

SINTESE VERDE DE NANOPARTICULAS DE PRATA COM POLVILHO AZEDO

J.G.B. Santin ¹, B.S. Pereira ², L. Nishi², R. Bergamasco², D.M. Fernandes²,
E.A.G.Pineda², A.A.W.Hechenleitner².

²Universidade Estadual de Maringá.

¹Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5.790 Jd. Universitário,
Maringá-Paraná-Brasil, CEP 87020-900, e-mail*jessica-santin@hotmail.com

RESUMO

O aumento da consciência sobre o meio ambiente nos últimos anos, levou os pesquisadores a se concentrar na chamada química verde, que tem como objetivo a utilização de produtos e processos químicos que reduzem ou eliminam o uso e geração de substâncias nocivas. A integração desses princípios à síntese de nanopartículas é uma das questões chave das pesquisas na nanociência. Neste contexto, devido a sua propriedade antimicrobiana as nanopartículas de prata (AgNPs) tem despertado grande interesse. Neste trabalho foram sintetizadas AgNPs utilizando polvilho azedo como agente redutor e estabilizador. A avaliação da formação de AgNPs foi realizada pelo acompanhamento da banda de absorção no UV-Vis ao redor de 420 nm. Para caracterizar as AgNPs obtidas em meio aquoso, foi utilizada a técnica de DLS para estimar o tamanho das partículas em solução coloidal e o potencial zeta para avaliar a sua estabilidade.

Palavra-chave: nanopartículas de prata, antimicrobiana, química verde, polvilho azedo.

INTRODUÇÃO

Nanomateriais são materiais com tamanho na escala nanométrica (1 nanômetro = 10^{-9} metro), variando de 1 a 100 nm. O interesse em materiais em nanoescala decorre do fato de que as suas propriedades (óptica, elétrica, mecânica, química, etc.) são uma função do seu tamanho, composição e ordenação estrutural.⁽¹⁾ Neste contexto a nanotecnologia seria, então, “a aplicação destas nanoestruturas em dispositivos utilizáveis”.

A nanotecnologia é um campo emergente, que tem despertado o interesse da comunidade científica nos últimos anos. Esta tendência tem levado a um aumento dos investimentos e um maior número de publicações e patentes nesta área.⁽²⁾ Essa procura crescente deve ser acompanhada preferencialmente por métodos de síntese “verde”. Nos esforços globais para reduzir os resíduos perigosos produzidos a química “verde” está cada vez mais integrada com o desenvolvimento de processos químicos na indústria.⁽³⁾

As investigações para a produção de nanopartículas coloidais têm sido largamente impulsionadas pela aplicabilidade de tais coloides na ciência de materiais modernos, e pela sua importância tecnológica: são utilizados nas áreas de revestimentos, produtos eletrônicos, catálise, separações e diagnósticos.⁽¹⁾

Motivados pelo aumento da reatividade dos materiais em nanoescala e baseados no conhecimento da prata como agente bactericida, muitos pesquisadores tem desenvolvido nanopartículas de prata (AgNPs) coloidais para aplicações bactericidas.^(4,5)

Nanopartículas em solução representam uma forma de solução coloidal, existem várias rotas de síntese para a preparação de nanopartículas coloidais com diferentes composições químicas, formas e tamanhos, suspensas nos mais variados meios dispersantes. Entretanto, os métodos de síntese de coloides metálicos geralmente envolvem uma redução de sais metálicos em um meio líquido, na presença de um agente redutor e de um estabilizante. Nessas sínteses ocorrem etapas de nucleação e crescimento, que ainda não são completamente conhecidas, devido as suas complexidades, mas o seu entendimento é indispensável para controlar o tamanho e a forma das nanopartículas em uma síntese.⁽⁶⁾

O uso de estabilizantes na produção de nanopartículas metálicas é essencial para evitar a aglomeração das partículas, seja durante o processo de formação ou durante o armazenamento. A estabilização pode ser atingida através de interações eletrostáticas, ocorrendo por meio de cargas na superfície das nanopartículas, bem

como por impedimento estérico, pela presença de grandes moléculas ligadas a superfície das nanopartículas. Motivados pela busca de processos e materiais mais amigáveis ao meio ambiente, grande parte dos estudos nesta área utiliza a estabilização estérica, por meio do uso de biopolímeros e polímeros biocompatíveis.⁽⁷⁾ Por esse motivo, neste trabalho optou-se pelo uso do polvilho azedo para a inibição do efeito de aglomeração.

O produto conhecido popularmente como polvilho azedo é um produto típico brasileiro e é obtido através da fermentação da fécula de mandioca (polvilho doce). O polvilho é classificado em polvilho doce e azedo com base nos valores de acidez titulável, sendo esta maior para o polvilho azedo do que para a fécula.⁽⁸⁾

As raízes de mandioca podem ser processadas por inúmeros métodos, um deles se dá através da fermentação, tanto da raiz quanto da fécula, para obtenção de vários produtos, entre eles o polvilho azedo. O termo fermentação, atualmente, pode ser aplicado para descrever processos aeróbios e anaeróbios de quebra de carboidratos.⁽⁸⁾

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é originária da região amazônica brasileira, sendo atualmente cultivada em diversos países, devido a sua grande capacidade de adaptação a várias condições agroecológicas, resistência a seca e ausência de condições específicas para o seu crescimento.⁽⁸⁾

OBJETIVOS

Sintetizar nanopartículas de prata utilizando polvilho azedo como agente redutor e estabilizante e avaliar a estabilidade das nanopartículas sintetizadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Nitrato de prata (AgNO_3) - Synth, hidróxido de sódio (NaOH) - Nuclear, água destilada, polvilho azedo – Zaeli LOt062/16D08. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional.

Preparação da solução de NaOH (1 mol L⁻¹)

Foram pesados 7,99 g de NaOH e adicionados lentamente a 200 mL de água destilada sob agitação constante. A solução foi armazenada em frasco plástico a temperatura ambiente até o uso.

Síntese das nanopartículas de prata

Inicialmente, 1,00 mg de polvilho azedo foram adicionadas a 90 mL de água destilada, essa mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 70°C, durante 30 min., para a solubilização do polvilho azedo. Em seguida a solução ficou em repouso até a atingir a temperatura ambiente.

Subsequentemente, 169,80 mg de AgNO₃ foram adicionadas a 10 mL de água destilada.

O bquer contendo a solução de polvilho azedo foi colocado em banho maria, com água a 50°C, e mantido sob agitação constante, em agitador magnético. E a solução de AgNO₃ foi adicionada gota a gota. Em seguida a solução de NaOH 1 mol L⁻¹, foi adicionada gota a gota a mistura, até que essa atingisse o pH de 10,5.

Após a adição de todos os reagentes, o tempo de reação foi cronometrado e foram retiradas alíquotas de 10 mL nos tempos de 1, 5, 30 e 60 min. e de 5 mL nos tempos de 90 e 120 min. As alíquotas foram armazenadas em tubos de ensaio, envolvidos em papel alumínio, a temperatura ambiente.

Caracterização das AgNPs em suspensão coloidal

A espectroscopia no UV-vis foi uma das técnicas utilizadas neste trabalho para identificar a existência de AgNPs nas amostras sintetizadas. O equipamento utilizado foi espectrofotômetro UV-VIS Cary 50 Scan Varian, e as medidas de absorção foram realizadas na faixa de 250 nm a 800 nm.

Foram realizadas medidas do diâmetro hidrodinâmico das partículas pela técnica de DLS, utilizando o equipamento Delsa™ Nano C Particle Analyzer, ângulos de espalhamento: 15°, 165°.

Foram realizadas medidas de potencial Zeta das amostras, utilizando o equipamento Delsa™ Nano C Particle Analyzer, ângulos de espalhamento: 15°, 30°.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As alíquotas retiradas apresentaram diferentes cores, que podem ser observadas na Figura 1., que mostra uma foto tirada imediatamente após a retirada de todas as alíquotas. A mudança de cor nas soluções de NPs se deve ao fenômeno conhecido como ressonância plasmônica de superfície, é muito intensificado nas NPs metálicas, devido à sua razão superfície/volume.

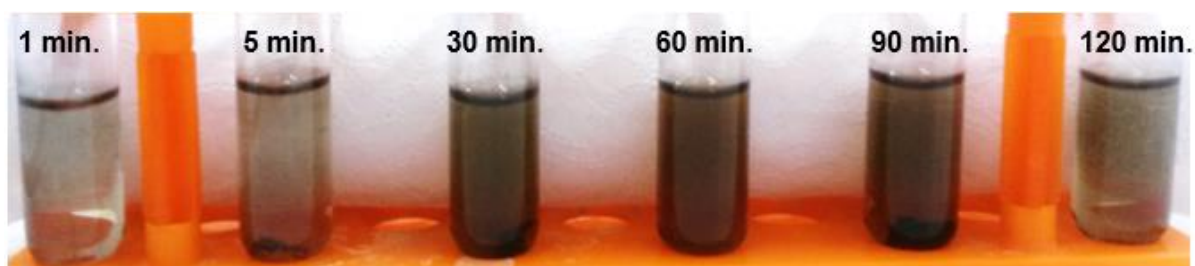


Figura 1. Foto das alíquotas retiradas nos tempos de 1, 5, 30, 60, 90 e 120 min.

Como ocorre a formação de precipitado durante a síntese, todas as amostras foram centrifugadas com o objetivo de separar o precipitado e somente a fase líquida foi utilizada nas análises.

A Figura 2 mostra os espectros obtidos em diferentes tempos de aquecimento e agitação, para diferentes tempos de armazenamento, realizadas no dia da síntese, uma e duas semanas após a síntese. O objetivo de se analisar as mesmas amostras ao longo de um certo período foi verificar se as soluções com AgNPs se mantiveram estáveis ao longo do tempo.

Na Figura 2 (a), que mostra as medidas de absorção para as amostras imediatamente após cessar o aquecimento, pode-se observar, para as amostras que permaneceram por 30 min. ou mais em aquecimento, o aparecimento de uma banda de absorção em aproximadamente 420 nm, que é característica da banda plasmônica de AgNPs. A absorção máxima é observada para a amostra que foi aquecida por 60 min., e para as amostras que foram aquecidas por mais tempo observa-se uma diminuição na banda de absorção.

Na Figura 2 (b), que mostra as medidas de absorção para as amostras após 7 dias de estocagem, pode se observar uma banda de absorção em aproximadamente 420 nm para as amostras, o que indica que após as primeiras medidas a reação prosseguiu, mesmo com a suspensão do aquecimento e ocorreu a formação de

AgNPs em todas as amostras. Com o aumento do tempo de aquecimento observou-se um aumento na absorção, até 60min., sendo que a partir desse ponto, quanto maior o tempo de aquecimento, menor a banda de absorção. Esse resultado pode ser atribuído ao fato de que o prolongamento do tempo de aquecimento da reação, para as amostras preparadas, leva a um aumento na intensidade plasmônica indicando que íons de prata são reduzidos e formam agregados. No entanto, com o tempo os valores de absorção decrescem, podendo isso estar relacionado com a agregação das nanopartículas preparadas.⁽⁹⁾

Na Figura 2 (c), que mostra as medidas de absorção para as amostras após 14 dias de estocagem, observa-se que a banda de absorção diminui para todas as amostras, indicando que as AgNPs formadas não são estáveis e sofreram agregação durante a estocagem.

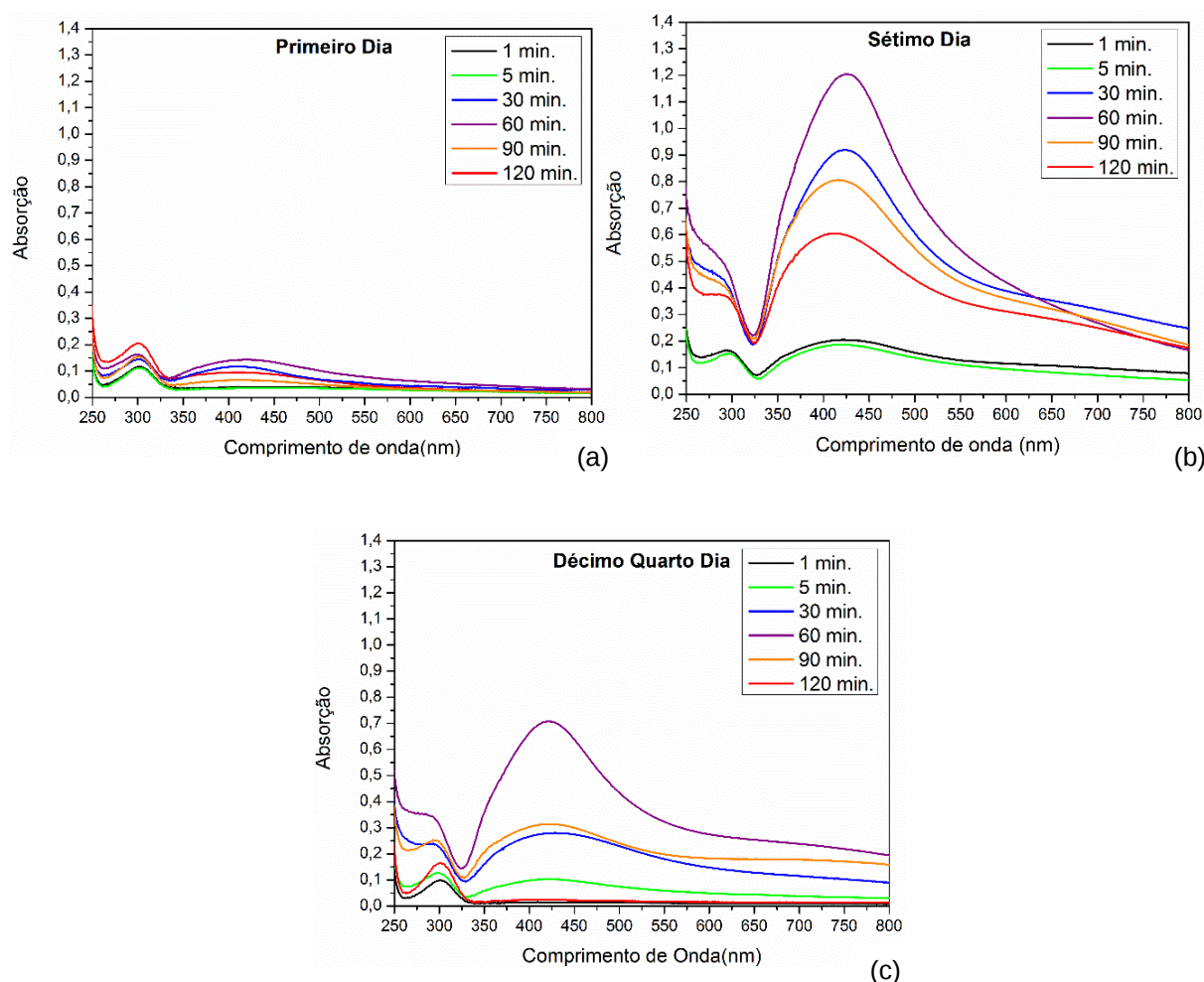


Figura 2. Espectros de UV-Vis obtidos para as mesmas amostras, durante o armazenamento (a) no dia da síntese, (b) uma semana após a síntese e (c) duas semanas após a síntese.

A Figura 3 mostra o diâmetro hidrodinâmico (D_H) das amostras de AgNPs em meio aquoso. Esta medida não mostra o tamanho apenas do núcleo metálico das nanopartículas, sendo também influenciada por todas as moléculas e íons adsorvidos na sua superfície, neste caso os constituintes do polvilho, e a espessura da dupla camada elétrica (camada de solvatação), que se movem juntamente com a partícula.⁽¹⁰⁾

Pode se observar que o tamanho das partículas diminui com o aumento do tempo de aquecimento, até 30 min., e a partir desse ponto, o aumento do tempo de aquecimento gera partículas com maiores tamanhos.

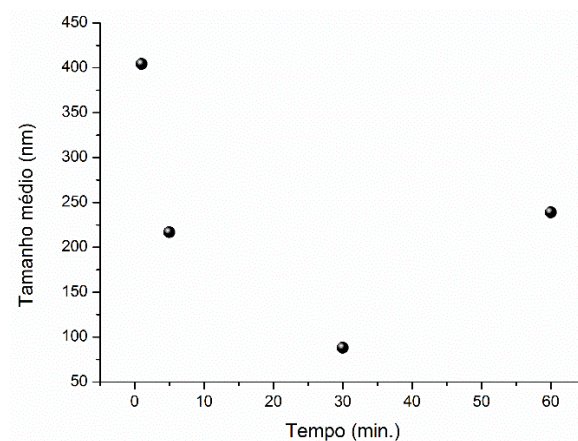


Figura 3. Diâmetro hidrodinâmico das AgNPs obtidas.

Também foram realizadas medidas de potencial Zeta para determinar a estabilidade (em relação a agregação). A estabilidade de partículas em soluções ocorre quando o valor do potencial Zeta é de $\zeta \leq -30$ mV ou $\zeta \geq 30$ mV, caso contrário, a aglomeração das partículas irá ocorrer, sendo a velocidade de aglomeração aumentada quanto mais próximo de zero for o potencial Zeta.

O resultado dessas medidas é mostrado na Tabela 1. A amostra que foi aquecida por 30 min. apresentou um maior valor em módulo de potencial Zeta, sendo desta forma, um sistema de partículas mais estáveis em relação as demais, porém possui o valor em módulo do potencial Zeta menor que 30 mV, o que mostra a vulnerabilidade da mesma com relação à agregação.

Tabela 1. Medidas de potencial Zeta das amostras.

Tempo de Reação	Potencial Zeta (mV)
1min.	-2.04
5 min.	-1.20
30 min.	-13.29
60 min.	-6.75

CONCLUSÕES

Nanopartículas de prata foram sintetizadas com sucesso, utilizando polvilho azedo como agente redutor e estabilizante.

A resposta para a variação do tempo de aquecimento da reação foram mudanças nas quantidades de AgNPs sintetizadas, no seu volume hidrodinâmico e na sua estabilidade.

As nanopartículas sintetizadas não demonstraram estabilidade durante o armazenamento, o que é um fator limitante para suas aplicações.

PRÓXIMAS ETAPAS

Estudar, a partir de um planejamento fatorial, como as concentrações de polvilho azedo, NaOH e AgNO₃, usados para obtenção de nanopartículas de prata, interferem na reação afim de reduzir ou eliminar a formação de precipitado, e também obter nanopartículas de prata mais estáveis e com morfologia definida.

AGRADECIMENTOS

À CAPES e ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. CARUSO, F. Nanoengineering of Particle Surfaces. *Advanced Materials*. vol.13, p.11-22, Jan. 2001.
2. HUANG, C.; NOTTEN, A; RASTERS, N. Nanoscience and technology publications and patents: a review of social science studies and search strategies. *The Journal of Technology Transfer*, v.36, n. 2, p.145–172, abr. 2011.
3. SOUSA-AGUIAR, E. F.; DE ALMEIDA, ROMANO, J. M. A. R.; FERNANDES, P. N.; R. P.; CARVALHO, Y. Química verde: a evolução de um conceito. *Química Nova*, v. 37, n. 7, p. 1257-1261, jul. 2014
4. BAKER, C; PRADHAN, A.; PAKSTIS, L.; POCHAN, D.J.; SHAH, S.I. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v.5, n.2, p.244-249, fev. 2005.
5. MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J. B.; RAMIREZ, J. T.; YACAMAN, M. J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, v. 16, n. 10, p. 2346-2353, ago. 2005.
6. MATIJEVIC, E. Preparation and properties of uniform size colloids. *Chemistry of Materials*. v. 5, n.4, p 412-426, abr. 1993.
7. NETO, E. A. B. Desenvolvimento de nanobiocompósitos contendo nanopartículas de prata para aplicações bactericidas. 2010. 112p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
8. MARCON, M.J.A.; AVANCINI, S. R. P.; AMANTE, E. R. Propriedades químicas e tecnológicas do amido de mandioca e do polvilho azedo. Florianópolis: Editora da UFSC, 2007.
9. EI-RAFIE, M. H.; AHMED, H. B.; ZAHRAN, M. K. Facile Precursor for Synthesis of Silver Nanoparticles Using Alkali Treated Maize Starch. *International Scholarly Research Notices*, v. 2014, p. 12, 2014.
10. TOMASZEWSKA, E.; SOLIWODA, K.; KADZIOLA, K.; TKACZ-SZCZESNA, B.; CELICHOWSKI, G.; CICHOMSKI, M.; SZMAJA, W.; GROBELNY, J. Detection Limits of DLS and UV-Vis Spectroscopy in Characterization of Polydisperse Nanoparticles Colloids. *Journal of Nanomaterials*, v. 2013, p. 10, 2013.

GREEN SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES WITH SOUR CASSAVA STARCH

ABSTRACT

The increased awareness about the environment in recent years, led the researchers to focus on green chemistry designate, which has as objective the use of chemical products and processes that reduce or eliminate the use and generation of noxious substances. The integration of these principles in the synthesis of nanoparticles is one of the key issues of research in nanoscience. In this context, due to their antimicrobial properties the silver nanoparticles (AgNPs) has aroused great interest. In this work, AgNPs were synthesized using sour cassava starch as reducing and stabilizing agent. The evaluation of AgNPs formation was performed by monitoring absorption band in the UV-Vis around 420 nm. DLS technique was used to characterize the AgNPs obtained in aqueous solution estimating the size of the particles in colloidal solution and the zeta potential to evaluate its stability.

Key-words: silver nanoparticles, antimicrobial, green chemistry, sour cassava starch.