

INFLUÊNCIA DOS CATALISADORES NA TOXICIDADE DE NANOTUBOS DE CARBONO

Natália Zago Sentena¹; Ingrid Rosales Costa²; Alteviro Rossato Viana³; Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden⁴; Sergio Roberto Mortari⁵

RESUMO

O método de deposição química a vapor (CVD) é de grande interesse na produção de nanotubos de carbono, por ser um processo controlado e com baixa temperatura. A fonte da produção são os catalisadores em escala de 1-100 nm. Este trabalho tem como objetivo produzir catalisadores (Fe, Co, Ni, Co-Fe, Ni-Fe e Co-Ni-Fe) e avaliar a toxicidade destes materiais em NTCs, por meio de testes biológicos. A produção dos catalisadores segue adaptação de ZAMPIVA, et al. (2018), a partir da síntese de deposição química a vapor, dissolvendo precursores em uma solução aquosa [(Fe(NO₃)₂.6H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O e Co(NO₃)₂.6H₂O], com um agente complexante e combustível (Glicina). A purificação ocorre à 900°C por 30 min. O CVD utiliza como gás inerte o Argônio, Hidrogênio como ativador e o etileno como fonte de carbono, em temperatura de síntese de 850°C por 40 minutos. A etapa de purificação utiliza tratamento térmico e químico. Foram realizadas caracterizações por Difração de Raios X (DRX) e ensaios in vitro de MTT. Foi observada a presença dos metais de transição nas amostras e também foi constatado um aumento no número de células e diminuição na viabilidade celular, respectivamente.

Palavras-chave: Nanomateriais, Óxidos Metálicos, Citotoxicidade.

Eixo Temático: Tecnologia, Inovação e Desenvolvimento Sustentável (TIDS)

1. INTRODUÇÃO

A produção de materiais que possuem em seu arranjo o carbono, como os nanotubos de carbono (NTC) é de amplo interesse, segundo Raphey e colaboradores (RAPHEY V.R. et al, 2019) isso se deve as suas propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas. Conforme Ali e colaboradores (ALI, et al, 2021) o método de deposição química a vapor é o mais apropriado para uma produção de NTC em escala industrial, devido a possibilidade de otimização nas condições do processo (temperatura, tempo de síntese, pressão).

¹ Natália Zago Sentena – Universidade Franciscana. natalia.zago@ufn.edu.br

² Ingrid Rosales Costa – Universidade Franciscana. ingrid.costa@ufn.edu.br.

³ Alteviro Rossato Viana – Universidade Franciscana. rossato.viana@hotmail.com.

⁴ Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden – Universidade Franciscana. cristianorbr@ufn.edu.br.

⁵ Sergio Roberto Mortari – Universidade Franciscana. mortari@ufn.edu.br.

O emprego deste método se faz necessário temperatura (800 – 1000 °C), fonte de carbono (gás ou líquido) e catalisadores (geralmente metais de transição). Catalisadores de óxidos metálicos, produzidos a partir da síntese de combustão por solução, são bem aceitos, pois produzem partículas em escala nanométrica e grande área superficial (ZAMPIVA, et al, 2017).

A aplicação dos NTC como carreadores de fármacos ainda não é totalmente acessível, devido ao efeito de toxicidade, que pode levar a danos no DNA, induzir a formação de espécies reativas de oxigênio e a liberação de íons, prejudiciais aos componentes celulares (WISDOM K.S. et al, 2020). Tendo em vista a dificuldade do uso desse material em meio biológico, o presente trabalho avaliou a influência do tipo de catalisador na produção de NTC, quanto a toxicidade.

2. METODOLOGIA

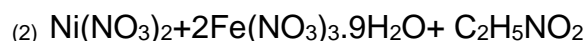
Produção dos catalisadores

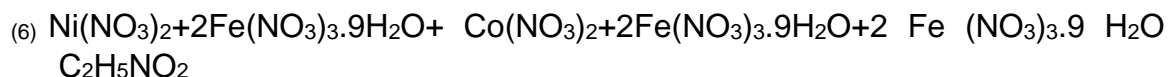
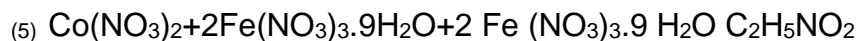
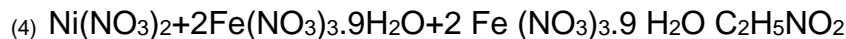
Conforme ZAMPIVA, et al. (2018), foram produzidos catalisadores (Fe, Co, Ni, Co-Fe, Ni-Fe e Co-Ni-Fe), pela síntese de combustão em solução. Foram empregados precursores em solução aquosa ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], um agente complexante e combustível (Glicina). Foi aplicado oxirredução e em seguida emparelhamos os nitratos com a Glicina de acordo com a tabela 1.

Tabela 1- Quantidade de reagente utilizado na produção de catalisadores pelo método de combustão em solução.

Reagente (g)	Catalisador Formado					
	1	2	3	4	5	6
Nitrato de Ferro	24,24	-	-	16,00	16,00	16,00
Nitrato de Níquel	-	8,70	-	1,50	-	5,00
Nitrato de Cobalto	-	-	5,40	-	5,80	3,60
Glicina	7,49	0,49	0,49	1,50	1,50	11,00

Seguem as respectivas reações de síntese:





No procedimento adotado, os nitratos metálicos foram solubilizados e agitados separadamente, com o mínimo de água e então misturados e agitados por 5 minutos, conforme figura 1 (a). A glicina foi solubilizada e agitada com um leve aquecimento. Em seguida, a Glicina foi misturada com os nitratos mantendo a agitação por mais 10 minutos.



Figura 1: (a) preparo dos reagentes; (b) Catalisador formado após a etapa de combustão (400 °C, por 30 minutos).

As soluções foram colocadas em um equipamento para aquecimento, pré-aquecido a 200°C e a temperatura foi elevada para 400°C (figura 1 (b)), até que houvesse a combustão completa (cerca de 30min). Os materiais foram resfriados até atingirem a temperatura ambiente e, em seguida macerados e sinterizados em temperatura de 900°C, também em mufla por 30 minutos.

¹ Natália Zago Sentena – Universidade Franciscana. natalia.zago@ufn.edu.br

² Ingrid Rosales Costa – Universidade Franciscana. ingrid.costa@ufn.edu.br.

³ Altevir Rossato Viana – Universidade Franciscana. rossato.viana@hotmail.com.

⁴ Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden – Universidade Franciscana. cristianorbr@ufn.edu.br.

⁵ Sergio Roberto Mortari – Universidade Franciscana. mortari@ufn.edu.br.

Produção dos nanotubos de carbono

Para a obtenção de NTC, por CVD, 100 mg de cada catalisador produzido, foram pesados diretamente em barquinhas de porcelana e colocadas no forno (Jung, modelo LT3.9013, com temperatura de operação máxima de 1300 °C), figura 2. O reator de síntese foi um tubo de quartzo com 1,20 m de comprimento e diâmetro interno de 32 mm. Os fluxos dos gases foram controlados por um fluxômetro múltiplo (Hidrogênio/Argônio/Etileno) da Aalborg-USA, modelo P31S1VA1. O Argônio foi liberado constantemente no meio até que a temperatura atingiu 600°C, então o hidrogênio foi liberado como gás ativador dos catalisadores. E atingindo 850°C o etileno, como gás fonte de carbono é liberado por 40min.



Figura 2: forno da produção dos NTCs.

Para a purificação dos nanotubos produzidos (eliminação de carbono amorfo e resíduos de catalisador) utilizou-se tratamento térmico (400 °C por 30 minutos) e químico em meio clorídrico – HCl 4 mol.L⁻¹, a 60°C por 120 minutos. Após filtração e sucessivas lavagens com água até atingir pH neutro (figura 3) para então, secar em estufa e armazenar.

¹ Natália Zago Sentena – Universidade Franciscana. natalia.zago@ufn.edu.br

² Ingrid Rosales Costa – Universidade Franciscana. ingrid.costa@ufn.edu.br.

³ Alteviro Rossato Viana – Universidade Franciscana. rossato.viana@hotmail.com.

⁴ Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden – Universidade Franciscana. cristianorbr@ufn.edu.br.

⁵ Sergio Roberto Mortari – Universidade Franciscana. mortari@ufn.edu.br.



Figura 3 – Purificação química dos NTC produzidos.

Ensaio *In vitro*

Para o ensaio de MTT a enzima succinate desidrogenase presente em células viáveis que metabolizam o reagente MTT é adicionado nos poços 20 μ L (5 mg/mL de PBS) onde é convertido em MTT Formazan, solubilizado e sua concentração determinada por densidade óptica, após 4 horas de incubação. O sobrenadante é retirado e então adicionado 200 μ L de dimetilsulfóxido para solubilizar os cristais de cor púrpura. O ensaio é feito em microplacas de Elisa de 96 poços.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Difração de Raios X (DRX) ensaio *In vitro*

Foram realizados testes de DRX e ensaio in vitro nas amostras de catalisadores e NTCs. A análise foi feita em grupos, comparando os resultados do catalisador com o seu produto NTC. Nos testes de DRX todos apresentaram seus picos característicos e no ensaio in vitro ocorreu variação na citotoxicidade conforme cada tipo de amostras. O padrão que se sobressaiu foi do NiFe, não apresentando significativa variação nos testes de viabilidade celular.

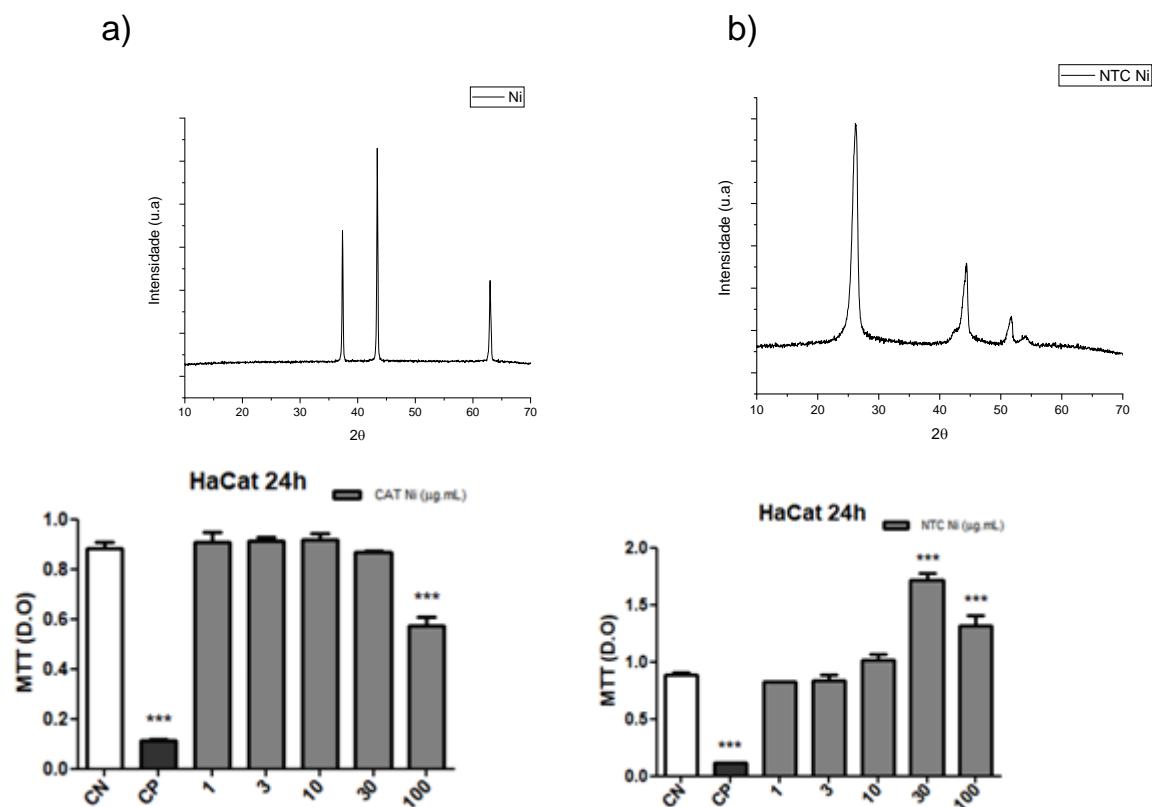


Figura 4- (a) Difrátograma e teste in vitro catalisador Ni (b) Difrátograma e teste in vitro NTC Ni

Constatamos nos difratogramas os picos característicos do Ni 44°, além disso, podemos observar nos testes MTT que o catalisador de Ni sofreu diminuição na viabilidade celular em 100ul e os NTC em 30ul ocorreu inflamação celular.

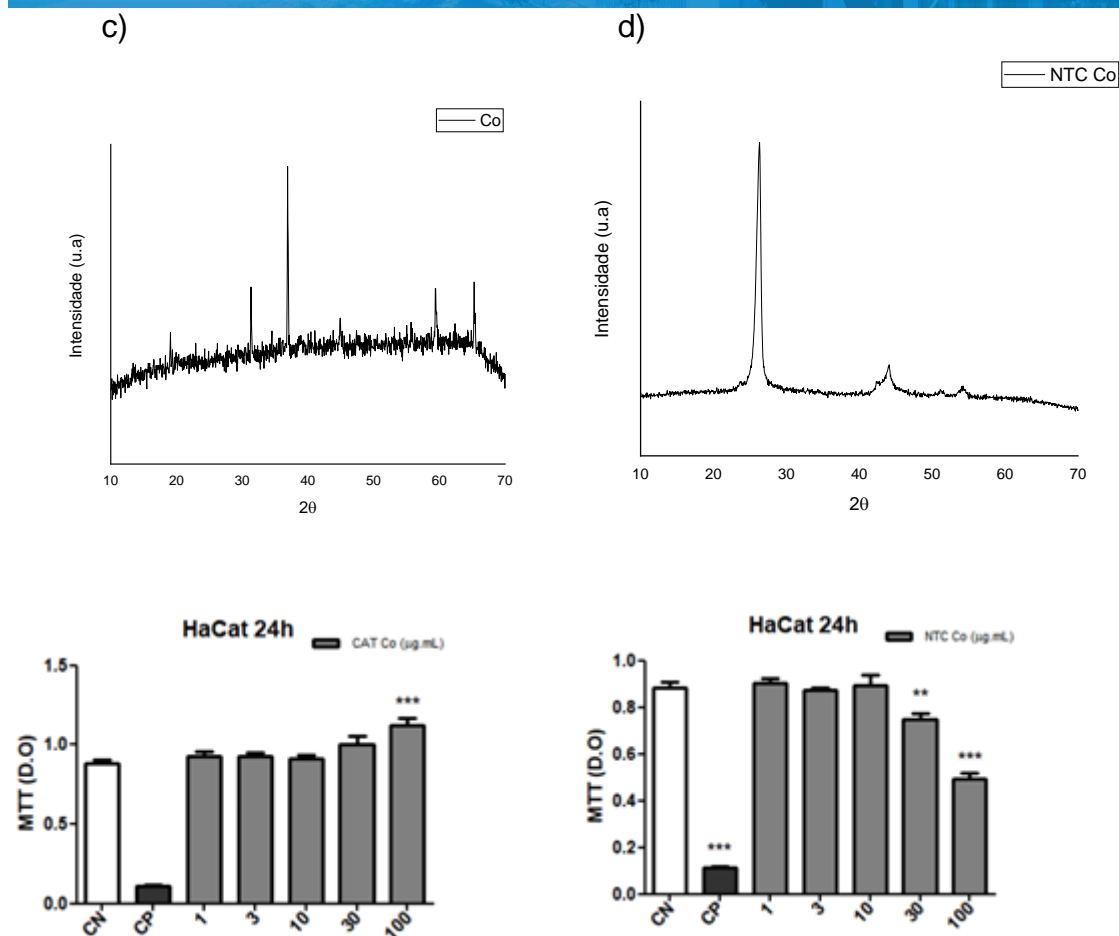


Figura 5 - (c) Difratoograma e teste in vitro catalisador Co (d) Difratoograma e teste in vitro NTC Co

As caracterizações de DRX apresentaram os picos característicos do Co 38°, no MTT o catalisador sofreu inflamação em 100ul e o NTC sofreu diminuição na viabilidade celular a partir de 30ul.

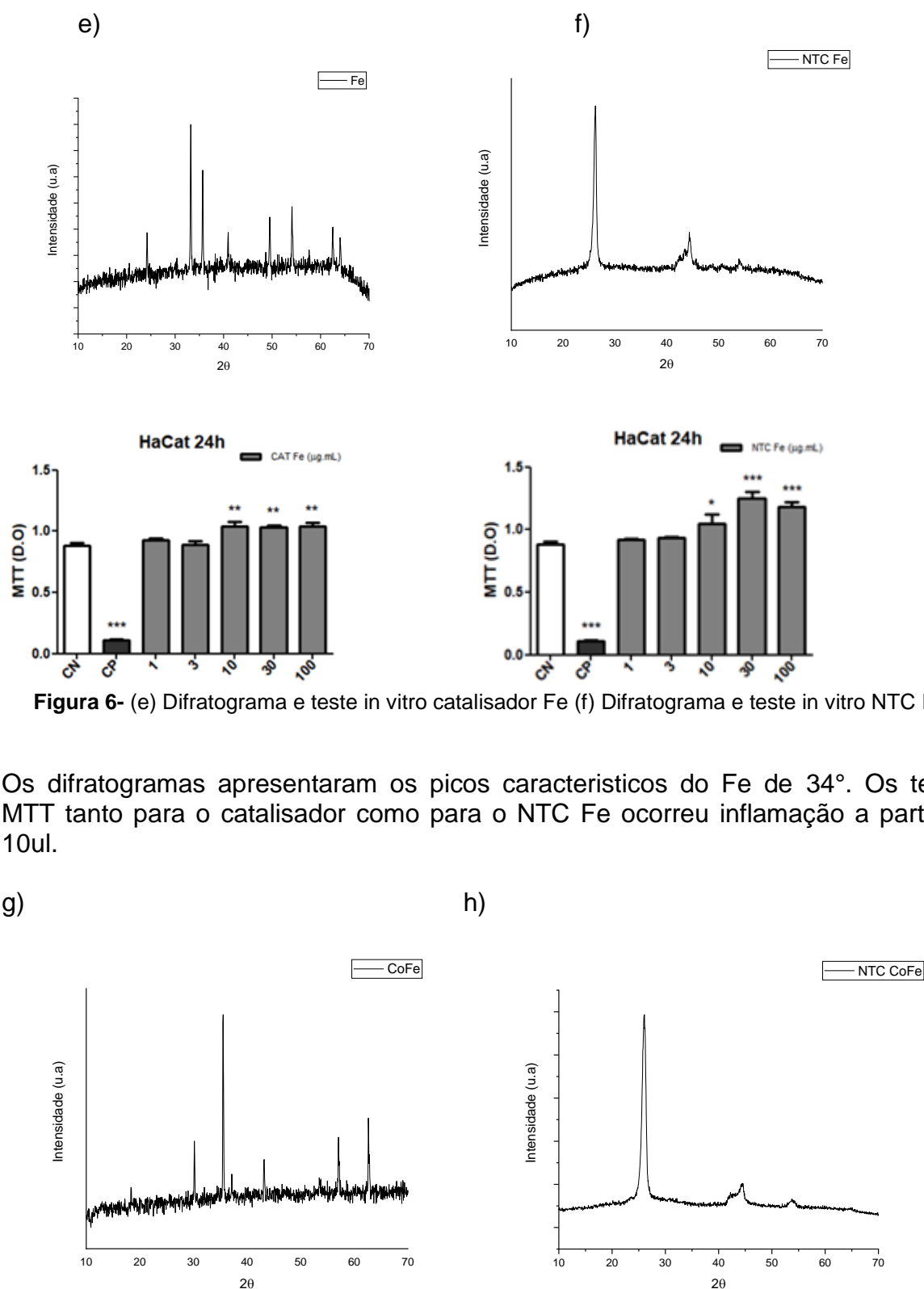


Figura 6- (e) Difratoograma e teste in vitro catalisador Fe (f) Difratoograma e teste in vitro NTC Fe

Os difratogramas apresentaram os picos característicos do Fe de 34°. Os testes MTT tanto para o catalisador como para o NTC Fe ocorreu inflamação a partir de 10ul.

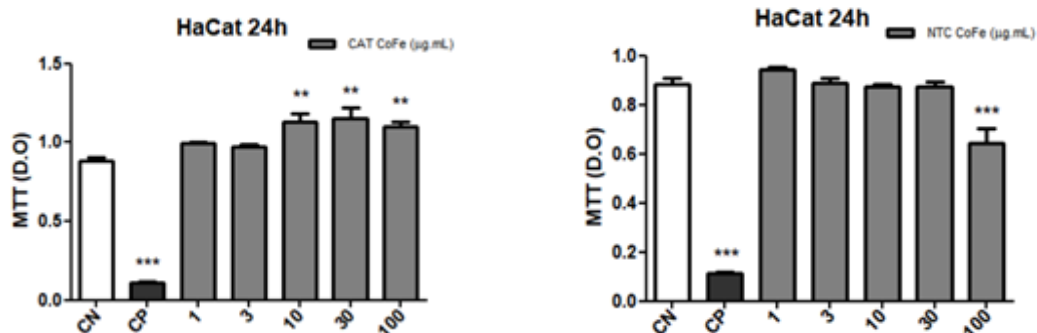


Figura 7 - (g) Difratoograma e teste in vitro catalisador CoFe (h) Difratoograma e teste in vitro NTC CoFe

Na caracterização por DRX apresentou os picos de 38° Co e 34°Fe. Os testes MTT, para o catalisador demonstrou inflamação celular a partir da 10ul e para o NTC diminuição na viabilidade celular 100ul.

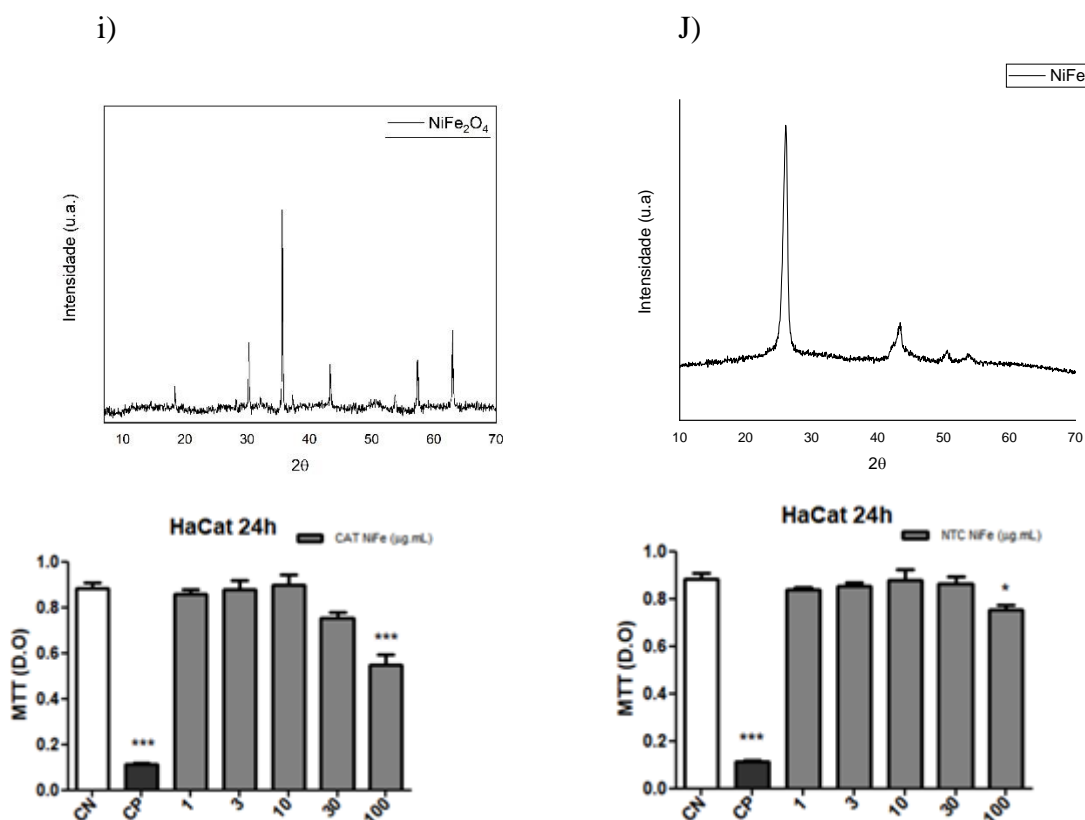
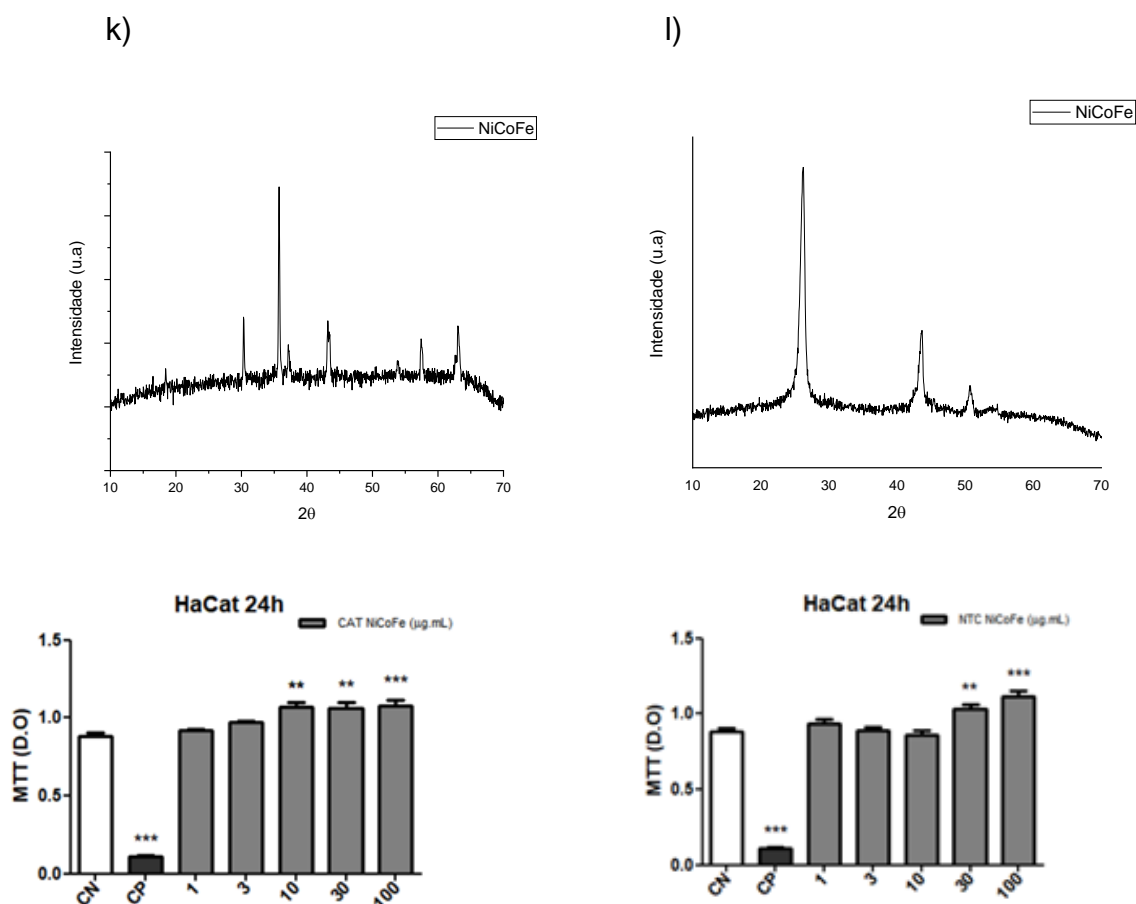


Figura 8- (i) Difratoograma e teste in vitro catalisador NiFe (j) Difratoograma e teste in vitro NTC NiFe

Os difratogramas apresentaram os picos característicos dos materiais, para Ni 44° e para Fe 34°. Nos testes de viabilidade celular MTT, o catalisador apresentou diminuição na viabilidade celular a partir de 30ul, já o NTC apresentou diminuição na viabilidade celular em 100ul.



A caracterização por DRX apresentou os picos característicos do Ni 44°, Co 38° e Fe 34°. Nos testes de MTT no catalisador ocorreu inflamação a partir de 10ul e o NTC também apresentou inflamação porem a partir de 30ul.

4. CONCLUSÃO

Os resultados dos testes de DRX apresentaram picos característicos, confirmando a eficiência na produção dos catalisadores e NTC. Os testes de viabilidade MTT apresentaram diminuição na viabilidade celular e inflamação celular, com destaque nas amostras NiFe, que não apresentaram grande variação nos testes MTT.

AGRADECIMENTOS CNPq e UFN

REFERÊNCIAS

ALI, I. et al. A new approach to the economic synthesis of multi-walled carbon nanotubes using a Ni/MgO catalyst. **Materials Chemistry and Physics**, p. 1-8, 2021.

RAPHEY, V. R. et al. Advanced biomedical applications of carbon nanotube. **Materials Science & Engineering C**, p. 616–630, 2019.

WISDOM K. S. et al. Chitosan grafting onto single-walled carbon nanotubes increased their stability and reduced the toxicity in vivo (catfish) model. **International Journal of Biological Macromolecules**, p. 697–707, 2020.

ZAMPIVA, R., Y., S. et al. 3D CNT macrostructure synthesis catalyzed by MgFe₂O₄ nanoparticles: A study of surface area and spinel inversion influence. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 321-330, 2017.

ZAMPIVA, R., Y., S. et al. Influence of the Fuel Composition and the Fuel/Oxidizer Ratio on the Combustion Solution Synthesis of MgFe₂O₄ Catalyst Nanoparticles. **FME Transactions** v. 46, p. 157-164, 2018.

¹ Natália Zago Sentena – Universidade Franciscana. natalia.zago@ufn.edu.br

² Ingrid Rosales Costa – Universidade Franciscana. ingrid.costa@ufn.edu.br.

³ Altevir Rossato Viana – Universidade Franciscana. rossato.viana@hotmail.com.

⁴ Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden – Universidade Franciscana. cristianorbr@ufn.edu.br.

⁵ Sergio Roberto Mortari – Universidade Franciscana. mortari@ufn.edu.br.