

ESTUDO DA ESTABILIDADE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA INSERÇÃO NA RESINA EPÓXI

Tiffany Ferruccio, Lívia de Paula Lima, Leandro Raniero, Ivone Regina de Oliveira.

Universidade do Vale do Paraíba/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova - 12244-000 - São José dos Campos-SP, Brasil, tferruccio2@gmail.com, livia.peter@hotmail.com, Iraniero@univap.br, ivonero@univap.br.

Resumo

A nanotecnologia, especialmente o estudo das nanopartículas de prata (AgNPs), está em crescimento devido às suas propriedades físico-químicas únicas, como atividade antimicrobiana e alta condutividade elétrica. Já a resina epóxi é um polímero de destaque no cotidiano por apresentar fácil aplicabilidade. Esse estudo investiga a síntese e estabilidade das AgNPs, usando citrato de sódio como estabilizante, e a incorporação delas em resina epóxi. As AgNPs mais estáveis foram obtidas com 1,67% de citrato de sódio a 100°C, apresentando boa estabilidade coloidal. A resina contendo as nanopartículas demonstrou mudanças espectrais, indicando a incorporação bem-sucedida das AgNPs.

Palavras-chave: Nanopartículas de prata, nanotecnologia, síntese, resina epóxi

Área do Conhecimento: Ciência Exatas e da Terra – Química.

Introdução

A nanotecnologia é um campo interdisciplinar da ciência, que visa projetar e utilizar sistemas e estruturas por meio da manipulação de átomos e moléculas em escala manométrica (1nm = 10⁻⁹m) (BETTIO, 2020; MOSQUIM LEMES; LIMA CASTILHO; RANIERO, 2017). O material em dimensões manométricas tem sido amplamente utilizado em pesquisas, devido as suas propriedades singulares e sua grande área superficial em relação ao seu volume, que aumenta a sua reatividade química (SANTOS, 2020). Assim, observou-se que quando a prata está em escala nanométrica ela apresenta propriedades físico-químicas, como atividade catalítica, condutividade elétrica e condutividade térmica. Também apresenta atividade antimicrobiana, sendo de interesse para o avanço em aplicações da área da saúde (CHEN; SCHLUESNER., 2008). Desta forma, as nanopartículas podem ser incorporadas em matérias, buscando aumentar a sua aplicabilidade;

Dentre os materiais comerciais, a resina epóxi se destaca, pois é um polímero termoestável usado para aplicações estruturais. Logo, essa utilidade da resina epóxi se dá devido à sua alta força de tensão, fácil processamento e ótima resistência química (FAN-LONG.; XIANG.; SOO-JIN., 2005). Suas diversas aplicações se dão pela elevada reatividade do grupo epóxi. Esta reatividade se forma a partir do anel epóxi, por apresentarem uma instabilidade devido às suas variações nos ângulos e aos carbonos carregados positivamente. Essas particularidades contribuem para a instabilidade da estrutura, permitindo a sua abertura por diferentes compostos químicos (D'ALMEIDA; MONTEIRO, 1996).

Desse modo, neste trabalho será realizado o estudo sobre a síntese de nanopartículas de prata em meio aquoso, reduzindo e estabilizando-as com citrato de sódio. As nanopartículas foram caracterizadas por espectroscopia UV-visível, espalhamento de luz dinâmica (DLS) e análise de pH, tanto imediatamente após a síntese quanto após cinco meses de armazenamento. A análise focará na distribuição e no tamanho das nanopartículas, visando a melhor estabilidade temporal para posterior incorporação na resina epóxi. Após a obtenção do nanomaterial, o produto será submetido à análise UV-visível para avaliar a inserção das nanopartículas na resina.

Metodologia

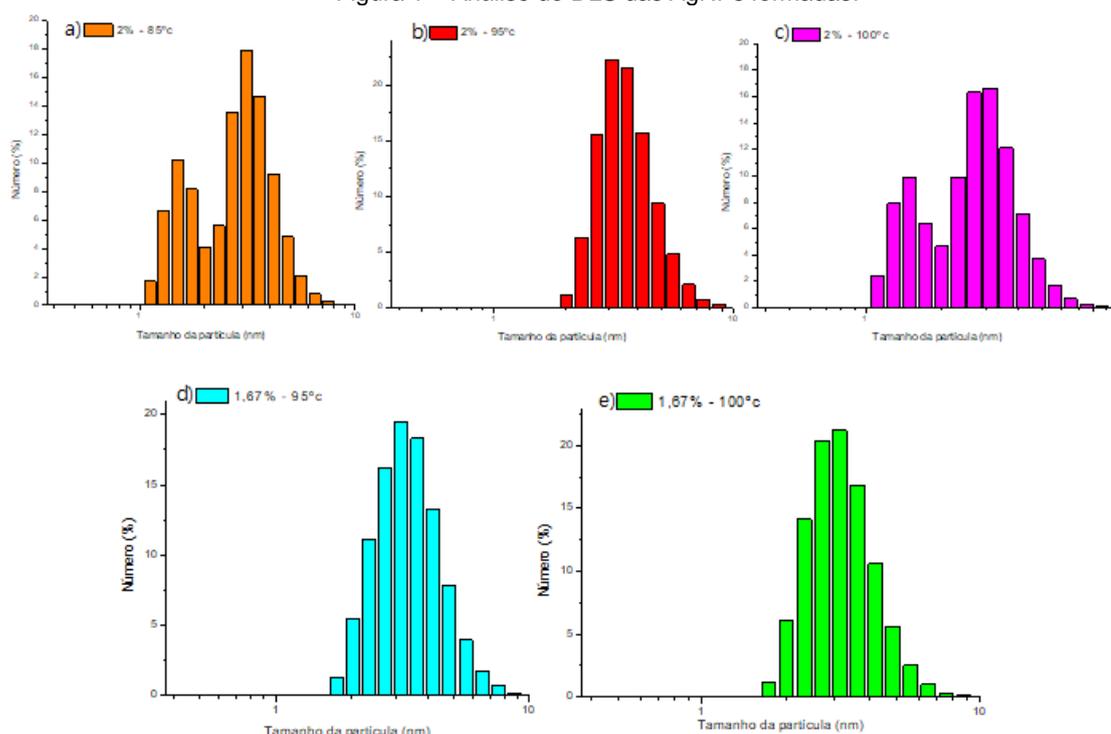
Para o processo de síntese foi utilizado as temperaturas/Concentrações de Citrato de sódio: 100°C/2%; 95°C/2%; 85°C/2%; 75°C/2%; 100°C/1,67%; 95°C/1,67%; 85°C/1,67%; 75°C/1,67%. Estas condições experimentais foram baseadas em relatos da literatura. No processo de síntese, preparou-se uma solução de 150 mL AgNO_3 (1mol.L^{-1}) e, em seguida, colocou-se sob agitação magnética até a temperatura desejada. Logo, foi adicionado 10mL de solução de citrato de sódio, mantendo-a sob agitação constante por 7 min, ou até atingir uma coloração verde acinzentada. A solução coloidal foi armazenada em frasco âmbar, em temperatura 7°C, e caracterizada pelo UV-visível, DLS a fim de saber sua estabilidade em relação ao tempo. Além disso, a análise do pH foi realizada, onde a solução de AgNPs foi alicotada em 10 amostras, sendo estas ajustadas para pH variando entre 3 e 10.

A proporção adequada para a mistura da resina com o agente de cura foi indicada pela Redelease, sendo de 2:1. Primeiramente, adicionou 1g de resina e 50mL das AgNPs secas em uma placa de petri a 50°C durante 24h, e misturou manualmente com o auxílio de um bastão de vidro. Sequentemente, adicionou-se 0,5g de endurecedor e misturou novamente. Ao fim do processo, obteve-se a resina epóxi curada contendo AgNPs.

Resultados

Nem todas as condições experimentais da Tabela 1 levaram a resultados satisfatório. Não houve formação de nanopartículas para as condições de temperatura/concentração de citrato de sódio: 75°C/2,00%, 75°C/1,67% e 85°C/1,67%. A figura 1 apresenta as distribuições dos diâmetros hidrodinâmicos, mensuradas pela técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), das coloidais sintetizadas nas condições experimentais que permitiram a obtenção de AgNPs.

Figura 1 – Análise do DLS das AgNPs formadas.

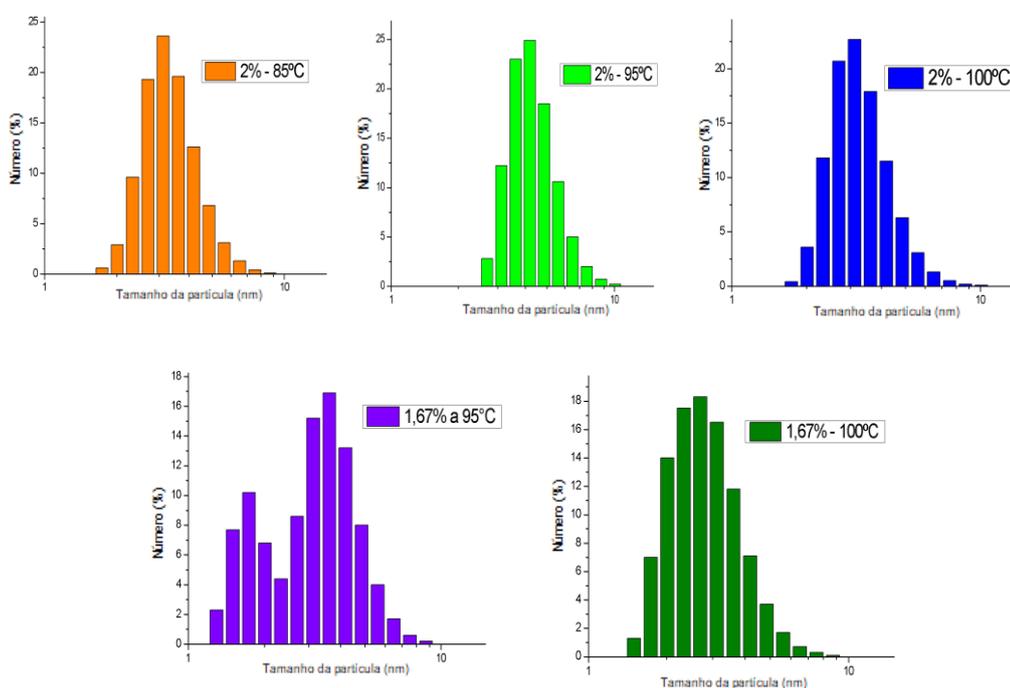


Fonte: As autoras, 2023

Após a síntese, a distribuição bimodal dos diâmetros hidrodinâmicos foi observada nas AgNPs formadas com 2% de citrato de sódio a 85 e 100°C. A distribuição monomodal dos diâmetros

hidrodinâmicos foi mostrada para 2% a 95°C, e nas amostras com 1,67% de citrato de sódio. Os resultados após 5 meses de armazenamento são apresentados na Figura 2.

Figura 2 – Análise do DLS das AgNPs após 5 meses.



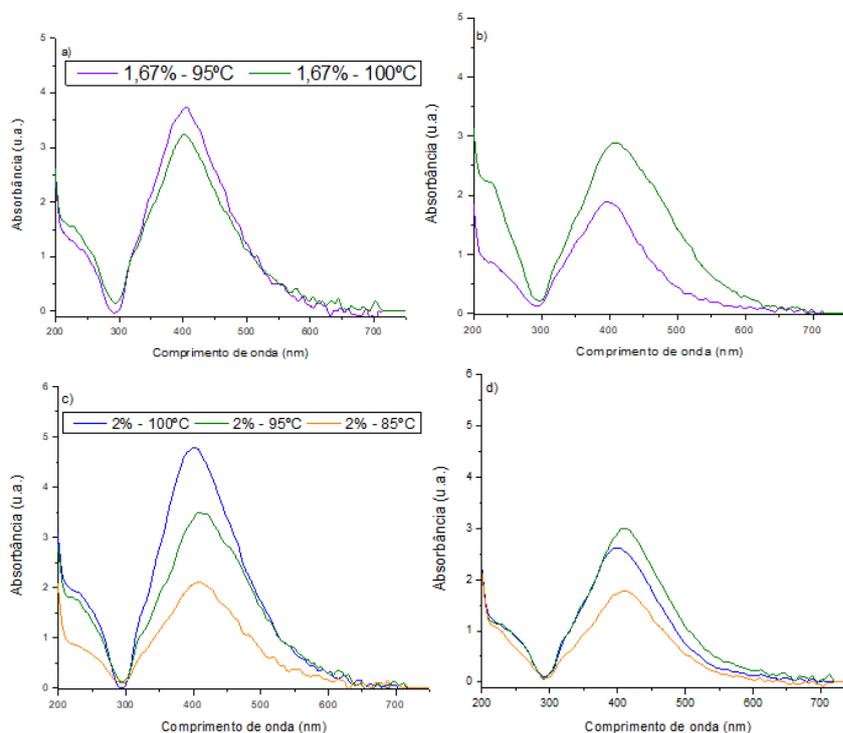
Fonte: As autoras, 2023

Após 5 meses, todos os gráficos mostram soluções coloidais mais polidispersas em comparação das análises realizadas logo após a síntese. Aquelas sintetizadas com 2% de citrato de sódio apresentaram uma distribuição monomodal dos diâmetros hidrodinâmicos. Para AgNPs feitas com 1,67% de citrato de sódio, a distribuição dos diâmetros hidrodinâmicos é bimodal para 95°C, enquanto a amostra é monomodal a 100°C.

Os resultados das caracterizações de UV-visível das amostras recém-sintetizadas e após 5 meses estão apresentados na figura 3. As amostras foram sintetizadas a partir de concentrações de 1,67% e 2,00%, de citrato de sódio, respectivamente e nas temperaturas de 85°C, 95°C e 100°C. Após 5 meses é notável pelos gráficos 3a e 3b que há uma queda acentuada da banda de ressonância plasmônica de superfície para a solução coloidal sintetizada a 1,67% na temperatura de 95°C. Após o mesmo período, o deslocamento é menor para a mesma concentração a 100°C. Enquanto, nos gráficos 3c e 3d mostram que, dentre as soluções feitas com 2% de citrato de sódio, a solução que apresentou maior deslocamento em sua banda de ressonância plasmônica de superfície, após 5 meses, foi aquela sintetizada a 100°C.

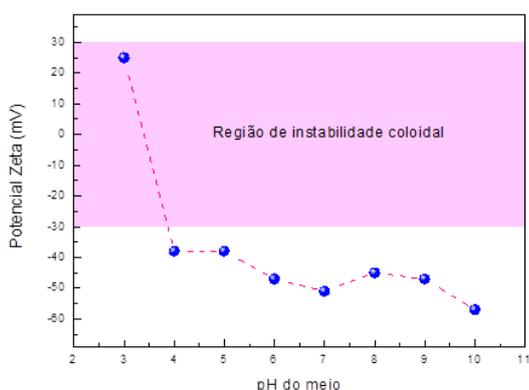
Desta forma, na análise dos resultados das sínteses após 5 meses, a condição experimental que mostrou maior estabilidade foi aquela com 1,67% de citrato de sódio sintetizada a 100°C. Portanto, essa condição foi escolhida para investigar a influência do pH no meio e, os resultados são apresentados na figura 4.

Figura 3 – Comparações dos espectros UV-visível AgNPs; a) 1,67% recém-sintetizadas; b) 1,67% após 5 meses; c) 2% recém-sintetizadas; d) 2% após 5 meses.



Fonte: As autoras, 2023

Figura 4 –Influência do pH do meio na estabilidade coloidal das AgNPs.

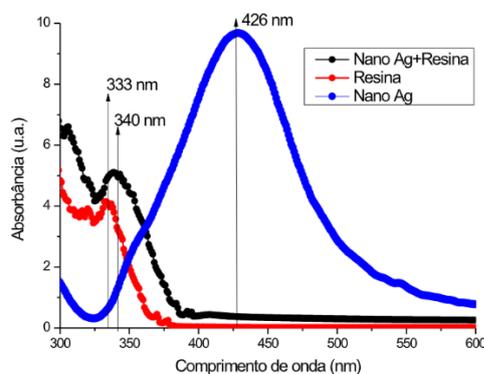


Fonte: As autoras, 2023

No gráfico 4, a análise por Potencial Zeta mostra as mudanças na interface com o meio dispersante (SCHAFFAZICK, R. S. et al., 2003). A análise das soluções de AgNPs ocorreu alterando o pH do meio. Observa-se que, para valores de pH abaixo de 4 o potencial Zeta registrado foi menor que 30 mV e maior que -30 mV, sendo considerado um intervalo de instabilidade coloidal. Entretanto para valores de pH de 4 a 10, os valores deste potencial foram inferiores a -30 mV, indicando estabilidade coloidal (CACUA, 2019).

Na figura 5 é apresentado a inserção de nanopartículas na resina epóxi. Observa-se espectros de absorção no UV-Vis da resina curada de maneira padrão, da resina curada com nanopartículas de prata e a banda de ressonância plasmônica da solução coloidal de AgNPs.

Figura 5 - inserção das AgNPs na resina epóxi.



Fonte: As autoras, 2024

É evidenciado um deslocamento do espectro da resina curada com nanopartículas em relação a resina curada de forma padrão.

Discussão

As AgNPs sintetizadas a uma concentração de 1,67% a 95°C, após 5 meses, apresentaram duas bandas, indicando a presença de nanopartículas de dois tamanhos distintos. De acordo com a literatura, nanopartículas maiores tendem a apresentar maior agregação, o que se manifesta por uma banda de ressonância plasmônica mais larga e deslocada para comprimentos de onda mais elevados (SONG, KIM, 2009). Os dados apresentados na figura 3(a) e 3(c) são caracterizados por tamanhos de nanopartículas relativamente menores. Em contraste, a figura 3(b) e 3(d) mostram uma queda mais acentuada, uma banda mais ampla e deslocamento para comprimentos de onda maiores, refletindo um aumento nas interações entre as estruturas e, devido ao processo de aglomeração. Dessa forma, é possível concluir que, após 5 meses de síntese, as AgNPs com melhor estabilidade são aquelas sintetizadas a uma concentração de 1,67% a 100°C.

A estabilidade das nanopartículas de prata está diretamente relacionada à força do agente estabilizador. Se a solução apresentar estabilidade, isso indica a eficácia do agente estabilizador. Os valores de potencial zeta entre -30 mV e 30 mV são considerados próximos ao ponto isoeletrico, refletindo uma faixa de instabilidade coloidal, onde não há força suficiente para impedir a agregação das AgNPs (CACUA, 2019). Embora o pH do meio em 3 esteja na zona de instabilidade coloidal, tornando o agente estabilizador ineficaz, valores entre 4 e 10 situam-se na zona de estabilidade coloidal.

A figura 5 apresenta a incorporação de nanopartículas de prata na resina epóxi. O espectro exibe uma banda de absorção próximo a comprimento de onda em 333 nm, indicando a absorção da resina epóxi. No entanto, ao comparar os espectros, nota-se um deslocamento na banda de absorção de 7nm para a resina com AgNPs, indicando a contribuição das nanoestruturas no espectro do material. A baixa absorção na região de ressonância plasmonica das AgNPs pode estar associada a uma baixa concentração de nanopartículas, o que diminui a interação partícula-partícula, aumentando a distância entre elas e, conseqüentemente, reduzindo a capacidade de excitação coletiva na superfície (SANTOS, T. E., 2011). A resina contendo AgNPs pode ser ter uma alta aplicabilidade em superfícies com objetivo de inibir o crescimento bacteriano na superfície, mas estudos futuros deverão contribuir para determinar esta eficiência.

Conclusão

No processo de síntese das AgNPs foi observado que a condição experimental com a concentração de citrato de sódio de 1,67% a 100°C apresentou o melhor resultado, mantendo suas características após 5 meses de armazenamento. O estudo da influência do pH do meio também foi de importância na determinação da estabilidade das AgNPs, quando foi observado a estabilidade das coloides para valores de pH do meio acima de 4. A inserção das nanopartículas de prata na resina epóxi foi alcançada, apresentando deslocamento da banda de absorção na região do UV-Vis, em comparação a banda de absorção da resina curada sem adição das nanoestruturas.

Referências

BETTIO, C. D. **Efeitos de toxicidade de nanopartículas metálicas para espécies de microalgas marinhas e dulcícolas: uma revisão.** 2020. 47 f. Dissertação (Trabalho de conclusão de curso para Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária)-Universidade Federal da Fronteira Sul, 2020.

CACUA, K. et al. Surfactant concentration and pH effects on the zeta potential values of alumina nanofluids to inspect stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 583, 2019

CHEN, X.; SCHLUESENER, H. J. Nanosilver: A nanoproduct in medical application. **Toxicology Letters.**, v. 176, n. 1, p. 1-12, 2008.

D'ALMEIDA, J. R. M.; MONTEIRO, S. N. Efeito da Variação da Razão Resina/Endurecedor sobre a Resistência ao Impacto de uma Resina Epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.**, v. 6, n. 1, p. 44-49, 1996.

FAN-LONG. J.; XIANG. L.; SOO-JIN. P. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry.**, v. 29, p. 1-11. 2015.

MOSQUIM LEMES, G.; LIMA CASTILHO, M.; RANIERO, L. Influência da concentração de citrato de sódio na formação de nanopartículas de prata. In: XXI ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2017, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: Univap, 2017. p. 1-5.

SANTOS, M. C. **Síntese de nanopartículas de prata e avaliação da toxicidade em caramujos.** 2020. 65 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, 2020.

SANTOS, T. E. **Inserção de nanopartículas metálicas em resina epóxi: estudos espectroscópicos.** 2011. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, 2011.

SONG, Y.J.; KIM, S.B. 2009. Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 32, p. 79-84, 2009.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Central de Laboratórios Multiusuário – UNIVAP / IP&D pelo suporte e estrutura caracterização da resina. Os autores também agradecem ao CNPq, o suporte financeiro concedido por meio do projeto nº 302158/2022-7.