



Universidade  
Estadual de Goiás

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS**  
**PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS APLICADAS**  
**A PRODUTOS PARA SAÚDE**

**LORENA LISITA INÁCIO TEODORO**

---

---

**INFLUÊNCIA DO ÁCIDO GLICÓLICO NA SÍNTESE**  
**DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA POR MÉTODO ALCOÓLICO**

---

---

**Anápolis – GO**  
**2022**

**LORENA LISITA INÁCIO TEODORO**

---

---

**INFLUÊNCIA DO ÁCIDO GLICÓLICO NA SÍNTESE  
DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA POR MÉTODO ALCOÓLICO**

---

---

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Aplicadas a Produtos para Saúde da Universidade Estadual de Goiás para obtenção do Título de Mestre em Ciências Aplicadas a Produtos para Saúde.

Orientadora: Dra. Luciana Rebelo Guilherme

Anápolis – GO  
2022

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UEG  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

LL769 Lisita Inácio Teodoro, Lorena  
i INFLUÊNCIA DO ÁCIDO GLICÓLICO NA SÍNTESE DE  
NANOPARTÍCULAS DE PRATA POR MÉTODO ALCOÓLICO / Lorena  
Lisita Inácio Teodoro; orientador Luciana Rebelo  
Guilherme. -- Anápolis, 2022.  
45 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação  
Mestrado Acadêmico em Ciências Aplicadas a Produtos  
para Saúde) -- Câmpus Central - Sede: Anápolis - CET,  
Universidade Estadual de Goiás, 2022.

1. Nanotecnologia. 2. Nanopartículas de prata. 3.  
Ácido glicólico. 4. Redução química. I. Rebelo  
Guilherme, Luciana , orient. II. Título.



## TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL (BDTD)

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Estadual de Goiás a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UEG), regulamentada pela Resolução, **CsA n.1087/2019** sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

### Dados do autor (a)

Nome completo: Lorena Lisita Inácio Teodoro

E-mail: lorenaalisita@hotmail.com

### Dados do trabalho

Título: Influência do ácido glicólico na síntese de nanopartículas de prata por método alcoólico

### Tipo

( ) Tese ( X ) Dissertação

Curso/Programa: Ciências Aplicadas à Produtos para a Saúde

Concorda com a liberação do documento [ X ] SIM [ ] NÃO

Anápolis, 11/10/2022

Local Data

Assinatura do autor

Assinatura do orientador (a)

### Casos de impedimento:

- 1 - Período de embargo é de um ano a partir da data de defesa
- Solicitação de registro de patente;
- 
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.
- Submissão de artigo em revista científica;

**Programa de Pós-Graduação em Ciências Aplicadas a Produtos para Saúde da  
Universidade Estadual de Goiás**

**BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Aluno (a): Lorena Lisita Inácio Teodoro**

---

**Orientador (a): Dra. Luciana Rebelo Guilherme**

**Membros:**

**1. Dr. Luiz Fernando Gorup**

**2. Dr. Renato Rosseto**

**Suplentes:**

**3. Dr. Francisco Nunes de Souza Neto**

**4. Dr. Plínio Lázaro Faleiro Naves**

**Data: 30/06/2022**



**SERVIÇO PÚBLICO ESTADUAL**  
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS**  
**CÂMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS HENRIQUE SANTILLO**  
**COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**  
**CIÊNCIAS APLICADAS A PRODUTOS PARA SAÚDE**

**ATA DA SESSÃO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO N° 058**

ATA DA REUNIÃO DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO - No dia trinta do mês de junho de 2022, às 09 horas, reuniram-se os componentes da banca Examinadora: Profa. Dra. Luciana Rebelo Guilherme – Orientadora, Prof. Dr. Luiz Fernando Gorup e Prof. Dr. Renato Rosseto, sob a presidência da primeira, e em sessão realizada por videoconferência. Procederam à avaliação da defesa de dissertação de Mestrado intitulada: **“Influência do ácido glicólico na síntese de nanopartículas de prata por método alcoólico”** de autoria de **Lorena Lisita Inácio Teodoro**, discente do Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Ciências Aplicadas a Produtos para Saúde (PPGCAPS) da Universidade Estadual de Goiás. A sessão foi aberta pela presidente da Banca Examinadora: Profa. Dra. Luciana Rebelo Guilherme que fez a apresentação formal dos membros da banca. A palavra a seguir foi concedida à autora da dissertação **Lorena Lisita Inácio Teodoro** que, em 38 minutos procedeu à apresentação do trabalho. Terminada a apresentação, cada membro da banca arguiu a examinada, tendo-se adotado o sistema de diálogo sequencial. Terminada a fase de arguição, procedeu-se à avaliação da defesa. A dissertação foi **aprovada** por unanimidade, considerando-se integralmente cumprido este requisito para fins de obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS APLICADAS A PRODUTOS PARA SAÚDE, na área de concentração “Pesquisa e Obtenção de Produtos para Saúde”, na linha de pesquisa “Desenvolvimento de Produtos para a Saúde” pela Universidade Estadual de Goiás. A conclusão do curso dar-se-á quando da entrega na secretaria do PPGCAPS, da versão definitiva da dissertação, com as devidas correções. Cumpridas as formalidades de pauta, às 11 horas e 21 minutos, a presidência da mesa encerrou esta sessão de defesa de dissertação de Mestrado e para constar eu, Profa. Dra. Luciana Rebelo Guilherme, presidente da banca, lavrei a presente Ata, que após lida e aprovada, será assinada pelos membros da Banca Examinadora em três vias de igual teor.

Prof. Dr. Luiz Fernando Gorup  
Membro externo – UNIFAL

Prof. Dr. Renato Rosseto  
Membro externo – UEG

Profa. Dra. Luciana Rebelo Guilherme  
Presidente da Banca

## Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	3
2	OBJETIVOS.....	5
2.1	Objetivo Geral .....	5
2.2	Objetivos Específicos .....	5
3	METODOLOGIA.....	6
3.1	Síntese de Nanopartículas de Prata.....	6
3.2	Caracterizações.....	6
3.2.1	Espectroscopia na Região do Ultravioleta/Visível .....	6
3.2.2	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho .....	6
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	7
3.2.4	Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Potencial Zeta.....	7
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	8
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	20
	PUBLICAÇÕES.....	21
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	34

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Correlação de número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) com os modos vibracionais das amostras de AgNPs e seus precursores orgânicos.....	13
<b>Tabela 2:</b> Valores do potencial zeta das AgNPs e AgNPs-Gli.....	14
<b>Tabela 3:</b> Valores estatísticos encontrados pelas técnicas de MET e DLS.....	17
<b>Tabela 4:</b> Valores de <i>d-spacing</i> calculados para as nanopartículas de prata sem e com ácido glicólico.....	19



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação esquemática da fórmula estrutural do ácido glicólico.....	4
<b>Figura 2:</b> Dispersões coloidais de prata. (A): AgNPs, (B): AgNps com 0,4 mL de GA (1:1); (C) AgNPs com 2,0 mL de GA (1:5); (D) AgNPs com 4,0 mL de GA (1:10) .....	8
<b>Figura 3:</b> Espectro eletrônico de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) das AgNPs.....	10
<b>Figura 4:</b> Espectros de infravermelho de nanopartículas de prata (AgNPs), nanopartículas de prata com ácido glicólico (AgNPs-Gli) e de seus precursores .....	11
<b>Figura 5:</b> Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de AgNPs e AgNPs-Gli (1:1); Histograma de AgNPs e AgNPs-Gli (1:1); Espalhamento dinâmico de luz (DLS) de AgNPs e Espalhamento dinâmico de luz (DLS) de AgNPs-Gli (1:1).....	15
<b>Figura 6:</b> Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de AgNPs-Gli (1:5) e AgNPs-Gli (1:10); Histograma de AgNPs-Gli (1:5) e AgNPs-Gli (1:10); Espalhamento dinâmico de luz (DLS) de AgNPs-Gli (1:5) e de AgNPs-Gli (1:10).....	16
<b>Figura 7:</b> Dados de difração JCPDS 0407-83 do elemento Ag (A). Difração de elétrons de área selecionada (SAED) das nanopartículas de prata (B). SAED de AgNPs-Gli (1:1) (C). SAED de AgNPs-Gli (1:5) (D). SAED de AgNPs-Gli (1:10) (E).....	18

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AgNPs - Nanopartículas de prata

AHA - Alfa-hidroxiácidos

AgNPs-Gli - Nanopartículas de prata funcionalizadas com ácido glicólico

AgNS - Nanoesferas de prata

AgND - Nanodiscos de prata

AgNT - Nanopartículas de prata triangulares

ATR – Reflectância Total Atenuada

CIM - Concentração inibitória mínima

CBM - Concentração bactericida mínima

DRX - Difração de raios X

DH - Diâmetro hidrodinâmico

ID - Índice de dispersividade

EDL - Espalhamento dinâmico de Luz

GA - Ácido glicólico

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

NPs – Nanopartículas

PVP - Polivinilpirrolidona

PZ - Potencial zeta

SAED - Difração de elétrons de área selecionada

UV-Vis - Ultravioleta-Visível

## RESUMO

Nanopartículas metálicas conquistaram significativo interesse científico devido as suas propriedades físico-químicas, como a alta condutividade e atividade catalítica, aprimoramento das propriedades ópticas e atividade biocida contra micro-organismos patogênicos. Em especial as nanopartículas de prata, apresentam potencial atividade contra bactérias, fungos e vírus. No presente estudo, o objetivo foi sintetizar e caracterizar nanopartículas de prata preparadas pelo método alcoólico. O método consiste na redução química da prata utilizando etanol com a adição de polivinilpirrolidona (PVP), sem e com a presença de ácido glicólico (GA), nas proporções 1:1; 1:5 e 1:10 (AgNO<sub>3</sub>/PVP:GA). O sistema reacional foi mantido sob refluxo e sob agitação constante por 4 h à 80°C. As amostras foram caracterizadas quanto às suas propriedades ópticas, estruturais, morfológicas e estimativa de tamanho. A confirmação da formação das nanopartículas de prata foi realizada utilizando a técnica de espectroscopia na região do UV-Vis. Observou-se a formação da banda plasmônica característica das AgNPs em torno de 420nm sem e com a presença do ácido glicólico, confirmando a formação de AgNPs. A identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras foi avaliada pela técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR). As amostras de AgNPs por serem constituídas majoritariamente de etanol apresentaram os modos vibracionais característicos deste. As nanopartículas apresentaram cargas positivas e valores de potencial zeta de  $16,8 \pm 0,485$  mV; 12,7 mV; 3,37 mV e 3,04 mV, para AgNPs e AgNPs-GA (1:1; 1:5 e 1:10), respectivamente. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) e o espalhamento dinâmico de luz (DLS) indicaram que os materiais apresentaram dimensões nanométricas, formato quase esférico com diâmetro médio de 8,70nm, 7,7 nm, 8,6 nm e 11,5nm (MET);  $10,1 \pm 2,50$ nm,  $140 \pm 59,7$ nm,  $188 \pm 83,2$ nm e  $247 \pm 68,1$ nm (DLS), para as sínteses realizadas sem e com a presença de ácido glicólico (1:1; 1:5 e 1:10), respectivamente. Nos resultados obtidos por SAED, as AgNPs apresentaram estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) característica da Ag em que os resultados corroboram com os dados de difração JCPDS 04-0783. Conclui-se que a síntese das AgNPs apenas na presença de PVP, resultou em suspensões coloidais alcoólicas, de coloração amarela, consideradas estáveis. A medida que se adicionou o GA nas proporções citadas, foi observada possível redução da estabilidade coloidal, mudança de viscosidade e alargamento das bandas plasmônicas. Foi observado dimensões maiores e formatos diferentes de AgNPs a medida que se aumentou a concentração de GA.

**Palavras-chave:** nanotecnologia, prata, ácido glicólico, redução química.

## ABSTRACT

Metal nanoparticles have gained significant scientific interest due to their physicochemical properties, such as high conductivity and catalytic activity, improved optical properties and biocidal activity against pathogenic microorganisms. In particular, silver nanoparticles have potential activity against bacteria, fungi and viruses. In the present study, the objective was to synthesize and characterize silver nanoparticles prepared by the alcoholic method. The method consists of the chemical reduction of silver using ethanol with the addition of polyvinylpyrrolidone (PVP), without and with the presence of glycolic acid (GA), in proportions 1:1; 1:5 and 1:10 (AgNO<sub>3</sub>/PVP:GA). The reaction system was kept under reflux and under constant stirring for 4 h at 80°C. The samples were characterized regarding their optical, structural, morphological properties and size estimation. Confirmation of the formation of silver nanoparticles was performed using the spectroscopy technique in the UV-Vis region. The formation of the characteristic plasmonic band of AgNPs was observed around 420nm without and with the presence of glycolic acid, thus confirming the formation of AgNPs. The identification of the functional groups present in the samples was evaluated by the technique of vibrational absorption spectroscopy in the infrared region (FTIR). The AgNPs samples, for being constituted mostly of ethanol, showed the characteristic vibrational modes of this. The nanoparticles showed positive charges and zeta potential values of  $16.8 \pm 0.485\text{mV}$ ;  $12.7\text{mV}$ ;  $3.37\text{mV}$  and  $3.04\text{mV}$ , for AgNPs and AgNPs-GA (1:1; 1:5 and 1:10), respectively. Transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS) indicated that the materials presented nanometric dimensions, almost spherical shape with an average diameter of 8.70nm, 7.7nm, 8.6nm and 11.5nm (MET);  $10.1 \pm 2.50\text{nm}$ ,  $140 \pm 59.7\text{nm}$ ,  $188 \pm 83.2\text{nm}$  and  $247 \pm 68.1\text{nm}$  (DLS), for syntheses performed without and with the presence of glycolic acid (1:1; 1:5 and 1:10), respectively. In the results obtained by SAED, the AgNPs presented a face-centered cubic crystal structure (CFC) characteristic of Ag, in which the results corroborate the crystallographic record JCPDS 04-0783. It is concluded that the synthesis of AgNPs only in the presence of PVP resulted in stable alcoholic colloidal suspensions. As GA was added in the aforementioned proportions, a decrease in colloidal stability and consequent aggregation of the particles was observed. Larger dimensions and different shapes of silver nanoparticles were observed as the GA concentration in the reactions increased. In the results obtained by SAED, the AgNPs showed a face-centered cubic crystal structure (CFC) characteristic of Ag, in which the results corroborate the diffraction data JCPDS 04-0783. It was concluded that the synthesis of AgNPs only in the presence of PVP resulted in alcoholic colloidal suspensions, yellow in color, considered stable. As GA was added in the aforementioned proportions, a possible reduction in colloidal stability, change in viscosity and widening of plasmonic bands was observed. Larger dimensions and different shapes of AgNPs were observed as the concentration of GA increased.

**Keywords:** nanotechnology, silver, glycolic acid, chemical reduction.

# 1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é considerada revolucionária, científica e tecnologicamente, baseada em uma organização sistemática para a produção ou manipulação de materiais (FERREIRA; DO; RANGEL, 2018). Diversos produtos que utilizam propriedades nanotecnológicas e em escala nanométrica são desenvolvidos, dentre eles componentes eletrônicos (KUMAR *et al.*, 2020), equipamentos esportivos, tintas sem risco para a saúde e tecidos resistentes a manchas (JURAIRATTANAPOM *et al.*, 2017).

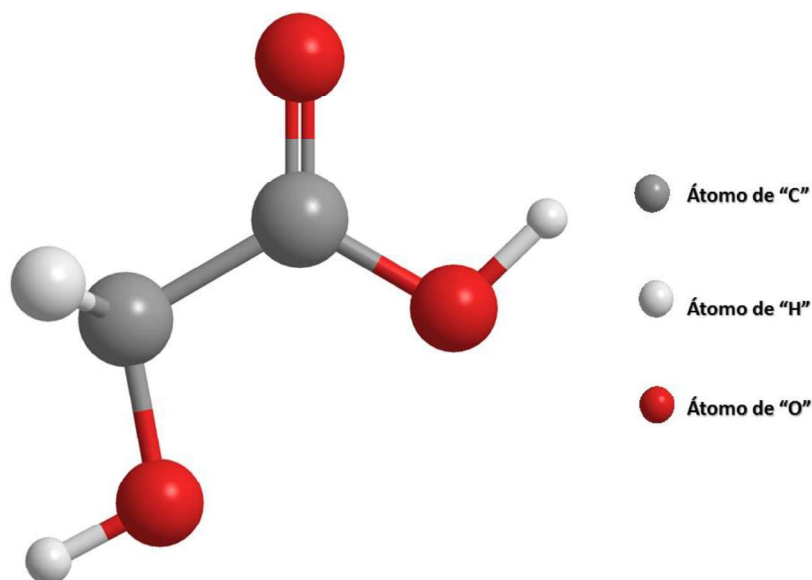
Nanopartículas metálicas são um dos nanomateriais mais utilizados pois exibem importantes propriedades físico-químicas (IRAVANI *et al.*, 2014), estabilidade química (FERREIRA; DO; RANGEL, 2018) e atividade microbiológicas (JURAIRATTANAPOM *et al.*, 2017). Destaca-se a alta condutividade e atividade catalítica, aprimoramento das propriedades ópticas e mecânicas, e biocida contra micro-organismos patogênicos (GUERRERO *et al.*, 2019). A incorporação de nanopartículas metálicas de prata, em uma matriz polimérica, promove a formação de nanocompósitos e, portanto, uma combinação das propriedades desses componentes (polímero e nanopartículas), produz um material mais eficaz em todos estes aspectos (GORUP *et al.*, 2017).

As propriedades bactericidas das nanopartículas de prata (AgNPs) atacam a parede celular de bactérias e formam espécies reativas de oxigênio no interior das células. Promovem maior superfície de contato com a parede celular bacteriana (BEDLOVICOVÁ; SALAYOVÁ, 2018), e proporcionam menores efeitos colaterais quando comparadas as dimensões não nanométricas da prata, pois requerem apenas uma pequena quantidade de sua concentração para alcançar o efeito bactericida (HUH; KWON, 2011).

Certas preparações de sínteses com nanopartículas de prata incluem adição de outras substâncias. Os alfa-hidroxiácidos (AHA's) são exemplos destas substâncias, que são reconhecidos como adjuvante em diversas terapias tópicas cutâneas, incluindo acne, fotodano actínico, melasma, distúrbios de hiperpigmentação, rosácea e outros (CASTILLO; KERI, 2018; GUERRERO *et al.*, 2019).

A utilização do ácido glicólico na redução de íons  $\text{Ag}^+$  para obtenção de nanopartículas de prata, apresentou considerável atividade antimicrobiana contra cepas gram-positivas e também gram-negativas. As propriedades antimicrobianas de nanopartículas de prata com ácido glicólico (AgNPs-Gli) podem ser usadas de forma eficaz para o combate de patógenos resistentes a antibióticos sem provocar toxicidade celular (KUMAR *et al.*, 2020). Já as propriedades físico-químicas e a influência deste na formação e estabilidade coloidal, necessitam ser melhor elucidadas. A representação da fórmula estrutural do ácido glicólico pode ser observada na Figura 1.

**Figura 1:** Representação esquemática da fórmula estrutural do ácido glicólico



O uso do alfa-hidroxiácido ácido glicólico na síntese de nanopartículas de prata, e seus efeitos na morfologia e tamanho das partículas, é pouco explorado e isso motivou este projeto de pesquisa. Neste trabalho o ácido glicólico foi empregado como agente redutor. Tendo em vista a necessidade de compreender os processos de formação e estabilização coloidal de nanopartículas de prata, esse trabalho propôs investigar a influência da presença de ácido glicólico na síntese destas nanopartículas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Sintetizar e caracterizar nanopartículas de prata obtidas via reações em meio alcoólico sem e com a presença do ácido glicólico em diferentes concentrações.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar nanopartículas de prata (AgNPs) através de um método que consiste na redução dos íons  $\text{Ag}^+$  na solução de  $\text{AgNO}_3$ , utilizando o etanol como solvente e agente redutor para a formação das nanopartículas de prata, o ácido glicólico como agente redutor e a polivinilpirrolidona como agente estabilizante;
- Caracterizar as AgNPs obtidas por espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis);
- Caracterizar as AgNPs obtidas por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR);
- Determinar o tamanho e morfologia por microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Caracterizar os compostos formados por difração de elétrons de área selecionada (SAED);
- Determinar o diâmetro hidrodinâmico das AgNPs por espalhamento dinâmico de luz (DLS) e medir o potencial zeta (PZ).

## **3 METODOLOGIA**

### **3.1 Síntese de Nanopartículas de Prata**

A síntese das AgNPs foi realizada utilizando o método adaptado de redução alcoólica como proposto por Lee e Oh (2015). O método consiste na redução dos íons  $\text{Ag}^+$  na solução de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) em que o etanol atua como solvente e como agente redutor para a formação das partículas de prata e a polivinilpirrolidona (PVP) foi utilizada como agente estabilizante. O ácido glicólico (GA) atua como agente redutor nas sínteses de nanopartículas de prata.

O sal de  $\text{AgNO}_3$  (4.5 mmol, 99.9%, Sigma-Aldrich, Brasil) e o polímero PVP (4.5 mmol (número de mols referente à unidade monomérica do PVP), Mw 10,000,  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ , 99%, Vetec Química) foram preparados separadamente com a dissolução dos respectivos precursores em 50 mL de etanol anidro. Para avaliar a influência do GA ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ , 57%, fornecedor, Brasil) no processo sintético, o GA foi adicionado imediatamente ao meio reacional nas seguintes proporções 1:1; 1:5 e 1:10 ( $\text{AgNO}_3/\text{PVP}:\text{GA}$ ) por meio da adição de 0,4; 2 e 4 mL, respectivamente. O sistema foi mantido em refluxo e agitação magnética constante por 4 h a  $80^\circ\text{C}$  para todas as reações.

### **3.2 Caracterizações**

As propriedades ópticas, estruturais, estabilidade química e morfológicas das AgNPs foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR), espalhamento dinâmico de luz (DLS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), potencial zeta e difração de elétrons de área selecionada (SAED).

#### **3.2.1 Espectroscopia eletrônica de absorção na Região do Ultravioleta e Visível**

Os espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta e visível das amostras foram obtidos a partir de solução alcoólica em um espectrofotômetro Ultravioleta/Visível modelo SpectraMax Paradigm Multi-Mode Detection Platform. O experimento típico varreu a região de



comprimento de onda de 300 nm a 800 nm, utilizando-se cubetas de quartzo de 1,0 cm de comprimento e 1,0 cm de caminho ótico. Foi utilizado o etanol anidro como solução branco.

### **3.2.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho**

Os materiais foram analisados por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, utilizando o Espectrômetro FT-IR – Frontier™ optica da marca *Perkin Elmer*.com faixa espectral de 4000 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 128 varreduras. A técnica utilizada foi por Reflexão Total Atenuada (ATR).

### **3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

Para a obtenção de informações sobre o tamanho e a forma das nanopartículas foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão. As amostras foram dispersas em meio alcoólico. Uma alíquota da amostra foi depositada na tela (grid) de cobre recoberto com filme de carbono de 400 mesh. Após a secagem as amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEM-2100, Jeol, equipado com EDS, Thermo scientific, operando em 200 kV. Padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAED), mostrando a cristalinidade das nanopartículas e a distância entre os planos cristalinos, também foram obtidos junto as imagens de MET.

### **3.2.4 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Potencial Zeta**

O experimento foi realizado utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS. O solvente utilizado para esta caracterização foi o etanol com viscosidade 1,2 cpa e índice de refração de 1,36. A constante dielétrica foi de 27. Os experimentos DLS foram realizados em temperatura ambiente (25°C) e tomando uma média aritmética de 3 corridas (Zetasizer Nanoseries da Malvern Instruments) e um ângulo fixo de 173° equipado com laser de 50 mW em 533 nm e um correlacionador automático digital.

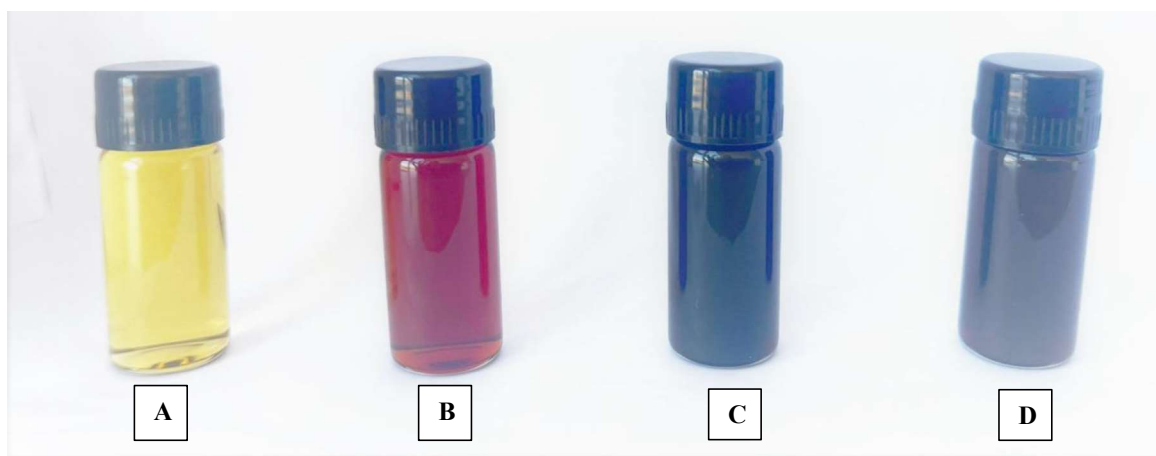
A carga superficial das AgNPs foi determinada por medidas de potencial zeta com o mesmo equipamento das análises de DLS. O experimento foi realizado em temperatura ambiente de 25 °C e em três repetições separadas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O parâmetro macroscópico utilizado como referência para a verificação de ocorrência da formação de nanopartículas de prata, foi a visualização de mudança de coloração na solução. A Figura 2 mostra que os coloides de prata obtidos sem a adição de ácido glicólico, apresentaram coloração amarela na amostra, o que é característica da prata coloidal. A coloração apresentada pelas partículas é resultado da absorção da radiação eletromagnética em ressonância com os plasmons de superfície (RAZA *et al.*, 2016) e se dá em um comprimento de onda em torno de 420 nm para partículas com formato esférico (HE *et al.*, 2014).

Com a adição de ácido glicólico e o aumento da concentração deste nas amostras, a coloração amarela característica da suspensão contendo apenas nanopartículas de prata puras, passa para vermelho com a adição de 0,4 mL de GA, preto com a adição de 2,0 mL de GA e, posteriormente, se mantém preto com a adição de 4,0 mL de GA. Kumar *et al.*, (2020) mostra resultados semelhantes em suas sínteses. De acordo com as colorações obtidas, é observado que os íons  $\text{Ag}^+$  foram reduzidos a  $\text{Ag}^0$  em meio alcoólico.

**Figura 2:** Dispersões coloidais de prata. (A): AgNPs, (B): AgNps com 0,4 mL de GA (1:1); (C) AgNPs com 2,0 mL de GA (1:5); (D) AgNPs com 4,0 mL de GA (1:10).



He *et al.* 2014 realizaram sínteses de nanopartículas de prata variando-se o solvente utilizado e foi possível obter soluções de colorações distintas (dependente do solvente) que apresentaram morfologias e tamanhos diferentes. Segundo Lok *et al.* (2007), uma solução de nanopartículas de prata totalmente livre de aglomerados deve ter uma coloração amarela mais clara.

Para a confirmação da formação dos coloides de prata, a técnica de espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível foi utilizada por ser sensível à formação das mesmas. Foi possível notar a presença de bandas de absorções das amostras analisadas nas regiões entre 395 e 420 nm, características de nanopartículas de prata conforme reportado na literatura (LOK *et al.*, 2007; RAZA *et al.*, 2016).

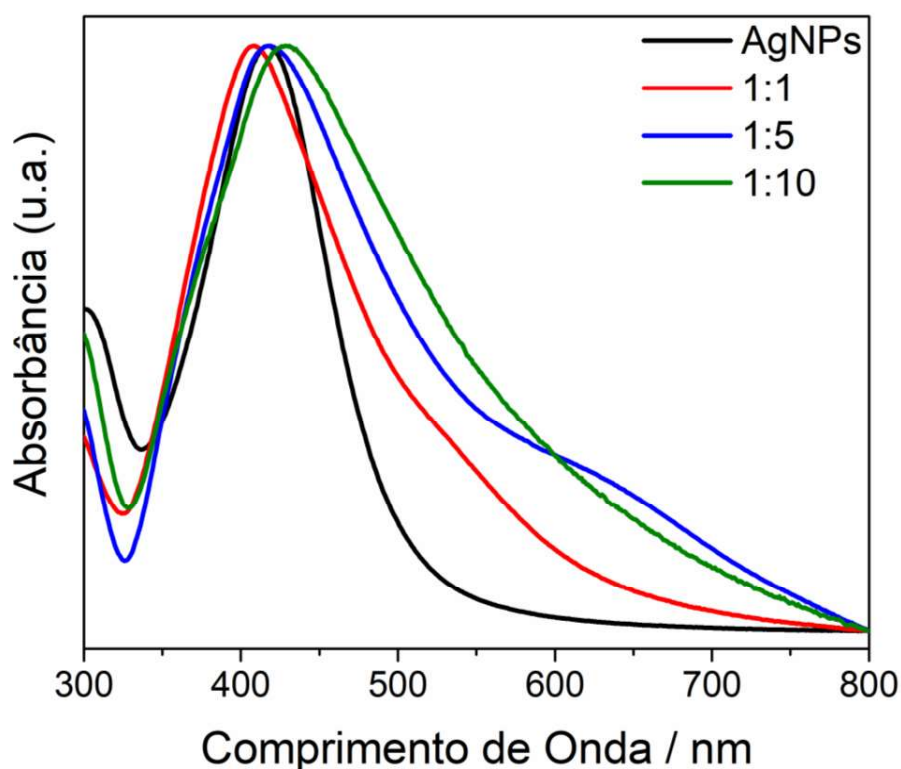
De acordo com a Teoria de Mie, apenas uma banda de superfície simétrica é esperada no espectro de absorção de nanopartículas esféricas, enquanto duas ou mais bandas SPR são esperadas para nanopartículas anisotrópicas, dependendo das formas específicas das partículas. Além disso, a forma simétrica da banda de ressonância de plasmons pode indicar forma e distribuição nítidas de tamanho das partículas (IDER *et al.*, 2017; AMENDOLA; BAKR; STELACCI, 2010). Os resultados encontrados corroboram com os descritos nesta literatura.

Os espectros da Figura 3 exibem um pico de absorção intenso na faixa de 400 nm em função dos plasmons de superfície. A Figura mostra uma banda de ressonância de plasmons de superfície simétrica (SPR) com absorção máxima em torno de 420 nm para a amostra de nanopartículas de prata puras, característica de AgNPs esféricas. Para as amostras em que foram adicionadas o ácido glicólico nas diferentes proporções (1:1; 1:5 e 1:10), os picos de absorção visualizados foram em torno de (395 nm; 415 nm e 420 nm), respectivamente.

As dispersões coloidais das AgNPs sintetizadas exibiram forte absorção de radiação entre os comprimentos de onda de 395 a 420 nm devido às transições s-p (banda de condução) e d-s (interbanda) dos elétrons, respectivamente. As transições s-p dependem da forma e tamanho da partícula. Esta é uma propriedade única das nanopartículas que se deve ao fato de que os elétrons s-p (condução) são amplamente livres para se mover pela partícula e, portanto, suas energias são sensíveis à forma e ao tamanho da caixa que os contém (YESHCENKO *et al.*, 2012; BARMAN *et al.*, 2015).

Os resultados encontrados apontam que com o aumento da concentração de ácido glicólico na síntese, os picos de absorção se mostraram alargados no espectro. De acordo com a literatura, a concentração de partículas de prata está relacionada a intensidades das bandas de absorção, e quanto menor o comprimento de onda, menor o tamanho da nanopartícula (AGNIHOTRI; MUKHERJI; MUKHERJI, 2014).

**Figura 3:** Espectro eletrônico de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) das AgNPs.

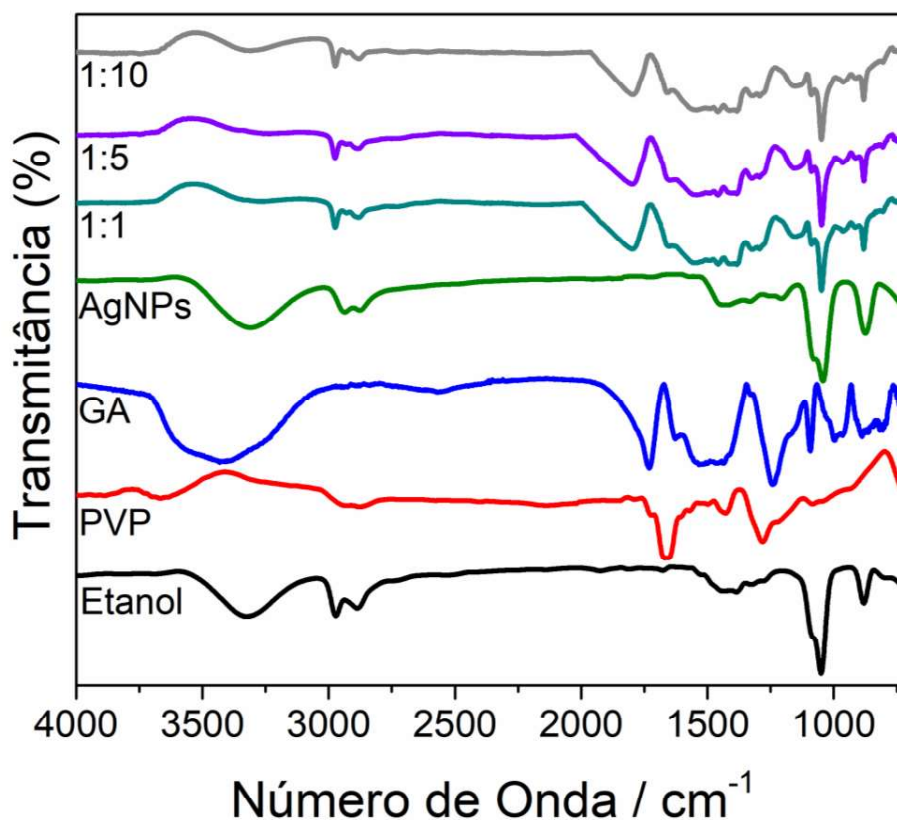


De acordo com espectros apresentados na Figura 3, é possível verificar que as bandas observadas para os produtos das reações utilizando ácido glicólico, demonstraram-se assimétricas, com bandas de absorção largas no espectro destas amostras. De acordo com Choi *et al.* (2008), a presença de bandas largas (presença de ombro) no espectro de absorção do UV-Vis indicam uma ampla distribuição de tamanhos ou possível diferença nos formatos das nanopartículas.

Nos resultados encontrados podemos observar que a medida que foi adicionado uma concentração maior de GA, as presenças dos alargamentos observadas no UV-Vis e a mudança de coloração das amostras foram mais evidenciadas. Desta forma, o aparecimento dos ombros no espectro pode indicar possível diferença na distribuição de tamanho ou no formato das nanopartículas obtidas com GA em diferentes concentrações. E de acordo com as mudanças nas colorações das sínteses obtidas à medida que se aumentou a concentração de GA, Lok *et al.* (2007), afirma que soluções de AgNPs totalmente livre de aglomerados, deve ter uma coloração amarela mais clara. Esta coloração somente foi observada nas AgNPs puras. O possível aglomerado foi observado nas AgNPs-Gli na caracterização por MET.

Para a identificação dos grupos funcionais das amostras (Figura 4), foi realizada a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) por reflectância total atenuada (ATR).

**Figura 4:** Espectros de infravermelho de nanopartículas de prata (AgNPs), nanopartículas de prata com ácido glicólico (AgNPs-Gli) e de seus precursores.



Na Figura 4 têm-se os resultados de FTIR para os sinais característicos dos precursores orgânicos etanol, ácido glicólico e PVP. Para o precursor etanol observa-se estiramento da ligação –OH em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Em  $2970$  e  $2885\text{ cm}^{-1}$  tem-se o estiramento da ligação CH com hibridização do tipo  $sp^3$ . Em  $1440\text{ cm}^{-1}$  tem-se a deformação do grupamento metileno (-CH<sub>2</sub>-). A região de estiramento do grupamento C–O de álcool ocorre entre  $1200$ – $1000\text{ cm}^{-1}$ . Bandas fortes nesta região indicam presença da ligação C–O de álcool primário. Nesta Figura observa-se a presença desta banda na região em torno de  $1050\text{ cm}^{-1}$  indicando a presença de álcool primário (SONG *et al.*, 2014).

Para o precursor PVP observa-se a banda de absorção localizada em torno de  $1644\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída à vibração de estiramento da ligação C=O no grupo pirrolidona. Além disso, os estiramentos do grupamento CH com hibridização  $sp^3$  podem ser atribuídos a sinais sobrepostos: estiramento do grupamento CH<sub>2</sub> (cadeia:  $2980\text{ cm}^{-1}$ , anel:  $2950\text{ cm}^{-1}$ ) e CH ternário ( $2850\text{ cm}^{-1}$ ). A banda em  $1425\text{ cm}^{-1}$  também corresponde aos modos de deformação CH do grupamento CH<sub>2</sub>. Além disso, a banda de absorção em  $1280\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à vibração de flexão C-N da estrutura da pirrolidona (SAFO, 2019).

As amostras de AgNPs por serem constituídas majoritariamente de álcool apresentam os modos vibracionais características do etanol. Nestas amostras observam-se bandas fortes em torno de  $2900\text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento C-H. A presença de uma banda forte na região em torno de  $1050\text{ cm}^{-1}$  é característica de estiramento C-O de álcool primário do etanol. A banda de absorção em  $1280\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à vibração de flexão C-N da estrutura da pirrolidona é observada em ambas as amostras analisadas. Este resultado sugere que ocorreu uma interação entre as moléculas de PVP e a superfície das nanopartículas de prata, formando o complexo de coordenação Ag/PVP (SONG *et al.*, 2014; SAFO, 2019).

Observa-se as bandas do ácido glicólico nas amostras obtidas. Os modos vibracionais característicos do ácido glicólico estão localizados em  $3260\text{ cm}^{-1}$  característico da vibração OH,  $1730\text{ cm}^{-1}$  característico da vibração C=O da carbonila,  $1230\text{ cm}^{-1}$  característico da vibração C-O que é indicativo da presença do grupo CH<sub>2</sub>OH (VERMA *et al.*, 2018).

Os deslocamentos dos sinais que ocorrem em torno de 1730  $\text{cm}^{-1}$  foram encontrados para a faixa de vibrações de estiramento da carbonila, indicando o envolvimento dos grupos C=O do polímero na coordenação com o metal. O tipo de coordenação entre o íon metálico e o grupo carboxilato foi determinado a partir da diferença de frequências entre as vibrações de alongamento assimétricas e simétricas do grupo COO (TITKOV *et al.*, 2019). Estes deslocamentos de sinais encontrados na região da carbonila podem confirmar a presença dos ombros ou alargamentos evidenciados no UV-Vis.

A Tabela 1 resume a correlação entre os modos vibracionais e suas respectivas bandas de absorção obtidas nos espectros mostrados na Figura 4.

**Tabela 1:** Correlação de número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) com os modos vibracionais das amostras de AgNPs e seus precursores orgânicos.

Modos vibracionais	Amostras/número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )						
	AgNPs	1:1	1:5	1:10	etanol	PVP	GA
$\nu_{\text{ass}}(\text{OH})$	-	-	-	-	3400	-	3260
$\nu_{\text{ass}}(\text{CH-sp}^3)$	2950	2950	2950	2950	2970	2950-2980	-
$\nu_{\text{sim}}(\text{CH-sp}^3)$	-	-	-	-	2855	-	-
$\delta(\text{CH-sp}^3)$	-	-	-	-	1440	1425	-
$\nu_{\text{ass}}(\text{C-O})$	1050	1050-1230	1050-1230	1050-1230	1100-1200	1644	1230
$\nu_{\text{ass}}(\text{C=O})$	-	1730	1730	1730	-	-	1730
$\nu_{\text{ass}}(\text{C-N})$	-	-	-	-	-	1280	-
$\nu_{\text{ass}}(\text{H-C ter})$	-	-	-	-	-	2850	-

O potencial zeta ( $\zeta$ ) é um parâmetro importante para avaliar a estabilidade de nanopartículas de prata em suspensões aquosas, pois é uma medida da magnitude da repulsão ou da atração eletrostática ou das cargas entre partículas indicando o estado eletrônico da superfície das mesmas. Partículas que possuem um grande potencial zeta negativo ou positivo podem repelir uma a outra, e assim, apresentar a estabilidade da suspensão coloidal (SINGH *et al.*, 2018).

Valores de  $\zeta$  inferiores à -30 mV ou superior à +30 mV estão relacionados à alta estabilidade devido a maior repulsão eletrostática entre as partículas, sendo assim, menor a probabilidade de agregação, floculação ou sedimentação. Estes valores se referem à carga da bicamada elétrica que recobre a partícula (PRATHNA *et al.*, 2011).

Regiões próximas a zero indicam condições instáveis em suspensões aquosas. Estas características, tornam a formulação susceptível à agregação enquanto estiver no estado de dispersão coloidal (SILVA, 2017; QUADROS, 2018). Quanto mais próximo de zero o  $\zeta$ , maior a velocidade de formação de agregados. Essa diminuição deve promover a agregação das partículas (SANTOS, 2020).

As nanopartículas sintetizadas nesse trabalho, as quais possuem o etanol anidro como solvente das sínteses, apresentaram cargas positivas para o  $\zeta$  com valores, +16,8 mV para as AgNPs e +12,7 mV, +3,37 mV e +3,04 mV, para AgNPs-Gli (1:1; 1:5 e 1:10) respectivamente. A estabilidade das nanopartículas em suspensões aquosas pode ser avaliada estimando sua propensão para agregar ou interagir com a mídia circundante (SINGH *et al.*, 2018). Os resultados encontrados, portanto, podem talvez sugerir estabilidade coloidal, visto que as mesmas foram preparadas na presença de PVP usado como agente estabilizante, e na presença de etanol, utilizado como solvente.

O valor de  $\zeta$  positivo é um indicativo que há uma coordenação do átomo de Ag com os átomos de oxigênio presente na molécula de PVP (SANTOS, 2020). Estes valores explicam o fato das nanopartículas permanecerem estáveis por meses, devido à presença de cargas elétricas nas superfícies das partículas para impedir a aglomeração (repulsão eletrostática), o que garante a sua estabilização. Os valores para o potencial zeta das AgNPs obtidas, estão listados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Valores do potencial zeta das AgNPs e AgNPs-Gli.

<b>Amostra</b>	<b>Potencial Zeta (<math>\zeta</math>) / (mV)</b>
AgNPs	+16,8
AgNPs-Gli (1:1)	+12,7
AgNPs-Gli (1:5)	+3,37
AgNPs-Gli (1:10)	+3,04

Para se obter informações sobre o tamanho e a forma das nanopartículas foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, onde, um feixe de elétrons atravessa a amostra sofrendo diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material. Imagens de campo claro são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio, enquanto as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material.

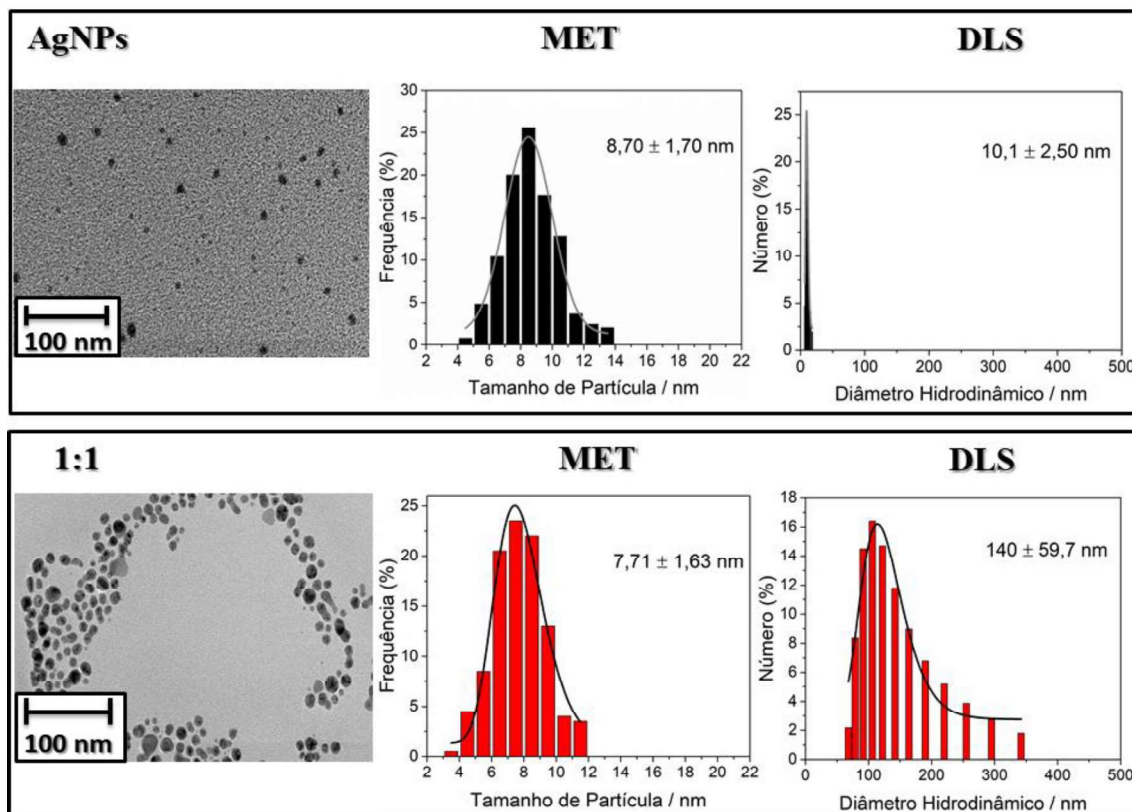


A técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) permite determinar o diâmetro hidrodinâmico (DH) das partículas em suspensão pelo espalhamento de luz decorrido do movimento Browniano das partículas. Quando uma partícula é dispersa em um meio líquido, forma-se uma camada de solvatação em sua superfície (MUDALIGE *et al.*, 2018). O DH inclui essa camada de solvatação, o que faz com que esse dado possa ser superestimado quando comparado, por exemplo, com técnicas de microscopia que medem o diâmetro das partículas secas (AGNIHOTRI *et al.*, 2014).

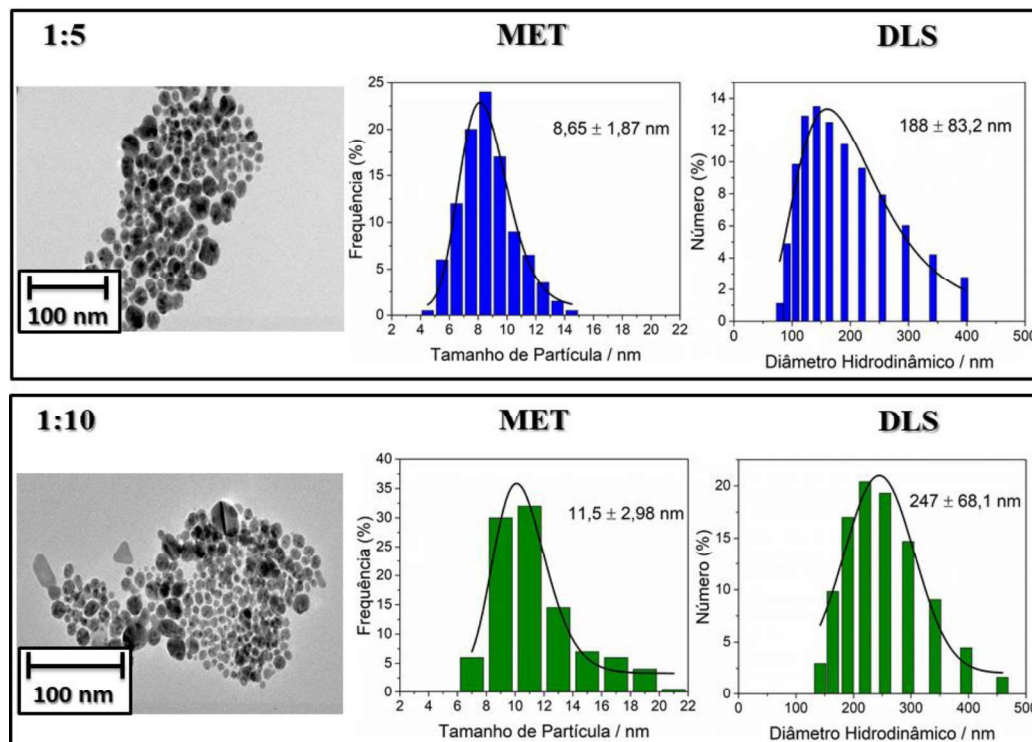
No DLS, os valores obtidos do DH foram de  $10,1 \pm 2,50\text{nm}$  para as AgNPSs e  $140 \pm 59,7\text{nm}$ ;  $188 \pm 83,2\text{nm}$  e  $247 \pm 68,1\text{nm}$ , para as AgNPs-Gli (1:1; 1:5 e 1:10), conforme apresentados nas Figuras 5 e 6. Estes resultados sugerem que a adição do GA em suas diferentes concentrações, puderam colaborar para a agregação das NPs de acordo com as imagens obtidas na MET, aumentando também a dimensão destas a medida que se adicionou GA nas reações. A formação dos ombros no espectro na região de carbonila sugerem a mesma agregação. Estes aglomerados podem também estar relacionados com as colorações diferentes das amostras a medida que se adicionou GA. A amostra contendo AgNPs puras foi a única em que se obteve a coloração amarela, indicando uma solução totalmente livre de aglomerados.

As Figuras 5 e 6 mostram ainda as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, além dos histogramas de distribuição de diâmetro hidrodinâmico obtidos pela técnica de DLS das amostras de AgNPs puras e das nanopartículas sintetizadas na presença de GA (1:1; 1:5 e 1:10), respectivamente. Os materiais apresentam dimensões nanométricas, com diâmetro médio de  $8,70\text{nm}$  para as AgNPs e  $7,71\text{nm}$ ;  $8,65\text{nm}$  e  $11,5\text{nm}$  para AgNPs-Gli (1:1; 1:5 e 1:10), respectivamente, na microscopia eletrônica de transmissão.

**Figura 5:** Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de AgNPs e de AgNPs-Gli (1:1); Histograma de AgNPs e de AgNPs-Gli (1:1); Espalhamento dinâmico de luz (DLS) de AgNPs e de AgNPs-Gli (1:1).



**Figura 6:** Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de AgNPs-Gli (1:5) e AgNPs-Gli (1:10); Histograma de AgNPs-Gli (1:5) e AgNPs-Gli (1:10); Espalhamento dinâmico de luz (DLS) de AgNPs-Gli (1:5) e AgNPs-Gli (1:10).



As síntese das AgNPs na presença de PVP e com a adição de GA resulta em suspensões coloidais aquosas possivelmente estáveis, de nanopartículas de prata, com estreitas distribuições de tamanho (Figuras 5 e 6).

O índice de dispersividade (ID) é uma medida da heterogeneidade de uma amostra com base no tamanho. É definido como a razão entre o desvio padrão ( $\sigma$ ) da distribuição do diâmetro das partículas pelo diâmetro médio das partículas. (CLAYTON *et al.*, 2016). Sendo assim, o valor de ID determina como é a distribuição de partículas em uma amostra. A dispersividade pode ocorrer devido à alta distribuição de tamanho em uma amostra ou aglomeração / agregação da amostra. O ID pode ser obtido de instrumentos que usam espalhamento dinâmico de luz (EDL) ou determinado a partir de micrografias eletrônicas (MUDALIGE *et al.*, 2018).

As organizações internacionais de padronizações (ISOs) estabeleceram que os valores de ID < 0,05 são mais comuns às amostras monodispersas, enquanto valores > 0,7 são comuns a uma

ampla distribuição de tamanho de partículas (polidispersas) (ISO 22.412: 2017). Os resultados encontrados de ID se aproximam de amostras monodispersas.

Na Tabela 3 está listada a média do diâmetro,  $D_{MET}$ , o desvio padrão,  $\sigma_{MET}$  e os índices de dispersividade, obtidos por MET e diâmetro hidrodinâmico obtido pelo DLS.

**Tabela 3:** Valores estatísticos encontrados pelas técnicas de MET e DLS.

Amostra	Nº de Contagem	$D_{MET}$ (nm)	$\sigma_{MET}$ (nm)	ID	$DH_{DLS}$ (nm)	$\sigma_{DLS}$ (nm)	ID
AgNPs	250	8,70	1,70	0,03	10,1	2,50	0,06
AgNPs-Gli (1:1)	250	7,71	1,63	0,04	140	59,7	0,18
AgNPs-Gli (1:5)	250	8,65	1,87	0,04	188	83,2	0,19
AgNPs-Gli (1:10)	250	11,5	2,98	0,06	247	68,1	0,07

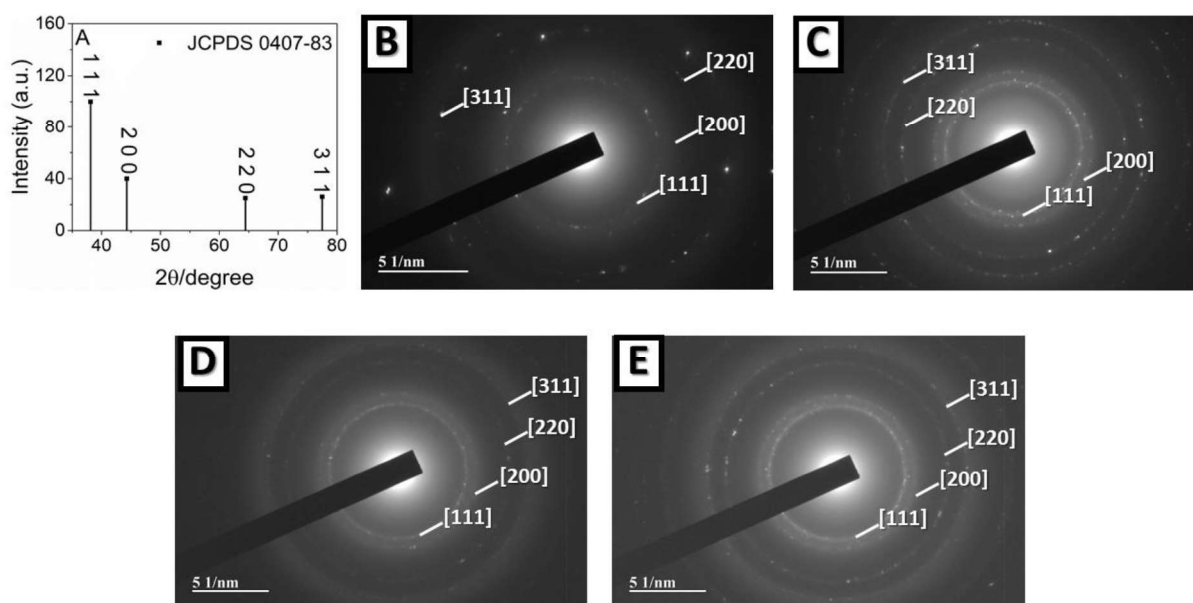
Agnihotri *et al.* 2014, discutiram que o tamanho da partícula influencia em suas atividades e em suas funções. Raza *et al.* 2016, obtiveram amostras de AgNPs que apresentaram forma esférica (15-50 nm) e forma triangular (cerca de 150 nm). Neste trabalho, as nanopartículas sintetizadas sem e com a presença de GA em suas diferentes concentrações, apresentaram diâmetro médio inferior a 15 nm como mostrado na Tabela 3, característico de nanopartículas esféricas conforme descreve a literatura. Íons de prata livres são responsáveis pelo crescimento das partículas e pela formação de novos núcleos. Eles ficam envolvidos por uma capa polimérica preservando as nanopartículas de prata por longos períodos de armazenamento sem coalescer ou precipitar (AGNIHOTRI, *et al.* 2014; RAZA, *et al.* 2016).

Os resultados de MET após a adição do ácido glicólico em suas diferentes concentrações, demonstraram o início de possível agregação das nanopartículas, aumentando também a dimensão destas e o formato das mesmas, a medida que a concentração do ácido glicólico foi sendo aumentada. Na Figura 6 é visualizado formatos triangulares na amostra 1:10, característico da formação de ombros vista no UV-Vis.

A Figura 7 mostra que as amostras apresentaram anéis de difrações que são característicos de amostras policristalinas. Os resultados das distâncias entre os planos cristalinos (*d-spacing*) foram correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311) característico para o elemento Ag como mostrado nas bases de dados de difração JCPDS 04-0783 Figura (6A).

Desta forma, as AgNPs obtidas sem e com a adição do GA (6B, 6C, 6D) apresentaram estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), conforme resultados obtidos pela técnica de difração de elétrons de área selecionada (SAED). A adição de GA não alterou estrutura e cristalinidade das AgNPs.

**Figura 7:** Dados de difração JCPDS 0407-83 do elemento Ag (A). Difração de elétrons de área selecionada (SAED) das AgNPs (B). SAED das AgNPs-Gli (1:1) (C). SAED das AgNPs-Gli (1:5) (D). SAED das AgNPs-Gli (1:10) (E).



A Tabela 04 apresenta os valores de *d-spacing* calculados para as amostras obtidas neste estudo.

**Tabela 4:** Valores de *d-spacing* calculados para as nanopartículas de prata sem e com ácido glicólico

Amostra	1/D ou 1/2r (nm <sup>-1</sup> )	1/r (nm <sup>-1</sup> )	r (nm)	d-spacing (Å)	hkl
AgNPs	8	4,198	0,2382	2,382	111
	9	4,737	0,2111	2,111	200
	14	6,819	0,1467	1,467	220
	16	8,111	0,1233	1,233	311
AgNPs-Gli (1:1)	9	4,257	0,2349	2,349	111
	10	4,971	0,2011	2,011	200
	14	6,931	0,1442	1,442	220
	17	8,250	0,1212	1,212	311
AgNPs-Gli (1:5)	9	4,252	0,2351	2,351	111
	10	4,968	0,2012	2,012	200
	14	6,942	0,1440	1,440	220
	16	8,202	0,1219	1,219	311
AgNPs-Gli (1:10)	8	4,239	0,2359	2,3590	111
	10	4,911	0,2036	2,0362	200
	14	7,046	0,1419	1,4192	220
	17	8,276	0,1208	1,2083	311

Mehtab *et al.*, 2018 demonstra para os planos (111), (200), (220) e (311), os seguintes valores de *d-spacing*: 2,35; 2,04; 1,45 e 1,23, respectivamente. Já Dhand *et al.*, 2016 apresenta os seguintes resultados para os mesmos planos: 2,35; 2,03; 1,44 e 1,23, respectivamente. Desta forma conclui-se que a metodologia utilizada resultou em partículas sem mistura de fases cristalinas, e os resultados apresentados na Tabela 04 estão em concordância com os referidos autores.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através da redução química do  $\text{AgNO}_3$  utilizando etanol como agente redutor e solvente, PVP como estabilizante e GA como agente redutor, foi possível obter a formação de AgNPs com diferentes concentrações de GA. O diâmetro médio obtido foi de 9,0 nm, para as sínteses sem e com a presença de GA. A morfologia das partículas em todas as sínteses foi predominantemente esférica. As AgNPs-Gli obtidas na concentração 1:10, também apresentaram partículas em formatos triangulares

No DLS foram obtidos valores de  $10,1 \pm 2,50$  nm;  $140 \pm 59,7$ nm;  $188 \pm 83,2$ nm e  $247 \pm 68,1$ nm, para as sínteses realizadas sem e com a presença de ácido glicólico (1:1; 1:5 e 1:10), respectivamente. A adição do GA em suas diferentes concentrações, aumentaram a tendência a agregação das NPs, aumentando também a dimensão destas a medida que a concentração do GA foi sendo aumentada. Na espectroscopia da região do UV-Vis observou-se a formação da banda de plasmons de superfície simétrica em torno de 420nm, confirmando a formação de AgNPs. Observou-se a formação de ombros nos espectros das reações contendo GA.

As cargas positivas e os valores de potencial zeta encontrados estão na região de instabilidade coloidal para amostras aquosas. Nestas sínteses, o solvente usado foi etanol anidro, sugerindo que as amostras talvez não estejam em instabilidade coloidal. Os compostos foram caracterizados por difração de elétrons de área selecionada e apresentaram anéis de difrações que são característicos de amostras policristalinas. Em todas as sínteses, as AgNPs obtidas apresentaram estrutura cristalina cúbica de face centrada.

As amostras apresentaram os modos vibracionais característicos do etanol, através da técnica da espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. A banda característica da estrutura da pirrolidona e de GA foram observadas. Os resultados demonstram que ocorreu interação entre as moléculas de PVP e a superfície das AgNPs, formando o complexo de coordenação Ag/PVP.

Os resultados sugerem que a adição de GA durante a síntese pode possivelmente reduzir a estabilidade coloidal das suspensões de AgNPs neste sistema, conforme observado pela tendência a agregação, ao aumento do tamanho das partículas e ao alargamento das bandas plasmônicas.

## PUBLICAÇÕES

Artigo 1 – **Influence of glycolic acid in synthesis of silver nanoparticles by alcohol method**

Autores - Lorena Lisita Inácio Teodoro<sup>a</sup>, Luciana Rebelo Guilherme<sup>a\*</sup>

Revista: New Journal of Chemistry (Submetido)



## Artigo 1

# Influence of glycolic acid in synthesis of silver nanoparticles by alcohol method

Lorena Lisita Inácio Teodoro<sup>a</sup>, Luciana Rebelo Guilherme<sup>a\*</sup>

Metal nanoparticles have gained significant scientific interest due to their physicochemical properties, such as high conductivity and catalytic activity, improved optical properties and biocidal activity against pathogenic microorganisms. In particular, silver nanoparticles have potential activity against bacteria, fungi and viruses. In the present study, the objective was to synthesize and characterize silver nanoparticles prepared by the alcoholic method. The method consists of the chemical reduction of silver in an ethanolic medium with the addition of polyvinylpyrrolidone (PVP), with and without the presence of glycolic acid. The reaction system was kept under reflux and under constant stirring for 4 h at 80°C. The samples were characterized regarding their optical, structural, morphological properties and size estimation. Confirmation of the formation of silver nanoparticles was performed using the spectroscopy technique in the UV-Vis region. The formation of the characteristic plasmonic band of AgNPs was observed around 420 nm without and with the presence of glycolic acid, thus confirming the formation of AgNPs. The identification of the functional groups present in the samples was evaluated by the technique of vibrational absorption spectroscopy in the infrared region (FTIR). The AgNPs samples, for being constituted mostly of ethanol, showed the vibrational modes characteristic of ethanol. The nanoparticles showed positive charges and zeta potential values of  $16.8 \pm 0.485$  mV; 12.7 mV; 3.37 mV and 3.04 mV, for AgNPs and AgNPs-Gly (0.4 mL; 2.0 mL and 4.0 mL, respectively), considered as partially stable. Transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS) indicated that the materials presented nanometric dimensions, spherical shape with a mean diameter of 8.70 nm, 7.71 nm, 8.65 nm and 11.5 nm (MET);  $10.1 \pm 2$ , 50 nm,  $140 \pm 59.7$  nm,  $188 \pm 83.2$  and  $247 \pm 68.1$  nm (DLS) for the syntheses performed without and with the presence of glycolic acid (0.4 mL; 2.0 mL and 4, 0 mL, respectively). In the results obtained by SAED, the AgNPs presented a face-centered cubic (FCC) crystal structure characteristic of Ag, in which the results are in agreement with the crystallographic sheet JCPDS 04-0783. It is concluded that the synthesis of AgNPs in the presence of PVP and with the addition of glycolic acid resulted in stable alcoholic colloidal suspensions of spherical silver nanoparticles with narrow size distributions. Larger dimensions of nanoparticles were observed as the concentration of glycolic acid in the reaction was increased.

## Introduction

Nanotechnology is considered a scientific and technological revolution based on a systematic organization for the manufacture or manipulation of materials<sup>1,3</sup>. Various products using nanotechnology and nanometer-scale properties are produced, including electronic components<sup>4,6</sup>, sports equipment, paints without health risk, stain resistant fabrics<sup>11</sup>.

Metal nanoparticles are one of the most used nanomaterials because they exhibit important physicochemical properties. Among them, high conductivity and catalytic activity, improvement of optical and mechanical properties, and biocidal activity against pathogenic microorganisms stand out<sup>16,17</sup>.

Among the metallic nanoparticles that have received a lot of attention are silver nanoparticles (AgNPs), as they have different physicochemical characteristics, including high thermal and electrical conductivity<sup>3,2</sup>, chemical stability<sup>12</sup>, catalytic activity and antibacterial effect<sup>16</sup>. Its bactericidal properties attack the cell wall of bacteria and form reactive oxygen species inside bacterial cells. They promote even greater contact surface with the bacterial cell wall<sup>8,10</sup>, in addition to providing fewer side effects when compared to the no nanometric dimensions of silver, as they require only a small amount of its concentration to achieve a bactericidal effect<sup>11</sup>.

Some synthesis preparations with silver nanoparticles include addition of other substances. Alpha-hydroxy acids (AHA's) are examples of these substances, which are recognized as an adjuvant in several topical therapies, including acne, actinic photodamage, melasma, hyperpigmentation disorders, rosacea, and others<sup>26, 25</sup>.

The use of glycolic acid in the reduction of Ag<sup>+</sup> ions to obtain silver nanoparticles and its concomitant functionalization (AgNPs-Gly) showed considerable antimicrobial activity against gram-positive and gram-negative strains. The antimicrobial properties of AgNPs-Gly can be used effectively to fight antibiotic-resistant pathogens without causing any cellular toxicity<sup>2, 12</sup>. The use of silver nanoparticles offers an opportunity to solve a global problem of antibiotic resistance in bacteria. The use of alpha-hydroxy acids in the synthesis of silver nanoparticles, and their effects on the morphology and size of the particles, is little explored and this motivated this research project. In this work, glycolic acid was used as a stabilizing agent, since the effects of this acid in obtaining silver nanoparticles are still poorly explored in the scientific literature. Considering the need to understand these nanoparticles in terms of their physicochemical properties, such as size, morphology, among others, this work proposed to investigate the influence of the presence of glycolic acid on the synthesis of silver nanoparticles.

## Experimental

### Synthesis of silver nanoparticles

The synthesis of AgNPs was performed using the alcohol reduction method as proposed by Lee and Oh (2015)<sup>22</sup>. The method consists in the reduction of Ag<sup>+</sup> ions in the silver nitrate solution (AgNO<sub>3</sub>) in which ethanol acts as a solvent and as a reducing agent for the formation of silver particles and polyvinylpyrrolidone (PVP) was used as a stabilizing agent. Glycolic acid (GA) acts as a stabilizing agent in the synthesis of silver nanoparticles.

The AgNO<sub>3</sub> salt (AgNO<sub>3</sub>, 99.9%, Sigma-Aldrich, Brazil, 4.5 mmol) and the PVP polymer (PVP, Mw 10,000, (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub>, 99% Sigma-Aldrich, Brazil, 4.5 mmol (number of moles referring to the PVP monomer unit)) were prepared separately by dissolving the respective precursors in 50 mL of anhydrous ethanol. To evaluate the influence of GA (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, 57%, supplier, Brazil) in the synthetic process and in the formation of silver particles, (0, 0.4 mL, 2 mL and 4 mL of GA) were added with AgNO<sub>3</sub> and PVP solutions and the system was kept at reflux and constant stirring for 4 h at 80°C for all reactions.

### Characterization of silver nanoparticles

The optical, structural, chemical and morphological properties of AgNPs were characterized by the following techniques: UV-vis spectroscopy (UV-vis), vibrational absorption spectroscopy in the infrared region (FTIR), dynamic light scattering (DLS), microscopy high-resolution electronics (HRTEM), zeta potential and selected area electron diffraction (SAED).

**Spectroscopy in the Ultraviolet/Visible Region:** the absorption spectra in the ultraviolet-visible region of the samples were obtained from an alcoholic solution in an Ultraviolet/Visible spectrophotometer model SpectraMax Paradigm Multi-Mode Detection Platform. The typical experiment scanned the wavelength region from 300 nm to 800 nm, using quartz cuvettes 1.0 cm long and 1.0 cm in optical path. Anhydrous ethanol was used as a white solution.

**Vibrational Absorption Spectroscopy in the Infrared Region:** The materials were analyzed by vibrational absorption spectroscopy in the infrared region, using the FT-IR Spectrometer – Optical Frontier™, from Perkin Elmer. The technique used was Attenuated Total Reflection (ATR).

**Transmission Electron Microscopy:** to acquire information about the size and shape of the nanoparticles, the transmission electron microscopy technique was used. The samples were dispersed in an alcoholic medium. An aliquot of the sample was deposited on a 400 mesh carbon coated copper grid. After drying, the samples were analyzed in a Transmission Electron Microscope (TEM), JEM-2100, Jeol, equipped with EDS, Thermo scientific, operating at 200 kV.

Dynamic Light Scattering (DLS) and Zeta Potential: the experiment was performed using the Zetasizer Nano ZS equipment. The solvent used for this characterization was ethanol with a viscosity of 1.2 cpa and a refractive index of 1.36. The dielectric constant was 27. The DLS experiments were performed at room temperature (25°C) and taking an arithmetic mean of 3 runs (Zetasizer Nanoseries from Malvern Instruments) and a fixed angle of 173° equipped with a 50 mW 533 nm laser. and an automatic digital correlator. The surface charge of AgNPs was determined by zeta potential measurements with the same equipment. The experiment was carried out at an ambient temperature of 25°C and in three separate replications.

## Results and discussion

### Synthesis of silver nanoparticles

The macroscopic parameter used as a reference to verify the occurrence of the formation of silver nanoparticles is the visualization of the yellow color in the solution. The Figure 01 shows the silver colloids obtained without and with the addition of glycolic acid in its different concentrations.



Figure 01: Colloidal silver dispersions. A: Silver nanoparticles. B: silver nanoparticles with glycolic acid (1:1); C: silver nanoparticles with glycolic acid (1:5) D: silver nanoparticles with glycolic acid (1:10)

The characteristic yellow color observed in colloidal silver is a result of the absorption of electromagnetic radiation in resonance with surface plasmons<sup>37, 35</sup>. This absorption occurs at a wavelength around 420 nm for spherically shaped particles. With the increase in silver particles, the characteristic yellow color of the suspension changes to orange and, later, to violet until reaching the characteristic color of silver on a macroscopic scale.

### Ultraviolet-Visible spectroscopy

To confirm the formation of silver colloids, the UV-Vis absorption spectrophotometry technique has been used because it is sensitive to their formation. Silver nanoparticles exhibit an intense absorption peak as a function of surface plasmons. Figure 02 shows the UV-Vis spectra of silver colloids in the range 300 nm - 800 nm.

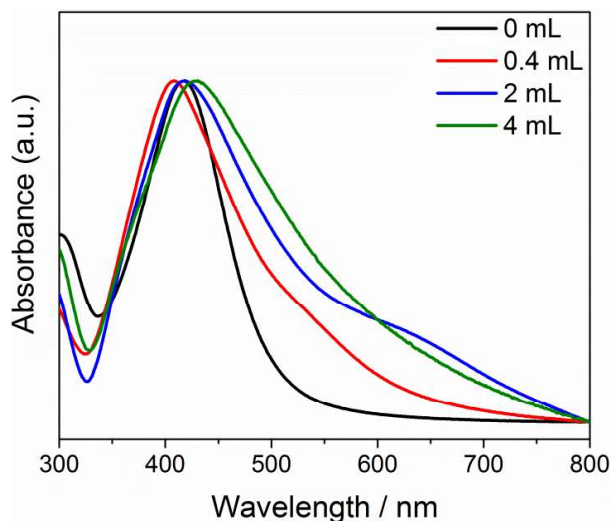


Figure 02: Electronic absorption spectrum in the ultraviolet and visible (UV-Vis) region of AgNPs.

Figure 02 shows a symmetric surface plasmon resonance (SPR) band with maximum absorption at 420 nm characteristic of spherical AgNPs. This result shows that  $\text{Ag}^+$  ions were reduced to Ag0 in ethanolic medium. According to Mie Theory, only one symmetrical surface band is expected in the absorption spectrum of spherical nanoparticles, while two or more SPR bands are expected for anisotropic nanoparticles, depending on the specific shapes of the particles. In addition, the symmetrical shape of the plasmon resonance band may indicate sharp particle shape and size distribution <sup>24, 29</sup>.

The results found corroborate those described in this literature. The solution of the synthesized AgNPs exhibited strong absorption of radiation between the wavelengths from 410 to 450 nm due to the s-p (conduction band) and d-s (interband) transitions of electrons, respectively. The s-p transitions depend on the shape and size of the particle. This is a unique property of nanoparticles which is due to the fact that the s-p (conduction) electrons are largely free to move through the particle and therefore their energies are sensitive to the shape and size of the box that contains them <sup>38, 21</sup>.

Through absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible region, it was possible to notice the presence of absorption bands of the analyzed samples in the characteristic regions of silver nanoparticles, as reported in the literature <sup>37, 40</sup>. The concentration of silver particles is related to the intensities of the absorption bands, and the shorter the wavelength, the smaller the size of the nanoparticle <sup>33, 31</sup>.

### Vibrational Absorption Spectroscopy in the Infrared Region

Infrared region absorption spectroscopy (FTIR) is a qualitative analysis technique that is widely used for the identification of compounds for the identification of functional groups. Figure 03 shows the FTIR spectra of organic precursors and AgNPs.

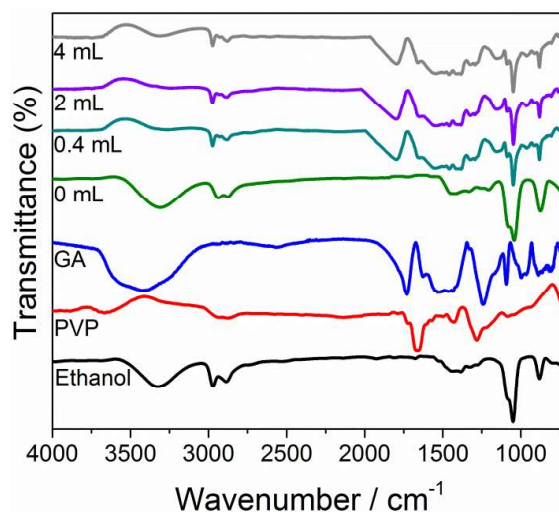


Figure 03: Infrared spectra of silver nanoparticles (AgNPs), silver nanoparticles with glycolic acid (AgNPs-Gly) and its precursors

Infrared shows the movement of chemical bonds in molecules, shows deformation, stretching, as well as rotation of bonds. As atoms move, they bend and deform. When this happens at the same time with all components of the sample, it can be more difficult to visualize the overlaps.

Figure 03 shows characteristic bands for the organic precursors ethanol and PVP. In the ethanol precursor, stretching of the –OH bond is observed around  $3400\text{ cm}^{-1}$ . At  $2970$  and  $2885\text{ cm}^{-1}$ , the CH bond is stretched with  $sp^3$  hybridization. At  $1440\text{ cm}^{-1}$  there is a deformation of the methylene group (-CH<sub>2</sub>-). The stretch region of the C–O alcohol group occurs between  $1200$ – $1000\text{ cm}^{-1}$ . Strong bands in this region indicate the presence of the primary alcohol C–O bond. This Figure shows the presence of this band in the region around  $1050\text{ cm}^{-1}$  <sup>24, 15</sup>.

In the PVP precursor, the absorption band located around  $1644\text{ cm}^{-1}$  is observed, which is attributed to the stretching vibration of the C=O bond in the pyrrolidone group. Furthermore, the stretches of the CH group with  $sp^3$  hybridization can be attributed to overlapping signals: CH<sub>2</sub> group stretch (chain:  $2980\text{ cm}^{-1}$ , ring:  $2950\text{ cm}^{-1}$ ) and ternary CH ( $2850\text{ cm}^{-1}$ ). The band at  $1425\text{ cm}^{-1}$  also corresponds to the CH deformation modes of the CH<sub>2</sub> cluster. Furthermore, the absorption band at  $1280\text{ cm}^{-1}$  is related to the C–N bending vibration of the pyrrolidone structure <sup>8</sup>.

The AgNPs samples, for being constituted mostly of alcohol, present the vibrational modes characteristic of ethanol. In these samples, strong bands around  $2900\text{ cm}^{-1}$  are observed, characteristic of the C–H stretch. The presence of a strong band in the region around  $1050\text{ cm}^{-1}$  is characteristic of C–O stretching of primary alcohol from ethanol. The absorption band at  $1280\text{ cm}^{-1}$  is related to the C–N bending vibration of the pyrrolidone structure and is observed in both analyzed samples. This result suggests that an interaction occurred between the PVP molecules and the surface of the silver nanoparticles, forming the Ag/PVP coordination complex <sup>31, 8</sup>.

Glycolic acid bands are observed in the samples obtained. The characteristic vibrational modes of glycolic acid are located at  $3260\text{ cm}^{-1}$  characteristic of the OH vibration,  $1730\text{ cm}^{-1}$  characteristic of the C=O vibration of the carbonyl,  $1230\text{ cm}^{-1}$  characteristic of the C–O vibration which is indicative of the presence of the CH<sub>2</sub>OH group (VERMA et al., 2018). Table 01 summarizes the correlation between the vibrational modes and their respective absorption bands obtained in the spectra shown in Figure 03.

Table 01: Correlation of the wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ ) with the vibrational modes of samples of AgNPs and their organic precursors.

Wavenumber / (cm <sup>-1</sup> )	Vibrational modes
<b>Ethanol</b>	
<i>ν</i> 3400	Asymmetric stretching of O-H
<i>ν</i> 2970	Asymmetric stretching of C-H (sp <sup>3</sup> )
<i>ν</i> 2855	Asymmetric stretching of H-C (sp <sup>3</sup> )
<i>ν</i> 1440	Deformation of H-C (sp <sup>3</sup> )
<i>ν</i> 1100-1200	Asymmetric stretching of C-O
<b>PVP</b>	
<i>ν</i> 2980	Asymmetric stretching of C-H (sp <sup>3</sup> )
<i>ν</i> 2950	Asymmetric stretching of C-H (sp <sup>3</sup> )
<i>ν</i> 2850	Asymmetric stretching of H-C ternário
<i>ν</i> 1644	Asymmetric stretching C=O
<i>ν</i> 1425	Deformation of H-C (sp <sup>3</sup> )
<i>ν</i> 1280	Asymmetric stretching of C-N
<b>AgNPs</b>	
<i>ν</i> 2950	Asymmetric stretching of H-C of PVP
<i>ν</i> 1050	Asymmetric stretching of C-O
<b>Glycolic acid</b>	
<i>ν</i> 3260	Vibration OH
<i>ν</i> 1730	Vibration C=O of carbonyl
<i>ν</i> 1230	Vibration C-O

## Zeta-potential measurement

The zeta potential ( $\zeta$ ) is an important parameter to evaluate the stability of silver nanoparticles in aqueous suspensions, as it is a measure of the magnitude of repulsion or electrostatic attraction or charges between particles indicating the electronic state of the surface of the same. Particles that have a large negative or positive zeta potential can repel each other, and thus, exhibit the stability of the colloidal suspension <sup>23</sup>

$\zeta$  values lower than -30 mV or higher than +30 mV are related to high stability, while regions close to zero indicate unstable conditions <sup>29</sup>. These characteristics make the formulation susceptible to aggregation while in the colloidal dispersion state <sup>33</sup>. The

closer the  $\zeta$  to zero, the greater the speed of aggregate formation. This decrease should promote the aggregation of particles <sup>16, 32</sup>.

The nanoparticles synthesized in this work presented positive charges for  $\zeta$  with values,  $+16.8 \pm 0.485$ ; 12.7 mV, 3.37 mV and 3.04 mV, for AgNPs and AgNPs-Gly (0, 0.4 mL, 2 mL and 4 mL) respectively, considered as partially stable. The stability of nanoparticles in the environment can therefore be assessed by estimating their propensity to aggregate or interact with the surrounding media <sup>34</sup>.

The positive  $\zeta$  value is an indication that there is a coordination of the Ag atom with the oxygen atoms present in the PVP molecule <sup>16</sup>. These values explain the fact that nanoparticles remain stable for months, due to the presence of electrical charges on the surfaces of the particles to prevent agglomeration (electrostatic repulsion), which guarantees their stabilization. The values for the zeta potential of AgNPS are listed in Table 02.

Table 2: Values of the zeta potential of AgNPs and AgNPs-Gly.

Sample	Zeta-potential ( $\zeta$ ) / (mV)
AgNPs	+ 16.8
AgNPs-Gly (0.4mL)	+ 12.7
AgNPs-Gly (2 mL)	+ 3.37
AgNPs-Gly (4 mL)	+ 3.04

## Dynamic Light Scattering

Dynamic light scattering can be used in the routine of particle characterization, as well as in the study of the nature of the interactions of molecules and particles in liquid dispersions. This technique is based on the fact that the intensity of scattered light from a scattering of particles at a given scattering angle is the result of the interference of scattered light from different particles in the medium upon reaching the detector <sup>20, 27</sup>.

The DLS technique allows the determination of the hydrodynamic diameter (DH) of the suspended particles by the light scattering caused by the Brownian motion of the particles. When a particle is dispersed in a liquid medium, a solvation layer forms on its surface. DH includes this solvation layer, which means that this data can be overestimated when compared, for example, with microscopy techniques that measure the diameter of dry particles <sup>33</sup>.

## Transmission Electron Microscopy

In transmission electron microscopy, bright field images are formed by electrons that undergo little deflection, while dark field images are formed by electrons diffracted by the crystalline planes of the material <sup>37</sup>.

Figure 04 shows the transmission electron microscopy micrographs and the histograms obtained by the DLS technique of pure silver nanoparticles and nanoparticles synthesized in the presence of glycolic acid (0.4 mL), respectively. Figure 04 indicates that the materials have nanometric dimensions, with an average diameter of 8.70 nm for AgNPs and 7.71 nm (AgNPs-Gly 0.4 mL), respectively, in transmission electron microscopy. For DLS, the values obtained were  $10.1 \pm 2.50$  nm and  $140 \pm 59.7$  nm, for samples without and with the addition of 0.4 mL of glycolic acid.

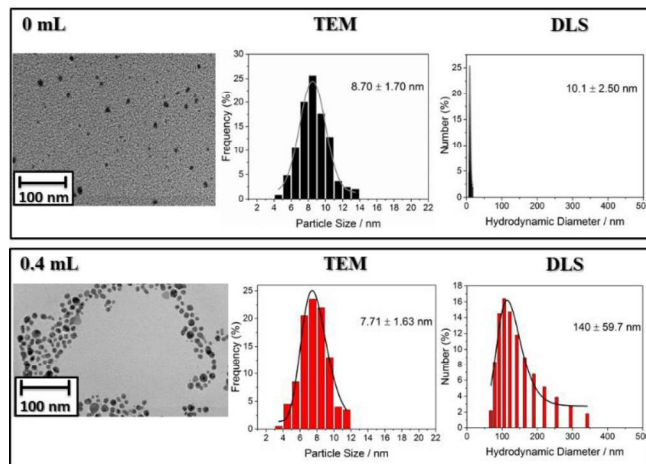


Figure 04: Transmission electron microscopy (TEM) of AgNPs and AgNPs-Gly (0.4 mL); Histogram of AgNPs and AgNPs-Gly (0.4 mL); Dynamic light scattering (DLS) of AgNPs and Dynamic light scattering (DLS) of AgNPs-Gly (0.4 mL).

Figure 05 shows the transmission electron microscopy micrographs and the histograms obtained by the DLS technique, with a mean diameter of 8.65 nm (AgNPs-Gly 2.0 mL) and 11.5 nm (AgNPs-Gly, 4.0 mL), respectively. For the DLS, the values obtained were  $188 \pm 83.2$  nm and  $247 \pm 68.1$  nm, for the respective samples.

The synthesis of AgNPs in the presence of PVP and with the addition of glycolic acid results in stable aqueous colloidal suspensions of silver nanoparticles, with narrow size distributions (Figures 04 and 05). These results suggest that the addition of such reagents during the time of synthesis may be an alternative to stabilize colloidal suspensions of monodispersed silver nanoparticles.

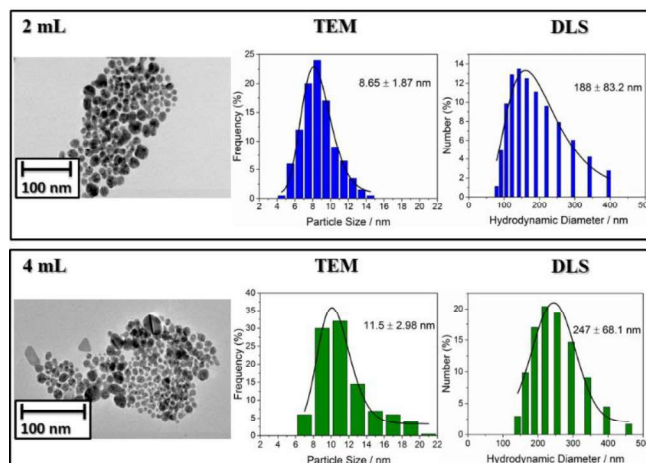


Figure 05: Transmission electron microscopy (TEM) of AgNPs-Gly (2.0 mL) and AgNPs-Gly (4.0 mL); Histogram of AgNPs-Gly (2.0 ml) and AgNPs-Gly (4.0 mL); Dynamic Light Scattering (DLS) of AgNPs-Gly (2.0 mL) and Dynamic Light Scattering (DLS) of AgNPs-Gly (4.0 mL).

Table 03 lists the mean diameter, DMET, standard deviation and  $\delta$ MET, obtained by MET and hydrodynamic diameter obtained by DLS.



Table 03: Statistical values found by the MET and DLS techniques.

Sample	Counts	D <sub>MET</sub> (nm)	δ <sub>MET</sub> (nm)	DH <sub>DLS</sub> (nm)	δ <sub>DLS</sub> (nm)
AgNPs	250	8,70	1,70	10,1	2,50
AgNPs- Gly (0,4 mL)	250	7,71	1,63	140	59,7
AgNPs- Gly (2,0 mL)	250	8,65	1,87	188	83,2
AgNPs- Gly (4,0 mL)	250	11,5	2,98	247	68,1

Agnihotri et al. (2014)<sup>33</sup>, discussed that particle size influences its activities and functions. Raza et al. (2016)<sup>37</sup>, obtained samples of AgNPs that had a spherical shape (15-50nm) and a triangular shape (about 150nm). Free silver ions are responsible for the growth of particles and the formation of new nuclei. They are surrounded by a polymeric layer, preserving the silver nanoparticles for long periods of storage without coalescing or precipitating.

### Selected area electron diffraction

Figure 06 shows that the samples presented diffraction rings that are characteristic of polycrystalline samples. The results of the distances between the crystalline planes (d-spacing) corresponded to the characteristic (111), (200), (220) and (311) planes for the element Ag as shown in the crystallographic sheet JCPDS 04-0783 Figure (06A). Thus, the AgNPs obtained without and with the addition of glycolic acid (06B, 06C, 06D) showed a face-centered cubic crystal structure (CFC), according to the results obtained by the selected area electron diffraction (SAED) technique.

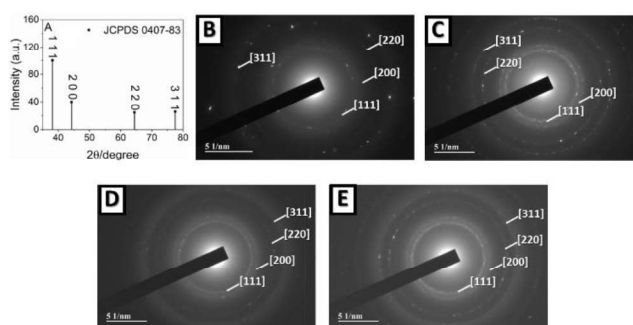


Figure 06: JCPDS 0407-83 crystallographic sheet of the Ag element (A). Selected area electron diffraction (SAED) of silver nanoparticles (B). Selected Area Electron Diffraction (SAED) of silver nanoparticles synthesized with 0.4 mL glycolic acid (C). Selected Area Electron Diffraction (SAED) of silver nanoparticles synthesized with 2.0 mL glycolic acid (D). Selected Area Electron Diffraction (SAED) of silver nanoparticles synthesized with 4.0 mL glycolic acid (E).

Mehtab et al., (2018)<sup>42</sup> demonstrates for planes (111), (200), (220) and (311), the following d-spacing values: 2.35; 2.04; 1.45 and 1.23, respectively. Dhand et al., (2016)<sup>46</sup> presents the following results for the same plans: 2.35; 2.03; 1.44 and 1.23, respectively. Thus, it is concluded that the methodology used resulted in particles without mixing of crystalline phases, and the results presented in Table 04 are in agreement with those authors.

## Conclusions

The chemical reduction of AgNO<sub>3</sub> was performed using ethanol as a reducing agent and as a solvent for the formation of silver nanoparticles. Glycolic acid and polyvinylpyrrolidone were used as stabilizing agents for the reactions.

Transmission electron microscopy and dynamic light scattering indicated that the materials presented nanometric dimensions, spherical shape with an average diameter of 8.70 nm; 7.71 nm; 8.65 nm and 11.5 nm (MET), for the syntheses without and with the presence of glycolic acid (0.4 mL; 2.0 mL and 4.0 mL), respectively. For the DLS, values of  $10.1 \pm 2.50$  nm were found;  $140 \pm 59.7$  nm;  $188 \pm 83.2$  nm and  $247 \pm 68.1$  nm, for the syntheses performed without and with the presence of glycolic acid (0.4 mL; 2.0 mL and 4.0 mL), respectively. In the spectroscopy of the UV-Vis region, the formation of a symmetrical surface plasmon band around 420 nm was observed in all samples, confirming the formation of AgNPs. The symmetrical shape of the plasmon resonance band indicates sharp particle shape and size distribution.

The AgNPs samples showed the characteristic vibrational modes of ethanol, when analyzed by the vibrational absorption spectroscopy technique in the infrared region. The characteristic band of the pyrrolidone structure and the characteristic bands of glycolic acid were also observed in the samples. These results suggest that there was an interaction between the PVP molecules and the surface of the silver nanoparticles, forming the Ag/PVP coordination complex.

The nanoparticles showed positive charges and zeta potential values of  $16.8 \pm 0.485$  mV; 12.7 mV; 3.37 mV and 3.04 mV, for AgNPs and AgNPs-Gly (0.4; 2.0 and 4.0 mL), respectively, considered as partially stable. In the SAED technique, the samples showed diffraction rings characteristic of polycrystalline samples. The results of the distances between the crystalline planes (d-spacing) corresponded to the characteristic planes for the Ag element. The samples showed a face-centered cubic crystal structure.

The results found demonstrate that the addition of glycolic acid during the synthesis can become an efficient way to stabilize colloidal suspensions of silver nanoparticles. They also demonstrated that the higher the concentration of glycolic acid added in the synthesis, the greater the size of the silver nanoparticles.

## Author Contributions

Lorena Lisita Inácio Teodoro was responsible for ideas, formulation or evolution of overarching research goals, aims and writing – original draft.

Luciana Rebelo Guilherme were responsible for Project administration and supervision and writing – review & editing.

All authors read and approved the final manuscript.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

The authors would like to thank the Brazilian agencies Goiás Research Foundation (FAPEG), Nation Council for Scientific and Technological Development (CNPq) and Coordination of Higher Education Personnel (CAPES) for the fund granted to carry out the research. This support is gratefully acknowledged. Microscopy Laboratory (LabMic) of the Federal University of Goiás - Campus Goiânia (UFG) due to the research infrastructure and equipment provided.

## Notes and references

1. M. Meena, S. Pilania, A. Pal, S. Mandhania, B. Bhushan, S. Kumar, G. Gohari and V. Saharan, *Scientific Reports*, 2020, **10**, 21914.
2. N. Baig, I. Kammakakam and W. Falath, *Materials Advances*, 2021, **2**, 1821-1871.
3. C. Svendsen, L. A. Walker, M. Matzke, E. Lahive, S. Harrison, A. Crossley, B. Park, S. Lofts, I. Lynch, S. Vázquez-Campos, R. Kaegi, A. Gogos, C. Asbach, G. Cornelis, F. von der Kammer, N. W. van den Brink, C. Mays and D. J. Spurgeon, *Nature Nanotechnology*, 2020, **15**, 731-742.
4. T. Huang and X.-H. N. Xu, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 9867-9876.
5. S.-H. Jeon, P. Xu, N. H. Mack, L. Y. Chiang, L. Brown and H.-L. Wang, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 36-40.
6. S. Talebian, G. G. Wallace, A. Schroeder, F. Stellacci and J. Conde, *Nature Nanotechnology*, 2020, **15**, 618-621.
7. Y. Liu, Y. Sun, Y. Li, S. Xu, J. Tang, J. Ding and Y. Xu, *Carbohydrate Polymers*, 2011, **83**, 1162-1168.
8. N. B. Jildeh and M. Matouq, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8**, 104338.
9. S. Raj, S. Jose, U. S. Sumod and M. Sabitha, *J Pharm Bioallied Sci*, 2012, **4**, 186-193.
10. I. Brigger, C. Dubernet and P. Couvreur, *Advanced drug delivery reviews*, 2002, **54**, 631-651.
11. A. H. Faraji and P. Wipf, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2009, **17**, 2950-2962.
12. B. Fadeel and A. E. Garcia-Bennett, *Advanced drug delivery reviews*, 2010, **62**, 362-374.
13. Y. He, X. Li, Y. Zheng, Z. Wang, Z. Ma, Q. Yang, B. Yao, Y. Zhao and H. Zhang, *New Journal of Chemistry*, 2018, **42**, 2882-2888.
14. N. ul Ain, Z. Aslam, M. Yousuf, W. A. Waseem, S. Bano, I. Anis, F. Ahmed, S. Faizi, M. I. Malik and M. R. Shah, *New Journal of Chemistry*, 2019, **43**, 1972-1979.
15. F. Ahmed, I. Ali, H. Saad Ali, S. Yasmeen, S. Ullah, S. Burki, M. Adil, J. Nisar and M. R. Shah, *New Journal of Chemistry*, 2021, **45**, 18039-18047.
16. E. B. Santos, N. V. Madalossi, F. A. Sigoli and I. O. Mazali, *New Journal of Chemistry*, 2015, **39**, 2839-2846.
17. D. Maity, S. Pattanayak, M. M. R. Mollick, D. Rana, D. Mondal, B. Bhowmick, S. K. Dash, S. Chattopadhyay, B. Das, S. Roy, M. Chakraborty and D. Chattopadhyay, *New Journal of Chemistry*, 2016, **40**, 2749-2762.
18. V. J. Schacht, L. V. Neumann, S. K. Sandhi, L. Chen, T. Henning, P. J. Klar, K. Theophel, S. Schnell and M. Bunge, *Journal of applied microbiology*, 2013, **114**, 25-35.
19. S. Irvani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi and B. Zolfaghari, *Res Pharm Sci*, 2014, **9**, 385-406.
20. M. Muzamil, N. Khalid, M. D. Aziz and S. A. Abbas, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2014, **60**, 012034.
21. W. Cai, Y. Fan, Z. Jiang and J. Yao, *Talanta*, 2010, **81**, 1810-1815.
22. S. H. Lee and B.-H. Jun, *Int J Mol Sci*, 2019, **20**, 865.
23. W. Chartarrayawadee, P. Charoensin, J. Saenma, T. Rin, P. Khamai, P. Nasomjai and C. On Too, *Green Processing and Synthesis*, 2020, **9**, 107-118.
24. B. Brycki, A. Szulc and M. Babkova, *Applied Sciences*, 2021, **11**.
25. B. Dadhich, A. Saha and A. Priyam, *AIP Conference Proceedings*, 2016, **1731**, 050072.
26. E. J. Van Scott and R. J. Yu, *Journal of the American Academy of Dermatology*, 1984, **11**, 867-879.
27. T. Mudalige, H. Qu, D. Van Haute, S. M. Ansar, A. Paredes and T. Ingle, in *Nanomaterials for Food Applications*, eds. A. López Rubio, M. J. Fabra Rovira, M. Martínez Sanz and L. G. Gómez-Mascaraque, Elsevier, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814130-4.00011-7>, pp. 313-353.
28. K. N. Clayton, J. W. Salameh, S. T. Wereley and T. L. Kinzer-Ursem, *Biomicrofluidics*, 2016, **10**, 054107-054107.
29. L. Mulfinger, S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky and C. Boritz, *Journal of Chemical Education*, 2007, **84**, 322.
30. A. Zielińska, E. Skwarek, A. Zaleska, M. Gazda and J. Hupka, *Procedia Chemistry*, 2009, **1**, 1560-1566.
31. K. C. Song, S. M. Lee, T. S. Park and B. S. Lee, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2009, **26**, 153-155.

32. A. M. El Badawy, T. P. Luxton, R. G. Silva, K. G. Scheckel, M. T. Suidan and T. M. Tolaymat, *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**, 1260-1266.
33. S. Agnihotri, S. Mukherji and S. Mukherji, *RSC Advances*, 2014, **4**, 3974-3983.
34. F. N. Souza Neto, R. L. Sala, R. A. Fernandes, T. P. Oliveira Xavier, S. A. Cruz, C. M. Paranhos, D. R. Monteiro, D. B. Barbosa, A. C. B. Delbem and E. R. Camargo, *European Polymer Journal*, 2019, **112**, 531-538.
35. L. R. Houk, S. R. Challa, B. Grayson, P. Fanson and A. K. Datye, *Langmuir*, 2009, **25**, 11225-11227.
36. M. A. Raza, Z. Kanwal, A. Rauf, A. N. Sabri, S. Riaz and S. Naseem, *Nanomaterials (Basel)*, 2016, **6**, 74.
37. C.-N. Lok, C.-M. Ho, R. Chen, Q.-Y. He, W.-Y. Yu, H. Sun, P. K.-H. Tam, J.-F. Chiu and C.-M. Che, *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2007, **12**, 527-534.
38. O. Choi, K. K. Deng, N.-J. Kim, L. Ross, R. Y. Surampalli and Z. Hu, *Water Res*, 2008, **42**, 3066-3074.
39. J. Y. Cheon, S. J. Kim, Y. H. Rhee, O. H. Kwon and W. H. Park, *Int J Nanomedicine*, 2019, **14**, 2773-2780.
40. T. Sugimoto, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1987, **28**, 65-108.
41. S. Mehtab, M. G. H. Zaidi and T. I. Siddiqi, *Materials Science Research India*, 2018, **15**, 241-249.
42. V. Dhand, L. Soumya, S. Bharadwaj, S. Chakra, D. Bhatt and B. Sreedhar, *Materials Science and Engineering: C*, 2016, **58**, 36-43.
43. T. C. Prathna, *Colloids and Surfaces*, 2011, **377**, 212-216.
44. A. Titkov, O. Logutenko, E. Gerasimov, I. Shundrina, E. Karpova and N. Lyakhov, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2019, **94**.
45. B. Zewde, *JSM Nanotechnol Nanomed*, 2016, **4**, 1043.
46. W. K. Jung, H. C. Koo, K. W. Kim, S. Shin, S. H. Kim and Y. H. Park, *Applied and environmental microbiology*, 2008, **74**, 2171-2178.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNIHOTRI, S.; MUKHERJI, S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5-100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. **RSC Advances**, v. 4, n. 8, p. 3974–3983, 2014.

AMENDOLA, V.; BAKR, O; STELLACCI, F. A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: effect of shape, size, structure, and assembly. **Plasmonics**, v. 5, p. 85–97, 2010.

BARMAN, T. et al. Plasmonic hot hole generation by interband transition in gold-polyaniline. **Scientific Reports**, v. 5, 18276, p. 1-5, 2015.

BEDLOVICOVÁ, Z.; SALAYOVÁ, A. Green synthesized silver nanoparticles and their potential for antibacterial applications. **Frontiers in Microbiology**, p. 73-94, 2018.

CASTILLO, D. E.; KERI, J. E. Chemical peels in the treatment of acne: patient selection and perspectives. **Clinical, Cosmetic and Investigational Dermatology**, v. 11, p. 365–372, 2018.

CHOI, O. et al. The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. **Water Research**, 2008.

CLAYTON, K. N. et al. Physical characterization of nanoparticle size and surface modification using particle scattering diffusometry. **Biomicrofluidics**, 2016.

DHAND, V. et al. Green synthesis of silver nanoparticles using Coffea arabica seed extract and its antibacterial activity. **Materials Science and Engineering C**, v. 58, n. September, p. 36–43, 2016.

FERREIRA, H. S.; DO, M.; RANGEL, C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1–11, 2018.

GORUP, L. F. et al. Nanostructured functional materials: silver nanoparticles in polymer for the generation of antimicrobial characteristics. *In*: LONGO, E. e LA PORTA, F. A. (Ed). **Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application**. Cham: Springer International Publishing, p. 271-292, 2017.

GUERRERO, D. et al. Encapsulation of silver nanoparticles in polylactic acid or poly (lactic-co-glycolic acid) and their antimicrobial and cytotoxic activities. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 19, p. 6933-6941, 2019.

HE, L. et al. Controlled growth of silver nanoparticles through a chemically assisted photocatalytic reduction process for SERS substrate applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 277, p. 1–11, mar. 2014.

HUH, A. J.; KWON, Y. J. “Nanoantibiotics”: a new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant. **Journal Control Release**, v. 156, p. 128-45, 2011.

IDER, M. et al. Silver metallic nanoparticles with surface plasmon resonance: synthesis and characterizations. **Journal of Cluster Science**, v. 28, p. 1051–1069, 2017.

IRAVANI, S. et al. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. **Research in pharmaceutical sciences**, v. 9, n. 6, p. 385–406, 2014.

JURAIRATTANAPORN, N. et al. Comparative trial of silver nanoparticle gel and 1% clindamycin gel when use in combination with 2.5% benzoyl peroxide in patients with moderate acne vulgaris. **Journal of the Med Association of Thailand**, v. 100, n. 1, p. 78-85, 2017.

KUMAR, M. et al. Glycolic acid functionalized silver nanoparticles: a novel approach towards generation of effective antibacterial agent against skin infections. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 60, p. 01-08, set. 2020.

LEE, Y.; OH, S-G. Ostwald ripening and control of Ag ion reduction degree by ammonium hydroxide in alcohol reduction process **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 768–771, 2015.

LOK, C. N. et al. Silver nanoparticles: Partial oxidation and antibacterial activities. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 527–534, 2007.

MEHTAB, S.; ZAIDI, M. G. H.; IRSHAD SIDDIQI, T. Designing fructose stabilized silver nanoparticles for mercury(II) detection and potential antibacterial agents. **Material Science Research India**, v. 15, n. 3, p. 241–249, 2018.

MUDALIGE, T. et al. **Characterization of Nanomaterials: Tools and Challenges**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.

NETO, F. N. S. et al. Effect of synthetic colloidal nanoparticles in acrylic resin of dental use. **European Polymer Journal**, v. 112, p. 531-538, out. 2019.

PRATHNA, T. C. et al. Kinetic evolution studies of silver nanoparticles in a bio-based green synthesis process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2011a.

RAZA, M. et al. Size and shape-dependent antibacterial studies of silver nanoparticles synthesized by wet chemical routes. **Nanomaterials**, v. 6, n. 4, p. 74, 15 abr. 2016.

SAFO, I. et al. The role of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a capping and structure-directing agent in the formation of Pt nanocubes. **Nanoscale Advances**, v.1, p. 3095-3106, 2019.

SANTOS, C. M. **Síntese de nanopartículas de prata e avaliação da toxicidade em caramujos**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Instituto Federal Goiano, Rio Verde, Goiás, 2020.

SILVA LALLO, B. **A influência do tamanho das nanopartículas na atividade antibacteriana do ZnO**. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2017.

SINGH, J. et al. Green synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 16, n. 1, p. 1–24, 2018.

SONG, Y. et al. Investigation on the role of the molecular weight of polyvinyl pyrrolidone in the shape control of high-yield silver nanospheres and nanowires. **Nanoscale Research Letters**, p. 9-17, 2014.

TITKOV, A. et al. Synthesis of silver nanoparticles stabilized by carboxylated methoxypolyethylene glycols: the role of carboxyl terminal groups in the particle size and morphology. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 94, p. 287-295, 2019.

VERMA, A. et al. Mechanistic aspect of iridium (III) catalyzed oxidation of ethylene glycol by chloramine-T in aqueous acidic medium: a kinetic model. **International Journal of Chemical and Physical Sciences**, v.7, n. 1, p. 62-71, 2018.

YESHCENKO, O. et al. Size and temperature dependence of the surface plasmon resonance in silver nanoparticles. **Ukrainian Journal of Physics**, v. 57, n. 2, p. 266-277, 2012.