



Síntese de nanopartículas estáveis de cobre metálico para aplicação em fotocatalise plasmônica.

Palavras-Chave: Nanoestruturação, Fotocatálise Plasmônica, cobre metálico.

Autores(as):

Leandro Groninger Monteiro, IQ – UNICAMP

Prof. Dr. Italo Odone Mazali, IQ - UNICAMP

1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

Recentemente, estudos com o uso de nanotecnologias têm sido fomentados por diversos pesquisadores devido as diversas aplicações possíveis que essas inovações são capazes. As nanopartículas, em específico, têm sido utilizadas em diversas áreas com relevantes avanços passando desde a indústria farmacêutica até aplicações em tecnologias voltadas ao campo da agricultura. ^[1-7]

Majoritariamente, a síntese de nanopartículas é encontrada na literatura com ouro e prata como matéria prima. ^[1-7] Nanoestruturas formadas a partir desses metais têm suas propriedades ópticas consolidadas devido a um fenômeno característico com potencial em amplificar o sinal Raman, o qual envolve os elétrons confinados na estrutura das nanopartículas e a radiação eletromagnética incidente. ^[1-7] Com a finalidade de expandir o conhecimento quanto as diversas rotas de síntese de nanopartículas, outro metal foi utilizado para síntese de nanopartículas: o cobre.

Após a formação das nanopartículas de cobre, essas serão recobertas com uma camada de TiO₂ para a produção de substrato SHINERS (do inglês, *Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy*) visando a sua aplicação em reações fotocatalíticas. ^[1,3,6,7] Além disso, o produto será caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia no UV-Vis e passará por testes catalíticos com a finalidade de validar suas propriedades ópticas através do mecanismo de fotodegradação de corantes.

Considerando a rentabilidade do metal e potencial para a formação de nanoestruturas com propriedades ópticas significantes, o objetivo central do projeto é buscar rotas para a síntese de nanopartículas com superfície de cobre metálico estáveis, recobri-las com um óxido semicondutor e avaliar seu potencial em fotocatalise plasmônica. Nesta etapa do projeto, o objetivo central foi a obtenção de nanoestruturas de cobre metálica estáveis.

2. METODOLOGIA

A síntese das nanopartículas de cobre foi realizada pelo método eletroquímico. ^[1,3,7,8,9,10] O método em questão é muito utilizado no desenvolvimento de nanoestruturas metálicas devido a facilidade deste perante a instrumentação, reagentes necessários, tempo de síntese e mais. De modo geral, a metodologia empregando essa estratégia de síntese se baseia na redução do metal de interesse por um forte agente redutor. ^[1,3,7,8,9,10]

No presente trabalho, o método foi explorado empregando o borohidreto de sódio (NaBH_4), como redutor, juntamente ao cloreto de cobre (II) (CuCl_2), servindo como fonte de íons Cu (II).

2.1 Síntese de nanopartículas de cobalto

Para a preparação do intermediário, foi montado um sistema com auxílio de um agitador mecânico do tipo Fisatom 314D. Ainda, foram preparadas duas soluções de citrato de sódio e cloreto de cobalto, ambas com água MilliQ. Essas foram misturadas em um béquer parcialmente vedado e com purga constante de N_2 . Após uma hora de agitação e purga, foi adicionado ao sistema o redutor NaBH_4 de forma lenta e assim manteve-se o sistema sob agitação por mais 1 hora.

2.2 Síntese das nanopartículas de cobre

Passadas duas horas desde o início da síntese do intermediário, foi adicionado ao meio reacional uma solução de CuCl_2 .

Mantendo os parâmetros da síntese das nanopartículas de cobalto, após a adição da solução com íons de Cu (II) foram coletadas alíquotas ao decorrer de 1 hora a fim de avaliar a influência do tempo na formação das nanopartículas de cobre.

Para a caracterização das nanoestruturas, algumas amostras foram levadas ao aparelho de DLS, espectrofotômetro na região do UV-Vis e microscopia eletrônica de varredura.

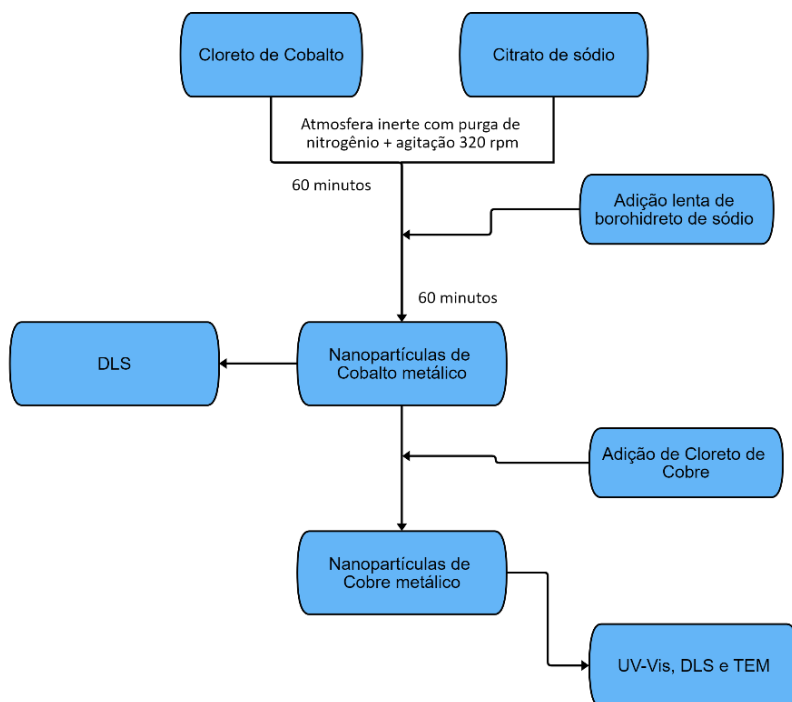


Figura 1: Esquema em formato de fluxograma, do procedimento experimental para a síntese das CuNPs.

2.3 Síntese da camada de TiO_2 sobre a superfície das CuNPs

Devido a baixa estabilidade frente a oxidação que o cobre possui em condições de temperatura e pressão, não foi possível a obtenção de uma amostra das estruturas nanométricas Cu/TiO_2 .

No entanto, o projeto encontra-se em fase de testes quanto a melhor maneira de incorporar as estruturas uma camada do semiconductor TiO_2 . Assim que preparadas as dispersões de nanocompósitos, uma amostra do produto obtido será caracterizada com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, além de serem avaliada quanto suas propriedades fotocatalíticas em ensaios de degradação de corantes.

3. Resultados e discussão

3.1 Nanopartículas de cobalto

A preparação das nanopartículas de cobre dentro do escopo do projeto foi realizada com auxílio de nanoestruturas de cobalto metálico como intermediário. As estruturas formadas atuaram como “suporte” para a deposição do cobre na superfície das CoNPs. Assim, parte do trabalho realizado consistiu na otimização e caracterização dessas nanoestruturas.

Segundo o trabalho que mais se aproxima ao método empregado durante a vigência do projeto, quando ocorre a mistura entre as primeiras soluções preparadas (citrato de sódio e cloreto de cobalto),^[10] inicia-se a fase de *seeding* das nanopartículas de cobalto. Durante essa fase, o citrato de sódio atua como fraco redutor aos íons de Co^{3+} no meio, levando a formação dos primeiros núcleos de Co^0 .^[10]

No entanto, é quando o NaBH_4 é adicionado que o processo de redução do íon metálico trivalente acontece em maior escala, aumentando a concentração de cobalto metálico no sistema e iniciando a etapa *growth*, etapa essa responsável pelo crescimento das CoNPs.^[10] A caracterização das primeiras partículas formadas, isto é, durante a etapa de seeding, não foi avaliada dentro do projeto já que essa é referente a um processo curto e que diz respeito ao intermediário do sistema.

Conforme houve a adição do forte redutor ao meio, a dispersão passou por um gradiente de coloração até atingir cor marrom claro, sendo esta uma evidência da formação das primeiras CoNPs.^[10] Uma alíquota desta dispersão foi levada ao DLS para a obtenção de informações quanto ao tamanho médio das nanopartículas de cobalto formadas.

Na Figura 2, o resultado obtido quanto a submissão da amostra ao aparelho está evidenciada. As partículas tiveram tamanho médio de $(12,8 \pm 3,5 \text{ nm})$. Este resultado é importante pois, como o produto de interesse, CuNPs, são formadas após a obtenção das CoNPs, é esperado que o intermediário de reação tenha tamanho médio menor do que o produto final. Dado o resultado encontrado, foi possível dar continuidade ao andamento da síntese das CuNPs, visto que o resultado obtido é coerente e quando avaliado outras vezes onde apresentou resultado muito próximo.

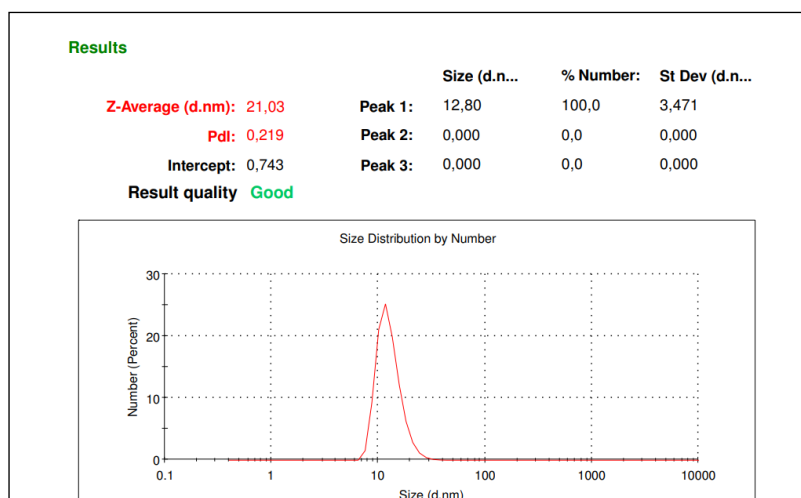


Figura 2: a) Tamanho médio das CoNPs, encontrado com o uso de um Malvern Zetasizer Lab; b) Ilustração do aparato montado para a síntese das nanopartículas. A imagem também ilustra a dispersão formada após a adição do NaBH_4 .

3.2 Nanopartículas de cobre

A obtenção das estruturas de interesse acontece devido ao fenômeno de substituição galvânica, no qual ocorre a deposição dos íons de $\text{Cu}(\text{II})$ provocada pelo maior potencial de oxidação do Co^0 .^[10] Isto acarreta no desaparecimento da nanoesfera de cobalto concomitantemente à formação de uma espécie de “casca” de cobre metálico.

É conhecido que, nanopartículas de cobre, sob interação da radiação eletromagnética apresentam um fenômeno consolidado dentro o campo das nanopartículas, o qual vem sendo explorado, em grande parte, com a utilização de metais nobres como o Au e Ag.

A interação entre os elétrons dos átomos que compõem o sólido metálico de tamanho nanométrico e a radiação eletromagnética leva à absorção de energia pelos elétrons na superfície do material, que passam a oscilar com frequência proporcional à radiação incidida.^[1-4] A uma frequência específica conhecida como frequência de plasmon, a nanopartícula apresenta absorção em seu máximo.^[1-4] O deslocamento de um conjunto de elétrons na superfície do metal provoca o aparecimento de uma força “relaxante” experimentada pelos elétrons excitados, gerando aumento no campo elétrico próximo à superfície da nanopartícula.^[1-4] Este fenômeno é conhecido como ressonância plasmon de superfície.

A ocorrência deste fenômeno, em dispersões de nanopartículas de cobre, leva ao aparecimento de uma banda, conhecida como banda plasmon.^[1-10] Dentro do período de caracterização das CuNPs a banda plasmon da dispersão formada aparece na região entre 540 ~ 580 nm. (Figura 3)

A evidência da banda plasmon do cobre é um indicativo de que, de fato, um dos objetivos do trabalho foi alcançado: a obtenção de nanoestruturas de cobre.^[1-10] Análises de DLS confirmaram a obtenção de nanopartículas de cobre cujo tamanho médio ficou em $41,5 \pm 14,3$ nm. (Figura 4).

Este resultado vai de encontro com o esperado, o que valida o método testado como uma das vias de obtenção das CuNPs. Análise de microscopia eletrônica de varredura e transmissão serão realizadas para um melhor entendimento a respeito do tamanho das partículas, mas sobretudo, sobre a morfologia e características das superfícies das CuNPs.^[1-10]

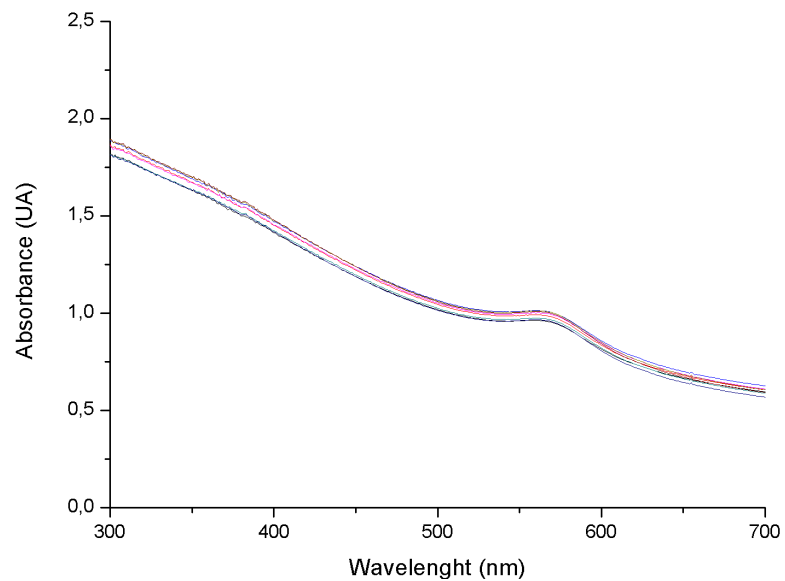
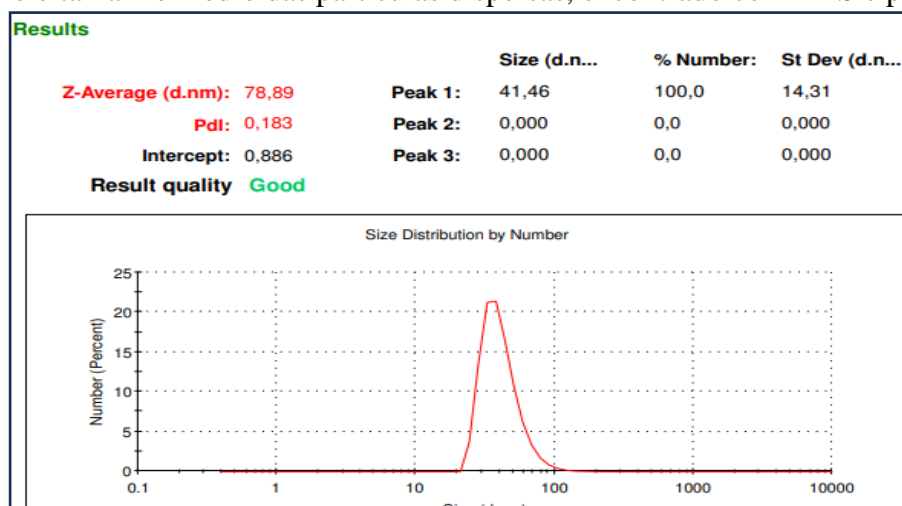


Figura 3: Espectro de absorção na região do ultravioleta visível de alíquotas de CuNPs em tempos distintos.

Apesar do método para obtenção das nanopartículas de cobre se mostrar eficiente, a dispersão formada ainda não possui boa estabilidade. Sendo assim, a incorporação de aditivos como soluções poliméricas, redispersão em outra matriz e mais, com a tentativa de aumentar o tempo em que as CuNPs são estáveis frente a oxidação também estão sendo realizados.

Por fim, as nanopartículas serão submetidas a imagens de microscopia eletrônica de varredura para comparação entre o tamanho médio das partículas dispersas, encontrado com DLS e por SEM.



	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): -24,8	Peak 1: -17,6	65,6	9,69
Zeta Deviation (mV): 37,0	Peak 2: -38,3	10,0	3,39
Conductivity (mS/cm): 0,226	Peak 3: -49,2	5,5	4,20

Figura 4: A) Medidas de potencial Zeta de alíquotas de CuNPs recém preparadas. B) Resultados quanto ao tamanho médio das CuNPs obtidos no aparelho DLS.

3.3 Nanopartículas Cu/TiO₂

Ainda não foi possível obter resultados quanto a morfologia, tamanho e formato das CuNPs recobertas com o filme de semicondutor. Devido a dificuldades de armazenamento do intermediário dos nanocompósitos ainda é preciso um método robusto para garantir maior estabilidade quanto a oxidação das nanopartículas de cobre. Portanto, não houve por hora uma conclusão quanto a formação dessas estruturas.

4. Conclusão

Dentro do escopo do projeto, os primeiros objetivos propostos foram atendidos com êxito. A síntese de nanoestruturas com superfície de cobre metálico se mostrou reprodutível, além de simples. Com auxílio dos aparelhos Malvern Zetasizer Lab e Espectrofotômetro Agilent 5000 foram realizadas caracterizações quanto ao tamanho médio intermediário da síntese, (CoNPs), que atua como suporte para a deposição do Cu e a observação da banda plasmon correspondente a formação do produto de interesse.

Ainda é preciso realizar caracterizações quanto ao produto de interesse, Cu/TiO₂, a caracterização das amostras por microscopia e validação das propriedades ópticas que as estruturas apresentam têm sido trabalhadas e serão reportadas até o final da vigência do projeto.

5. Referências bibliográficas

1. Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: And Related Plasmonic Effects*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam ; Boston, 2009.
2. Sreeju, N.; Rufus, A.; Philip, D. Microwave-Assisted Rapid Synthesis of Copper Nanoparticles with Exceptional Stability and Their Multifaceted Applications. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *221*, 1008–1021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.080>.
3. Janczarek, M.; Kowalska, E. On the Origin of Enhanced Photocatalytic Activity of Copper-Modified Titania in the Oxidative Reaction Systems. *Catalysts* **2017**, *7* (11), 317. <https://doi.org/10.3390/catal7110317>.
4. Zhang, D.; Yang, H. Gelatin-Stabilized Copper Nanoparticles: Synthesis, Morphology, and Their Surface-Enhanced Raman Scattering Properties. *Physica B: Condensed Matter* **2013**, *415*, 44–48. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.01.041>.
5. Ramyadevi, J.; Jeyasubramanian, K.; Marikani, A.; Rajakumar, G.; Rahuman, A. A. Synthesis and Antimicrobial Activity of Copper Nanoparticles. *Materials Letters* **2012**, *71*, 114–116. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.055>.
6. Saravanan, A.; Kumar, P. S.; Karishma, S.; Vo, D.-V. N.; Jeevanantham, S.; Yaashikaa, P. R.; George, C. S. A Review on Biosynthesis of Metal Nanoparticles and Its Environmental Applications. *Chemosphere* **2021**, *264*, 128580. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128580>.
7. Markin, A. V.; Markina, N. E.; Popp, J.; Cialla-May, D. Copper Nanostructures for Chemical Analysis Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2018**, *108*, 247–259. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.09.004>.
8. Wu, C.-J.; Chen, S.-M.; Sheng, Y.-J.; Tsao, H.-K. Anti-Oxidative Copper Nanoparticles and Their Conductive Assembly Sintered at Room Temperature. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2014**, *45* (5), 2719–2724. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.05.002>.
9. Liu, Q.; Zhou, D.; Yamamoto, Y.; Kuruda, K.; Okido, M. Effects of Reaction Parameters on Preparation of Cu Nanoparticles via Aqueous Solution Reduction Method with NaBH₄. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2012**, *22* (12), 2991–2996. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61561-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61561-6).
10. Li, W.; Sun, Y.; Chen, W.; Song, G.; Huang, M.; Xu, J.; Shi, X.; Li, P. Hollow RuCu Bimetallic Nanospheres as Emerging SERS Substrates for Illegal Food Additives Detection. *Materials Letters* **2022**, *327*, 133053. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133053>