

Síntese de nanopartículas de poliestireno para aplicação em sensor óptico de oxigênio

Maria Clara Lopes Santos¹, Muhammad Younas Khan¹, Thebano Emilio Almeida Santos¹, Sergio Selaschi¹

¹Divisão de Nanomateriais – DINAM
CTI Renato Archer – Campinas/SP

mclsantos@cti.gov.br, mykhan@cti.gov.br, thebano.santos@cti.gov.br

selasch@cti.gov.br

Abstract. *The continuous monitoring of dissolved oxygen (DO) in water is essential for assessing its quality, requiring the application of devices such as optical oxygen sensors. In this work, the synthesis of particles capable of enhancing the efficiency of a sensor's oxygen-sensitive layer is presented. Polystyrene nanoparticles (NPs) were produced from recycled expanded polystyrene using nanoprecipitation. The effect of the anti-solvent and EPS concentration on particle size was evaluated, and NPs sizes varied between 100 nm and 10 μm. The incorporation of PtOEP into nanoprecipitation resulted in highly fluorescent nanoparticles, demonstrating potential for application in optical oxygen sensors.*

Keywords - dissolved oxygen, nanoparticles, optical oxygen sensor, nanoprecipitation, PtOEP

Resumo. *O monitoramento contínuo do oxigênio dissolvido (OD) na água é essencial para a avaliação da sua qualidade, exigindo a aplicação de dispositivos como sensores ópticos de oxigênio. Neste trabalho, a síntese de partículas capazes de aumentar a eficiência da camada sensível ao oxigênio de um sensor são apresentadas. Nanopartículas de poliestireno (NPs) foram produzidas a partir de poliestireno expandido reciclado, usando nanoprecipitação. O efeito do contra-solvente e da concentração de EPS no tamanho das partículas foi avaliado, com tamanhos de NPs variando entre 100 nm e 10 μm. A incorporação de PtOEP na nanoprecipitação resultou em nanopartículas altamente fluorescentes, demonstrando potencial para aplicação em sensores ópticos de oxigênio.*

Palavras-chave - oxigênio dissolvido, nanopartículas, sensor óptico de oxigênio, nanoprecipitação. PtOEP

1. Introdução

A quantidade de oxigênio dissolvido (OD) se refere à presença de oxigênio molecular gasoso solubilizado na água, o qual se origina dos processos fotossintéticos e da atmosfera, por onde se difunde no meio aquático [1]. A quantificação do OD, medida em ppm ou porcentagem de saturação, é um parâmetro fundamental para caracterizar a potabilidade e a qualidade de efluentes industriais. Além disso, a fração de oxigênio na água determina se meios aquáticos são viáveis ou não à presença de vida animal e vegetal. Por exemplo,

a maior causa para a morte natural de peixes é a redução da quantidade de oxigênio dissolvido nos corpos d'água [2]. Dessa forma, o monitoramento contínuo de corpos d'água é uma demanda moderna, exigindo, para isso, o desenvolvimento de dispositivos capazes de quantificar, ininterruptamente, a presença de oxigênio na água.

Como exemplos de métodos para aferir a fração de oxigênio na água, tem-se o método iodométrico (titulação Winkler), o método eletroanalítico pelo eletrodo de Clark e os métodos ópticos [3]. A titulação é precisa na determinação da quantidade de oxigênio, mas não permite o monitoramento contínuo, devido à necessidade da ocorrência de uma reação química. Por sua vez, o eletrodo de Clark também tem significativa acurácia, mas depende do consumo de um reagente para acontecer, além de sofrer interferência de gases, como o ozônio e os óxidos de nitrogênio, comuns no ambiente industrial.

Os sensores ópticos de oxigênio destacam-se no monitoramento contínuo devido à sua excelente precisão e exatidão. Eles não consomem oxigênio, uma vez que não envolvem reações químicas, apenas a difusão reversível das moléculas. Além disso, é possível produzir esses sensores em diferentes escalas, abrangendo desde áreas significativas até tamanhos microscópicos. Esses dispositivos podem ser miniaturizados para realizar medições menos invasivas.

O escopo deste estudo inclui o desenvolvimento da camada sensível ao oxigênio do filme polimérico utilizado em um sensor óptico de oxigênio. A nanoprecipitação de resíduos de poliestireno expandido (EPS) foi realizada na presença de octaetilporfirina de platina (PtOEP) para formar um filme sensível ao oxigênio. A nanoprecipitação também foi realizada na ausência de PtOEP.

Os objetivos deste trabalho são I) sintetizar nanopartículas de poliestireno a partir de resíduos do poliestireno expandido, II) avaliar como o contra-solvente e concentração de EPS interferem no tamanho das partículas e III) verificar se a precipitação conjunta do corante PtOEP com o PS forma nanopartículas sensíveis ao oxigênio, aptas para um sensor óptico.

2. Revisão Bibliográfica

A fluorescência é o fenômeno que governa o funcionamento da maioria dos sensores ópticos. Para entendê-lo, é útil definir os estados singleto (S) e tripleto (T). O estado singleto refere-se a sistemas com momento angular total de spin igual a 0, ou seja, todos os elétrons estão emparelhados. No estado tripleto, esse valor é 1, e os elétrons não estão emparelhados [4]. A multiplicidade de spin é definida como o número de estados possíveis de spin para um sistema de partículas, sendo duas vezes o momento angular total mais um.

A fluorescência resulta de uma transição eletrônica entre dois estados de mesma multiplicidade de spin, geralmente do primeiro estado singleto de maior energia para o estado fundamental. Nesse processo, a partícula absorve luz e a diferença de energia entre estados é liberada na forma de fótons. Devido a outros fenômenos dissipadores durante a transição, a energia dos fótons emitidos é menor do que a absorvida pela molécula. O resultado é a emissão de luz com maior comprimento de onda do que a incidente, geralmente no espectro visível [5]. Os grupos químicos responsáveis pela fluorescência são denominados fluoróforos, e a molécula que os contém é referida como corante.

Existem várias moléculas com grupos fluoróforos que podem ser utilizadas como fontes de emissão de luz fluorescente. As principais são as orgânicas, que abrangem hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e fulerenos, os nanomateriais fluorescentes e os complexos de coordenação, geralmente formados por metais de transição ou metaloporfirinas. Este estudo aborda a utilização de uma metaloporfirina, a octaetilporfirina (PtOEP - Fig. 1).

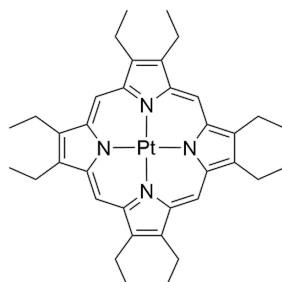


Figura 1. Estrutura química da octaetilporfirina (PtOEP)

A molécula de PtOEP é insolúvel em água, mas apresenta significativa solubilidade em outros solventes orgânicos, como tolueno e tetrahidrofurano (THF). A luz fluorescente emitida por esse composto se localiza no espectro visível, correspondendo à cor vermelha, e apresenta desvio de Stokes de 250 nm. O desvio de Stokes é a diferença entre o comprimento de onda do pico de absorção e de seu correspondente na emissão. Ou seja, um desvio de Stokes maior implica na maior acurácia do sensor de oxigênio. Ela também é relativamente estável, apesar da tendência de se agregar [6].

Na espectroscopia de luminescência, a intensidade da emissão fluorescente diminui quando ocorre o *quenching*, um fenômeno em que o corante, por meio de variados processos, perde energia, resultando em uma emissão de menor intensidade ou duração [7]. Certas moléculas, como o oxigênio molecular, são denominadas *quenchers*, porque capturam energia dos compostos fluorescentes. Por meio do *quenching* dinâmico, a molécula de oxigênio, ao colidir repetidamente com o fluoróforo, diminui a sua energia, tornando a emissão menos intensa. A fluorescência da octaetilporfirina é muito reduzida na presença de oxigênio. O corante também podem diminuir a sua própria fluorescência, efeito denominado *self-quenching*. Geralmente, ocorre quando as concentrações do composto sensível ao oxigênio no polímero são muito elevadas.

A variação na intensidade da luz fluorescente e do tempo de meia-vida do composto sensível ao *quenching* é medida em função da concentração de oxigênio, de acordo com a equação de Stern-Volmer.

$$\frac{F}{F_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = 1 + K_{SV}[O_2] \quad (1)$$

Onde F_0 é a fluorescência na ausência de oxigênio, F é a fluorescência na presença de O_2 , K_{SV} é a constante de Stern-Volmer, e τ é o tempo de meia-vida. O tempo de meia-vida é a medida da duração da transição de um estado energético singlete de primeira maior energia para o estado singlete fundamental, ou seja, em quanto tempo o fluoróforo emite luz.

O sensor óptico de oxigênio por luminescência deve, então, possibilitar a determinação da concentração de oxigênio dissolvido na água a partir das mudanças na intensidade da luz emitida por fluoróforo. O dispositivo completo possui dois LEDs, um que incide luz azul excitante sob a molécula fluorescente, e outro vermelho, de referência. O fluoróforo se encontra em um filme polimérico, por onde o oxigênio se difunde e é feito o contato com a água. Além disso, fotodetectores recebem o sinal da luz emitida pela amostra, que é processado por um circuito eletrônico. Um revestimento de titânio protege o dispositivo e um conector projetado para ambientes aquáticos permite a conexão elétrica [8] (Fig. 2).

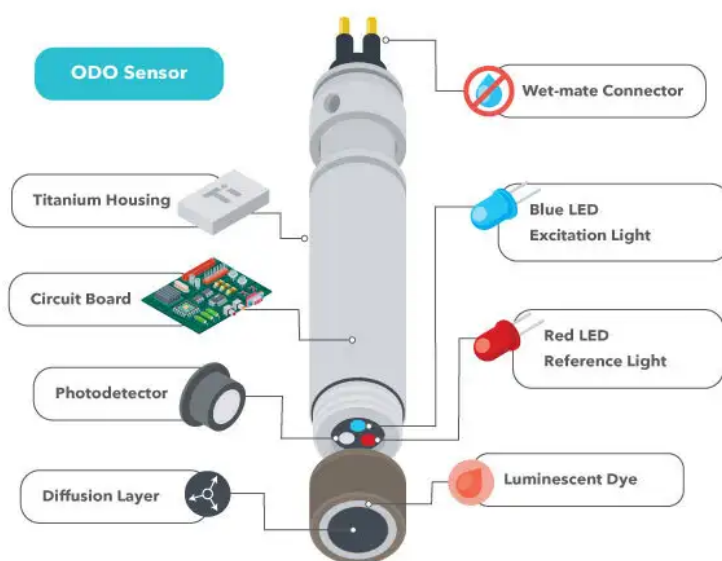


Figura 2. Sensor óptico de oxigênio [8]

O filme é formado por geralmente três camadas, uma das quais possui um composto fluorescente sensível ao oxigênio. Na parte externa, por onde o oxigênio se difunde, tem-se uma camada de isolamento óptico, geralmente formada por dimetil polissiloxano (PDMS) e compostos carbônicos, como grafite. O objetivo do composto escuro é diminuir a interferência de radiações luminosas externas. A camada na qual o corante está disperso encontra-se no meio, e também é permeável ao oxigênio. Por fim, há o suporte sólido, no qual o filme se ampara (Fig. 3). A camada sensível a oxigênio é excitada por um diodo, e a luz fluorescente emitida é captada pelos fotodetectores [6].

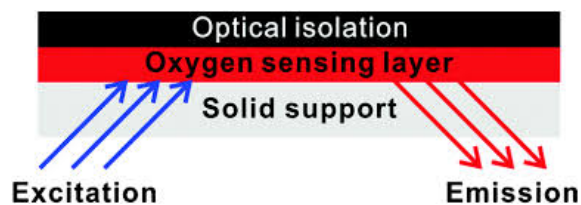


Figura 3. Elemento básico do sensor de oxigênio [6]

A matriz utilizada para compor as camadas poliméricas do filme é geralmente o polidimetilsiloxano (PDMS), o qual apresenta significativa permeabilidade ao oxigênio,

estabilidade química e mecânica e transparência óptica. O PDMS também é hidrofóbico, logo não se dissolve em contato com a água, sendo adequado para detectar o oxigênio em meios aquosos [9].

A função do polímero na formação das camadas do sensor é, primeiramente, separar a molécula fluorescente do ambiente externo. Além disso, busca-se aumentar a eficiência do processo *quenching*, possibilitar a difusão de oxigênio no meio e impedir que outros quenchers entrem em contato com o fluoróforo. A matriz polimérica deve ser compatível com o corante e possuir boa permeabilidade ao oxigênio.

A incorporação do corante em uma matriz permeável ao oxigênio é realizada de três modos. Pode-se dissolver o composto em um polímero de solubilidade compatível, adsorvê-lo eletrostaticamente em uma partícula ou dissolvê-lo em partículas de dimensão nano ou micrométrica, que serão então incorporadas em uma matriz polimérica adequada [6].

É importante pontuar que a presença de poros na camada sensível ao oxigênio é vantajosa, uma vez que permite a difusão de oxigênio por entre as cavidades, ao mesmo tempo em que impede a agregação do corante, gerando maior fotoluminescência. Lee e Park estudaram um filme sensível ao oxigênio contendo PtOEP em uma matriz de PS, e os poros foram produzidos a partir da separação de fases de um sistema ternário. Constatou-se que o filme poroso é 61% mais sensível ao oxigênio do que o filme sólido, principalmente devido à maior facilidade na passagem do oxigênio molecular [10]. Uma maneira de obter cavidades por entre as quais o oxigênio passe é incorporar partículas nanométricas ou micrométricas ao PDMS, ou outra matriz polimérica [11].

Partículas nanométricas podem ser sintetizadas a partir da nanoprecipitação. Esse processo ocorre quando uma solução de polímero dissolvido em um solvente entra em contato com um contrasolvente miscível, no qual o polímero é pouco solúvel. Esse processo provoca a precipitação do polímero em partículas muito pequenas, minimizando a área de contato com o contrasolvente. O solvente pode ser removido por evaporação, isolando as partículas. As principais vantagens desse método são a rapidez, facilidade e baixo custo na preparação das nanopartículas [12].

Rajeev et al obtiveram nanopartículas de cerca de 500 nm de diâmetro a partir da nanoprecipitação de resíduos de EPS. O polímero foi dissolvido em tetrahidrofurano (2 mg/mL) e a água foi adicionada como contrasolvente. Esclareceu-se que a diminuição da concentração do polímero na solução e o aumento da velocidade de rotação do processo levam à formação de partículas de menor tamanho [13].

Foi reportada a síntese de nanopartículas de PS a partir de poliestireno expandido reciclado, usando como solvente para o polímero o acetato de etila, e como contrasolvente, o álcool etílico [14]. A vantagem da utilização do acetato de etila é que ele é menos tóxico e mais viável economicamente que o THF.

Em relação ao tamanho das partículas, demonstrou-se que partículas de dimensão micrométrica, quando associadas ao corante na matriz polimérica do sensor de oxigênio, amplificam melhor a fluorescência do que partículas da ordem de 100 nm [15].

O parâmetro de interação entre solvente polimérico e contrasolvente (χ) relaciona o tamanho das nanopartículas formadas durante a nanoprecipitação e os solventes utili-

zados. Valores maiores de χ correspondem a diâmetros maiores das partículas [16]. O parâmetro de interação pode ser expresso por:

$$\chi_{s-a} = \frac{v_s}{RT} (\delta_s - \delta_a)^2 \quad (2)$$

Sendo que δ_s = parâmetro de solubilidade de Hansen total do solvente, δ_a = parâmetro de solubilidade de Hansen total do anti-solvente, v_s é o volume molar do solvente, que é constante. Além disso, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

Partindo do pressuposto que o solvente polimérico é o acetato de etila, e os contra-solventes são a água e o álcool etílico, é útil comparar os efeitos desses compostos no diâmetro da partículas formadas. Os parâmetros de solubilidade de Hansen totais para água, etanol e acetato de etila são, respectivamente, igual a 47,79, 26,43 e 18,15 $MPa^{\frac{1}{2}}$ [17]. A diferença entre os parâmetros de solubilidade acetato de etila/água é superior ao do par acetato de etila/etanol. Dessa forma, o parâmetro de interação solvente polimérico/contrasolvente é maior quando o antisolvente é a água. Espera-se, então, que as partículas formadas a partir da nanoprecipitação com água sejam maiores do que as com etanol.

As nanopartículas, além de dispersarem o corante em uma matriz porosa, também podem ser portadoras da molécula. É possível dissolver o corante fluorescente juntamente com o polímero e o solvente; ao adicionar o contrasolvente, nanopartículas sensíveis ao oxigênio são formadas e incorporadas à matriz polimérica [12]. No caso das nanopartículas de poliestireno, reportou-se o encapsulamento do corante roxo de bromocresol no interior das esferas, formando partículas da ordem de 100 nm [18].

O solvente em que a molécula de PtOEP encontra-se dissolvida é geralmente o tolueno. O parâmetro de solubilidade total de Hansen desse composto é 18,16 $MPa^{\frac{1}{2}}$ [17], praticamente idêntico ao do acetato de etila. Então, entende-se é possível preparar uma solução de acetato de etila e PS juntamente com o corante e o tolueno. Ao adicionar o contra-solvente, espera-se que se formem partículas microscópicas de poliestireno com PtOEP agregado, formando compostos sensíveis ao oxigênio.

3. Metodologia

Neste trabalho, partículas de dimensão nano e micrométrica foram sintetizadas a partir da nanoprecipitação do poliestireno expandido (EPS) reciclado. O solvente utilizado é o acetato de etila e os contra-solventes são soluções de etanol e água. Além disso, em uma segunda síntese, o PtOEP foi precipitado conjuntamente com as partículas, para que fosse dissolvido na superfície das esferas. O intuito desse método é I) permitir a dispersão adequada do PtOEP, evitando a agregação e *self quenching*, II) criar cavidades por onde o oxigênio possa se difundir, III) possibilitar a incorporação do corante em uma matriz permeável ao oxigênio.

A primeira nanoprecipitação de poliestireno foi realizada com uma solução 1% m/m de EPS em acetato de etila e proporção solvente:antisolvente 1:20, em volume. Como contra-solvente, foi utilizado o álcool etílico. O poliestireno expandido foi obtido a partir de recipientes descartáveis, os quais foram lavados com água destilada e álcool etílico, a fim de remover impurezas residuais. A massa necessária de EPS foi aferida na balança analítica.

A solução de EPS foi inicialmente preparada e adicionada lentamente a um béquer contendo álcool, com o auxílio de uma bureta. Durante todo o processo, a solução permaneceu sob agitação magnética, a 1000 rpm, até 15 minutos depois do fim do gotejamento da solução de EPS. Formou-se uma solução turva, esbranquiçada, contendo partículas maiores visíveis a olho nu.

Em seguida, o conteúdo líquido resultante foi lavado com água destilada três vezes, e colocado para secar na estufa a 60 °C. Obteve-se um sólido em pó, fino e de coloração branca, o qual foi observado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para que fosse possível a visualização, o sólido foi depositado em uma lâmina de silício e recoberto de uma fina camada de ouro.

Em uma segunda nanoprecipitação, foram preparadas soluções de concentrações 1%, 3% e 5% m/m de EPS em acetato de etila. Cada uma das soluções foi incorporada a diferentes contra-solventes, sendo eles compostos por: 100 % água, 60% água e 40% etanol e 40% água e 60% etanol. Foi mantida a proporção solução:antisolvente 1:20. No total, foram obtidas nove amostras. As partículas formadas foram observadas mediante MEV.

Uma terceira nanoprecipitação foi realizada, dessa vez com o objetivo de verificar se as nano e micropartículas de poliestireno poderiam se tornar sensíveis ao oxigênio ao incorporar o corante em sua estrutura. Para isso, verificou-se experimentalmente a solubilidade entre o acetato de etila e o tolueno, solvente do PtOEP.

Primeramente, 2 mg de PtOEP foram dissolvidos em 0,8 mL de tolueno. Então, esse volume foi incorporado a 1 mL de uma solução 3% m/m de EPS. Gotejou-se essa solução lentamente em 20 mL de contra-solvente, composto por 12 mL água e 8 mL etanol. Durante todo o processo, a solução permaneceu sob agitação magnética (1000 rpm). Após a síntese, a solução foi centrifugada e lavada com água destilada por três vezes. O sólido secou na estufa a 60 °C por cerca de 48 horas.

4. Resultados e Discussão

Em relação à primeira nanoprecipitação, as partículas sintetizadas são polidispersas, mas a maioria têm diâmetro da ordem de 100 nanômetros. Observou-se a formação de aglomerados (Fig. 4).

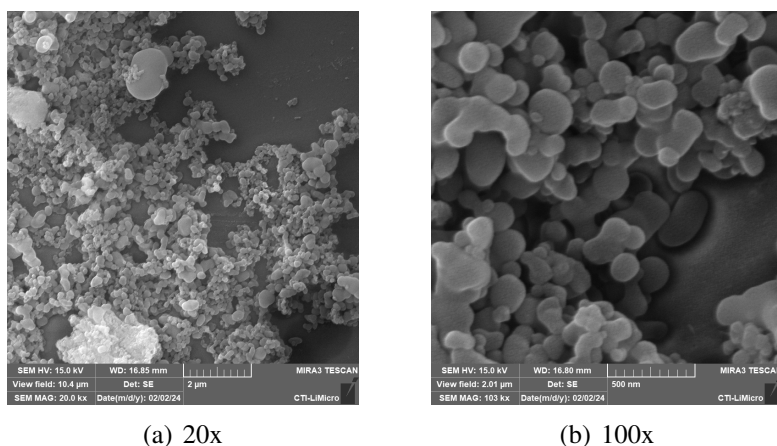


Figura 4. Nanopartículas sintetizadas a partir de solução 1% m/m EPS/acetato de etila antisolvente etanol

No que tange à segunda nanoprecipitação, realizada com soluções de álcool etílico e água, as nanopartículas obtidas a partir da solução de EPS/acetato de etila 1% m/m (Figs. 5, 6, 7) possuem, em geral, diâmetro médio da ordem de 100 nanômetros. Observa-se que as partículas formadas a partir da precipitação somente com água são mais homogêneas em tamanho. Ao variar a composição do solvente nessa concentração inferior de poliestireno, não houve variações significativas no tamanho das moléculas.

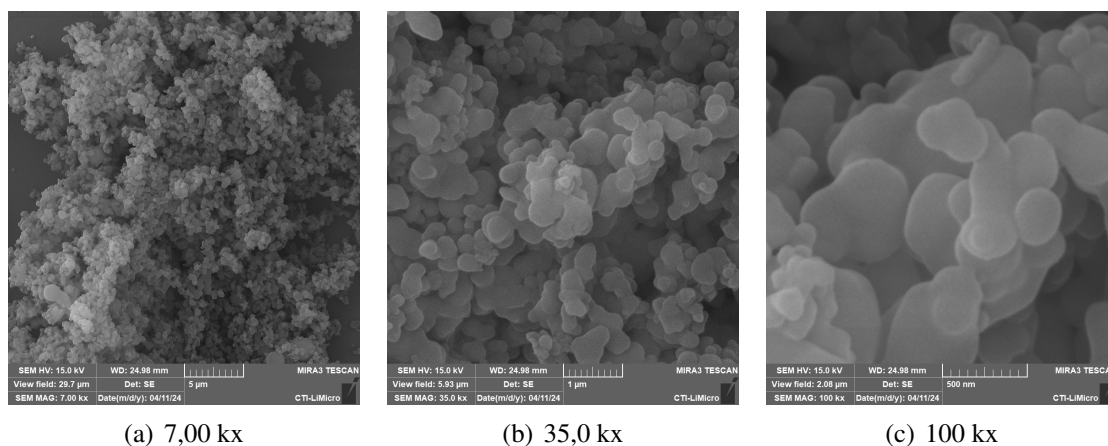


Figura 5. Nanopartículas formadas na presença de solução 1% m/m EPS/acetato de etila e de contra-solvente formado por 40% água e 60% etanol.

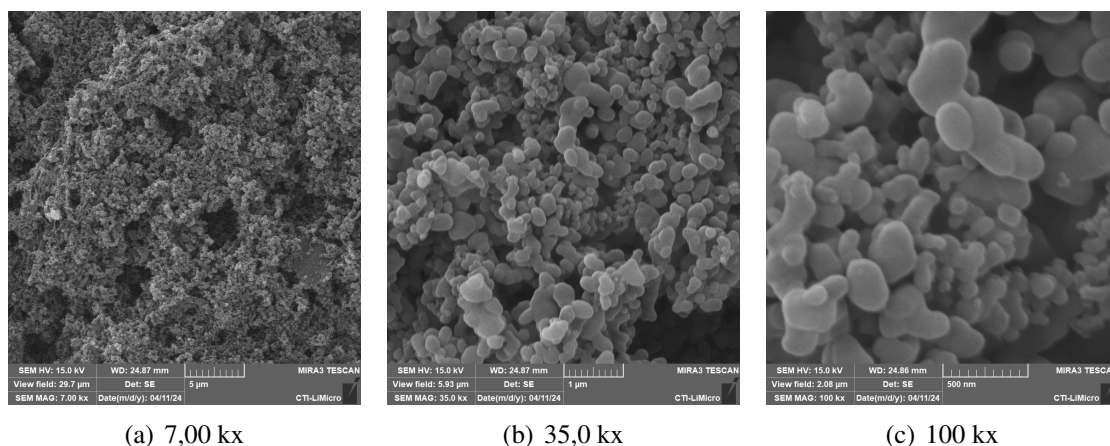


Figura 6. Nanopartículas formadas na presença de solução 1% m/m EPS/acetato de etila e de contra-solvente formado por 60% água e 40% etanol.

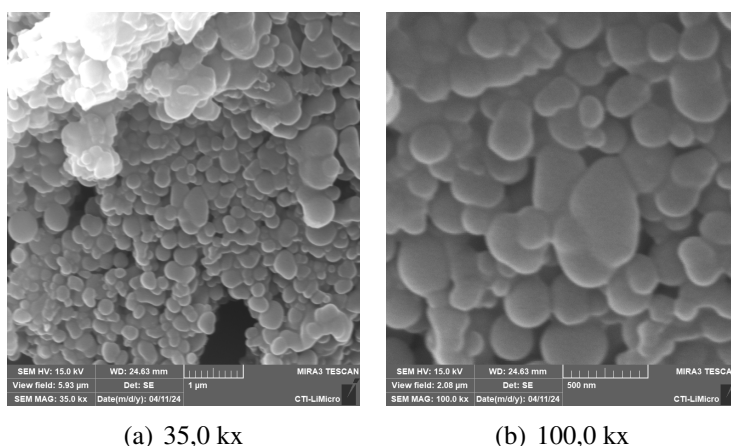


Figura 7. Nanopartículas formadas na presença de solução 1% m/m EPS/acetato de etila e de contra-solvente formado por 100% água.

No caso da nanoprecipitação de soluções 3% m/m de poliestireno expandido, a polidispersividade das esferas de PS é maior, provavelmente devido ao aumento na concentração do polímero. Na composição do contra-solvente de 40% água, formou-se uma estrutura semelhante a uma teia, cuja existência não é esclarecida. As nanopartículas possuem diâmetro da ordem de nanômetros, com exceção de quando o contra-solvente é formado por 100% água. Nesse caso, surgem partículas micrométricas (Figs. 8, 9, 10). Os diâmetros médios, obtidos por observação visual são, respectivamente, 100 nm, 200 nm e 500 nm.

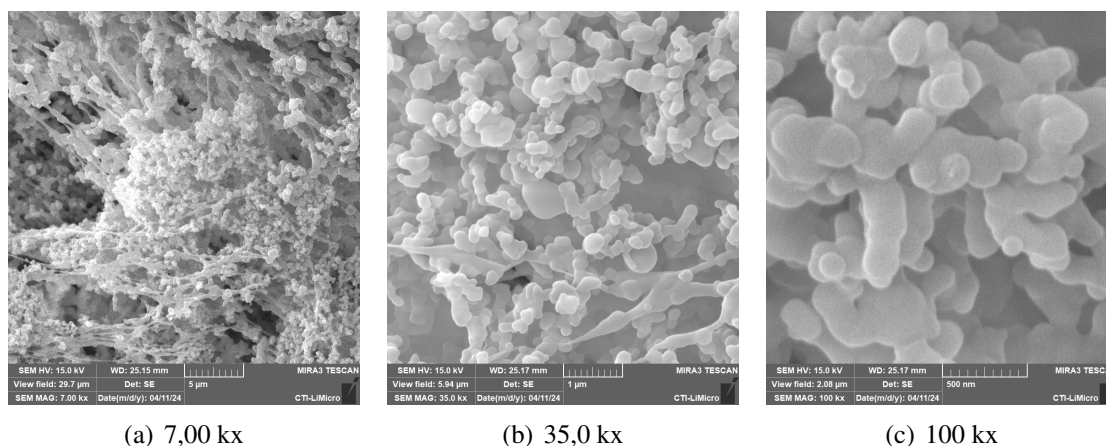


Figura 8. Nanopartículas formadas na presença de solução 3% m/m EPS/acetato de etila e de contra-solvente formado por 40% água e 60% etanol.

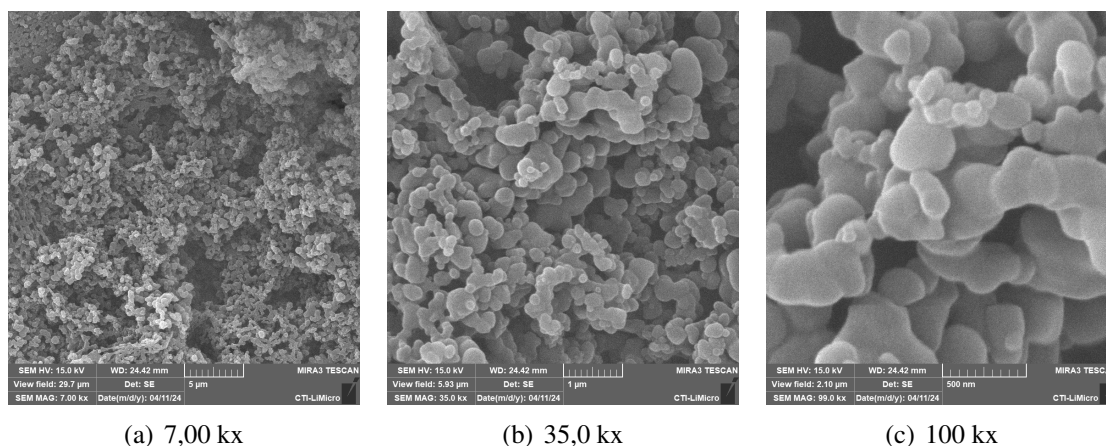


Figura 9. Nanopartículas formadas na presença de solução 3% m/m EPS/acetato de etila e de contra-solvente formado por 60% água e 40% etanol.

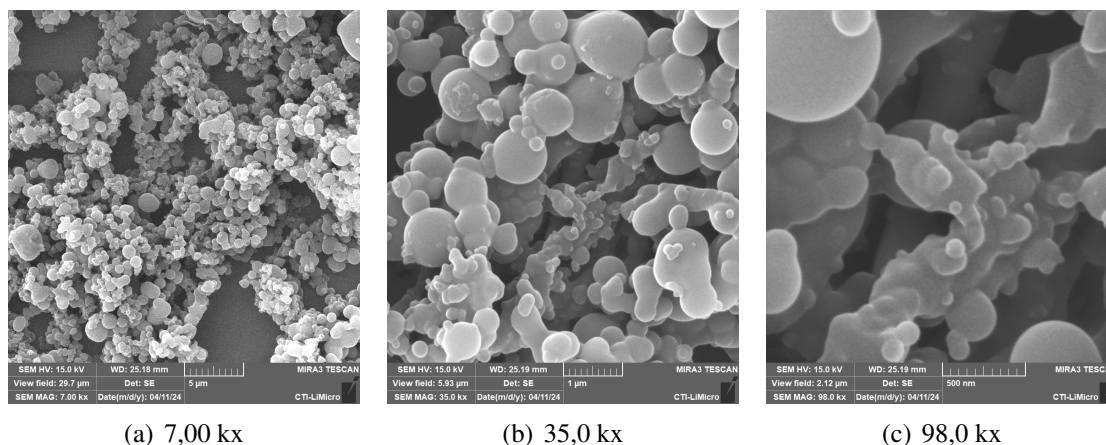


Figura 10. Nanopartículas formadas na presença de solução 3% m/m EPS/acetato de etila e de contra-solvente formado por 100% água.

As partículas sintetizadas a partir da solução 5% m/m de EPS na presença de anti-solvente formado por 40% de água são polidispersas, e o diâmetro das esferas varia entre 100 nm até 5 μ m. Essa foi a condição em que mais micropartículas foram observadas (Fig. 11).

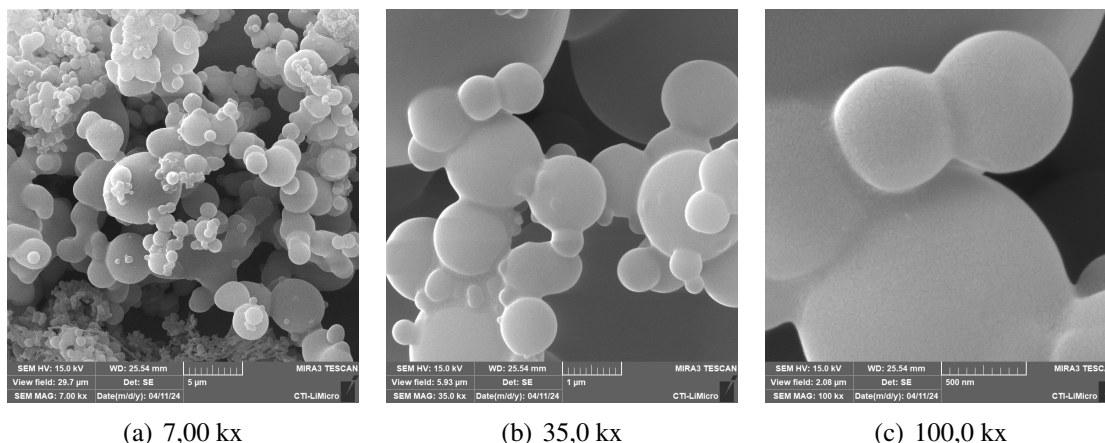


Figura 11. Nanopartículas formadas na presença de solução 5% m/m EPS/acetato de etila e de contra-solvente formado por 40% água e 60% etanol.

Já quando a concentração de água no contra-solvente foi elevada para 60%, obteve-se uma estrutura esponjosa, aparentemente sem partículas esféricas (Fig. 12). No caso da nanoprecipitação a partir de 100% de água, a solução onde ocorreu o processo ficou límpida, e notou-se a presença de um sólido branco macroscópico. Assim, a microscopia de varredura não foi utilizada, porque subentendeu-se que não houve a formação de partículas microscópicas.

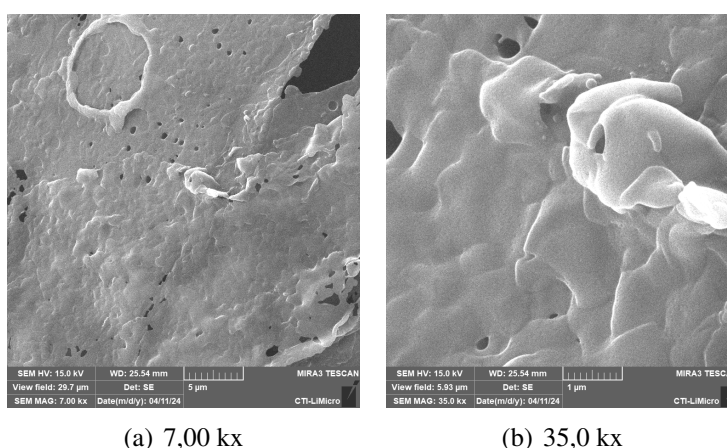


Figura 12. Estrutura formada na presença de solução 5% m/m EPS/acetato de etila e de contra-solvente formado por 60% água e 40% etanol.

Em suma, o tamanho do diâmetro das nanopartículas está diretamente relacionado com a concentração de poliestireno expandido, fator que interfere mais do que a

composição dos contrasolventes (Fig. 14). Essa dependência é mais bem representada por uma tendência quadrática. Nota-se a variação no tamanho médio das partículas quando a nanoprecipitação foi conduzida com soluções 3% m/m EPS.

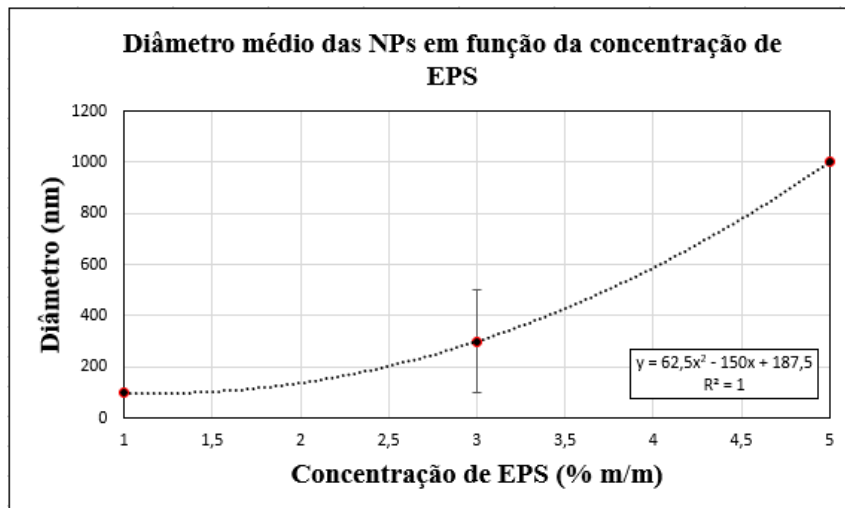


Figura 13. Gráfico da relação entre o diâmetro das NPs e a composição de poliestireno em solução

Em relação à nanoprecipitação na presença de PtOEP, notou-se a formação de um sólido vermelho, que permaneceu agregado ao agitador magnético durante todo o processo. Esse fenômeno tem origem nas propriedades magnéticas da molécula de PtOEP. Devido à aglomeração das partículas formadas, a visualização por MEV foi limitada. O poliestireno possui natureza isolante e as cargas eletrônicas acumulam em sua superfície, resultando em cores brancas nas imagens e menor qualidade na resolução. Partículas de ordem micrométrica foram formadas, de coloração vermelha e altamente agregadas entre si.

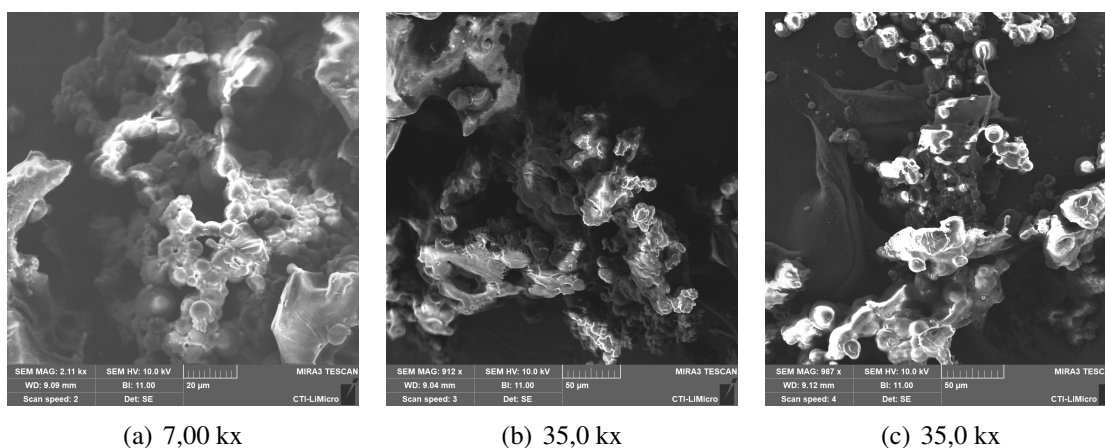


Figura 14. Nanopartículas formadas na presença de solução 3% m/m EPS/acetato de etila e PtOEP e de contra-solvente formado por 60% água e 40% etanol.

Foi verificado que a amostra com partículas de poliestireno portadoras de PtOEP

é intensamente fluorescente (Fig. 15), ao incidir-se luz de comprimento de onda próximo ao ultravioleta sob as partículas. Ao passar um fluxo de nitrogênio sob a superfície do sólido, a fluorescência aumentou de intensidade. Assim, foi demonstrado que o fenômeno do *quenching* ocorreu como esperado. Além disso, após dois meses da síntese, o material continuou fluorescendo intensamente e não se degradou.

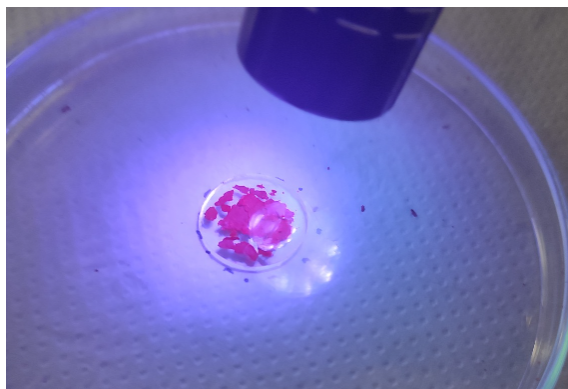


Figura 15. Amostra de nanopartículas de PS com PtOEP encapsuladas em PDMS na presença de luz próxima à ultravioleta

O conteúdo sólido sintetizado foi prensado para formar uma pastilha. A pastilha, então, foi incorporada ao PDMS, para formar um filme sensível ao oxigênio. O filme fluoresceu intensamente na presença de luz UV, entretanto, a variação em função da mudança de composição do ar não foi significativa. Provavelmente, esse fenômeno se deu devido ao processo de *self-quenching*, pois o PtOEP está presente em alta concentração nesse filme. Dessa forma, sugere-se que, em próximos estudos, sejam utilizadas menores concentrações de corante durante a nanoprecipitação.

5. Conclusões

A síntetização e caracterização das nanopartículas de poliestireno obtidas a partir da nanoprecipitação foi eficientemente conduzida. Observou-se que a composição que produziu mais partículas micrométricas foi, para os mesmos parâmetros de razão solvente:antisolvente e agitação, a de 5% m/m de EPS em acetato de etila, com contrasolvente composto de 40% água e 60% etanol. Verificou-se que o aumento da proporção de água no contrasolvente resulta no aumento do diâmetro médio das partículas, podendo também inviabilizar a sua formação, como no caso da solução 5% EPS com anti-solvente água. Além disso, as nanopartículas precipitadas conjuntamente com o PtOEP encapsularam o composto em sua superfície, tornando-se altamente fluorescentes.

Portanto, as nanopartículas de poliestireno possuem grande potencial para aplicação em sensores ópticos de oxigênio, já que fluorescem intensamente. Sugere-se diminuir a concentração de PtOEP, para maximizar o efeito *quenching* do oxigênio e minimizar o *selfquenching*.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq - processo 139594/2023-0 e ao CTI Renato Archer pela possibilidade de conduzir este projeto. Agradeço também a M. Y Khan, meu orientador, e S. Selaschi,

coorientador, pelo suporte oferecido durante toda a pesquisa. Por fim, agradeço a T. E. A. Santos, pelo apoio prestado constantemente.

Referências

- [1] Division of Water Quality, California State Water Resources Control Board (SWRCB). Dissolved Oxygen Fact Sheet. **The Clean Water Team Guidance Compendium for Watershed Monitoring and Assessment**, Sacramento, CA, 2nd ed, 2004.
- [2] University of Florida Extension. Understanding Fish Kills in Florida Freshwater Systems. **A Beginner's Guide to Water Management – Fish Kills. Information Circular 107**, California, 2003.
- [3] WILSON, P. Chris. Water Quality Notes: Dissolved Oxygen. **Soil and Water Science Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida**, Florida, 2010.
- [4] Edinburgh Instruments. What is a Jablonski Diagram (Perrin-Jablonski Diagram)?. England: 2022. Disponível em: <https://www.edinst.com/blog/jablonski-diagram-2/>. Acesso em: 21 jul. 2024.
- [5] PerkinElmer. **An Introduction to Fluorescence Spectroscopy**. Buckinghamshire: 2000.
- [6] WANG, Xu-dong; WOLFBEIS, Otto S. Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 3666- 3671, 2014. DOI 10.1039/c4cs00039k. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4cs00039k>. Acesso em: 21 jul. 2024.
- [7] SCHÄFERLING, Michael. The Art of Fluorescence Imaging with Chemical Sensors. **Angewandte Chemie Reviews**, Weinheim, v. 51, p. 3532-3554, 2012. DOI 10.1002/anie.201105459. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201105459>. Acesso em: 21 jul. 2024.
- [8] YSI. **Dissolved Oxygen Measurement — Dissolved Oxygen (DO) Meter, Oxygen Meters and Sensors**. Disponível em: <https://www.ysi.com/parameters/dissolved-oxygen>. Acesso em: 21 jul. 2024.
- [9] SIDEK, Othman; AFZAL, MUHAMMAD HASSAN BIN. A review paper on fiber-optic sensors and application of PDMS materials for enhanced performance. **2011 IEEE Symposium on Business, Engineering and Industrial Applications (ISBEIA)**, Langkawi, Malaysia, p. 458 - 463, 2011. DOI 10.1109/ISBEIA.2011.6088858. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1109/ISBEIA.2011.6088858>. Acesso em: 21 jul. 2024.
- [10] LEE, Soyeon; PARK, Jin-Woo. Luminescent Oxygen Sensors with Highly Improved Sensitivity based on a Porous Sensing Film with Increased Oxygen Accessibility and Photoluminescence. **Sensors and Actuators B**, Seoul, South Korea, v. 249, p. 364-377, 2017. DOI 10.1016/j.snb.2017.04.112. Disponível em: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.snb.2017.04.112>. Acesso em: 21 jul. 2024.
- [11] KIM, Hyun Dong; YI, Seung Jae; KIM, Kyung Chun. Photo-bleaching characteristics of oxygen-sensitive particles. **Journal of Visualization**, Japan, v. 18, 2015. DOI:

10.1007/s12650-014-0244-z. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12650-014-0244-z>. Acesso em: 21 jul. 2024.

- [12] MOßHAMMER, MARIA et al. Nanoparticle- and microparticle-based luminescence imaging of chemical species and temperature in aquatic systems: a review. **Microchimica Acta**, Austria, v. 186, 2019. DOI 10.1007/s00604-018-3202-y. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00604-018-3202-y>. Acesso em: 21 jul. 2024.
- [13] RAJEEV, Ashna et al. Conversion of expanded polystyrene waste to nanoparticles via nanoprecipitation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, 2016. DOI: 10.1002/APP.42904. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.42904>. Acesso em: 21 jul. 2024.
- [14] CUNHA, R. **Preparação e caracterização de nanopartículas obtidas a partir de resíduos de poliestireno expandido via nanoprecipitação**. 2018. 60 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.
- [15] CHATNI, M. R.; MAIER, D. E.; PORTERFIELD, D. M. Evaluation of micro-particle materials for enhancing the performance of fluorescence lifetime based optrodes. **Sensors and Actuators B**, v. 141, p. 471–477, 2009. DOI 10.1016/j.snb.2009.06.052. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.06.052>. Acesso em: 21 jul. 2024.
- [16] BECK-BROICHSITTER, Moritz. Solvent impact on polymer nanoparticles prepared via nanoprecipitation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 625, 2021. DOI 10.1016/j.colsurfa.2021.126928. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126928>. Acesso em: 21 jul. 2024.
- [17] HANSEN, CHARLES M. **Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook**. 2nd ed, CRC Press, 2007.
- [18] NURUZATULIFAH, A. M.; NIZAM, A. A.; NASHA AIN, N. M. Synthesis and characterization of polystyrene nanoparticles with covalently attached fluorescent dye. **5th International Conference on Functional Materials & Devices (ICFMD 2015)**, p. 113-119, 2015. DOI 10.1016/j.matpr.2016.01.015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.015>. Acesso em: 21 jul. 2024.