

OBTENÇÃO DO SISTEMA Ag₂O/Ag UTILIZANDO AGITAÇÃO MECÂNICA ASSOCIADO À SONOQUÍMICA

Rayan Marcel Carvalho^{1*}, Laís da Silva Mendoza², Isabela de Macedo Tomitão³, Sergio Mazurek Tebcherani⁴, Evaldo Toniolo Kubaski⁵, Thiago Sequinel⁶

1. Bacharel em Química pela Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD)

2. Estudante de Química Bacharelado da UFGD

3. Mestre em Química pela UFGD

4. Professor da UTFPR, Câmpus Ponta Grossa – Departamento de Engenharia de Produção

5. Professor da UEPG – Departamento de Engenharia de Materiais

6. Professor da UFGD - Departamento de Química/Orientador

Resumo

Tendo em vista a vasta aplicação que pode ser atribuída ao óxido de prata e, considerando as variadas metodologias que propõem uma síntese para este material, o presente trabalho preocupou-se em desenvolver um método no qual traz de forma rápida e barata, o Ag₂O por meio de uma síntese de fácil aplicabilidade e pouco gasto energético. O método proposto, se baseia, na síntese utilizando um banho ultrassônico como a principal fonte de energia do processo, com o intuito de acelerar a reação de precipitação química, associado à agitação mecânica com variação de temperatura. A formação do óxido de prata foi confirmada com os dados obtidos por difração de raios X. A morfologia dos grãos foi obtida com microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo. A estabilidade térmica do material foi verificada pela análise termogravimétrica e o tamanho das nanopartículas e a direção de cada plano cristalino das amostras foram determinadas por meio da microscopia eletrônica de transmissão.

Palavras-chave: Óxido de prata; Síntese; Ultrassom.

Apoio financeiro: CNPq e CAPES.

Trabalho selecionado para a JNIC: UFGD

Introdução

O óxido de prata é um pó de coloração escura com uma estrutura cúbica, muito estudado devido à suas aplicações como agentes de limpeza, conservantes, pigmentos, catalisadores para a ativação de alcanos e epoxidação de olefinas ¹, células fotovoltaicas ², sensores de gases ³, baterias ⁴, eletrodos sintéticos ⁵, fotocatalise sob irradiação de luz visível ⁶⁻⁹, dentre outras. O óxido de prata é um semicondutor do tipo P com capacidade de absorver grande parte da luz visível ¹⁰, com um *band gap* de cerca de 1,45 eV ^{2,11,12}. O Ag₂O pode sofrer uma fotorredução para Ag⁰, resultando no sistema Ag/Ag₂O, sistema que tem melhorado a atividade e a estabilidade fotocatalítica deste material ^{10,13-15}. A utilização do óxido de prata como fotocatalisador, ganha ainda, mais destaque devido à sua alta eficiência, preço acessível, fácil preparação e baixa toxicidade ¹.

Além do óxido de prata ser muito utilizado para aplicações fotocatalíticas, este material tem chamado muito atenção devido suas propriedades bactericidas, provavelmente pela troca iônica entre o Ag⁺ com a bactéria, o que provoca um rompimento na membrana celular da bactéria e impede o crescimento e proliferação bacteriana ^{16,17}. A atividade biológica de materiais, contendo prata, têm recebido grande destaque nos estudos recentemente, devido seu efeito bactericida e bacteriostático ¹⁸⁻²³. As bactérias exibem uma baixa propensão para desenvolver resistência aos produtos à base de prata ²⁴, observando-se, que o efeito bactericida se intensifica na seguinte sequência dos compostos de prata: AgNO₃> Ag-ZSM-5> Ag₂O> Granulado> Ag NPs 100 nm ²⁵. As nanopartículas de Ag₂O/Ag, também possuem, atividade antifúngica contra patógenos da espécie *Aspergillus* ²⁶. Alguns estudos também revelam, que nanopartículas de Ag⁺ revestidas com carbono espumoso, podem interagir com vírus HIV-I inibindo a ligação do vírus à célula hospedeira ²⁷. Devido a estas propriedades biológicas, as nanopartículas de prata se destacam por suas aplicações para a cicatrização de feridas ²⁸ e em tratamentos dermatológicos ³.

Com o intuito de desenvolver uma nova metodologia, este trabalho visa propor uma nova rota de obtenção de óxido de prata por meio de uma reação de precipitação química associada à sonoquímica com a utilização da agitação mecânica.

Metodologia

Inicialmente, 200 mL de uma solução contendo 0,1 mol L⁻¹ de íons de prata foram preparados provenientes da dissolução de 3,119 g de sulfato de prata (Ag₂SO₄) em água destilada e adição de 3 mL de ácido nítrico para uma total solubilização dos cristais do precursor, resultando em uma solução límpida e incolor. A partir desta, as reações foram dirigidas separando alíquotas de 20 mL em béqueres distintos, à estes foram acrescidos 150 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH. A adição de hidróxido de sódio tornou o pH da solução ideal (~14) para a precipitação, resultando na formação de um corpo de fundo de cor marrom escuro (provavelmente uma fase de hidróxido de prata ou hidróxido óxido de prata).

Os béqueres separados e acrescidos com o hidróxido de sódio, foram submetidos separadamente à caminhos diferentes de reação, com o intuito de obter os melhores parâmetros para a síntese proposta.

Para elucidar os melhores parâmetros da síntese, em função da temperatura, emissão de ultrassom e agitação mecânica, estes foram variados e escolheu-se os béqueres que foram submetidos aos mesmos. Variou-se o tempo (5, 15, 30 e 45 minutos), a emissão do ultrassom (Sanders Medical – SoniClean 2PS, frequência de 40KHz e potência de 50W), a temperatura (síntese em temperatura ambiente ou ~60 °C proveniente do próprio banho ultrassônico) e o fornecimento de agitação mecânica, seguindo a nomenclatura para as amostras de acordo com Tabela 1 a seguir:

Tabela 1. Prefixos utilizados para identificação das amostras.

Amostras	Condições de síntese	Tempo (min)	Nomenclatura
AU	Agitação + Ultrassom	5'	AU-5'
		15'	AU-15'
		30'	AU-30'
		45'	AU-45'
ATU	Agitação + Temperatura (~60°C) + Ultrassom	5'	ATU-5'
		15'	ATU-15'
		30'	ATU-30'
		45'	ATU-45'

Após a síntese do óxido de prata, as amostras foram acondicionadas em tubos cônicos *Falcon* de 14 mL, onde realizou-se consecutivas lavagens, sendo três delas, com água destilada e 3 com álcool isopropílico, por intermédio de uma centrífuga. Estas lavagens foram feitas, com a finalidade de eliminar toda e qualquer impureza e vestígios de reagentes que não participaram da reação. Ao fim dessas lavagens, os produtos remanescentes da centrifugação foram secos, em estufa, com temperatura constante em torno de 80 °C, permanecendo nesse ambiente por um período de 24 horas. Após finalizado o processo de secagem, as amostras foram coletadas e armazenadas para posterior caracterização.

Resultados e Discussão

Os materiais sintetizados por meio da metodologia aplicada neste trabalho foram analisados por difração de raios X, e os resultados obtidos revelam que foi possível notar uma redução no tempo de síntese devido ao uso da agitação mecânica e ultrassom, (Amostras com o prefixo AU). Houve a formação da fase pura óxido de prata na amostra denominada como AU-45', pois os picos de difração desta amostra se assemelhou aos picos da carta padrão (PDF nº 41-1104), enquanto que, nas amostras com o uso da Agitação com temperatura (~60 °C), juntamente com ultrassom (Amostras com prefixo ATU), observou pelos picos de difração que houve a presença da coexistência de fase de prata metálica (Ag⁰) (comparados com a carta padrão PDF nº 87-597) e a fase de óxido de prata na amostra ATU-5', produzindo assim, o sistema Ag/Ag₂O. Os dados do DRX são importantes indícios da forma cristalina das amostras, nos permitindo conhecer as fases presentes nas amostras.

Com o intuito de verificar a estabilidade térmica dos pós obtidos, fez-se o uso da análise térmica, gerando assim a curva de TGA. Observou-se que todas as amostras com o prefixo "AU" sofreram perdas de massa até a região de 500 °C. Isso se deve à presença de reagentes hidratados, que durante a síntese houveram moléculas de água que foram aprisionadas dentro de sua estrutura.

Nas amostras que envolveram temperatura (Amostras com prefixo ATU), a perda de massa observada nessas amostras são referentes à perda de oxigênio do óxido para formar prata metálica, visto que, nos picos de difração dessas amostras, apresentaram a fase da prata metálica, logo, o uso da temperatura influenciou na redução do óxido de prata para prata metálica. Com esses dados, observou-se, que a temperatura em que o sistema foi submetido (~60 °C), fez a redução do óxido com o passar do tempo, enquanto que com a ausência desta temperatura na síntese, favoreceu a oxidação do precursor formando o óxido de prata.

De maneira geral, as amostras apresentaram perdas abaixo de 10%, em uma região semelhante à todas. Além disso, eram esperadas perdas de massa na faixa de 7% referente ao átomo de Oxigênio, portanto as amostras perderam massa dentro de faixa esperada.

As imagens FEG-MEV mostram que, na maioria das amostras, os grãos se comportam de forma homogênea. Foi observado que as amostras que utilizaram Agitação + Ultrassom como condições de síntese (amostras AU) e amostras que utilizaram Agitação + Temperatura + Ultrassom (amostras ATU), suas nanopartículas exibem estruturas esféricas, com distribuição do tamanho médio de grãos, para as amostras UA-45' e UTA-45' de aproximadamente 176 nm e 155 nm, respectivamente.

A microscopia eletrônica de transmissão, nos permite visualizar com mais clareza, a forma e direção com que os átomos estão dispostos no plano cristalina. Dessa maneira, pode-se obter uma resolução da

morfologia e estrutura ainda maior, além de poder encontrar e conhecer a distância entre os átomos, as posições e as direções de cada plano cristalino. As nanopartículas que compõe um grão de Ag_2O processadas via AU-45 possui um diâmetro médio de cerca de 8,8 nm, indicando que cada grão se comporta de mesma maneira, sendo composto por várias nanopartículas de Ag_2O . Contudo, foi possível visualizar algumas direções e alinhamentos ordenados na qual os átomos se encontram, revelando a distância interplanar entre os planos cristalinos de Ag_2O , calculado em 0,15 nm.

Conclusões

Com o desenvolvimento deste trabalho, conseguiu-se obter e estudar a formação de óxido de prata, a partir da reação química de precipitação acelerada pela sonoquímica. Os dados de DRXs obtidos mostram a relação entre os parâmetros de síntese com a redução/oxidação da prata para produção de óxido de prata, prata metálica e o sistema $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$. Esses dados mostraram que houve um favorecimento na diminuição dos tamanhos médios de cristalito nas amostras que não foram submetidas à aquecimento, ao longo do tempo de síntese. Entretanto, a mesma relação não pode ser aplicada às amostras onde a temperatura não participou da síntese.

Pela microscopia eletrônica de varredura, observou-se, que as amostras são formadas por grãos constituídos por aglomerados de nanopartículas com tamanhos de cerca de 8,8 nm que foram avaliadas utilizando a microscopia eletrônica de transmissão e, mostrou que um dos planos identificados possui uma distância interplanar de 0,15 nm.

Este trabalho mostrou a eficiência de utilizar a metodologia que emprega a sonoquímica associada à agitação mecânica como alternativa de sintetizar o óxido de prata, tendo com produto o Ag_2O , Ag^0 e o sistema $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$. Ambos em tamanhos na escala nanométrica, sendo obtidos em um tempo reduzido, mais barato e com menor gasto energético quando comparado com as metodologias usuais presentes na literatura.

Referências bibliográficas

1. Wang, X., Li, S., Yu, H., Yu, J. & Liu, S. Ag_2O as a new visible-light photocatalyst: self-stability and high photocatalytic activity. *Chemistry* **17**, 7777–80 (2011).
2. Lyu, L.-M., Wang, W.-C. & Huang, M. H. Synthesis of Ag_2O Nanocrystals with Systematic Shape Evolution from Cubic to Hexapod Structures and Their Surface Properties. *Chem. - A Eur. J.* **16**, 14167–14174 (2010).
3. Rahman, M. M., Bahadar Khan, S., Jamal, A., Faisal, M. & Asiri, A. M. Fabrication of highly sensitive acetone sensor based on sonochemically prepared as-grown Ag_2O nanostructures. *Chem. Eng. J.* **192**, 122–128 (2012).
4. Karpinski, A. P., Russell, S. J., Serenyi, J. R. & Murphy, J. P. Silver based batteries for high power applications. *J. Power Sources* **91**, 77–82 (2000).
5. Smith, D. F. & Gucinski, J. A. Synthetic silver oxide and mercury-free zinc electrodes for silver-zinc reserve batteries. *J. Power Sources* **80**, 66–71 (1999).
6. Ji, Z. Y. *et al.* Graphene Oxide Modified Ag_2O Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-Light Irradiation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 6119–6125 (2013).
7. Li, T. & Luo, S. Hydrothermal synthesis of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ microspheres for efficient photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light irradiation. *Ceram. Int.* **41**, 13135–13146 (2015).
8. Ren, H. T. *et al.* Improved photochemical reactivities of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ in phenol degradation under UV and visible light. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 17645–17653 (2014).
9. Heng Cui, Duo; Fan Zheng, Yi; Chun Songa, X. A novel visible-light-driven photocatalyst $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgI}$ with highly enhanced photocatalytic performances. *J. Alloys Compd.* **701**, 163–169 (2017).
10. Yang, Q. *et al.* Self-assembly Z-scheme heterostructured photocatalyst of $\text{Ag}_2\text{O}@$ Ag-modified bismuth vanadate for efficient photocatalytic degradation of single and dual organic pollutants under visible light irradiation. *RSC Adv.* **6**, 60291–60307 (2016).
11. Chu, H. *et al.* Synergetic effect of Ag_2O as co-catalyst for enhanced photocatalytic degradation of phenol on N-TiO₂. *Mater. Sci. Eng. B* **211**, 128–134 (2016).
12. He, H. *et al.* Ag_2O nanoparticle-decorated TiO₂ nanobelts for improved photocatalytic performance. *Ceram. Int.* **42**, 97–102 (2016).
13. Wang, G. *et al.* Controlled synthesis of Ag_2O microcrystals with facet-dependent photocatalytic activities. *J. Mater. Chem.* **22**, 21189 (2012).
14. Liu, C., Cao, C., Luo, X. & Luo, S. Ag-bridged Ag_2O nanowire network/TiO₂ nanotube array p-n heterojunction as a highly efficient and stable visible light photocatalyst. *J. Hazard. Mater.* **285**, 319–324 (2015).
15. Yang, H., Tian, J., Li, T. & Cui, H. *Synthesis of novel $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ heterostructures with solar full spectrum (UV, visible*

and near-infrared) light-driven photocatalytic activity and enhanced photoelectrochemical performance. *Catalysis Communications* **87**, (2016).

16. Xu, L. *et al.* Flower-like ZnO-Ag₂O composites: precipitation synthesis and photocatalytic activity. *Nanoscale Res. Lett.* doi:10.1186/1556-276X-8-536

17. Gao, A. *et al.* The effects of titania nanotubes with embedded silver oxide nanoparticles on bacteria and osteoblasts. *Biomaterials* **35**, 4223–4235 (2014).

18. Sobhani-Nasab, A. & Behpour, M. Synthesis and characterization of AgO nanostructures by precipitation method and its photocatalyst application. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 1191–1196 (2016).

19. Bankura, K. P. *et al.* Synthesis, characterization and antimicrobial activity of dextran stabilized silver nanoparticles in aqueous medium. *Carbohydr. Polym.* **89**, 1159–1165 (2012).

20. Roy, R. *et al.* Ultradilute Ag-aquasols with extraordinary bactericidal properties: role of the system Ag–O–H₂O. *Mater. Res. Innov.* **11**, 3–18 (2007).

21. Kumar, S. V. *et al.* High conversion synthesis of 10 nm starch-stabilized silver nanoparticles using microwave technology. *Sci. Rep.* **8**, 5106 (2018).

22. Fabrega, J., Fawcett, S. R., Renshaw, J. C. & Lead, J. R. Silver Nanoparticle Impact on Bacterial Growth: Effect of pH, Concentration, and Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 7285–7290 (2009).

23. Rokade, A. A., Patil, M. P., Yoo, S. II, Lee, W. K. & Park, S. S. Pure green chemical approach for synthesis of Ag₂O nanoparticles. *Green Chem. Lett. Rev.* **9**, 216–222 (2016).

24. Shen, W., Feng, L., Lei, A., Liu, Z. & Chen, Y. Effects of porosity and pore size on the properties of AgO-decorated porous diatomite ceramic composites. *Ceram. Int.* **40**, 1495–1502 (2014).

25. Lalueza, P., Monzón, M., Arruebo, M. & Santamaría, J. Bactericidal effects of different silver-containing materials. *Mater. Res. Bull.* **46**, 2070–2076 (2011).

26. Thenmozhi, M., Kannabiran, K., Kumar, R. & Gopiesh Khanna, V. Antifungal activity of *Streptomyces* sp. VITSTK7 and its synthesized Ag₂O/Ag nanoparticles against medically important *Aspergillus* pathogens. *J. Mycol. Médicale / J. Med. Mycol.* **23**, 97–103 (2013).

27. Elechiguerra, J. *et al.* Interaction of silver nanoparticles with HIV-1. *J. Nanobiotechnology* **3**, 6 (2005).

28. Mohammed Fayaz, A., Balaji, K., Kalaichelvan, P. T. & Venkatesan, R. Fungal based synthesis of silver nanoparticles—An effect of temperature on the size of particles. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **74**, 123–126 (2009).