

## ESTABILIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE E DE PRATA EM MEIO AQUOSO

*Jones Leite Soares<sup>1</sup>*  
*Gabriel Godoi da Conceição<sup>2</sup>*

### Resumo

Um método de redução química na tentativa de obtenção de nanopartículas de cobre e de prata coloidal em meio aquoso é reportado. Utilizou-se para ambos os casos o ácido L-ascórbico em excesso como agente redutor e o uso da gelatina comercial como agente estabilizante das nanopartículas. As dispersões coloidais foram caracterizadas por espectrofotometria UV-vis após 4 meses de obtenção a fim de se observar a estabilidade das nanopartículas. Depois desse período não foram observados precipitados ou partículas em suspensão a olho nu. Identificou-se nanopartículas de prata em uma das sínteses sem a gelatina comercial e de óxido de cobre de cor amarela com ou sem a gelatina comercial. A formação do óxido de cobre se dá pela presença do oxigênio em meio aquoso e cuja concentração aumenta com a diminuição da temperatura. A maior estabilidade de nanopartículas de prata de prata em relação às de cobre se dá em razão de a prata apresentar menor tendência espontânea de sofrer oxidação em relação ao cobre.

**Palavras-chave:** cobre, nanopartícula, prata.

### Abstract

A chemical reduction method in an attempt to obtain copper and colloidal silver nanoparticles in aqueous medium is reported. In both cases, excess L-ascorbic acid was used as a reducing agent and the use of commercial gelatin as a stabilizing agent for nanoparticles. Colloidal dispersions were characterized by UV-vis spectrophotometry after 4 months of production in order to observe the stability of the nanoparticles. After that period, no precipitates or suspended particles were observed with the naked eye. Silver nanoparticles were identified in one of the syntheses without commercial gelatin and yellow copper oxide with or without commercial gelatin. The formation of copper oxide occurs due to the presence of oxygen in an aqueous medium and whose concentration increases with decreasing temperature. The greater stability of silver silver nanoparticles in relation to copper is due to the fact that silver presents less spontaneous tendency to undergo oxidation in relation to copper.

**Keywords:** copper, nanoparticle, silver.

### Introdução

A escala nano do comprimento ( $10^{-9}$  m) tem sido explorada exhaustivamente em inúmeros campos de aplicação.<sup>[1]</sup> O diagnóstico de doenças, transporte de drogas e fármacos, desenvolvimento de biossensores e novas técnicas para descontaminação ambiental e obtenção de matéria prima, bem como placas eletrônicas, são alguns exemplos dos campos nos quais os nanomateriais podem ser empregados.<sup>[2],[3],[4]</sup> Em particular, as nanopartículas de prata (NP-Ag) e de cobre (NP-Cu) podem ser aplicadas, principalmente, em produtos que necessitem de tratamento antibiótico, antibacteriano e ou antifúngico a partir de várias rotas de síntese<sup>[5],[6]</sup>.

A palavra nano associada a materiais e tecnologias pode nos dar a impressão de que somente laboratórios que disponibilizem reagentes e equipamentos de alto custo podem ser capazes de obter

1 Doutorado em Química (Química Inorgânica) pela Universidade de São Paulo, Brasil(2016). Docente do Centro Universitário Braz Cubas.

2 Discente do 6º semestre do curso de Engenharia Elétrica do Centro Universitário Brazcubas.

nanopartículas. Porém, experimentos simples e didáticos podem ser conduzidos por estudantes de graduação nos cursos de Engenharias ou mesmo para alunos do Ensino Médio. [7]

Este trabalho tem como objetivo a síntese de NP-Ag e de NP-Cu a partir de reagentes de baixo custo e de fácil acesso em laboratórios didáticos de Química e também a verificação da estabilidade das nanopartículas após meses de síntese e meio aquoso.

### **Experimental**

*Síntese do cloreto de cobre(II) 0,5 mol L<sup>-1</sup>:* em um béquer de 250 mL, foram pesados 20,0 g de cobre metálico triturado e em seguida foram adicionados 100 mL de água destilada a esse recipiente. Por fim, sob agitação magnética e em banho de gelo, foram adicionados lentamente 87,2 mL de uma solução de HNO<sub>3</sub> 65%, por meio de uma pipeta; em um béquer de plástico, foram pesados 25,2 g de NaOH e, após isso, adicionou-se 100 mL de água destilada; em banho de gelo. Após a dissolução do sólido, a solução foi transferida para um erlenmeyer de 500 mL, e então adicionada à solução de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, obtida na etapa anterior, sob agitação e à temperatura de 120° C por duas horas. O precipitado foi filtrado a pressão reduzida, lavado com água destilada e, por fim, seco em estufa a 100°C; em um béquer de 250 mL, pesou-se o CuO obtido na etapa anterior e em seguida foram adicionados 100 mL de água destilada. Através da massa do sólido, o volume de 45,9 mL de HCl 37% foi determinado e então adicionado à solução lentamente com o auxílio de uma pipeta. A solução foi transferida para um balão volumétrico e seu volume completado em 500 mL.

*Síntese das nanopartículas de cobre:* em um béquer de 600 mL, dissolveu-se 0,2 g de gelatina comercial (Royal) em 500 mL de água destilada. Em seguida, pipetou-se 10 mL da solução de CuCl<sub>2</sub> de concentração 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e então, esta foi aquecida a 90°C. A diluição perfaz uma solução de cobre(II) de concentração 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Por fim, à solução, sob aquecimento e também sob agitação, foram adicionados 50 mL de uma solução de ácido L-ascórbico 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Outra síntese foi conduzida sem a utilização de gelatina comercial. O tempo de aquecimento com agitação foi de 2 horas.

*Síntese das nanopartículas de prata:* em um béquer de 150 mL, dissolveu-se 20 mg de gelatina comercial em 100 mL de água destilada. Logo após, foi transferido para esse béquer 0,170 g de AgNO<sub>3</sub>. A mistura foi aquecida a 90°C sob agitação. Por fim, foram adicionados 5

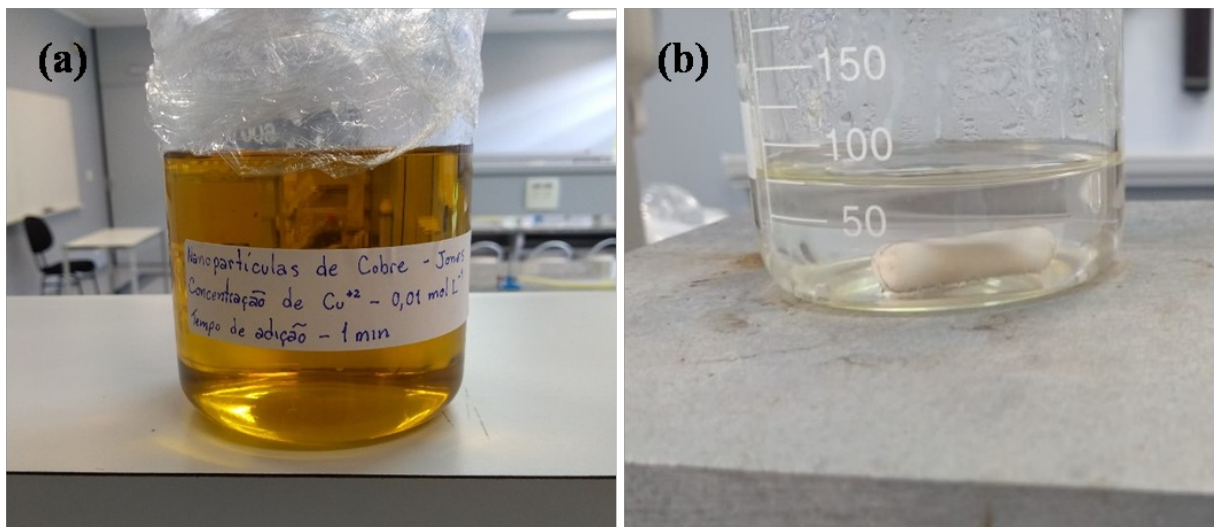
mL da solução de ácido L-ascórbico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Outra síntese foi conduzida com 10 mL da solução de ácido L-ascórbico de mesma concentração com gelatina comercial e outras duas sem a utilização da gelatina comercial e com os mesmos volumes da solução de ácido L-ascórbico de mesma concentração. O tempo de aquecimento com agitação foi de 2 horas.

Para a síntese das nanopartículas, todas as vidrarias foram lavadas com uma solução de potassa alcoólica preparada a partir de 1,0 L de etanol 95%, 120 g de hidróxido de potássio e 120 mL de água destilada.<sup>[8]</sup>

*Caracterizações:* espectrofotometria UV-vis com utilização de espectrômetro UV 1800 Shimadzu, varredura de 2 em 2 nm no intervalo de comprimento de onda entre 270 e 600 nm. A caracterização das amostras foi realizada quatro meses depois da síntese.

## Resultados e discussão

O pH medido da solução de cloreto de cobre(II) foi 3,54. Os aspectos das dispersões contendo as possíveis nanopartículas podem ser visualizados na figura 1.



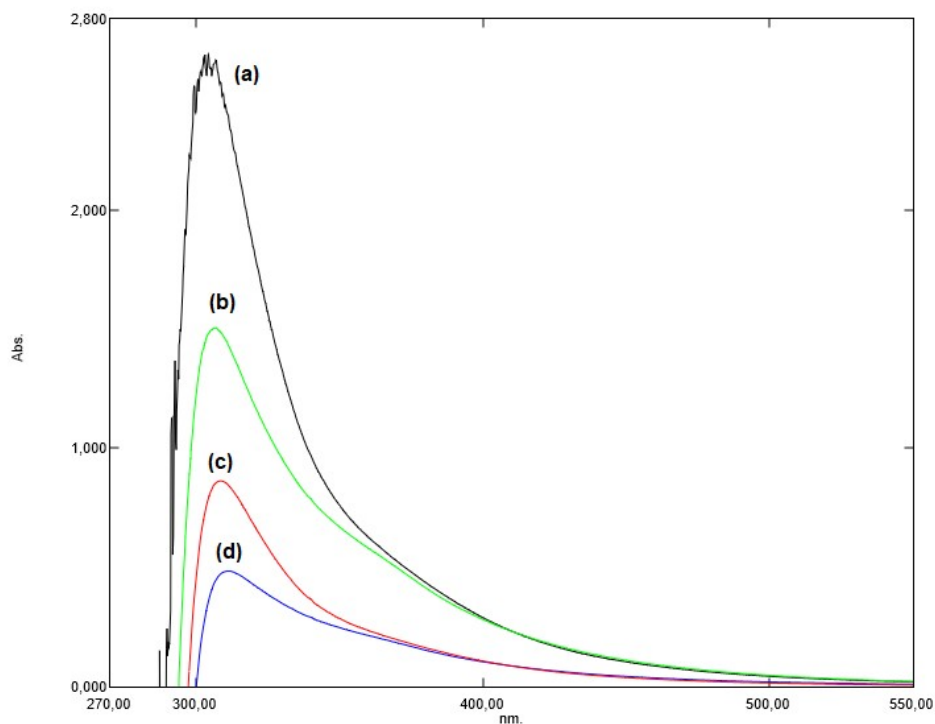
**Figura 1.** Aspectos das nanopartículas (a) de cobre e (b) de prata após a síntese, sem gelatina comercial.

Observa-se da figura 1(a) a cor amarela característica das nanopartículas de cobre.<sup>[9]</sup> Já a figura 1(b) observa-se que a dispersão é transparente, característica das nanopartículas de prata em água. Visualmente não foram identificadas partículas em suspensão ou precipitados mesmo após quatro meses da síntese.

Foi observado que a dispersão coloidal sem a gelatina mudou de cor em um intervalo de tempo menor em relação à mesma preparada com a gelatina para obtenção de NP-Cu. Isso evidencia que a gelatina desempenha um papel importante para a estabilização das

nanopartículas. No caso de NP-Ag, não foram observadas mudanças visuais de forma mais direta.

As caracterizações dos materiais obtidos por espectrofotometria UV-vis não foram feitas após a obtenção dos mesmos, mas após quatro meses da obtenção. Esse grande intervalo de tempo teve como objetivo verificar se havia precipitado ou partículas em suspensão visíveis ao olho nu. Como não foram identificadas partículas visíveis a olho nu os materiais foram caracterizados. Os espectros de absorção das nanopartículas são mostrados na figura 2.

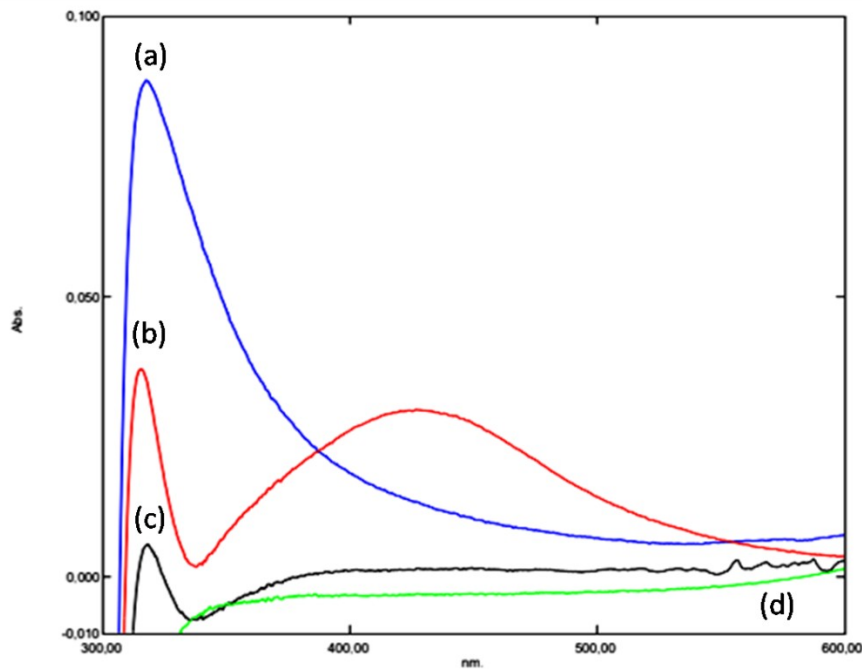


**Figura 2.** Espectros UV-vis das nanopartículas de cobre. **(a)** Amostra diluída 15 vezes de nanopartículas de cobre sem adição de gelatina comercial; **(b)** Amostra diluída 15 vezes de nanopartículas de cobre com adição de gelatina comercial; **(c)** Amostra de nanopartículas de cobre sem adição de gelatina comercial; **(d)** Amostra de nanopartículas de cobre com adição de gelatina comercial.

De acordo com a figura 2 não foi observado pequenos deslocamentos das bandas de absorção das amostras de cobre. Todas as bandas de absorção ocorrem próximas a 305 nm. Quanto à absorção não foram observadas diferenças quanto ao efeito da gelatina na redução de  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^0$ . Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura que descreve a obtenção de nanopartículas de prata a partir do ácido L-ascórbico como agente redutor.<sup>[10]</sup> De acordo com os resultados apresentados, não houve formação de nanopartículas de cobre; ou, as nanopartículas de cobre não são estáveis. Isso se deve ao longo tempo entre síntese e caracterização e embora a amostra estivesse em béquer protegida do ar atmosférico por um

filme plástico, o próprio ar dentro do recipiente pode ter sido suficiente para ocasionar a oxidação do cobre devido à presença do gás oxigênio. A absorção de nanopartículas de cobre é observada entre 500 e 600 nm.<sup>[11]</sup> A banda de absorção em 300 nm é característica do óxido de cobre(II)<sup>[12]</sup> e pode ocorrer diferença entre os comprimentos de onda absorvidos em razão do ácido L-ascórbico e parte do ácido oxidado. Portanto, as bandas em 309 nm são características do óxido de cobre(II). A cor amarela da amostra é resultado da dispersão da luz visível.

Podemos observar também que o excesso de ácido L-ascórbico também não desempenhou, neste caso, um papel protetor contra a ação oxidativa do gás oxigênio dissolvido em meio aquoso, ao contrário descrito na literatura.<sup>[9]</sup>



**Figura 3.** Espectros UV-vis das nanopartículas de prata. **(a)** Solução de  $\text{AgNO}_3$  e 5 mL de ácido L-ascórbico sem gelatina comercial; **(b)** Solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  e 10 mL de ácido L-ascórbico sem gelatina comercial; **(c)** Solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  e 5 mL de ácido L-ascórbico com gelatina comercial; **(d)** Solução de  $\text{AgNO}_3$  e 10 mL de ácido L-ascórbico com gelatina comercial.

De acordo com a figura 3, a concentração afeta a intensidade de absorção da radiação ultravioleta, porém em (a), (b) e (c) o comprimento de onda absorvido encontram-se ligeiramente deslocados, mas em torno de 315 nm. Foi observado um máximo de absorvância na região de 430 nm em (b), o que indica a formação de nanopartículas de prata<sup>[10]</sup>. As NP-Ag tem por característica uma banda de absorção na região de 391 nm a 410 nm indicando morfologia aproximadamente esférica, porém fatores como concentração das soluções utilizadas que, por sua vez, implicam diretamente na quantidade de nanopartículas formadas,

bem como agregação de partículas, podem causar um deslocamento na região de absorção, pois alteram o tamanho médio das partículas formadas, como explicado nas referências [13] e [14].

A banda larga na figura 3(b) pode ser o resultado da sobreposição das bandas de transição eletrônica ou ainda de transferência de carga entre a prata e o solvente, ou ainda, entre a prata e o ácido L-ascórbico (e também o íon ascorbato).[15] Essa absorção eletrônica pode se superpor a subníveis rotacionais e vibracionais e resultar também em banda larga.

### **Conclusões**

A gelatina comercial não desempenhou um papel na estabilização das nanopartículas formadas em meio aquoso após o intervalo de quatro meses das sínteses e também não influenciou na possível agregação das partículas com posterior precipitação, isto é, com ou sem a gelatina comercial as amostras de cobre e de prata mantiveram suas características macroscópicas iniciais como o aspecto e a coloração. A maior estabilidade das nanopartículas de prata pode ser explicada pela menor tendência de a prata sofrer oxidação em relação ao cobre.

### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem aos Prof. Me. Alexandre Rodrigues do Centro Universitário Brazcubas e ao Prof. Dr. Alexandre Correa de Lima da Universidade de Mogi das Cruzes pelas caracterizações das amostras por espectrofotometria no UV-vis. Agradecemos também aos técnicos de laboratório Fabio Noda e Carlos Alberto Guimarães Dias Neto pelo suporte e atenção prestados durante a realização deste trabalho.

## 1 REFERÊNCIAS

- 1[] RANGEL, M. C.; FERREIRA, H. S. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise, *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.
- 2[] LATHAN, A.H.; WILLIAMS, M.E. **Controlling transport and chemical functionality of magnetic nanoparticles**. *Acc. Chem. Res.*, n. 41, p. 411-420, 2008.
- 3[] MARTINS, P. Nanotecnologia e meio ambiente para uma sociedade sustentável. *Estudios sociales*, v. 17, n. 34, p. 293-311, 2009.
- 4[] MAGDASSI, S.; GROUCHKO, M.; KAMYSHNY, A. Copper nanoparticles for printed electronics: routes towards achieving oxidation stability. *Materials*, v. 3, n. 9, set. 2010.
- 5[] KUMAR, B. M.; TAMILVANAN, A.; BULAMURUGAN, B.; PONAPPA, K.; Copper Nanoparticles: Synthetic Strategies, Properties and Multifunctional Applications, *International Journal of Nanoscience*, v. 13, n. 2, p. 1430001(1)-1430001(22), 2014.
- 6[] HOEFER, D.; HAMMER, T. R. Antimicrobial active clothes display no adverse effects on the ecological balance of the healthy human skin microflora. *ISRN Dermatology*, v. 2011, p. 1-8, 2011.
- 7[] SCHULZ, P. A. B. Nanociência de baixo custo em casa e na escola, *Física na Escola*, v. 8, n. 1, p. 4-9, 2007.
- 8[] NOGUEIRA, A. F.; MELO JR., M. A.; SANTOS, L. S. S. GONÇALVES, M. C. Preparação de Nanopartículas de Prata e Ouro: um método simples para introdução da nanociência em laboratório de ensino, *Química Nova*, v. 35, n. 9, p. 1872-1878, 2012.
- 9[] DANG, T. M. D.; LE, T. T. T.; FRIBOURG-BLANC, E.; DANG, M. C. Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, v. 2, p. 1-6, 2011.
- 10[] JUNIOR, B.; ANES, A. B.; ESPINOSA, I. A.; ROMANO, D. C.; TENÓRIO, J. A. S.. **Síntese de Nanopartículas de Cobre Originadas da Precipitação Química De Resíduo da Mineração**. 2018. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 04 a 08 de novembro, 2018, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- 11[] LOPES, J. R. **Síntese de nanopartículas de prata (NPsAg) em soluções aquosas de fibroína de seda e gelatina**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campina, Campinas, 2017.
- 12[] SWARNKAR, R. K.; SINGH, S. C.; GOPAL, R. Optical Characterizations of Copper Oxide Nanomaterial. ICOP 2009-International Conference on Optics and Photonics, 30 Oct – 1 Nov., 2009.
- 13[] ZAIN, N. Mat; STAPLEY, A. G. F.; SHAMA, G. Green Synthesis of silver and copper nanoparticles using ascorbic acid and chitosan for antimicrobial applications. *Carbohydrate Polymers*, v. 112, p. 195-202, 2014.
- 14[] ANDRADE, Patrícia Fernanda. **Preparação e caracterização de nanopartículas de prata e de nanocompósitos poliméricos antimicrobianos**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- 15[] PASCHOAL, L. R.; FERREIRA, W. A.; PRADO, M. R. D.; VILELA, A. P. O. Aplicação do método de espectrofotometria de derivadas na identificação e doseamento simultâneo de sistemas multicomponentes, *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 39, n. 1, p. 105-113, 2003.