

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM FILMES DE NANOCELULOSE

Francine C. Claro¹, Washington L. E. Magalhães²

1 Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, ceconclaro@gmail.com

2 Embrapa Florestas, Colombo-PR. washington.magalhaes@embrapa.br

Classificação: Processamento de filmes nanoestruturados para embalagens e conservação de alimentos.

Resumo

O setor de embalagens busca materiais que protejam e conservem os alimentos visando manter sua qualidade. Sendo a celulose o polímero natural mais abundante na Terra, com regeneração via fotossíntese, uma alternativa promissora. O uso da nanocelulose ainda agrega características de alta resistência e translucidez ao material. Estudos mostram que as nanopartículas de prata (NPs Ag) agem contra mais de 650 agentes patogênicos sem desenvolver resistência. A síntese de nanopartículas de prata (NPs Ag) em filmes de nanocelulose combinam as propriedades de resistência e biodegradabilidade da nanocelulose com a ação antibacteriana da NPs Ag. Para isso foram sintetizadas NPs Ag pelo método de reagente de Tollen na superfície de filmes de nanocelulose de *pinus sp* em duas concentrações. As NPs Ag foram caracterizadas por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Os filmes obtidos apresentaram concentração de 32 e 89 mg de NPs Ag por kg de nanocelulose. A síntese da NPs Ag foi um processo eficiente sendo necessário testes *in vitro* para avaliar a ação antibacteriana do material.

Palavras-chave: Nanopartículas de prata; Nanocelulose; Embalagens; Bactericida.

SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES IN NANOCELLULOSE FILMS

Abstract

The packaging industry looks for materials that protect and conserve the food in order to keep your quality. Natural polymer cellulose being the most abundant on Earth, with regeneration by way of photosynthesis, a promising alternative. The use of nanocellulose still adds high features and resistance and translucency to the material. Studies show that silver nanoparticles (NPs Ag) act against more than 650 pathogens without developing resistance. Synthesis of silver nanoparticles (NPs Ag) in nanocellulose films combine the properties of resistance and biodegradability of nanocellulose with the antibacterial action of the NPs Ag. For that NPs Ag were synthesized by the method of reagent Tollen's in surface of nanocellulose films of *pinus sp* in two concentrations. The NPs Ag were characterized by x-ray diffraction and scanning electron microscopy. The films obtained presented 32 and 89 mg of NPs Ag per kg nanocellulose. The NPs Ag synthesis was an efficient process being necessary *in vitro* tests to assess the antibacterial action of the material.

Keywords: Silver Nanoparticles; Nanocellulose; Packing; Bactericidal

1 INTRODUÇÃO

Veem crescendo o interesse na substituição de polímeros sintéticos por polímeros naturais, principalmente na produção de embalagens para alimentos (CARVALHO et al., 2009). A celulose é o polímero natural mais abundante na Terra, com uma elevada taxa de regeneração via fotossíntese (HOENICH, 2006).

A nanotecnologia permite potencializar propriedades físicas e químicas resultante de uma área superficial elevada, maior grau de dispersão e funcionalidades, possibilitando maior eficiência e desempenho de materiais já conhecidos, neste caso a nanocelulose e a nanopartícula de prata (KAMEL, 2007).

Os nanomateriais celulósicos possuem grande área superficial e a capacidade de formar ligações de hidrogênio, o que permite criar uma rede forte e densa, tornando-se excelente material para aplicações como barreiras, além das propriedades únicas como baixa expansão térmica, transparência óptica, biodegradabilidade, baixo custo e baixa toxicidade (FERRER; PAL; HUBBE, 2017; SACUI et al., 2014).

Estudos mostram que as nanopartículas de prata (NPs Ag) agem contra mais de 650 agentes patogênicos sem desenvolver resistência (MONTAZER et al., 2012). A ação bactericida das NPs Ag está relacionada aos danos causados no processo de respiração celular e permeabilidade ao entrarem em contato com a membrana celular dos micro-organismos. Apesar da grande atividade bactericida os íons de prata não apresentam perigo para células humanas, em determinado limite de concentração (LEVIN et al., 2009; MANEERUNG; TOKURA; RUJIRAVANIT, 2008; MONTAZER et al., 2012; MORONES; ELECHIGUERRA, J.L. CAMACHO; RAMIREZ, 2005).

Neste trabalho foram desenvolvidos e caracterizados filmes de nanocelulose vegetal impregnados com nanopartículas de prata para potencial uso em embalagens de alimentos, combinando as propriedades de resistência e biodegradabilidade da nanocelulose com a ação antibacteriana da NPs Ag.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção das nanofibrilas de celulose e dos filmes de nanocelulose

Para obtenção da celulose nanofibrilada, a polpa celulósica branqueada foi dispersa em água destilada e homogeneizada em liquidificador laboratorial, para obtenção de uma pasta. Para o processo mecânico de desfibrilação a pasta, na concentração de 3 % em base seca, foi inserida no moinho Super Masscoloider Masuko Sangyo, sob rotação de 1500 rpm e 20 passes, sendo o passe um ciclo completo de moagem da pasta.

As massas de suspensão necessárias para obter cada filme (20 g/m^2) foram diluídas em água destilada até concentração de $3 \times 10^{-3} \text{ g.mL}^{-1}$, as misturas foram agitadas por 1 min até completa homogeneização. Após foram filtradas em membrana de nylon 22 μm suportada em peneira de 60 Mesh. As suspensões foram prensadas com placa de vidro para a retirada do excesso de água, em seguida o conjunto peneira, material e placa de vidro foram colocados em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ para secagem por 24 h.

2.2 Síntese das nanopartículas de prata

As nanopartículas de prata foram sintetizadas pelo método de reagente de Tollen. Uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ foi misturada com hidróxido de sódio (NaOH) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ formando um precipitado de óxido de prata (Ag_2O). O precipitado foi decantado e centrifugado (10 min e 3000 rpm) e lavado. Em seguida foi adicionado lentamente uma solução de amônia 2% (m:v), solubilizando o óxido de prata e formando o complexo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Para a impregnação, os filmes foram imersos na solução do complexo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ em banho de aquecimento a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. Após foram lavados com água destilada e secos em câmara climática $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa de 50%. Foram preparadas soluções de Ag_2O em amônia nas concentrações de 10 e 35 ppm (MONTAZER; SHAMEI; ALIMOHAMMADI, 2012).

2.3 Caracterização

A concentração de prata depositada nos filmes de nanocelulose foi determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). O espectrômetro utilizado foi o ICP OES modelo Vista - Pró simultâneo com observação axial Varian.

As sínteses das nanopartículas de prata foram confirmadas pelo método de difração de raios-X utilizando difratômetro de Raios-X XRD 7000 da SHIMADZU. Operando a 40 kV com uma corrente 20 mA e velocidade de $2 \text{ }^\circ.\text{min}^{-1}$ usando radiação de $\text{Cu-K}\alpha$ com comprimento de onda de 0,15418 nm. As micrografias foram obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Quanta 450 FEG.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Quantificação das nanopartículas de prata

Os filmes de nanocelulose impregnados com nanopartículas de prata sintetizadas a partir de 10 ppm de Ag_2O apresentaram uma concentração média de (32 ± 16) mg de prata por kg de nanocelulose. As NPs sintetizadas a partir de 35 ppm de Ag_2O apresentaram concentração média de (89 ± 3) mg por kg de nanocelulose. Os valores foram quantificados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

3.2 Difração de raios-X

A análise de difração de raios-X foi utilizada para confirmar a formação das nanopartículas de prata e a sua estrutura cristalina.

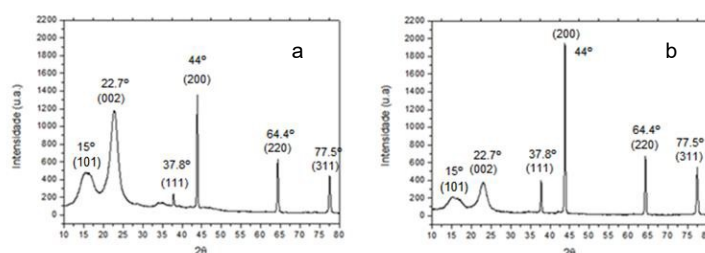


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos filmes de nanocelulose impregnados com nanopartículas de prata a) 32 mg/kg b) 89 mg/kg.

Os picos largos apresentados na Figura 1 são referentes a celulose que apresenta picos cristalinos em aproximadamente 15° e $22,7^\circ$, referente aos planos cristalinos (101) e (002) respectivamente.

As duas amostras apresentaram os quatro picos característicos da prata metálica em $2\theta = 37,8^\circ$, $44,0^\circ$, $64,4^\circ$ e $75,5^\circ$ correspondentes aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311) da estrutura cúbica de face centrada (fcc), indicando a redução do reagente de Tollen para prata metálica.

Resultados semelhantes foram encontrados por Montazer et al., (2012) na síntese de nanopartículas de prata em algodão e por Maneerung, Tokura e Rujiravanit, (2008) na impregnação de nanopartículas em celulose bacteriana.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através das micrografias da microscopia eletrônica de varredura (Figura 2) foi possível confirmar a deposição das nanopartículas de prata na superfície dos filmes de nanocelulose e observar a morfologia das mesmas.

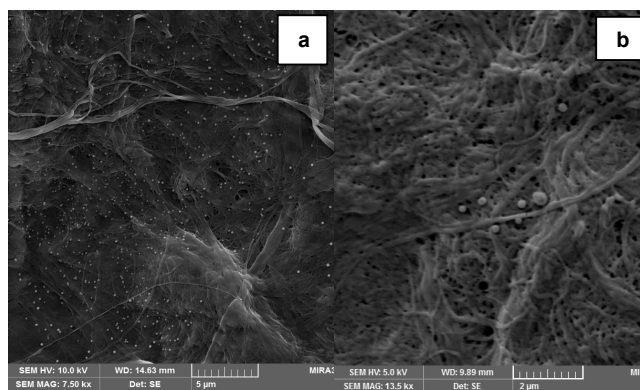


Figura 2. Micrografia dos filmes de nanocelulose impregnados com nanopartículas de prata a) 32 mg/kg magnificação 7,5 kX b) 89 mg/kg magnificação 13,5 kX.

As nanopartículas de prata de 32 mg/kg (Figura 2a) apresentaram diâmetro variando entre 109 – 151 nm e formato cúbico, formato diferente do convencional esférico (MONTAZER et al., 2012). A formação de nanopartículas cúbicas está relacionada à alta concentração de Ag_2O , onde ocorre uma rápida nucleação e conseqüentemente o rápido crescimento das partículas. As nanopartículas de prata de 89 mg/kg (Figura 2b) apresentaram diâmetro variando entre 152 – 189 nm e majoritariamente formato cúbico, devido à rápida nucleação (MONTAZER et al., 2012; NERSISYAN et al., 2003).

O processo de síntese das nanopartículas, apesar de ocorrer em meio básico, não danificou as fibrilas de celulose, permanecendo um filme denso e não poroso.

4 CONCLUSÃO

A síntese de nanopartículas de prata em filmes de nanocelulose mostrou-se um processo eficiente em diferentes concentrações, podendo ser aplicado para embalagens e conservação de alimentos, entretanto ainda são necessários testes *in vitro* para avaliar ação bactericida destes filmes.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária e à Universidade Federal do Paraná, pela disponibilização de seus laboratórios e à CAPES pela bolsa de estudo.

REFERÊNCIAS

- CARVALHO, W. et al. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. *Quim. Nova*, v. 32, n. 8, p. 2191–2195, 2009.
- FERRER, A.; PAL, L.; HUBBE, M. Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies. *Industrial Crops and Products*, v. 95, p. 574–582, 2017.
- HOENICH, N. Cellulose for medical applications: Past, Presente and Future. *BioResources*, v. 1, n. 2, p. 270–280, 2006.
- KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites: A Mini Review. *Polymer Letters*, v. 1, n. 9, p. 546–575, 2007.
- LEVIN, S. C. et al. Magnetic plasmonic core-shell nanoparticles. *American Chemical Society - ACS Nano*, v. 3, p. 379–1388, 2009.
- MANEERUNG, T.; TOKURA, S.; RUJIRAVANIT, R. Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing. *Carbohydrate Polymers*, v. 72, n. 1, p. 43–51, 2008.
- MONTAZER, M. et al. In situ synthesis of nano silver on cotton using Tollens' reagent. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, n. 2, p. 1706–1712, 2012.
- MONTAZER, M.; SHAMEI, A.; ALIMOHAMMADI, F. Synthesizing and stabilizing silver nanoparticles on polyamide fabric using silver-ammonia/PVP/UVC. *Progress in Organic Coatings*, v. 75, n. 4, p. 379–385, 2012.
- MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J.L. CAMACHO, A.; RAMIREZ, J. T. The bacterial effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, v. 16, p. 2346–2353, 2005.
- NERSISYAN, H. H. et al. A new and effective chemical reduction method for preparation of nanosized silver powder and colloid dispersion. *Materials Research Bulletin*, v. 38, n. 6, p. 949–956, 2003.
- SACUI, I. A. et al. Comparison of the properties of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils isolated from bacteria, tunicate, and wood processed using acid, enzymatic, mechanical, and oxidative methods. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 6, n. 9, p. 6127–6138, 2014.
- WU, J. et al. Silver nanoparticle/bacterial cellulose gel membranes for antibacterial wound dressing: investigation *in vitro* and *in vivo*. *Biomedical materials (Bristol, England)*, v. 9, n. 3, p. 35005, 2014.