



ESTUDO SOBRE A PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PRATA/ARGILA ORGANOFÍLICA.

N. F. N. Pessanha¹; G. L. V. Coelho¹

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Laboratório de Processos de Separação – BR 465, Km 7 – CEP: 23890-000 – Seropédica – RJ – Brasil

Telefone: (21) 3787 3750 – Email: coelho@ufrj.br

RESUMO: Neste trabalho foi estudada a aplicação da argila organofílica como suporte na síntese de nanopartículas de prata. A modificação da argila foi feita com brometo de cetiltrimetilamônio, visando o aumento do espaçamento basal. Para a obtenção dos nanocompósitos Ag-MMT foi utilizado o nitrato de prata nas concentrações de 0,005, 0,01, 0,02, 0,05 e 0,1 M e o borohidreto de sódio 0,01 M como agente precursor de prata e agente redutor dos íons adsorvidos pelas argilas, respectivamente. Os dados de adsorção foram ajustados nas isotermas de Langmuir e Freundlich, no entanto, o melhor ajuste foi obtido pelo modelo de Langmuir. Por difração de raios-X foi observado que a estrutura da MMT purificada foi gradualmente esfoliada, enquanto que a estrutura da argila organofílica permaneceu intacta. Após o processo de redução de Ag⁺ constatou-se a ausência de aglomerações de nanopartículas de prata presentes no coloide obtido a partir da argila organofílica.

PALAVRAS-CHAVE: Argila montmorilonita; adsorção; redução; nanopartículas.

ABSTRACT: The aim of this work was to investigate the application of organoclay as support in the synthesis of silver nanoparticles. The modified clay was taken with cetyltrimethylammonium bromide in order to increase the basal spacing. To obtain the nanocomposite Ag-MMT, silver nitrate in concentrations of 0.005, 0.01, 0.02, 0.05 and 0.1 M, and sodium borohydride 0.01 M was used as the silver precursor agent and reducing agent ions adsorbed by clays, respectively. Adsorption data were fitted Langmuir isotherms and the Freundlich, however, the best fit was obtained using the Langmuir model. By X-ray diffraction was observed that the structure of the purified MMT was exfoliated gradually, while the structure of the organophilic clay remained intact. After the reduction process of Ag⁺ was observed the absence of clusters of silver nanoparticles present in the colloid obtained from the organoclay.

KEYWORDS: Montmorillonite clay; adsorption; reduction; nanoparticles.

1. INTRODUÇÃO

Desde a antiguidade a prata (Ag) era reconhecida por sua atividade oligodinâmica, mostrando-se que embora estivesse em baixas concentrações, afetaria a atividade celular de organismos vivos (Guggenbichler *et al.*, 1999). A utilização da prata como material antimicrobiano mostrou-se vantajosa pelo fato de ser o elemento com maior grau de toxicidade para mais de 650 microorganismos patogênicos e ainda apresentava

baixa toxicidade para células animais. Foi observado ao longo dos anos em que a atividade antimicrobiana de Ag era potencializada quando apresentado sob forma a coloidal, ou seja, no tamanho nanométrico (10⁻⁹ m a 10⁻⁶ m). A prata nanométrica proporciona o aumento do número de partículas por unidade de área. (Chambers *et al.*, 1962; Dastjerdi e Montazer, 2010). A síntese das nanopartículas de prata em sua maioria consiste em duas etapas: Redução de cátions prata principalmente a partir de soluções de nitrato de



prata (AgNO_3) e estabilização de nanopartículas de prata resultantes. Portanto, a argila montmorilonita possui a estrutura lamelar, capacidade de inchamento em meio aquoso e capacidade de troca catiônica. A superfície lamelar possui cátions de compensação de carga (Ca^{2+} , Na^+ e Li^+), que podem ser trocados por outros cátions metálicos tornando-se especialmente interessante pela excelente capacidade de adsorção (Santos, 1989). A redução destes íons metálicos resulta em partículas nanométricas, pois o espaçamento lamelar serve como um nanoreator que limita o tamanho das partículas, evitando assim, a aglomeração, além de garantir a melhor dispersão das partículas na superfície da argila (Darroudi *et al.*, 2009; Praus *et al.*, 2009). Tendo em vista os nanocompósitos Ag-MMT já produzidos e sua atividade antimicrobiana, o objetivo deste trabalho é sintetizar nanopartículas de prata incorporadas na argila organofílica para provar que o aumento do espaçamento basal com um sal quaternário desenvolve uma capacidade maior de adsorção de prata metálica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A argila bentonita sódica comercial (Argel CN 35) do Brasil, codificada como MMT, utilizado nesta pesquisa, possui a capacidade de troca de cátions (CTC) de 100 meq/100 g. A síntese de nanocompósitos compreende basicamente 5 etapas: purificação e modificação da argila, adsorção e redução de Ag, e caracterização. Primeiramente, a bentonita foi purificada com peróxido de hidrogênio durante 24 horas, para a remoção dos contaminantes orgânicos. Em seguida, o excesso de peróxido foi removido por meio de um aquecimento termostático a 80°C e argila purificada foi decantada e seca a 60°C . A modificação da argila foi, então, realizada utilizando uma solução de brometo de cetiltrimetilamônio (HDTMA^+), sob agitação constante durante 24 horas, a fim de aumentar o espaçamento basal da MMT (Coelho *et al.*, 2001). O processo de adsorção envolveu a adição de 200 mg de argila em 200 mL de solução de AgNO_3 nas concentrações 0,005 M, 0,01 M, 0,02 M, 0,05 M e 0,1 M seguido por agitação vigorosa durante 24 horas. A suspensão foi centrifugada durante 20 minutos, filtrou-se e secou-se a 50°C durante 24 horas. A argila impregnada com íons de Ag (Ag^+ -MMT) foi adicionada a uma solução de NaBH_4 0,01 M para promover a redução dos íons Ag^+ , e sujeito

a agitação durante 1 hora, a suspensão foi centrifugada, lavada com água deionizada e secou-se a 50°C , (Praus *et al.*, 2008).

As estruturas da argila comercial, purificada, organofílica e dos nanocompósitos foram analisadas com um difratômetro de raios X (Rigatu Miniflex) utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$, operando a tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, no intervalo de $0,02^\circ$, com varredura de $2-55^\circ$. O espaçamento basal (d_{001}) foi calculado a partir da Lei de Bragg (Equação 1):

$$\lambda n = 2d_{001} \sin\theta \quad (1)$$

Onde θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda (0,15418 nm) e n é a ordem de difração igual à unidade. O teor de prata presente nos sobrenadantes e nas argilas foi determinado a partir da dissolução das amostras em solução de ácido nítrico com a finalidade de decompor o material e expor em solução a prata adsorvida, subsequentemente, analisá-la por meio de espectrofotometria de absorção atômica em chama de simples feixe (CG AA 7000 SBC). As condições otimizadas foram: comprimento de onda de 338 nm, taxa de aspiração de 5 mL min^{-1} , tempo de integração de 1 segundo e ganho da válvula fotoamplificadora de 464 V. Todas as leituras foram feitas em triplicata.

Os modelos de isotermas de adsorção utilizados neste estudo foram Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir (Equação 2) é considerado o mais simples o qual prevê a existência de uma cobertura homogênea formando uma monocamada de adsorvato na superfície exterior do adsorvente, ou seja, a máxima adsorção possível (Moore, 1976; Shaw, 1992; Benítez, 2009).

$$\frac{x}{m} = \frac{K_f b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

Onde x é a massa de sólido (adsorvato) adsorvida, m é a massa do adsorvente utilizado, C_e é a concentração do adsorvato em equilíbrio, K_f é a constante de Langmuir que representa a cobertura de adsorvato e b é uma constante relacionada com a energia de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. O modelo de Freundlich é estritamente empírico que pode ser aplicado a sistemas heterogêneos. A concentração de adsorvente é uma função potencial da concentração do adsorvato. Em sistemas que seguem a isoterma de Freundlich, a adsorção ocorre

com a formação de multicamadas. A capacidade de adsorção x/m é dada pela Equação 3 a seguir:

$$\frac{x}{m} = k C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde k e n são constantes de Freundlich que estão relacionadas à capacidade e intensidade da adsorção, respectivamente. O expoente $1/n$ é adimensional e tem valor menor do que um.

Os colóides de nanopartículas de prata foram analisados com um espectrofotômetro UV-visível (BEL Photonics 1105) utilizando comprimentos de onda na faixa de 320 a 600 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A matéria orgânica tem grande influência sobre a capacidade de troca das argilas, pois pode agir como coloide protetor dificultando a troca de cátions dos argilominerais (Santos, 1989). Na Tabela 1 são observados os valores dos espaçamentos basais $d(001)$, de cada amostra, calculados através da Lei de Bragg após análise dos difratogramas de raios X. Observa-se o aumento dos espaçamentos após o processo de purificação e de modificação da argila, confirmando a eficiência dos procedimentos. A modificação consistiu na substituição dos íons trocáveis presentes nas galerias da argila pelo cátion orgânico HDTMA⁺ tendo como finalidade expandir o espaçamento basal da argila. Logo, foi obtida uma diferenciação satisfatória no espaçamento basal da argila organofílica (1,41 nm) quando comparada com a argila comercial (1,27 nm).

Tabela 1: Espaçamentos basais.

Amostra	2θ	d ₀₀₁ (nm)
MMT comercial	6,96	1,27
MMT purificada	6,44	1,36
MMT organofílica	6,26	1,41

Neste trabalho, o tempo de adsorção dos íons de prata na argila foi de 24 horas, para garantia de que o equilíbrio fosse atingido em todos os experimentos realizados (Praus *et al.*, 2008). A partir da correlação dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich em sua forma não linear, o processo de adsorção foi avaliado quantitativamente e

qualitativamente com o objetivo de investigar o mecanismo e a capacidade de adsorção dos íons de prata nas argilas em uma determinada concentração da solução de AgNO₃. As isotermas de Langmuir e Freundlich da adsorção na argila purificada e organofílica são apresentadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

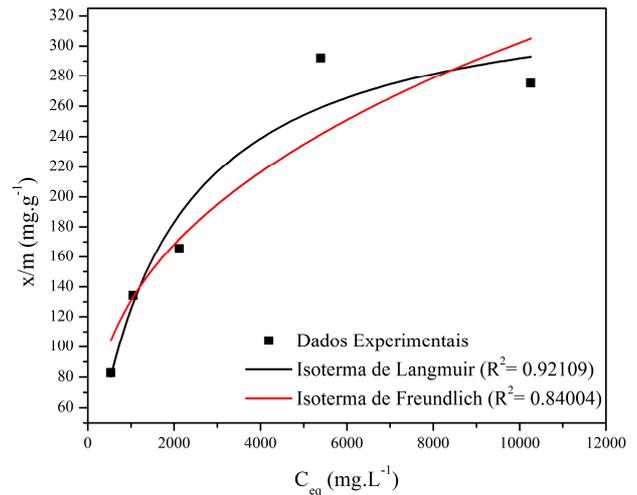


Figura 1: Isotermas de adsorção para a MMT purificada.

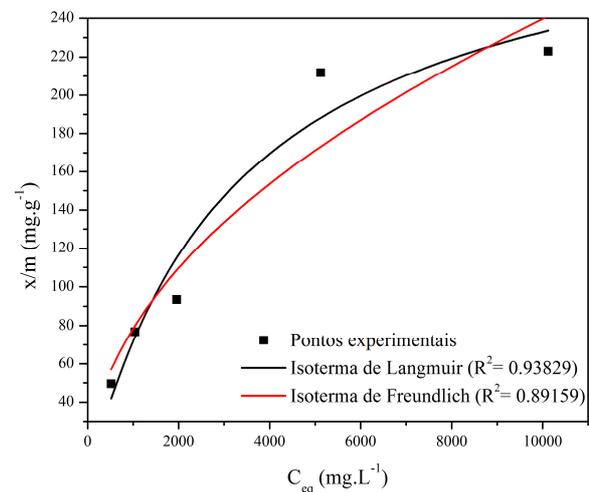


Figura 2: Isotermas de adsorção para a MMT organofílica.

Os resultados da Tabela 2 mostram que a argila purificada e organofílica se diferem em suas capacidades de adsorção em relação à prata, indicando que os mesmos possuem diferentes capacidades de troca catiônica para este íon.



Tabela 2: Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich para argila purificada e organofílica.

Amostra	Langmuir		Freundlich	
	K_f (mg.g^{-1})	b (L.mg^{-1})	K (L.g^{-1})	n
MMT purif.	342,68	5,74E-04	10,56	2,75
MMT organof.	310,20	3,01E-04	2,74	2,06

O parâmetro quantitativo K_f e qualitativo b da isoterma de Langmuir estão relacionados à máxima capacidade de adsorção e a energia de ligação do íon metálico na argila, respectivamente. Neste estudo, portanto, observou-se que a argila purificada apresentou melhor capacidade de adsorção e maior energia de retenção dos íons de prata quando comparada a argila organofílica, pois houve a troca catiônica entre Ag^+ e os íons presentes na galeria. Contudo, a argila organofílica teve a sua capacidade de adsorção reduzida pelo fato de ter passado anteriormente pelo processo de substituição de seus íons trocáveis pelos íons alquilamônio. Segundo Sposito (2008), o valor do parâmetro n do modelo de Freundlich é qualitativamente relacionado com a distribuição de sítios energéticos. Os valores de n para a argila purificada e organofílica, 2,75 e 2,06, respectivamente, foram superiores a 1. Portanto, isto indica a presença de sítios altamente energéticos.

Os difratogramas de raios-X contendo os espaçamentos basais da argila purificada e organofílica são apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente, para um estudo estrutural dos materiais após a adsorção dos cátions de prata. No difratograma (Figura 3) referente à argila purificada foi observada a redução da intensidade do pico (001) com o aumento da concentração da solução de AgNO_3 . Consequentemente ocorreu a diminuição do espaçamento basal que originalmente após o processo de purificação era de 1,36 nm. De acordo com o trabalho de Praus *et al.* (2008), a diminuição da intensidade da difração basal indica que a estrutura lamelar da argila foi parcialmente esfoliada devido ao aumento dos íons de prata nas galerias da argila ocasionando um estresse estrutural durante o processo de troca catiônica. A intensidade no difratograma referente à concentração 0,1 M de AgNO_3 quase desaparece

por completo o que indica uma esfoliação/delaminação definitiva na argila, ou seja, a estrutura lamelar apresenta-se dispersa e desorganizada.

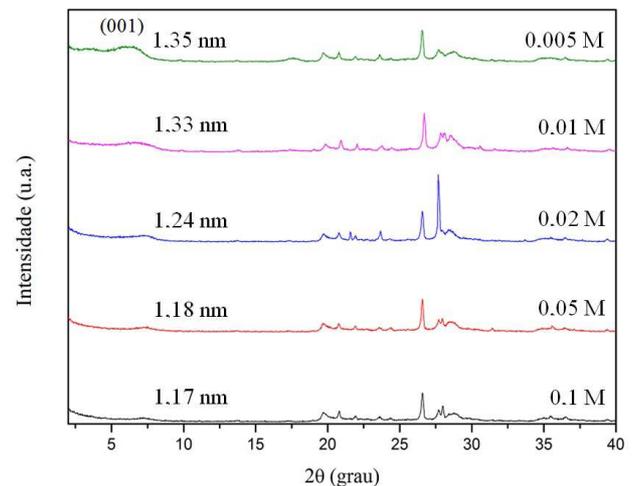


Figura 3: Difratograma de raios-X da argila purificada intercalada com íons de prata em concentrações distintas de soluções de AgNO_3 .

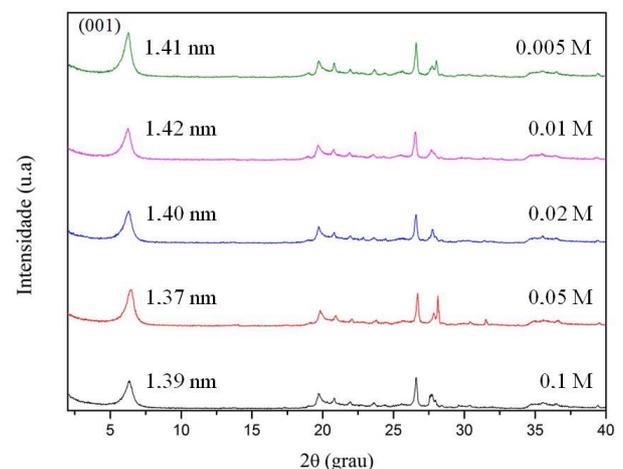


Figura 4: Difratograma de raios-X da argila organofílica com íons de prata em concentrações distintas de soluções de AgNO_3 .

Em contrapartida a estrutura da argila organofílica não foi alterada mediante ao aumento da concentração de Ag^+ , pois a presença do íon alquilamônio HDTMA^+ é mantido no espaço interlamelar fazendo com que as camadas da argila continuem unidas e ordenadas paralelamente, prevenindo, assim, o efeito de esfoliação/delaminação.

Para a redução com borohidreto de sódio dos íons de prata adsorvidos na estrutura da argila purificada e organofílica, tomou-se como base o



material produzido a partir da concentração de 0,01 M de AgNO_3 , cuja concentração é a mais utilizada na literatura (Panáček *et al.*, 2006; Praus *et al.*, 2008; Praus *et al.*, 2009; Burridge *et al.*, 2010; Valášková *et al.*, 2010).

As análises por espectrofotometria UV-visível para ambas as amostras, Figura 5 e 6, apresentaram picos no comprimento de onda em torno de 400 nm, caracterizando partículas de tamanho médio na faixa de 5-14 nm em solução, de acordo com Morones *et al.* (2005).

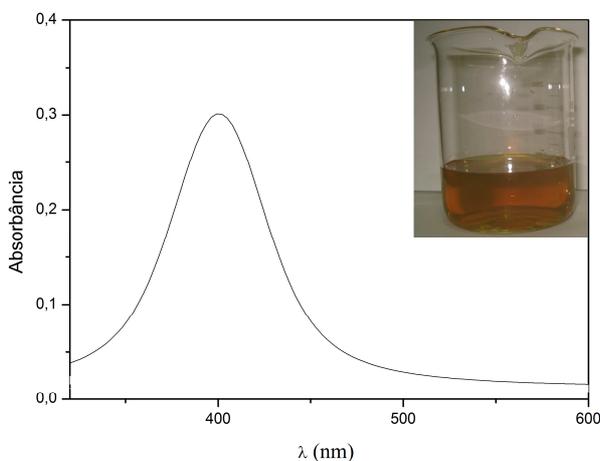


Figura 5: Espectro UV-visível do sobrenadante após o processo de redução dos íons Ag^+ presentes na argila purificada e a coloração do sobrenadante em destaque.

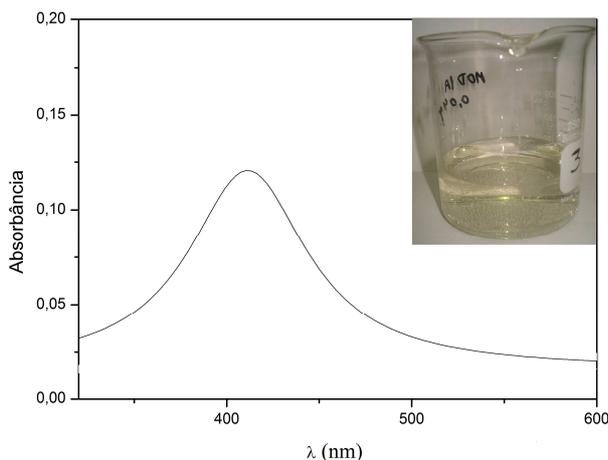


Figura 6: Espectro UV-visível do sobrenadante após o processo de redução dos íons Ag^+ presentes na argila organofílica e a coloração do sobrenadante em destaque.

Os colóides produzidos (em destaque) pela redução dos íons presentes na argila purificada apresentaram uma coloração mais escura

(caramelo) quando comparado com os colóides produzidos pela argila organofílica (amarelo claro). Esta diferença deve-se ao fato da argila purificada possuir maior capacidade de adsorção dos íons de prata, e a redução destes fez com que aumentasse a concentração de nanopartículas em solução ocasionando um pequeno estado de agregação. Para a solução com a coloração caramelo foi necessário fazer uma diluição 1:10, para que as leituras das absorbâncias fossem estáveis e menor que 1.

O fenômeno de redução na montmorilonita foi descrito por Valášková *et al.* (2008) e constataram que a prata metálica sintetizada permanece na fase sólida (montmorilonita), enquanto que os íons de prata são removidos do espaço interlamelar e depois reduzidos, e em seguida adsorvidos na superfície externa e nas arestas da argila.

4. CONCLUSÃO

A argila organofílica apresentou um resultado positivo, mantendo a sua estrutura intacta mediante o processo de adsorção dos íons de prata. Foi comprovado que a argila organofílica adsorveu menor quantidade de Ag^+ sendo comprovado a partir da coloração clara do colóide de nanopartículas de prata obtido pela redução desses cátions. Portanto, houve maior estabilização das partículas em solução, resultando em menores diâmetros e menor estado de aglomeração, facilitando o processo de adsorção das nanopartículas de prata em sua estrutura. De acordo com os resultados obtidos, foi provado ser combinação válida e vantajosa de nanocompósito Ag-MMT organofílica com vários tipos de material para futuras aplicações industriais.

5. REFERÊNCIAS

BENITEZ, J.; *Principles and modern applications of mass transfer operations*. USA: John Wiley & Sons, 1976.

BURRIDGE, K.; JOHNSTON, J.; BORRMANN, T.; Silver nanoparticle-clay composites. *J Mater Chem*, v. 21, p. 734-742, 2001.

CHAMBERS, C. W.; PROCTOR, C. M.; KABLER, P. W. Bactericidal effect of low silver



concentrations. *J Am Water Works Assoc*, p. 208-216, 1962.

COELHO, G. L. V.; AUGUSTO, F.; PAWLISZYN, J. Desorption of ethyl acetate from adsorbents surfaces (organoclays) by supercritical carbon dioxide. *Ind. eng. chem. res.*, v. 40, p. 364-368, n. 1, 2001.

DARROUDI, M.; AHMAD, M.B.; SHAMELI, K.; ABDULLAH, A.H.; IBRAHIM, N.A.; Synthesis and characterization of UV-irradiated silver/montmorillonite nanocomposites. *Solid State Sci*, v. 11, p. 1621-1624, 2009.

DASTJERDI, R.; MONTAZER, M. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. *Coll. Surf. B*, v. 79, p. 5-18, 2010.

GUGGENBICHLER, J. P.; BOSWALD, M.; LUGAUER, S.; KRALL, T. A new technology of microdispersed silver in polyurethane induces antimicrobial activity in central venous catheters. *J Infect*, S16-S23, 1999.

MOORE, W.M. *Interfaces in Físico-Química*. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1976.

MORONES, J.R.; ELECHIGUERRA, J.L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J.B.; RAMIREZ, J.T.; YACAMAN, M.J.; The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, v. 16, p. 2346-2353, 2005.

PANÁČEK, A.; KVÍTEK, L.; PRUCEK, R.; KOLÁR, M.; VEČEŘOVÁ, R.; PIZÚROVÁ, N.; SHARMA, V.K.; NEVĚČNÁ, T.; ZBOŘIL, R.; Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 16248-16253, 2006.

PRAUS, P.; TURICOVÁ, M.; VALÁŠKOVÁ, M.; Study of silver adsorption on montmorillonite. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 19, n. 3, p. 549-556, 2008.

PRAUS, P.; TURICOVÁ, M.; KLEMENTOVÁ, M.; Preparation of silver-montmorillonite nanocomposites by reduction with formaldehyde and borohydride. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 20, n. 7, p. 1351-1357, 2009.

SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1989.

SHAW, D.J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. London: Butterworths, 1992.

SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 2008.

VALÁŠKOVÁ, M.; MARTYNKOVÁ, G.S.; LEŠKOVÁ, J.; ČAPKOVÁ, P.; KLEMM, V.; RAFAJA, D.; Silver nanoparticles/montmorillonite composites prepared using nitrating reagent at water and glycerol. *J Nanosci Nanotechno*, v. 8, 3050-3058, 2008.

VALÁŠKOVÁ, M.; HUNDÁKOVÁ, M.; KUTLÁKOVÁ, K.M.; SEIDLEROVÁ, J.; ČAPKOVÁ, P.; PAZDZIORA, P.; MATĚJOVÁ, K.; HEŘMÁNEK, M.; KLEMM, V.; RAFAJA, D.; Preparation and characterization of antibacterial silver/vermiculites and silver/montmorillonites. *Geochim Cosmochim Acta*, v. 74, p. 6287-6300, 2010.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ pelo apoio financeiro, ao Laboratório de Catálise DEQ/IT/UFRRJ e ao Centro de Catálise da COPPE/UF RJ pela assistência com as análises que foram de grande importância para este estudo.