SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EMPREGANDO EXTRATOS DE SEMENTES DE *Myrciaria cauliflora*

Bianca Siqueira Schveigert (PROVIC), Dhésmon Lima (Co-orientador), Christiana Andrade Pessôa (Orientadora), Luma Clarindo Lopes (PG), Ana Carolina M. Hacke (PG), Patrícia Los Weinert (PQ), e-mail: christianapessoa@hotmail.com
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Área: 1.00.00.00-3, Sub-área: 1.06.04.03-0.
Palavras-chave: Nanopartículas de prata, síntese verde, jabuticaba.

Resumo

Extratos de sementes de jabuticaba (MC), foram utilizados para o desenvolvimento de um novo método de síntese verde de AgNps (AgNpsEXTJAB). Após a otimização das concentrações de extrato e do precursor $AgNO_3$ por meio de planejamento fatorial 3^2 com triplicata no ponto central, obteve-se nanopartículas com um diâmetro de 3,6 ± 1,2 nm, estimado por DLS e caracterizadas por técnicas espectroscópicas (espectroscopia de absorção na região do UV-VIS) e pela determinação do potencial zeta. Os dados experimentais obtidos foram ainda ajustados a um modelo matemático quadrático que foi significativo e que apresentou baixa falta de ajuste, obtendo-se a superfície de resposta dos dados. A caracterização eletroquímica do eletrodo de carbono vítreo modificado com as AgNpsEXTJAB (EPCV/AgNpsEXTJAB) realizada por voltametria cíclica (VC) em meio de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ evidenciou que as AgNps conferiram aos eletrodos maiores valores de corrente para o processo redox da sonda eletroquímica em comparação aos eletrodos não modificados. Tais resultados comprovam a potencialidade de aplicação destes extratos na síntese de nanomateriais.

Introdução

A utilização de processos “verdes” para o desenvolvimento de rotas químicas de síntese que sejam mais sustentáveis e menos agressivas ao meio ambiente está se tornando cada vez mais popular e necessária, como uma consequência de problemas mundiais associados à contaminação ambiental.[1] No âmbito da nanotecnologia, a demanda por princípios verdes ocorre porque, apesar das propriedades inovadoras e atrativas que os materiais nanoestruturados possuem, um impacto ambiental e à saúde pode ocorrer como consequência do emprego de compostos potencialmente tóxicos para a sua produção. Neste sentido, nos dias atuais existe um constante esforço para que procedimentos verdes de síntese sejam desenvolvidos, a fim de se minimizar o uso de solventes, agentes redutores e estabilizantes nocivos para a síntese sobretudo de nanopartículas metálicas (MNps), assim como para substituir tais reagentes por alternativas que sejam eco e biocompatíveis.[2]

As nanopartículas de prata (AgNps) encontram diversas aplicações biomédicas, biotecnológicas e industriais devido a propriedades como estabilidade química, atividade catalítica, interação com a luz visível e pronunciada atividade antimicrobiana.[3, 4] Diversos métodos de síntese verde para as AgNps têm sido desenvolvidos por meio da introdução de reagentes de fontes naturais ao processo (como polissacarídeos, micro-organismos e extratos vegetais)[2], como uma tentativa de se minimizar o emprego de reagentes tóxicos. Recentemente, Hacke e colaboradores[5] demonstraram que sementes de *Myrciaria cauliflora* (jabuticaba) (MC) são uma fonte rica de compostos fenólicos. Portanto, extratos das referidas sementes podem encontrar uma importante aplicação na síntese de AgNPs, possuindo o potencial de atuar não somente como agente redutor, mas também como agente

estabilizante das mesmas. O presente trabalho visa sintetizar AgNps empregando extratos aquosos de sementes de MC (AgNpsEXTJAB), assim como caracterizar as nanopartículas obtidas e aplicá-las na modificação de eletrodos de pasta de carbono vítreo (EPCV).

Materiais e Métodos

As sementes de jabuticaba utilizadas, foram obtidas segundo método previamente descrito.[5] A síntese das AgNps foi realizada por meio da adição de 250 µL de extrato aquoso das referidas sementes a 2,50 mL de solução de $AgNO_3$ 0,2 mmol L^{-1}, sob agitação e em banho de gelo por 25 minutos. As concentrações de Ag^+ e do extrato aquoso foram otimizadas por meio de um planejamento fatorial 3^2 com triplicata no ponto central, utilizando-se como resposta o diâmetro hidrodinâmico obtido por DLS. As AgNpsEXTJAB obtidas nas condições otimizadas foram caracterizadas por espectroscopia de UV-VIS, DLS e determinação do potencial zeta. Os EPCV modificados com as AgNpsEXTJAB (EPCV/AgNpsEXTJAB) foram preparados adicionando-se volume apropriado da suspensão de AgNpsEXTJAB em 0,05 g de carbono vítreo, seguido da secagem, adição de óleo mineral e homogeneização. Medidas eletroquímicas de voltametria cíclica (VC) foram realizadas para a caracterização do EPCV/AgNpsEXTJAB em meio de solução equimolar de $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ (sonda eletroquímica) em um potenciostato/galvanostato µAutolab PGSTAT 100.

Resultados e Discussão

Os extratos aquosos foram preparados por meio da mistura de uma quantidade apropriada de semente de MC (previamente triturada) com um volume fixo de água destilada, a qual foi mantida sob agitação magnética durante dez minutos, e na sequência filtrada. A síntese das AgNps foi realizada por meio da adição de 250 µL de extrato a 2,50 mL de solução de $AgNO_3$, sob agitação e em banho de gelo por 25 minutos. Durante este intervalo de tempo observou-se a transição de coloração da solução de incolor (característica dos íons Ag^+) para amarelo, evidenciando a formação de AgNps em suspensão. A fim de se obter um menor tamanho de partícula (o qual foi estimado por DLS), as concentrações de Ag^+ e do extrato aquoso foram otimizadas por meio de um planejamento fatorial 3^2 com triplicata no ponto central. Os níveis estudados para cada variável foram: $[Ag^+]$: (-1) = 0,1 mmol L^{-1}; (0) = 0,2 mmol L^{-1}; (+1) = 0,3 mmol L^{-1} e [extrato]: (-1) = 80 mg mL^{-1}; (0) = 100 mg mL^{-1}; (+1) = 120 mg mL^{-1}. As AgNps obtidas nas condições otimizadas foram então caracterizadas por espectroscopia na região do UV-VIS, DLS e potencial zeta. O tratamento estatístico dado aos resultados obtidos com o planejamento fatorial (Tabela 1) evidenciou que os efeitos principais das variáveis estudadas, bem como o efeito de interação entre as mesmas, foram significativos para a obtenção de um menor tamanho de partícula a um nível de confiança de 95%. A ANOVA do modelo matemático quadrático ao qual os dados experimentais foram ajustados evidenciou que a variância explicada pelo mesmo é bem próxima da máxima variância explicável (R_{sqr} = 0,9966; R_{adj} = 0,9888) e que não há evidência de falta de ajuste (F_{faj} = 1,00 < $F_{1,2,95\%}$ = 18,51). A superfície de resposta obtida é apresentada na Figura 1A, juntamente com a equação quadrática relativa ao modelo. Verificou-se que as condições otimizadas para a síntese de AgNps, e que levam a um menor tamanho de partícula, são: $[Ag^+]$ = 0,2 mmol L^{-1} e [extrato] = 100 mg mL^{-1}. Nestas condições, as partículas apresentaram um diâmetro hidrodinâmico médio igual a 3,6 ± 1,2 nm (Figura 1B) e um valor de potencial zeta igual a -13,1 mV, comprovando que as

mesmas são negativamente carregadas. O espectro de UV-VIS das AgNps otimizadas mostrou uma única banda por volta de 413 nm, correspondente ao efeito de ressonância plasmon de superfície, confirmando a presença de AgNps em suspensão (Figura 1C).

Tabela 1: Matriz experimental do planejamento fatorial 3^2 para otimização da síntese das AgNps empregando extratos de sementes de MC.

[EXTRATO]	[Ag^+]	Tamanho (nm)
-	-	6,5
+	-	5,8
-	+	9,3
+	+	4,8
0	0	3,9
0	0	3,6
0	0	3,6
+	0	4,6
-	0	4,8
0	+	5,0
0	-	4,4

[EXTRATO] = (-) 80, (0) 100 e (+) 120 (mg mL^{-1}); [Ag^+] = (-) 0,1, (0) 0,2 e (+) 0,3 (mmol L^{-1}).

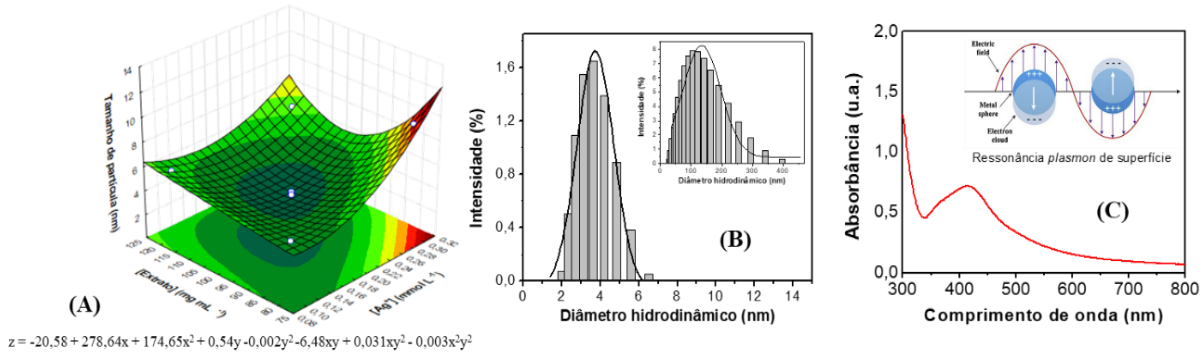


Figura 1: (A) Superfície de resposta obtida a partir do planejamento fatorial 3^2. **(B)** Distribuição de tamanho obtida por DLS e **(C)** Espectro na região do UV-VIS das AgNps sintetizadas nas condições ótimas.

A fim de se avaliar a influência que as AgNps possuem sobre a resposta eletroquímica dos EPCV, realizou-se por meio de voltametria cíclica (VC) estudos comparativos entre o EPCV não modificados e o EPCV/AgNpsEXTJAB com diferentes volumes de suspensão. O EPCV/AgNpsEXTJAB com adição de 1 mL de AgNpsEXTJAB apresentou maiores valores de corrente de I_{pa} (78,148 µA) e I_{pc} (69,884 µA) e menores valores de separação entre os potenciais de pico Δ_{Ep} (0,43) em comparação ao EPCV não modificado I_{pa} (41,691 µA), I_{pc} (29,097 µA) e Δ_{Ep} (0,55) e aos demais EPCVs com diferentes volumes da suspensão de AgNps (Figura 2A), sendo este o escolhido para experimentos posteriores. Estudos em diferentes velocidades de varredura (ν) para o EPCV/AgNpsEXTJAB na presença da sonda eletroquímica mostraram uma relação linear entre log I_{pa} e log ν, descrita pela equação, I_{pa} (µA) = 0,369 log ν + 1,40 (mV s^{-1}) com R^2 = 0,996. Uma vez que o valor da inclinação da reta aproximou-se de 0,5, pode-se dizer que a transferência de carga é controlada pelo processo difusional (Figura 2B).

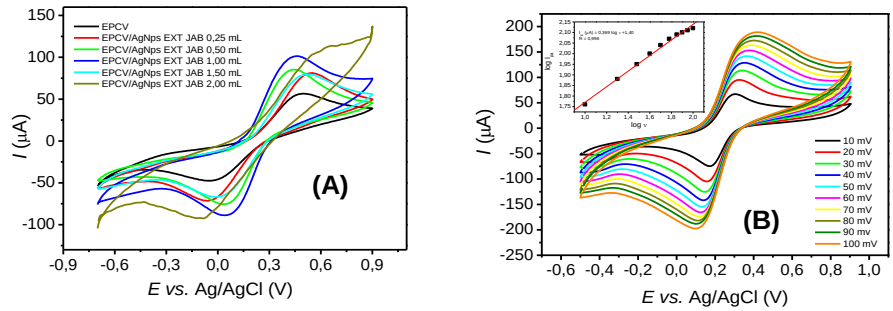


Figura 2: (A) VC do EPCV e EPCV/AgNpsEXTJAB com diferentes volumes de AgNpsEXTJAB. **(B)** Estudo de velocidade de varredura para o EPCV/AgNpsEXTJAB.

Conclusões

Extratos aquosos de sementes de *Myrciaria cauliflora* foram empregados com êxito na síntese verde de AgNps. Após otimização das concentrações de extrato e do precursor $AgNO_3$ por meio de planejamento fatorial 3^2, verificou-se que nanopartículas com um diâmetro de 3,6 ± 1,2 nm foram obtidas. Os dados experimentais puderam ainda ser ajustados a um modelo quadrático que foi significativo e que apresentou baixa falta de ajuste. Através da caracterização dos EPCVs com o nanocompósito sintetizado, observou-se que os eletrodos apresentaram processos redox típicos da sonda eletroquímica [$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-}$], gerando maiores valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) e de pico catódico (I_{pc}). Deste modo, comprova-se a potencialidade de aplicação dos extratos estudados na síntese de nanomateriais. As perspectivas futuras seriam a utilização do eletrodo modificado na determinação de fármacos de interesse e também aplicação dos nanocompósitos em testes anti-microbianos e antioxidantes.

Agradecimentos

À UEPG, ao GDEM e ao MEC.

Referências

[1]Kharissova, O. V.; Dias, H. V. R.; Harisov, B. I.; Pérez, B. O.; Pérez, V. M. J. The greener synthesis of nanoparticles. **Trends in Biotechnology**, v. 31, n. 4, p. 240-248, 2013.

[2]Kumar, S.; Lather, V.; Pandita, D. Green synthesis of therapeutic nanoparticles: an expanding horizon. **Nanomedicine**, v. 10, n. 15, 2451-2471, 2015.

[3]Ahmed, S.; Ahmad, M.; Swami, B. L.; Ikram, S. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise. **Journal of Advanced Research**, v. 7, p. 17-28, 2016.

[4]Srikar, S. K.; Giri, D. D.; Pal, D. B.; Mishra, P. K.; Upadhyay, S. N. Green synthesis of silver nanoparticles: a review. **Green and Sustanaible Chemistry**, v. 6, p. 34-56, 2016.

[5]Hacke, A. C. M.; Granato, D.; Maciel, L. G.; Weinert, P. L.; Prado-Silva, L.; Alvarenga, V. O.; Sant'Ana, A. S.; Bataglion, G. A.; Eberlin, M. N.; Rosso, N. D. Jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) seeds: chemical characterization and extraction of antioxidant and antimicrobial compounds. **Journal of Food Science**, v. 81, n. 09, p. C2206-C2217, 2016.