

MONTMORILONITA COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA VISANDO APLICAÇÃO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS

R. Y. Morita^{1,2}, M. Schnitzler³, K. Wohnrath⁴, J. Garcia⁴, R. V. Barbosa¹, J. R. Kloss^{2,5*}

¹Universidade Federal do Paraná - UFPR

²Ioto International - IOTO

³Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP

⁴Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

⁵Sociedade Educacional de Santa Catarina-Faculdade Tupy Curitiba - FTT

* email: juliana.kloss@gmail.com

RESUMO

O presente trabalho consiste na preparação de nanopartículas de prata (AgNPs) através de metodologias viáveis industrialmente e livres de solventes orgânicos, e da sua inserção na montmorilonita sódica, visando à obtenção de um nanomaterial com propriedades bactericidas. A montmorilonita modificada foi caracterizada através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman e difração de raios X (DRX). Os espectros de FTIR e Raman mostraram bandas de absorção indicativas de estiramentos envolvendo a prata e nos difratogramas de DRX foi verificada a presença dos seguintes planos cristalográficos (111), (200) e (220) relacionados a prata. Em relação a aplicação no polietileno de baixa densidade, os ensaios mecânicos mostram que não houve perda nas propriedades do material preparado com as AgNPs, o que indica que o nanomaterial pôde ser inserido nesta matriz polimérica, tornando-o de grande interesse tecnológico.

Palavras-chaves: montmorilonita sódica, nanopartículas de prata, nanomaterial, nanocompósito, polietileno de baixa densidade.

INTRODUÇÃO

Recentemente, as nanopartículas (NPs) metálicas têm despertado interesses de pesquisadores em todo o mundo devido às suas propriedades físicas e químicas únicas que levam à aplicações potenciais. Como exemplo, estas podem ser empregadas como catalisadores em várias reações devido à suas altas relações área/volume^(1,2). A dependência entre tamanho e forma também as tornam interessante para aplicações nas áreas médicas e farmacêuticas.

O ser humano vem sendo infectado constantemente por microrganismos, tais como, bactérias, fungos, leveduras e vírus que vivem no meio ambiente⁽³⁾. A prata e os íons de prata são conhecidos por apresentarem um largo espectro de atividade contra microrganismos. O uso de materiais baseados em prata como anti-sépticos apresentam mais baixa propensão a induzir resistência microbiana do que os antibióticos tradicionais⁽⁴⁾. Embora apresente propriedades interessantes, a prata deixou de ser estudada como material bactericida no último século devido ao seu alto custo. Com o desenvolvimento de metodologias adequadas para a preparação das NPs deste metal, os estudos nesta área vêm ressurgindo^(5,6). Isto porque, como as NPs possuem elevada área específica e fração de átomos superficiais, elas têm chamado a atenção do setor industrial por possuírem características únicas e alta atividade antimicrobiana mesmo em baixas concentrações, o que torna possível o desenvolvimento de produtos passíveis de comercialização⁽⁷⁾.

Na área dos materiais poliméricos o interesse por produtos com atividade bactericida está principalmente relacionado aos seus empregos nas áreas médica, farmacêutica e têxtil⁽⁸⁻¹⁰⁾. Os eventos constantes de infecção hospitalar poderiam ser minimizados pelo uso de cateteres, compressas, roupas e acessórios médicos e demais produtos para o tratamento dos pacientes que contenham um material bactericida.

Ainda em relação à proteção humana contra microrganismos, as AgNPs compatibilizadas para o emprego em materiais poliméricos também, podem encontrar aplicações na preparação de vernizes, tintas e revestimentos cerâmicos ou baseados em madeira. Estes materiais podem ser utilizados tanto nos ambientes hospitalares como nos residenciais.

Trabalhos envolvendo a adição das AgNPs em polímeros polares já são bem conhecidos⁽¹¹⁻¹³⁾. No entanto, em relação aos polímeros apolares, este trabalho ainda precisa ser aprimorado. Nesta área, empregam-se argilas modificadas organicamente como aditivos para diferentes finalidades, tais como, aumento da resistência mecânica, diminuição da permeabilidade a gases e a vapor d'água e aumento da resistência à inflamabilidade⁽¹⁴⁻¹⁶⁾. A possibilidade de funcionalizar a estrutura da argila pela incorporação de AgNPs⁽¹⁷⁾ e um agente tensoativo diferenciado, torna a idéia interessante para o cenário nacional, abrindo um vasto leque de aplicações e, conseqüentemente, de comercialização.

O objetivo deste trabalho consiste na preparação de AgNPs através de metodologias viáveis industrialmente e livres de solventes orgânicos, ou seja, por rotas simples e econômicas e da sua inserção na montmorilonita sódica (MMT), visando à obtenção de um nanomaterial com propriedades bactericidas e que tenha afinidade para interação com polímeros apolares.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese das AgNPs com a MMT foi conduzida de acordo com dois métodos: método 1 (M1) utilizando o reagente borohidreto de sódio⁽¹⁷⁾ e método 2 (M2) utilizando hidróxido de amônio⁽⁶⁾.

Os materiais sólidos obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman e difração de raios X (DRX).

Os espectros de FTIR foram realizados no espectrofotômetro Excalibur Series FTS 3500GX da Bio-Rad Laboratories. Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans.min⁻¹, entre 4000 a 400 cm⁻¹, preparando uma pastilha com brometo de potássio.

Os espectros de Raman foram coletados no espectrômetro Horiba Labram-HR, com linha de laser 632,8nm e laser de Hélio neônio (com potência de laser 6mW).

As medidas de DRX foram obtidas a partir dos materiais na forma de pó e foram realizadas em um difratômetro de raios X da Rigaku modelo Ultima IV operando a uma potência de 40 kV e uma corrente de 30 mA, com a radiação

$K\alpha$ de Cu ($\lambda=1,5418\text{\AA}$). Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ entre 20 e 100, com uma velocidade de varredura de 20 min^{-1} .

Os nanocompósitos foram preparados com o polietileno de baixa densidade (PEBD) através da intercalação do polímero no estado fundido, com a preparação dos materiais M1 e M2 contendo 1,5 e 3,0 % (m/m), identificados como #1,5 e #3,0, respectivamente. Foi utilizada uma extrusora monorosca para preparar as composições na forma de *pellets* e posteriormente, foram injetados na forma padrão de corpos de prova para ensaios de tração. As amostras foram caracterizadas mecanicamente utilizando uma máquina de ensaio universal instalado o acessório no modo de tração, com velocidade das garras de 500 mm.min^{-1} e distância entre garras de 50 mm. Desta forma, obteve-se como resultado curvas de tensão *versus* deformação para cada composição.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman

Os dados referentes aos espectros de FTIR revelaram para a MMT (Figura 1a) vibrações de estiramento estrutural hidroxílico próprio da MMT em aproximadamente 3630 cm^{-1} ; vibrações de estiramento do grupo OH referente à moléculas de água interlamelar e adsorvidas em 3320 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} , respectivamente; vibrações do grupo Si-O em 1040 cm^{-1} e vibrações Al-O-Si e Si-O-Si em torno de 520 cm^{-1} e 460 cm^{-1} . O espectro Raman da MMT apresenta apenas um ombro largo na faixa de 250 a 2000 cm^{-1} , isto se deve a uma grande fluorescência exibida pelo material. Para realização dos espectros das amostras M1 (Figura 1b) e M2 (Figura 1c) onde se tem a presença de AgNPs adsorvidas à MMT, foi necessário a utilização de filtros durante as medidas, o que ocasionou a diminuição da fluorescência do material e a possível identificação das bandas. As bandas presentes na M1 em 426, 801, 901, 1297, 1381, 1582 e 1613 cm^{-1} (marcadas com linha pontilhada preta)⁽¹⁸⁾ são atribuídas às AgNPs, respectivamente. Observando o espectro da M2, nota-se que algumas destas bandas estão presentes, entretanto, estão

deslocadas, o que pode ser atribuído ao fato de que as AgNPs foram inseridas na matriz da MMT sob diferentes condições.

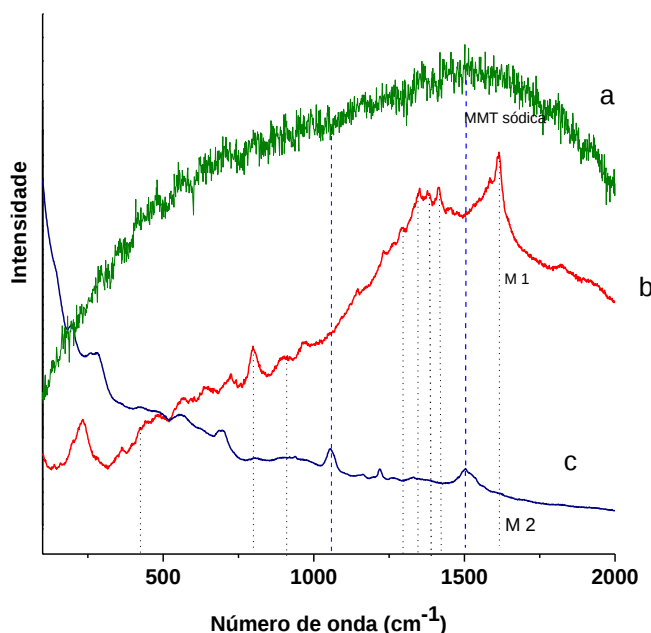


Figura 1. Espectros Raman das amostras de Montmorilonita sódica (a); AgNPs-Método 1 (b) e AgNPs-Método 2 (c).

Sabe-se que nanopartículas de prata exibem efeito SERS, sendo assim, pode-se observar não só uma intensificação dos sinais como uma modificação nos mesmos que ocorre por diversos motivos. O espectro Raman convencional de moléculas adsorvidas em diferentes substratos podem diferir do espectro SERS, onde são observados deslocamentos e intensificações de sinais relativos ao Raman convencional. Tais mudanças dependem fortemente do substrato onde a espécie sondada está depositada, e, portanto, as comparações são frequentemente dificultadas. Algumas mudanças sofridas no espectro não são simplesmente devidas à ligação da molécula na superfície do substrato, mas sim devidas à indução do laser e/ou reações sofridas na superfície, especialmente quando o comprimento de onda do laser fica na região do visível, o que resulta em dificuldade de se distinguir entre bandas “reais” e bandas geradas pelo efeito SERS⁽¹⁹⁻²³⁾. Observando ainda o espectro da M2, percebemos a presença de duas bandas que permanecem sem atribuição, entretanto, elas podem ser devidas à utilização dos filtros para realização das medidas e podem ser relativas à MMT.

Medidas de Difração de Raios X

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios X dos materiais avaliados. Observa-se nesta que a MMT não modificada apresenta o padrão característico da sua estrutura⁽²⁴⁾. O material obtido por meio da incorporação de AgNPs pelo método M1 apresentou uma diminuição da intensidade dos picos de difração em relação ao pico com máximo em $2\theta = 5,570$, fato que pode ser atribuído a uma mudança na cristalinidade do material causada pelo processo utilizado para a incorporação de prata. Observando o difratograma deste material pode-se verificar que houve a incorporação de partículas de Ag, mas a análise da região ampliada (Figura 2) mostra que uma quantidade pequena de Ag foi incorporada a MMT por este método de modificação. Já o material obtido pelo método M2 apresentou uma relação de intensidade entre o pico com máximo em $2\theta = 5,570$ e os demais picos observados no difratograma semelhante à relação obtida para a MMT sódica, entretanto, pode-se observar a presença de três picos intensos com valores de 2θ em ca. 380, 440 e 650 correspondentes aos planos (111), (200) e (220) da Ag, respectivamente. Como uma grande quantidade de prata foi incorporada à MMT por meio desta metodologia aplicou-se a Equação de Scherrer⁽²⁵⁾ para avaliar o tamanho dos cristalitos de Ag incorporados ao material. Para isso utilizou-se o pico referente ao plano (111), obtendo-se um valor de ca. 23 nm por cristalito. Embora o tamanho de cristalito calculado pela Equação de Scherrer não tenha uma relação direta com o tamanho das partículas de prata formadas no material, o valor obtido é um indicativo de que a formação das partículas ocorre entre as lamelas da MMT.

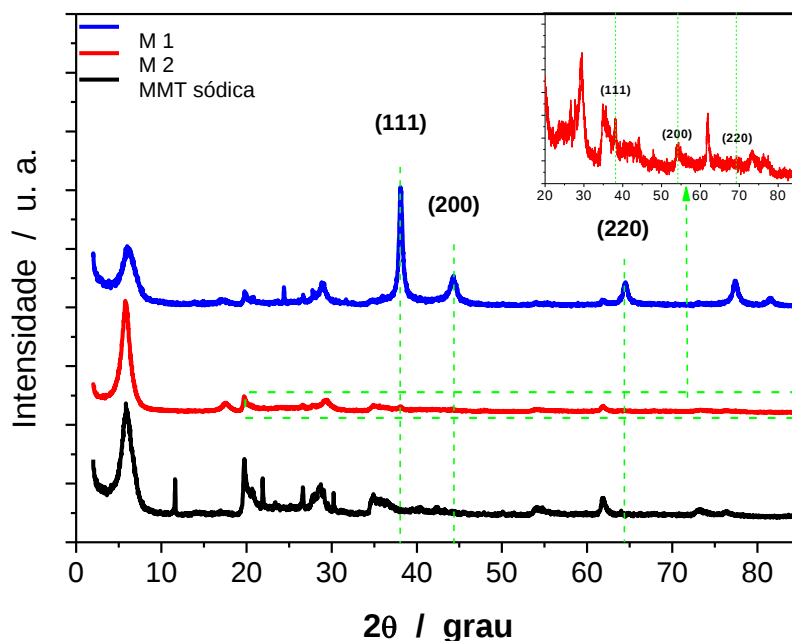
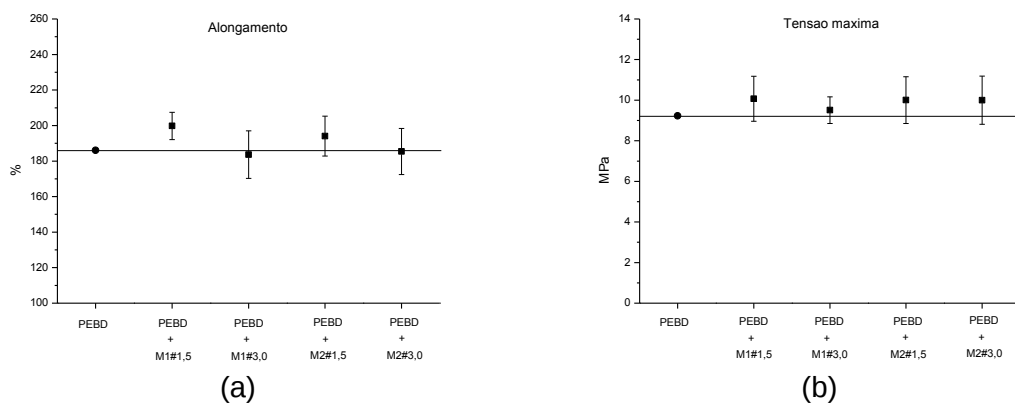
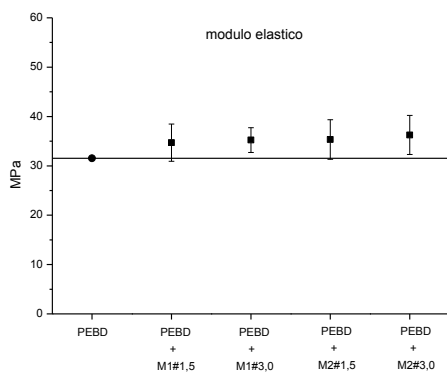


Figura 2. Difratoograma de raios X da Montmorilonita sódica (MMT) comparado aos difratogramas dos materiais obtidos pelos métodos M 1 e M 2.

Ensaio de Tração

Os resultados de tração (Figura 3) dos nanocompósitos (PEBD / MMT-Ag) de ambos os métodos mostraram que a adição de 1,5% do material ao polímero aumentou o alongamento em média 11 pontos percentuais em relação ao PEBD (Figura 3a), diferentemente dos com maior teor que não apresentou ganho. Em outros estudos, autores relatam que o aumento na quantidade de carga na escala nanométrica adicionado em polímeros, em muitos casos, o material perde propriedade mecânica devido à formação de aglomerados⁽²⁶⁾.





(c)

Figura 3. Resultados do ensaio de tração: alongamento (a); tensão máxima (b); módulo elástico (c).

As composições de menores quantidades apresentaram um aumento no valor da tensão máxima (Figura 3b) mais significativa que às de 3%, presumindo que houve uma boa interação polímero/carga, sendo o argilomineral atuando como agente de reforço. Na Figura 3c está representado o comportamento das composições frente ao PEBD referente ao módulo elástico. Similar aos resultados apresentados, os valores do módulo elástico dos nanocompósitos aumentaram, contudo, entre os métodos e quantidade de carga não houve diferença.

CONCLUSÕES

A proposta para obtenção de AgNPs adsorvidos em MMT foi atingido seguindo ambos os métodos. Pela espectroscopia Raman evidenciou a diferença entre os dois métodos, considerando o fato das AgNPs estarem inseridas na MMT sob diferentes condições. Assim como, nos resultados de DRX verificou-se a diferença da quantidade de Ag incorporada na MMT, sendo na M2 a possibilidade de ocorrência da formação das partículas entre as lamelas da MMT. E, quando incorporados à matriz polimérica os materiais apresentaram boa interação polímero/carga, atuando como um agente de reforço, portanto, tornando-o de grande interesse tecnológico.

AGRADECIMENTOS

A IOTO, UFPR, UFOP, UEPG, SOCIESC, FINEP, CNPq e ao Prof. Dr. Anderson Dias pelas medidas de espectroscopia Raman.

REFERÊNCIAS

1. Lewis, L. N.. Chemical Catalysis by Colloids and Clusters. Chem. Rev., v.93, p.2693-2730, 1993.
2. Huang, H.; Yang, Y. Preparation of Silver Nanoparticles in Inorganic Clay Suspensions. Compos. Sci. Technol., v.68, p.2948-2953, 2008.
3. Kim, T. N.; Feng, Q. L.; Kim, J. O.; Wu, J.; Wang, H.; Chen, G. C.; Cui, F. Z.. Antiicrobial effects of metal ions (Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+}) in hydroxyapatite. J. Mater. Sci-Mater. M., v.9, n.3, p.129-134, 1998.
4. Lansdown, A. B. Silver I: Its antibacterial properties and mechanism of action. J. Wound Care, v.11, n.4, p.125-130, 2002.
5. Sharma, K. V.; Yngard, R. A.; Lin, Y.. Silver Nanoparticles: Green Synthesis and their Antimicrobial Activities. Adv. Colloid Interfac., v.145, p.83-96, 2009.
6. He, Y.; Wu, X.; Lu, G.; Shi, G.. A Facile Route to Silver Nanosheets. Mater. Chem. Phys., v.98, p.178-182, 2006.
7. Paula, M. M. S.; Franco, C. V.; Baldin, M. C.; Rodrigues, L.; Barichello, T.; Savi, G. D.; Bellato, L. F.; Fiori, M. A.; Silva, L.. Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity Studies of Poly-{styrene-acrylic acid} with Silver Nanoparticles. Mat. Sci. Eng. C, v.29, p.647-650, 2009.
8. Dubas. S. T.; Kumlangdudsana, P.; Potiyaraj, P.. Layer-by-layer Deposition of Antimicrobial silver nanoparticles on Textile Fibers. Colloids Surface A, v.289, p.105-109, 2006.
9. Zhou, N.; Liu, Y.; Li. L.; Meng, N.; Huang, Y.; Zhang, J.; Wei, S.; Shen, J.. A New Composite Biomedical Material of Polymer/Clay-Cts-Ag Nanocompósitos. Curr. Appl. Phys., v.7, p.e58-e62, 2007.
10. Monteiro, D. R.; Gorup, L. F.; Takamiya, A. S.; Ruvollo-Filho, A. C.; Camargo, E. R.; Barbosa, D. B.. The growing Importance of Materials that Precent Microbial Adhesion: Antimicrobial Effect of Medical Devices Containing Silver. Int. J. Antimicrob. Ag., v.34, p.103-110, 2009.

11. Ma, X-D.; Qian, X-F.; Yin, J.; Zhu, Z-K.. Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol–Selenide Nanocomposites at Room Temperature. *J. Mater. Chem.*, v.12, p.663-666, 2002.
12. Suvorona, E. I.; Klechkovskaya, V. V.; Kopeikin, V. V.; Buffat, P. A.. Stability of Ag Nanoparticles Dispersed in Amphiphilic Organic Matrix. *J. Cryst. Growth*, v.275, p.e2351-e2356, 2005.
13. Kim, M.; Byun, J. W.; Shin, D. S.; Lee, Y. S.. Spontaneous Formation of silver Nanoparticles on Polymeric Supports. *Mater. Res. Bull.*, v.44, p.334-338, 2009.
14. Ray, S. S.; Okamoto, M.. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, v.28, p.1539-1641, 2003.
15. Qin, H.; Su, Q.; Zhang, S.; Zhao, B.; Yang, M. Thermal stability and flammability of polyamide 66/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, v.44, n.24, p.7533-7538, 2003.
16. Saminathan, K.; Selvakumar, P.; Bhatnagar, N. Fracture studies of polypropylene /nanoclay composite. Part I: Effect of loading rates on essential work of fracture. *Polym. Test.*, v.27, n.3, p.296-307, 2008.
17. Praus, Petr; Turicová, Martina; Valasková, Marta. Study of silver adsorption on montmorillonite. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.19, n.3, p.549-556, 2008.
18. Upender, G.; Sathyavathi, R.; Raju, B.; Bansal, C.; Narayana Rao, D. SERS study of molecules on Ag nanocluster films deposited on glass and silicon substrates by cluster deposition method. *J. Mol. Struct.*, v.1012, p.56–61, 2012.
19. Faria, D. L. A. de; Temperini, M. L. A.; Sala, O. Twenty years of SERS. *Quím. Nova [online]*, v.22, n.4, p.541-552, 1999.
20. Holze, R. The adsorption of aniline on gold: a SERS study. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, v.250, n.1, p.143–157, 1988.
21. Sekkala, M.; Dincqb, V.; Legrandb, P.; Huvenneb, J.P. Investigation of the glycosidic linkages in several oligosaccharides using FT-IR and FT Raman spectroscopies. *J. Mol. Struct.*, v.349, p.349–352, 1995.
22. Norrod, K.L.; Rowlen, K.L. Removal of Carbonaceous Contamination from SERS–Active Silver by Self-Assembly of Decanethiol. *Anal. Chem.*, v. 70, n. 19, p.4218–4221, 1998.
23. Baibaraca, M.; Cochetb, M.; Łapkowski, M.; Mihuta, L.; Lefrantb, S.; Baltog, I. SERS spectra of polyaniline thin films deposited on rough Ag, Au and

Cu. Polymer film thickness and roughness parameter dependence of SERS spectra. *Synth. Met.*, v.96, n.1, p.63-70, 1998.

24. Villemure, G. X-Ray Diffraction Patterns of Montmorillonite Oriented Films Exchanged with Enantiomeric and Racemic Tris(2,2'-Bipyridyl) Ruthenium(II), *Clays Clay Miner.*, v.39, n.6, p.580-585, 1991.

25. Burton, A.W.; Ong, K.; Rea, T.; Chan, I.Y. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems, *Microporous Mesoporous Mater.*, v.117, p.75-90, 2009.

26. Lepoittevin, B.; Devalckenaere, M.; Pantoustier, N.; Alexandre, M.; Kubies, D.; Calberg, C.; Jérôme, R.; Dubois, P. Poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocompósitos prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties. *Polymer*, v.43, p.4017-4023, 2002.

SILVER NANOPARTICLES IN MONTMORILLONITE TO APPLICATION IN POLYMERIC MATERIALS

ABSTRACT

This work presents the preparation of silver nanoparticles (AgNPs) through industrially viable methodologies and free of organic solvents, and their insertion in montmorillonite, to produce a nanomaterial with bactericidal properties. The modified montmorillonite was characterized through the techniques of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and x-ray diffraction (XRD). The FTIR and Raman spectrum's showed specific bands of involving stretching silver. In the XRD analyses was observed the occurrence of the following crystallographic planes (111), (200) e (220) silver related. For application in low density polyethylene, the mechanical tests showed no loss in the mechanical properties, when the AgNPs is present, this fact is important and indicate that the nanomaterial can be inserted in this polymer matrix with considerable technology interest.

Keywords: sodium montmorillonite, silver nanoparticles, nanomaterial, nanocomposite, low density polyethylene.