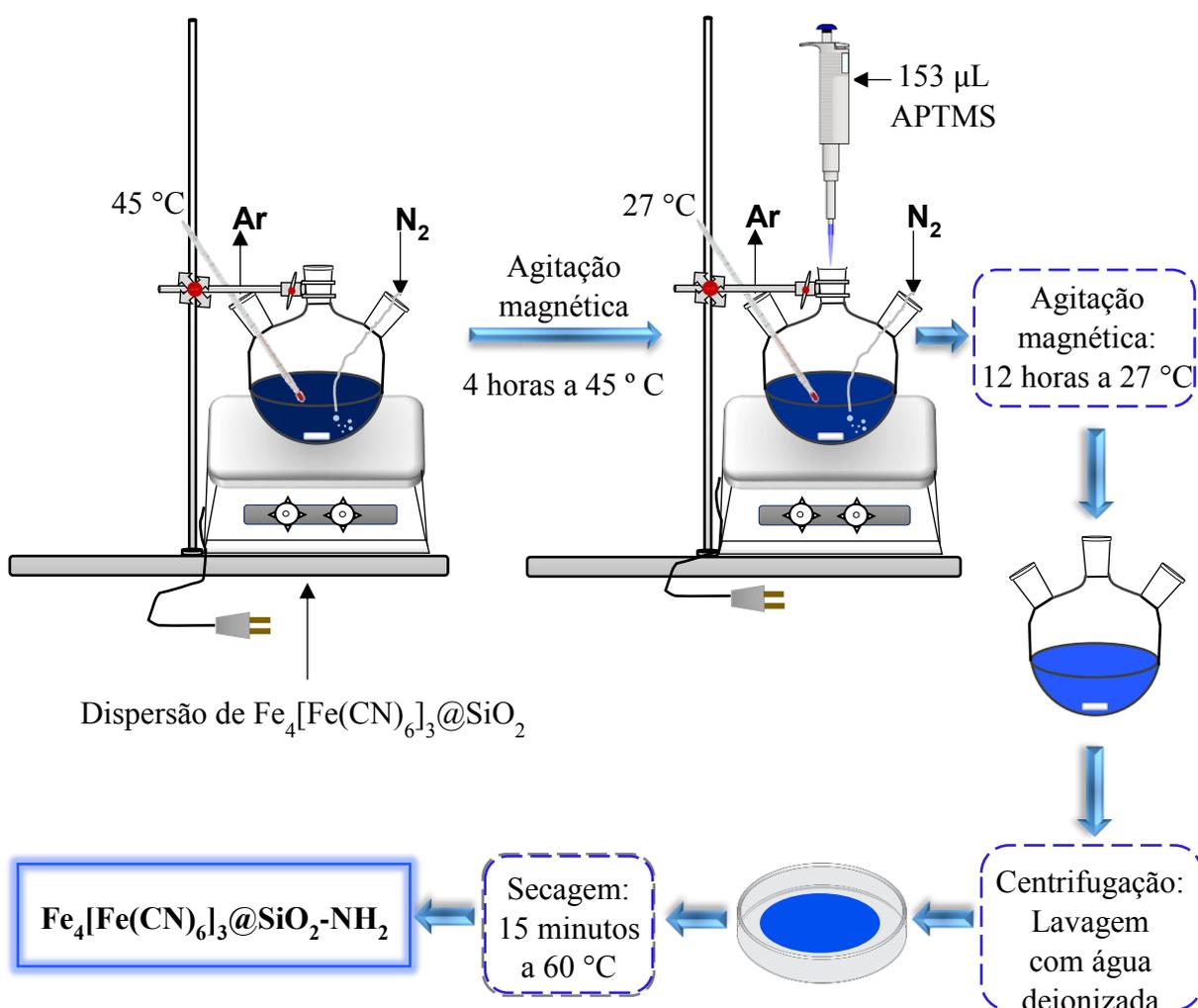


Fonte – Arquivo pessoal

3.2.3 Síntese do nanomaterial híbrido amino-funcionalizado ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$)

A preparação do nanomaterial híbrido funcionalizado com NH_2 envolveu todas as etapas de obtenção de nanopartículas de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$ com a modificação da incorporação do agente de silanização (APTMS). Neste procedimento, 153 μL (0,88 mmol) de APTMS foram adicionados ao frasco reacional contendo o material $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$ sob agitação constante magnética, temperatura ambiente (27°C) e atmosfera inerte. Após 12 horas de reação, as nanopartículas de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ foram isoladas por centrifugação durante 7 minutos, lavadas três vezes com água deionizada e secas a 60°C em estufa durante 15 minutos. A Figura 15 ilustra as etapas para preparação de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

Figura 15. Representação esquemática de síntese de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.



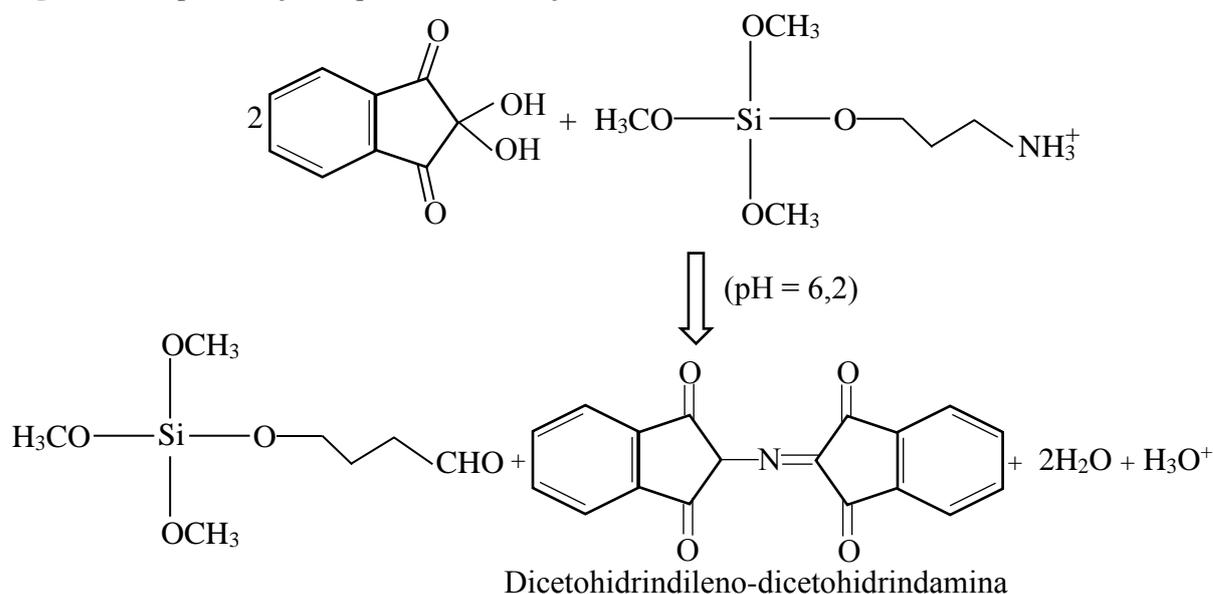
Fonte – Arquivo pessoal

3.2.4 Quantificação dos grupos aminos livres – Ensaio com a ninidrina

3.2.4.1 Preparação da curva de calibração

A quantificação dos grupamentos aminos disponíveis na superfície da rede de sílica do nanomaterial híbrido, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$, foi estimada através do método espectrofotométrico utilizando a ninidrina com algumas adaptações (ARAGHI; ENTEZARI, 2015; TAYLOR; HOWARD, 1993; LU, 2013). No método desenvolvido, o APTMS foi utilizado como padrão para obtenção da curva de calibração. Neste processo, em um tubo de ensaio foram adicionados 5 mL de tampão fosfato (PBS, pH = 6,2), 1 mL de solução etanólica de ninidrina 3% (m/v) e 0,4 mL de APTMS. A mistura foi agitada durante 5 minutos sob aquecimento (80-90°C), quando observou-se a formação de um produto de coloração púrpura (dicetohidrindileno-dicetohidrandamina), característico da reação entre a ninidrina e grupos NH_3^+ , conforme mostra a Figura 16. Após o resfriamento até temperatura ambiente, a mistura foi diluída em um balão volumétrico de 100 mL (solução inicial). Em seguida, 50 mL da solução inicial foi diluída em 50 mL de água deionizada (solução de referência), e a partir desta solução foram preparadas soluções com concentração variando de 2,2 a 11 mmol L^{-1} para obtenção da curva de calibração através das medidas de absorção na região UV-Vis. O máximo da banda absorção observada em todos os casos foi em 568 nm. A curva de calibração foi obtida a partir da análise em triplicata de amostras.

Figura 16. Representação esquemática da reação entre a ninidrina e APTMS.



Fonte Adaptada – LU, 2013

3.2.4.2 Estimativa dos grupos aminos

Para estimar a quantidade dos grupos aminos nas amostras de interesse, transferiu-se para um tubo de ensaio 5 mL de PBS (pH = 6,2), 3,5 mg de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ e 1 mL de solução etanólica de ninidrina 3% m/v. O sistema permaneceu sob constante agitação e aquecimento (80-90°C) por 20 minutos. Após o resfriamento, a mistura foi transferida para um balão de 50 mL, e 3 mL de água deionizada foram adicionados ao tubo de ensaio que continha a mistura e aquecido na faixa de 80-90°C durante 3 minutos. Este procedimento foi repetido por três vezes (até desaparecer a cor roxa do sobrenadante) e os volumes de sobrenadante destas etapas foram adicionados ao balão e a mistura obtida foi diluída até 50 mL. Por fim, registrou-se o espectro da solução final púrpura com uma banda em 568 nm. A quantidade de mol de NH_2 por grama ($n\text{NH}_2$) de nanopartículas foi calculada usando a fórmula reportada por Lu, conforme a Equação 6 (LU, 2013).

$$n\text{NH}_2 \text{ (mmol g}^{-1}\text{)} = \frac{[\text{NH}_2]V}{M_{\text{NPs}}} \quad (6)$$

Onde V é o volume em litros da mistura até a diluição, $[\text{NH}_2]$ se refere a concentração de NH_2 em mmol L^{-1} e M_{NPs} equivale a massa as nanopartículas de interesse. As medidas foram analisadas em triplicatas de amostras.

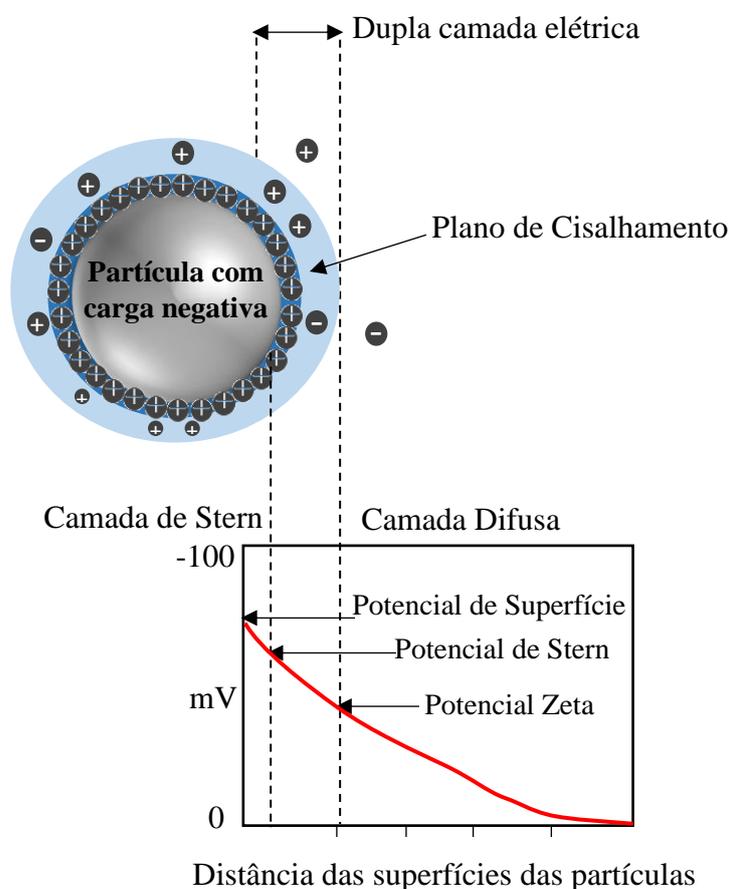
3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Potencial Zeta (ζ)

A superfície de uma (nano)partícula em contato com um líquido pode adquirir carga elétrica, principalmente por dois mecanismos: 1) dissociação ou ionização de grupos superficiais e 2) adsorção diferencial de íons da solução à superfície da partícula. A carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contra-íons junto à sua superfície (GHOSH, 2006). Assim, a camada de líquido em torno da partícula existe como duas regiões (dupla camada elétrica): uma região interior, conhecida como camada de Stern, onde os íons estão fortemente ligados e uma região externa (camada difusa), onde os íons são menos firmemente associados. Na camada difusa há um limite onde os íons movem-se a mesma velocidade da partícula, denominado de superfície

hidrodinâmica ou plano de cisalhamento (GOHOSH, 2006). Portanto, a carga líquida elétrica que se desenvolve no plano de cisalhamento é denominada de potencial zeta, o qual é influenciado principalmente pela concentração eletrolítica, pH da suspensão coloidal e natureza meio dispersante (RIBEIRO et al., 2011). A Figura 17 mostra uma ilustração da dupla camada elétrica e do potencial zeta.

Figura 17. Ilustração da dupla camada elétrica e do potencial zeta na superfície de uma (nano)partícula.



Fonte Adaptada – GHOSH, 2006

A medida do potencial zeta fornece a magnitude de interação eletrostática entre partículas, ou seja, pode-se estimar a estabilidade de sistemas coloidais. Desta forma, se as partículas em suspensão apresentam um elevado potencial zeta, sejam negativos ou positivos, estas tenderão a repelir-se e não há tendência para as partículas se unirem. Contudo, se as partículas apresentam baixo potencial zeta, a força repulsiva é insuficiente para evitar que as partículas se unam formando aglomerados (GHOSH, 2006). Geralmente, o valor divisório

entre suspensões estáveis e instáveis é tomado entre +30 mV e -30 mV. Suspensões de partículas com potenciais zeta maiores do que +30 mV ou mais negativos do que -30 mV são normalmente consideráveis estáveis (GHOSH, 2006; RIBEIRO et al., 2011).

As medidas de potenciais zeta foram realizadas no equipamento Zetasizer NanoZS (Malvern Instruments) pertencente ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV-UFPI). As amostras foram preparadas da seguinte forma: 5 μL de suspensão aquosa de cada nanomaterial na concentração de 0, 3 mg mL^{-1} foram diluídas em 1 mL de água deionizada com determinados valores de pH. Em seguida, as suspensões aquosas diluídas dos nanomateriais foram transferidas para uma cubeta eletroforética do equipamento, procedendo-se a leitura de potencial zeta.

3.3.2 Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A técnica de UV-Vis consiste na absorção da radiação eletromagnética na região entre 200 a 900 nm atribuída as transições eletrônicas entre os níveis de energia. Estas ocorrem quando uma molécula absorve uma quantidade apropriada de energia, excitando um elétron em um orbital ocupado para um orbital desocupado ou parcialmente ocupado (SKOOG et al., 2006). Assim, as transições eletrônicas mais prováveis são do orbital ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital desocupado de menor energia (LUMO). Como as energias dos orbitais moleculares são quantizadas, desse modo, uma transição eletrônica está associada a uma quantidade específica de energia, ΔE . Portanto, seria esperado que as transições eletrônicas de uma espécie molecular dessem origem a linhas espectrais definidas exatamente como nos espectros de absorção atômica. No entanto, os espectros de absorção molecular normalmente consistem de bandas largas. Isto ocorre devido as moléculas sofrerem movimentos vibracionais e rotacionais e estes são muito mais lentos que a absorção de um fóton ($\approx 10^{-18}$ s): de acordo com a aproximação de *Franck-Condon* as transições eletrônicas são muito mais rápidas que o movimento nuclear (porque a massa nuclear é muito maior que a massa eletrônica). Dessa forma, uma transição eletrônica é um “instantâneo” da molécula em um estado vibracional e rotacional particular. Contudo, espectros mais definidos podem ser observados em baixas temperaturas, pois há menos energia disponível para o movimento molecular (HOUSECROFT; SHARPE, 2013).

A intensidade de radiação eletromagnética monocromática é atenuada ao atravessar um meio que contém uma espécie absorvente, devido aos sucessivos processos de absorção, reflexões nas paredes da cubeta e fenômenos de dispersão (MARTINHO, 1994). Em muitos

casos, considera-se apenas a absorção de acordo com a lei de Lambert-Beer (Equação 7). Onde, A = absorvância (adimensional), I_0 = intensidade do feixe monocromático incidente na amostra (adimensional), I = intensidade da radiação transmitida (adimensional), ϵ = coeficiente de absorvidade molar é uma propriedade da amostra ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$), b = caminho óptico (cm) e c = concentração analítica da espécie absorvente (mol L^{-1}) (SKOOG et al, 2006).

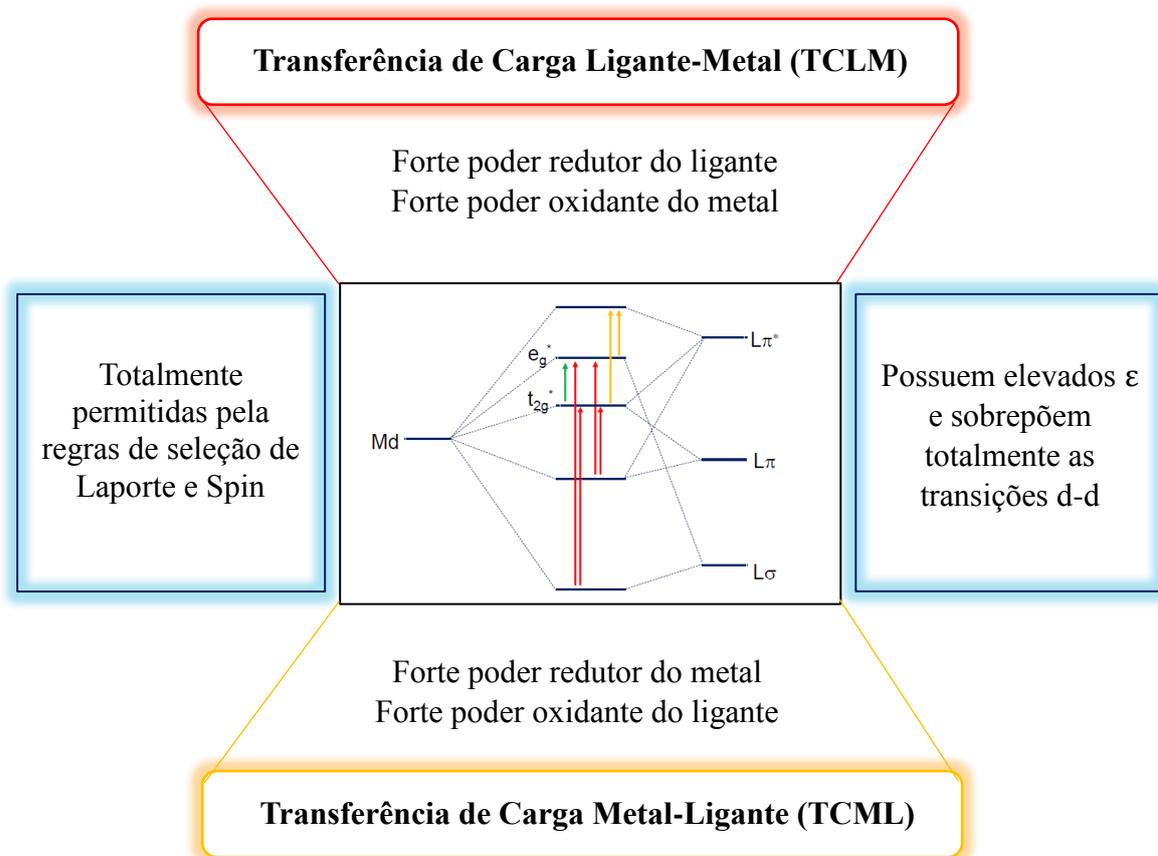
$$A = \log (I_0/I) = \epsilon b c \quad (7)$$

Contudo, em sistemas coloidais que apresentam nanopartículas os espectros eletrônicos são melhores descritos pela lei de Mie (CARVALHO et al., 2015). A Equação 8 fornece a representação matemática desta lei, onde a absorvância total da radiação (conhecida como coeficiente de extinção, $\alpha_{\text{ext.}}$), tem contribuição da radiação absorvida ($\alpha_{\text{abs.}}$) mais a radiação espalhada ($\alpha_{\text{esp.}}$).

$$\alpha_{\text{ext.}} = \alpha_{\text{abs.}} + \alpha_{\text{esp.}} \quad (8)$$

Sabe-se que os orbitais moleculares podem ser de caráter ligante (σ ou π), não ligante (n) ou antiligante (σ^* ou π^*). Desse modo, as transições eletrônicas que dão origem aos espectros de absorção geralmente pertencem às seguintes categorias: $\sigma^* \leftarrow \sigma$; $\sigma^* \leftarrow n$; $\pi^* \leftarrow \pi$; $\pi^* \leftarrow n$; transições de elétrons d e f ou transferência de carga (TC). Enfatizando, a espectroscopia de compostos de coordenação, é comum ocorrerem absorções de transições d-d e bandas de transferência de carga (HOUSECROFT; SHARPE, 2013). Tais transições diferem basicamente quanto as regras de seleção de Spin e Laporte, valores de coeficiente de absorvidade molar (alta intensidade – bandas de TC) e, principalmente, a sensibilidade das bandas de transferência de carga à polaridade do solvente. A Figura 18 ilustra as principais características e tipos de bandas de transferência de carga (LEE, 1999).

Figura 18. Tipos e características das bandas de transferência de cargas em compostos de coordenação.



Fonte – Arquivo pessoal

Portanto, através de espectroscopia UV-Vis pode-se avaliar as propriedades óticas dos nanomateriais preparados. Desta forma, os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro UV-6100S (Allcrom) de feixe duplo. Os parâmetros do espectrofotômetro utilizados para as análises foram: faixa de varredura de 190 a 900 nm; abertura de fenda = 2,0 nm e resolução espectral = 1,0 nm. Para esta análise, usou-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm e as amostras foram dispersas em água deionizada com o auxílio do banho ultrassônico nas concentrações de $0,03 \text{ mg mL}^{-1}$, $0,3 \text{ mg mL}^{-1}$ e $0,3 \text{ mg mL}^{-1}$ de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$ e de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, respectivamente.

3.3.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) está relacionada com transições em níveis de energia vibracional. Para um modo vibracional de uma molécula ser ativo no IV, ele deve dar origem a uma variação no momento dipolo elétrico. Este tipo de espectroscopia vibracional constitui uma ferramenta útil para diagnosticar os grupos funcionais de uma determina espécie química de interesse, isto devido as ligações químicas de cada grupo funcional apresentarem movimentos vibracionais característicos ao absorverem a radiação infravermelha (PAIVA et al., 2010). A região do infravermelho vai desde 20 cm^{-1} (IV remoto) a 14000 cm^{-1} (IV próximo), mas a maioria dos espectrômetros de infravermelho para laboratório investiga apenas o IV médio (400 a 4000 cm^{-1}). Além de ser uma inestimável ferramenta analítica de rotina de laboratório de pesquisa, a espectroscopia FTIR tem aplicações nas mais diversas áreas das ciências, por exemplo, em materiais, nanociência, biocombustíveis, forense, astronomia, etc (HOUSECROFT; SHARPE, 2013).

Os espectros FTIR podem ser registrados usando amostras sólidas, líquidas ou gasosas. Para gases os espectros comumente apresentam estrutura rotacional além de bandas que têm origem nos modos vibracionais. O preparo de amostras sólidas envolve tradicionalmente uma forma de emulsão em um óleo orgânico (por exemplo, nujol) ou em forma de uma pastilha no qual a amostra é prensada juntamente com um haleto de metal alcalino de alta pureza (por exemplo, o KBr). A desvantagem do preparo da amostra na forma de emulsão é o surgimento de absorções vibracionais da matriz orgânica, enquanto o uso de metal alcalino restringe a faixa de número de onda para observação das absorções. Dessa forma, recomenda-se usar pastilhas de KBr que é opticamente transparente desde 4000 a 450 cm^{-1} , em contrapartida, a janela para o NaCl vai de 4000 a 650 cm^{-1} . Por fim, o uso de um acessório de reflexão total atenuada (RTA) por diamante possibilita que o espectro FTIR de um sólido seja medido diretamente, evitando a preparação de pastas contendo compostos orgânicos ou pastilhas de haletos de metais alcalinos (PAIVA et al., 2010; HOUSECROFT; SHARPE, 2013).

Os espectros de infravermelho das amostras foram realizados em um espectrofotômetro PerkinElmer Spectrum 100 operando na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Preparam-se pastilhas com KBr nas proporções em massa de $0,7\%$, $0,5\%$ e $0,5\%$ das amostras de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ e de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$, respectivamente. Para a comparação entre os espectros dos materiais, os dados de

absorbância (Abs) foram normalizados utilizando a Equação 9, de modo que os valores numéricos máximo e mínimo correspondessem a 1,0 e 0,0, respectivamente.

$$\text{Absorbância normalizada} = \frac{(\text{V. Exp. Abs.} - \text{V. Mín. Exp. Abs.})}{(\text{V. Máx. Exp. Abs.} - \text{V. Mín. Exp. Abs.})} \quad (9)$$

Onde:

V.Exp.Abs. = valor experimental da absorbância

V.Mín.Exp.Abs. = valor mínimo experimental da absorbância

V.Máx.Exp.Abs. = valor máximo experimental da absorbância

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica usada para obtenção de imagens de estruturas internas de materiais, e a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR) é responsável por obter imagens em até escala atômica (0,2 nm). Em função disso, através do estudo de MET é possível investigar a dimensão, forma, quantidade e organização supramolecular de materiais na escala nano ou micrométrica. No experimento de MET as amostras devem estar disponíveis como lâminas ultrafinas (< 200 nm), e devem ser capazes de suportar o alto vácuo. Em um microscópio eletrônico de transmissão a fonte de energia é um feixe de elétrons de alta energia (com tensão de aceleração normalmente entre 100-400 keV) oriundos a partir de um único cristal de LaB₆ ou de um filamento de tungstênio aquecido submetido ao aquecimento em altas temperaturas. O feixe de elétrons é direcionado para a amostra por meio de uma série de ‘lentes’ condensadoras, isto é, campos magnéticos e não lentes convencionais usadas em microscópio ópticos. Durante o processo, parte do feixe é transmitido, e os elétrons restantes são espalhados. O feixe transmitido é direcionado para uma série de lentes objetivas para produzir uma imagem ampliada que é projetada em uma tela de fósforo. A imagem de MET resultante mostra regiões de diferentes contrastes que pode ser interpretada em termos de diferentes arranjos estruturais dos materiais analisados, sendo as regiões mais escuras referentes às partes da amostra nos quais a massa atômica é mais elevada (GERLAND; BOYER; CASTAGNET, 2016; GALLETI, 2003; HOUSECROFT; SHARPE, 2013).

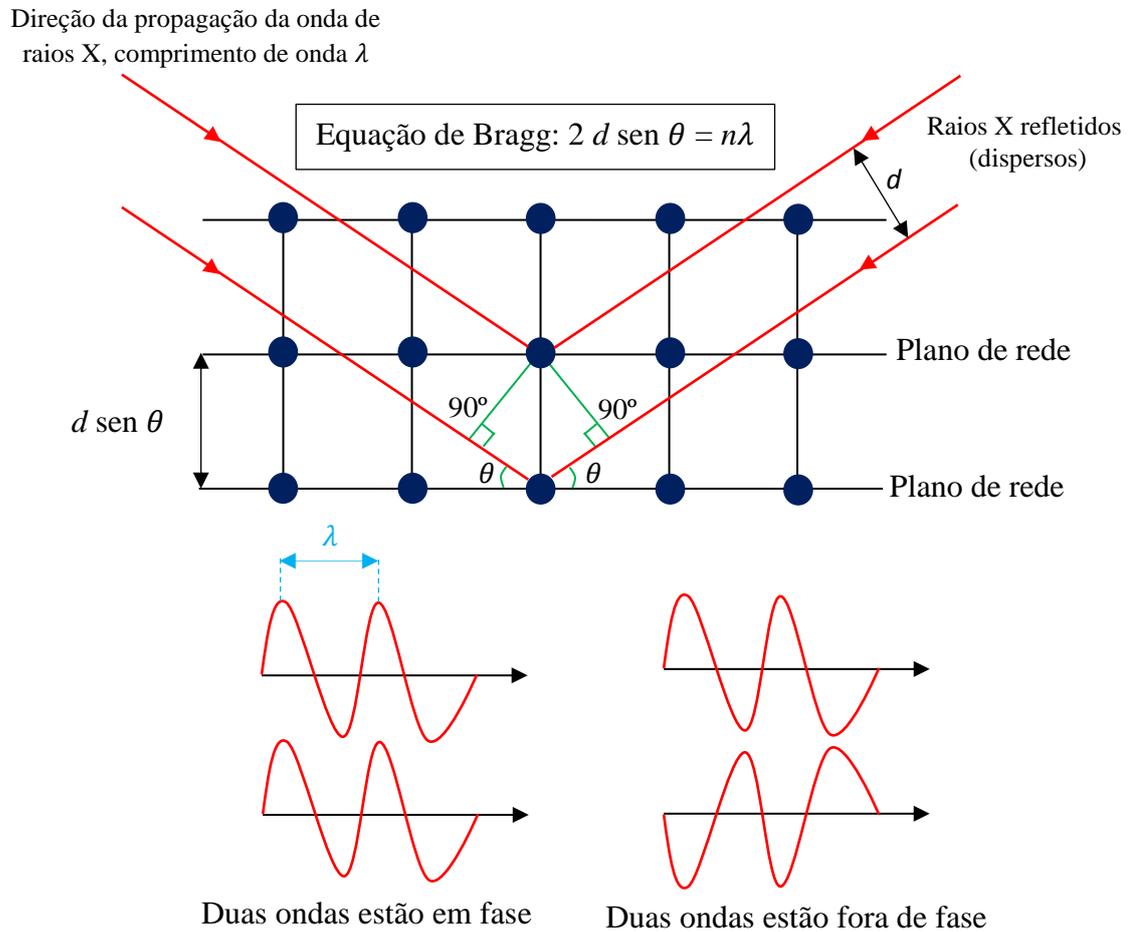
As imagens de MET foram realizadas na Universidade do Minho, através da colaboração do Prof. Dr. Raul Fangueiro, usando um microscópio eletrônico de modelo FEI TECNAI G2 Spirit, operando com tensão de aceleração de 120 kV. As amostras foram diluídas com água ultrapura e dispersas com o auxílio do banho ultrassônico, em seguida colocou-se uma gota da suspensão coloidal de cada material sobre o grid (rede de cobre revestida de carbono), seco sob temperatura ambiente e realizada a análise de MET.

3.3.5 Difração de Raios X (DRX)

Na técnica de DRX, os raios X são difratados pelos elétrons que circundam os núcleos em átomos em um sólido cristalino ou policristalino. Este tipo de radiação eletromagnética apresenta comprimento de onda ($\approx 10^{-10}$ m, ou seja, ≈ 100 pm) na mesma ordem de grandeza que as distâncias internucleares em moléculas ou em sólidos não moleculares, conseqüentemente, o fenômeno de difração é observado quando os raios X interagem com um conjunto de átomos de um sólido cristalino. Isto permite um estudo detalhado da estrutura cristalina dos materiais em termos de composição da amostra, cristalinidade, parâmetros de rede, identificação de fases e a estimativa do tamanho do cristalito (HOUSECROFT; SHARPE, 2013).

Numa estrutura cristalina os átomos são ordenados em um conjunto de átomos que são dispostos em camadas ou planos de rede (Figura 19). No processo de difração, considera-se que duas ondas de radiação incidente estão em fase. Assim, supõe-se uma onda sendo refletida por um átomo no primeiro plano de rede, e a segunda onda, refletida por um átomo no segundo plano de rede (Figura 19). As duas ondas dispersas (refletidas) estarão em fase somente se a distância adicional realizada pela segunda onda for igual a um múltiplo do comprimento de onda, por exemplo, $n\lambda$. Se a distância entre os planos de átomos no cristal é d , então, por relação trigonométrica tem-se que a distância adicional percorrida pela segunda onda é $2d \sin\theta$. Desse modo, para as duas ondas (originalmente em fase) ficarem em fase à medida que são dispersas, a equação de Bragg deve ser satisfeita (HOUSECROFT; SHARPE, 2013), conforme mostra a Figura 19.

Figura 19. Ilustração do fenômeno de raios X com as camadas de átomos de uma cristal. Isso leva à obtenção da equação de Bragg.



Fonte Adaptada - HOUSECROFT; SHARPE, 2013

As análises de difração de Raios X em pó das amostras foram registradas no difratômetro XRD-6000 (Shimadzu), equipamento pertencente ao LIMAV-UFPI, operando com radiação Cu-K α e velocidades de varredura de 2 $^\circ$ /min num intervalo de 2 θ de 5 a 75 $^\circ$.

3.3.6 Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroanalítica bastante versátil e facilmente disponível capaz de informar se uma espécie é eletroativa, se em determinadas condições uma espécie sofre transferências de elétrons reversível ou irreversível, quantos elétrons estão envolvidos no processo redox (oxidação e redução), além de estudar a cinética e o mecanismo de transferência de elétrons. Cabe frisar que em uma reação redox reversível a velocidade de transferência de elétrons na superfície do eletrodo é rápida e as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas na superfície do eletrodo são descritas pela equação de Nernst. Entretanto, para uma reação redox irreversível a cinética de transferência de elétrons é lenta na superfície do eletrodo de trabalho (HOUSECROFT; SHARPE, 2013). Portanto, essa técnica se baseia nos fenômenos que acontecem na interface entre a superfície do eletrodo e a uma camada fina da solução adjacente a essa superfície (SKOOG et al., 2006).

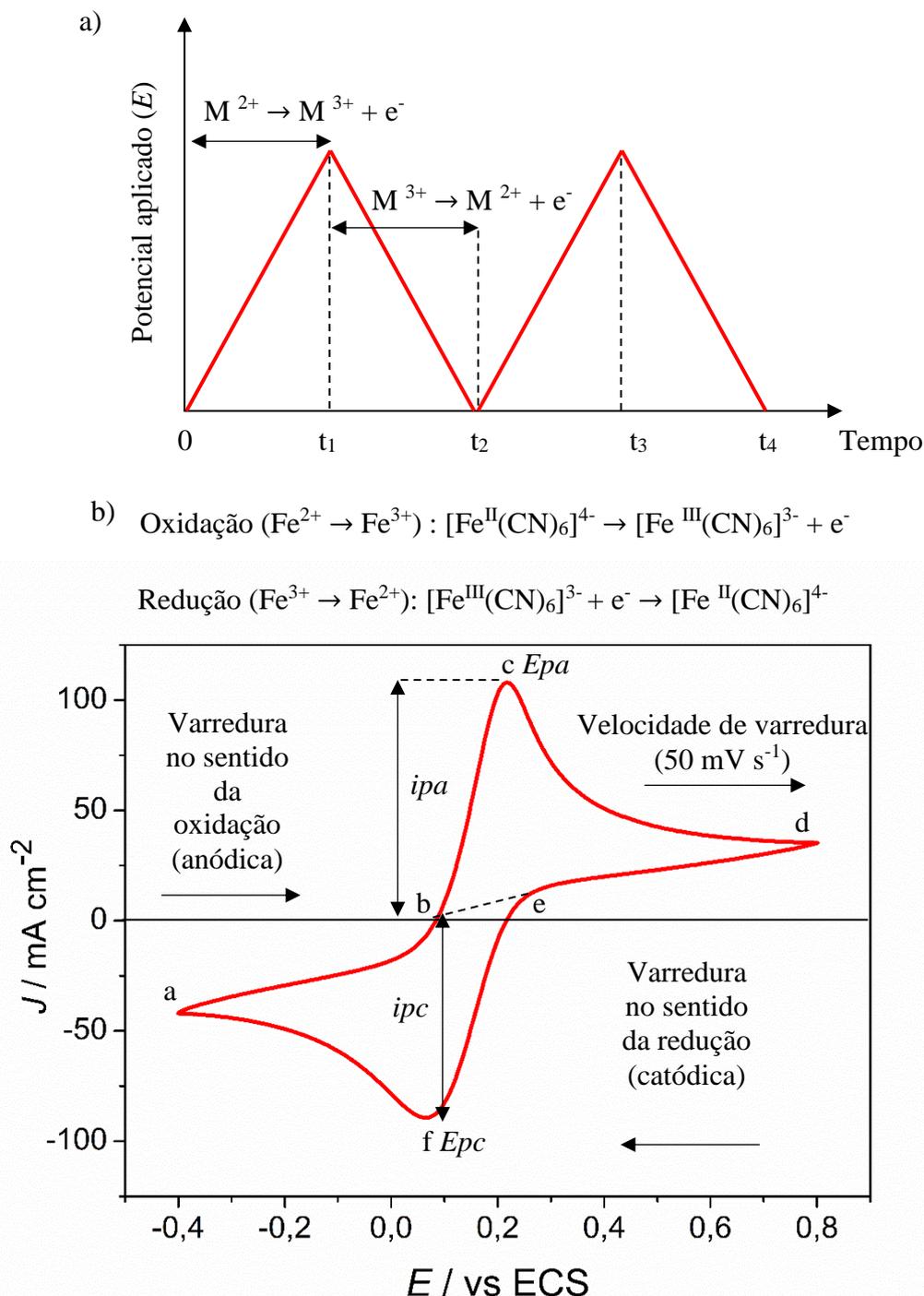
Na interface eletrodo-solução as espécies que compõem o analito e eletrólito suporte com cargas positivas e/ou negativas são atraídas predominantemente até a superfície do eletrodo de trabalho, além de espécies neutras que interagem com o eletrodo via adsorção. Assim, normalmente para se descrever um processo eletroquímico deve-se considerar primeiro, o transporte destas espécies até a superfície do eletrodo e segundo, as reações redox que ocorrem na sua superfície. Desse modo, os mecanismos de transporte de espécies eletroativas envolvem, normalmente: 1) Processo governado por transferência de massa – transporte de espécies do seio da solução até a interface eletrodo-superfície que pode ocorrer por migração, convecção e difusão; 2) transferência de carga – transporte de elétrons até a superfície do eletrodo de trabalho que pode ser heterogêneo através da adsorção. Os processos de oxidação e redução que ocorrem na superfície do eletrodo geram corrente elétrica. A leitura da corrente total observada é resultante de duas componentes: A corrente faradaica, referente à reação redox da espécie em estudo, assim denominada por obedecer à lei de Faraday, ou seja, proporcional à concentração do analito no seio da solução; outra contribuição, é a corrente capacitiva (não faradaica), que corresponde há uma corrente que ocorre devido ao acúmulo de elétrons na superfície do eletrodo, aumentando e carregando a dupla camada elétrica (SKOOG et al., 2006; BRETT; BRETT, 1996).

A técnica constitui basicamente de um aparato experimental envolvendo três eletrodos: um eletrodo de trabalho (ET) (ouro, platina, óxidos condutores dopados, eletrodo de pasta de carbono, eletrodo de carbono vítreo), contra eletrodo (CT) (normalmente de platina), e um eletrodo de referência (ER) (por exemplo, Ag/AgCl ou eletrodo de calomelano

saturado-ECS) (HOUSECROFT; SHARPE, 2013). Esses eletrodos estão parcialmente imersos em um meio que consiste no analito em um solvente adequado (eletrólito suporte). A escolha do solvente é uma etapa muito importante em uma experiência eletroquímica, sendo mais usado uma solução aquosa de um sal de metal alcalino (por exemplo, KCl) que não reage na superfície do eletrodo de trabalho durante as medidas (BRETT; BRETT, 1996; SKOOG et al., 2006).

Numa experiência de voltametria cíclica, o potencial varia linearmente com o tempo com sinal de excitação caracterizado por uma triangular (Figura 20a). Neste sentido, no tempo igual a 0, devido ao baixo potencial não flui corrente. Porém, nas faixas de potenciais entre o tempo 0 e t_1 , supra o potencial necessário para o processo eletroquímico investigado ocorrer. Por exemplo, supõe-se que o analito contém o íon metálico M^{2+} . Assim, quando o potencial aplicado se aproxima de $E_{M^{3+}/M^{2+}}$, a espécie M^{2+} sofre oxidação e a resposta de corrente é registrada. Conseqüentemente, a corrente aumenta por um tempo, mas diminui à medida que o íon M^{2+} perto da superfície do eletrodo de trabalho é substituído por M^{3+} . Em seguida, ocorre a inversão de varredura de potencial ($t_1 \rightarrow t_2$), e a espécie M^{3+} formada durante a varredura inicial é reduzida para M^{2+} . No entanto, os resultados de voltametria cíclica são comumente registrados como um gráfico da resposta da corrente (I) em função do potencial aplicado (E), designado de voltamograma cíclico (Figura 20b). Analisando-se o comportamento eletroquímico do hexacianoferrato (III) de potássio, observa-se inicialmente a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} (varredura anódica de a até d), em seguida, a redução de íons Fe^{3+} para Fe^{2+} , devido a varredura catódica de d até a (HOUSECROFT; SHARPE, 2013; BENSCHOTEN; LEWIS; HEINEMAN 1983).

Figura 20. Representação hipotética da forma da onda triangular usada em VC (b) e voltamograma cíclico do hexacianoferrato (III) de potássio em solução de KCl a 0,1 mol L⁻¹.



Fonte –Adaptada: HOUSECROFT; SHARPE, 2013 (Figura 6a) e arquivo pessoal (Figura 6b).

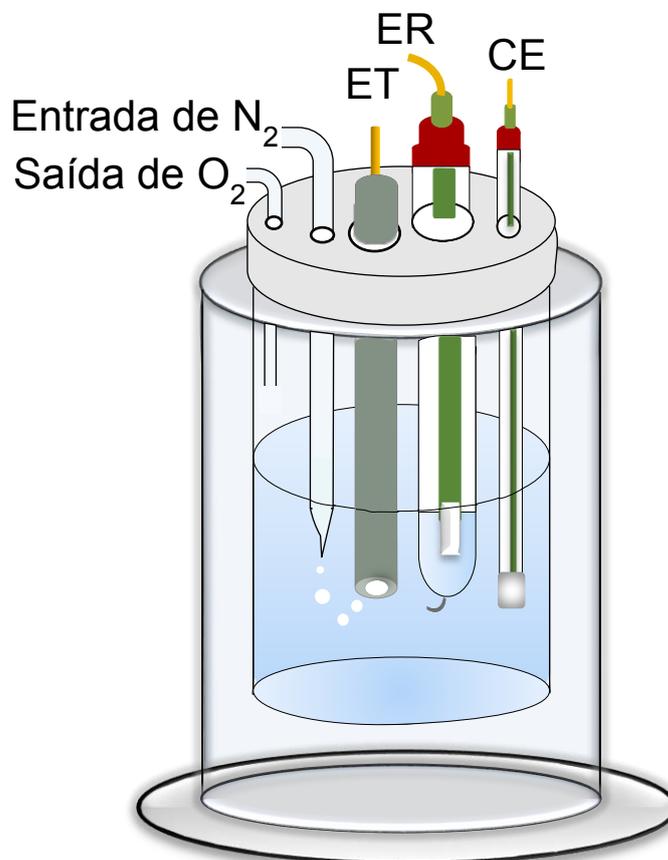
Conforme mostra o voltamograma cíclico da Figura 20b, pode-se observar os principais parâmetros eletroquímicos, tais como: potencial de pico anódico (E_{pa}), corrente de pico anódica (i_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}), corrente de pico catódica (i_{pc}) e a diferença entre os potenciais de pico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$). A partir desses parâmetros pode-se

inferir a reversibilidade dos sistemas estudados, ou seja, alguns critérios servem como diagnóstico, tais como (SKOOG et al., 2006):

- ❖ A diferença dos potenciais dos picos anódico e catódico deve se manter constante com o aumento da velocidade de varredura. O valor comumente adotado para ΔE_p , em um sistema reversível, equivale a aproximadamente $59 \text{ mV}/n$, sendo n o número de elétrons envolvidos no processo redox;
- ❖ A razão entre i_{pa}/i_{pc} dever ser igual ou aproximadamente igual à 1 e independe da velocidade de varredura em reações reversíveis.

As propriedades eletroquímicas dos nanomateriais foram investigadas pela técnica de voltametria cíclica (VC) com o equipamento potenciostat/galvanostat Autolab PGSTAT128N acoplado a uma célula eletroquímica composta por três eletrodos (Figura 21): eletrodo de trabalho de carbono vítreo (CV, 3 mm de diâmetro); eletrodo de referência de Calomelano Saturado (ECS) e contra eletrodo de platina (área = $0,35 \text{ cm}^2$). Em cada análise estudou-se o comportamento de filmes *casting* na superfície do carbono vítreo formado via *drop coating* (gotejamento manual), descrito no próximo tópico.

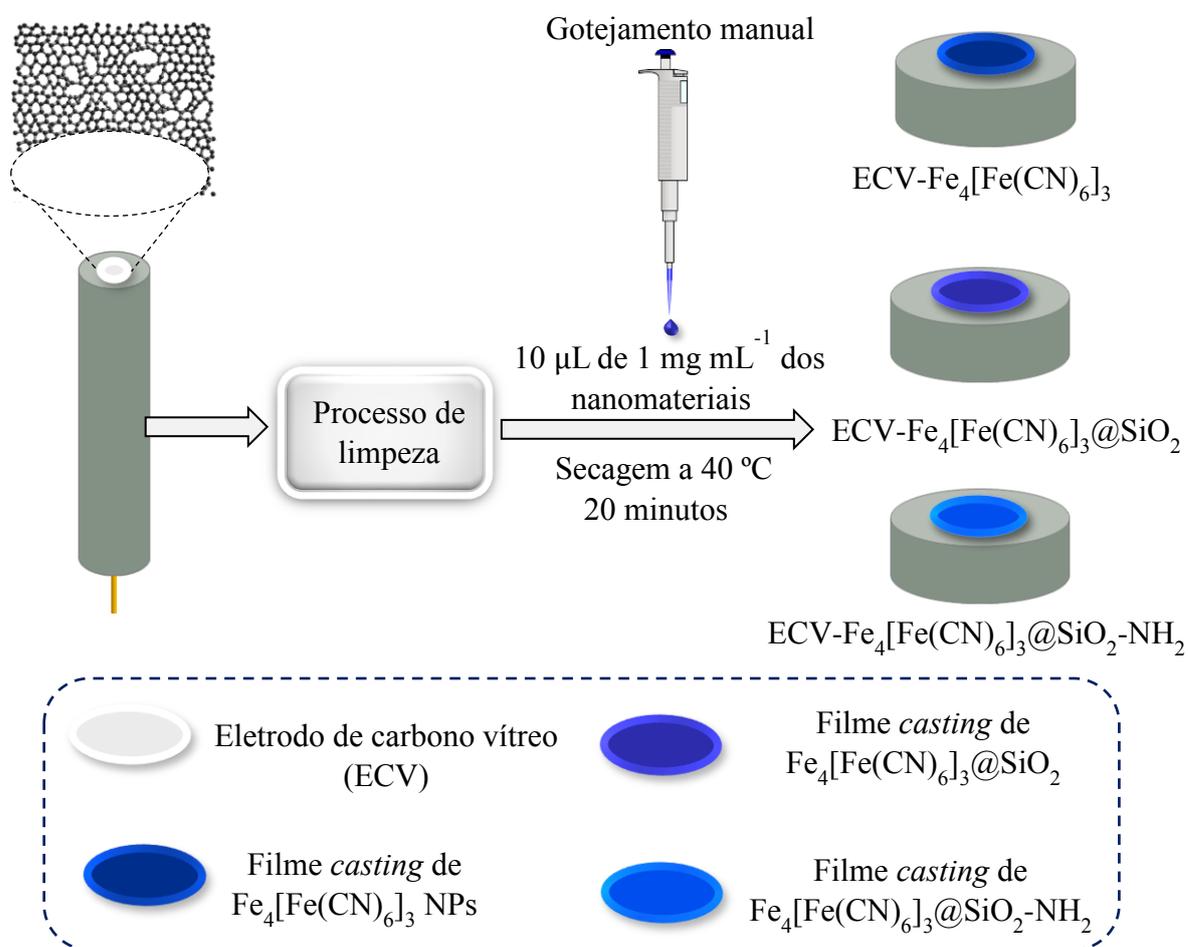
Figura 21. Ilustração da célula eletroquímica utilizada nos experimentos eletroquímicos.



3.3.6.1 Preparação do eletrodo de carbono vítreo modificado por $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

Antes das modificações, o eletrodo de carbono vítreo (CV, 3 mm de diâmetro) foi polido com suspensão de alumina a 0,5 μm . Em seguida, foi enxaguado com água deionizada e submetido ao banho ultrassônico com etanol, isopropanol e água, durante 10 minutos, respectivamente. O CV foi seco com fluxo de nitrogênio para ser utilizado. Após a limpeza do eletrodo, utilizou-se o método *drop coating* (gotejamento manual), sendo assim, os nanomateriais foram dispersos em água deionizada na concentração de 1 mg mL^{-1} . Alíquotas de 10 μL destas dispersões foram gotejadas na superfície do CV e deixadas secar a 40 ° C durante 20 minutos. A etapa de imobilização sobre a superfície do eletrodo foi repetida por mais duas vezes para garantir maior quantidade de material na superfície do CV, de acordo com a ilustração mostrada na Figura 22.

Figura 22. Representação esquemática da modificação do eletrodo de carbono vítreo via *drop coating*.



Fonte – Arquivo pessoal

Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Carga superficial e mecanismo de formação dos nanomateriais

As medidas de potencial zeta (ζ) foram realizadas com o intuito de obter a carga superficial e estimar a estabilidade das dispersões dos nanomateriais em água. Conseqüentemente, o sinal e o módulo do potencial zeta são de suma importância para verificar a funcionalização e influência dos grupos ionizáveis na superfície dos nanomaterial híbridos desenvolvidos.

A Tabela 3 mostra os valores dos potenciais zeta das dispersões aquosas dos nanomateriais $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. As nanopartículas de azul da Prússia apresentaram um valor aproximado de $-31,5$ mV, sugerindo que o ácido cítrico pode atuar como um agente de estabilização eletrostática, de acordo como foi observado em outros trabalhos com a mesma rota sintética e precursores (LI et al., 2014a; ZHU et al., 2015; LI et al., 2016; FENG et al., 2016). Acredita-se que o valor negativo do potencial zeta é atribuído a presença de grupos carboxilatos desprotonados (COO^-) do ácido cítrico na superfície das PB NPs (Figura 23a), mesmo em condições ácidas ($\text{pH}\sim 5,8$), indicando que os valores de pK_a das espécies adsorvidas na superfície são inferiores do que aqueles em solução (MUDUNKOTUWA; GRASSIAN, 2010). Interessante observar que após a modificação com sílica o módulo potencial zeta teve um incremento de $\sim 41,9\%$ em relação as $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs, o que sugere um aumento na estabilidade da dispersão. Além disso, o aumento do potencial negativo é atribuído a presença de grupos silanóis desprotonados (SiO^-) na superfície das PB NPs (Figura 23b), pois nas condições de medida, o pH foi superior ao ponto isoelétrico da sílica ($\text{pH}\approx 2,0$) (ARAGHI; ENTEZARI, 2015).

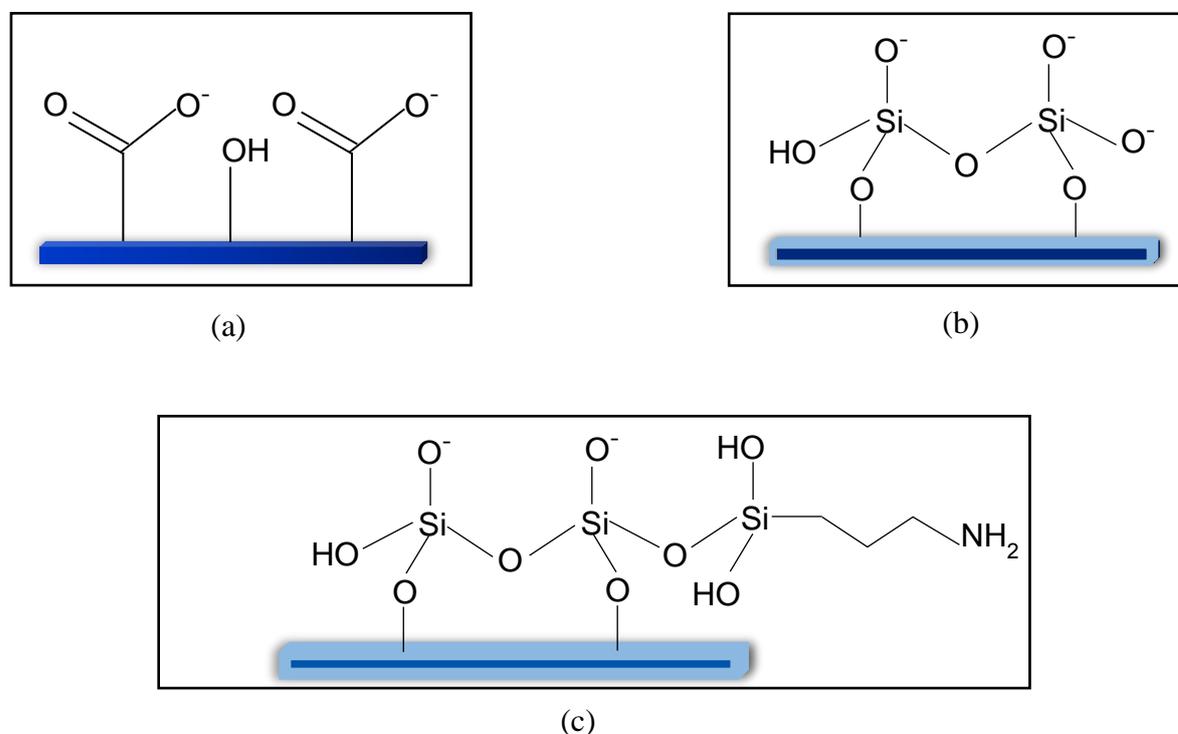
Tabela 3. Valores dos potenciais zeta das dispersões aquosas dos nanomateriais preparados.

Nanomaterial	pH	Potencial Zeta (ζ) / mV
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs	$5,8\pm 0,1$	$- 31,5\pm 0,8$
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$	$6,2\pm 0,3$	$- 44,7\pm 1,8$
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	$8,3\pm 0,5$	$- 17,4\pm 4,6$

Fonte – Arquivo pessoal

No entanto, o módulo do potencial zeta para o nanomaterial híbrido funcionalizado com grupos amino diminuiu em torno de 61,1% em relação as $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$. O valor do potencial negativo de -17,4 mV pode ser explicado através do balanço de cargas na superfície do nanomaterial e do pH do meio. Desta forma, a superfície ainda contém grupos silanóis desprotonados (SiO^-) que contribui significativamente com cargas negativas. Além disso, a condição de pH do meio é acima do ponto isoelétrico (pI) do nanomaterial híbrido, pois os grupos aminos não estão protonados (NH_2) (Figura 23c). Portanto, essa diminuição do potencial zeta está provavelmente relacionada com a condensação do APTMS com os silanóis que reduz as espécies SiO^- na superfície de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$. Neste sentido, Sun e colaboradores reportaram um adsorvente magnético amino-funcionalizado ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$) que apresentou um $\text{pI} = 7,5$. Observaram ainda, que em pH neutro houve agregação entre as nanopartículas através da atração eletrostática entre os grupos amino protonados e os SiO^- , facilitando a separação magnética (SUN et al., 2015).

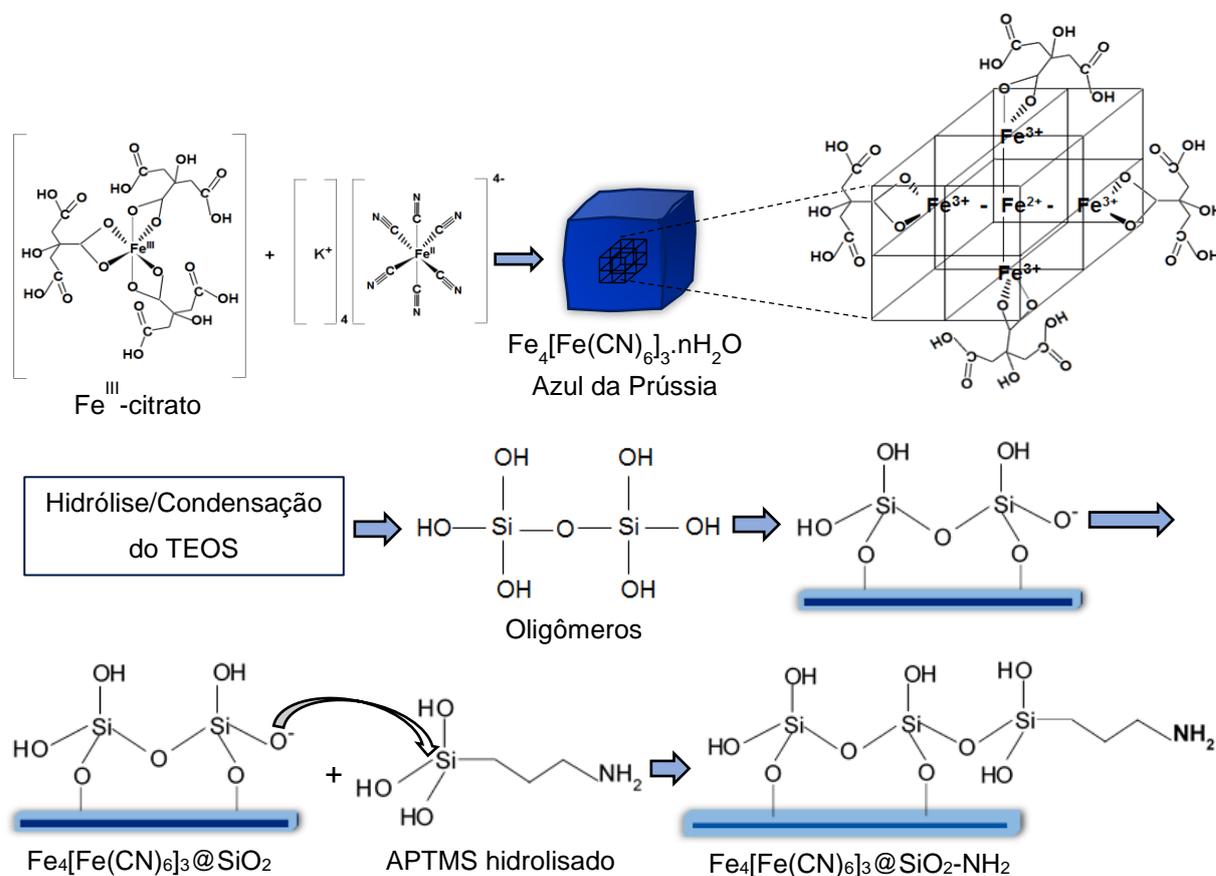
Figura 23. Ilustração dos grupos funcionais na superfície dos nanomateriais: a) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs; b) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$.



Fonte – Arquivo pessoal

Para melhor compreender o processo de funcionalização com grupos NH_2 , o mecanismo de preparação do nanomaterial híbrido, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$, foi ilustrado na Figura 24. Primeiramente, as $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs foram formadas usando o ácido cítrico como agente estabilizante, assim, o complexo ferro (III)-citrato ao reagir com $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ reduz a taxa de nucleação à medida que as nanopartículas se formam *in situ*. Neste processo, o ácido cítrico pode atuar como um agente de recobrimento superficial para controlar o tamanho e evitar a aglomeração das nanopartículas (SHOKOUHIMEHR et al., 2010a; CHENG et al., 2014). No método sol-gel, os grupos OH na superfície das $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs sofrem condensação com as espécies provenientes da hidrólise e condensação do TEOS (oligômeros), favorecendo a formação de redes de sílica (Si-O-Si) com alta densidade de grupos silanóis (Si-OH) (ARANTES et al., 2012). Como a sílica possui um baixo ponto isoelétrico ($\text{pI} \approx 2$), na sua superfície há grupos silanóis desprotonados (SiO^- - melhor nucleófilo que Si-OH), que atacam os átomos de Si do APTMS hidrolisados para se ligar covalentemente à superfície de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ (ARAGHI; ENTEZARI, 2015).

Figura 24. Representação esquemática para formação de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$.



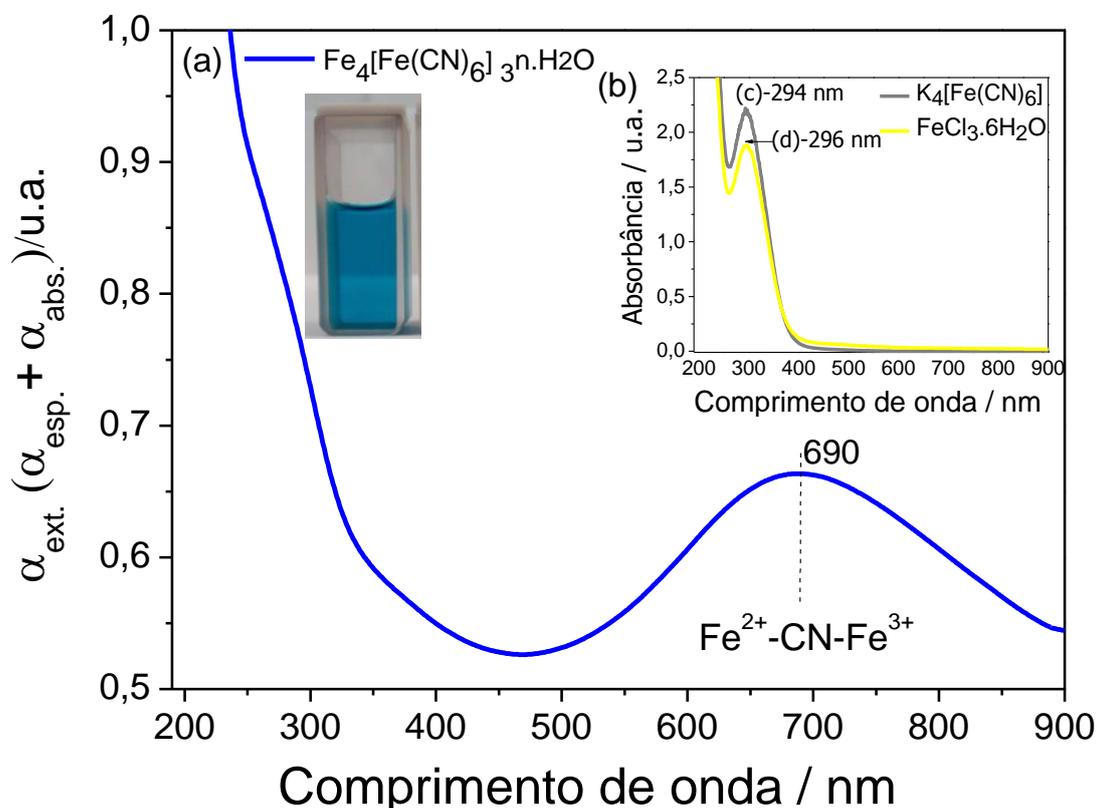
Fonte – Arquivo pessoal

4.2 Caracterização espectroscópica e estimativa dos grupos amino (teste da ninidrina)

Com o intuito de verificar a formação do complexo de azul da Prússia, bem como a influência do recobrimento com sílica e funcionalização com grupos amino, as dispersões coloidais dos nanomateriais foram caracterizadas por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.

A Figura 25a ilustra o espectro da dispersão do $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, que apresentou uma banda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) em 690 nm, atribuída à transferência de carga intervalência metal-ligante-metal (TCIV) de espécies Fe^{2+} para Fe^{3+} no fragmento $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Fe}^{2+}$, característica do composto de azul da Prússia (SHOKOUHIMEHR et al., 2010a; NOSSOL; ZARBIN, 2012; SHEN et al, 2009). Nos espectros dos compostos precursores (Figura 25b), observou-se que as soluções $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(\text{aq})}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ mostraram uma banda de absorção com $\lambda_{\text{máx}}$ em 294 ($\epsilon = 2008 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e 296 nm ($\epsilon = 2093 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), atribuídas a transição de transferência de carga metal ligante (TCML) e transferência de carga ligante metal (TCLM), respectivamente (MELO et al., 2013).

Figura 25. Espectros eletrônicos na região UV-Vis para: (a) dispersão aquosa de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs ($0,03 \text{ mg mL}^{-1}$); (b) soluções aquosas: (c) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e (d) $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $0,9 \text{ mmol L}^{-1}$.



Após a modificação com sílica (opticamente transparente), o espectro de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$ (Figura 26a) exibiu uma banda de transferência de carga em aproximadamente 780 nm, ou seja, um deslocamento batocrômico (*red shift*) de 90 nm em relação ao $\lambda_{\text{máx}}$ do complexo isolado. Este efeito é ocasionado pelo recobrimento com sílica na superfície das $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs que afeta significativamente a energia coulombiana envolvida na transferência eletrônica entre os núcleos de Fe^{2+} e Fe^{3+} (SHEN et al., 2009; UEMURA; OHBDA; KITAGAWA, 2004; ZHAO et al., 2005). Provavelmente, a interação química entre a superfície funcionalizada do PB com a rede de sílica (Si-O-Si) provocou alteração na sobreposição entre o orbital desocupado π^* do grupo CN e os orbitais 3d dos centros de ferro, influenciando na estrutura eletrônica geral do azul da Prússia. Esta mudança na sobreposição resultará em um deslocamento de energia do orbital $\pi^*\text{-d-}\pi^*$ em direção à energia do estado imperturbável π^* (Figura 27), de tal modo que o resultado esperado é a diminuição de energia de transição da banda do $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (WOJDEL; BROMLEY, 2006; NISHINO; YOSHIOCA; YAMAGUCI, 1998). A literatura reporta este efeito na sobreposição dos orbitais, bem como mudança estrutural (alteração das distâncias $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}$ e $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}$), devido a intercalação de diferentes cátions (K^+ , Rb^+ e Cs^+) que modifica o *band gap* de transferência de carga do azul da Prússia (WOJDEL; BROMLEY, 2006; ROSSEINSKY et al., 2002). Em outro trabalho, Shen e colaboradores observaram que a matriz polimérica de PVP (polivinilpirrolidona) incorporada na superfície de nanocristais de azul da Prússia deslocou a banda de TCIV para outros comprimentos de onda ($\lambda_{\text{máx}} = 710, 720$ e 740 nm), ocasionado por efeitos de superfície (SHEN et al., 2009).

Pode-se ainda inferir que a sílica com grupos silanóis ionizáveis altera a constante dielétrica do solvente (YANG et al., 2010) modificando a polaridade da dispersão e afetando a banda de transferência de carga intervalência das nanopartículas de azul da Prússia (UEMURA; OHBDA; KITAGAWA, 2004). Desta forma, numa suspensão coloidal o potencial zeta (ζ) e a carga superficial das nanopartículas (σ) se relacionam pela aproximação de Debye-Huckel (Equação 10), estes parâmetros dependentes do pH, e onde k é o parâmetro de Debye (YANG et al, 2010). Assim, a constante dielétrica (ε) da dispersão é inversamente proporcional à carga de superfície, isto é, a quantidade de grupos silanóis na superfície de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$, corroborado pelas medidas de potenciais zeta descritas anteriormente.

$$\zeta = \frac{-\sigma}{\varepsilon k} \quad (10)$$

Na Figura 26b, o espectro da dispersão de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ exibiu um deslocamento batocrômico ainda maior do $\lambda_{\text{máx}}$ em torno de 108 nm em relação a banda TCIV do complexo de azul da Prússia, indicando um segundo recobrimento com sílica após a incorporação do APTMS. Neste caso, a literatura reporta que a adição de APTMS na superfície da sílica também afeta a constante dielétrica da dispersão coloidal (MIN et al., 2008). Ademais, os grupos NH_2 (auxocromos) contém um par de elétrons livres que contribui para o deslocamento da banda de transição eletrônica para regiões de maiores comprimentos de onda, assim, tais efeitos corroboram para a mudança do valor de comprimento de onda da banda de TCIV das $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs.

Figura 26. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para dispersões aquosas: (a) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ ($0,3 \text{ mg mL}^{-1}$) e (b) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ($0,3 \text{ mg mL}^{-1}$).

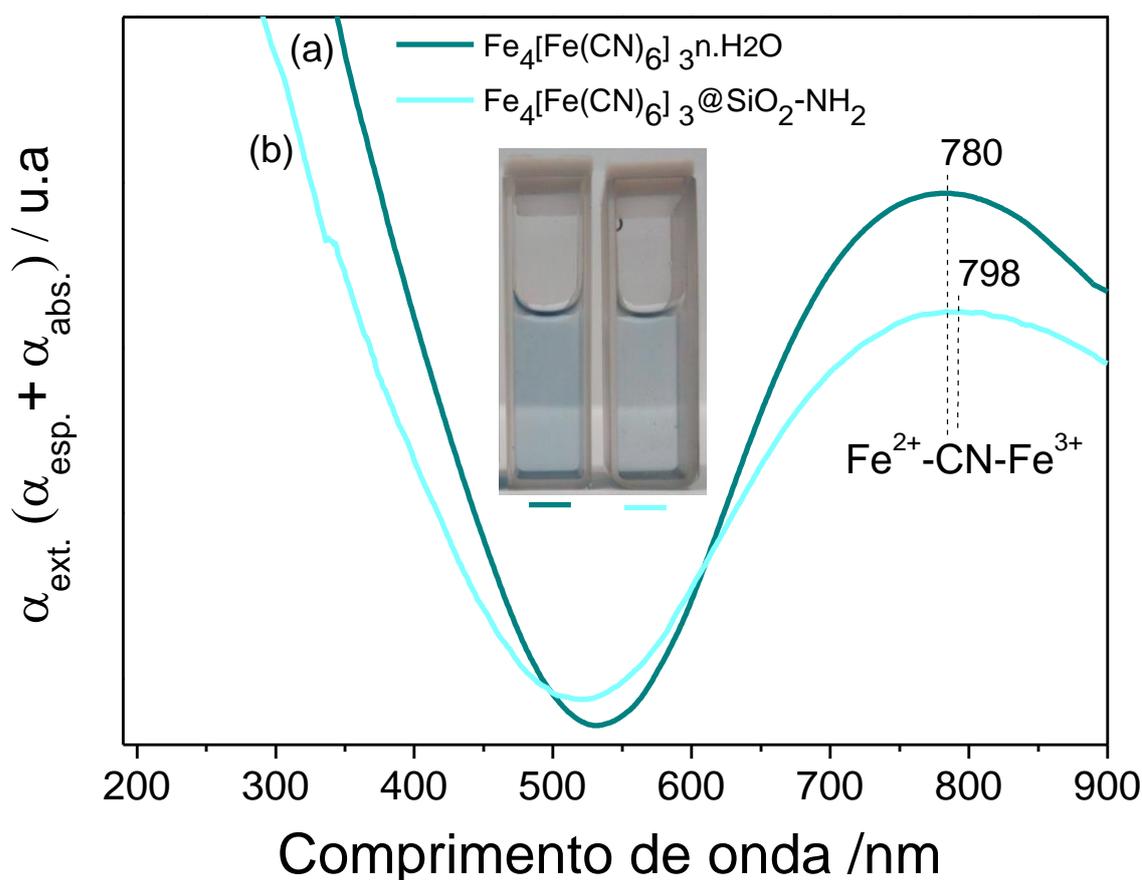
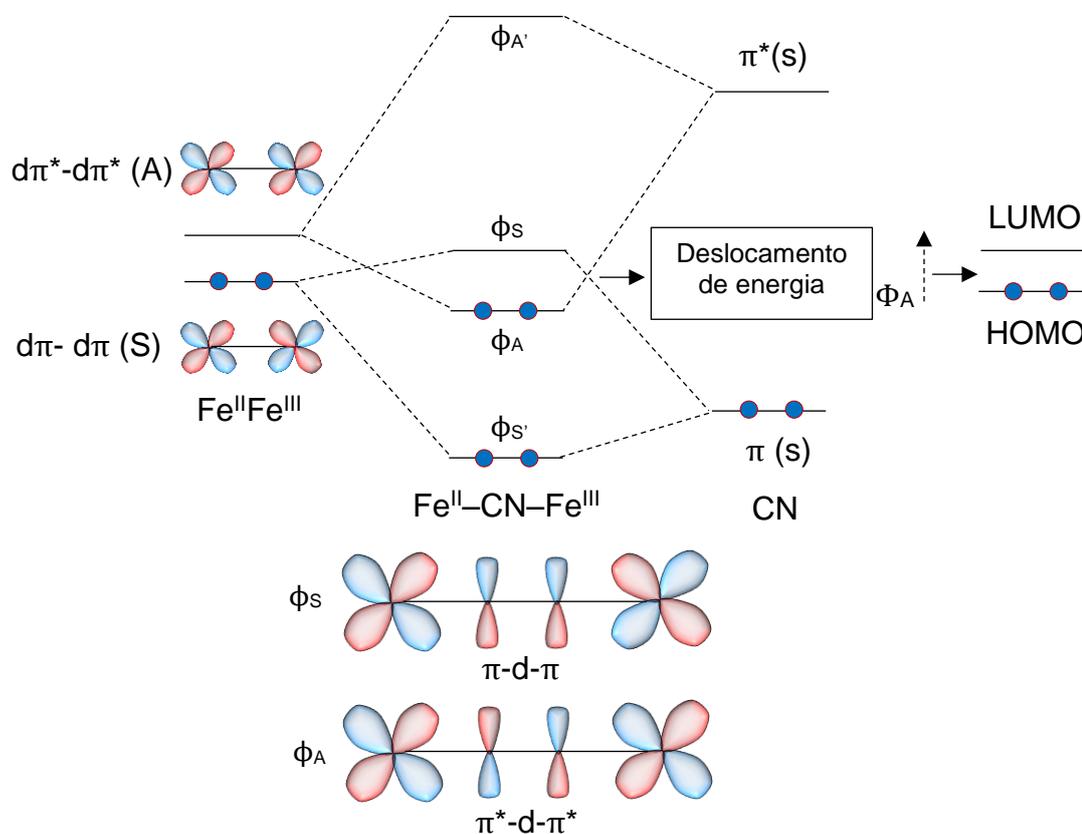


Figura 27. Diagrama qualitativo para interação entre os orbitais da ligação $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$ (ϕ_{A} = orbital molecular antissimétrico ocupado de maior energia – HOMO; (ϕ_{S} = orbital molecular simétrico desocupado de menor energia – LUMO; A = antissimétrico e S = simétrico).

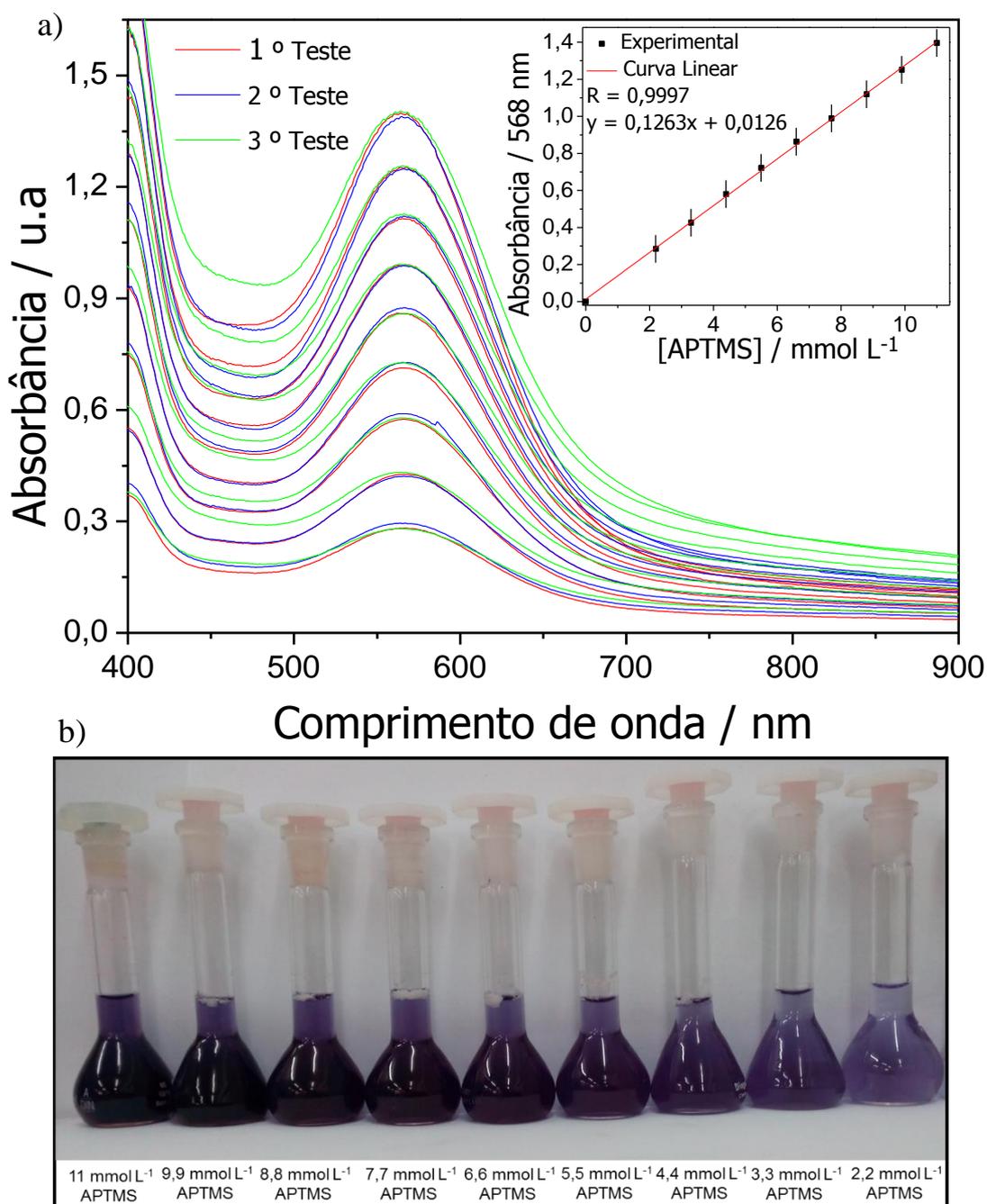


Fonte adaptada – WOJDEL; BROMLEY, 2006; NISHINO; YOSHIOCA; YAMAGUCI, 1998

A quantificação da concentração superficial de grupos amino é crucial em muitas aplicações, especialmente no que diz respeito ao controle das etapas para conjugações com determinadas biomoléculas (SOTO-CANTU et al., 2012). Nesta perspectiva, a estimativa dos grupos amino livres na superfície de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$ foi avaliada de forma qualitativa e quantitativa através de ensaios com a ninidrina. Essa substância em contato com grupos aminos protonados (NH_3^+) distribuídos na superfície de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$ forma um complexo de coloração púrpura (dicetohidrindilideno-dicetohidrindamina), conhecido como roxo de Ruhemann que absorve na região do visível (normalmente, 565-570 nm) (TAYLOR; HOWARD, 1993; XIA et al., 2012; FANIZZA et al., 2016; LU, 2013; MANDAL et al., 2015). Neste caso, usou-se o APTMS como padrão para construção da curva de calibração, sendo a absorção máxima em 568 nm após 5 minutos de reação com ensaios realizados em triplicata (Figura 28). Um aspecto importante da reação da ninidrina é a capacidade de separar

o produto colorido das partículas em dispersão, por exemplo através de centrifugação ou filtração; assim, a absorção do complexo púrpura pode ser medida sem a interferência da dispersão.

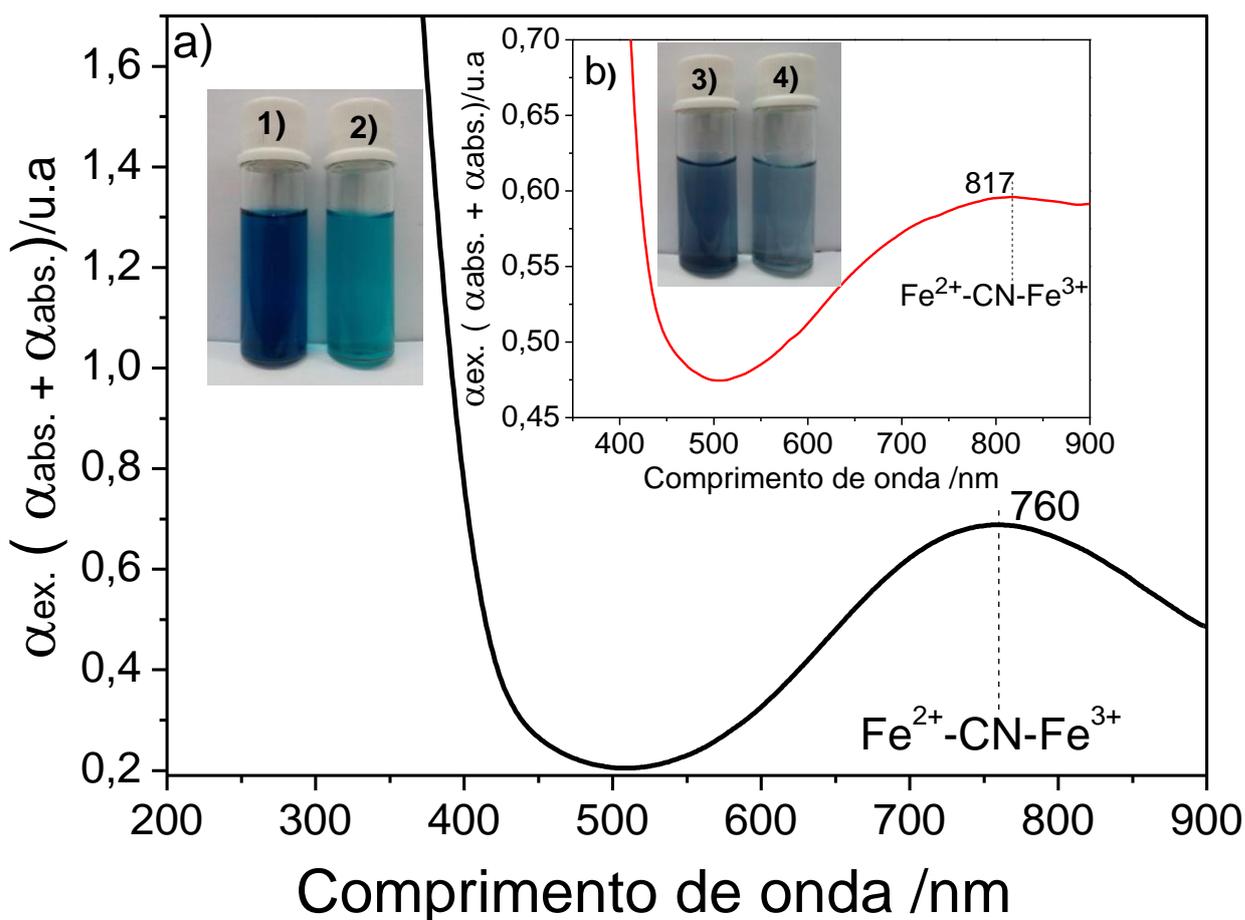
Figura 28. Construção da curva de calibração de ensaios em triplicata com ninidrina: a) Espectros UV-Vis do complexo com a ninidrina em diferentes concentrações de APTMS (inserido a curva padrão de calibração) e b) Soluções diluídas do complexo formado para obtenção dos diferentes espectros UV-Vis para construção da curva de calibração.



Fonte – Arquivo pessoal

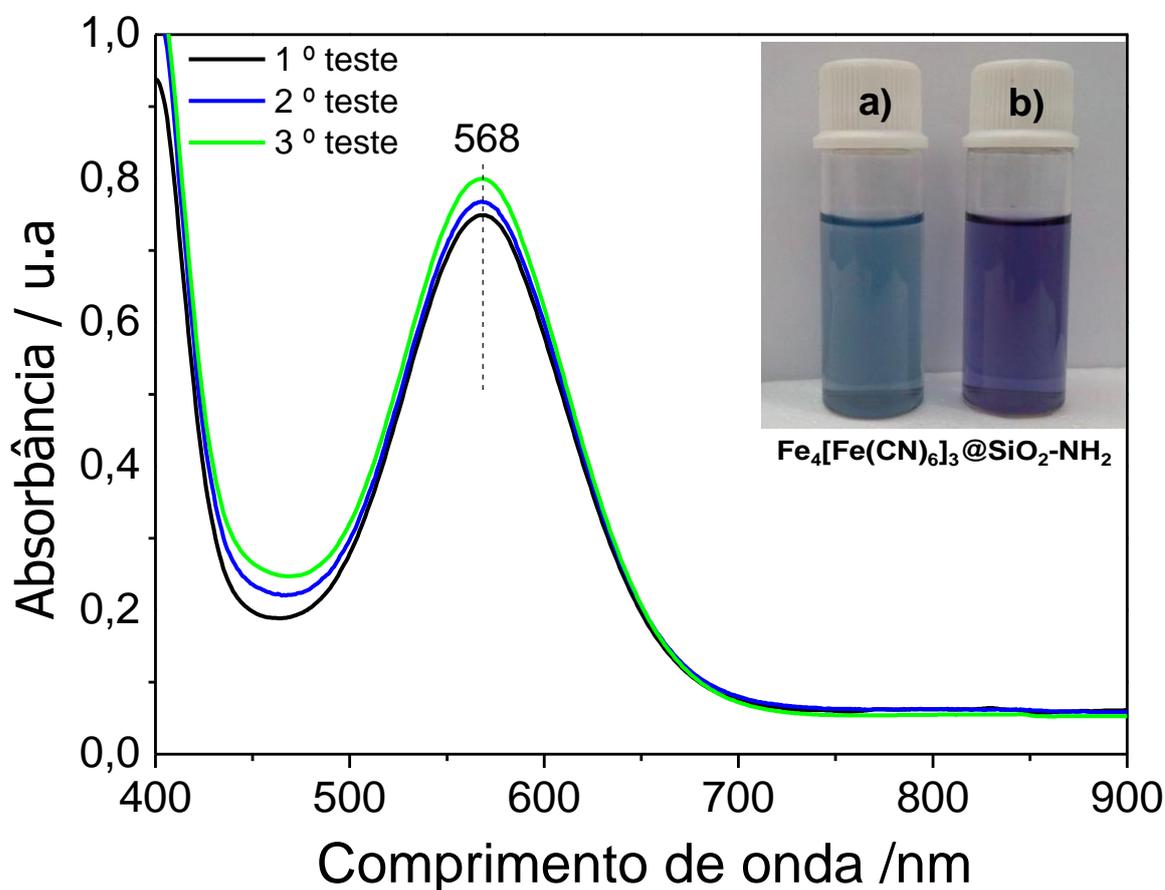
Antes de obter os espectros UV-Vis do nanomaterial híbrido amino-funcionalizado após os ensaios com a ninidrina, é oportuno enfatizar que nos espectros de testes negativos (ausência de NH_2) de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ (Figura 29) não foram observados a banda do complexo púrpura e houveram o deslocamento batocrômico da banda de transferência de carga do azul da Prússia, sugerindo que a interação dos cromóforos da estrutura da ninidrina com a superfície dos nanomateriais não funcionalizados também modifica a energia de transferência de elétrons entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Figura 29. Espectros UV-Vis: a) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs após o teste com ninidrina. Detalhe: 1) dispersão de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs com ninidrina e 2) dispersão de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs após o teste com ninidrina. Inserido: b) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ após o teste com ninidrina. Detalhe: 3) dispersão de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ com ninidrina e 4) dispersão de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ após o teste com ninidrina.



A Figura 30 ilustra a formação de uma banda de absorção máxima na mesma região do padrão (568 nm) atribuída a formação do complexo púrpura no meio reacional, após a reação da ninidrina com $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, indicando a presença de grupos amino no nanomaterial híbrido (SOTO-CANTU et al., 2012; TAYLOR; HOWARD, 1993; XIA et al., 2012; FANIZZA et al., 2016; LU, 2013; MANDAL et al., 2015). Importante comentar que após a reação com a ninidrina a banda de TCIV do azul da Prússia não foi observada na região estudada, provavelmente deslocou-se para maiores comprimentos de onda na região do infravermelho próximo. Portanto, usando a Equação 6 (parte experimental) pode-se estimar a quantidade de grupos amino por massa de nanomaterial de ensaios em triplicata com valor de $85,91 \pm 2,88 \text{ mmol g}^{-1}$. Usando metodologia similar, Lu encontrou um valor de $0,46 \text{ mmol g}^{-1}$ funcionalizando a superfície de SiO_2 com o APTMS, ainda em seus estudos calculou o número de moléculas de NH_2 incorporadas por área superficial específica com valor de 4,4 moléculas do grupo amino por nm^2 (LU, 2013).

Figura 30. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ após reação com ninidrina. Em detalhe: a) dispersão de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ antes do ensaio com ninidrina e b) dispersão de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ após o ensaio com ninidrina.



4.3 Análise de Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

A formação dos materiais $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$, também foi investigada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) na região de 4000-400 cm^{-1} . Além disso, estas análises espectroscópicas foram realizadas com o intuito de identificar as interações específicas entre os sítios destes materiais formados em nível supramolecular. Assim, os principais modos de vibração dos materiais e suas respectivas tentativas de atribuições estão detalhados na tabela 4.

Tabela 4. Atribuições dos principais bandas de vibrações de estiramentos e deformações para os espectros FTIR do $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

Nanomaterial	Atribuições / Número de onda (cm^{-1})
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\nu\text{O-H}$ sem ligação de hidrogênio (3495); $\nu\text{O-H}$ com ligação de hidrogênio (3424); $\nu_{\text{ass.}}\text{C-H}$ (2927); $\nu_{\text{sim.}}\text{C-H}$ (2856); $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ (2087); $\nu_{\text{ass.}}\text{COO}^-$ (1727); $\delta\text{H-O-H}$ de água (1624); $\nu_{\text{sim.}}\text{COO}^-$ (1392); $\nu\text{C-O}$ (1220); $\nu\text{Fe-CN}$ (600 e 500).
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2$	$\nu\text{O-H}$ sem ligação de hidrogênio (3624); $\nu\text{O-H}$ e $\nu\text{Si-OH}$ com ligação de hidrogênio (3392); $\nu\text{Si-OH}$ (3248); $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ (2087); $\delta\text{H-O-H}$ de água (1618); $\nu_{\text{sim.}}\text{COO}^-$ (1412); $\nu_{\text{ass.}}\text{Si-O-Si}$ (1218 e 1092); $\nu\text{Si-O}$ no plano de Si-OH (951); $\nu_{\text{sim.}}\text{Si-O}$ de Si-O-Si (798); $\nu\text{Si-O}$ defeitos SiO_2 (605); $\delta\text{O-Si-O}$ (469).
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$	$\nu\text{O-H}$ sem ligação de hidrogênio (3638); $\nu\text{O-H}$ e $\nu\text{Si-OH}$ com ligação de hidrogênio (3392); $\nu\text{Si-OH}$ (3248); $\nu_{\text{ass.}}\text{C-H}$ (2921); $\nu_{\text{sim.}}\text{C-H}$ (2851); $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ (2087); $\delta\text{H-O-H}$ de água (1615); $\nu_{\text{sim.}}\text{COO}^-$ (1412); $\delta\text{N-H}$ de NH_2 (1647); $\delta_{\text{sim.}}\text{C-H}$ (1391); $\nu_{\text{ass.}}\text{Si-O-CH}_2$ (1225); $\nu_{\text{ass.}}\text{Si-O-Si}$ (1072); $\nu\text{Si-O}$ no plano de Si-OH (955); ωNH (724); $\nu\text{Si-O}$ defeitos SiO_2 (602); $\delta\text{O-Si-O}$ (495).

* ν = deformação axial ou estiramento; δ = deformação angular, sim. = simétrico e ass. = assimétrico; ω = deformação angular fora do plano.

Fonte – SHEN et al., 2009; AL-OWEINI; EI-RASSY, 2009; PALIMI et al., 2014

Os espectros FTIR para o complexo isolado e funcionalizado com SiO₂ NPs estão ilustrados na Figura 31a. Estes exibiram uma banda de forte intensidade em 2087 cm⁻¹ atribuída a vibração de estiramento dos grupos CN. As bandas em 600 cm⁻¹ e 500 cm⁻¹ foram atribuídas ao estiramento Fe-CN presente no fragmento Fe²⁺-CN-Fe³⁺, indicando a formação do azul da Prússia (SU et al., 2016; SHEN et al., 2009; GONG et al., 2013; YANG et al., 2014; JANG et al., 2015; LI et al., 2014b). Além disso, a presença de ácido cítrico na superfície de Fe₄[Fe(CN)₆]₃ foi confirmada pelas bandas em 2927, 2856, 1727 e 1392 cm⁻¹ atribuídas aos estiramentos CH, estiramento assimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos, respectivamente (SHOKOUHIMEHR et al., 2010a; SHOKOUHIMEHR et al., 2010b; BICHARA; LANÚS; BRANDÁN, 2014; LIU et al., 2016b).

A Figura 31b mostra o espectro de Fe₄[Fe(CN)₆]₃@SiO₂, a qual pode-se observar bandas de νCN (2087 cm⁻¹), vibração de estiramento Si-OH (3392 e 3248 cm⁻¹), estiramento assimétrico Si-O-Si (1092 cm⁻¹), estiramento Si-O (951 cm⁻¹) no plano de Si-OH e deformação angular O-Si-O (469 cm⁻¹), confirmando que os grupos funcionais característicos da sílica estão na superfície das Fe₄[Fe(CN)₆]₃ NPs (SU et al., 2016; YAN et al., 2013; TAN et al., 2005; AL-OWEINI; EI-RASSY, 2009). Pode-se ainda observar a interação química entre a superfície de azul da Prússia e os grupos funcionais da sílica através da formação de ligação covalente, Si-O-C. Tal fenômeno é devido as sucessivas reações de condensação entre as unidades poliméricas de oligômeros (com abundância de grupos Si-OH) e os grupos OH provenientes da funcionalização química com ácido cítrico na superfície do azul da Prússia. Deste modo, no espectro FTIR de Fe₄[Fe(CN)₆]₃@SiO₂ na região entre 1780-1670 cm⁻¹ ocorre o desaparecimento do νCOO⁻ (1727 cm⁻¹) assimétrico e também observa-se o deslocamento hipsocrômico do νCOO⁻ (1392 cm⁻¹) simétrico para 1412 cm⁻¹. O esquema da Figura 32 resume melhor essas observações.

Figura 31. Espectros FTIR em pastilhas de KBr para a) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e b) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2$.

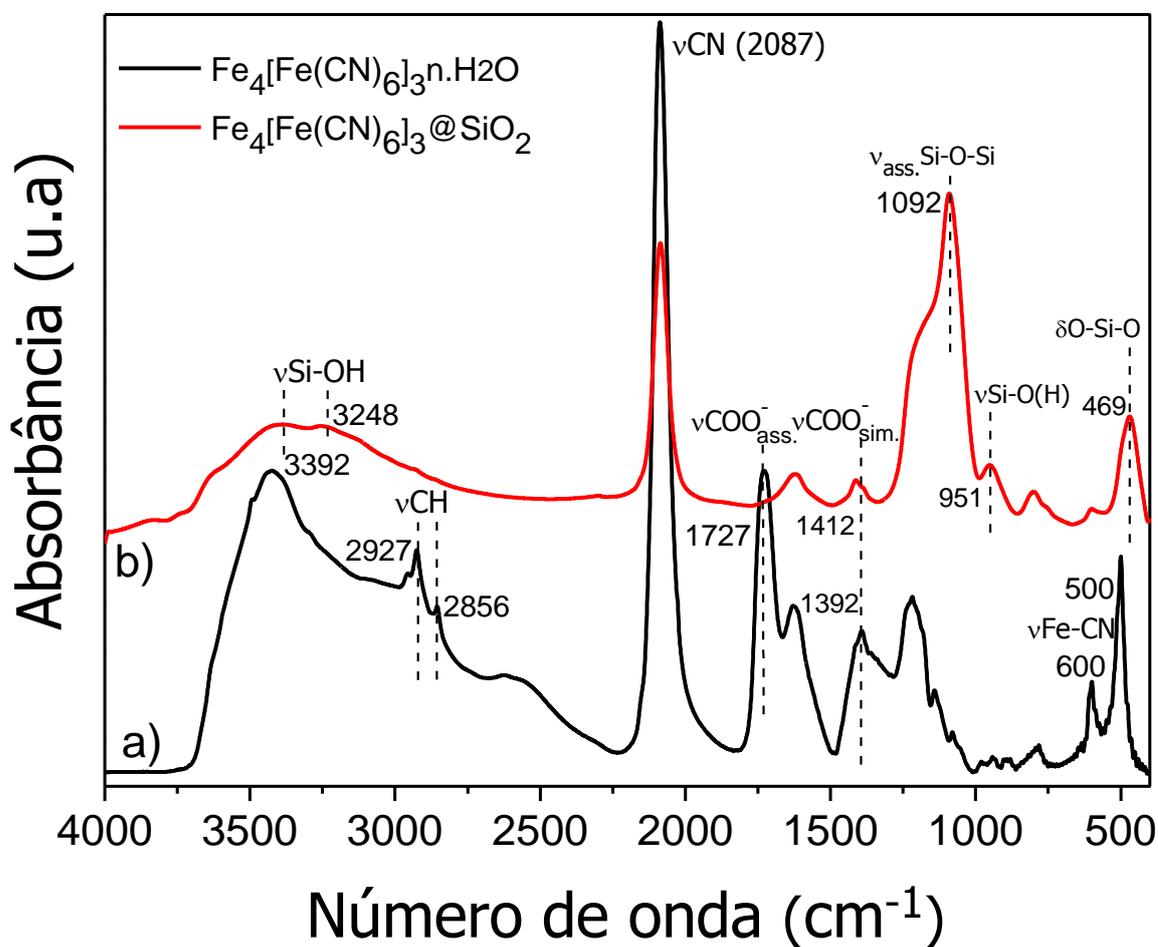
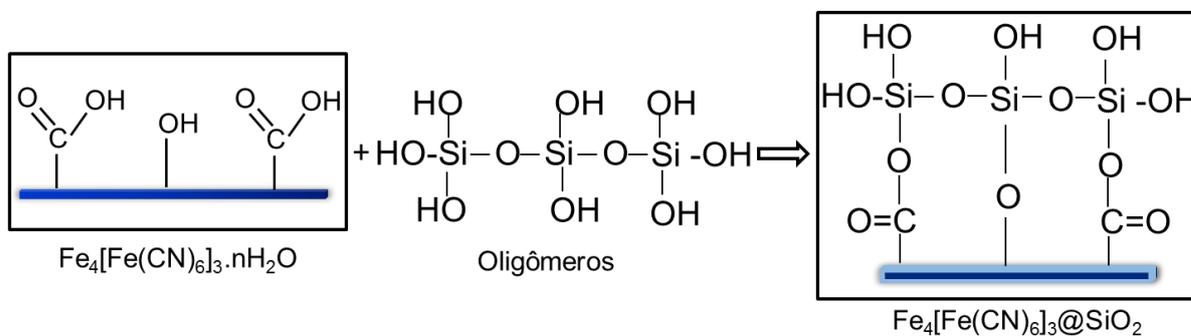


Figura 32. Esquema ilustrativo do recobrimento com SiO_2 na formação de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2$.



Fonte – Arquivo pessoal

Os espectros FTIR na Figura 33 mostram de forma comparativa como se dá a formação do nanomaterial híbrido, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Neste sentido, o espectro da Figura 33b mostra bandas de absorções de νCN (2087 cm^{-1}), estiramento assimétrico CH (2921 cm^{-1}), estiramento CH simétrico (2851 cm^{-1}), deformação angular de NH_2 (1467 cm^{-1}) e deformação angular fora do plano NH (724 cm^{-1}), indicando a amino-funcionalização eficiente com o composto APTMS na superfície de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ (AL-OWEINI; EI-RASSY, 2009; WANG et al., 2010; LI et al., 2014c; PALIMI et al., 2014; SCAFFARO et al., 2011).

Ademais, supõe-se que haja uma interação covalente entre os grupos silanóis (Si-OH) provenientes da hidrólise do APTMS e os grupos silanóis disponíveis na superfície de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$, uma vez que a formação de ligações do tipo Si-O-Si-CH₂ alteram ambos o estiramento assimétrico Si-O-Si e deformação angular O-Si-O para regiões de energias diferentes, em 1072 e 495 cm^{-1} , respectivamente, no $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (Figura 33b). Em função da formação destas ligações com grupos aminopropil ($-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$), a intensidade de absorção relativa entre o estiramento do grupo CN e estiramento assimétrico Si-O-Si ($I_{\nu\text{CN}}/I_{\nu_{\text{ass.Si-O-Si}}}$) foi aumentada após a funcionalização com APTMS. Para o espectro FTIR de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$, a relação $I_{\nu\text{CN}(2087)}/I_{\nu_{\text{ass.Si-O-Si}(1092)}}$ é igual a 0,80, enquanto no nanomaterial contendo grupos NH_2 , a relação $I_{\nu\text{CN}(2087)}/I_{\nu_{\text{ass.Si-O-Si}(1072)}}$ é igual a 1,58. Este comportamento corrobora no maior favorecimento para formação da rede de sílica (Si-O-Si) no nanomaterial apenas recoberto com sílica, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$. Observou-se também que a região das ligações Si-O-Si ($1250\text{-}1015 \text{ cm}^{-1}$) sofreu um significativo alargamento, evidenciado pela estimativa da largura à meia altura de Si-O-Si ($\Delta^{1/2} \nu_{\text{ass.Si-O-Si}}$), sendo $\Delta^{1/2} \nu_{\text{ass.Si-O-Si}}$ igual a 129 cm^{-1} para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ e $\Delta^{1/2} \nu_{\text{ass.Si-O-Si}}$ igual a 179 cm^{-1} para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$, devido as distorções adicionais provenientes do grupo funcional (Si- $(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$) presente na rede de SiO_2 . Neste caso, ocorre a alteração da distância entre os grupos Si-O-Si uma vez que impede a formação de tetraedros (SiO_4) por se tratar de organossilano (APTMS) com três grupos alcóxido (metóxi, $\text{CH}_3\text{-O-}$) (BALAS, et al., 2007), conforme a representação esquemática da Figura 34.

Figura 33. Espectros FTIR em pastilhas de KBr para a) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ e b) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

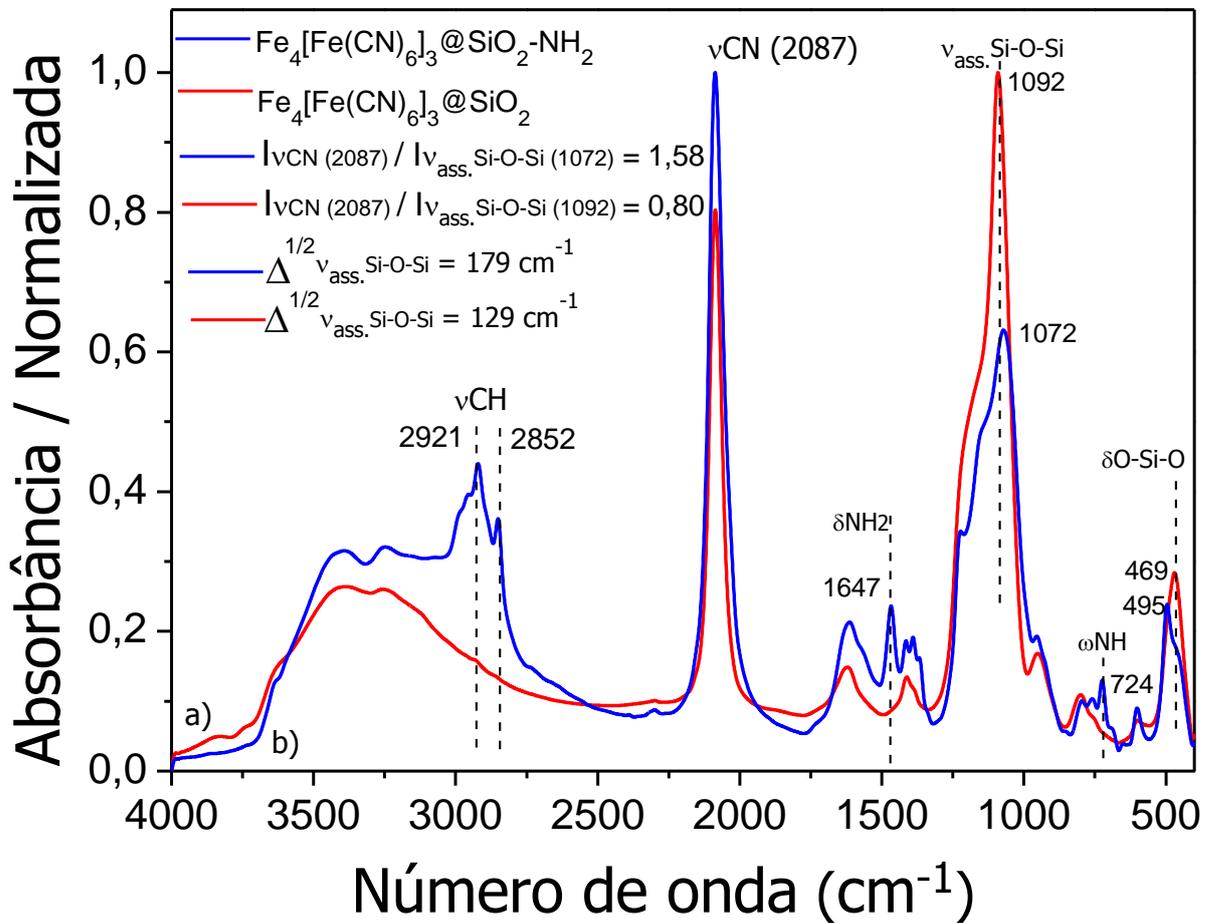
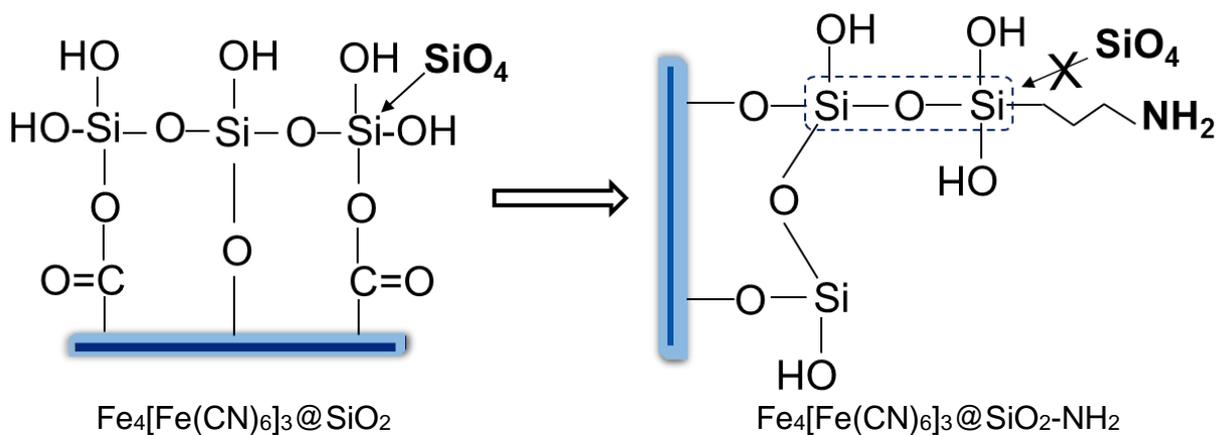


Figura 34. Esquema ilustrativo da impossibilidade da formação de tetraedros (SiO_4) no $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$.



Fonte – Arquivo pessoal

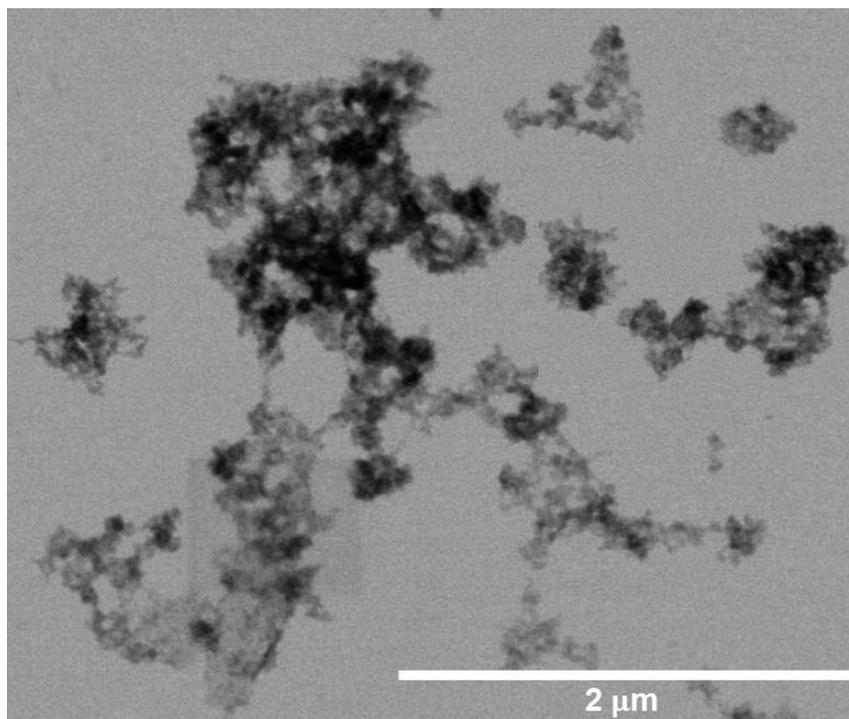
4.4 Organização supramolecular e estrutura cristalina dos nanomateriais

Com o intuito de estudar o estado organizacional, estrutura e dimensionalidade, as dispersões coloidais dos nanomateriais foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Vários trabalhos são reportados na literatura usando o ácido cítrico como agente de estabilização para preparação de nanopartículas de azul da Prússia, por meio da precipitação química dos precursores em solução coloidal aquosa e temperatura controlada (ZHU et al., 2015; LI et al., 2016; LI et al., 2014a; FENG et al., 2016; CHENG et al., 2014; SHOKOUHIMEHR et al., 2010a; SHOKOUHIMEHR et al., 2010b). Por exemplo, Li e colaboradores relataram a síntese de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs, produzindo nanocubos de PB em contrato supramolecular e com comprimento de aresta com tamanho de aproximadamente 46 nm (LI et al., 2016). Em outro estudo, usando a mesma rota sintética, preparou-se também nanocubos de azul da Prússia com estreita distribuição de tamanhos e comprimento de aresta próximo de 21 nm (LI et al., 2014a). Cabe frisar, que nestes estudos, a funcionalização com ácido cítrico foi útil para controlar o tamanho das nanopartículas de azul da Prússia e impedir a aglomeração (ou, evitar atingir a escala micrométrica).

Diferentemente ao observado na literatura, a imagem de MET (Figura 35) ilustra a formação de nanopartículas de azul da Prússia no estado organizacional em forma de agregados. Por apresentar um pequeno tamanho em relação à resolução que a amostra foi analisada, não foi possível observar com maiores detalhes a estrutura, tamanho e morfologia das nanopartículas.

Figura 35. Imagem de MET de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs com escala de 2 μm .



Na Figura 36, para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@SiO_2$, observa-se em diversas microrregiões a formação de agregados supramoleculares de formatos hexagonal e esférico a partir das $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs. Esta organização também se apresentou polidispersa com vários tamanhos. Como representado na Figura 37, o histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas ($n = 39$) mostra o comprimento majoritário de aproximadamente 258 nm para o $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@SiO_2$. Além disso, na Figura 38 observa-se com maiores detalhes os agregados supramoleculares de formato hexagonal e esférico. Acredita-se que durante o processo sol-gel as $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs formadas atuaram como agente de nucleação para condensação de unidades poliméricas e formação de rede de sílica na superfície do complexo, assim como foi explicado com mais detalhes nas análises de FTIR. Provavelmente a agregação foi devido ao contato molecular das $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs isoladas que à medida que a reação se processou houve crescimento das nanopartículas no mesmo sítio de nucleação formando estes agregados com diversas formas recobertos por sílica.

Recentemente, Su e colaboradores reportaram a preparação de um novo nanomaterial através do processo sol-gel a partir de nanocubos de azul da Prússia revestidos com sílica mesoporosa. A estrutura *core-shell* do tipo $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@mSiO_2$ exibiu um formato cúbico bem definido proveniente da morfologia do azul da Prússia, com tamanho de aproximadamente 150 nm constituído de um núcleo de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ com tamanho de 82 nm e um revestimento com sílica mesoporosa próximo de 34 nm. Interessante comentar, que

o revestimento com sílica mesoporosa sobre o PB foi realizado através do processo sol-gel usando o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) como direcionador estrutural para formar sílica mesoporosa contendo poros ordenados hexagonalmente (SU et al., 2016).

Figura 36. Imagem de MET de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ com escala de 1 μm .

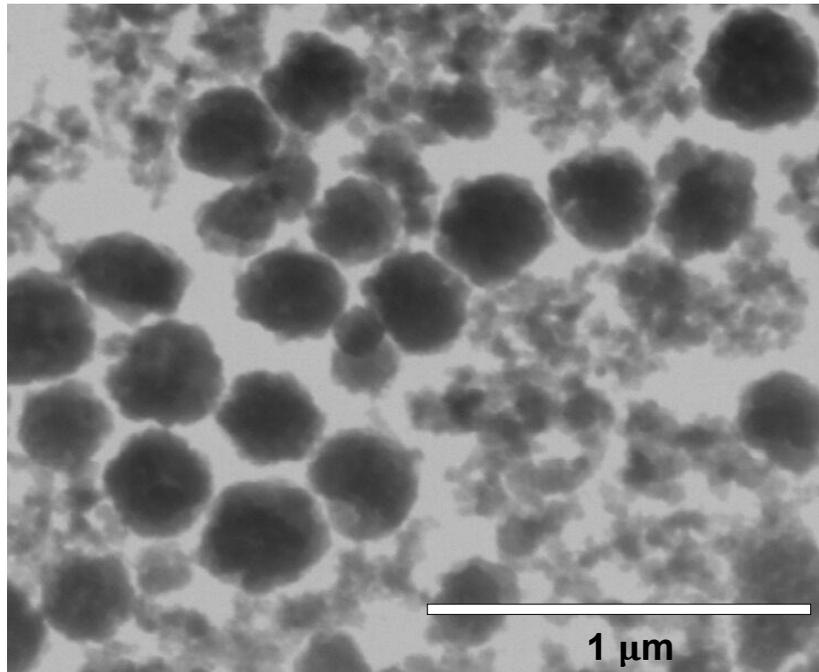


Figura 37. Histograma da distribuição do comprimento das partículas de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$. Detalhe: imagem de MET correspondente.

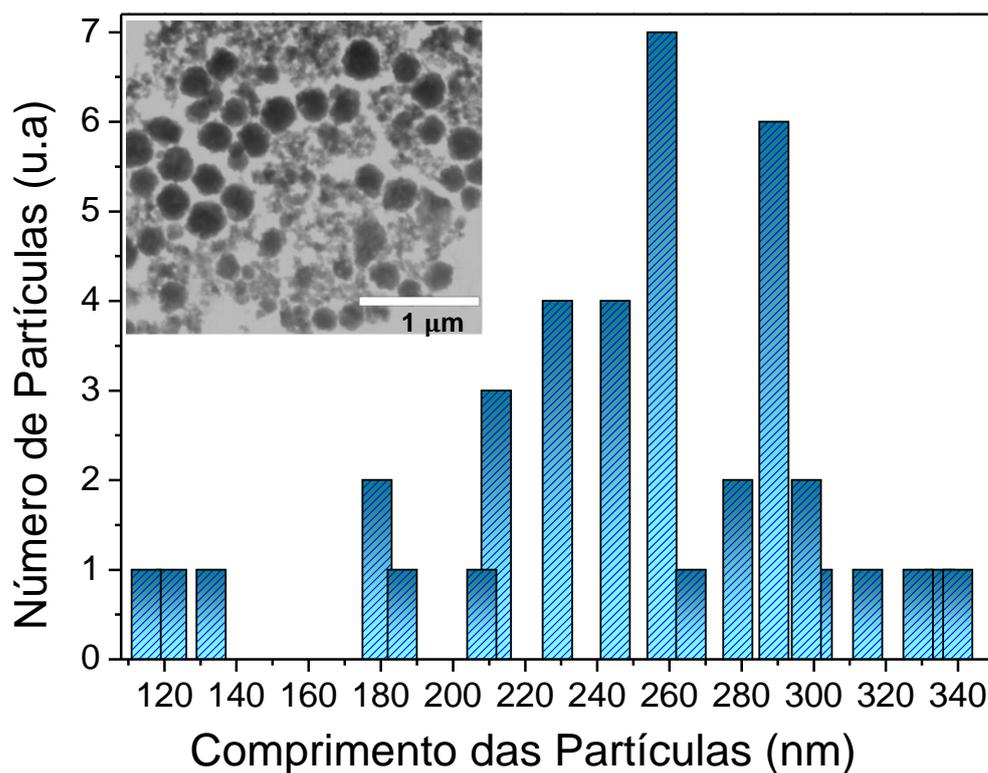
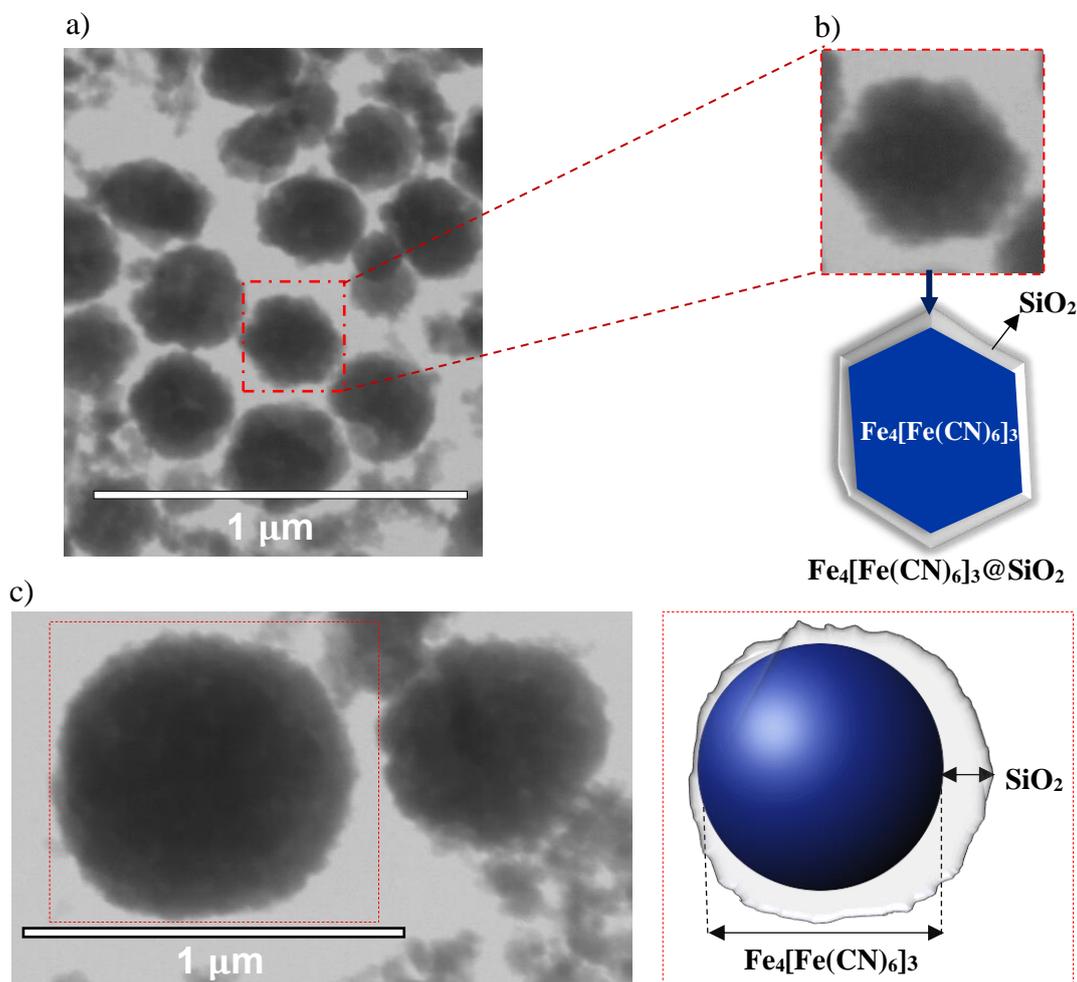


Figura 38. Imagem de MET de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ com escala de 1 μm (a); detalhe para estrutura hexagonal (b) e agregados supramoleculares de formato esférico (c).



A imagem de MET para o nanomaterial híbrido, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$, está ilustrado na Figura 39. Nesta figura, observa-se também uma organização supramolecular polidispersa contendo nanocubos provenientes da estrutura de azul da Prússia. Neste sentido, o histograma (Figura 40) de distribuição de tamanho das nanopartículas ($n = 113$) mostra o comprimento de aresta majoritário de aproximadamente 66 nm para os nanocubos do material amino-funcionalizado. A Figura 41 ilustra com mais detalhes a formação de nanocubos.

Comparativamente ao nanomaterial, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$, os nanocubos apresentaram menor tamanho e formação de poucos agregados, provavelmente a incorporação do APTMS provocou uma significativa estabilização das $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs. Neste sentido, a literatura relatou o uso do 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) para formar e estabilizar sóis a base de nanopartículas de azul da Prússia. A formação do complexo de PB se deu por transferência de carga do APTMS (eficiente doador de elétrons) para o hexacianoferrato (III) de potássio

(acceptor de elétrons) na presença da cicloexanona. Deste modo, foram formadas $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs com distribuição homogênea, bem dispersas e com tamanho médio de 15,8 nm (PANDEY; PANDEY, 2013).

Figura 39. Imagem de MET de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ com escala de 2 μm .

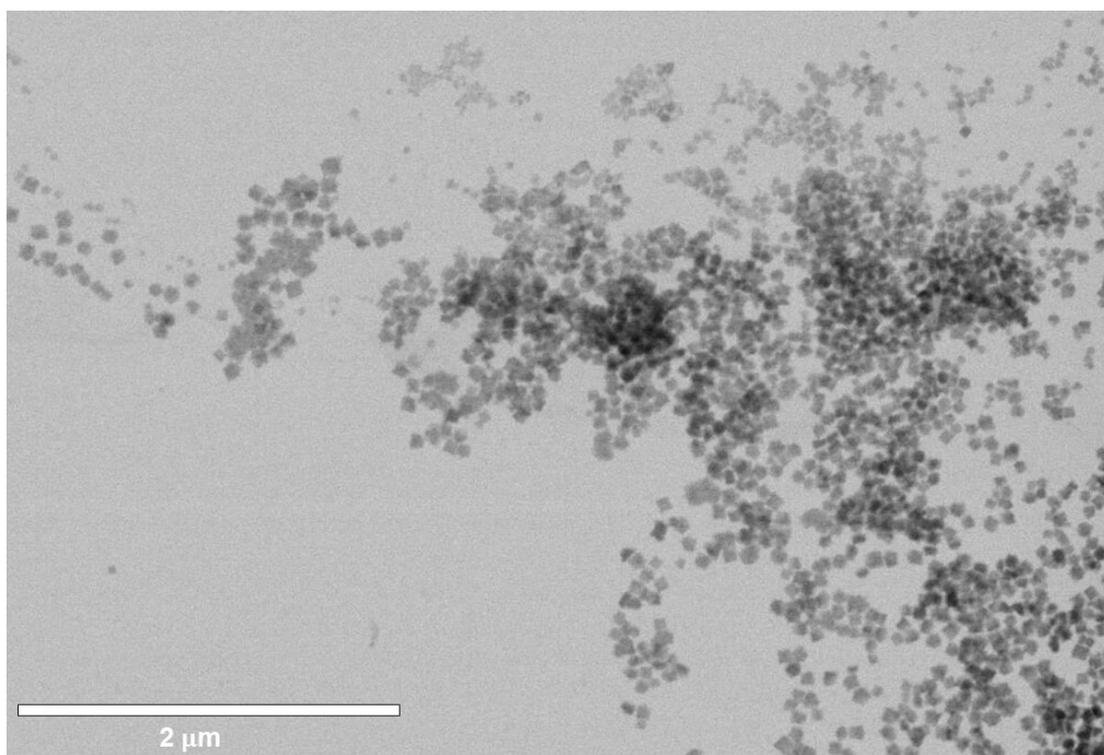


Figura 40. Histograma da distribuição do comprimento das partículas de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Detalhe: imagem de MET correspondente.

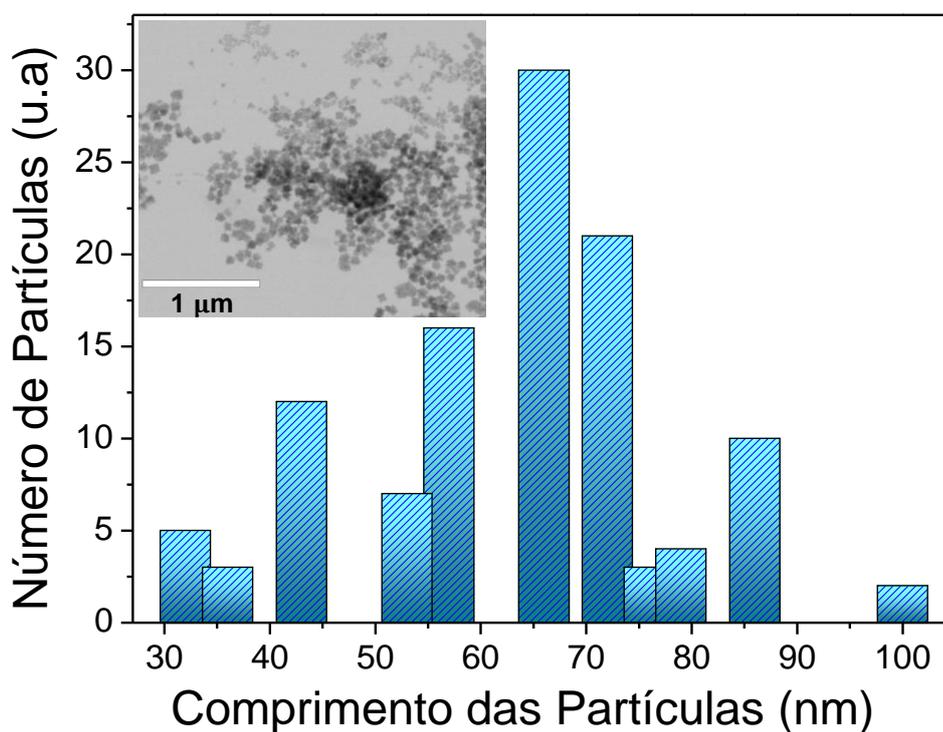
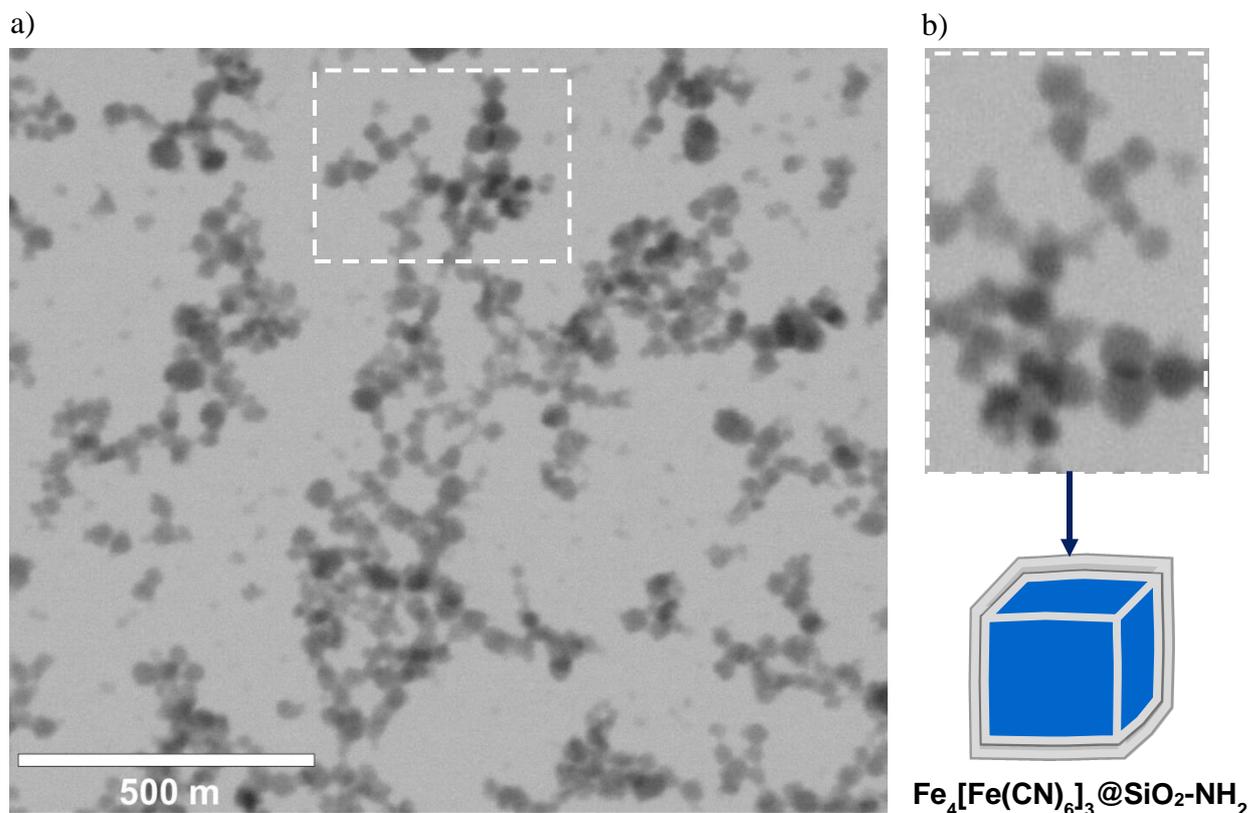
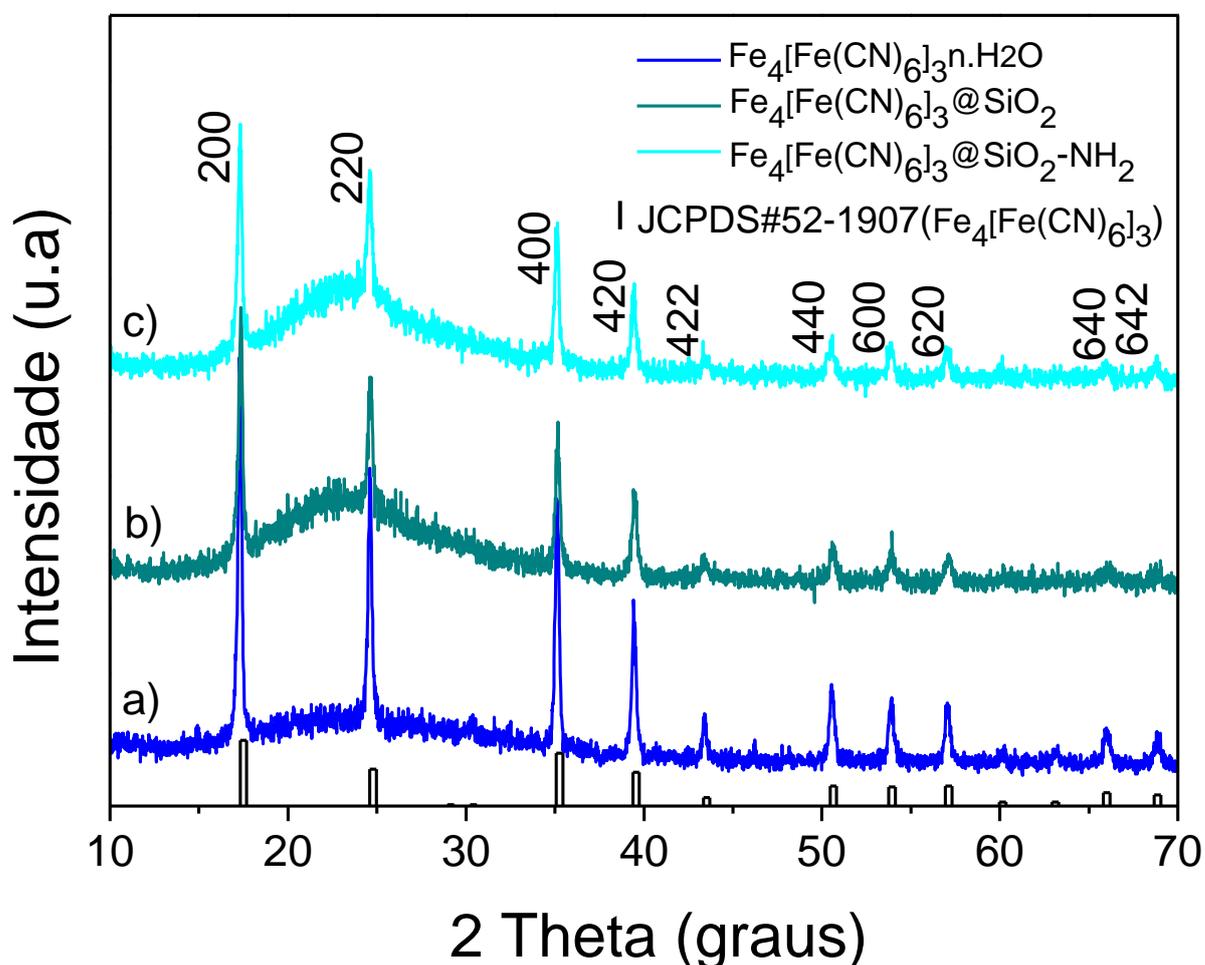


Figura 41. Imagem de MET de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ com escala de 500 nm (a) e detalhe para estrutura cúbica (b).



A análise por difração de Raios X (DRX) foi realizada com o intuito de investigar a cristalinidade e organização estrutural dos materiais preparados. A Figura 42a mostra o difratograma para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que apresentou boa concordância com o seu padrão cristalográfico descrito na ficha JCPDS No. 52-1907, que corresponde a fase pura de estrutura cúbica de face centrada (cfc). Este difratograma exibiu uma boa organização cristalina com intensidades máximas de difração em torno de $2\theta = 17^\circ, 24^\circ, 35^\circ, 39^\circ, 43^\circ, 50^\circ, 54^\circ, 57^\circ, 66^\circ$ e 68° referente aos planos (200), (220), (400), (420), (422), (440), (600), (620), (640) e (642) (SHOKOUHIMEHR et al., 2010b; SHEN et al., 2009). Os difratogramas (Figura 42b e 42c) mostraram todos os planos cristalográficos do azul da Prússia (Figura 42a), porém as intensidades relativas de difração foram diminuídas, devido a formação de uma cobertura de sílica na superfície de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que blinda o efeito de penetração da radiação, sendo que a presença de fase amorfa de sílica está indicada numa faixa larga de aproximadamente $2\theta = 23^\circ$ (SU et al. 2016; YAN et al., 2013; HABILA et al., 2016; SUN et al., 2015).

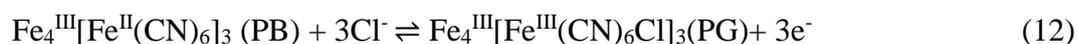
Figura 42. Difratomogramas para (a) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2$ e c) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$.



4.5 Propriedades eletroquímicas e mecanismo de transporte de elétrons

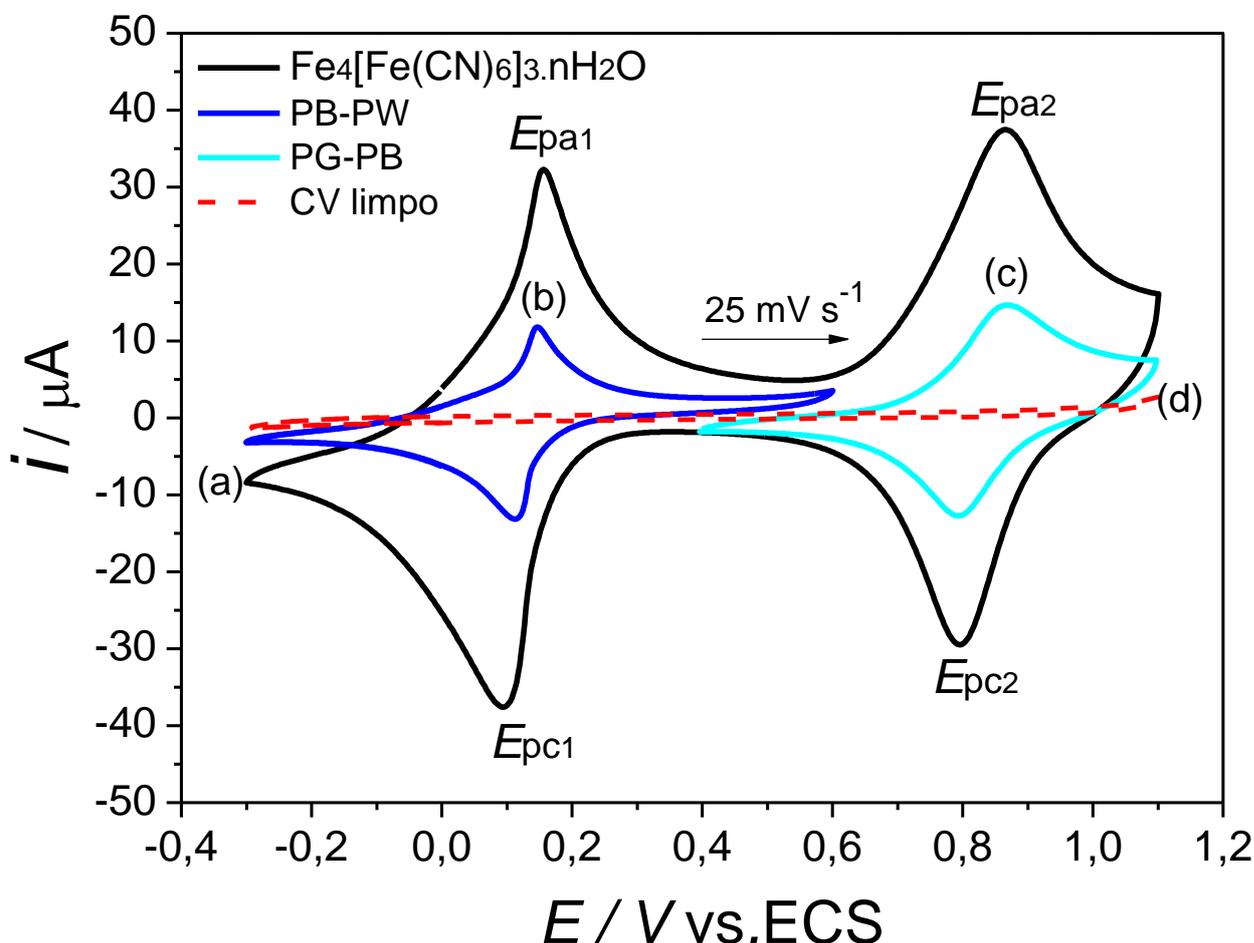
As propriedades eletroquímicas e o mecanismo de transporte de carga dos materiais sintetizados foram investigados por voltametria cíclica na faixa de potencial de -0,3 a 1,1 V, usando tampão fosfato (PBS, pH \sim 7,02) como eletrólito suporte. Sabe-se que o azul da Prússia possui comportamento eletroquímico bem definido, assim, sendo bastante utilizado na área de eletrodos quimicamente modificados com aplicações na determinação da cisteína, peróxido de hidrogênio, glicose, entre outras biomoléculas (ZHAO et al., 2005; GONG et al., 2013; JOMMA; DING, 2016; WANG et al., 2016; QUIU et al., 2017; VISHNU; KUMAR, 2017). Para realização das medidas eletroquímicas, modificou-se as superfícies dos eletrodos de carbono vítreo (ECV) com dispersões aquosas dos materiais ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$) utilizando método de *drop coating*.

Na Figura 43a é reportado o voltamograma para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que exibiu dois processos redox bem definidos. O primeiro par redox ($E_{\text{pa1}}/E_{\text{pc1}}$), com valor de $E_{1/2} = 0,125 \text{ V}$ e separação dos potenciais de pico (ΔE_p) de 61 mV, foi atribuído a redução do azul da Prússia (PB) a branco da Prússia (PW). No segundo processo ($E_{\text{pa2}}/E_{\text{pc2}}$), com valor de $E_{1/2} = 0,830 \text{ V}$ e ΔE_p de 68 mV, ocorre a oxidação do azul da Prússia a verde da Prússia (PG). Um fator importante é a presença do eletrólito suporte (PBS com KCl), que dá mobilidade aos íons K^+ dentro da célula cúbica de PB permitindo que ocorra processos difusionais e balanço de cargas (SHEN et al., 2009; PANDEY; PANDEY; CHAUHAN, 2012; JOMMA; DING, 2016). As Equações 11 (1º processo) e 12 (2º processo) mostram melhor os pares redox:



Interessante comentar que o favorecimento do segundo processo redox que não é comum em outros tipos de filmes contendo $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (NOSSOL; ZARBIN, 2012; LI et al., 2007; SALAZAR et al., 2016). Este comportamento foi similar ao reportado em outros estudos com eletrodo de CV modificado pelo nanocompósito azul da Prússia e magnetita (PB- Fe_3O_4) (ZHAO et al., 2005; JOMMA; DING, 2016). Pode-se observar ainda na Figura 9 (b e c), velocidade de 25 mV s^{-1} , que não há dependência dos processos eletroquímicos do PB nas duas janelas analisadas (-0,3 V a 0,6 V e 0,4 V a 1,1 V).

Figura 43. Voltamogramas cíclicos para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a), dependência de potenciais (b e c), eletrodo de carbono vítreo não modificado (d), obtidos a 25 mV s^{-1} em PBS (pH = 7,02) e $T = 25^\circ \text{C}$.



Com a finalidade de compreender o mecanismo de transferência de elétrons no complexo de azul da Prússia, investigou-se o estudo em diferentes velocidades. Observou-se que tanto as correntes de picos anódica e catódica aumentaram com a velocidade de varredura. Além disso, as intensidades das correntes de pico de oxidação e redução dos dois processos deslocaram-se para regiões mais positivas e negativas, respectivamente (Figura 44), indicando irreversibilidade do sistema. Verificou-se que embora as PB NPs tenham sido depositadas sobre a superfície do eletrodo, ambos os processos redox de transferência de carga são controlados por mecanismo difusional, pois não foi observado um aumento linear das correntes de pico com o aumento da velocidade de varredura. Neste caso, foi observado um comportamento linear das intensidades das correntes de pico com a raiz quadrada das velocidades de varreduras estudadas (10 a 500 mV s^{-1}), conforme mostra a Figura 45. O

comportamento difusional está relacionado à movimentação de contra-íons na estrutura do azul da Prússia (a qual reflete a entrada e saída de íons potássio no filme) visando manter a eletroneutralidade do sistema. O mesmo comportamento foi observado em outros estudos contendo PB, para o primeiro processo redox, devido o mesmo apresentar maior estabilidade eletroquímica durante vários ciclos de varredura (PANDEY; PANDEY; CHAUHAN, 2012; GONG et al., 2013; WANG et al., 2016).

Figura 44. Voltamogramas cíclicos para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{n.H}_2\text{O}$ suportado sobre eletrodo de carbono vítreo nas velocidades de 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV s^{-1} em PBS (pH =7,02), $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

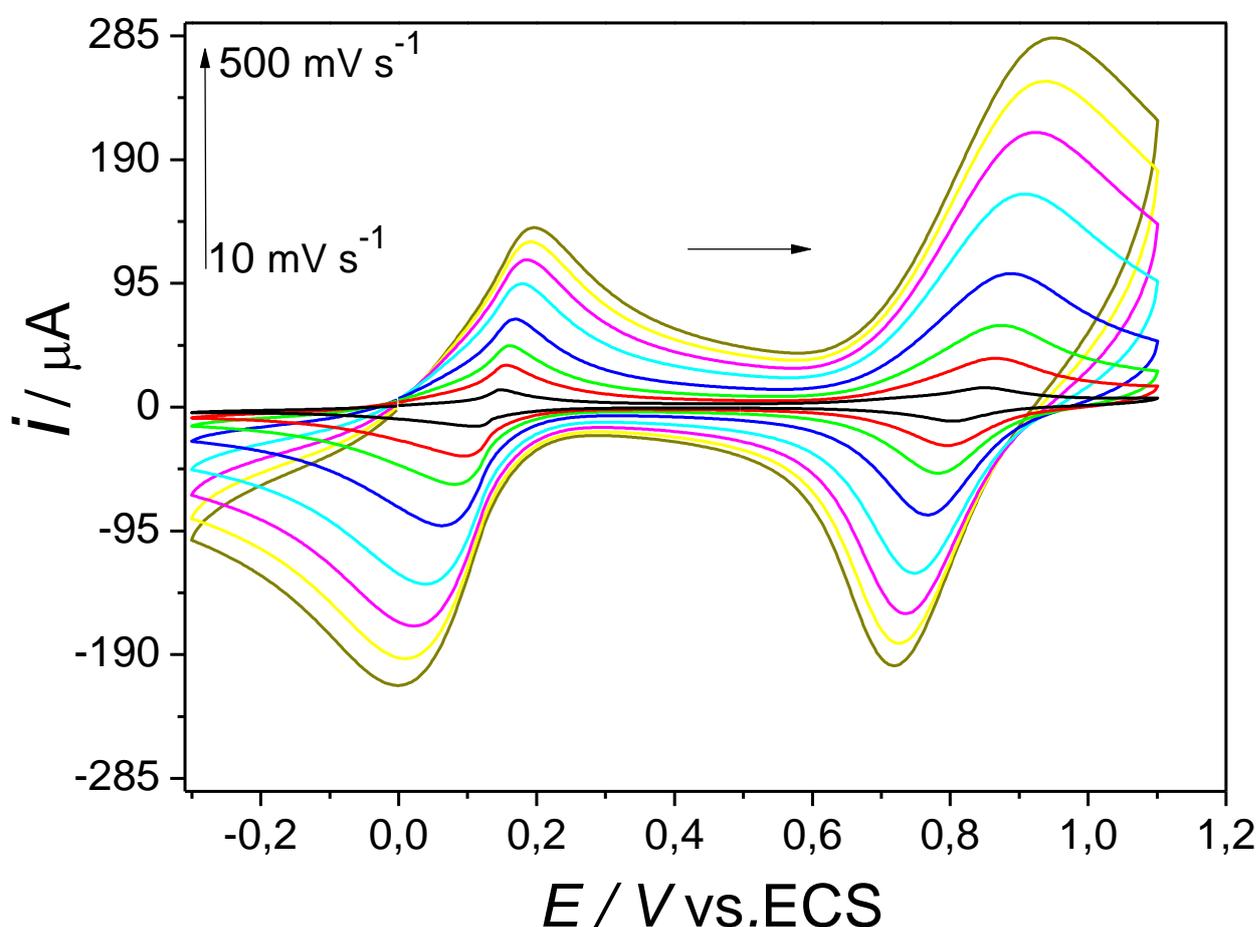
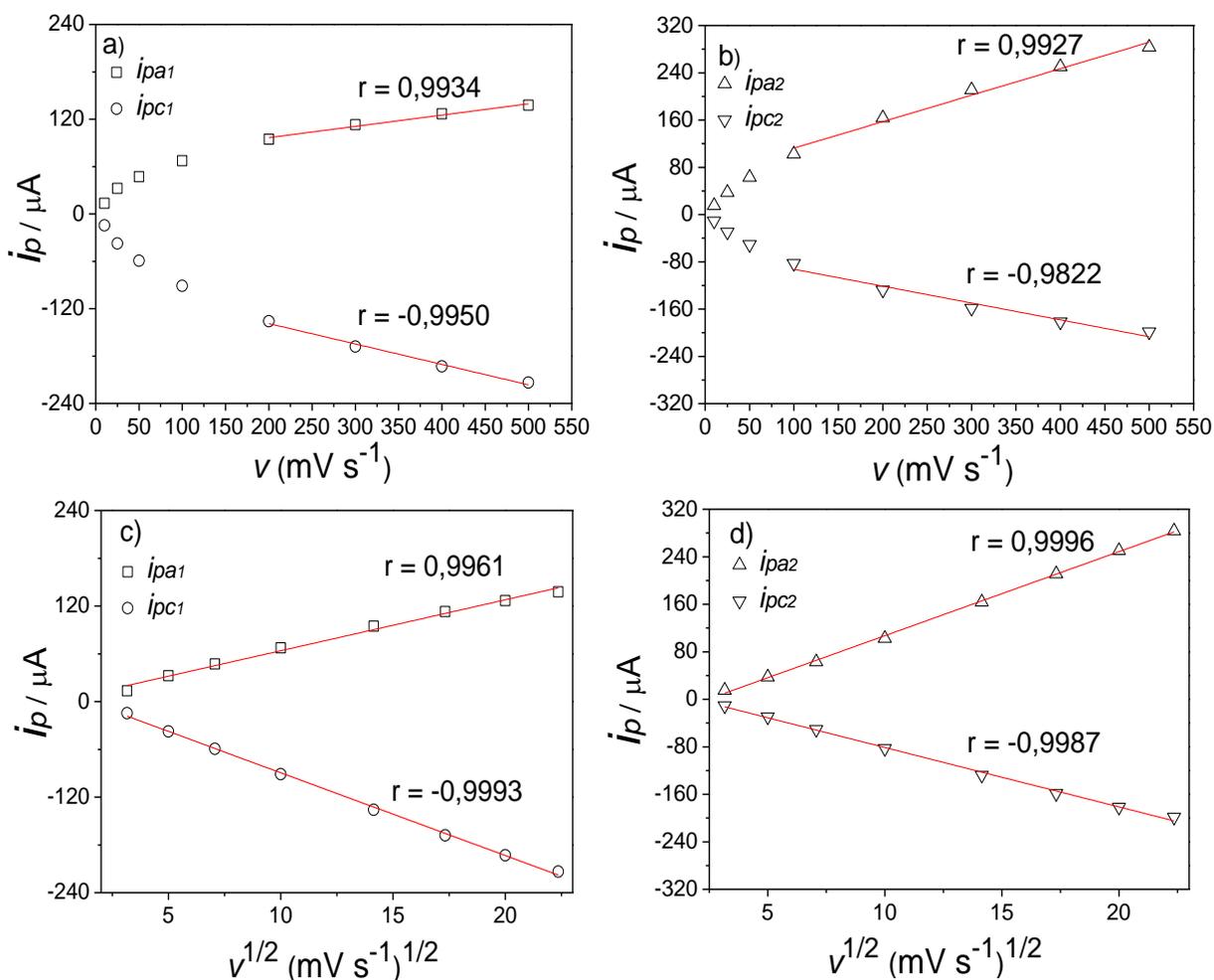


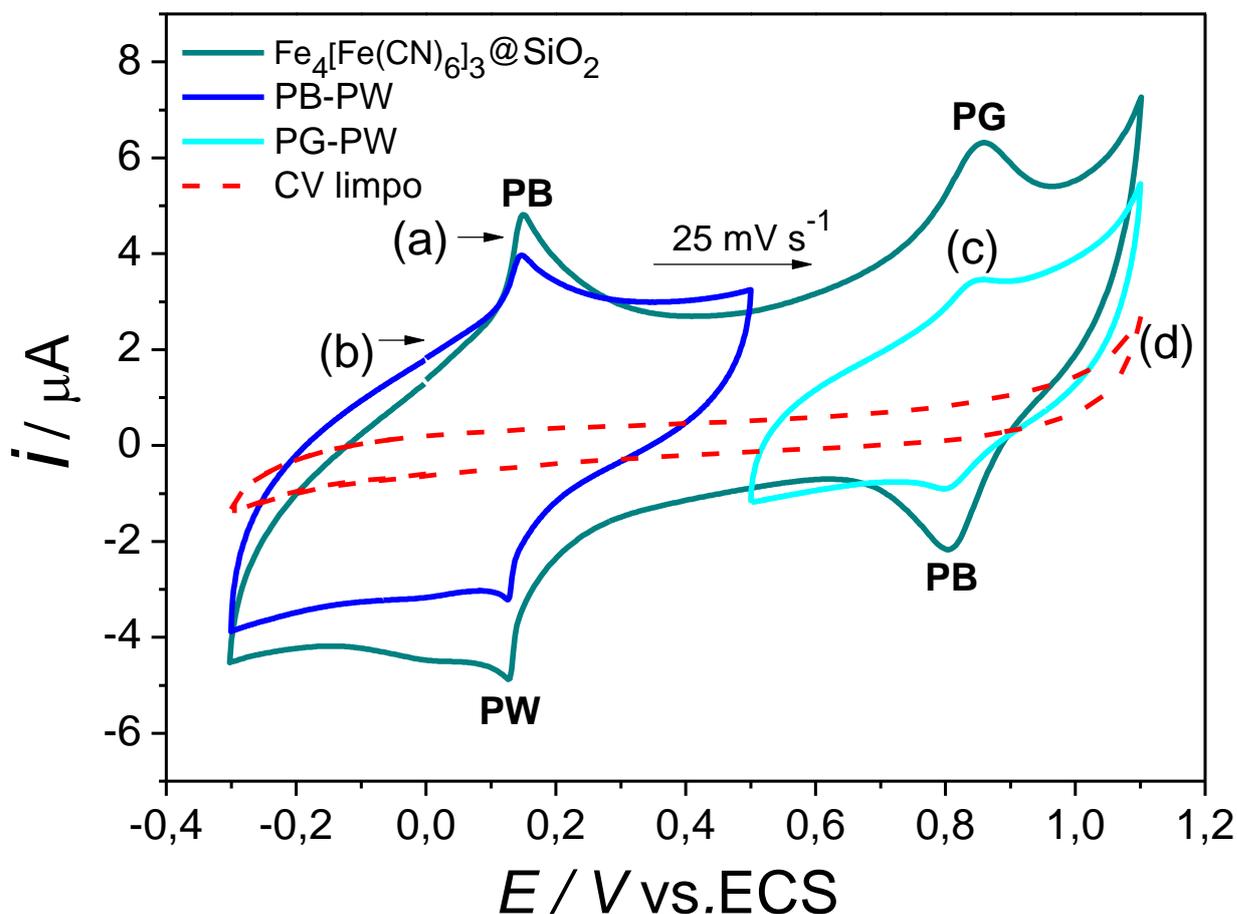
Figura 45. Correlação linear entre: i_{pa} e i_{pc} versus v (a) primeiro processo redox (b) segundo processo redox. Correlação linear entre: i_{pa} e i_{pc} versus $v^{1/2}$ (c) primeiro processo (d) segundo processo para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$.



A influência da sílica na resposta eletroquímica do azul da Prússia pode ser observada no voltamograma cíclico de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 @ \text{SiO}_2$ (Figura 46a), além de evidenciar a presença de ambos os processos redox característicos de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ e que os processos são independentes eletroquimicamente, Figura 46 (b e c). Nota-se que o sistema contendo sílica apresentou uma menor separação de picos para ambos os processos redox, com $\Delta E_{p1^\circ \text{processo}} = 19 \text{ mV}$ e $\Delta E_{p2^\circ \text{processo}} = 44 \text{ mV}$, comparado ao complexo de azul da Prússia isolado ($\Delta E_{p1^\circ \text{processo}} = 61 \text{ mV}$ e $\Delta E_{p2^\circ \text{processo}} = 68 \text{ mV}$) na mesma velocidade de varredura (25 mV s^{-1}), indicando uma maior reversibilidade. Além disso, observou-se também que houve uma diminuição das correntes faradáicas de ambos os processos redox e incremento da corrente capacitiva. Estes comportamentos eram esperados uma vez que se propõe um recobrimento com sílica, um material isolante. A literatura reporta a automontagem de PB sobre a superfície

de nanopartículas de SiO_2 ($\text{SiO}_2\text{-PB}$), sendo imobilizadas eletrostaticamente na superfície do eletrodo de carbono vítreo, na qual o voltamograma cíclico exibiu os dois pares redox característicos do azul da Prússia, porém com o segundo processo desfavorecido eletroquimicamente. Similarmente ao sistema $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$, as correntes faradáicas de ambos os processos redox foram diminuídas (QIAN; YANG, 2006). Em outro estudo da literatura, a eletroquímica de PB formado em sílica dopada com poliamidoamina de quarta geração (PAMAM-G4) exibiu o primeiro processo redox bem definido e o segundo processo somente com a corrente de pico catódica definida (ZAMPONI et al., 2002). Desta forma, mesmo com formação de uma camada isolante de SiO_2 sobre a superfície de PB comparativamente a outros estudos da literatura, (QIAN; YANG, 2006; ZAMPONI et al., 2002) o sistema $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$ apresentou os dois processos redox bem definidos.

Figura 46. Voltamogramas cíclicos para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$ suportado sobre eletrodo de carbono vítreo (a), dependência de potenciais (b e c), eletrodo de carbono vítreo limpo (d), obtidos a 25 mV s^{-1} em PBS (pH = 7,02), $T = 25^\circ \text{ C}$.



Pode-se observar nos voltamogramas da Figura 47 em diferentes velocidades de varreduras para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$ que os potenciais de pico (anódico e catódico) têm deslocamentos menores em comparação ao complexo de azul da Prússia (Figura 44), corroborando para maior reversibilidade do sistema recoberto com sílica. Além disso, o estudo do mecanismo de transporte de carga revelou um comportamento semelhante a $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3n.\text{H}_2\text{O}$, pois não foi observado uma relação linear das intensidades de corrente dos dois processos redox com velocidades estudadas, mas sim com a raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 48), indicando que o transporte de carga até a superfície do eletrodo é predominantemente controlado por difusão dos contra-íons nos dois pares redox.

Figura 47. Voltamogramas cíclicos para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$ suportado sobre eletrodo de carbono vítreo nas velocidades de 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV s^{-1} em PBS (pH =7,02), T = 25 °C.

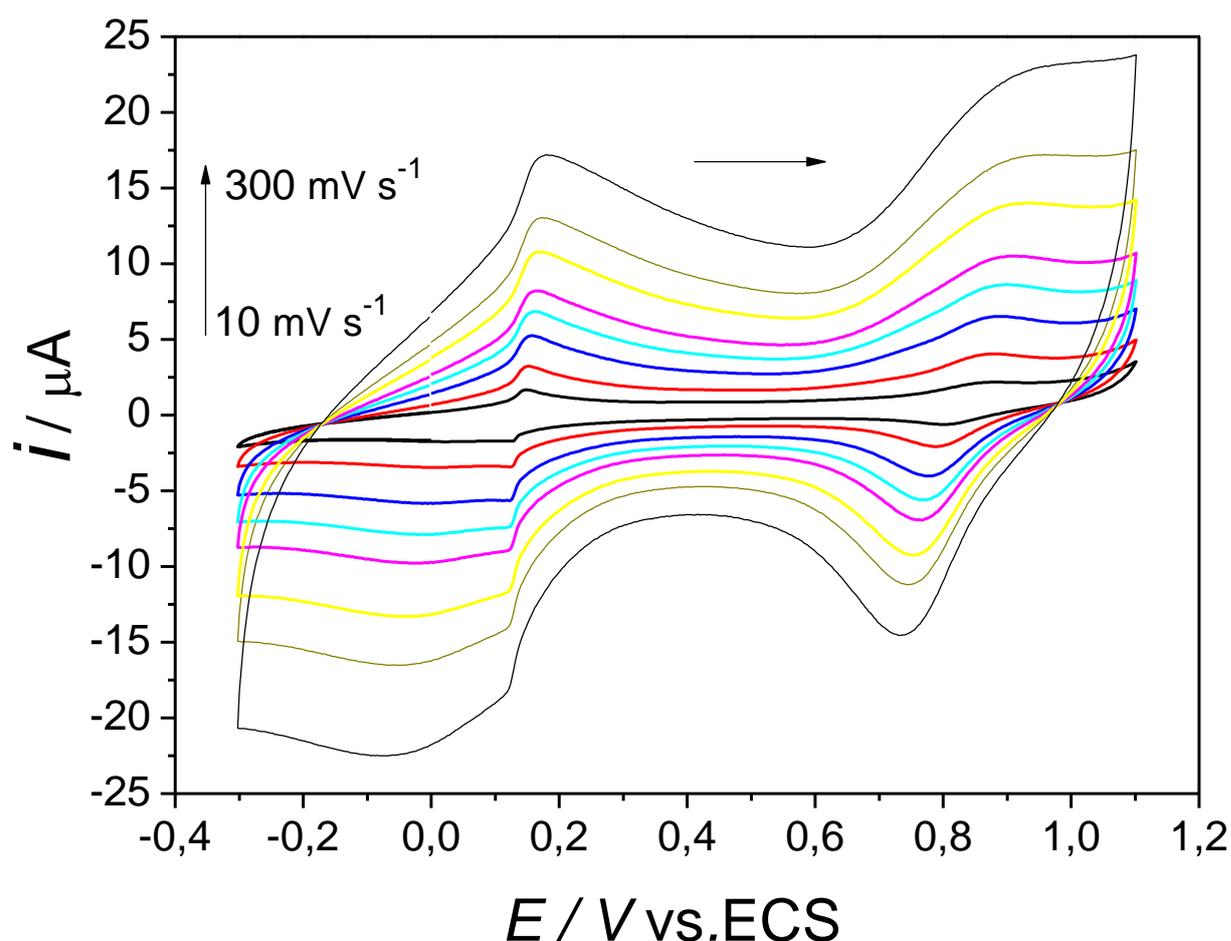
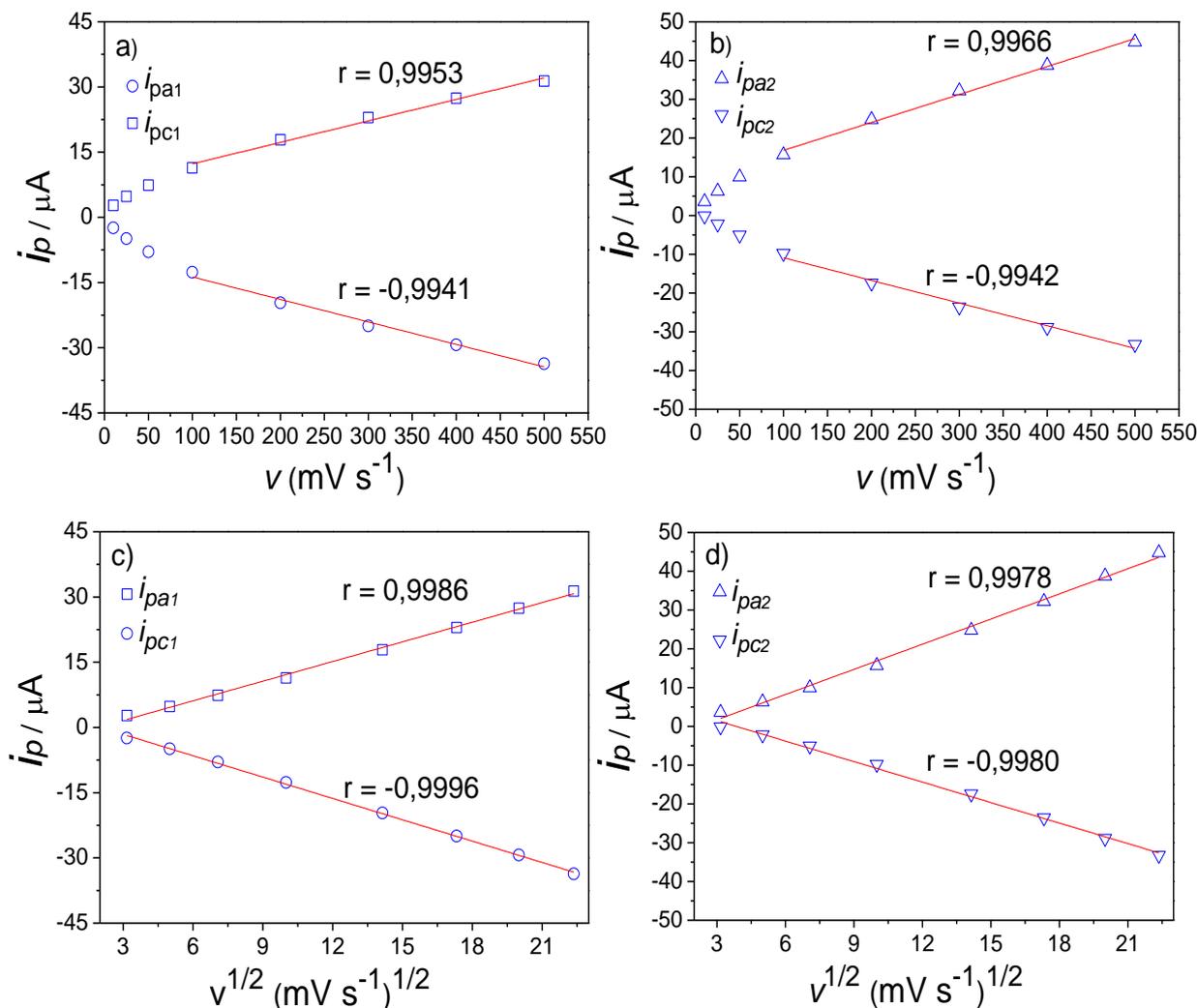


Figura 48. Correlação linear entre: i_{pa} e i_{pc} versus v (a) primeiro processo redox (b) segundo processo redox. Correlação linear entre: i_{pa} e i_{pc} versus $v^{1/2}$ (c) primeiro processo (d) segundo processo para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$.



O voltamograma de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (Figura 49a) também mostrou os dois processos redox característicos do azul da Prússia e que os processos são independentes eletroquimicamente, Figura 49 (b e c). Percebe-se que o sistema funcionalizado com NH_2 apresentou uma menor separação de picos apenas para o primeiro processo redox, com $\Delta E_{p1^\circ\text{processo}} = 25$ mV e $\Delta E_{p2^\circ\text{processo}} = 71$ mV, comparado ao complexo de azul da Prússia ($\Delta E_{p1^\circ\text{processo}} = 61$ mV e $\Delta E_{p2^\circ\text{processo}} = 68$ mV) na mesma velocidade de varredura (25 mV s^{-1}), indicando uma maior reversibilidade somente para o primeiro processo. Além disso, observou-se também que as correntes faradáicas para ambos os processos redox foram diminuídas em comparação com as de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{n.H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$, indicando fortemente um recobrimento maior com a camada não condutora de sílica após a incorporação

de APTMS e influência significativa dos grupos NH_2 (repulsão eletrostática). Estes fatores atuam dificultando a transferência de elétrons até a superfície do eletrodo. No intuito de observar com mais detalhes a diminuição das correntes de pico, realizou-se o tratamento da linha de base para obter a corrente capacitiva nula (Figura 50). A Tabela 5 mostra a diminuição dos valores absolutos das correntes faradáticas dos processos redox de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ em comparação ao material modificado por sílica ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$). Desta forma, a diminuição do módulo das intensidades de corrente de picos para o sistema $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ foi mais notória para o segundo processo anódico ($I_{pa2} = 45,95\%$) e primeiro processo catódico ($I_{pc1} = 35,23\%$). Entretanto, em nenhum dos casos, o módulo das intensidades de corrente de ambos os processos redox diminui em 50% do valor de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$.

Figura 49. Voltamogramas cíclicos para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ suportado sobre ECV (a), dependência de potenciais (b e c), eletrodo de carbono vítreo limpo (d), obtidos a 25 mV s^{-1} em PBS ($\text{pH} = 7,02$), $T = 25^\circ \text{C}$.

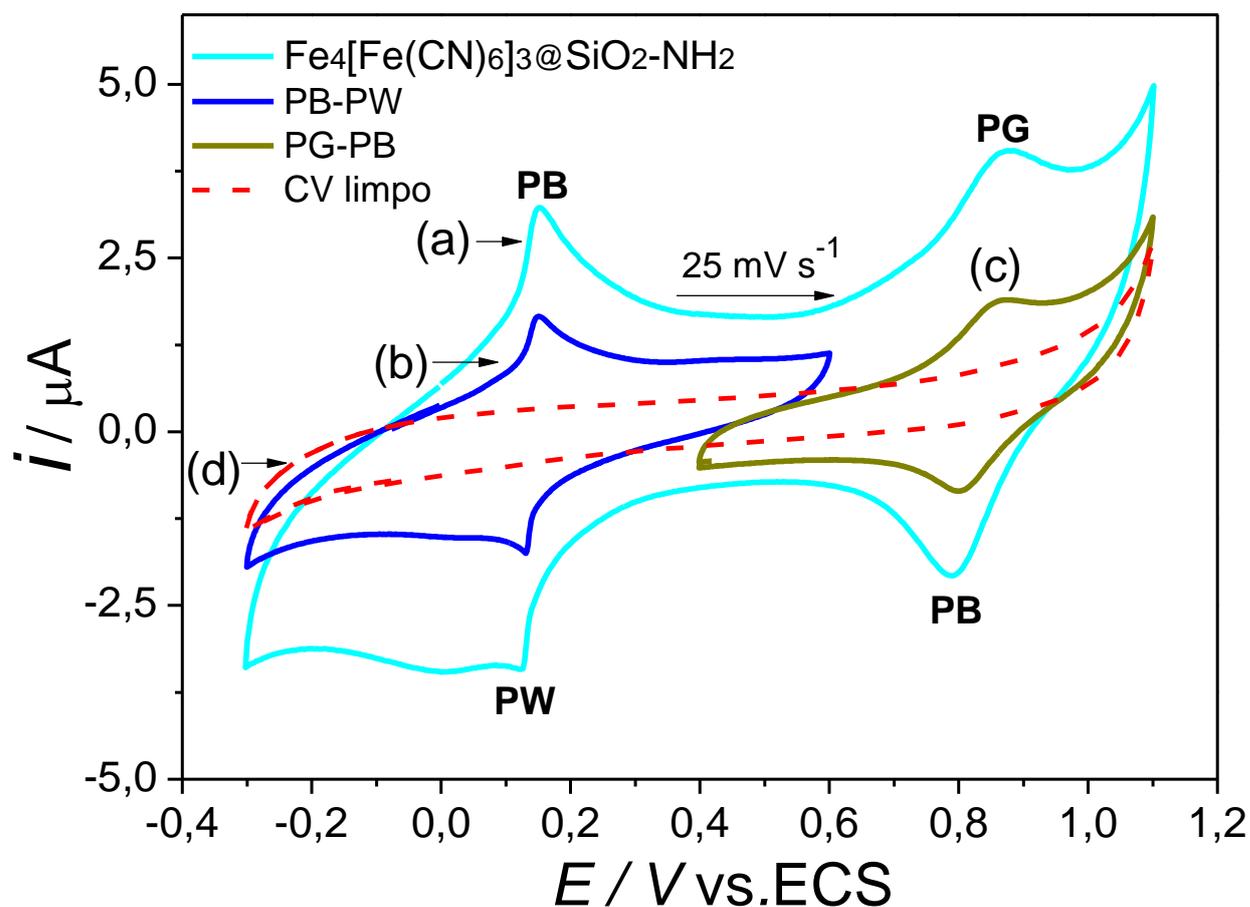


Figura 50. Voltamogramas cíclicos com tratamento de linha de base para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ (a) e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (b) suportados sobre ECV. Inserido: Voltamogramas cíclicos sem modificação da linha de base.

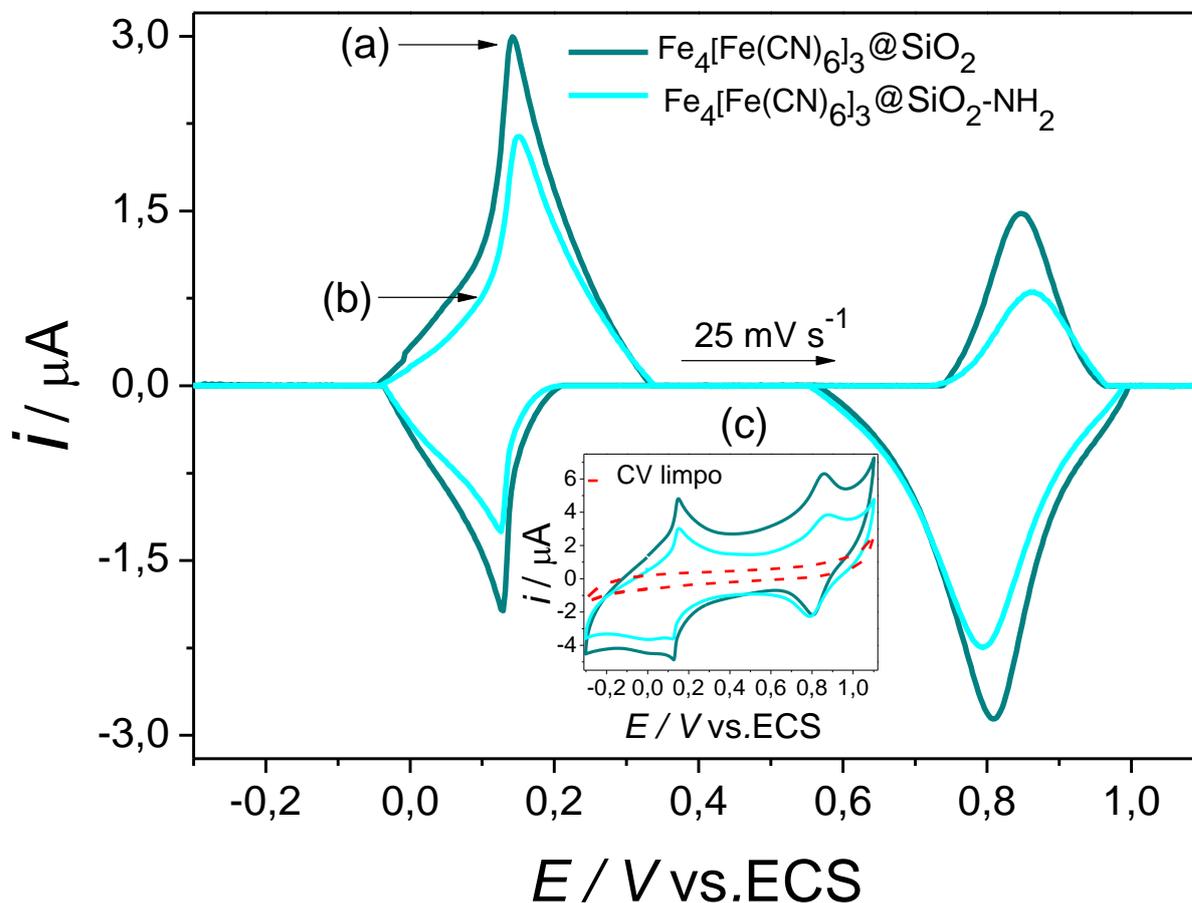


Tabela 5. Relação do grau de diminuição do módulo das intensidades de correntes de pico para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

Sistema	i_{pa1}	i_{pa2}	i_{pc1}	i_{pc2}	Diminuição de i_p
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$	3,00 μA	1,48 μA	-1,93 μA	-2,86 μA	—
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{NH}_2$	2,14 μA	0,80 μA	-1,25 μA	-2,25 μA	$\downarrow i_{pa1} = 28,67\%$ $\downarrow i_{pa2} = 45,95\%$ $\downarrow i_{pc1} = 35,23\%$ $\downarrow i_{pc2} = 21,33\%$

Fonte – Arquivo pessoal

O estudo em diferentes velocidades de varredura (Figura 51) foi restrito a faixa de 10 a 300 mV s^{-1} devido ao material, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, não favorecer eletroquimicamente as correntes de pico para o primeiro processo catódico (E_{pc1}) e segundo processo anódico (E_{pa2}), indicando que o sistema apresenta uma cinética mais lenta de transferência de elétrons quando comparado a $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{n.H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2$. Além disso, o estudo do mecanismo de transporte de carga revelou comportamento semelhante aos sistemas citados anteriormente, pois foi observado uma relação linear das intensidades de correntes de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 52), indicando que o transporte de carga até a superfície do eletrodo é predominantemente governado por difusão.

Comparativamente, o desempenho eletroquímico de um eletrodo de pasta de carbono modificado por nanopartículas de PB estabilizadas com APTMS, mostrou os dois pares redox característicos do azul da Prússia, com melhor definição e reversibilidade para o primeiro processo, apresentando uma melhor transferência de elétrons do que para o sistema $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (10 a 300 mV s^{-1}), uma vez que apresentou eletroatividade até uma faixa de maiores velocidades de varreduras 10 a 500 mV s^{-1} (PANDEY; PANDEY, 2013).

Figura 51. Voltamogramas cíclicos para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ suportado sobre ECV nas velocidades de 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200 e 300 mV s^{-1} em PBS (pH = 7,02).

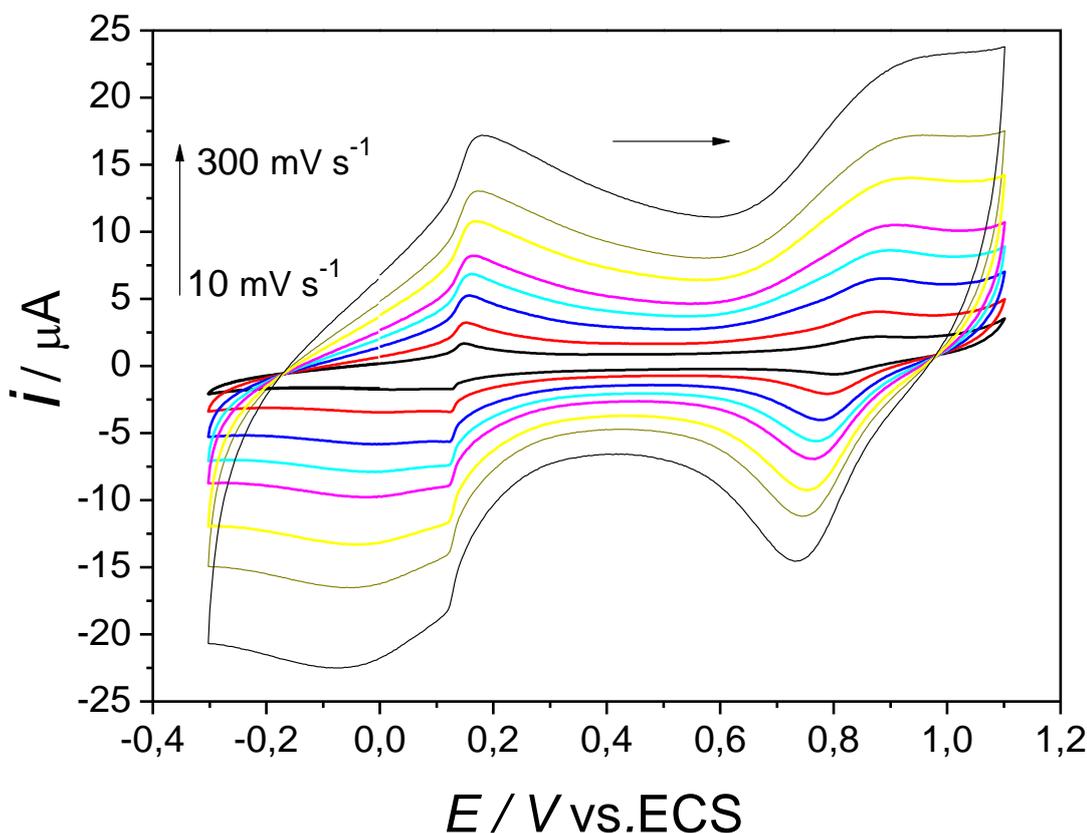
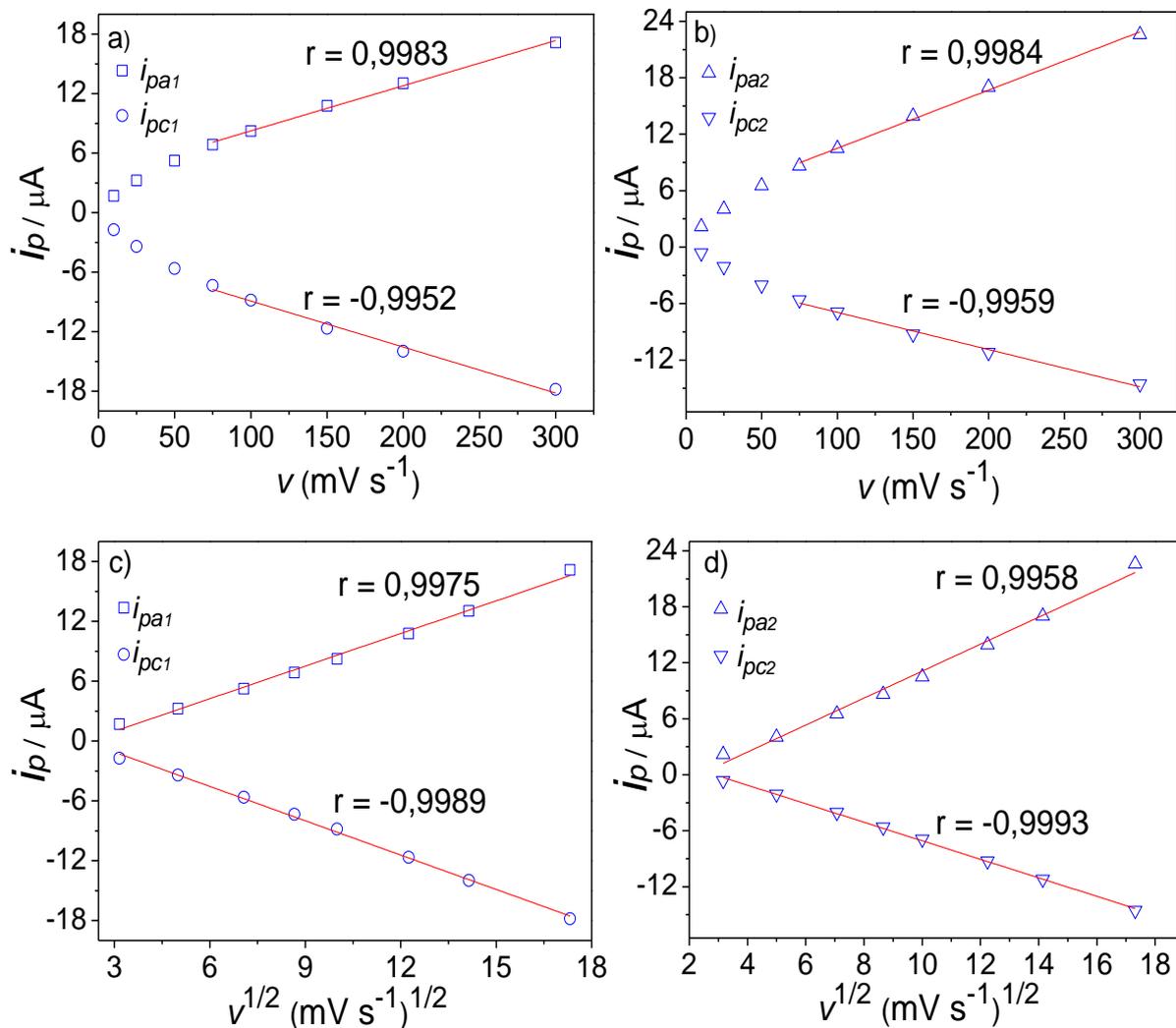


Figura 52. Correlação linear entre: i_{pa} e i_{pc} versus v (a) primeiro processo redox (b) segundo processo redox. Correlação linear entre: i_{pa} e i_{pc} versus $v^{1/2}$ (c) primeiro processo (d) segundo processo.



Considerações Finais

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, utilizamos o processo sol-gel para preparar um nanomaterial híbrido constituído de nanopartículas de azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs) recobertas com sílica funcionalizada com grupos amino (NH_2). As técnicas de caracterização utilizadas evidenciaram o recobrimento das $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs com sílica e ancoragem covalente de grupos NH_2 na superfície de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$. Neste sentido, a caracterização por potencial zeta do $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ indicou uma superfície carregada negativamente, devido a presença de grupos silanóis desprotonados (SiO^-) e os grupos amino não protonados (NH_2).

O espectro UV-Vis da dispersão coloidal de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ exibiu um deslocamento batocrômico em relação a absorção da banda de transferência de carga intervalência do complexo de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, efeito ocasionado pelo revestimento com SiO_2 e grupos NH_2 que afetam a energia de transição eletrônica entre os núcleos de ferro. Os ensaios com a ninidrina identificaram e estimaram a quantidade de grupos NH_2 por massa de nanomaterial híbrido através de espectroscopia UV-Vis.

A análise do espectro FTIR de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ mostrou as principais bandas de estiramento e deformação (CN, Si-O-Si, Si-OH, CH, NH_2) características do complexo de azul da Prússia, sílica e grupos aminopropil, confirmando a formação do nanomaterial híbrido. Além disso, os deslocamentos das frequências vibracionais das bandas, indicaram que há interação química entre $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, SiO_2 e o APTMS, devido a formação de ligações siloxanos (Si-O-Si).

Através das imagens de MET do nanomaterial híbrido pode-se observar a formação de nanocubos provenientes da estrutura do $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ com organização supramolecular polidispersa e com comprimento médio de aresta igual a 66 nm. Pela técnica de DRX observou-se no nanomaterial híbrido todos os planos cristalográficos referentes ao $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, além de uma fase amorfa característica da sílica.

Finalmente, o voltamograma cíclico para $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ exibiu dois processos redox atribuídos à conversão do azul da Prússia (PB) em branco da Prússia (PW) e de PB em verde da Prússia (PG), respectivamente. Além disso, foi observado uma diminuição da separação dos picos para o primeiro processo redox do nanomaterial híbrido e redução da intensidade das correntes de picos para os dois processos redox.

Com base nos resultados observados, acreditamos que o nanomaterial híbrido desenvolvido pode encontrar aplicações em (bio)sensores, dispositivos (bio)catalíticos,

remoção de metais e, principalmente, paraimobilização (química e/ou física) de várias biomoléculas de interesse para biomedicina, por exemplo, enzimas, vitaminas, fragmentos de DNA, aminoácidos.

Perspectivas Futuras

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- ❖ Investigar e otimizar a proporção ideal entre $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs, SiO_2 e APTMS no desenvolvimento do nanomaterial híbrido para que haja favorecimentos das propriedades dos três materiais;
 - ❖ Sintetizar os nanomateriais híbridos conjugados com diferentes materiais de interesse biológico (como enzimas, fármacos, aminoácidos ou outras biomoléculas);
 - ❖ Caracterizar os nanomateriais por análise elementar – CHN para corroborar com os ensaios com a ninidrina;
 - ❖ Construção de novas plataformas nanoestruturadas automontadas através da técnica de automontagem camada-por-camada (do inglês *Layer-by-Layer*, LbL);
 - ❖ Realizar novos estudos do tamanho, morfologia e arranjo supramolecular dos nanomateriais por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) com alta resolução e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
 - ❖ Realizar estudos de área superficial (BET) de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ NPs, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$;
 - ❖ Estudar as propriedades eletroquímicas e (bio)catalíticas dos nanomateriais híbridos em filmes *casting* e LbL por Voltametria Cíclica, Voltametria de Pulso Diferencial e Voltametria de Onda Quadrada;
 - ❖ Aplicar o nanomaterial híbrido, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$, para imobilização covalente de biomoléculas, como vistas no desenvolvimento de novos dispositivos bioeletroquímicos com interesse para biomedicina.
-

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIROLDI, C.; FARIAS, R.F.; Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.

ALFAYA, A.A.S.; KUBOTA, L.T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.

AL-OWEINI, R.; EL-RASSY, H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}'\text{Si}(\text{ORO}')_3$ precursors. **Journal of Molecular Structure**, v. 919, p. 140-145, 2009.

AN, Y.; CHEN, M.; XUE, Q.; LIU, W. Preparation and self-assembly of carboxylic acid-functionalized sílica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, n. 2, p.507-513, 2007.

ARAGHI, S.H.; ENTEZARI, M.H. Amino-functionalized silica magnetite nanoparticles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 333, p. 68-77, 2015.

BAI, Y.; CUI, Y.; PAOLI, G.C.; SHI, C.; WANG, D.; ZHOU, M.; ZHANG, L.; SHI, X. Synthesis of amino-rich silica-coated magnetic nanoparticles for the efficient capture of DNA for PCR, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 145, n. 1, p. 257-266, 2016.

BALAS, F.; RODRÍGUEZ-DELGADO, M.; OTERO-AREAN, C.; CONDE, F.; MATESANS, E.; ESQUIVIAS, L.; RAMÍREZ-CASTELLANOS, J.; GONZALEZ-CALBERT, J.; VALLET-REGÍ, M. Structural characterization of nanosized silica spheres. **Solid State Sciences**, v. 9, n. 5, p. 351-356, 2007.

BANIN, U.; BEM-SHAHAR, Y.; VINOKUROV, K. Hybrid Semiconductor-Metal Nanoparticles: From Architecture to Function. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 97-110, 2014.

BARKALINA, N.; CHARALAMBOUS, C.; JONES, C.; COWARD, K. Nanotechnology in reproductive medicine: Emerging applications of nanomaterials. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 10, n. 5, p. 921-938, 2014.

BENSCHOTEN, J. J.; LEWIS, J. Y. HEINEMAN. Cyclic Voltammetry Experiment. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 772-776, 1983.

BENVENUTTI, E.V.; MORO, C.C.; COSTA, T.M.H.; GALLAS, M.R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.

BICHARA, L.C.; LANÚS, H.E.; BRANDÁN, S.A. Stabilities of aqueous solutions of sucrose containing ascorbic and citric acids by using FTIR spectroscopy and physicochemical studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 200, p. 448-459, 2014.

BOUILLY, D.; JANSSEN, J.L.; CABANA, J.; CÔTÉ, M.; MARTEL, R. Graft-Induced Midgap States in Functionalized Carbon Nanotubes. **ACS Nano**, v. 9, n. 3, p. 2626-2634, 2015.

BRANDA, F.; SILVESTRI, B.; LUCIANI, G.; COSTANTINI, A.; TESCIONE, F. Synthesis structure and stability of amino functionalized PEGylated silica nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 367, p. 12-16, 2010.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. 1ª ed. Ed. Coimbra: Almedina, 1996. 471 p.

BRINKER, C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, p. 31-50, 1988.

BUSER, H.J.; SCHWARZENBACH, D.; PETTER, W.; LUDI, A. The Crystal Structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. **Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 11, 1977.

CARVALHO, C. L. C.; SILVA, A. T. B.; MACEDO, L. J. A.; LUZ, R. A. S.; NETO, J. M. M.; FILHO, U. P. R.; CANTANHÊDE, W. New hybrid nanomaterial based on self-assembly of cyclodextrins and cobalt Prussian blue analogue nanocubes. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 7, 14594-14607, 2015.

CHAUDHURI, R.G.; PARIA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373-2433, 2010.

CHEN, S.; YUAN, R.; CHAI, Y.; XU, Y.; MIN, L.; LI, N. A new antibody immobilization technique based on organic polymers protected Prussian blue nanoparticles and gold colloidal nanoparticles for amperometric immunosensors. **Sensors and Actuators B**, v. 135, n. 1, p. 236-244, 2008.

CHENG, L.; GONG, H.; ZHU, W.; LIU, J.; WANG, X.; LIU, G.; LIU, Z. PEGylated Prussian blue nanocubes as a theranostic agent for simultaneous cancer imaging and photothermal therapy. **Biomaterials**, v. 35, n. 37, p. 9844-9852, 2014.

CIABOCCO, M.; BERRETTONI, M.; CHILLURA, D.F.M.; GIORGETTI, M. Electrochemistry of TiO_2 -iron hexacyanocobaltate composite electrodes. **Solid State Ionics**, v. 259, p. 53-58, 2014.

CIRIMINNA, R.; FIDALGO, A.; PANDARUS, V.; BELAND, F.; ILHARCO, L.M.; PAGLIARO, M. The Sol–Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications. **Chemical Reviews**, v. 113, n.8, p. 6592-6620, 2013.

ESPINOZA-CASTAÑEDA, M.; ESCOSURA-MUÑIZ, A.; CHAMORRO, A.; TORRES, C.; MERKOÇI, A. Nanochannel array device operating through Prussian blue nanoparticles for sensitive label-free immunodetection of a cancer biomarker. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 67, p. 107-114, 2015.

ESTEVEZ, A.C.C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.

FENG, S.; LI, X.; MA, F.; LIU, R.; FU, G.; XING, S.; YUE, X. Prussian blue functionalized microcapsules for effective removal of cesium in a water environment. **RSC Advances**, v. 6, n. 41, p. 34399-34410, 2016.

FANIZZA, E.; URSO, C.; IACOOBAZZI, M.; DEPALO, N.; CORRICELLI, M.; PANIELLO, A.; AGOSTIANO, A.; DENORA, N.; LAQUINTANA, V.; STRICCOLI, M.; CURRI, M.L. Fabrication of photoactive heterostructures based on quantum dots decorated with Au nanoparticles. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 17, n. 1, p. 98-108, 2016.

GALLETI, S. Introdução a microscopia eletrônica. **Biológico**, v.65, n.1/2, p.33-35, 2003.

GAO, L.; HE, J.; XU, W.; ZHANG, J.; HUI, J.; GUO, Y.; LI, W.; YU, C. Ultrasensitive electrochemical biosensor based on graphite oxide, Prussian blue, and PTC-NH₂ for the detection of α -2,6-sialylated glycans in human serum. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 62, p. 79-83, 2014.

GELAMOS, J.P.; LARANJA, M.L.; ALVINO, K.C.L.; CAMACHO, S.A.; PIRES, A.M. Up-converter nanophosphor Y₂O₂S:Er,Yb aminofunctionalized containing or not spherical sílica conjugated with BSA. **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 12, p. 1726-1730, 2009.

GERLAND, M.; BOYER, S.E.; CASTAGNET, S. Early stages of cavitation in a stretched and decompressed poly(vinylidene fluoride) exposed to diffusive hydrogen, observed by Transmission Electronic Microscopy at the nanoscale. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 3, p. 1766-1774, 2016.

GHOSH, S.K. **Functional Coatings by Polymer Microencapsulation**. Ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

GOLDMANN, C.; LAZZARI, R.; PAQUEZ, X.; BOISSIÈRE, C.; RIBOT, F.; SANCHEZ, C.; CHANÉAC, C.; PORTHAUT, D. Charge Transfer at Hybrid Interfaces: Plasmonics of Aromatic Thiol-Capped Gold Nanoparticles. **ACS Nano**, v. 9, n. 7, p. 7572-7582, 2015.

GONG, H.; SUN, M.; FAN, R.; QIAN, L. One-step preparation of a composite consisting of graphene oxide, Prussian blue and chitosan for electrochemical sensing of hydrogen peroxide. **Microchimica Acta**, v. 180, n. 3, p. 295-301, 2013.

GRZELCZAK, M.; VERMANT, J.; FURST, E.M.; LIZ-MARZÁN, L.M. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. **ACS Nano**, v. 4, n. 7, p. 3591-3605, 2010.

HABILA, M.A.; ALOTHMAN, Z.A.; EL-TONI, A.M.; LABIS, J.P.; SOYLAK, M. Synthesis and application of Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ for photocatalytic decomposition of organic matrix simultaneously with magnetic solid phase extraction of heavy metals prior to ICP-MS analysis. **Talanta**, v. 154, p. 539-547, 2016.

HAZUT, O.; WAICHMAN, S.; SUBRAMANI, T.; SARKAR, D.; DASH, S.; RONCAL-HERRERO, T.; KRÖGER, R.; YERUSHALMI, R. Semiconductor-Metal Nanofloret Hybrid Structures by Self-Processing Synthesis. **Journal of American Chemical Society**, v. 138, n. 12, p. 4079-4086, 2016.

HENCH, L.L.; WEST, J.K. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

HOUSECROFT, C.E.; SHARPE, A.G. **Química Inorgânica**. Tradução da 4^o ed. de Inorganic Chemistry, Tradução e Revisão Técnica de Edilson Clemente da Silva, Júlio Carlos Afonso e Oswaldo Esteves Barcia, Ed. LTC, Rio de Janeiro-RJ, 2013. 624 p.

HU, M.; JIANG, J.S. Facile synthesis of air-stable Prussian white microcubes via a hydrothermal method. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 5, p. 702-707, 2011.

ITAYA, K.; ATAKA, T.; TOSHIMA, S. Spectroelectrochemistry and Electrochemical Preparation Method of Prussian Blue Modified Electrodes. **Journal of American Chemical Society**, v. 104, n. 18, p. 4767-4772, 1982.

ITAYA, K.; UCHIDA, I. Nature of Intervalence Charge-Transfer Bands in Prussian Blues. **Inorganic Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 389-392, 1986.

JANG, S-C.; HALDORAIS, Y.; LEE, G-W.; HWANG, S-K.; HAN, Y-K.; ROH, C.; HUH, Y.S. Porous three-dimensional graphene foam/Prussian blue composite for efficient removal of radioactive ¹³⁷Cs. **Scientific Reports**, v. 5, n. 17510, 2015, doi:10.1038/srep17510.

JOMMA, E.Y.; DING, S-N. One-Pot Hydrothermal Synthesis of Magnetite Prussian Blue Nano-Composites and Their Application to Fabricate Glucose Biosensor. **Sensors**, v. 16, n. 2, 2016, doi:10.3390/s16020243.

JOSÉ, N.M.; PRADO, L.A.S.A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

KARYAKIN, A.A. Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications. **Electroanalysis**, v.13, n.10, 813-819, 2001.

KEGGIN, J.F.; MILES, F.D. Structure and Formulae of the Prussian blues and Related Compounds. **Nature**, v. 137, p. 577-578, 1936.

KIM, S.; LEE, J.; JANG, S.; LEE, H.; SUNG, D.; CHANG, J.H. High efficient chromogenic catalysis of tetramethylbenzidine with horseradish peroxidase immobilized magnetic nanoparticles. **Biochemical Engineering Journal**, v. 105, p. 406-411, 2016.

KNOPP, D.; TANG, D.; NIESSNER, R. Review: Bioanalytical applications of biomolecule-functionalized nanometer-sized doped silica particles. **Analytica Chimica Acta**, v. 647, n. 1 p.14-30, 2009.

KONG, B.; SEMOLUYA, C.; ZHENG, G.; ZHAO, D. New faces of porous Prussian blue: interfacial assembly of integrated hetero-structures for sensing applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 22, p. 7997-8018, 2015.

KONG, B.; TANG, J.; WU, Z.; SELOMULYA, C.; WANG, H.; WEI, J.; WANG, Y.; ZHENG, G.; ZHAO, D. Bio-inspired porous antenna-like nanocube/nanowire heterostructure as ultra-sensitive cellular interfaces. **NPG Asia Materials**, v. 6, n. 117, 2014.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª ed. inglesa. Ed. Edgard Blücher Ltda, 1999, p. 479-494. 527 p.

LEHN, J-M. From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 2, p. 151-160, 2007.

LI, Z.; CHEN, J.; LI, W.; CHEN, K.; NIE, L.; YAO, S. Improved electrochemical properties of prussian blue by multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 603, n. 1, p. 59-66, 2007.

LI, Z.; HU, Y.; JIANG, T.; HOWARD, K.A.; LI, Y.; FAN, X.; SUN, Y.; BESENBACHER, F.; YU, M. Human-Serum-Albumin-Coated Prussian Blue Nanoparticles as pH/Thermotriggered Drug-Delivery Vehicles for Cancer Thermochemotherapy. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 33, n. 1, p. 53-62, 2016.

LI, X-D.; LIANG, X-L.; MA, F.; JIANG, L-J.; YANG, Y-B.; FENG, S-S.; FU, G-L.; YUE, X-L.; DAI, Z-F. Chitosan stabilized Prussian blue nanoparticles for photothermally enhanced gene delivery. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 123, p. 629-638, 2014b.

LI, W.; YUAN, R.; CHAI, Y. Amine-terminated organosilica nanosphere functionalized prussian blue for the electrochemical detection of glucose. **Talanta**, v. 82, n. 1, p. 367-371, 2010.

LI, Z.; ZENG, Y.; ZHAND, D.; WU, M.; WU, L.; HUANG, A.; YANG, H.; LIU, X.; LIU, J. Glypican-3 antibody functionalized Prussian blue nanoparticles for targeted MR imaging and photothermal therapy of hepatocellular carcinoma. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 23, p. 3686-3696, 2014a.

LI, S.; ZHAI, S-R.; NA, Q-D.; LI, M-H.; SONG, Y.; SONG, X-W. Designed synthesis of multifunctional Fe₃O₄@SiO₂-NH₂@CS-Co(II) towards efficient oxidation of ethylbenzene. **Materials Research Bulletin**, v. 60, p. 665-673, 2014c.

LIN, Y.; HU, L.; YIN, L.; GUO, L. Electrochemical glucose biosensor with improved performance based on the use of glucose oxidase and Prussian Blue incorporated into a thin film of self-polymerized dopamine. **Sensors and Actuators B**, v. 210, p.513-518, 2015.

LIU, S.; FU, J.; WANG, M.; YAN, Y.; XIN, Q.; CAI, L.; XU, Q. Magnetically separable and recyclable Fe₃O₄-polydopamine hybrid hollow microsphere for highly efficient peroxidase mimetic catalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 469, p. 69-77, 2016a.

LIU, X.; JIAO, Z.; SONG, T.; WU, M.; ZHANG. Surfactant-assisted selective etching strategy for generation of rattle-like mesoporous silica nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 490, p. 497-504, 2017.

LU, H-T. Synthesis and Characterization of Amino-Functionalized Silica Nanoparticles. **Colloid Journal**, v. 75, n. 3, p. 311-318, 2013.

LU, Y.; WANG, L.; CHENG, J.; GOODENOUGH, J.B. Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries. **Chemical Communications**, v. 48, n. 52, p. 6544-6546, 2012.

MANDAL, A.; SEKAR, S.; CHANDRASEKARAN, N.; MUKHERJEE, A.; SASTRY, T.P. Synthesis, characterization and evaluation of collagen scaffolds crosslinked with aminosilane functionalized silver nanoparticles: *in vitro* and *in vivo* studies. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, n. 15, p. 3032-3043, 2015.

MARTINHO, J.M.G. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível. **Química**, v. 52, p. 44- 48, 1994.

MELO, A. F. A. A.; LUZ, R. A. S.; IOST, R. M.; NANTES, I. L.; CRESPILO, F. N. Highly stable magnetite modified with chitosan, ferrocene and enzyme for application in magneto-switchable bioelectrocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 2, p. 285-294, 2013.

MIN, C-K.; WU, T-B.; YANG, W-T.; CHEN, C-L. Functionalized mesoporous silica/polyimide nanocomposite thin films with improved mechanical properties and low dielectric constant. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 6, p. 1570-1578, 2008.

MIRMOHSENI, A.; GHARIEH, A.; KHORASANI, M. Silica encapsulation by miniemulsion polymerization: A novel approach of efficient chemical functionalization on sílica nanoparticles. **Polymer**, v. 98, p. 182-189, 2016.

MUDUNKOTUWA, I.A.; GRASSIAN, V.H. Citric Acid Adsorption on TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspensions at Acidic and Circumneutral pH: Surface Coverage, Surface Speciation, and Its Impact on Nanoparticle-Nanoparticle Interactions. **Journal of American Chemical Society**, v. 132, n. 42, p. 14896-14994, 2010.

NAGESETTI, A.; MCGORON, A. Multifunctional organically modified silica nanoparticles for chemotherapy, adjuvant hyperthermia and near infrared imaging. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 147, p. 492-500, 2016.

NEFF, V.D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. **Jornal of the Electrochemical Society**, v. 125, n. 6, p. 886-887, 1978.

NISHINO, M.; YOSHIOKA, Y.; YAMAGUCHI, K. Effective exchange interactions and magnetic phase transition temperatures in Prussian blue analogs: a study by density functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 297, p. 51-59, 1998.

NOSSOL, E. **Novos Eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono**. 2009. 153 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

NOSSOL, E.; ZARBIN, A.J.G. Transparent films from carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposites: preparation, characterization, and application as electrochemical sensors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 5, p. 1824-1833, 2012.

PALIMI, M.J.; ROSTAMI, M.; MAHDAVIAN, M.; RAMEZANZADEH, B. Surface modification of Fe₂O₃ nanoparticles with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS): An attempt to investigate surface treatment on surface chemistry and mechanical properties of polyurethane/Fe₂O₃ nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 60-72, 2014.

PANDEY, P.C.; PANDEY, A.K. Novel synthesis of Prussian blue nanoparticles and nanocomposite sol: Electro-analytical application in hydrogen peroxide sensing. **Electrochimica Acta**, v. 87, p. 1- 8, 2013.

PANDEY, P.C.; PANDEY, A.K.; CHAHAN, D.S. Nanocomposite of Prussian blue based sensor for L-cysteine: Synergetic effect of nanostructured gold and palladium on electrocatalysis. **Electrochimica Acta**, v. 74, p. 23- 31, 2012.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Tradução de: Introduction to spectroscopy. Revisão técnica Paulo Sérgio Santos. Tradução de Pedro Barros. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 700 p.

QIAN, L.; YANG, X. Assembly of Prussian blue onto SiO₂ nanoparticles and carbon nanotubes by electrostatic interaction. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 278, p. 123-128, 2006.

QIU, W.; ZHU, Q.; GAO, F.; HUANG, J.; PAN, Y.; WANG, Q. Graphene oxide directed in-situ synthesis of Prussian blue for non-enzymatic sensing of hydrogen peroxide released from macrophages. **Materials Science and Engineering C**, v. 72, p. 692-700, 2017.

RAHAMAN, I.A.; PADAVETTAN, V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites – A Review. **Journal of Nanomaterials**, n. 8, 2012.

RIBEIRO, B.T.; LIMA, J.M.; CURTI, N.; OLIVEIRA, G.C.; LIMA, L.T. Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 5-10, 2011.

RICCI, F.; AMINE, A.; MASCONI, D.; PALLESCHI, G. A probe for NADH and H₂O₂ amperometric detection at low applied potential for oxidase and dehydrogenase based biosensor applications. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 22, n. 6, p. 854-862, 2007.

RICCI, F.; PALLESCHI, G. Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, n. 3, p. 389-407, 2005.

RODRIGUES, G. A. **Construção de Plataformas a partir de Nanopartículas de Azul da Prússia e Nanotubos de Carbono: Interesse para Sensores**. 2012. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2012.

ROGEZ, G.; PARSONS, S.; PAULSEN, C.; VILLAR, V.; MALLAH, T. A Prussian Blue Nanomolecule: Crystal Structure and Low-Temperature Magnetism. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 16, p. 3836-3837, 2001.

ROSSEINSKY, D.R.; LIM, H.; ZHANG, X.; JIANG, H.; CHAI, J.W. Charge-transfer band shifts in iron(III) hexacyanoferrate(II) by electro-intercalated cations via ground state-energy/lattice-energy link. **Chemical Communications**, n. 24, p. 2988-2989, 2002.

RUNOWSKI, M.; LIS, S. Synthesis, surface modification/decoration of luminescent-magnetic core/shell nanomaterials, based on the lanthanide doped fluorides (Fe₃O₄/SiO₂/NH₂/PAA/LnF₃). **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 484-490, 2016.

SALAZAR, P.; MARTÍN, M.; GONZÁLEZ-MORA, J.; GONZÁLEZ-ELIPE, A. Application of Prussian Blue electrodes for amperometric detection of free chlorine in water samples using Flow Injection Analysis. **Talanta**, v. 146, p. 410-416, 2016.

SALH, R. Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review. **Crystalline Silicon - Properties and Uses**. Ed. Sukumar Basu, InTech, 2011, p. 135-172.

SANTOS, A.F.M.; MACEDO, L.J.A.; CHAVES, M.H.; ESPINOZA-CASTAÑEDA, M.; MERKOÇI, A.; LIMA, F.C.A.; CANTANHÊDE, W. Hybrid Self-Assembled Materials Constituted by Ferromagnetic Nanoparticles and Tannic Acid: a Theoretical and Experimental Investigation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 4, p. 727-734, 2016.

SCAFFARO, R.; BOTTA, L.; RE, G.L.; BERTANI, R.; MILANI, R.; SASSI, A. Surface modification of poly(ethylene-co-acrylic acid) with amino-functionalized silica nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 3849-3857, 2011.

SHEN, X.; WU, S.; LIU, Y.; WANG, K.; XU, Z.; LIU, W. Morphology syntheses and properties of well-defined Prussian Blue nanocrystals by a facile solution approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 329, n.1, p. 188-195, 2009.

SHOKOUHIMEHR, M.; SOEHNLEN, E.S.; HAO, J.; GRISWOLD, M.; FLASK, C.; FAN, X.; BASILION, J.P.; BASU, S.; HUANG, S.D. Dual purpose Prussian blue nanoparticles for cellular imaging and drug delivery: a new generation of T₁-weighted MRI contrast and small molecule delivery agents. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 25, p. 5251-5259, 2010b.

SHOKOUHIMEHR, M.; SOEHNLEN, E.S.; KHITRIN, A.; BASU, S.; HUANG, S.D. Biocompatible Prussian blue nanoparticles: Preparation, stability, cytotoxicity, and potential use as an MRI contrast agent. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 13, n. 1, p. 58-61, 2010a.

SILVA, A. T. B. **Nanocubos do análogo de azul da prússia de cobalto modificados por nanopartículas ferromagnéticas**. 2015, 76 f., Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, 2015.

SILVA, W.C.; GUIX, M.; ANGELES, G.A.; MERKOÇI, A. Compact microcubic structures platform based on self-assembly Prussian blue nanoparticles with highly tuneable conductivity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 47, p. 15505-15511, 2010.

SINGH, S.; JAIN, D.V.S.; SINGLA, M.L. In-situ electrochemical synthesis of Prussian blue composite with gold nanoparticles and its application in Hydrogen Peroxide biosensor. **Advanced Materials Letters**, v. 6, n. 9, p. 760-767, 2015.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J. F.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. Tradução da 8ª edição norte-americana, Ed. Thomson, São Paulo- SP, 2006.

SONG, Y.; HE, J.; WU, H.; LI, X.; YU, J.; ZHANG, Y.; WANG, L. Preparation of Porous Hollow CoO_x Nanocubes via Chemical Etching Prussian Blue Analogue for Glucose Sensing. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 165-172, 2015.

SOTO-CANTU, E.; CUETO, R.; KOCH, J.; RUSSO, P.S. Synthesis and Rapid Characterization of Amine-Functionalized Silica. **Langmuir**, v. 28, n. 13, p. 5562-5569, 2012.

STANEVA, D.; KOUTZAROVA, T.; VERTRUYEN, B.; VASILEVA-TONKOVA, E.; GRABCHEV, I. Synthesis, structural characterization and antibacterial activity of cotton fabric modified with a hydrogel containing barium hexaferrite nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1127, p. 74-80, 2017.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, A. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62-69, 1968.

SU, Y.; TENG, Z.; YAO, H.; WANG, S.; TIAN, Y.; ZHANG, Y.; LIU, W.; TIAN, W.; ZHENG, L.; LU, N.; NI, Q.; SU, X.; TANG, Y.; SUN, J.; LIU, Y.; WU, J.; YANG, G.; LU, G.; ZHANG, L. A Multifunctional PB@mSiO₂-PEG/DOX Nanoplatform for Combined Photothermal-Chemotherapy of Tumor. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 27, p. 17038-17046, 2016.

SUN, L.; HU, S.; SUN, H.; GUO, H.; ZHU, H.; LIU, M.; SUN, H. Malachite green adsorption onto Fe₃O₄@SiO₂-NH₂: isotherms, kinetic and process optimization. **RSC Advances**, v. 5, n. 16, p. 11837-11844, 2015.

SUWANSA-ARD, S.; XIANG, Y.; BASH, R.; THAVARUNGKUL, P.; KANATHARANA, P.; WANG, J. Prussian Blue Dispersed Sphere Catalytic Labels for Amplified Electronic Detection of DNA. **Electroanalysis**, v. 20, n. 3, p. 308-312, 2008.

TAN, X-C.; TIAN, Y-X.; CAI, P-X.; ZOU, X-Y. Glucose biosensor based on glucose oxidase immobilized in sol-gel chitosan/silica hybrid composite film on Prussian blue modified glass carbon electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, n. 2, p. 500-507, 2005.

TANAKA, A.; HASHIMOTO, K.; KOMINAMI, H. Visible-Light-Induced Hydrogen and Oxygen Formation over Pt/Au/WO₃ Photocatalyst Utilizing Two Types of Photoabsorption Due to Surface Plasmon Resonance and Band-Gap Excitation. **Journal of American Chemical Society**, v. 136, n. 2, p. 586-589, 2014.

TAYLOR, I.; HOWARD, A.G. Measurement of primary amine groups on surface-modified silica and their role in metal binding. **Analytica Chimica Acta**, v. 271, n. 1, p. 77-82, 1993.

TIAN, X.; DONG, Z.; HOU, J.; WANG, R.; MA, J. A fluorescent sensor based on magnetic silica nanoparticles for Cu²⁺ and pyrophosphate mimicking IMPLICATION logic gate. **Journal of Luminescence**, v. 145, p. 459-465, 2014.

UEMURA, T.; OHBA, M.; KITAGAWA, S. Size and Surface Effects of Prussian Blue Nanoparticles Protected by Organic Polymers. **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 23, p. 7339-7345, 2004.

VIDAL, J-C.; ESPUELAS, J.; GARCIA-RUIZ, E.; CASTILLO, J-R. Amperometric cholesterol biosensors based on the electropolymerization of pyrrole and the electrocatalytic effect of Prussian-Blue layers helped with self-assembled monolayers. **Talanta**, v. 64, n. 3, p. 655-664, 2004.

VISHNU, N.; KUMAR, A.S. Development of Prussian Blue and $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ hybrid modified pencil graphite electrodes utilizing its intrinsic iron for electroanalytical applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 786, p. 145-153, 2017.

WALCARIUS, A.; MANDLER, D.; COX, J.A.; COLLINSON, M.; LEV, O. Exciting new directions in the intersection of functionalized sol-gel materials with electrochemistry. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 3663-3689, 2005.

WANG, G.; CHEN, L.; ZHU, Y.; HE, X.; XU, G.; ZHANG, X. Prussian blue-Au nanocomposites actuated hemin/G-quadruplexes catalysis for amplified detection of DNA, Hg^{2+} and adenosine triphosphate. **Analyst**, v. 139, n. 20, p. 5297-5303, 2014.

WANG, D.; GUO, Z.; ZHOU, J.; CHEN, J.; ZHAO, G.; CHEN, R. Novel $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2@ \text{SiO}_2@ \text{Ag}$ Core-Shell Nanocube: Enhanced Two-Photon Fluorescence and Magnetic Resonance Dual-Modal Imaging-Guided Photothermal and Chemo-therapy. **Small**, v. 11, n. 44, p. 5956-5967, 2015.

WANG, Y.; JIANG, L.; CHU, L.; LIU, W.; WU, Y.; HE, X.; WANG, K. Electrochemical detection of glutathione by using thymine-rich DNA-gated switch functionalized mesoporous silica nanoparticles. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 87, p. 459-465, 2017.

WANG, L.; TRICARD, S.; YUE, P.; ZHAO, J.; FANG, J.; SHEN, W. Polypyrrole and graphene quantum dots @ Prussian Blue hybrid film on graphite felt electrodes: Application for amperometric determination of L-cysteine. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 77, p. 1112-1118, 2016.

WANG, J.; ZHENG, S.; SHAO, Y.; LIU, J.; XU, Z.; ZHU, D. Amino-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, n. 1, p. 293-299, 2010.

WEI, P.; YAN, X.; HUANG, F. Supramolecular polymers constructed by orthogonal self-assembly based on host-guest and metal-ligand interactions. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 3, p. 815-832, 2015.

WHITESIDES, G.M.; GRZYBOWSKI, B. Self-Assembly at All Scales. **Science**, v. 295, n. 5564, p. 2418-2421, 2002.

WOJDEL, J.C.; BROMLEY, S.T. Band Gap Variation in Prussian Blue via Cation-Induced Structural Distortion. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 48, p. 24294-24298, 2006.

WU, X.; CAO, M.; HU, C.; HE, X. Sonochemical Synthesis of Prussian Blue Nanocubes from a Single-Source Precursor. **Crystal Growth & Design**, v. 6, n. 1, p. 26-28, 2006.

WU, S.; LIU, Y.; WU, J.; JU, H. Prussian blue nanoparticles doped nanocage for controllable immobilization and selective biosensing of enzyme. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 3, p. 397-401, 2008.

XIA, X.; YANG, M.; WANG, Y.; ZHENG, Y.; LI, Q.; CHEN, J.; XIA, Y. Quantifying the Coverage Density of Poly(ethylene glycol) Chains on the Surface of Gold Nanostructures. **ACS Nano**, v. 6, n. 1, p. 512-522, 2012.

XU, L.; QUI, X.; LI, X.; BAI, Y.; LIU, H. Recent advances in applications of nanomaterials for sample preparation. **Talanta**, v. 146, p. 714-726, 2016.

YAN, N.; CHEN, Q.; WANG, F.; WANG, Y.; ZHONG, H.; HU, L. High catalytic activity for CO oxidation of Co₃O₄ nanoparticles in SiO₂ nanocapsules. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 3, p. 637-643, 2013.

YANG, H-M.; JANG, S-C.; HONG, S.B.; LEE, K-W.; ROH, C.; HUH, Y.S.; SEO, B-K. Prussian blue-functionalized magnetic nanoclusters for the removal of radioactive cesium from water. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 657, p. 387-393, 2016.

YANG, H.; SUN, L.; ZHAI, J.; LI, H.; ZHAO, Y.; YU, H. *In situ* controllable synthesis of magnetic Prussian blue/graphene oxide nanocomposites for removal of radioactive cesium in water. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 2, p. 326-332, 2014.

YANG, R.; WANG, F.; BLUNK, R.H.; ANGELOPOULOS, A.P. Competing effects of silanol surface concentration and solvent dielectric constant on electrostatic layer-by-layer assembly of silica nanoparticles on gold. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, n. 1, p. 148-152, 2010.

YASHINA, E.I.; BORISOVA, A.V.; KARYAKINA, E.E.; SHCHEOLIKHINA, O.I.; VAGIN, M.Y.; SAKHAROV, D.A.; TONEVITSKY, A.G.; KARYAKIN, A.A. Sol-Gel Immobilization of Lactate Oxidase from Organic Solvent: Toward the Advanced Lactate Biosensor. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 5, p. 1601-1604, 2010.

ZAMPONI, S.; KIJAK, A.M.; SOMMER, A.J.; MARASSI, R.; KULESZA, P.J.; COX, A.A. Electrochemistry of Prussian Blue in silica sol-gel electrolytes doped with polyamidoamine dendrimers. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, n. 8, p. 528-533, 2002.

ZARBIN, A.J.G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

ZARGAR, B.; HATAMIE, A. Prussian blue nanoparticles: a simple and fast optical sensor for colorimetric detection of hydralazine in pharmaceutical samples. **Analytical Methods**, v. 6, n. 15, p. 5951-5956, 2014.

ZHANG, W.; WANG, L.; ZHANG, N.; WANG, G.; FANG, B. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Cubic Prussian Blue and Its Application for Amperometric Sensing. **Electroanalysis**, v. 21, n. 21, p. 2325-2330, 2009.

ZHAO, G.; FENG, J-J.; ZHANG, Q-L.; LI, S-P.; CHEN, H-Y. Synthesis and Characterization of Prussian Blue Modified Magnetite Nanoparticles and Its Application to the Electrocatalytic Reduction of H₂O₂. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 12, p. 3154-3159, 2005.

ZHOU, S.; WANG, Y.; ZHU, J-J. Simultaneous Detection of Tumor Cell Apoptosis Regulators Bcl-2 and Bax through a Dual-Signal-Marked Electrochemical Immunosensor. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 12, p. 7674-7682, 2016.

ZHU, W.; LIU, K.; SUN, X.; WANG, X.; LI, Y.; CHENG, L.; LIU, Z. Mn²⁺-Doped Prussian Blue Nanocubes for Bimodal Imaging and Photothermal Therapy with Enhanced Performance. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 21, p. 11575-11582, 2015.

ZHURAVLEV, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.173, p. 1-38, 2000.

ZOU, H.; WU, S.; SHEN, J. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 9, p. 3893-3957, 2008.
