



Produção e obtenção de nanofibras de Ecovio® combinadas com nanopartículas de ouro para adsorção de metais

Production and acquisition of Ecovio® nanofibers combined with gold nanoparticles for metal adsorption

Letícia Caroline Bueno¹, Débora Aparecida de Almeida², Johny Paulo Monteiro³

RESUMO

O interesse na nanociência surge das notáveis mudanças nas propriedades dos sólidos em escala nanométrica. As nanopartículas metálicas, especialmente as de ouro (AuNPs), são destacadas pela sua fácil preparação e alta estabilidade. A combinação de AuNPs com fibras poliméricas tem impulsionado a criação de materiais inovadores. O Ecovio®, um polímero biodegradável desenvolvido pela BASF, possui propriedades versáteis e pode ser obtido na forma de fibras. Neste estudo, exploramos a produção de fibras a partir de um compósito de Ecovio® e AuNPs usando a técnica de eletrospinning. Foram preparadas suspensões coloidais de AuNPs em clorofórmio que também é compatível com Ecovio®. A eletrospinning do Ecovio® em associação com as AuNPs foi realizada em uma única etapa, a partir de suspensões poliméricas com diferentes concentrações de AuNPs. O aumento da concentração de AuNPs resultou em diâmetros maiores das fibras de Ecovio® e maior estabilidade térmica, principalmente para uma concentração ótima de AuNPs. Essas evidências foram obtidas por meio de análises de microscopia e termogravimetria. Este estudo promete contribuições significativas para aplicações inovadoras de fibras nanométricas produzidas por eletrospinning, incorporando AuNPs em uma matriz de Ecovio® até mesmo para adsorção de metais por se tratar de um material com elevada área superficial.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrospinning; Nanopartículas; Ouro; Ecovio®.

ABSTRACT

The interest in nanoscience arises from the remarkable changes in the properties of solids at the nanoscale. Metallic nanoparticles, especially gold nanoparticles (AuNPs), stand out for their easy preparation and high stability. The combination of AuNPs with polymeric fibers has driven the creation of innovative materials. Ecovio®, a biodegradable polymer developed by BASF, possesses versatile properties and can be obtained in the form of fibers. In this study, we explore the production of fibers from a composite of Ecovio® and AuNPs using the electrospinning technique. Colloidal suspensions of AuNPs in chloroform, which is also compatible with Ecovio®, were prepared. The electrospinning of Ecovio® in association with AuNPs was carried out in a single step, using polymeric suspensions with different concentrations of AuNPs. Increasing the concentration of AuNPs resulted in larger diameters of Ecovio® fibers and higher thermal stability, particularly for an optimal concentration of AuNPs. These findings were obtained through microscopy and thermogravimetric analyses. This study holds promise for significant contributions to innovative applications of nanoscale fibers produced by electrospinning, incorporating AuNPs into an Ecovio® matrix, especially for metal adsorption due to its high surface area.

KEYWORDS: Electrospinning; Nanoparticles; Gold; Ecovio®.

¹ Discente na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: leticiabueno@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 2488587207417049.

² Discente na Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil. E-mail: pq54822@uem.br. ID Lattes: 1793558392962074.

³ Docente no Curso Licenciatura em Química/Química/Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: johnypmonteiro@gmail.com. ID Lattes: 5157402662010182.



INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, houve um crescente interesse na nanociência devido às notáveis mudanças nas propriedades físicas de sólidos em escala nanométrica. Destaca-se a habilidade de manipular componentes estruturais em escalas menores que o usual (Chem, 2010). Esse fascínio está ligado às diversas aplicações das nanopartículas metálicas como em sensores, microeletrônica, catálise, ação bactericida, células fotovoltaicas, as quais estão ligadas às suas propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas únicas (MELO; SANTOS; GONÇALVES).

A maioria dos estudos em nanomateriais metálicos se concentra em nanopartículas de ouro (AuNPs), devido à sua fácil preparação e estabilidade. Essas nanopartículas podem ser manipuladas e associadas com materiais orgânicos (TEMPLETON et al., 2000), inclusive elas já têm sido associadas com fibras poliméricas. A técnica de eletrofiação é utilizada para produzir fibras contínuas a partir do processamento de polímeros, permitindo a geração de fibras com diâmetro nanométrico. Diferentes modificações possibilitam uma ampla variedade de morfologias de fibras (ALCOBIA, 2013).

O polímero Ecovio®, da família de compostáveis e biodegradáveis da BASF, é hidrofóbico e composto por poliésteres, incluindo PBAT (conhecido como FLEX®) e poli(ácido láctico) (FACCHI, 2021). Suas propriedades, como resistência a impactos, barreira a gases e umidade, além de flexibilidade e transparência, o tornam versátil para diversas aplicações (TOKIWA; CALABIA, 2011). A obtenção de fibras eletrofiadas de Ecovio e sua associação com AuNPs pode produzir materiais com características interessantes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Sínteses de AuNPs em clorofórmio, sob diferentes concentrações, foram inicialmente realizadas conforme o procedimento experimental relatado na literatura (Chem, 2010). Assim, foram adicionados 67 μL de ácido tetracloreáurico (HAuCl_4) 10% (m/v) e 20 mL de água em um béquer de 25 mL para produzir uma solução contendo o precursor de ouro. Em um outro béquer, foi pesada uma quantidade de 0,0728 g de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAB) e dissolvido com um pouco de clorofórmio. Posteriormente, a mistura (CTAB e clorofórmio) foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e completada com clorofórmio até atingir o menisco. Após esta etapa, uma quantidade de 60 mL da solução saturada de CTAB foi adicionada ao béquer de 250 mL contendo a solução aquosa do precursor de ouro preparada anteriormente. A mistura foi agitada vigorosamente em torno de 14 min em que se observou a separação de fases. Em seguida, a fase de clorofórmio foi separada da fase aquosa com o auxílio de uma pipeta e reservada. Foi então pesada uma quantidade de 0,1134 g de borohidreto de sódio (NaBH_4) e em seguida, colocou-se 10 mL de água. Posteriormente, sob agitação, esta solução foi gotejada na fase clorofórmio reservada anteriormente com auxílio de uma pipeta. Os mesmos procedimentos foram realizados para outros volumes de solução de ouro: 100 μL , 134 μL e 201 μL . As AuNPs produzidas foram caracterizadas utilizando medidas espectrofotométricas na região do visível (USB4000, Ocean Optics).

Para obter as fibras de Ecovio associadas com AuNPs por eletrofiação, foi utilizado as condições experimentais relatadas na literatura com modificações (FACCHI, 2021).

Para a síntese foram mantidas condições ambientais de 25°C e uma umidade relativa entre 30% e 60%. Inicialmente, em um frasco acrílico de 15 mL foram juntados 2 mL de suspensão de AuNPs e 0,40 g de Ecovio®. O frasco foi tampado e agitado por cerca de 3 min, tempo suficiente para solubilizar o polímero na suspensão de AuNPs.

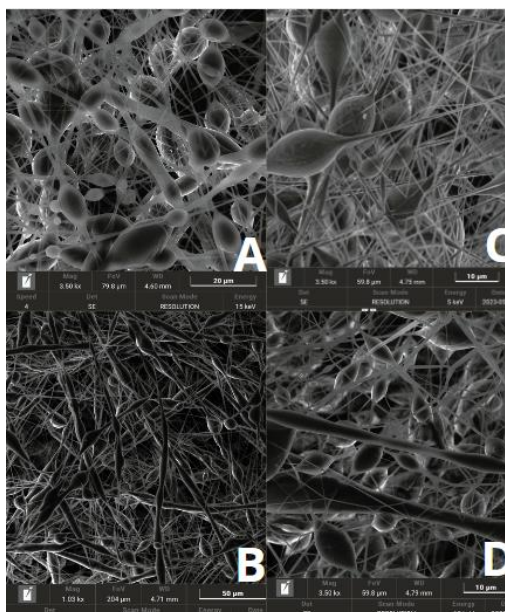
Para a eletrofiação das soluções, utilizou-se uma seringa de vidro de 10 mL acoplada a uma agulha de calibre 18. Primeiramente, toda a solução com o polímero foi inserida na seringa. Em seguida, a agulha foi posicionada a uma distância de 10 cm do coletor metálico (coletor estático) e uma tensão de 12 kV (FACCHI et al., 202) foi aplicada por aproximadamente 1 h com a solução polimérica sendo injetada sob um fluxo de 0,5 mL/h.

Após a conclusão do processo, o sistema de eletrofiação foi desativado e as fibras resultantes foram armazenadas para análises posteriores. Foram conduzidas caracterizações utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Térmogravimétrica (Shimadzu, modelo TGA-50) foi realizada com taxa de aquecimento 10°C.min⁻¹, em atmosfera de gás argônio com fluxo de 20 mL.min⁻¹, na faixa de temperatura de 30 a 700°C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As AuNPs obtidos sobre todas as condições de concentração de ouro testadas tiveram perfil de absorção visível com uma banda com máximo ao redor de 530 nm. Isso é típico de AuNPs no formato esférico em clorofórmio, indicando a efetividade na síntese do nanomaterial. A suspensão de com coloração avermelhada também sugerem isso.

Figura 1 - Imagens de MEV obtidas para fibras de Ecovio associadas com AuNPs em diferentes concentrações de AuNPs obtidas com os seguintes volumes de solução precursora de ouro: 67 µL (a), 100 µL (b), 134 µL (c) e 201 µL (d).

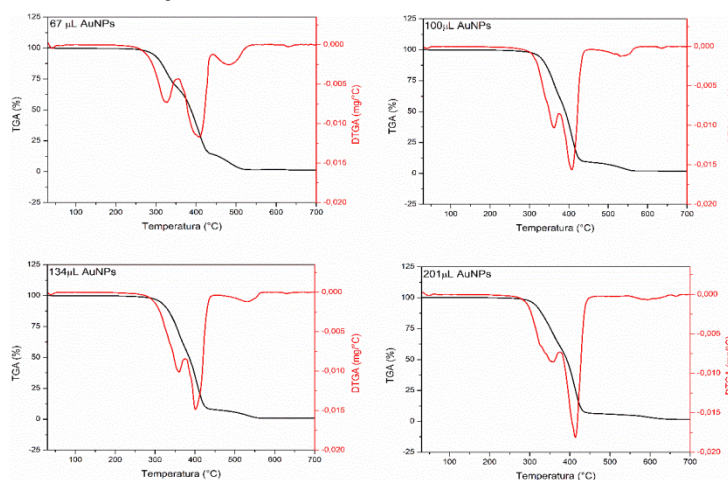


Fonte: Autoria própria (2023).

Com respeito as fibras compósitas, imagens de MEV são mostradas na Figura 1 evidenciam a obtenção de fibras com a presença de grânulos para todas as formulações com AuNPs. Este fenômeno é parcialmente atribuído ao uso apenas de clorofórmio, a qual possui conectividade elétrica baixa. Isso pode ser contornado usando proporções de um solvente prótico como ácido fórmico. As concentrações intermediárias de AuNPs (obtidas com 100 μL , Figura 1b e 134 μL , Figura 1c da solução precursora de ouro) mostraram um material com fibras mais homogêneas e menor quantidades de grânulos. Sugere-se que a incorporação de AuNPs deve contribuir para melhora da condutividade da suspensão, mas deve atingir um limite em que o equilíbrio ideal de cargas no meio é atingido.

As curvas de TGA e DTGA das fibras em todas as condições de concentração de AuNPs estão apresentadas na Figura 2. Através dos perfis de DTGA foram estabelecidos os 3 picos térmicos para os principais eventos de degradação térmicos de Ecovio e estão contidos na Tabela 1. Ficou claro que todos os picos se deslocaram para maiores temperaturas na medida que a concentração de AuNPs aumentou. Isso indicou que a carga inorgânica provocou uma maior estabilidade térmica às fibras compósitas e que ela é dependente da quantidade de AuNPs associada as fibras.

Figura 4 – Curvas termogravimétricas (TGA) e curvas derivadas de degradação (DTGA) de fibras poliméricas de Ecovio®/AuNPS



Fonte: Autoria própria (2023).

Tabela 1 - Parâmetros de degradação térmica em temperaturas da taxa máxima de perda de massa (T_{dmax}^1 , T_{dmax}^2 e T_{dmax}^3) para cada etapa.

Amostra	T_{dmax}^1 (°C)	T_{dmax}^2 (°C)	T_{dmax}^3 (°C)
67 μL AuNPS	322,7	408,11	480,55
100 μL AuNPS	363,82	408,55	531,1
134 μL AuNPS	358,14	399,71	528,16
201 μL AuNPS	350,16	407,477	586,35

Fonte: Autoria própria (2023).

Considerando os dois primeiros eventos térmicos, que envolvem a maior perda de massa, percebeu-se que as fibras compósitas atingiram um máximo de estabilidade quando elas foram produzidas em meio de suspensão de AuNPs obtidas sob volume de



100 μ L do precursor de ouro. Isso sugere uma associação mais efetiva entre as fases inorgânica e orgânica nessa condição. Esses dados corroboraram com as imagens de MEV que mostraram fibras mais homogêneas obtidas nesse compósito.

CONCLUSÃO

As AuNPs em formato esférico foram obtidas em solvente orgânico (clorofórmio) para todas as condições testadas. Além disso, fibras compósitas de Ecovio e AuNPs foram obtidas e as imagens de MEV e curvas termogravimétricas mostraram que a melhor associação entre as fases inorgânica e orgânica deve ter ocorrido quando a suspensão de AuNPs produzida sob 100 μ L de solução precursora de ouro (concentração intermediária). Nessa condição as fibras tiveram diâmetros mais homogêneos e maior estabilidade térmica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e ao “Laboratório de Materiais, Macromoléculas e Compósitos – LAMMAC” pelo apoio e estrutura física. Os autores ainda agradecem ao Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana - LAMAP. L.C. Bueno agradece ao orientador Prof. Dr. Johny Paulo Monteiro e à Débora Aparecida de Almeida.

Conflito de interesse

Não há conflitos de interesse.

REFERÊNCIAS

ALCOBIA, Daniel de Souza. **Produção de nanofibras alinhadas de polímeros biodegradáveis para crescimento e regeneração de células neurais**. 2013. 128 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

CAMPO, Adolfo del; LUCAS-GIL, Eva de; RUBIO-MARCOS, Fernando; ARRIETA, Marina P.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, Marta; FERNÁNDEZ, José F.; MUÑOZ-BONILLA, Alexandra. Accelerated disintegration of compostable Ecovio® polymer by using ZnO particles as filler. **Polymer Degradation And Stability**, [S.L.], v. 185, p. 109501, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109501>.

FACCHI, Débora P.; SOUZA, Paulo R.; ALMEIDA, Vitor C.; BONAFÉ, Elton G.; MARTINS, Alessandro F.. Optimizing the Ecovio® and Ecovio®/zein solution parameters to achieve electrospinnability and provide thin fibers. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 321, p. 114476, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114476>.

J. Mater. Chem., 2010, **20**, 9867-9876. <https://doi.org/10.1039/C0JM01990A>.



MELO JUNIOR, Maurício Alves; SANTOS, Lucas Samuel Soares; GONÇALVES, Maria do Carmo; NOGUEIRA, Ana Flávia. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, [S.L.], v. 35, n. 9, p. 1872-1878, 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012000900030>.

SIEGENTHALER, K. O.; KÜNKEL, A.; SKUPIN, G.; YAMAMOTO, M.. Ecoflex® and Ecovio®: biodegradable, performance-enabling plastics. **Synthetic Biodegradable Polymers**, [S.L.], p. 91-136, 2011. Springer Berlin Heidelberg. http://dx.doi.org/10.1007/12_2010_106.

TOKIWA, Yutaka; CALABIA, Buenaventurada P.. Biodegradability and Biodegradation of Polyesters. **Journal Of Polymers And The Environment**, [S.L.], v. 15, n. 4, p. 259-267, out. 2007. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-007-0066-3>.

Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. Acc. Chem. Res. 2000, 33, 27. (g) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. J. Chem. Soc., Chem. Commun.