

**Figura 3.** Espectros na região do infravermelho (FTIR) do solvente (BA), do solvente polimerizado (BA#) e das amostras u25%\_24h\_s, u25%\_48h\_s e u25%\_96h\_s: a) de 3750 a 2750cm<sup>-1</sup> b) de 1800 a 400cm<sup>-1</sup>

#### 4 CONCLUSÃO

O estudo apresentado neste trabalho sugere que a síntese solvotérmica com álcool benzílico é um método promissor para a obtenção de nanopartículas de magnetita, na presença de ureia, a partir do cloreto ferro(III) hexahidratado, com alta estabilidade e a baixa dispersão de tamanhos.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fapesp, CNPq, Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

#### REFERÊNCIAS

JORDAN, J.; KUMAR, C. S. S. R. & THEEGALA, C. “Preparation and Characterization of cellulase-bound magnetite nanoparticles”. *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic*, v.68: p. 139-146, 2011.

PIMPHA, N.; CHALEATWLERT-UMPON, S.; Morphology-controlled magnetite nanoclusters via polyethyleneimine-mediated solvothermal process. *Materials Chemistry and Physics*, v.135, p. 1-5, 2012.

SCHÜTH, F., SALABAS, E. L., LU, A., Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie* v.46, p. 1222-1244, 2007.

PINNA, N., GRANCHAROV, S., BEATO, P., BONVILLE, P., ANTONIETTI, M., NIEDERBERGER, M., Magnetite Nanocrystals: Nonaqueous Synthesis, Characterization, and Solubility. *Chemistry of Materials*, v.17, p. 3044-3049, 2005.

## OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE ÓXIDO CÚPRICO: USO DE SURFACTANTE

\*Lílian Cruz Santos<sup>1,2</sup>, Flávia Stefanini Ribeiro<sup>1,2</sup>, Elaine C. Paris<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP. <sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

\*lilian.cruz@gmail.com

**Classificação:** Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

#### Resumo

O óxido de cúprico, CuO, apresenta diversas propriedades interessantes em nanoescala, que o tornam um material promissor em distintas aplicações. Este trabalho teve por finalidade otimizar a síntese de nanoestruturas de CuO, pois é conhecido que as propriedades físico-químicas dos materiais são afetadas

pelo tamanho e forma das partículas. A metodologia de síntese utilizada foi o método de precipitação instantânea. Foram utilizadas concentrações diferentes do surfactante Polietilenoglicol 400 (PEG 400) para avaliar a sua influência na dispersão e controle do tamanho das partículas. Foi observado que o uso de PEG 400 reduz o tamanho, mas não melhora a dispersão das nanoestruturas. E que a síntese sem o uso de surfactante proporcionou partículas mais dispersas, aproximadamente esféricas, com tamanho em torno de 10 nm e cristalinas.

**Palavras-Chave:** Precipitação instantânea; Polietilenoglicol; Nanoestruturas; Óxido de Cobre.

## OPTIMIZATION OF SYNTHESIS CUPRIC OXIDE: USE OF SURFACTANT

### Abstract

Copper oxide CuO presents several interesting properties at the nanoscale, which make it a promising material for many different applications. This paper aims to optimize the synthesis of CuO nanostructures. It is known that the physical and chemical properties of the material are affected by the size and morphology. The quick precipitation method was used for synthesizing the nanoparticles. Different concentrations of the surfactant, polyethylene glycol 400 (PEG 400), were used to evaluate its influence on dispersion and particle size. It was observed that the use of PEG 400 reduces the particle size, but does not improve the dispersion of the nanostructures. The synthesis without the use of surfactant yielded approximately spherical nanoparticles, more dispersed particles with a diameter of around 10 nm and presented a crystalline structure.

**Keywords:** Quick precipitation; polyethylene glycol; nanostructures; Copper Oxide.

## 1 INTRODUÇÃO

Devido às diversas propriedades apresentadas por nanopartículas de CuO, esse material tem sido muito estudado no meio científico. Diversas metodologias de síntese são apresentadas para esse material, as quais produzem partículas de CuO em vários tamanhos e morfologias. Os pesquisadores Yang e colaboradores (2011) obtiveram nanopartículas de CuO com diversos tamanhos e formas, por precipitação química seguida pelo método hidrotermal, modificando parâmetros reacionais. Dessa forma, estes autores produziram nanoflores e nanobarcos, alterando o tempo de reação hidrotermal e adicionando polietilenoglicol ou amônia, obtiveram nanoplacas e nanoelipsóides, respectivamente (YANG et al., 2011).

Dentre as diversas aplicações do CuO, destacam-se o seu potencial de inativação bacteriana e fúngica, por intermédio da geração de radicais livres. Paschoalino e colaboradores (2008) mostraram a inativação de *E. coli* em função da área superficial e da concentração de nanopartículas de CuO sob irradiação de luz visível ( $\lambda \sim 360$  nm). Quanto maior a área superficial das nanopartículas, menor a concentração mínima inibitória necessária do composto. Com a utilização de iluminação visível, foi apresentada uma inativação de 100% em apenas 4 h de ensaio (PASCHOALINO et al., 2008). Assim, o objetivo principal desse trabalho foi a síntese de nanopartículas de CuO, pelo método de precipitação instantânea e avaliação da influência do PEG 400 sobre a dispersão, morfologia e tamanho das partículas durante a síntese.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação das nanopartículas de óxido de cobre

Iniciou-se a síntese com adição de 1 mL de ácido acético glacial à 300 mL de uma solução aquosa de acetato de cobre (0,02 M), num balão de fundo redondo equipado com um dispositivo de refluxo. A solução foi aquecida a 100 °C, com agitação vigorosa, e em seguida, PEG 400 foi adicionado ao meio reacional. Após a dissolução do surfactante, cerca de 0,8 g de NaOH sólido foi rapidamente adicionado ao meio em ebulição até o pH atingir o valor entre 6-7. Nesse ponto, ocorre a formação de uma grande quantidade de precipitado de coloração preta. Depois de ser arrefecido até à temperatura ambiente, o precipitado foi centrifugado, lavado uma vez com água destilada e três vezes com etanol absoluto, respectivamente, e, finalmente, seco em estufa a 100 °C.

## 2.2 Caracterização das nanopartículas

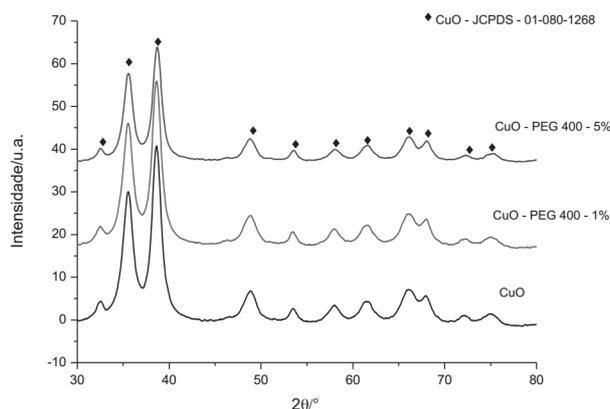
A análise de dispersão das partículas sintetizadas foi realizada por medidas do potencial zeta que permitem avaliar a estabilidade dos colóides em suspensão. O equipamento utilizado para caracterizar a dispersão foi o Zeta Sizer – Nano Series – ZS. Cerca de 1 mg da amostra foi disperso em 10 mL de água miliQ, com o auxílio do ultrassom de ponteira por 1 min. Uma alíquota dessa suspensão seguiu para a análise no equipamento Zeta.

Por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) foi possível determinar a forma, tamanho e distribuição das nanopartículas. O equipamento usado nessa análise foi um JEOL JMS 6701F. Cerca de 1 mg das amostras foram dispersas em 10 mL de acetona e 5  $\mu$ L dessa dispersão foi gotejada sobre o porta amostras recobertos com tinta carbono.

A cristalinidade do material, pureza e estrutura cristalina das partículas de CuO foram determinadas pela técnica de difração de raios X. O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios X Shimadzu modelo XRD-6000. Depois de desaglomerado, o precipitado em forma de pó, foi colocado num porta amostras e seguiu para o difratograma. A faixa utilizada para esta análise foi varredura  $\theta$ -2 $\theta$  de 10 a 80° com radiação Cu K $\alpha$ , empregando-se 30 kV e 30 mA em modo contínuo com velocidade de 1° min<sup>-1</sup>

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos difratogramas apresentados na Figura 1 pode-se observar que há formação de somente uma fase cristalina, a estrutura monoclinica do CuO, segundo a base de dados, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) n° 01-080-1268 para todas as condições de síntese empregadas.



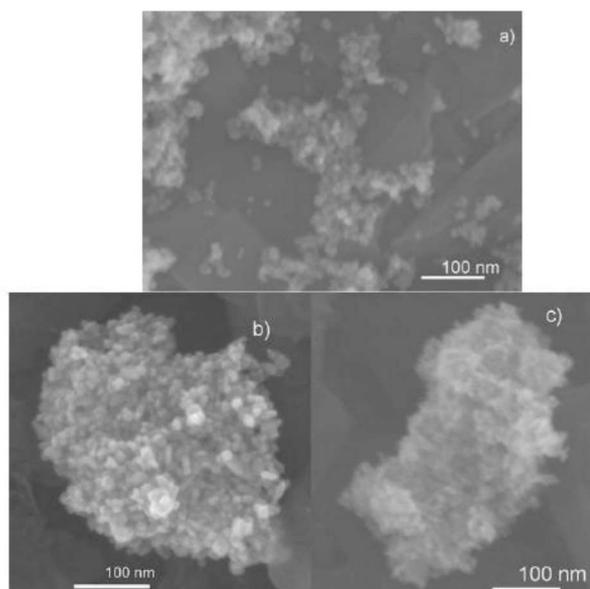
**Figura 1.** Difratograma de raios X das amostras de CuO com diferentes concentrações de PEG.

A Tabela 1 apresenta os valores do Potencial zeta obtidos pelas nanopartículas sintetizadas. Sabe-se que valores de potencial zeta acima de 30 mV indicam a estabilidade das partículas em solução. Analisando-se os valores obtidos por Potencial zeta, observa-se que ao aumentar a concentração do surfactante, a dispersão das nanopartículas de óxido de cobre é diminuída.

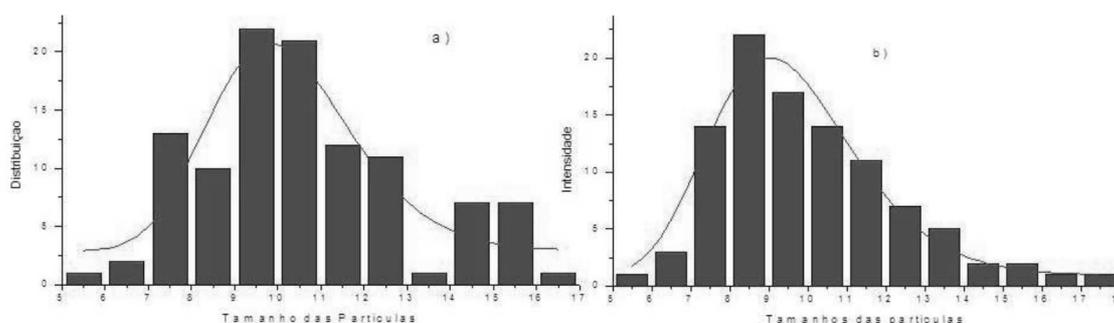
**Tabela 1.** Análise do potencial zeta em relação à quantidade do surfactante empregado

	Sem Surfactante	PEG 400 (1%)	PEG 400 (5%)
Potencial Zeta (mV)	36,5	28,9	13,8

A diminuição do tamanho das partículas e o aumento da aglomeração com o uso de PEG 400, também pode ser verificada ao analisar as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), apresentadas na Figura 2. Na Figura 3 estão ilustrados os resultados de distribuição destas amostras.



**Figura 2.** Imagens obtidas MEV-FEG. a) CuO sem surfactante; b) CuO com PEG 400 1%; c) CuO com PEG 400 5%.



**Figura 3.** Histogramas com a distribuição dos tamanhos das partículas. a) CuO sem surfactante; b) CuO com PEG 400 1%.

Por intermédio da análise das Figuras 2 e 3, observa-se que o surfactante reduziu a dispersão das partículas. Todavia, na amostra em que não usou-se surfactante (Fig. 2a e 3a), verifica-se que foram formadas partículas em torno de 10 nm, enquanto que o uso de 1% do surfactante resultou em partículas um pouco menores, 8-9 nm (Fig. 2b e 3b). Ao aumentar a concentração do PEG 400, houve uma redução das partículas, embora, devido aos limites de resolução do aparelho, a contagem do tamanho de partículas da amostra com 5% PEG 400 (Fig. 2c) não foi realizada. Desta maneira, verifica-se que com a utilização de PEG 400 em concentrações controladas é possível obter nanopartículas de CuO com tamanhos reduzidos.

#### 4 CONCLUSÃO

A metodologia empregada na obtenção de nanopartículas de CuO mostrou-se eficiente na síntese do material sem a presença de fases secundárias indesejáveis. Verificou-se também, que o aumento da adição de PEG 400 reduziu a dispersão e o tamanho das partículas. De modo que, as sínteses realizadas sem surfactante produziram partículas aproximadamente esféricas, com 10 nm de diâmetro, mais dispersas e cristalinas.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro da CAPES, CNPq e EMBRAPA.

## REFERÊNCIAS

PASCHOALINO, M., GUEDES, N. C., JARDIM, W. MIELUARSKI, E., MIELCZARSKI, J. A., BOWEN, P., KIWI, L. Inactivation of E-coli mediated by high surface area CuO accelerated by light irradiation > 360 nm. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, v.199, n.1, Sep, p.105-111. 2008.

YANG, M. Q., HE, J. H. Fine tuning of the morphology of copper oxide nanostructures and their application in ambient degradation of methylene blue. Journal of Colloid and Interface Science, v.355, n.1, Mar, p.15-22. 2011.

---

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS E MONODISPERSAS DE SÍLICA

\*Amanda Chiuzoli Silva<sup>1</sup>, Alessandra Carla Mendes<sup>2</sup>, Caue Ribeiro<sup>2</sup>, Elaine Cristina Paris<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. <sup>2</sup>Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.  
\*amanda.chiuzoli@yahoo.com.br

**Classificação:** Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

### Resumo

Nanopartículas de sílica (SiO<sub>2</sub>) ocupam uma posição de destaque na pesquisa científica e tecnológica em decorrência de suas aplicações industriais, como por exemplo no acabamento de têxteis, na remoção de contaminantes orgânicos da água residual ou até mesmo como carreadores de compostos ativos em fármacos. Nanopartículas esféricas e monodispersas de SiO<sub>2</sub> podem ser sintetizadas via método Stöber, o qual envolve a hidrólise e a policondensação de um alcóxido de silício (tetraetilortossilicato, TEOS) em etanol na presença de hidróxido de amônio. Parâmetros como a concentração de TEOS, água, amônia, solvente (etanol) e a temperatura da reação governam o tamanho e a distribuição das partículas. Neste trabalho, nanopartículas esféricas de sílica, com diâmetros variando de 35 a 280 nm e diferentes graus de aglomeração, puderam ser obtidas variando-se a proporção entre água e etanol em um sistema reativo contendo TEOS e uma mistura de água/etanol como solvente. O tamanho de partículas foi analisado por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) e espalhamento dinâmico de luz (DLS).

**Palavras-chave:** Nanopartículas de sílica; Método de Stöber

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SPHERICAL AND MONODISPERSED SILICA NANOPARTICLES

#### Abstract

Silica nanoparticles (SiO<sub>2</sub>) occupy a prominent position in scientific and technological research due to their industrial applications, such as the chemical finishing of textiles, the removal of certain organic contaminants from wastewater, as well as the potential in drug delivery. Monodisperse and spherical silica nanoparticles can be synthesized via Stöber method, which involves hydrolysis and polycondensation of tetraethylorthosilicate (TEOS) under alkaline conditions in ethanol. Parameters, such as the concentration of TEOS, ammonia, water, solvent (ethanol) and the reaction temperature govern the particle size and size distribution. In this work, spherical SiO<sub>2</sub> nanoparticles, with diameters ranging from 35 to 280 nm and different degrees of agglomeration could be obtained just by changing the ethanol/water ratio in a reactive system containing tetraethylorthosilicate (TEOS) and ethanol/water mixture as solvent. The particle size was examined by field emission scanning electron microscopy (FEG-SEM) and dynamic light scattering (DLS).

**Keywords:** Silica nanoparticles; Stöber method

## 1 INTRODUÇÃO

Em 1968, Stöber *et al.* (1) introduziu um método para a preparação de partículas esféricas e