



Produção e caracterização de nanopartículas metálicas

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF METALLIC NANOPARTICLES

Byanca Pereira Moreira de Oliveira (orientada) *, Odinei Hess Gonçalves (orientador)[†],
Luana Dalagrana dos Santos[‡], Vitor Antônio Vitali Ribeiro[§], Evandro Bona[¶]

RESUMO

Nanopartículas são diferentes de moléculas isoladas e materiais a granel por conta de suas propriedades ópticas, eletrônicas e químicas, além de manifestarem propriedades impressionantes e úteis, que podem ser exploradas para uma variedade de aplicações estruturais e não estruturais. As nanopartículas metálicas estão em destaque no campo de detecção eletroquímica, principalmente na fabricação de eletrodos. A detecção dos compostos normalmente ocorre por meio do HPLC, mas adicionar as nanopartículas metálicas nos eletrodos, irá oferecer um maior custo-benefício. Este trabalho teve como objetivo sintetizar nanopartículas metálicas de cobre e de ferro com a finalidade de inseri-las em eletrodos de pasta de carbono/resina epóxi que servirão para melhora do sinal na detecção de compostos desejados. Foi demonstrado que a encapsulação dos compostos foi efetiva. Os dados obtidos no trabalho servirão de base para estudos subsequentes.

Palavras-chave: eletroquímica, métodos instrumentais, nanotecnologia.

ABSTRACT

Nanoparticles are different from single molecules and bulk materials on account of their optical, electronic and chemical properties, in addition to manifesting impressive and useful properties, which can be exploited for a variety of structural and non-structural applications. Metallic nanoparticles are highlighted in the field of electrochemical detection, mainly in the manufacture of electrodes. The detection of compounds normally takes place by means of HPLC but adding the metallic nanoparticles to the electrodes will offer a greater cost-benefit ratio. This work aimed to synthesize metallic copper and iron nanoparticles in order to insert them into carbon paste/epoxy resin electrodes that will serve to improve the signal in the detection of desired compounds. Encapsulation of the compounds was shown to be effective. The data obtained in the work will serve as a basis for subsequent studies.

Keywords: electrochemistry, instrumental methods, nanotechnology.

1 INTRODUÇÃO

As nanopartículas metálicas oferecem inúmeras vantagens no campo de detecção eletroquímica, especialmente na fabricação de eletrodos. Sua pequena medida causa o aumento da área de superfície do eletrodo, além de aumentarem a taxa do transporte de massa e ofertar uma transferência rápida de elétrons, assim, aumentando a sensibilidade dos eletrodos utilizados (KORNII *et al.*, 2020). Os sistemas voltamétricos que utilizam as nanopartículas demonstram o desempenho aprimorado, ou seja, os limites de detecção foram reduzidos e as sensibilidades aumentadas.

* Engenharia química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil; byancaoliveira@alunos.utfpr.edu.br

[†] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão; odinei@utfpr.edu.br

[‡] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil; luanadalagrana@gmail.com

[§] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil; vitorribeiro@alunos.utfpr.edu.br

[¶] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil; ebona@utfpr.edu.br



A detecção de compostos normalmente ocorre por meio da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), que pode ser considerada uma técnica de alto custo, com procedimentos muito longos e mais demorados, além da dificuldade de uso em ambientes reais (CHOKKAREDDY *et al.*, 2019). Adicionar nanopartículas metálicas em eletrodos, a fim de serem usados para detecção de compostos desejados, oferece a mesma sensibilidade com um menor custo e procedimentos operacionais menos complexos com detecção rápida no local.

Este trabalho teve como objetivo sintetizar nanopartículas metálicas de cobre e de ferro com a finalidade de inseri-las em eletrodos de pasta de carbono/resina epóxi que servirão para melhora do sinal na detecção de compostos desejados.

2 MÉTODOS

Sulfato de cobre (CuSO_4 , Dinâmica), água ultrapura do tipo 1 (Água Mili-Q®), Ácido acético glacial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Sigma-Aldrich) e hidróxido de sódio (NaOH , Dinâmica) foram usados nas nanopartículas de óxido de cobre. Cloreto de ferro (FeCl_3 , Alphatec), cloreto de ferro II (FeCl_2 , Dinâmica), gás nitrogênio (N_2), hidróxido de sódio (NaOH , Dinâmica), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Sigma-Aldrich) e água ultrapura do tipo 1 (Água Mili-Q®) foram usados nas nanopartículas de óxido de ferro. Brometo de potássio (KBr , Sigma-Aldrich, grau espectroscópico) foi usado nas análises de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).

Para a produção das nanopartículas, utilizou-se como base a metodologia de Rangel, Boca Santa e Riella (2020) com modificações, então procedeu-se a dissolução de 2,5 g de CuSO_4 em 50 mL de água tipo 1 (solução 0,2 M CuSO_4) e adicionou-se 1 mL de ácido acético glacial. Em outro recipiente, colocou-se 8 g de NaOH que foram dissolvidos em 25 mL de água tipo 1. Gotejou-se a solução de NaOH na solução de CuSO_4 sob agitação contínua e temperatura de 90°C . Ao final, obteve-se um precipitado preto (óxido de cobre resultante da reação), o qual foi centrifugado a 6000 rpm por 10 minutos e lavado com água tipo 1 (o método de centrifugação e lavagem foi realizado até que não houvesse odor residual de hidróxido de sódio). Após o processo, o precipitado foi seco em estufa a 80°C por 2 horas. O pó fino das nanopartículas de óxido de cobre e o sulfato de cobre puro foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), a fim de verificar se a reação ocorreu de maneira a não restar reagentes contaminantes no produto.

As nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas de acordo com a metodologia de Souza (2011), com modificações. Foram adicionados 100 ml de FeCl_3 0,6 M e 100 ml de FeCl_2 0,3 M a um reator encamisado sob atmosfera de N_2 , agitação constante (acima de 800 rpm) e aquecimento a 40°C . Para atingir-se pH em torno de 11 no meio reacional foram adicionados 100 ml de NaOH 2,4 M. Durante 01 hora, foi mantido o abastecimento de N_2 , agitação e aquecimento a 40°C . Foram então adicionados 3 ml de ácido cítrico 1,7 M para prevenir aglomeração das partículas. Após o resfriamento, o precipitado foi magneticamente decantado e o sobrenadante descartado. Lavou-se as nanopartículas diversas vezes com água tipo 1 e secou-se em estufa a 40°C por 4 h. As nanopartículas foram armazenadas para posterior caracterização por microscopia eletrônica e FTIR.

Análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, Shimadzu-IRAffinity-1) foram realizadas para observar a existência de possíveis interações químicas entre os reagentes utilizados no processo da produção de nanopartículas de óxido de cobre. Para as análises, utilizou-se cerca de 3 mg de composto para produção de pastilhas de brometo de potássio (100 mg). As pastilhas foram então analisadas



com resolução de 2 cm^{-1} entre 4750 cm^{-1} e 450 cm^{-1} com 32 *scans* cumulativos. Os picos foram normalizados para possibilitar a comparação entre as amostras.

A morfologia das nanopartículas obtidas foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET, equipamento Jeol, modelo jem-1011) operando a 100 kV, com faixa de magnificação de 50 a 600.000 vezes. Para a análise, algumas gotas da dispersão aquosa da amostra foram depositadas sobre uma grade de cobre de 300 mesh, estando esta previamente recoberta por um filme de parafina. As grades foram secas a temperatura ambiente e em seguida analisadas.

3 RESULTADOS

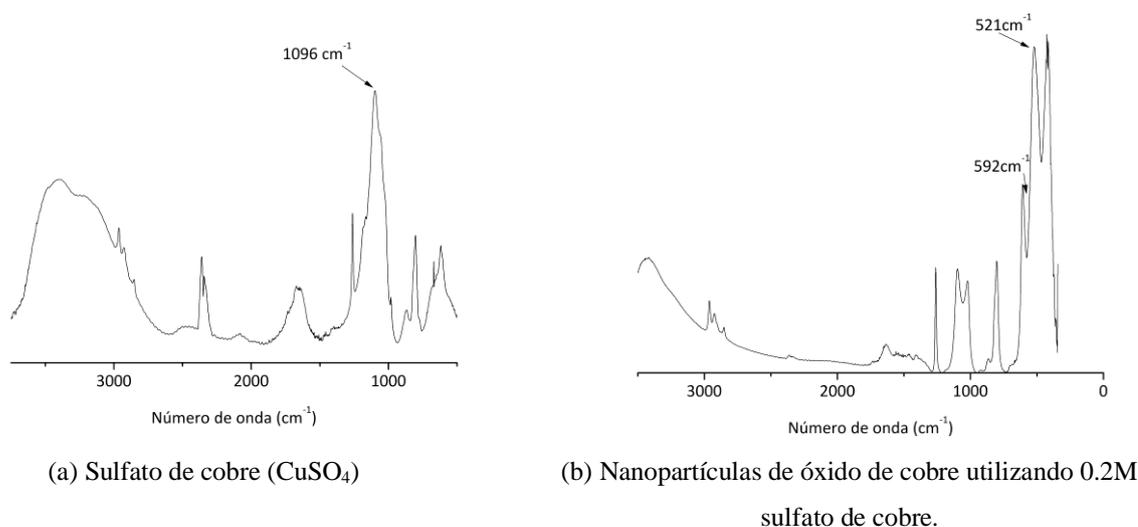
A Figura 1 apresenta as nanopartículas metálicas de óxido de ferro. Na Figura 2 são apresentados os resultados das análises realizadas na Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) para a amostra de nanopartícula metálica de óxido de cobre, bem como para o composto (CuSO_4) que as constituem, e na Figura 3, resultado das análises de FTIR para as nanopartículas de óxido de ferro.

Figura 1- Nanopartículas metálicas de óxido de ferro em contato com ímã.



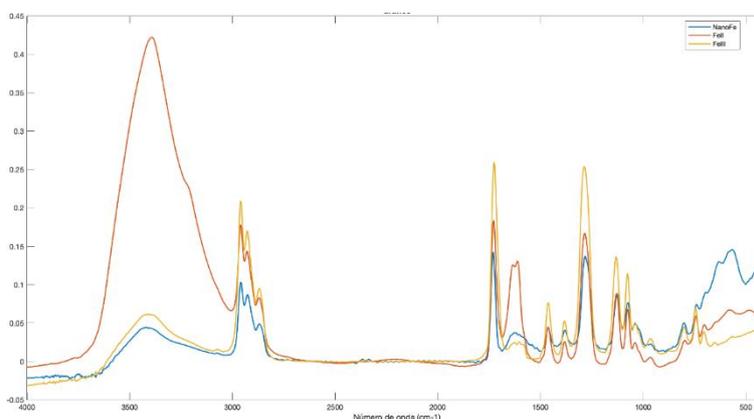
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 2 - Espectros do FTIR para o sulfato de cobre e para as nanopartículas.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 3 - Espectros de FTIR para os reagentes cloreto de ferro II (vermelho), cloreto de ferro III (amarelo) e para as nanopartículas de magnetita (azul).



Fonte: Autoria própria (2021).

Através dos dados obtidos nas análises de FTIR, na Figura 2, do reagente utilizado de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) notou-se bandas entre $1400\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ que indicam a presença do grupo sulfato (SO_4) (BARBOSA e SANTOS, 2014). Comparando esse espectro com o das nanopartículas obtidas, nota-se a atenuação dos picos de sulfato e a presença da banda característica de óxido de cobre em torno de $601\text{-}487\text{ cm}^{-1}$ que são atribuídas às vibrações das ligações Cu-O- o pico agudo é observado em 601 cm^{-1} que representa a característica de formação das ligações Cu-O presente, que está de acordo com a literatura (CHOKKAREDDY *et al.*, 2019).

Na Figura 3 estão demonstrados os espectros de FTIR para os reagentes (cloretos de ferro II e III) e as nanopartículas de magnetita obtidas. Para o cloreto de ferro II percebeu-se uma banda mais acentuada em torno de 3400 cm^{-1} , a qual representa as vibrações de alongamento dos grupos hidroxila. Com o cloreto de ferro III uma banda em torno de 1620 cm^{-1} também ficou em evidência comparando-se com os demais. Essa banda indica uma vibração distorcida de O-H. Esses picos para os reagentes podem ter ocorrido devido à água adsorvida, já que estes são muito higroscópicos. Para as nanopartículas de magnetita, observou-se picos mais acentuados em torno de $565\text{ a }690\text{ cm}^{-1}$ correspondentes à vibração das ligações de Fe-O, indicando que as nanopartículas sintetizadas são de óxido de ferro (FARGHALY *et al.*, 2017; HWANG *et al.*, 2014; WAN NOR *et al.*, 2018).

A Figura 4 apresenta as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das nanopartículas de óxido de cobre, e a Figura 5 os resultados das análises no MET para as nanopartículas de óxido de ferro.

Figura 4 - Imagem de MET das nanopartículas de óxido de cobre.

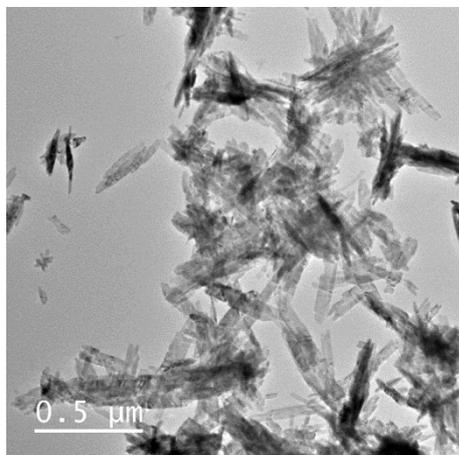
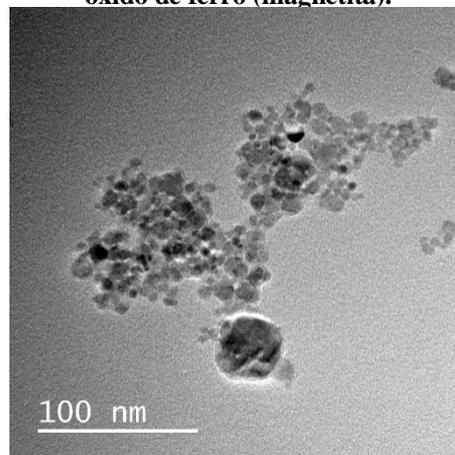


Figura 5 - Imagem de MET das nanopartículas de óxido de ferro (magnetita).



Fonte: Autoria própria (2021)

Através da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), as nanopartículas obtidas foram caracterizadas quanto à sua morfologia. As nanopartículas de óxido de cobre apresentaram um formato de espícula (Figura 4). Rangel, Boca Santa e Riella (2020) usando metodologia de síntese semelhante também obtiveram morfologia semelhante. Phiwdang *et al.* (2013) através da utilização dos precursores cloreto de cobre e nitrato de cobre em metodologia semelhante obtiveram resultado semelhante.

Já as nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) obtidas foram de formato esférico (Figura 5). Outros autores através de metodologias parecidas também obtiveram nanopartículas desse mesmo formato (FARGHALY *et al.*, 2017; HWANG *et al.*, 2014; WAN NOR *et al.*, 2018).

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam fortemente que as reações ocorreram de maneira satisfatória, o sulfato foi oxidado gerando as nanopartículas de óxido de cobre, e as bandas características das nanopartículas de ferro foram acentuadas nas análises, indicando que as nanopartículas são de óxido de ferro. Os resultados encorajam a continuidade dos trabalhos, e os estudos subsequentes versarão sobre a aplicação das nanopartículas em eletrodos para detecção de compostos de maneira mais sensível e econômica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior -Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem ao CAMulti-CM pela realização das análises.



REFERÊNCIAS

- KORNII, Anastasiia et al. **Carbon Nanostructured Screen-printed Electrodes Modified with CuO/Glucose Oxidase/Maltase/SiO₂ Composite Film for Maltose Determination. Electroanalysis.** Ukraine, p. 1-13. maio 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.202000059>. Acesso em: 12 ago. 2021.
- CHOKKAREDDY, Rajasekhar; REDHI, Gan G.; KARTHICK, T. A lignin polymer nanocomposite based electrochemical sensor for the sensitive detection of chlorogenic acid in coffee samples. **Heliyon**, [S.L.], v. 5, n. 3, p. 1-21, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01457>.
- RANGEL, W. M.; BOCA SANTA, R. A. A.; RIELLA, H. G. A facile method for synthesis of nanostructured copper (II) oxide by coprecipitation. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 994–1004, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.039>.
- SOUZA, Aryane Tofanello de. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para aplicações biomédicas – um estudo citotóxico em linhagem celular de carcinoma cervical humano (células HeLa)**. 2011. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestre em Biofísica Molecular, Universidade Estadual Paulista " Júlio de Mesquita Filho", São José do Rio Preto, 2011.
- BARBOSA, A. A.; SANTOS, G. A. Caracterização química, mecânica e morfológica do gesso obtido do pólo do Caracterização química, mecânica e morfológica do gesso β obtido do pólo do Araripe. **Chemical, mechanical and morphological**. [s. l.], n. December 2014.
- FARGHALY, O.; BRANCH, A.; EL-SAHARTY, A. A.; NORELDEEN, H. A. A. Magnetite Fe₃O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Anticancer Activity. **Chemistry of Advanced Materials**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 60–66, 2017.
- WAN NOR, W. F. K.; SOH, S. K. C.; AZMI, A. A. A. R.; YUSOF, M. S. M.; SHAMSUDDIN, M. Synthesis and physicochemical properties of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) as potential solid support for homogeneous catalysts. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, [s. l.], v. 22, n. 5, p. 768–774, 2018.
- PHIWDANG, K.; SUPHANKIJ, S.; MEKPRASART, W.; PECHARAPA, W. Synthesis of CuO nanoparticles by precipitation method using different precursors. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 34, p. 740–745, 2013.