



SÍNTESE POR COPRECIPITAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA E ÓXIDO CÚPRICO PARA APLICAÇÃO NO AGRONEGÓCIO

L.S. Cruz¹, C.R. Sciema¹, D.S. Correa², E.C. Paris²

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luiz, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP, lilian.cruz@gmail.com, carsciema@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, daniel.correa@embrapa.br, elaine.paris@embrapa.br

Resumo: A aplicação dos nanomateriais em diferentes áreas é justificada pela alta relação área- volume, a qual lhes confere propriedades únicas. Tendo em vista o vasto campo de aplicação dos materiais nanoparticulados, este trabalho teve por objetivo desenvolver metodologias de síntese de nanocompostos de óxido cúprico e de hidroxiapatita, pois é sabido que os mesmos apresentam um elevado potencial de aplicabilidade pelo setor de agronegócios. O método usado nesta pesquisa foi por coprecipitação química, por ser simples, relativamente rápido e de baixo custo. Por esta metodologia, foi possível sintetizar nanopartículas de hidroxiapatita e de óxido cúprico, com alta pureza e diâmetros em torno de 12 nm.

Palavras-chave: coprecipitação, nanopartículas, hidroxiapatita, óxido cúprico.

SYNTHESIS BY COPRECIPITATION OF HYDROXYAPATITE AND CUPRIC OXIDE NANOPARTICLES FOR AGRIBUSINES APLICATIONS.

Abstract: The applications of the nanomaterials in different areas are justified by the high area-volume relationship, which confers unique properties. In view of the vast camp of nanoparticulated materials applications, this work had the objective to develop synthesis methodologies of nanocompounds of cupric oxide and hydroxyapatite, because is known that the same present an elevated applicability potential by the agribusiness. The method used in this research was wet coprecipitation for being simple, fast and inexpensive. By this methodology was possible to synthesize hydroxyapatite and cupric oxide nanoparticles with high purity and diameters about 12 nm.

Keywords: coprecipitation, nanoparticles, hydroxyapatite, cupric oxide.

1. Introdução

A nanotecnologia é um ramo responsável pelo desenvolvimento de produtos e processos com base nos conhecimentos adquiridos pela nanociência, a qual estuda materiais que apresentam tamanhos de 1-100 nm com diferentes morfologias e com características inovadoras, diretamente ligadas a esta escala nanoscópica. As propriedades físicas e químicas únicas desses materiais estão relacionadas à alta relação superfície-volume, quando comparada ao tamanho micro ou macroscópico. Os nanomateriais têm sido amplamente aplicados em: medicamentos, células solares, purificação de água, catalisadores farmacêuticos, sensores, etc. (Suleiman *et al.* 2013).

No setor do agronegócio há, atualmente, uma gama extensa de estudos em nanotecnologia como, por exemplo, o desenvolvimento de sensores aplicados na detecção de contaminantes e patógenos e, no controle de qualidade de alimentos, bebidas, solo e água. Há estudos, também, de desenvolvimento de sistemas de transferência de genes baseados em nanopartículas, nanocápsulas e nanotubos. Outro campo em expansão é o desenvolvimento de superfícies funcionais, revestimentos comestíveis e embalagens ativas; de sistemas nanoparticulados e lipossomais para a liberação sustentada de insumos agrícolas (fertilizantes, herbicidas, inseticidas, fungicidas) e veterinários (vacinas e fármacos); além do desenvolvimento de nanocompósitos empregados na remediação de águas, solos e efluentes. (<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1975958/nanotecnologia-verde-provoca-revolucao-sustentavel-na-agricultura>).

Este trabalho visa sínteses rápidas, de baixo custo e alto rendimento de nanopartículas de óxido cúprico (CuO) e hidroxiapatita (HAP) (Shaporev, *et al.* 2007), que podem, posteriormente, serem aplicadas no setor do agronegócio.

O CuO é um semicondutor do tipo p, que atua como dissipador de elétrons fotoexcitados, com energia de banda *gap* de 1,2 a 1,5 eV, podendo ser excitado por radiação solar (Nezamzadeh-Ejhieh e Hushmandrad, 2013). Devido a estas propriedades, este material tem sido estudado para uma extensa gama de aplicações tais como fotocatalise heterogênea, baterias de íons-lítio, células solares, disjuntores óticos, sensores, agentes bactericidas, antifúngicos, entre outros (Yu, Zhang *et al.*, 2011; Ben-Moshe, Dror *et al.*, 2012; Abbas, Hussain *et al.*, 2013).

Dentro da linha de sensores, Huo e colaboradores desenvolveram um compósito constituído por nanofios de CuO e nanotubos de carbono para a detecção de pesticidas organofosfatados (Huo, Li *et al.*).

Na literatura, encontram-se diversas metodologias de síntese de nanopartículas de CuO de vários tamanhos e formas, dentre estas destacam-se: irradiação de ultrassom (Perelshtein, Applerot *et al.*, 2009), a precipitação química (Garcia, Solsona *et al.*, 2006), o método sol-gel (Pandiyanarajan, Udayabhaskar *et al.*), a síntese hidrotermal (Garcia, Solsona *et al.*, 2006) e a síntese assistida por micro-ondas (Volanti, Keyson *et al.*, 2008). Dentre estas técnicas, a coprecipitação química se destaca pela simplicidade, rapidez e controle do tamanho de partículas, sendo por este motivo de interesse no presente projeto. A síntese pelo método de coprecipitação consiste basicamente numa reação química entre o precursor e o mineralizante (uma base), sob aquecimento e agitação.

A hidroxiapatita (HAP) é um material biocerâmico encontrado na natureza nas formas hexagonais e monoclinicas de composição química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, pertencente à família das apatitas de cálcio (Posner, 1969). A HAP também vem sendo estudada para aplicações em catálise, devido à incomum propriedade de possuir sítios ácidos, representados pelos cátions Ca^{2+} , e sítios básicos, representados pelos ânions PO_4^{3-} , em uma única cela da estrutura cristalina (Costa *et al.*, 2009).

A HAP possui uma estrutura que permite facilmente substituições isomorfas que podem alterar os parâmetros de rede, a cristalinidade, a dimensão dos cristais, a estabilidade e a sua solubilidade. As hidroxilas podem ser substituídas por carbonatos, fluoretos e cloretos; os grupos fosfatados por carbonatos e vanadatos, o Ca^{2+} por cátions metálicos como o Pb^{+2} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , etc (Hench, 1993). A presença de cátions e ânions incorporados, ou não, à estrutura cristalina da HAP pode estabilizar ou desestabilizar diferentes fases de fosfato de cálcio durante os processos de nucleação e crescimento do cristal. Das diversas substituições iônicas possíveis na estrutura da HAP, a de maior relevância é a de grupos aniônicos pelo íon carbonato (CO_3^{2-}) que provoca mudanças na morfologia, solubilidade, deformação, tamanho do cristal e nos parâmetros de rede da cela unitária (Costa *et al.*, 2009).

Santos (2013) apresentou um estudo sobre a solubilidade das hidroxiapatitas com intuito de utilização da mesma como fonte de fósforo para o solo.

Dessa maneira, verifica-se que sólidos nanoparticulados de CuO e HAP, podem compreender diferentes aplicações no agronegócio, mas para isto, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos de síntese que permitam o controle do tamanho e forma das partículas e que apresentem baixo custo, a fim de que a produção seja economicamente viável.

2. Materiais e Métodos

2.1. Síntese de CuO

O método de síntese utilizado nesta pesquisa baseou-se no trabalho do pesquisador (Zhu, Li *et al.*, 2004). Para isto, 0,02 M de acetato de cobre e 1 mL de ácido acético glacial foram adicionados em 300 mL de água miliQ num balão de fundo redondo equipado com um dispositivo de refluxo. Adicionou-se, em seguida, o acetato de cobre. Após a temperatura alcançar 100°C, 0,8 g de NaOH foi adicionado ao meio reacional, com agitação vigorosa, até o pH do meio reacional atingir 6-7, quando uma grande quantidade de precipitado preto foi produzido simultaneamente. Depois de ser arrefecido até a temperatura ambiente, o precipitado foi centrifugado, lavado uma vez com água destilada, duas vezes com etanol absoluto e seco em estufa à 100°C.

2.2. Síntese de Hidroxiapatita

Foram preparadas soluções de nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) e de fosfato ácido de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) em concentrações estequiométricas para produção da HAP. A seguir, a segunda solução foi gotejada lentamente na primeira sob fluxo de nitrogênio (N_2) e pH 11, ajustado com hidróxido de amônio (NH_4OH). Assim, foi obtida uma suspensão branca. Esta foi lavada com água deionizada e centrifugada até obter o produto a pH neutro. Em seguida, seca em estufa de circulação a 60°C.

2.3. Caracterização

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. Para isto, cerca de 1 mg das amostras foram dispersas em 10 mL de acetona e 5 μL dessa dispersão foi gotejada sobre o porta amostras recobertos com tinta carbono.

A cristalinidade do material, pureza e estrutura cristalina das partículas de CuO e HAP 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 θ -2 θ de 10 a 80° com radiação Cu K α , empregando-se 30 kV e 30 mA em modo contínuo com velocidade de 1° min⁻¹.

3. Resultados e Discussão

A fim de verificar a formação de fases dos compostos sintetizados e a estequiometria dos materiais em uma ordem a média e longa distância no retículo cristalino, as nanopartículas de CuO e HAP foram caracterizadas por difração de raios X. Para a avaliação do tamanho, forma e distribuição das nanopartículas obtidas foi realizada microscopia eletrônica, cujas imagens possibilitaram a contagem do diâmetro médio de partículas para verificação do comportamento de distribuição das mesmas.

Na Figura 1 estão ilustrados os resultados obtidos para as nanopartículas do CuO sintetizadas. A partir do difratograma apresentado na Figura 1a) 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 a condição de síntese empregada. Através da análise das figuras 1b) e 1c) verifica-se que houve a formação de nanopartículas com formato indeterminado, dispersas e com tamanhos em torno de 10 nm.

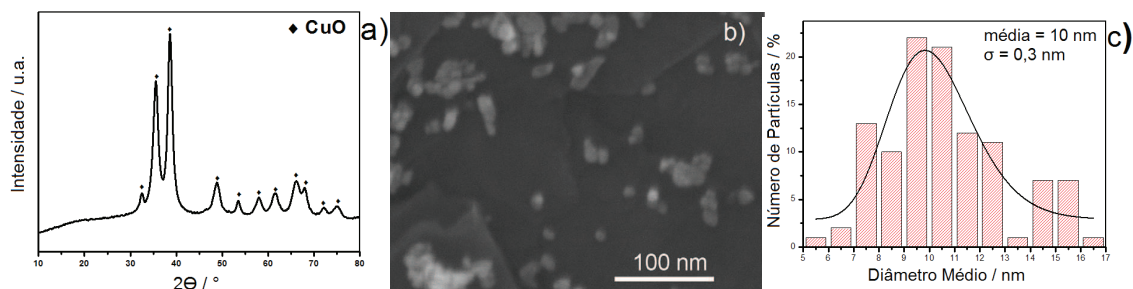


Figura 1. a) Difratograma de raios X da amostra de CuO; b) Imagens obtidas MEV-FEG da amostra de CuO; c) Histogramas com a distribuição dos tamanhos das partículas.

A partir da caracterização do composto por Raios X (Figura 2a) pode-se observar que houve a formação da hidroxiapatita de estrutura hexagonal sem a presença de fases secundárias. Nas imagens obtidas por microscopia eletrônica (Figura 2b) observa-se a morfologia do tipo bastonete e o diâmetro médio de 12 nm (Figura 2c).

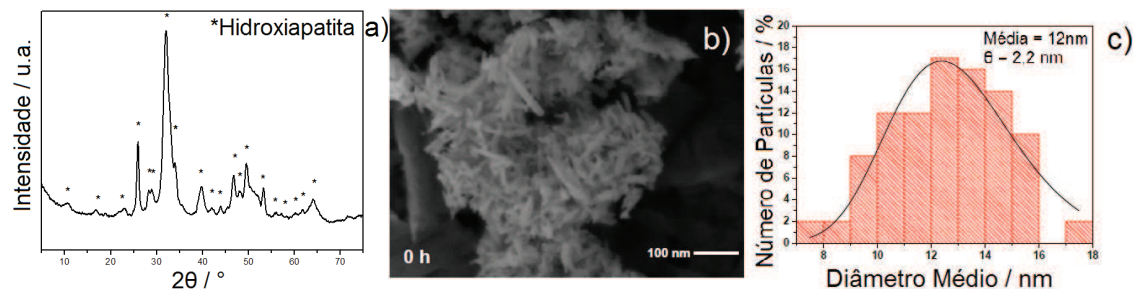


Figura 2. a) Difratograma de raios X da amostra de Hidroxiapatita; b) Imagens obtidas MEV-FEG da amostra de Hidroxiapatita; c) Histogramas com a distribuição dos tamanhos das partículas.

4. Conclusões

Pelo simples método de coprecipitação instantânea foi possível sintetizar nanopartículas cristalinas e puras. Os tamanhos médios observados foram de 10 nm para o óxido cúprico e 12 nm para a hidroxiapatita. São partículas com tamanho, forma e distribuição passíveis de aplicações no agronegócio, tais como, fotocatalise, bactericida, fertilizantes, entre outras.

Agradecimentos

Agradecemos ao apoio financeiro da Embrapa, Capes, FAPESP e CNPq.

Referências

- ABBAS, S. M., S. T. HUSSAIN, et al. One-pot synthesis of a composite of monodispersed CuO nanospheres on carbon nanotubes as anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, v.574, Oct, p.221-226. 2013.
- BEN-MOSHE, T., I. DROR, et al. Copper Oxide Nanoparticle-Coated Quartz Sand as a Catalyst for Degradation of an Organic Dye in Water. *Water Air and Soil Pollution*, v.223, n.6, Jul, p.3105-3115. 2012.
- COSTA, A.C.F.M., LIMA, M.G., M., L.L.H., CORDEIRO, V.V., VIANA, K.M.S., SOUZA, C.V., LIRA, H.L., Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. *Remap*, 2009. v.4.3: p. 29-38.

- EMBRAPA RECURSOS GENÉTICOS E BIOTECNOLOGIA. Nanotecnologia verde provoca revolução sustentável na agricultura. Embrapa. 2014. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1975958/nanotecnologia-verde-provoca-revolucao-sustentavel-na-agricultura>> Acesso em: 10 Setembro 2014.
- GARCIA, T., B. SOLSONA, et al. Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, v.66, n.1-2, Jun, p.92-99. 2006.
- HENCH, L.L., WILSON, J., Introduction to Bioceramics. 1 ed. 1993, Singapore: Word Scientific 389.
- HUO, D. Q., Q. LI, et al. A highly efficient organophosphorus pesticides sensor based on CuO nanowires-SWCNTs hybrid nanocomposite. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v.199, Aug, p.410-417.
- MOHAMMED SULEIMAN, M. M., AMJAD HUSSEIN, BELKHEIR HAMMOUTI, TAIBI B. HADDA, ISMAIL WARAD. Copper(II)-Oxide Nanostructures: Synthesis, Characterizations and their Applications-Review. *Journal of Materials and Environmental Science*, v. 4(5), p.792-797. 2013.
- NEZAMZADEH-EJHIEH, A. E S. HUSHMANDRAD. Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst. *Applied Catalysis a-General*, v.388, n.1-2, Nov 20, p.149-159. 2013.
- PANDIYARAJAN, T., R. UDAYABHASKAR, et al. Synthesis and concentration dependent antibacterial activities of CuO nanoflakes. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, v.33, n.4, May, p.2020-2024.
- PERELSHTEIN, I., G. APPLEROT, et al. CuO-cotton nanocomposite: Formation, morphology, and antibacterial activity. *Surface & Coatings Technology*, v.204, n.1-2, Sep, p.54-57. 2009.
- POSNER, A.S., Crystal chemistry of bone mineral. *Physiol. Rev.*, 1969. 49(4): p. 760-792.
- SANTOS, M.F. Sistemas baseados em amido termoplástico: pectina contendo hidroxiapatita nanoestruturada visando liberação de fósforo em meio aquoso. 2013. 65f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2013.
- SHAPOREV, A. S., V. K. IVANOV, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of ZnO. *Inorganic Materials*, v.43, n.1, Jan, p.35-39. 2007.
- VOLANTI, D. P., D. KEYSON, et al. Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave. *Journal of Alloys and Compounds*, v.459, n.1-2, Jul, p.537-542. 2008.
- YU, Q. C., S. C. ZHANG, et al. Dispersion of copper oxide supported on gamma-alumina and its sulfation properties. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v.21, n.12, Dec, p.2644-2648. 2011.
- ZHU, J. W., D. LI, et al. Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method. *Materials Letters*, v.58, n.26, Oct, p.3324-3327. 2004.