

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE AG/TiO₂

M. E. B. DE SOUSA¹, M. L. AGUIAR¹ e P. F. R. REMIRO¹

¹ Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: mariaelisaberriel@gmail.com

RESUMO – Nas últimas décadas, houve um crescente interesse nos estudos da nanotecnologia, devido à expectativa que os nanomateriais podem causar na melhoria da qualidade de vida e na preservação do meio ambiente. Nesse contexto, esse estudo tem por objetivo sintetizar e caracterizar nanocompósitos de Ag/TiO₂, para serem aplicados em meios filtrantes utilizados em filtros comerciais empregados no condicionamento de ar de ambiente internos, para que possam atuar como agente biocida. Para identificar o método mais simples, eficaz e reprodutível, foram investigados quatro métodos de síntese: o método sol-gel proposto por Pan (2010); o Pan (2010) adaptado, no qual foi acrescentado uma etapa de calcinação; o método I, proposto pela autora, que consiste da síntese do TiO₂ acrescentado à síntese de nanopartículas de prata; e o método II, também proposto pela autora, semelhante ao método I, mas na presença de um agente dispersante. Ao final, as amostras produzidas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS). Através dos resultados obtidos concluiu-se que foi possível obter nanocompósitos de Ag/TiO₂ pelos quatro métodos estudados, mas o método Pan (2010) adaptado se mostrou mais eficaz, por possuir menor tempo de síntese e pela formação de nanopartículas de prata mais estáveis dispersas sobre uma matriz de dióxido de titânio através dos resultados do MEV.

1. INTRODUÇÃO

A grande área superficial das nanopartículas lhes conferem efeitos mais pronunciados e, dentre esses efeitos, a ação bactericida de alguns metais, como prata e titânio, permite que nanopartículas e nanocompósitos de metais tenham grande potencial para atuarem como agentes antibacterianos em diversas áreas, como na indústria alimentar, desinfecção de água, ar e de outros campos relacionados.

A ação antibacteriana da prata é conhecida desde a antiguidade, contudo, o alto custo de obtenção desse material impede sua maior utilização no combate a microrganismos e infecções. O uso desse material em escala nanométrica, além de mais eficaz em sua ação contra microrganismos, reduziria a quantidade de material utilizado (Yu et al, 2011). Dióxido de titânio (TiO₂) é um dos fotocatalisadores mais eficazes atualmente em uso, devido ao seu forte poder oxidante, a sua não-toxicidade e estabilidade física e química a longo prazo. É relatado que a combinação com nanopartículas de prata aumenta expressivamente a atividade fotocatalítica de TiO₂. Sendo assim, nanocompósitos Ag/TiO₂ possuem a vantagem de

pronunciar a função antibacteriana do nanomaterial para uma ampla gama de condições de trabalho (ZHAO; KOZUKA; YOKO, 1996).

Neste contexto, este trabalho teve como proposta sintetizar e caracterizar nanocompósitos de Ag/TiO₂, para serem aplicados em filtros de ar. A finalidade dessa investigação é, posteriormente, utilizar esses meios filtrantes modificados em equipamentos de condicionamento de ar, em ambientes internos, para minimizar os bioaerossóis (bactérias e fungos) presentes no material particulado de ambientes internos.

2. MÉTODOS

As sínteses dos nanocompósitos Ag/TiO₂ foram feitas através de quatro métodos diferentes a fim de compará-los e testar suas reprodutividades e eficiências. Nos itens seguintes serão descritas as quatro sínteses realizadas.

2.1. Método proposto por Pan (2010)

Pan (2010) obteve bons resultados na síntese de nanocompósitos de Ag/TiO₂ pelo método sol-gel, realizando os testes da seguinte forma: 5mL de butóxido de titânio (IV) (0,014 mol) foram adicionados a 9,6 mL de ácido acético (0,16mol) com agitação contínua. Foram dissolvidos 0,121g de nitrato de prata (0,000712 mol, de modo que a proporção em mols Ag/Ti= 0,05) em 30mL de água duas vezes destilada após a adição de 0,9g de goma arábica. A mistura foi aquecida a 60°C por 30min para dissolver completamente o agente dispersante (goma arábica). A solução foi então resfriada a temperatura ambiente e foi adicionada gota-a-gota à solução contendo butóxido de titânio, mantendo agitação constante.

Citrato de sódio foi usado como agente redutor a uma concentração de 0,4M e volume de 3,56mL, que foi adicionado à solução sobre vigorosa agitação e misturado por 3 horas a 60°C. Um igual volume de etanol foi adicionado para precipitar pó de TiO₂ da suspensão coloidal e a solução foi filtrada. O sobrenadante foi removido e 25mL de álcool etílico foram adicionados para suspender e lavar o filtrado coloidal. O produto coloidal foi centrifugado a 4500 rpm por 30min, o sobrenadante foi removido, 5mL de água destilada foram adicionados e o coloide foi novamente centrifugado a 4500 rpm por 30min. O produto coloidal foi então lavado um total de 3 vezes com etanol e água.

2.2. Método Pan (2010) adaptado

O método Pan (2010) adaptado foi baseado no método descrito por Pan (2010), com a seguinte modificação: após a adição do agente redutor (concentração de 0,4M e volume de 3,56mL) à solução sobre vigorosa agitação e misturado por 3 horas a 60°C, a solução foi calcinada para evaporar os materiais orgânicos. A calcinação foi feita em uma mufla a 400°C por 1h em um cadinho de alumina previamente tratado (tratamento termico a 1000°C por 30min). Em seguida, o material foi desaglomerado por moagem em almofariz e foi feito um peneiramento em peneira de malha 200 (74mm) e o cadinho foi colocado novamente na mufla a 900 °C por mais 2h, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min.

2.3. Método I proposto pela autora

Para o preparo do nanocompósito de AgTiO_2 , nanocompósitos de dióxido de titânio foram adicionados à síntese da nanopartícula de prata, de modo que foi formado Ag/TiO_2 . Os métodos descritos a seguir foram baseados nos procedimentos descritos por Câmara (2004), Zoccal (2010) e Turkevich et al (1951).

A síntese do nanocompósito de dióxido de titânio descrita a seguir faz parte do método do precursor polimérico, também chamado método Pechini: 62,5g de ácido cítrico foram dissolvidos em 250mL de água, sob agitação constante e aquecimento em um agitador magnético a 70 °C e 500rpm e um volume de 31,7mL de isopropóxido de titânio foi dissolvido nessa solução em cotas de 10ml, obtendo-se uma solução límpida e estável que foi deixada sob agitação e aquecimento por 1,5h. Em seguida, o aquecimento foi encerrado, agitou-se a solução por mais 3h e a quantidade de titânio foi gravimetricamente determinada.

A gravimetria foi feita em um cadinho de alumina previamente tratado (tratamento termico a 1000°C por 30min), no qual foram adicionados 5mL da solução de citrato de titânio e foi levado a uma chapa de aquecimento a 120°C para evaporar o solvente remanescente e foram adicionados 8,53mL de etilenoglicol para promover a polimerização. O aquecimento foi mantido até que o volume caísse pela metade, formando uma resina, que foi lavada para calcinação em uma mufla a 400°C por 1 horas. Em seguida, o material foi desaglomerado por moagem em almofariz e foi feito um peneiramento em peneira de malha 200 (0,074mm) e o cadinho foi colocado novamente na mufla a 900 °C por mais 2h, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min. O nanomaterial TiO_2 apresentou a forma de um pó sólido branco.

Para a síntese da nanopartícula de prata, foi utilizado o método de Turkevich, através da redução de nitrato de prata com citrato de sódio: em 125mL de água de uma solução 1mM de AgNO_3 , foram adicionados 0,19965g de TiO_2 , de modo que a relação TiO_2/Ag foi 20/1. Essa solução foi colocada em aquecimento de 100°C e agitação a 1100 e 5mL de citrato de sódio (0,04M) foram gotejados por cerca de 5min. Em seguida, o aquecimento foi encerrado e a agitação foi mantida por mais 5min.

2.4. Método II proposto nessa pesquisa

O método II seguiu o mesmo procedimento do método I, mas com a adição de um agente dispersante na síntese da nanopartícula de prata (método de Turkevich): em 125mL de água de uma solução 1mM de AgNO_3 , foram adicionados 0,00419g do dispersante (que equivale a 2,5% da massa total) e 0,02125g de TiO_2 . Essa solução foi colocada em aquecimento de 100°C e agitação a 1100 e 5mL de ácido cítrico foram gotejados por cerca de 5min. Em seguida, o aquecimento foi encerrado e a agitação foi mantida por mais 5min.

3. RESULTADOS

A caracterização das amostras foi feita através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) no Laboratório de Caracterização Estrutural (DEMa/ UFSCar). A Figura 1 mostra as imagens obtidas pelo MEV (FEI Inspect S 50 e Philips XL-30 FEG) dos resultados dos quatro métodos estudados. Os equipamentos apresentaram uma limitação na visualização da escala nanométrica, contudo foi possível identificar pequenas partículas, principalmente no método I, no qual essas pequenas partículas aparentam ter aproximadamente 50nm.

Figura 1. MEV das amostras obtidas pelos métodos: (1) método proposto por Pan (2010); (2) Pan (2010) adaptado; (3) método I; (4) método II.

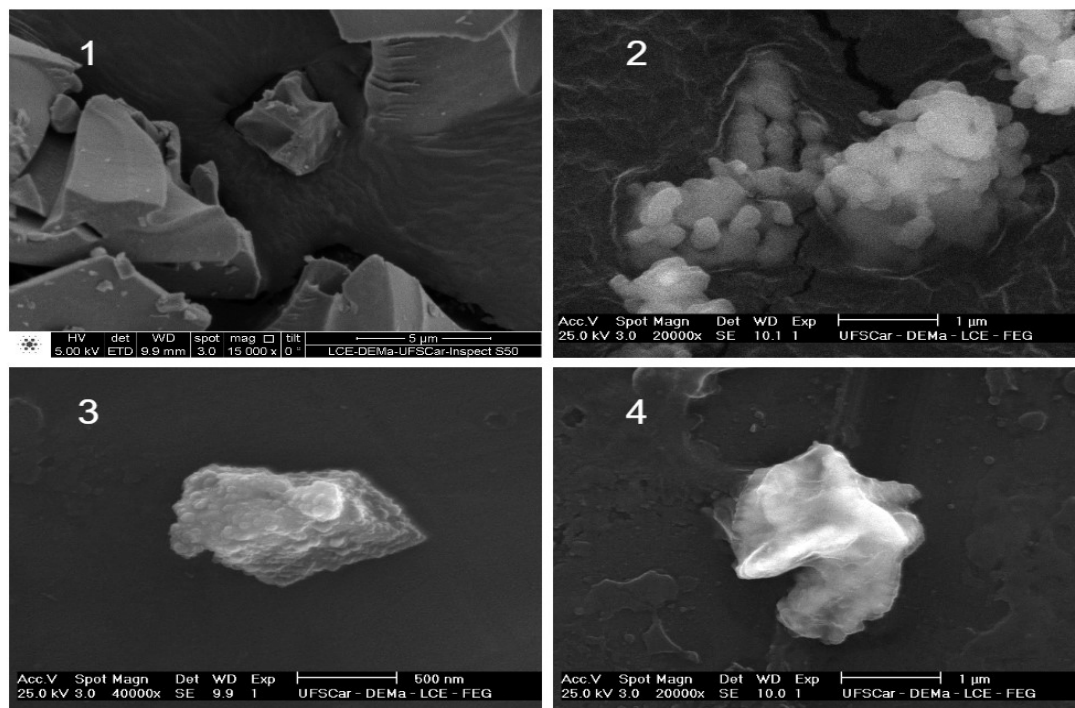
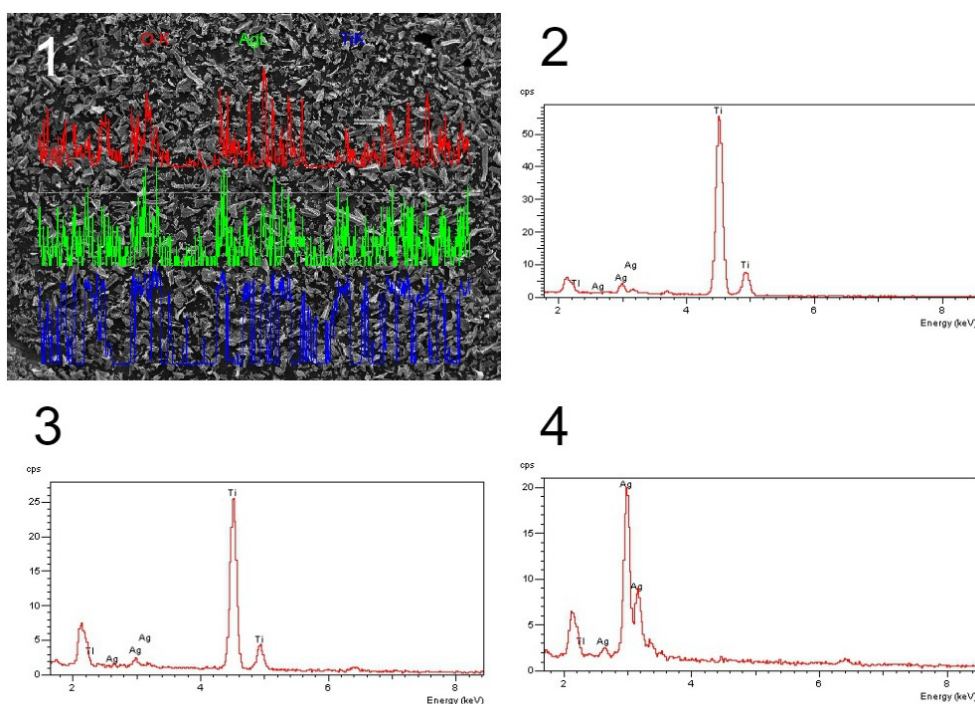


Figura 2. Imagem da linha de composição da amostra do método proposto por Pan (2010) (1) e imagens do EDS das amostras obtidas nas sínteses: (2) Pan (2010) adaptado; (3) método I; (4) método II.



Os resultados da Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) e da linha de composição mostrados na Figura 2 permitiram identificar os elementos químicos presentes na amostra e, assim, confirmar que o nanocompósito Ag/TiO₂ foi sintetizado, pois, para todos os métodos, a linha de composição e o EDS indicaram que as amostras foram constituídas principalmente de titânio, oxigênio e prata.

Apenas com o aparelho FEI Magellan 400 L foi possível chegar na escala nanométrica com boa resolução. Com esse equipamento, foram feitas análises de TiO₂ sintetizado pelo método Pechini e Ag/TiO₂ sintetizado pelo método Pan (2010) adaptado. A Figura 3 indica que a amostra de TiO₂ era constituída de partículas menores que 70nm até partículas maiores que 300nm. Já na Figura 4 é possível identificar partículas de Ag/TiO₂ com tamanhos em uma faixa de aproximadamente 60 até 120nm. Além disso, nessa mesma figura em maior escala (à esquerda), o TiO₂ parece formar uma matriz que se assemelha à Figura 3 e, nessa matriz estão dispersas as nanopartículas de prata.

Figura 3. Dióxido de Titânio em nanoescala.

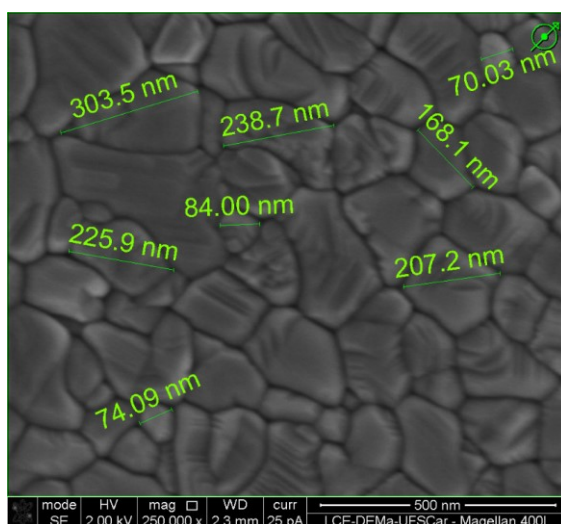
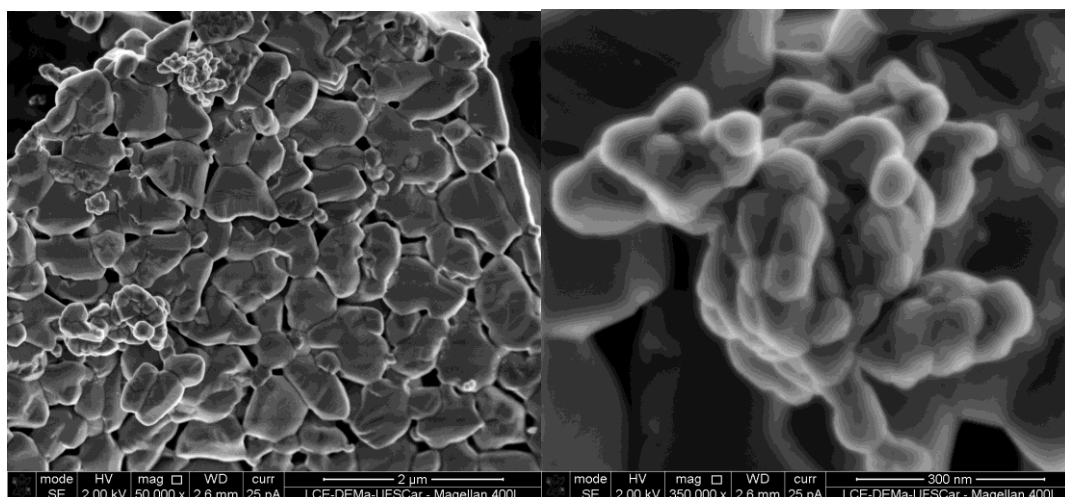


Figura 4. Nanocompósito Ag-TiO₂ em micro e nanoescala.



4. CONCLUSÃO

Os resultados permitiram concluir que os nanocompósitos de Ag/TiO₂ foram conseguidos pelos quatro métodos estudados, pois a linha de composição e o EDS indicaram que as amostras foram constituídas principalmente de titânio, oxigênio e prata. Além disso, o MEV indicou partículas de Ag/TiO₂ menores que 500nm na amostra do método I, partículas com tamanhos em uma faixa de aproximadamente 60 até 120nm no método Pan (2010) adaptado e partículas de TiO₂ entre 70 e 300nm, sintetizadas pelo método Pechini.

Dentre os quatro métodos, o método Pan (2010) adaptado se mostrou mais interessante por possuir menor tempo de síntese, por ter se mostrado ser facilmente reprodutível e pela formação de nanopartículas de prata dispersas sobre uma matriz de dióxido de titânio observadas através dos resultados do MEV.

5. REFERÊNCIAS

CÂMARA, M. S. C. da. *Síntese e caracterização a nível nanométrico da fase Li₂ (M) Ti₃O₈, M=Zn, Co e Ni pelo método Pechini*. 2004. 114p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

PAN, X. et al. Nanocharacterization and bactericidal performance of silver modified titania photocatalyst. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 77, n. 1, p. 82-89, 2010.

TURKEVICH, J et al.. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc* 11, 55–75.

ZHAO, G.; KOZUKA, H.; YOKO, T. Sol-gel preparation and photoelectrochemical properties of TiO₂ films containing Au and Ag metal particles. *Thin Solid Films*, v. 277, n. 1, p. 147-154, 1996.

ZOCCAL, J. V. M. *Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂ pelo método do precursor polimérico*. 2010. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

YU, B. et al. Synthesis of Ag–TiO₂ composite nano thin film for antimicrobial application. *Nanotechnology*, IOP PUBLISHING, v. 22, n. 11, p. 1-9, 2011. Disponível em: <stacks.iop.org/Nano/22/115603> Acesso em: abr, 2015.