

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE E PRATA SUPORTADAS EM MATERIAIS CELULÓSICOS

Arthur Ribeiro (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Ana Adelina Winkler Hechenleitner (Orientador), Edgardo Alfonso Gómez Pineda (Coorientador) e-mail: ribeiro.arthur@outlook.com.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas /Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra/Química

Palavras-chave: nanopartículas, algodão, cobre.

Resumo:

Estudos tem mostrado que as propriedades das nanopartículas de óxido de cobre (Cu_2ONPs) e prata (AgNPs) tem forte atividade antibacteriana. Este fato tem motivado estudos dessas nanopartículas em diversas aplicações como em bandagens favorecendo a cicatrização de ferimentos, em têxteis, embalagens alimentares, etc. Neste trabalho foram sintetizadas Cu_2ONPs seguido de AgNPs na superfície de algodão comercial mercerizado, utilizado como matriz suporte. O material celulósico foi primeiramente mercerizado em solução aquosa de NaOH $3,78 \text{ mol L}^{-1}$ a 5°C e 50°C . Em seguida, nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) em meio aquoso, contendo como agente protetor a lactose monoidratada (LAC), foi impregnado nas fibras do algodão e então reduzido em meio básico com ácido ascórbico. Após isso, o material celulósico foi tratado com solução aquosa de nitrato de prata (AgNO_3), sem nenhum agente redutor, para impregnação de prata no algodão. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) e observadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os resultados de DRX apresentaram picos referentes a difração de Cu_2O nos ângulos $2\theta = 36,4^\circ$ e $42,2^\circ$ atribuídos aos planos cristalográficos (111) e (200), respectivamente. O tamanho médio das partículas foi de 15 nm, calculado a partir das imagens de TEM.

Introdução

É chamada de nanociência a aplicação de objetos e dispositivos nanométricos - “nanopartículas” - que possuem dimensões físicas compreendidas entre 1 a 100 nanômetros (nm). Estes materiais exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas das partículas e superfície macrométricas (BARKALINA, 2014). O avanço da nanotecnologia tem permitido o surgimento de diversas empresas especializadas na fabricação de novas formas de nanomateriais, como na produção de energia, diagnósticos e terapias médicas, etc.

Em especial, as propriedades das Cu₂ONPs permitem o uso na produção de produtos antibacterianos, supercondutividade a elevadas temperaturas, boas propriedades fotocatalíticas e fotovoltaicas e boa eficiência térmica (ERROKH, 2016). Métodos tais como redução sono-química, método hidrotérmico e eletrodeposição são alguns empregados na obtenção de Cu₂ONPs (ALI, 2014).

Materiais e métodos

Materiais e reagentes

Algodão comercial; água destilada; hidróxido de sódio (NaOH) Nuclear P.A; Nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂)•3H₂O), Neon P.A; Lactose monoidratada (C₁₂H₂₂O₁₁•H₂O), Merck P.A; Ácido Ascórbico (C₆H₈O₆), Biotec P.A. Nitrato de prata (AgNO₃) PA Nuclear.

Mercerização do algodão

Em dois recipientes de plástico foram adicionados 500mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 3,78 mol L⁻¹. Um recipiente foi colocado em banho de gelo a 5°C, enquanto o outro foi aquecido a 50°C, ambos com agitação. Atingidas as devidas temperaturas colocou-se 5g de algodão em cada recipiente, mantendo agitação por mais duas horas. Em seguida os algodões foram enxaguados repetidas vezes com água destilada, até obter pH=7 para a água de enxague e então secos em estufa por 24h a 35°C.

Incorporação de nanopartículas de óxido de cobre no algodão mercerizado

Preparou-se uma solução de 50mL contendo 1,0g de Cu(NO₃)₂ e 1,4913g de LAC. À essa solução adicionou-se 0,5g de algodão mercerizado e deixou-se agitar por 1h a temperatura ambiente. Após isso, o algodão foi retirado e pressionado a fim de retirar o excesso da solução, e levado à estufa por 2h a 45°C. Retirada da estufa, a amostra seca foi adicionada à um béquer de 250mL com 100mL de uma solução de NaOH (pH=12,1). Em seguida, 50mL de solução contendo 0,729g de ácido ascórbico foi adicionado ao béquer mantendo a agitação por mais 30 min. O algodão foi retirado, enxaguado com água destilada e secado na estufa por 12h a 45°C.

Caracterização dos nanocompósitos algodão-Cu₂ONPs

Os cálculos da porcentagem de cristalinidade de celulose foram feitos a partir da soma da área de pico do DRX de cada amostra (ΣA_{CI} para celulose I e ΣA_{CII} para a celulose II) utilizando as equações:

$$CI(\%) = \frac{\Sigma A_{CI}}{\Sigma(A_{CI}+A_{CII})} \times 100 \quad (\text{equação 01})$$

$$CII(\%) = \frac{\Sigma A_{CII}}{\Sigma(A_{CI}+A_{CII})} \times 100 \quad (\text{equação 02})$$

Os diâmetros de cristalitos (D) para Cu₂ONPs foram calculados pela equação de Scherrer (equação 03):

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{equação 03})$$

Onde, k : 0,9. λ : 1,54Å. B : relacionado com a largura do pico a meia altura. θ_B : ângulo de Bragg.

Resultados e Discussão

A Figura 1a mostra os difratogramas de DRX obtidos para o algodão antes da mercerização em A, com mercerização feita a 5°C e 50°C (A_5 , A_{50}) e da amostra A_{50} após a incorporação de Cu_2O ($A_{50\text{Cu}}$). Os picos característicos de celulose tipo I, observados nas amostras A e $A_{50\text{Cu}}$ são localizados aproximadamente em $2\theta = 15^\circ$, 17° , 23° e 35° , que correspondem às reflexões dos planos cristalográficos (101), (104), (002) e (400), respectivamente (SHU-MING, 2011). A mercerização a 50°C não causou alterações visíveis no difratograma. Por outro lado, o difratograma da amostra A_5 é diferente e apresenta picos característicos de celulose II em $2\theta = 11,7^\circ$, 20° e 22° , atribuídos aos planos (101), (10-1), e (002) (SANG, 2005). Para a amostra $A_{50\text{Cu}}$ observam-se picos referentes a difração de Cu_2O . O nos ângulos $2\theta = 36,4^\circ$ e $42,2^\circ$ contendo simetria cúbica atribuídos aos planos cristalográficos (111) e (200), respectivamente (ERROKH, 2016). Através da equação de Scherrer, foi calculado o diâmetro médio do cristalito resultando em 6nm. A imagem de TEM da amostra $A_{50\text{Cu}}$ é mostrada na Figura 1b. A média do diâmetro do cristalito de Cu_2O calculado a partir da média de 200 partículas dessas imagens foi de 15nm.

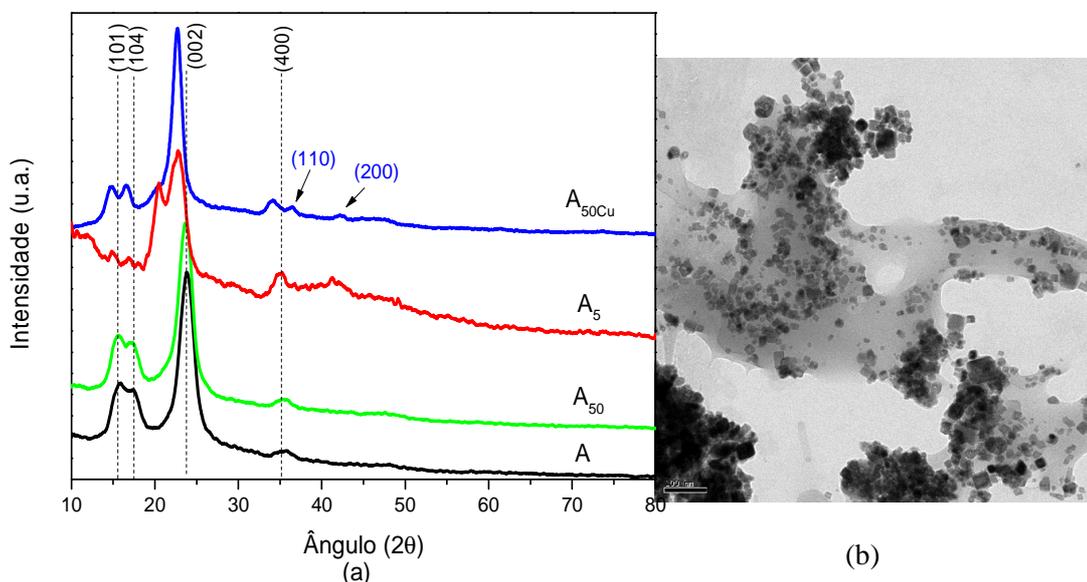


FIGURA 01: a) Resultados de (a) DRX na região de $2\theta = 10^\circ$ a 80° e (b) TEM (barra de escala de 100nm e ampliação 80k), para a amostra $A_{50\text{Cu}}$.

Foi calculada a porcentagem de cristalinidade dos tipos de celulose presentes nas amostras, os resultados são mostrados na Tabela 01.

Tabela 01: Cristalinidade de celulose das amostras A, A_5 e A_{50} de algodão.

Tipos	A	A ₅	A ₅₀
Celulose I	73%	19%	81%
Celulose II	27%	81%	19%

Conclusões

Nanopartículas de óxido cuproso foram sintetizadas na superfície de algodão através do método da redução de um sal de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$). Para a amostra mercerizada a 5°C ocorre uma transição entre os tipos I e II de celulose. Picos referentes a óxido cuproso aparecem no DRX, confirmando a incorporação do mesmo no processo da síntese. A média do diâmetro do cristalito de Cu_2O calculado através das imagens de TEM foi de 15nm.

Agradecimentos

Ao PIBIC/UEM/CNPQ/Fundação Araucária

Referências

ALI S.; MAJID M.; NASRIN S. Synthesis of nano Cu_2O on cotton: Morphological, physical, biological and optical sensing characterizations.

Carbohydrate Polymers, 110, 489-489. 2014.

BARKALINA, N.; CHARALAMBOUS, C.; JONES, C.; COWARD, K. Nanotechnology in reproductive medicine: Emerging applications of nanomaterials. **Potencial Clinical Relevance**, v.10, p. 921-938. 2014.

ERROKH A.; FERRARIA A.M.; CONCEIÇÃO D.S.; VIEIRA FERREIRA L.F.; BOTELHO DO REGO A.M.; REI VILAR M.; BOUFI S. Controlled growth of Cu_2O nanoparticles bound to cotton fibres. **Carbohydrate Polymers**, 141, 229-237. 2016.

SANG YOUN OH; DONG IL YOO; YOUNSOOK SHIN; HWAN CHUL KIM; HAK YONG KIM; YONG SIK CHUNG; WON HO PARK; JI HO YOUKE. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, 340, 2376-2391. 2005.

SHU-MING LI, NING JIA, MING-GUO MA, ZHE ZHANG, QING-HONG LIU, RUN-CANG SUN. Cellulose-silver nanocomposites: Microwave-assisted synthesis, characterization, their thermal stability and antimicrobial property. **Carbohydrate Polymers**, 86, 441- 447. 2011.