



FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA SUPORTADAS EM CELULOSE MEDIANTE IRRADIAÇÃO DE LUZ

Chadia Schissler^{1*}, Milleny Ferreira¹; Manuelle Boeira¹;
Jacqueline Arguello¹; Vladimir Lavayen¹

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil
chadia.schissler@gmail.com

Palavras-Chave: Química Verde, Nanoestruturas de Prata, Tecido de Algodão.

Introdução

As nanopartículas de prata (AgNPs) são estruturas nanométricas com potencial de aplicação em diversas áreas, como eletrônica, óptica, catálise, sensoriamento, medicina e biotecnologia, em virtude de suas características intrínsecas, como alta condutividade elétrica, efeito de ressonância de plásmons de superfície, atividade antimicrobiana, anti-inflamatória e anticancerígena. (Abid *et al.* 2022; Alam *et al.* 2014). As AgNPs podem ser obtidas por métodos físicos, químicos e biológicos. Dentre os métodos químicos temos as rotas tradicionais e as alternativas ou rotas verdes (Pryshchepa; Pomastowski; Buszewski, 2020; Rafique *et al.*, 2017). Esta última segue delineamentos dos princípios da química verde e está fundamentada no uso de extratos naturais, os quais são ricos em biomoléculas ativas, como antioxidantes, flavonoides e compostos fenólicos, que vem sendo muito aplicados como agentes redutores, capazes de promover uma reação redox com um precursor de prata, comumente um sal, ao doar densidade eletrônica e íons de hidrogênio, provoca a redução de íons de prata Ag^+ para Ag^0 , originando as AgNPs (Munir *et al.*, 2021; Philip, 2010; Rahuman *et al.*, 2022).

Os extratos vegetais são fontes ricas de compostos bioativos, como fenóis, flavonoides, terpenoides, alcaloides, açúcares, aminoácidos e proteínas, que podem atuar como redutores e estabilizantes das AgNPs. (Munir *et al.*, 2021; Philip, 2010; Rahuman *et al.*, 2022). Os tecidos são materiais à base de fibras que possuem longas cadeias de carbono. A maioria deles exibe uma estrutura hidrofílica, porosa. O que torna um ambiente propício para o crescimento de microrganismos, como bactérias patogênicas e geradoras de odores (Chen *et al.*, 2023). A modificação das superfícies desses materiais com nanopartículas pode assegurar um bom desempenho na inibição da atividade bacteriana (Syafiuddin *et al.*, 2020). Neste reporte abordamos a formação de AgNPs suportadas em uma matriz biodegradável, e biocompatível de celulose usando uma fonte luminosa na região visível além de extrato vegetal para formação das nanopartículas. Foi utilizado uma rota de química verde por ser mais limpa e econômica que a tradicional.



Material e Métodos

O método para síntese das nanopartículas de prata foi adaptado de Franzolin *et al.* (2022). Foi utilizado extrato aquoso vegetal como agente redutor e nitrato de prata, 99% (AgNO_3) como precursor. Foram recortados tecidos com dimensões de 3×3 cm, posteriormente lavados com água Milli-Q ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ a 25°C) e secos. (i) A primeira amostra de tecido foi submersa somente em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, por poucos minutos, e lavada com água Milli-Q e reservada, esta foi denominada como controle (tecido branco). Na sequência, (ii) uma amostra de tecido foi submersa em uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, após em uma solução de AgNO_3 , e no extrato vegetal. Provocando instantaneamente perda da coloração, tendo finalmente uma cor marrom claro, finalmente, os tecidos foram pendurados em uma armação de arame e colocados dentro da câmara de luz, as quais foram irradiadas com a fonte luminosa, Fita LED RGB 5050 5M IP65 de 24 watts, durante uma hora. Após esse tempo foi retirado e caracterizado o tecido, que foi denominado, 3TMC.

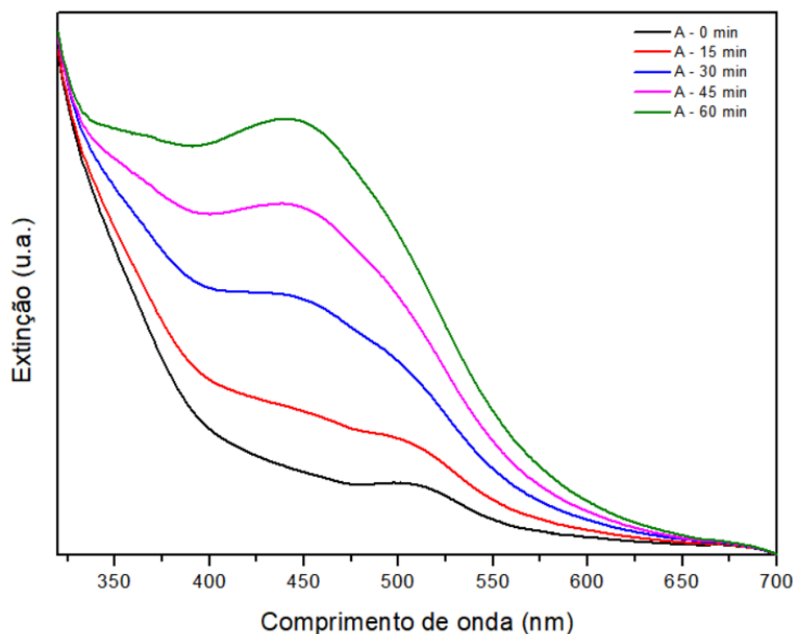
As análises das amostras de AgNPS foram realizadas, na faixa de 200 a 800 nm utilizando o equipamento Varian Cary 50 UV-Visible Spectrophotometer com caminho ótico de 1 cm. A composição e o estado químico foram investigados com base nas áreas e energias de ligação dos picos de fotoelétrons $\text{Ag}3d$ e $\text{O}1s$ em um equipamento Omicron Sphera com 7 channeltrons. A escala de energia de ligação foi calibrada medindo o pico $\text{C}1s$ a $285,0 \text{ eV}$ e a precisão da medida foi de $\pm 0,1 \text{ eV}$. A morfologia das amostras analisadas foi examinada usando o equipamento SU3500, Hitachi, Japão com um feixe primário de 10 KeV e um detector de íons secundários. A distribuição elementar na superfície foi observada em um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um detector de energia dispersiva de raios X (EDX) (QUANTAX 100, Bruker, Alemanha) com aceleração de tensão de $30,0 \text{ kV}$ e distância de trabalho de $10,8 \text{ mm}$.

Resultados e Discussão

Nos espectros de absorção eletrônico da suspensão onde se mergulho os tecidos irradiados se observa, veja-se Figura 1, o aumento da intensidade perto de 450 nm associado a banda plasmônica de superfície, LSPR. Assim como a presença de uma banda de baixa intensidade a 520 nm nas amostras sem irradiação, onde à medida que o tempo de irradiação aumenta esta banda desaparece (Tania; Ali; Bhuiyan, 2021; Yazdanshenas e Khalilabad, 2013).

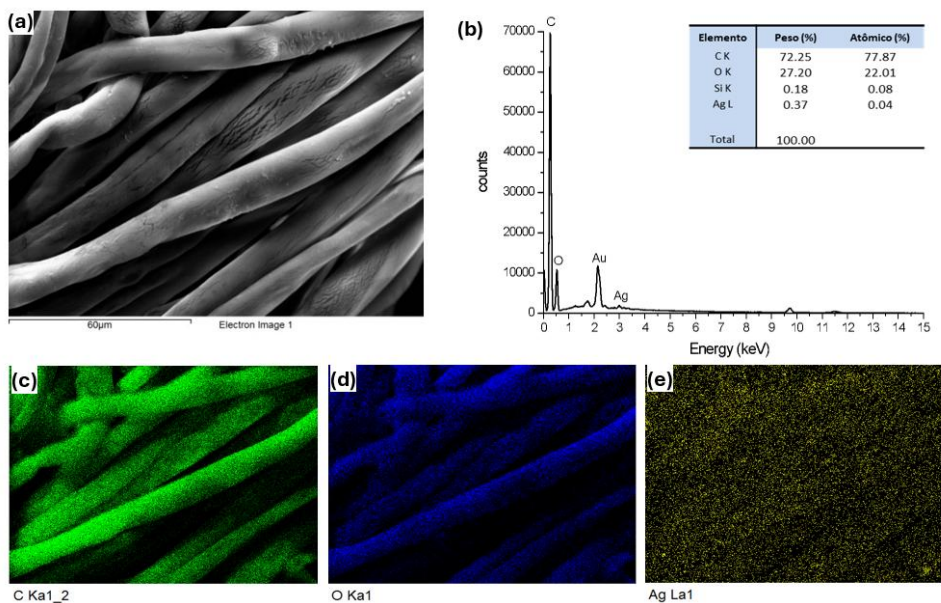
A formação da banda plasmônica é um indicativo da formação de agregados coloidais através do modelo de amadurecimento de Ostwald (Alarcon *et al.*, 2023; Zong *et al.*, 2014). A concentração do AgNO_3 nas dispersões preparadas foi de $4,0 - 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Baseado no máximo de intensidade no comprimento de onda, λ , o tamanho das AgNPs, depois de uma hora de irradiação, é 71 nm ($\lambda = 432 \text{ nm}$), e 48 nm ($\lambda = 402 \text{ nm}$).

Figura 1: Espectros de absorção eletrônica de AgNPs irradiadas por 1 hora com luz branca.



Os tecidos denominados controle e 3TMC foram submersos em solução de NaOH para promover a conversão da celulose em álcali celulose. Segundo CAO *et al.* (2021) a maioria dos íons Na^+ interage com grupos funcionais O – H. Na sequência o tecido 3TMC, foi submerso no extrato vegetal, com propósito de promover a conversão de íons prata em AgNPs pela irradiação com a fonte luminosa. A Figura 2 ilustra apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do tecido 3TMC e o respectivo espectro EDS de varredura (MEV) do tecido 3TMC e o respectivo espectro EDS.

Figura 2: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do tecido marrom claro, 3TMC (a); espectro EDS e composição elementar (b); mapeamento elementar (c,d,e) do carbono, oxigênio e prata, respectivamente

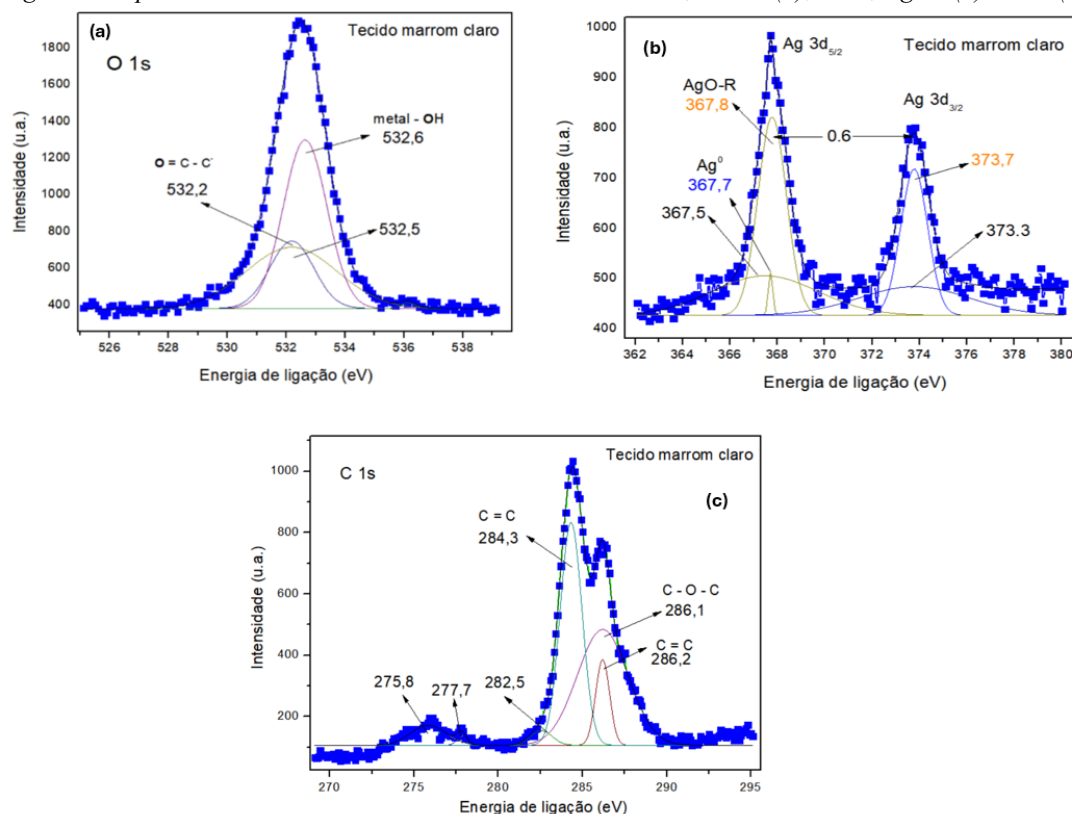


Ao analisar imagens de MEV do tecido 3TMC é possível observar a presença de pequenos grupos aderidos a fibra têxtil, ademais a análise de mapeamento nas amostras analisadas forneceu informações quanto a composição elementar de carbono, oxigênio e prata. A Figura 2 mostra a presença de irregularidades relacionadas com a formação de Ag_2O , e AgNPs por causa da reação de prata em meio básico (Salgado *et al.*, 2023; Tania; Ali; Bhuiyan, 2021; Chen *et al.*, 2023).

Os espectros de XPS, veja-se Figura 3, do pico O(I), em 531,1 eV, é característico dos íons O^{2-} do oxigênio da rede superficial em matriz de óxido metálico. Com um valor maior de energia de ligação, observa-se o pico O(II) em torno de 531,6 eV atribuído ao oxigênio de defeitos na matriz de óxidos metálicos, relacionados a vacâncias de oxigênio. Finalmente, a banda da espécie O(III), em 532,6 eV, está relacionada à hidroxila superficial do grupo (metal—OH), a qual pode estar relacionada a vagas aniônicas que apresentam alteração da densidade de carga eletrônica. (Jain *et al.*, 2019). Esta banda de oxigênio não reticular também é atribuída a presença de íons O^- superficiais que apresentam menor densidade eletrônica.

As análises dos espectros XPS do tecido marrom claro, 3TMC, apresentam energias de ligação Ag 3d_{5/2} em 367,7 e 367,8 eV, atribuídos à presença de prata metálica (Ag^0) e da espécie de prata provenientes do Ag_2O (Ag^+), respectivamente, a quais estão em concordância com a literatura (Prieto *et al.*, 2012).

Figura 3: Espectros de XPS da amostra de tecido marrom claro, 3TMC (a); O 1s, Ag 3d (b) e C1s (c).





Os espectros C1s foram ajustados ao carbono em diferentes ambientes químicos. Assim, a sinal em 286,2 eV é atribuído a C-O-C. Em 286,1 eV C-O-C, 284,3 eV atribuídos a ligações C=C/C-C, 282.5 eV relacionado a formação de C-Ag. As bandas em 277,7 eV e 275,8 eV estão relacionados de picos satélites da fonte de raios X, em vez de ligações químicas específicas do carbono (Bhaduri *et al.*, 2013; Prieto *et al.*, 2012).

Conclusões

As nanopartículas obtidas neste trabalho revelaram-se promissoras para estudos futuros, uma vez que apresentaram certa estabilidade, conforme apresentado nos espectros de absorção UV-Vis, onde o estudo da banda plasmônica se mostrou muito útil. Os estudos realizados neste trabalho sobre a formação de nanopartículas mediante irradiação LED possibilitaram avaliar o potencial de aplicação dessa fonte energética na síntese verde de nanopartículas. Finalmente, a modificação da superfície do tecido também produziu resultados promissores, posto que a caracterização do material permitiu apontar a formação de AgNPs, e da fase Ag₂O. No entanto, a metodologia necessita de otimização para que a formação de AgNPs seja mais favorecida.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código Financeiro 001. Os autores também agradecem o apoio financeiro recebido do CNPq (Projeto N° 431223/2016-5, 402.450/2021-3), FINEP, INCTbio, FAPERGS, PPGQ e PROPESQ-UFRGS, PRH50/UFRGS.

Referências

- ABID, N.; KHAN, A.M.; SHUJAIT, S.; CHAUDHARY, K.; IKRAM, M.; IMRAN, M.; HAIDER, J.; KHAN, M.; KHAN, Q.; MAQBOOL, M. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. **Adv. Colloid Interface Sci.**, 300, 102597, 2022.
- ALAM, F.; YADAV, N.; AHMAD, M.; SHADAN, M. Blood substitutes: possibilities with nanotechnology. **Indian J Hematol Blood Transfus**, 30, 155-162, 2014.
- ALARCON, R, WALTER, M.; PAEZ, M.; AZÓCAR, M.I. Ostwald Ripening and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Capped by Anti-Inflammatory Ligands. **Nanomaterials**, 13, 3, 428, 2023.
- BHADURI, G.A.; LITTLE, R.; KHOMANE, R. B.; LOKHANDE, S. U.; KULKARNI, B. D.; MENDIS, B. G.; ŠILLER, L. Green synthesis of silver nanoparticles using sunlight. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 258, 1–9, 2013.
- CAO, H.Z.; YAO, Y.; HALADA, G.; JUNG, H.J.; KIM, T. Impact of NaOH concentration on deweaving of cotton fabric in aqueous solutions. **Sustainability**, 13, 4, 2015, 2021.
- CHENM H.; ZHANG, G.; ZHANG, W.; GAO, W. Silver nanoparticles deposited on a cotton fabric surface *via* an *in situ* method using reactive hyperbranched polymers and their antibacterial properties. **RSC Advances**, 13, 17, 11450–11456, 2023.
- FRANZOLIN, M.R.; COURROL, D.D.S.; SILVA, F.R.O.; COURROL, L.C. Antimicrobial Activity of Silver and Gold Nanoparticles Prepared by Photoreduction Process with Leaves and Fruit Extracts of *Plinia cauliflora* and *Punica granatum*. **Molecules**, 27, 20, 6860, 2022.



JAIN, S.; SHAH, J.; NEGI, N. S.; SHARMA, C.; KOTNALA, R.K. Significance of interface barrier at electrode of hematite hydroelectric cell for generating ecopower by water splitting. **International Journal of Energy Research**, 43, 9, 4743–4755, 2019.

PHILIP, D. Green synthesis of gold and silver nanoparticles using Hibiscus rosa sinensis. **Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostructures**, 42, 5, 1417–1424, 2010.

PRIETO, P.; VALENTIN, N.; KHALID N.; MUNETAKA, O.; ABD-LEFDIL, M.; DÍAZ, R. XPS study of silver, nickel and bimetallic silver–nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth. **Appl. Surf. Sci.**, 258, 22, 8807–8813, 2012.

PRYSHCHEPA, O.; POMASTOWSKI, P.; BUSZEWSKI, B. Silver nanoparticles: Synthesis, investigation techniques, and properties. **Adv. Colloid Interface Sci.**, 284, 102246, 2020.

RAFIQUE, M.; SADAF, I.; RAFIQUE, M.S.; TAHIR, M.B. A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications. **Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.**, 45, 7, 1272-1291, 2017. HABEED, R.H.B.; DHANDAPANI, R.; NARAYANAN, S.; PALANIVEL, V.; PARAMASIVAM, R.; SUBBARAYALU, R.; THANGAVELU, S.; MUTHUPANDIAN, S. Medicinal plants mediated the green synthesis of silver nanoparticles and their biomedical applications. **IET nanobiotechnology**, 16, 4, 115-144, 2022.

SALGADO, P.; BUSTAMANTE, L.; CARMONA, D. J.; MELÉNDREZ, M. F.; RUBILAR, O.; SALAZAR, C.; PÉREZ, A. J.; VIDAL, G. Green synthesis of Ag/Ag₂O nanoparticles on cellulose paper and cotton fabric using Eucalyptus globulus leaf extracts: Toward the clarification of formation mechanism. **Surfaces and Interfaces**, 40, 102928, 2023.

SYAFIUDDIN, A.; FULAZZAKY, M.A.; SALMIATI, S.; ROESTAMY, M.; FULAZZAKY, M.; SUMERU, K.; YUSOP, Z. Sticky silver nanoparticles and surface coatings of different textile fabrics stabilised by Muntingia calabura leaf extract. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 4, p. 733, 2020.

TANIA, I. S.; ALI, M.; BHUIYAN, R. H. Experimental Study on Dyeing Performance and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticle-Immobilized Cotton Woven Fabric. **Autex Research Journal**, v. 21, n. 1, p. 45–51, 2021.