



UEPB

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

FELLYPE DIORGENNES CORDEIRO GOMES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE AZUL DA PRÚSSIA

**CAMPINA GRANDE
2022**

FELLYPE DIORGENNES CORDEIRO GOMES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE AZUL DA PRÚSSIA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de graduação em Licenciatura em Química.

Orientadora: Prof.^a. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves

**CAMPINA GRANDE
2022**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

G633s Gomes, Fellype Diorgennes Cordeiro.
Síntese e caracterização de nanopartículas de azul da prússia [manuscrito] / Fellype Diorgennes Cordeiro Gomes. - 2022.
26 p. : il. colorido.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.
"Orientação : Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves, Departamento de Química - CCT."
1. Azul da prússia. 2. Nanopartículas de azul da prússia. 3. Prússia solúvel. I. Título

21. ed. CDD 540

FELLYPE DIORGENNES CORDEIRO GOMES

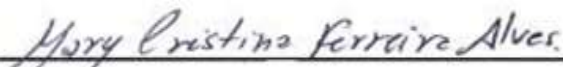
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE AZUL DA PRÚSSIA

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado Departamento de Química
da Universidade Estadual da Paraíba,
como requisito parcial à obtenção do título
de graduação em Licenciatura em
Química.

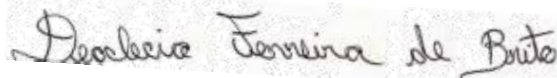
Orientadora: Prof.^a. Dra. Mary Cristina
Ferreira Alves

Aprovada em: 09/12/2022.

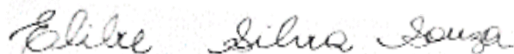
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves (Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Deoclécio Ferreira de Brito
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Me. Elibe Silva Souza
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu grandioso, poderoso e maravilhoso Deus, pela minha existência, pela sua misericórdia e por todo cuidado, proteção e auxílio em todos os momentos da minha vida.

Agradeço a minha mãe Maria da Penha, por me confortar nos momentos mais difíceis e por sempre acreditar que eu seria capaz de chegar a esse patamar. Ao meu pai José Nelson Gomes (in Memória) quando em vida pelo seu cuidado e carinho

Ao meu companheiro Celso, por estar ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

Aos meus irmãos Yara, Francisco e Yanne pelo companheirismo e momentos de descontração, e aos meus sobrinhos Everto, Gustavo Filho, Eloisa, Calebe, Maria Cecília, Maria Eduarda, Isis.

A professora Mary, pela orientação, dedicação e atenção a mim concedida em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Elibe e Deoclécio por terem aceitado o convite para participarem da banca examinadora, contribuindo assim com seus conhecimentos.

A todos os amigos Dayane, Suenio, Emilia, Eder, Neumar, Emanuel, Ewellyn, os amigos do EJC.

Ao MATIPECA da UEPB pelo espaço cedido para realização das sínteses.

A Universidade Federal de Pernambuco pelas realizações das análises.

Também deixo meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas não citadas, mas que contribuíram diretas e/ou indiretamente para que este sonho se tornasse uma realidade.

À Deus, aos meus pais José Nelson (In
Memória) e Maria da Penha, Celso Júnior
pelo companheirismo e amizade,
DEDICO.

“Nunca deixe ninguém te dizer que não pode fazer alguma coisa. Se você tem um sonho tem que correr atrás dele. As pessoas não conseguem vencer e dizem que você também não vai vencer. Se você quer uma coisa corre atrás”.

(À procura da felicidade)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-	Estrutura cúbica de face centrada do Azul da Prússia	14
Figura 2 –	Estrutura cúbica do AP insolúvel (a) e solúvel (b).....	15
Figura 3 –	Espectro UV-visível, absorbância em função do número de onda, do complexo Azul da Prússia, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, mostrando as transições intervalência IT_1 e IT_2 , assim como sua estrutura cúbica no qual apresenta íons de Fe(II) e Fe(III) unidos por pontes cianeto.....	16
Figura 4 –	Processos sintéticos de NPsAP.....	17
Figura 5 –	Procedimento experimental da síntese de NPsAP.....	18
Figura 6 –	Padrão experimental de raios X de pó da NPsAP e padrão calculado para a NPsAP.....	21
Figura 7 –	Espectros eletrônicos na região UV-Vis para NPsAP.....	22
Figura 8-	<i>Band Gap</i> de NPsAP obtida pelo método de Tauc.....	23

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AP	Azul da Prússia
DRX	Difração de raios X
NPsAP	Nanopartículas de Azul da Prússia
PM	Peso Molecular
PVP	Polivinilpirrolidona
UV-Vis	Ultravioleta visível

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Relação de reagentes utilizados no trabalho com suas respectivas fórmulas, pureza e fabricantes.....
----------	------------------------------------------------------------------------------------------------------

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1- Lei de Scherrer	21
----------------------------------	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	METODOLOGIA.....	17
2.1-	Procedimentos experimentais.....	17
2.2-	Síntese de Nanopartículas de Azul da Prússia- NPsAP.....	18
2.3-	Caracterizações das nanopartículas de AP.....	19
2.3.1-	<i>Difração de Raios X (RDX)</i>	19
2.3.2-	<i>Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta (UV-VIS)</i>	19
3-	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	20
4-	CONCLUSÃO.....	23
	REFERÊNCIAS.....	24

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE AZUL DA PRÚSSIA

RESUMO

Nanopartículas de azul da Prússia NPsAP têm recebido o foco de intensa pesquisa devido às suas aplicações em diversas áreas como biomedicina, (bio)sensores, diagnóstico e catálise. O presente trabalho se concentra na preparação de nanopartículas de azul da Prússia solúvel (NPsAP) utilizando a rota sintética de precursor duplo. O tamanho das nanopartículas de azul da Prússia foram controladas utilizando o Polivinilpirrolidona. A característica estrutural do material foi investigada utilizando difratometria de raios-X (DRX) onde mostrou os planos cristalográficos referentes a fase de estrutura cúbica de face centrada do complexo da nanopartículas de azul da Prússia e o mesmo mostrando tamanho de cristalito em conformidade com a literatura, também foi realizada. A análise de espectroscopia UV-Vis que exibiu uma banda de absorção máxima em 690 nm atribuída à banda de intervalência e um *band gap* de 5,5 eV. Assim, diante das potencialidades destes materiais em aplicação, podemos contatar que a rota desenvolvida para as nanopartículas de azul da Prússia se provou efetiva, com grande pureza.

Palavras-chave: Azul da Prússia; Nanopartículas de azul da Prússia; Prússia solúvel.

ABSTRACT

Prussian blue NPsAP nanoparticles have received the focus of intense research due to their applications in diverse areas such as biomedicine, (bio)sensors, diagnostics and catalysis. The present work focuses on the preparation of soluble Prussian blue (NPsAP) nanoparticles using the dual precursor synthetic route. The size of Prussian blue nanoparticles were controlled using Polyvinylpyrrolidone. The structural characteristic of the material was investigated using X-ray diffraction (DRX) which showed the crystallographic planes referring to the face-centered cubic structure phase of the Prussian blue nanoparticle complex and the same showing crystallite size in accordance with the literature, was also performed. The UV-Vis spectroscopy analysis which exhibited a maximum absorption band at 690 nm attributed to the gap band and a band gap of 5.5 eV. Thus, given the potential of these materials in application, we can contact that the route developed for Prussian blue nanoparticles has proven effective, with great purity.

Keywords: Prussian blue; Prussian blue nanoparticles; Soluble Prussia.

1 INTRODUÇÃO

O azul da Prússia (AP) é um composto inorgânico tipicamente sintetizado a partir de uma solução contendo ânions hexacianetos ferrosos e cátions férricos na presença de cátions de metais alcalinos. A cristalização leva a uma estrutura cúbica de face centrada ($a = 10,2 \text{ \AA}$) sítios de ferro de estados de oxidação regularmente

alternados entre ferrosos (Fe^{2+}) e férricos (Fe^{3+}) (SILVA, 2018). O fato dos dois centros de ferro distintos quimicamente ocuparem os sítios cristalinos que contém a mesma simetria local, e serem diferentes apenas pela força do campo ligante, que depende apenas se interagem com os centros de nitrogênio ou carbono dos ligantes de cianeto. A neutralidade de carga do cristal é garantida por cátions intersticiais (K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+) e/ou defeitos do tipo vacância, levando a estequiometrias típicas que variam entre $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ e $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, tradicionalmente chamadas de “insolúvel” e “solúvel” (SILVA, 2018).

O azul da Prússia (AP) foi descoberto em 1704 por Diesbach, em Berlim, por meio de uma reação de precipitação, podendo ser considerado o mais antigo composto de coordenação sintético. Milori foi o primeiro a produzi-lo como um pigmento em escala industrial no início do século XIX (SMITH, et al, 2009). O complexo metálico teve uma grande participação na medicina. Em 1986 quando ocorreu o acidente nuclear em Chernobil (Rússia) onde muitas pessoas foram irradiadas e ficaram contaminadas com Césio, se tornando um dos principais medicamentos indicados aos pacientes contaminados. Um ano mais tarde, ocorreu o acidente nuclear em Goiânia, onde muitas pessoas também foram contaminadas com Césio e mais uma vez o pigmento azul foi fator decisivo na redução da contaminação radioativa dos pacientes (ARNALDO; MEDEIROS, 1988).

Atualmente, o AP e seus análogos (compostos formados através da substituição dos sítios de ferro por outros metais de transição) têm despertado o interesse de muitos grupos de pesquisa que, em sua maioria, visam o aproveitamento das suas propriedades às aplicações tecnológicas. O estudo destes compostos tem sido relevante devido a este complexo molecular apresentar variações nas propriedades físico-químicas em função dos diferentes estados de oxidação apresentados.

As 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).

As nanopartículas de azul da Prússia tem despertando interesse por apresentar propriedades singulares, tais como: elétrica, eletroquímica, magnética, eletrocatalítica e óptica tendo aplicações em (bio)catalise, (bio)sensores, remoção

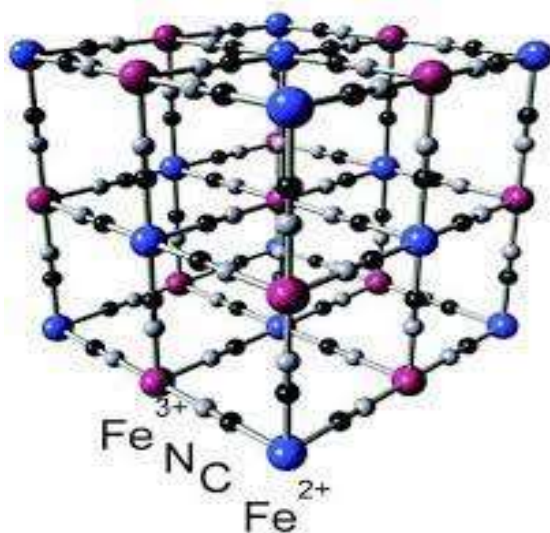
do céσιο radioativo, diagnóstico de ressonância por imagem, terapia fototérmica entre outras (CARVALHO, 2017).

Na medicina o Azul da Prússia é usado na contaminação com Tálío, Rubídío e principalmente com Césio. Ele não é absorvido pelo tubo gastrointestinal e é de baixa toxicidade. Funciona como uma resina de troca iônica. Os metais, que são excretados por via urinária, passam então a ser também eliminado pelas fezes. É também bastante aplicado em tintas para impressão e na área de cosméticos de sombra para os olhos (ARNALDO; MEDEIROS, 1988).

Muitos complexos, o que inclui o AP, apresentam mais de um íon metálico em sua composição, sendo classificados como polinucleares. Portanto, nestes complexos, além das transições características das unidades presentes, também ocorre transições entre elas, sendo estas denominadas transições intervalência. Estas transições ocorrem frequentemente devido a presença de íons metálicos com estados de oxidação distintos, que no caso do AP há a presença dos Fe^{2+} e Fe^{3+} (TOMA, et al., 2016).

A formação do dos complexos AP, ocorre de forma instantânea quando se misturam Fe^{3+} e o complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Muitas das propriedades do AP são explicadas com base na sua estrutura cristalina, por exemplo, a extrema insolubilidade deste material é atribuída ao fato de que o complexo polimérico ter como sequência de ligação $-\text{Fe}(\text{II})-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}(\text{III})$ (Figura 1) (TOMA, et al., 2016).

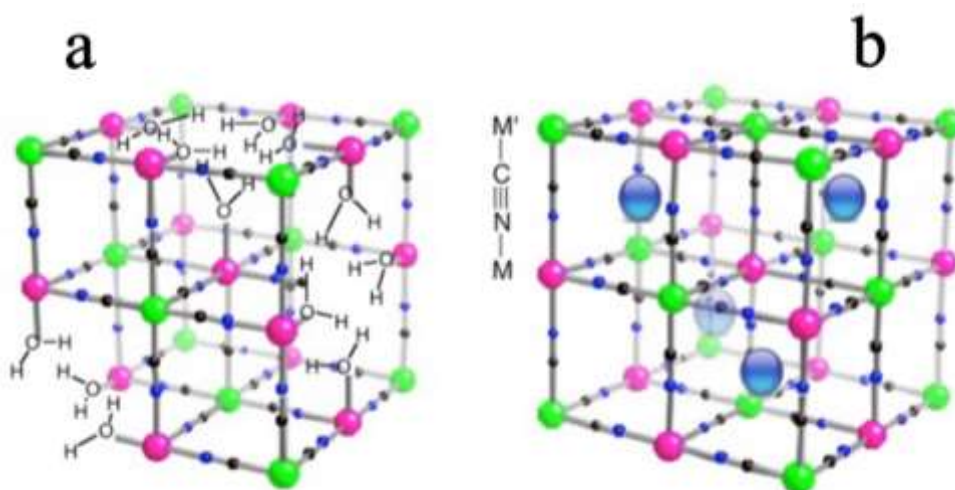
Figura 1- Estrutura cúbica de face centrada do Azul da Prússia



Fonte: HOFFMAN, et al. 2014.

O AP pode ser dividido em insolúveis AP ($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e solúvel AP ($\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$) com base na estrutura, porém os termos “solúvel” e “insolúvel” não se referem a sua solubilidade, mais a capacidade de formar dispersão estável em meio aquoso (BUSER, et al 1977), já que ambas as estruturas são insolúveis em água ($K_{ps} \approx 10^{-40}$), tendo como diferença a presença ou não dos íons potássios dentro da estrutura. Para AP insolúvel, moléculas de água vão ocupar as vagas na rede defeituosa e coordenar para íons de ferro para equilibrar a carga, ou seja, tipo coordenativo, ou entrar no interior das cavidades e descoordenadas aos íons de ferro, ou seja, tipo zeolítico. Para AP solúvel, íons alcalinos metálicos substituem as moléculas de água e as cavidades para equilibrar a carga (TAKAHASHI, et al. 2016). Figura 2, mostra as estruturas insolúvel e solúvel.

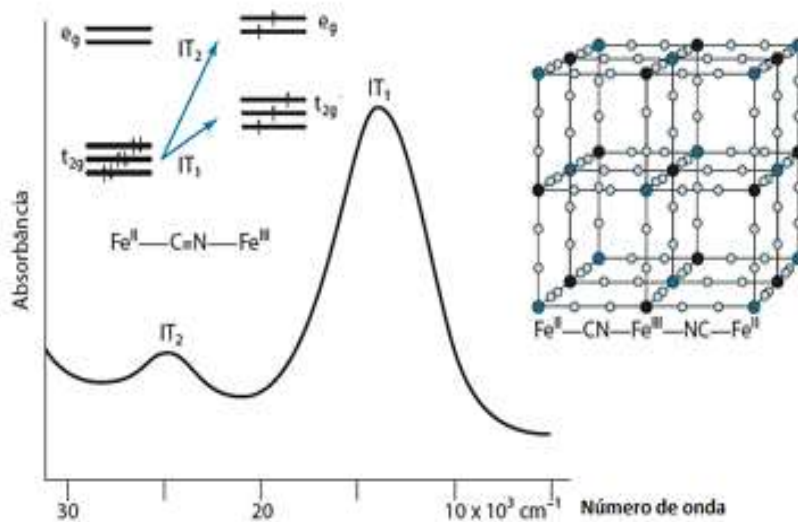
Figura 2- Estrutura cúbica do AP insolúvel (a) e solúvel (b).



Fonte: SILVA, 2018.

Apesar de sua aparente simplicidade, o complexo do AP não se trata de uma simples adição de dois componentes, afinal a coordenação do Fe^{3+} , por meio do nitrogênio terminal do grupo cianeto, atua como um “dreno” de elétrons, fortalecendo a ligação Fe(II)-CN , pelo aumento do caráter receptor- π do ligante. Desta forma há a estabilização do complexo de Fe(II) , diminuindo a energia dos orbitais t_{2g} . Os efeitos eletrônicos decorrentes da coordenação estão embutidos na energia da transição intervalência, complicando a modelagem teórica do sistema. A Figura 2 apresenta o espectro de absorção deste complexo, assim como sua estrutura cristalina. A cor provém da excitação óptica de um elétron do Fe^{2+} para o Fe^{3+} , passando pela ponte cianeto (TOMA, et al., 2016).

Figura 3- Espectro UV-visível, absorvância em função do número de onda, do complexo Azul da Prússia, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, mostrando as transições intervalência IT_1 e IT_2 , assim como sua estrutura cúbica no qual apresenta íons de $\text{Fe}(\text{II})$ e $\text{Fe}(\text{III})$ unidos por pontes cianeto.



Fonte: TOMA, et al., 2016.

Podemos observar a Figura 2 duas bandas de intervalência para o Azul da Prússia por volta de 760 nm (13000 cm^{-1}) e 400 nm (25000 cm^{-1}), em que estas bandas estão correlacionadas com a excitação de elétrons dos orbitais t_{2g} preenchidos do $\text{Fe}(\text{II})$, para os orbitais t_{2g} e e_g incompletos do $\text{Fe}(\text{III})$ (CHRISTIE, 2001).

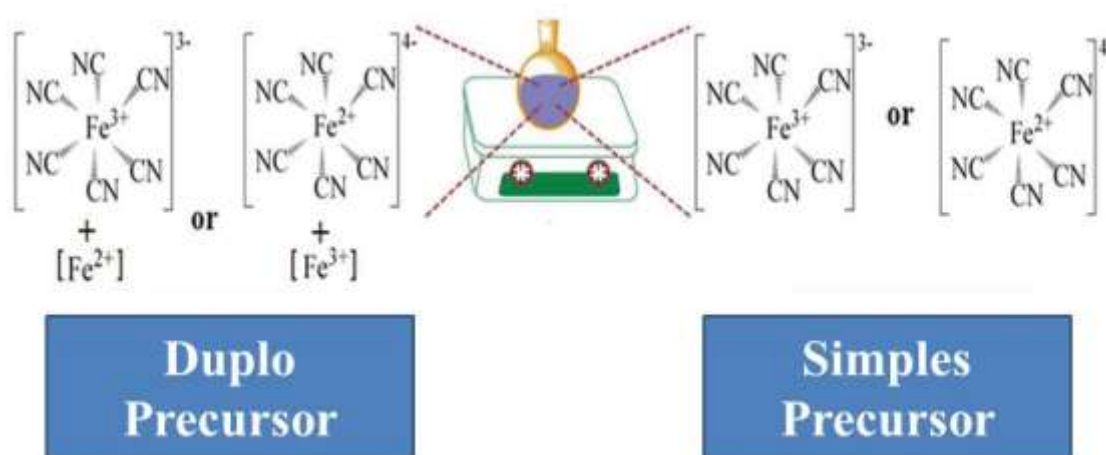
Geralmente, as técnicas preparativas de nanopartículas (NPs) lançaram as bases para sua melhor aplicação (ZAKARIA, 2017). Com várias propriedades únicas, as NPsAP têm mostrado grande potencial. As NPsAP têm uma estrutura cristalina composta principalmente por Fe^{3+} , Fe^{2+} e ligando grupos cianos. Para construir uma rede de coordenação tridimensional, Fe^{3+} e Fe^{2+} íons são alternativamente organizados com cianetos em ponte. Entre eles, os cátions Fe^{2+} são coordenados pelo átomo de carbono do ligante cianeto (CN^-), que atua como uma ponte com Cátions Fe^{3+} que são coordenados octaedricamente por 6 átomos de nitrogênio (WANG, et al., 2016). Diante as características e potencialidades em aplicação das nanopartículas de AP, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar nanopartículas de azul da prússia solúvel pelo método de precursor duplo, visando aplicações como sensores de gases.

2- METODOLOGIA

2.1 – Procedimentos experimentais

De acordo com as estratégias sintéticas, os métodos de preparação de NPsAP podem ser divididos em síntese de duplo precursor e simples precursor como mostra a (Figura 3) (HU, et al., 2009).

Figura 4- Processos sintéticos de NPsAP



F

Fonte: QIN, et al., 2018.

No processo de síntese de precursor duplo, quantidades equimolares da solução de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ são misturados diretamente para formar NPsAP. Por exemplo, NPsAP protegidos por polivinilpirrolidona fabricados com sucesso misturando soluções equimolares de FeCl_2 e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Uma variedade de polímeros biocompatíveis, como quitosana (CS), polietilenoimina (PEI), ácido oxálico e poli(dialildimetilamônio cloreto) (PDDA), têm sido usados como agentes protetores em estudos anteriores (QIN, et al., 2018). O protetor de polímero pode diminuir a superfície energia, inibem a aglomeração e aumentam a solubilidade de nanopartículas. No presente trabalho as nanopartículas de AP, foram sintetizadas pelo método do precursor duplo, conforme descrito, a tabela 1 apresenta os reagentes utilizado.

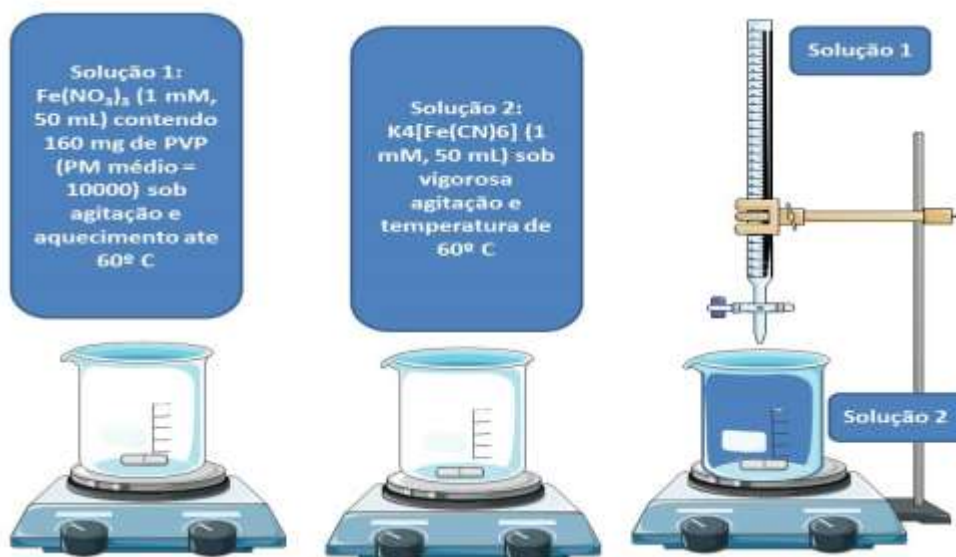
Tabela 1- Relação de reagentes utilizados no trabalho com suas respectivas fórmulas, pureza e fabricantes.

Reagente	Fórmula	pureza	Fabricante
Nitrato de Ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	Sigma- Aldrich
Ferrocianeto de potássio	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	98,5%	Dinâmica
Polivinilpirrolidona	PVP	PM= 10.000	Sigma- Aldrich

2.2- Síntese de Nanopartículas de Azul da Prússia- NPsAP

O NPsAP foi sintetizado pelo método duplo precursor, conforme KANDANAPITIYE et al (2013). Uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (1 mM, 50 mL) contendo 160 mg de PVP (PM médio = 10000) foi preparado sob agitação e aquecimento até 60°C em seguida adicionado lentamente a um solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1 mM, 50 mL) sob vigorosa agitação e temperatura de 60°C , resultando em uma ligeira mudança de cor para azul. Após a total adição do Nitrato de ferro com PVP, foi realizada a lavagem, onde foi adicionada acetona P.A. em seguida foi centrifugado a uma rotação de 13000 rpb, por 50 min, em temperatura de 25°C . Por fim o material decantado foi seco a uma temperatura de 100°C . A figura 4 demonstra o procedimento experimental realizado.

Figura 5- Procedimento experimental da síntese de NPsAP



Fonte: O autor, 2022.

2.3 – Caracterizações das nanopartículas de AP

As técnicas utilizadas para caracterização neste trabalho foram: Difração de Raios X DRX e espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

2.3.1- Difração de raios x (drx)

Através da técnica de difração de raios X (DRX), informações sobre a estrutura cristalina do material podem ser obtidas. A difração de raios X é essencialmente uma relação de fases entre duas ou mais ondas, um fenômeno de espalhamento. Quando um feixe de raios X de um único comprimento de onda incide num material, os raios X são espalhados em todas as direções. A maioria da radiação espalhada por um átomo anula a radiação espalhada pelos outros átomos. Entretanto, raios X que incidem em certos planos cristalográficos, em ângulos específicos, são reforçados ao invés de anulados. Em outras palavras, há uma interferência construtiva de ondas espalhadas pelo arranjo periódico dos átomos no cristal (CALLISTER, 2002).

Os resultados da estrutura cristalina das NPsAP foram obtidos através da técnica de raios X de pó, medidos em um difratômetro de raios X da RIGAKU, modelo SmartLab, step de 0,01°/ min por ponto em janela angular de 10-50°. As medidas foram realizadas no Departamento de Física da UFPE.

2.3.2- Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta (UV-VIS)

Quando a radiação eletromagnética, das regiões do UV ou do visível, passa através de composto que tem ligações múltiplas, uma parcela da radiação é, usualmente, absorvida pelo composto. A quantidade de radiação absorvida depende do comprimento de onda da radiação e da estrutura do composto. A absorção de radiação ocorre pela subtração de energia do feixe de radiação provocada pela excitação dos elétrons de orbitais de baixa energia para orbitais de energia mais elevada (SOLOMONS, 2009).

A Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis) foi realizada em um espectrofotômetro com detecção por arranjo de diodos num equipamento da marca Shimadzu, 2600, e o branco foi a solvente água. Foi

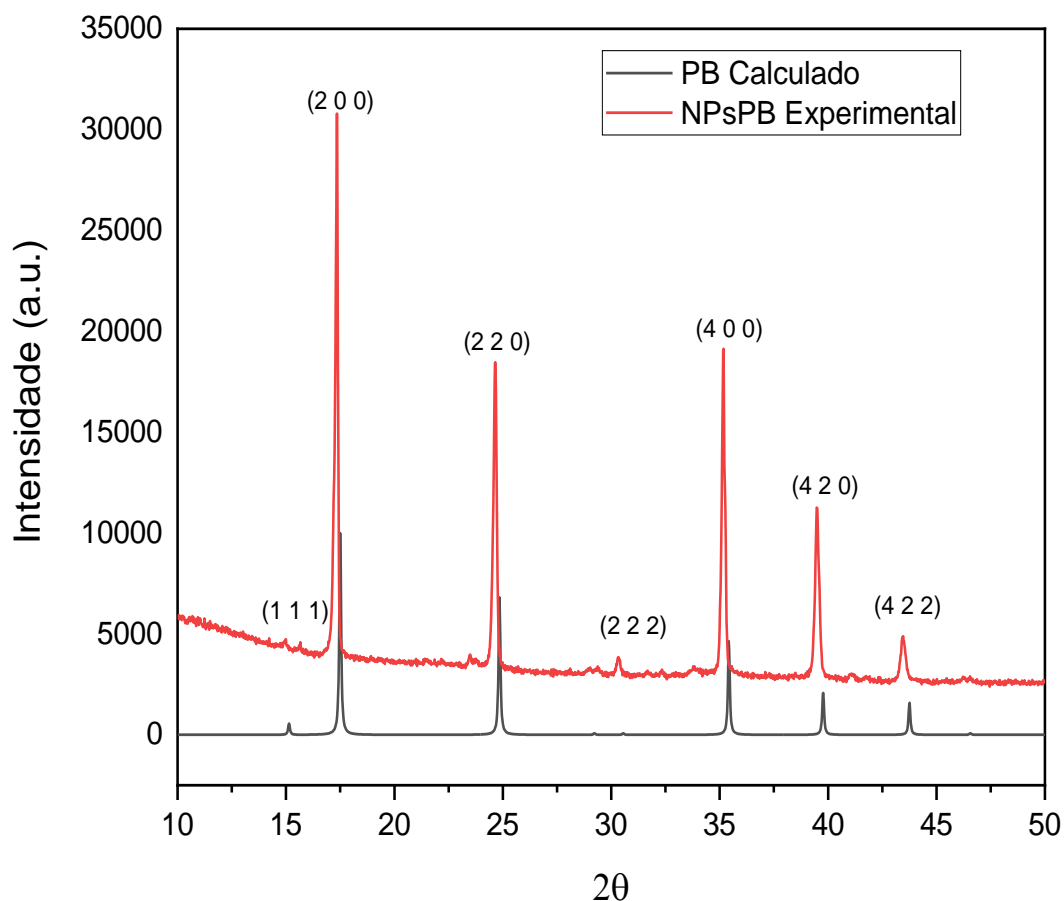
analisada na faixa espectral de 400-1100 nm, à 25 °C, em esfera integradora e incremento de 1 nm. Estas análises foram realizadas no laboratório de Departamento de Física da UFPE.

3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise de difratogramas de Raios-X permite obter informações sobre o arranjo atômico de materiais cristalinos. O difratograma de um cristal compreende as posições angulares e as intensidades dos picos de difração, permitindo a identificação da estrutura cristalina, a determinação do parâmetro de rede e da orientação cristalográfica (BAGGIO, 2014)

A análise por difração de Raios X (DRX) foi realizada com o intuito de investigar a cristalinidade e organização estrutural do material sintetizado. A Figura 6 mostra o difratograma para a NPsAP que apresentou boa concordância com o seu padrão cristalográfico descrito na ficha ICSD Nº. 23-7612, que correspondente a fase pura de sua estrutura cúbica de face centrada. Foi observada picos cristalográficos em torno de $2\theta = 15^\circ, 17^\circ, 24^\circ, 35^\circ, 39^\circ, 43^\circ$ referente aos planos (111), (200), (220), (400), (420), (422) (COSTA, 2018).

Figura 6- Padrão experimental de raios X de pó do NPsAP e padrão calculado para a NPsAP.



Fonte: O autor, 2022.

O tamanho do cristalito de AP foi calculado para o material através de lei de Scherrer (HOLZWARTH e GIBSON, 2011) (Equação 1) .

(Equação 1)

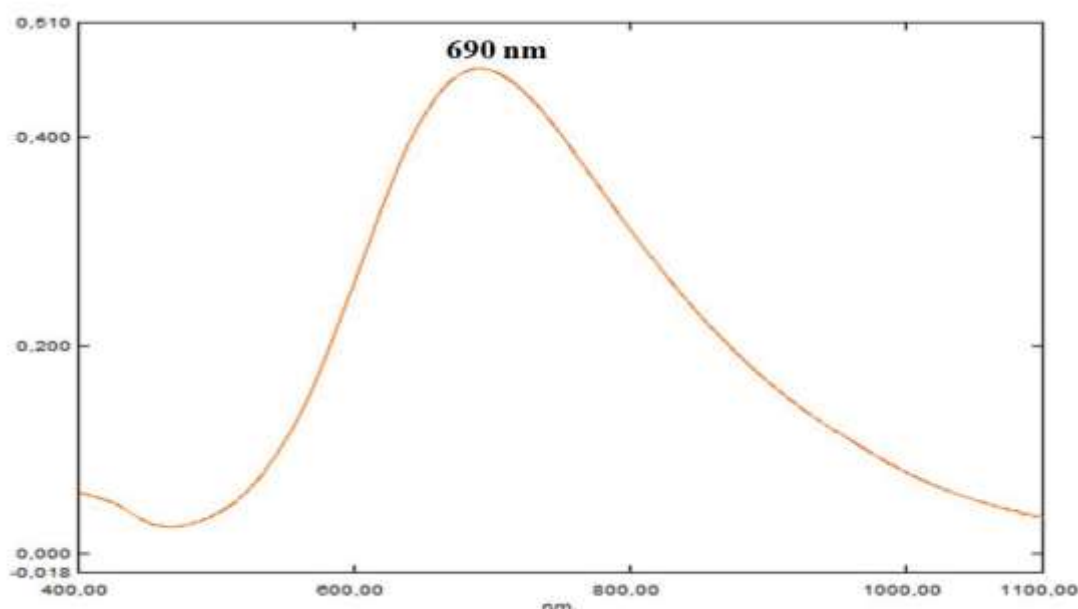
$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Onde D é o diâmetro médio das partículas, k é uma constante de forma (0,91 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda dos raios X (Kα = 1.5418 Å), β é a largura a meia altura em radiano do pico 100%, θ é o ângulo de Bragg do pico

100%. Com base na equação de Scherrer o tamanho do cristalito estimado é 9,57 nm para o pico de $2\theta = 17^\circ$ confirmado que o núcleo inorgânico do NPsAP está revestido com PVP em conformidade com KANDAPITIYE (2013).

A espectroscopia UV-Vis é uma caracterização usada na química analítica para a determinação quantitativa de diferentes analitos, como íons de metais de transição, compostos orgânicos altamente conjugados e certas macromoléculas biológicas. Os compostos orgânicos, especialmente aqueles com alto grau de conjugação, também absorvem luz nas regiões UV ou visível do espectro eletromagnético. A figura 7, mostra o espectro da dispersão do NPsAP, que apresentou uma banda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) em 690 nm, atribuída à transferência de carga de intervalência entre metal-ligante-metal das espécies Fe^{2+} para Fe^{3+} no fragmento $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Fe}^{3+}$, característica do composto azul da Prússia (NOSSOL E ZARBIN, 2012).

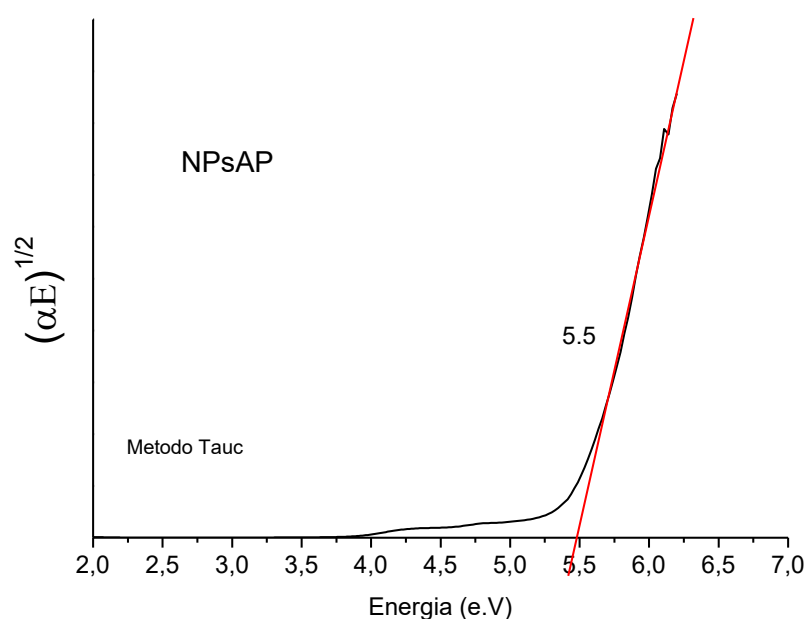
Figura 7- Espectros eletrônicos na região UV-Vis para NPsAP.



Fonte: O autor, 2022.

Visando avaliar a estrutura de banda das NPsAP, realizamos o cálculo do *band gap* do material a partir das bandas de absorção na região do visível utilizando o método de Tauc (WOOD e TAUC, 1972) para os ajustes da curva de absorção. A Figura 8, apresenta o valor de gap do NPsAP.

Figura 8- *Band Gap* de NPsAP obtida pelo método de Tauc



Fonte: O autor, 2022.

A quantificação do band gap é extremamente importante na indústria dos nanomateriais. Este se refere à diferença de energia entre o nível mais energético da banda de valência e o nível menos energético da banda de condução, no qual elétrons podem sofrer transições após absorverem um mínimo necessário de energia, o qual está intrinsicamente relacionado à condutividade elétrica dos materiais (HOUMAD et al., 2015). Em geral, a NPsAP apresentou um band gap 5,5 e.V no qual se mostra promissor para aplicação em sensores de gás.

4 CONCLUSÃO

O presente trabalho detalhou o desenvolvimento que da síntese da NPsAP com PVP pelo método de precursor duplo é bastante eficiente e de fácil execução. Para caracterização do material produzido, duas técnicas foram utilizadas como: espectroscopia de absorção no ultravioleta visível, e difração de raios X. Na espectroscopia de absorção no ultravioleta aponta a complexação do ligante com os íons metálicos atribuindo a transição de transferência de intervalência entre metal-ligante-metal. A partir do difratograma, infere-se que a NPsAP apresenta picos bem

definidos, indicando que estes são cristalinos e apresenta o pico de alta intensidade para materiais FCC.

A rota de síntese desenvolvida para o controle das partículas de AP utilizando PVP para se provar efetiva é necessário promover a caracterização de Microscopia eletrônica de transmissão. Dessa forma, conclui-se que o objetivo de produzir a NPsAP foi alcançado com êxito, os quais apresentam viabilidades para futuras aplicações como por exemplo, sensores de gases, bem como modificações, visando otimização de suas potencialidades em aplicações.

REFERÊNCIAS

ARNALDO, Paulo; MEDEIROS, João Alfredo. Produção do Azul da Prússia na Marinha. **Arquivos Brasileiros de Medicina Naval**, v.50, n.1, 1988. p. 57-58.

BAGGIO, B.F. **SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE AZUL DA PRÚSSIA POR VARREDURA CÍCLICA DE POTENCIAL**. Florianópolis- sc, 2014.

BUSER, H. J. et al. 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, p. 2704-2710, 1977.

CARVALHO, C. L. C. **Nanopartículas de azul da Prússia recobertas com sílica amino-funcionalizada: síntese, caracterização e propriedades**. Teresina, 2017.

CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

COSTA. E.P. **AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DO ELETRODO COMPÓSITO À BASE DE GRAFITE/POLIURETANA MODIFICADO COM AZUL DA PRÚSSIA PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS K^+ EM BIODIESEL**. São Luís, 2018

CHRISTIE, R. M.; **Colour chemistry**, 3^a ed., Wiley: Galashiels, 2001.

HERREN, F. P. FISCHER, A. LUDI, W. HALG, **Inorg. Chem.** 1980, 19, 956.

HOFFMAN, H. A. et al. Prussian blue nanoparticles for laser-induced photothermal therapy of tumors. **RSC Advances**, v. 4, n. 56, p. 29729-29734, 2014.

HOLZWARTH, U.; GIBSON, N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. **Nat Nanotechnol**, v. 6, n. 9, p. 534, 2011.10.1038/nnano.2011.145

HOUHAD, M. et al. Optical conductivity enhancement and band gap opening with silicon doped graphene. **Carbon**, New York, v. 94, p. 1021–1027, 2015.

HU, M. J. S. JIANG, R. P. JIA, Y. ZENG, **CrystEngComm** 2009, 11, 2257;

KANDAPITIYE. M. S. ; VALLEY, B; YANG, L. D; FRY M; WOODWARD, P. M; HUANG, S. D. Gallium Analogue of Soluble Prussian Blue $\text{K}_3\text{Ga}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$: Synthesis, Characterization, and Potential Biomedical Applications **Inorganic Chemistry**. 2013

KONG, B. C. SELOMULYA, G. ZHENG, D. ZHAO, **Chem. Soc. Rev.** 2015, 44, 7997.

KONG, B, J. TANG, C. SELOMULYA, W. LI, J. WEI, Y. FANG, Y. C. WANG, G. F. ZHENG, D. ZHAO, **J. Am. Chem. Soc.** 2014, 136, 6822.

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.

QIN, Z. LI, Y. GU, N. **Adv. Healthcare Mater.** 2018, 1800347

SILVA, S.C. **Síntese e caracterização de nanocompósitos entre azul da Prússia e estruturas do tipo óxido de grafeno e nanotubos de carbono**. Uberlândia, 2018.

SMITH, A. E.; MIZOGUCHI, H.; DELANEY, K.; SPALDIN, N. A.; SLEIGHT, A. W.; SUBRAMANIAN, M. A.; Mn^{3+} in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore. **J. Am. Chem. Soc.** 2009, 131, 17084.

TAKAHASHI, A. H. TANAKA, D. PARAJULI, T. NAKAMURA, K. MINAMI, Y. SUGIYAMA, Y. HAKUTA, S. OHKOSHI, T. KAWAMOTO, **J. Am. Chem. Soc.** 2016, 138, 6376;

THOMPSON D. F. & CALLEN E. D. **Ann Pharmacother** 2004;38:1509-14.

TOMA, H. E.; **Nanotecnologia Molecular- Materiais e Dispositivos**. Blucher: São Paulo, 2016.

WANG, L.; HAN, Y.; FENG, X.; ZHOU, J.; QI, P.; WANG, B. Metal–organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors. **Coord. Chem. Rev.** 2016, 307, 361–381.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

ZAKARIA, M. B. T. Chikyow, **Coord. Chem. Rev.** 2017, 352, 328.