

INSTITUTO FEDERAL CATARINENSE – CAMPUS ARAQUARI

EVERALDO BATISTA DE LARA, LUIZA TEIXEIRA SOUZA, OTÁVIO
RUAN DA CUNHA, THAYNA KAROLINY DA MAIA, THAYNARA
LAURENTINO BELEGANTE

SÍNTESE VERDE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE PRATA UTILIZANDO EXTRATOS DE
PLANTAS

ARAQUARI/SC

2017

EVERALDO BATISTA DE LARA, LUIZA TEIXEIRA SOUZA, OTÁVIO
RUAN DA CUNHA, THAYNA KAROLINY DA MAIA, THAYNARA
LAURENTINO BELEGANTE

SÍNTESE VERDE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE PRATA UTILIZANDO EXTRATOS DE
PLANTAS

Trabalho final do Projeto de Iniciação Científica Integrada (PIC-QUÍMI) apresentado ao Instituto Federal Catarinense – Campus Araquari como parte complementar à matriz curricular do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio.

Orientador: Prof. Herbert R. Neves

ARAQUARI/SC

2017

RESUMO

A nanotecnologia tem diversas aplicações por conta das propriedades diferenciadas dos materiais quando em escala nanométrica. Com o avanço científico, a utilização das nanopartículas foi crescendo, se destacando nos setores industriais, comerciais e medicinais demonstrando uma enorme eficiência e custos viáveis. Algumas sínteses de nanopartículas apresentam riscos ao meio ambiente pela formação de resíduos tóxicos, além do uso de solventes e agentes estabilizantes nocivos. Com o intuito de minimizar os impactos gerados ao ecossistema, métodos *verdes* têm sido desenvolvidos empregando reagentes com baixa ou nenhuma toxicidade, além de gerar pouco ou nenhum resíduo nocivo. A síntese verde de nanopartículas de prata foi realizada testando três extratos, sendo eles: *Piper arboreum*, casca de banana e casca de maracujá. Os extratos das folhas da planta *Piper arboreum* obtidos em diferentes solventes não levou a redução do nitrato de prata de modo a formar nanopartículas. Além do extrato da *Piper Arboreum*, o extrato da casca de banana não levou a formação de nanopartículas, o que foi atribuído a efeitos da região de plantio e a sazonalidade. Em contrapartida, o extrato obtido da casca de maracujá, fruta amplamente produzida na região de Araquari/SC, levou a redução do nitrato de prata e a formação de nanopartículas, o que foi observado pela coloração das soluções por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.

Palavras- chaves: Nanotecnologia, nanopartículas de prata, extrato vegetal, biorredução, síntese verde.

ABSTRACT

Nanomaterials have been widely studied as a result of their interesting physical and chemical properties, which offer a large number of possibilities for applications. In order to synthesize materials at the nanoscale, many methods have been developed. However, most of time nanoparticles synthesis uses toxic or harmful reactants, and produce waste that present risk to environment and to human health. To overcome the drawbacks of traditional chemistry, green chemistry was created, which consist of twelve principles that guides scientific research to environment- and human health-friendly methods. Green synthesis of nanoparticles involves the use of bacteria, fungi or plants as a means of reducing the metal by combinations of biomolecules such as proteins, enzymes, polysaccharides, among others. A nanomaterial that has been widely studied is silver, because it presents antibacterial activity when in reduced form. To reduce silver nitrate was employed three kinds of plant extract, from *Piper Arboreum* leaves, banana peel or passion fruit peel. The extract of *Piper Arboreum* leaves was not able to reduce silver nitrate and, as a consequence, did not produced silver nanoparticles. Besides banana peels have been reported as a source of reducing agents for nanoparticles synthesis, their extract did not enable to synthesize nanoparticles. Only passion fruit peel showed potential to reduce silver nitrate and enabled to synthesize silver nanoparticles.

Keywords: Nanotechnology, silver nanoparticles, plant extract, bioreduction, green synthesis.

SUMÁRIO

RESUMO	3
1. TEMA	6
1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA	6
2. OBJETIVOS GERAIS	7
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
3. INTRODUÇÃO	8
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
4.1 NANOTECNOLOGIA	10
4.2 QUÍMICA VERDE	12
4.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS	13
5. METODOLOGIA	15
5.1 EXTRAÇÃO	15
5.1.1 Piper Arboreum	15
5.1.2 Casca de Maracujá	16
5.1.3 Casca de Banana	16
5.2 SÍNTESE	17
5.2.1 Síntese de nanopartículas de prata utilizando a <i>piper arboreum</i>	17
5.2.2 Síntese de nanopartículas de prata utilizando a casca de maracujá	17
5.2.3 Síntese de nanopartículas de prata utilizando a casca de banana	17
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	18
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
7. CONCLUSÃO	23

1. TEMA

Síntese verde e caracterização das nanopartículas de prata.

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Síntese verde das nanopartículas de prata usando o extrato da folha da planta *Piper arboreum*, casca de banana e casca de maracujá da região norte do estado de Santa Catarina.

2. OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar a nanopartículas de prata através do sal nitrato de prata seguindo alguns princípios da química verde e empregando extrato de plantas como agente redutor.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Produzir extrato de folhas da planta *Piper arboreum* em solução aquosa e em etanol 70%;
- b) Produzir extrato de cascas de bananas e de cascas de maracujá;
- c) Sintetizar nanopartículas de prata empregando os extratos produzidos;
- d) Caracterizar as amostras sintetizadas quanto às suas propriedades físicas e químicas;
- e) Estudar os efeitos da concentração do precursor de prata e do extrato sobre a síntese de nanopartículas.

3. INTRODUÇÃO

A nanociência e a nanotecnologia são, respectivamente, o estudo e a aplicação de materiais que tenham ao menos uma de suas dimensões entre 1,0 e 100 nm ($1,0 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Este campo da ciência e tecnologia está relacionado apenas ao tamanho, sem fazer distinção entre química, física e biologia, sendo essencialmente interdisciplinar. Os materiais em escala nanométrica apresentam propriedades distintas de outras escalas de tamanho, como a elevada razão entre a área superficial e o volume, além dos efeitos quânticos de tamanho. Por conta da possibilidade de manipulação das nanopartículas originam materiais com propriedades únicas, nanomateriais podem ser utilizados na medicina, em catálise e, na produção de dispositivos tecnológicos, e dentre outros campos da ciência e tecnologia. Entretanto, os materiais em dimensões nanométricas podem ser encontrados na natureza como nas proteínas, DNA, enzimas ou na atmosfera através das erupções vulcânicas. (ASSIS, 2012)

O primeiro indício da utilização dos materiais em escala nanométrica, foi na fabricação da taça de licurgo que dependendo da luz incidente mudava a cor do objeto, entre a cor esverdeada e avermelhada. Esse efeito era causado pela combinação das nanopartículas de ouro e prata, sendo conhecidas por sua facilidade de preparação e da modificação química. (CASANOVA, 2010)

Quanto a sua produção, o método mais utilizado na síntese das nanopartículas é o da redução química que envolve redutores como o hidrogênio elementar, ascorbato, e entre outros. Alguns outros métodos da síntese das nanopartículas apresentam uma certa toxicidade ao meio ambiente, levando a formação de compostos nocivos e até mesmo, o custo de produção torna-se inviável. Com a necessidade de reduzir os impactos ambientais por conta da toxicidade de algumas reações químicas, foi desenvolvido um ramo da química mais sustentável, denominada química verde, que visa a redução do efeito nocivo ao ecossistema. Na síntese das nanopartículas, a química verde pode ser aplicada com o uso de extratos naturais na redução de cátions metálicos, tornando o processo mais econômico e sem a formação de compostos tóxicos impactantes ao biosistema.

Um metal muito utilizado na síntese das nanopartículas é a prata, que no estado nanométrico possui a propriedade antibacteriana sendo amplamente utilizada na área da medicina e na indústria alimentícia. Na síntese da nanopartícula de prata pode ser empregada a química verde, que pode envolver o uso de extratos de plantas que apresentam um processo

biológico chamado de biorredução, capaz de transformar o íon de prata em prata metálica, resultando na formação de nanopartículas sem formação de resíduos tóxicos e exibindo um processo mais eficiente. As biomoléculas encontradas nos extratos são muitas, alguns agentes redutores das plantas são alcalóides, compostos fenólicos, terpenóides, enzimas, proteínas, aminoácidos, polissacarídeos, flavonoides, ácido cítrico, grupos funcionais (álcoois, aldeídos e aminas), compostos heterocíclicos e ácido tânico situados tanto nas folhas, caule, raízes e sementes que conferem um alto rendimento e baixo custo na síntese. (MELO, 2015)

Além da propriedade antibacteriana das nanopartículas de prata, elas possuem a propriedade óptica que tem grande relevância nos estudos e aplicações, pois absorve um comprimento de onda na qual a prata ionizada não consegue absorver. Dentre isso, alguns parâmetros são de extrema importância na caracterização das nanopartículas, como a força do agente redutor e o pH do meio que possuem influência no diâmetro das nanopartículas, sendo que quanto mais forte o agente redutor, menores serão as nanopartículas e, se estiver em meio ácido a tendência é formar aglomerados que aumentará o tamanho das mesmas, já em meio alcalino favorece a nucleação das nanopartículas. Alguns fatores como pH, concentração do extrato, concentração do sal metálico e temperatura podem afetar a velocidade da reação, quantidade, estabilidade das nanopartículas e outras características. (BONATTO, 2014) Portanto, a prata será utilizada por apresentar a propriedade antibacteriana na forma reduzida e em tamanho nanométrico. Serão aplicados alguns princípios da química verde na síntese das nanopartículas de prata, com o intuito de reduzir os impactos ambientais e viabilizar o processo.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia utiliza partículas, átomos ou moléculas individualmente com o intuito de fabricar materiais nanoestruturados e micro-objetos, possuindo utilidade no cotidiano e uma enorme ascensão na indústria. Esse campo da tecnologia visa manipular materiais a nível atômico ou molecular entre 1,0 e 100 nm, sendo um nanômetro equivalente a 1×10^{-9} metros. (BASTOS, 2006)

O estudo da nanotecnologia começou na década de 80, após a invenção do microscópio de varredura que permite gerar imagens da superfície no nível atômico e a manipulação dos átomos, sendo de grande influência para o conhecimento das nanoestruturas. Com isso, a nanotecnologia foi adquirindo uma grande importância para o avanço científico, sendo foco dos investimentos para aprimoração dos materiais e novas aplicações, tendo o objetivo de trazer grande impacto na economia e o melhoramento da qualidade de vida. (OTRANTO, 2012)

Com a redução do tamanho dos materiais, as nanopartículas podem apresentar novas características e propriedades como: mudança na condutividade elétrica, nas propriedades óticas ou ainda na reatividade química. Estes efeitos são observados devido à elevada área superficial e aos efeitos quânticos de tamanho, sendo que um ou outro pode ser observado dependendo do material. Essas diversas propriedades podem ser encontradas ao comparar os materiais e suas respectivas escalas, como é o caso do carbono em forma de grafite que tem baixa dureza, já na escala nanométrica torna-se mais resistente que o aço. (OTRANTO, 2012)

As aplicações das nanopartículas são vastas, tanto no setor industrial como no setor biológico. As nanopartículas no setor industrial tem sua importância devido à resistência, rigidez e leveza como na utilização de sensores, acelerômetros e outros dispositivos. O setor biológico vem buscando materiais nanométricos que por serem compostos reativos, são capazes de inibir a ação dos microrganismos e substituir os antibióticos que têm certa toxicidade e vem se tornando inócuos devido à resistência que as bactérias vão adquirindo conforme o uso. (BASTOS, 2006)

A nanotecnologia na medicina pretende deixar a medicina atual menos tóxica com o desenvolvimento de grandes projetos. Existe o planejamento de nano-robôs que poderiam

“operar” as células individualmente gerando elétrons que destroem as células, sendo uma possível força de resposta contra o combate de células cancerígenas, um processo no qual permite evitar a radiação que ocasiona danos às células. (BASTOS, 2006)

Segundo BASTOS, há pesquisas relacionadas à produção de nanotubos de carbonos na biomedicina, que precisam ser tubos finos o suficiente para permitir a passagem de átomos um por um, podendo ser utilizado na multiplicação celular e no reparo de órgãos. Os nanotubos de carbono podem ser utilizados também usado para o sequenciamento de moléculas de DNA no projeto Genoma e a multiplicação celular para reparação da espinha cervical, e também para o crescimento de órgãos e crescimento de tecidos artificiais que utilizam nanofibras. Outro emprego das nanoestruturas está no mapeamento de DNA utilizando nanoporos que tornam o processo rápido e de custo viável, o nanoporo puxa uma cadeia por magnetização e pelo campo magnético é possível saber por qual base está se passando.

As nanopartículas de ouro podem ser utilizadas para a determinação da gripe devido a sua propriedade óptica, pois ao se acoplarem no vírus, a presença da gripe é detectada pela medição da luz refletida pela aglomeração das nanopartículas que se tornam mais intensas quando existe o vírus. (OTRANTO, 2012)

No meio ambiente a nanotecnologia possui grande influência, sendo capaz de reduzir a poluição, gerar mais energia e limpar áreas poluídas. A aplicação de nanopartículas no ecossistema está presente na utilização de painéis solares através de nanofilamento de silício, sendo de grande importância para o meio ambiente, sendo mais eficiente e de custo viável. Um grande problema ambiental que vem sendo discutido, é a emissão de gases poluentes pelas indústrias, como o dióxido de carbono, a nanotecnologia pode ser utilizada para reduzir a emissão do dióxido de carbono para a atmosfera pelo o uso de uma membrana de nanoporos nas chaminés, assim livrando uma atmosfera de poluentes. (OTRANTO, 2012)

Outro problema ambiental são os rejeitos encontrados nos rios que atrapalham o desenvolvimento da vida aquática e o processo da fotossíntese, que pela matéria orgânica contida na superfície, impede a passagem da luz solar, com a nanotecnologia é possível empregar nanopartículas de ferro que se juntam aos solventes orgânicos encontrados na água que os leva para o fundo e limpa a água, não sendo preciso a coleta da matéria orgânica. (OTRANTO, 2012)

O campo de atuação da nanotecnologia é vasto, possuindo inúmeras aplicações e

utilidades ao cotidiano, que conforme o tempo, a tendência é aumentar a sua influência e sendo cada vez mais empregada em diversas áreas.

4.2 QUÍMICA VERDE

A química verde é a implementação de reações químicas e processos físicos que trazem pouco ou nenhum uso de substâncias nocivas ao ecossistema e à saúde humana. Esse estudo é de extrema importância, visto que os impactos da atividade humana têm gerado muitos problemas ambientais, levando a extinção de diversas espécies e até a ocorrência de desastres ambientais. Existem 12 tópicos que fundamentam a Química Verde, são eles

“1. Prevenção. Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou “limpá-lo” após sua geração. 2. Economia de Átomos. Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final 3. Síntese de Produtos Menos Perigosos. Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente. 4. Desenho de Produtos Seguros. Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos. 5. Solventes e Auxiliares mais Seguros. O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas. 6. Busca pela Eficiência de Energia. A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes. 7. Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima. Sempre que técnica- e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não-renováveis. 8. Evitar a Formação de Derivados. A derivatização desnecessária (uso de grupo bloqueadores proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos. 9. Catálise. Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos 10. Desenho para a Degradação. Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente. 11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição. Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas. 12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes. As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios” (LENARDÃO, 2013)

Conforme o método emprega um maior número de fundamentos da Química Verde, mais verde será o processo. Visto que, ao aplicar esses fundamentos procura-se evitar os resíduos tóxicos, usar elevadas temperaturas, pressão e energia. (BONATTO, C. C., SILVA; L. P. 2014)

Visando os critérios da química verde na síntese de nanopartículas de prata, a síntese necessita de um agente redutor, tendo em vista que a redução de íons de prata em solução aquosa terá como agentes redutores orgânicos, como microrganismos, extrato de plantas ou biomassa vegetal, livre de produtos tóxicos, sendo também mais econômicos. (BONATTO, C. C., SILVA; L. P. 2014)

As nanopartículas de prata podem ser produzidas com baixa concentração de extrato de folha, sem usar qualquer método químico ou físico nocivo adicional. (BONATTO, C. C., SILVA; L. P. 2014). Todo meio de aplicação da Química Verde na síntese de nanopartículas de prata será realizado sempre que possível, desde que com a utilização desses fundamentos não interfiram na obtenção do produto desejado.

4.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

Os métodos de síntese de nanopartículas podem ser classificados em dois grandes grupos, englobando os diversos tipos de procedimentos que existem para a obtenção de materiais em escala nanométrica. A primeira classe de métodos parte de um material em escala macroscópica, e se elimina o excesso de matéria até ficar sob a forma de nanopartícula. Os métodos compreendidos nesta classe empregam a abordagem “*top-down*”, de cima para baixo, que consiste na miniaturização do material a partir do material estendido. (GARCIA, 2011)

Um método para obtenção de nanopartículas de prata pela abordagem “*top-down*” consiste em cobrir o material metálico com uma fina camada de um polímero, que ao sofrer incidência de luz se tornará insolúvel em algumas regiões da amostra. Dependendo do arranjo ótico utilizado, o tamanho do material desejado pode ser projetado na amostra coberta pela resina polimérica sensível a luz, detalhes pequenos como 100 nm podem ser obtidos usando-se a luz ultravioleta. Para obter o material final, a amostra é exposta a uma solução ácida que retira o excesso de material polimérico que não foi exposto a luz. (GARCIA, 2011)

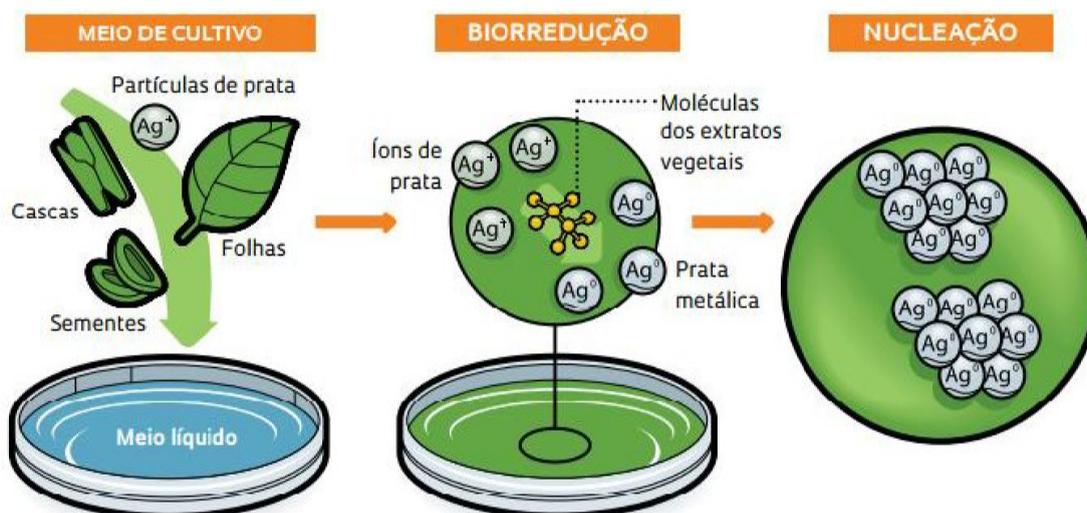
A segunda classe de métodos compreende aqueles que têm como ponto de partida os componentes básicos, como átomos e moléculas, e que passam por um crescimento até chegar ao material nanométrico. As nanopartículas podem ser sintetizadas pela abordagem “*bottom-up*”, de baixo para cima, através da deposição lenta e controlada de átomos sob uma superfície regular. Com isso, é possível sintetizar as nanopartículas através de reações

químicas controladas, que em soluções aquosas os átomos dissolvidos na solução se juntam para formar agregados de tamanho nanométrico. O problema encontrado nessa síntese por reação química, reside no fato de controlar o tamanho das partículas e cessar o crescimento delas. (GARCIA, 2011)

A agregação das partículas ocorre devido a sua elevada área superficial, que se aglomeram para minimizar a área total e com isso, baixar a tensão da superfície do sistema. A aglomeração das partículas implica problemas na sua aplicação devido ao seu crescimento incontrolável e desordenado que deixa de ser uma nanopartícula. Para controlar o crescimento, é adicionado uma camada protetora, sendo formada por um material denominado estabilizante. (GARCIA, 2011)

O método mais utilizado para a síntese de nanopartículas de prata emprega a abordagem *bottom-up*, sendo realizado pela redução química de íons prata (Ag^+), o que promove a formação de átomos de prata (Ag^0), seguido pela aglomeração de partículas que em solução aquosa geralmente produz prata coloidal (CASANOVA, 2010). Além dos redutores convencionais, como boroidreto de sódio, citrato ou ascorbato, a síntese verde pode ser feita substituindo estes redutores por extratos de plantas ou pela realização em meio microbiológico.

Figura 1 – Representação da síntese de nanopartículas de prata empregando extrato de plantas.



FONTE: PESQUISA FAPESP, n. 223, p. 72, 2014.

Os agentes de redução de extratos vegetais envolvidos incluem metabólitos hidrossolúveis de plantas (como alcalóides, compostos fenólicos, terpenóides), enzimas,

proteínas, aminoácidos, polissacarídeos, flavonoides, ácido cítrico, grupos funcionais (álcoois, aldeídos e aminas), compostos heterocíclicos e ácido tânico, podendo ser encontrados em talos, folhas, sementes ou mistura destes. A vantagem deste método em relação à redução química tradicional é que as plantas produzem biomoléculas funcionais que reduzem os íons metálicos, e aderem à superfície dessas o que lhes confere proteção e estabilidade em dispersões, além de alto rendimento e baixo custo de produção. (GARCIA, 2011)

5. METODOLOGIA

5.1 EXTRAÇÃO

5.1.1 *Piper Arboreum*

As folhas da planta *Piper arboreum* foram coletadas e lavadas com água para a remoção de poeira e outras contaminações que estivessem sobre as folhas. Após a lavagem, foram colocadas para secar em temperatura ambiente por três dias, sendo que no último dia o material previamente seco foi levado para secagem em estufa a 50 °C, por quatro horas. Em seguida, as folhas foram cortadas em pedaços pequenos, e posteriormente as folhas trituradas foram separadas em seis béqueres com 5 g das folhas em cada.

Para o processo da extração, foi utilizado o método Soxhlet, no qual foi montado seis sistemas com 150 mL do solvente, sendo três com álcool etílico 95% e três com álcool 70%. No condensador, foi posto às 5 g das folhas trituradas em um papel de filtro, o sistema foi aquecido até que se alcançasse o refluxo, sendo mantido nesta condição por 2 horas. Após este período o sistema foi resfriado à temperatura ambiente.

O extrato foi filtrado para a remoção de folhas que poderiam ter passado pelo papel de filtro. Realizou-se a concentração do extrato utilizando-se um evaporador rotativo, modelo BT 351. Para os extratos utilizando etanol 70%, foram realizadas adições sucessivas de éter etílico para aumentar a volatilidade da mistura e acelerar o processo de evaporação do solvente. Após evaporação, o extrato produzido em etanol 70% foi fracionado pela solubilização de parte em dicloroetano, outra parte em água e uma parte restante em etanol absoluto. No caso do extrato produzido em etanol 95%, após a etapa de concentração do extrato, este foi redissolvido em etanol absoluto. Os extratos filtrados foram armazenados em temperatura de 4 °C a 8 °C para uso posterior.

As folhas desta planta também foram utilizadas para a extração apenas em água, sendo realizada como descrito a seguir. As folhas da planta *Piper arboreum* foram coletadas e lavadas com água, logo após as folhas foram lavadas com água destilada. Em seguida, as folhas foram cortadas em pedaços pequenos, e posteriormente foi adicionado 10 g das folhas em um béquer de 250mL contendo 100mL de água destilada e aquecida a 80 °C durante 20 min. Após arrefecimento à temperatura ambiente, e depois filtradas em papel de filtro. Os

materiais filtrados foram armazenados entre 4 °C e 8 °C.

5.1.2 Casca de Maracujá

As cascas de maracujá foram coletadas e lavadas com água, logo após foram cortadas e retirada as polpas, sendo apenas utilizado o mesocarpo da fruta em seguida foram trituradas. Para a extração foram preparados dois sistemas com 100 g de casca previamente trituradas e 100 ml de água em cada um. O sistema foi aquecido a 90 °C mantendo por 30 min. Após a extração, deixou-se resfriar à temperatura ambiente e filtrou-se em tecido de algodão.

A solução do extrato contém componentes tanto polares como apolares, para a redução da prata os componentes polares foram de interesse, sendo assim, foi realizado um processo físico para a separação dos compostos. O extrato foi separado em 4 tubos com 25 ml do extrato em cada com a mesma quantidade, completados com acetona na mesma quantidade do extrato e colocados na centrífuga em 3000 rpm por 10 minutos. A acetona foi utilizada visando a separação de moléculas solúveis e insolúveis, devido a acetona possuir uma parte apolar. Assim, após a centrifugação da acetona com o extrato há a formação de duas fases, a fase líquida sendo a acetona e moléculas apolares que se solubilizaram e a parte sólida que são as moléculas polares do extrato, que é o que se deseja obter para a realização da síntese. A centrifugação foi feita para solubilizar os compostos apolares na acetona, resultando na formação de um precipitado constituído pelos compostos solúveis em água.

Um segundo procedimento foi realizado utilizando dois sistemas, nesse processo foi feito a extração de maracujá com 300mL e 500 mL de água, com 100 g de casca de maracujá trituradas em cada. O processo de extração foi realizado da mesma forma que no procedimento anterior, bem como a lavagem por centrifugação.

5.1.3 Casca de Banana

As cascas de banana foram coletadas e lavadas com água, logo após foram cortadas e depois trituradas. Para a extração foram preparados dois sistemas com 100 g de casca e adicionando-se 100 ml de água em cada. O sistema foi aquecido a 90°C por 30 min. Após a extração, deixou-se resfriar à temperatura ambiente e filtrou-se em tecido de algodão. Da

mesma forma que a casca de maracujá, foi usado a centrifugação 1000 rpm, por 5 minutos e 50% (v,v) extrato/acetona, para separar as substâncias solúveis e insolúveis, visando os componentes polares.

5.2 SÍNTESE

5.2.1 Síntese de nanopartículas de prata utilizando a *piper arboreum*

Para a realização da síntese de nanopartículas de prata utilizando as folhas da *piper arboreum*, foi preparado uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) com concentração definida de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, utilizando um balão volumétrico de 100 mL. Foram retiradas 5 alíquotas com 5,0 mL cada e transferidas para um erlenmeyer, no qual foram adicionados, respectivamente, 1,0 mL, 2,0 mL, 3,0 mL ou 4,0 mL de extrato da planta previamente obtido, a amostra restante foi utilizada como controle. O tempo de reação para a reação foi estudado variando-se de 1,0 hora, 2,0 horas, 12 horas e 7 dias.

A realização da síntese de nanopartículas de prata, ocorreu em uma câmara escura para minimizar a fotoativação do nitrato de prata, que é um composto fotossensível, ou seja, ao entrar em contato com a luz, se reduzirá incontrolavelmente. A formação das nanopartículas foi conferida através da espectroscopia UV-Visível observando as bandas que quanto mais estreitas, maior a absorbância, foram analisadas as bandas formadas na faixa do vermelho, aproximadamente 600 nm.

5.2.2 Síntese de nanopartículas de prata utilizando a casca de maracujá

A síntese de nanopartícula de prata usando a casca de maracujá foram feitas utilizando os dois sistemas obtidos. Consistiu em preparar uma solução de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, em um balão volumétrico de 100 mL. Após, foram preparadas 5 alíquotas com 5,0 mL de AgNO_3 e transferidas para um erlenmeyer, nele foram adicionadas 1, 2, 3, 4, 5 mL, respectivamente, de

extrato das cascas. Para analisar a concentração do extrato sobre as nanopartículas, foram submetidas a um tempo de reação por 60 min em uma câmara escura.

A formação das nanopartículas foi analisada através da espectroscopia UV-Visível, da mesma forma que o procedimento anterior.

5.2.3 Síntese de nanopartículas de prata utilizando a casca de banana

O processo de síntese de nanopartículas de prata com a casca de banana foi o mesmo do da casca de maracujá. Preparando-se as 5 alíquotas com 5 mL de nitrato de prata, e em um erlenmeyer adicionadas, respectivamente, 1, 2, 3, 4, 5 mL de extrato dos dois procedimentos utilizados para a extração do extrato das cascas.

A formação das nanopartículas foi avaliada através da espectroscopia UV-Visível, utilizando a mesma metodologia anterior.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de absorção da região do UV-Vis. Para a realização das análises da *Piper Arboreum* e Casca de banana foi feita a diluição de cada amostra de 0,25 mL em 3mL de água, para a Casca de Maracujá não foi feita diluição, pois a reação do extrato com o nitrato de prata ficou suficientemente claro para passar o feixe de luz. Depois foram analisados os resultados a partir do espectro UV-Vis e dos gráficos de absorbância em função do comprimento de onda, com varreduras na faixa visível de 400 a 800 nm, como o intuito das bandas ficarem mais próximas da região de cor vermelha (aprox. 600 nm), referindo à identificação e determinação das nanopartículas de prata presentes, caracterizando a síntese.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A obtenção do extrato da *Piper Arboreum* foi realizada empregando etanol 70% ou etanol 95%, pelo método de Soxhlet. Nesse método, as folhas ficaram dentro de um sistema de refluxo e, ao condensar, o solvente promove uma extração a quente no sistema. Ao utilizar etanol com dois graus de pureza distintos, esperava-se avaliar qual dos extratos levaria à formação de nanopartículas de prata. Após a extração, em ambos os casos, foi realizada a evaporação do solvente em evaporador rotativo, para posterior redissolução. Para o extrato preparado em etanol 70%, apenas uma parte dos compostos extraídos era solúvel em água, enquanto uma segunda fração foi solubilizada em dicloroetano, e a fração restante em etanol absoluto. Já em etanol 95%, o extrato final não apresentou solubilidade apreciável em água, sendo solúvel apenas em etanol. Como a síntese de nanopartículas de prata seria realizada em água, apenas a fração solúvel do extrato produzido em etanol 70% foi empregada para a reação.

Foram estudados os efeitos da proporção entre extrato e nitrato de prata, além do tempo de síntese de 1 hora, 2 horas, 12 horas e 7 dias. Esperava-se que o sistema de reação sofresse uma alteração de sua cor em decorrência da formação de nanopartículas, apresentando uma coloração avermelhada com o passar do tempo. Porém, a utilização do extrato das folhas na síntese de nanopartículas de prata não se mostrou eficaz para a redução da prata. Uma possível explicação para isto é que a extração em etanol deve obter mais compostos que sejam apolares, e a prata é reduzida com maior facilidade através de compostos polares, como por exemplo os carboidratos.

Não obtendo sucesso com o extrato produzido a partir do etanol como solvente, realizou-se outra extração das folhas da *Piper Arboreum*, agora empregando-se água deionizada. A mudança foi feita pois percebeu-se que os compostos que promovem a redução da prata, seriam mais facilmente obtidos pela extração em água, em virtude da extração pela água de compostos mais polares. De forma análoga ao realizado anteriormente, avaliou-se o efeito da proporção entre extrato e nitrato de prata e do tempo de reação. Assim como na síntese anterior, não foi observada mudança de coloração na solução com o passar do tempo, indicando que não ocorreu a formação das nanopartículas desejadas.

Depois que foi realizado a extração da folha de *Piper Arboreum* tanto em água como em etanol, observou-se que não foi possível fazer a redução da prata com nenhum dos

extratos das folhas de *Piper Arboreum*, pois os compostos redutores são normalmente biomoléculas como carboidratos e proteínas, e o extrato das folhas pode apresentar quantidade insuficiente desses compostos para promover a redução da prata.

Como os extratos obtidos de folhas da planta *Piper Arboreum* não se mostraram efetivos para a redução da prata e, conseqüentemente, formação de nanopartículas, optou-se por estudar a redução deste metal empregando-se o extrato de outras plantas, como a partir de cascas de banana ou de cascas de maracujá. Escolheu-se o emprego das cascas das frutas citadas por trabalhos na literatura já terem reportado a síntese de nanopartículas de prata a partir de extrato da casca de banana e ambas as frutas serem produzidas na região de Araquari/SC.

Para ter um parâmetro de comparação entre a síntese empregando-se os diferentes extratos, optou-se por manter a concentração de nitrato de prata, de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, e estudou-se a síntese empregando-se as mesmas proporções entre solução de prata e extrato de planta, de 5:1; 5:2; 5:3; 5:4 e 5:5, em volume de solução. A partir dos sistemas utilizando-se o extrato da casca da banana não foi observada alteração na cor da solução, indicando que este não foi capaz de promover a redução da prata.

Muito embora tenham trabalhos na literatura que demonstram que é possível obter a nanopartícula de prata a partir do extrato da casca da banana, alguns fatores podem ser responsáveis pela ineficiência observada para o extrato em estudo. Um dos motivos possíveis pelo qual não se observou a formação de nanopartículas pode estar associado a variação da concentração de biomoléculas na casca da banana como consequência de efeitos sazonais e/ou regionais. Na literatura encontram-se resultados de eficiência, a cor da solução de nitrato de prata com o extrato de banana mudou para o castanho amarelado em 10 minutos e avermelhado marrom após 1 hora, o que indicou a formação de nanopartículas. Os autores realizaram o UV-Vis e encontraram bandas bem definidas para as nanopartículas de prata em torno de 433 nm. (IBRAHIM, 2015)

De forma análoga ao realizado com o extrato de banana, foram realizadas as sínteses utilizando extrato obtido da casca do maracujá. Diferente dos casos anteriores, depois de se fazer a síntese pela redução do nitrato de prata, observou-se que houve uma leve mudança na coloração da solução de nitrato de prata e extrato de maracujá, Figura 1. Essa alteração na coloração foi justamente na cor em que a prata se encontra como nanopartícula, indicando a

efetividade do extrato da casca de maracujá na redução do nitrato de prata e formação de nanopartículas.

Figura 2 – Foto de tubos de ensaio contendo as soluções para a síntese de nanopartículas de prata com diferentes proporções entre o extrato da casca de maracujá e a solução de prata, da esquerda para a direita as proporções, em volume, foram de: 5:5; 4:5; 3:5; 2:5; 1:5.

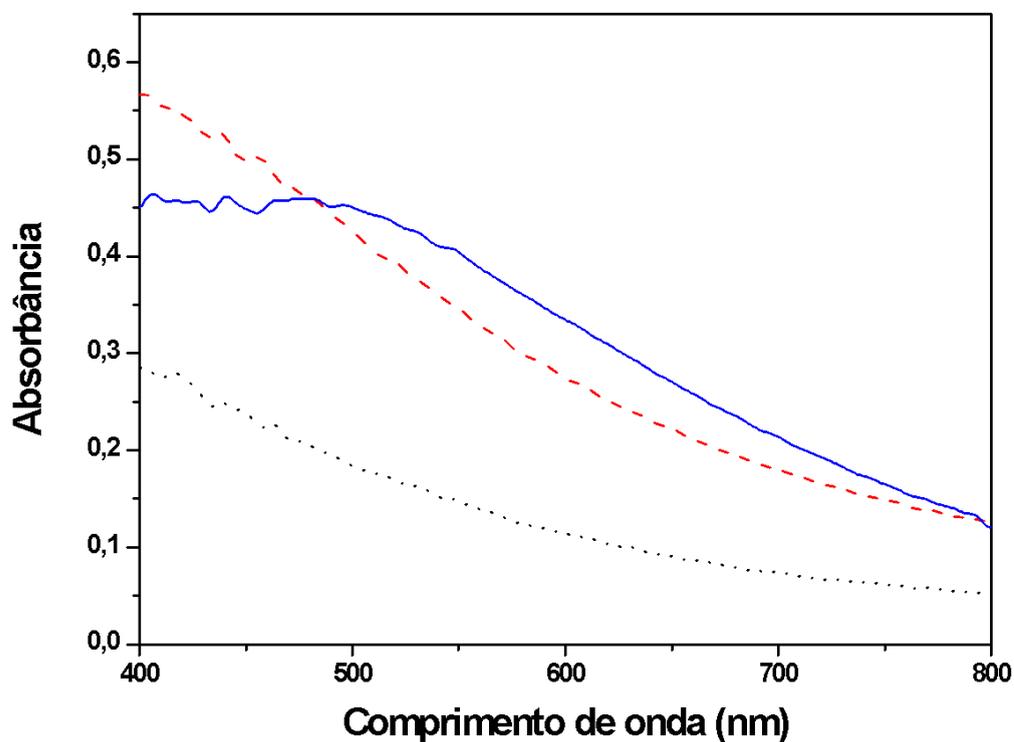


Para a síntese de nanopartículas de prata foram empregados dois extratos obtidos da casca de maracujá, ambos obtidos de forma similar, a partir de 100 g de casca. Foi variada a quantidade de água durante a obtenção do extrato. Quando utilizado 100 mL de água, foi obtido uma solução viscosa e com volume muito reduzido, se comparado ao procedimento realizado para obtenção do extrato da casca de banana. Desse modo, aumentou-se o volume de água empregada para realizar a extração, para 300 mL e 500 mL. Contudo, após a filtração, independentemente do volume inicial utilizado para a extração, após a centrifugação a fração solúvel em água foi redissolvida para formar aproximadamente 200 mL de solução.

Tanto para o extrato preparado a partir de 500 mL de água, Figura 2, quanto para o preparado em 300 mL, observou-se a presença de uma coloração levemente avermelhada pela solução. A presença dessa coloração indica que em ambos os casos ocorreu a formação de nanopartículas. Através de UV-Vis, constatou-se que houve uma pequena formação de nanopartículas, e isso se deve ao fato de que a concentração da prata e do extrato pode não ter sido a ideal para a formação da nanopartícula. Se fossem feitas alterações na síntese, como por exemplo, alteração na concentração do extrato, alteração na concentração de solução de prata ou até mesmo a tempo de reação, possivelmente aumentaria a eficiência na obtenção da nanopartícula de prata.

Figura 3 - Espectro de absorção das amostras sintetizadas utilizando: extrato da casca de banana (linha pontilhada); extrato da casca de maracujá na proporção de 5:1 entre solução de prata e extrato a partir de 100 g

de casca em 300 mL de água (linha tracejada) e a partir de 100 g de casca em 500 mL de água (linha sólida).



Comparando-se os espectros de absorção na região do visível, Figura 3, das sínteses a partir do extrato de banana e dos extratos de maracujá empregando-se diferentes volumes de água, o que se observou foi a inexistência de banda de absorção a partir do primeiro extrato, e o surgimento de uma banda que se desloca da faixa de 400 nm, no extrato a partir de 300 mL de água, para a faixa de 500 nm. O deslocamento da banda de absorção indica que ocorreu o crescimento de nanopartículas de prata a partir do extrato produzido com maior volume de água. Ao utilizar um volume maior para produzir o extrato, maiores quantidades de biomoléculas solúveis devem ter sido extraídas da casca. Como nos dois casos o volume final do extrato foi o mesmo, a concentração de biomoléculas deve ser maior no extrato que empregou maior quantidade inicial de água para a extração

7. CONCLUSÃO

Os extratos de folhas da planta *Piper Arboreum* não levaram a formação de nanopartículas de prata, para o intervalo de concentrações estudado, mesmo quando alterada a forma de obtenção e o solvente empregado no processo de extração.

Como alternativa ao extrato das folhas de *Piper arboreum* foram empregadas duas outras fontes para a formação de extrato, cascas de banana e cascas de maracujá. Apesar de trabalhos na literatura reportarem a síntese a partir de cascas de banana, não foi observada formação de nanopartículas nas condições estudadas. A ineficiência do extrato de casca banana na redução do nitrato de prata pode ser atribuída a efeitos da região de produção da fruta e/ou sazonais, ou a estreita faixa de condições estudadas.

Os extratos obtidos a partir da casca de maracujá se mostraram promissores para a síntese de nanopartículas de prata, sendo necessários mais estudos para realizar a otimização dos parâmetros de síntese.

REFERÊNCIAS

- ASSIS, Leticia Marques de et al. Revisão: **Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos**. 2012.
- BASTOS, Ricardo M., **Nanotecnologia: uma revolução no desenvolvimento de novos produtos**. 28 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2006.
- BONATTO, C. C., SILVA; L. P. **Higher temperatures speed up the growth and control the size and optoelectrical properties of silver nanoparticles greenly synthesized by cashew nutshells**. **Industrial Crops and Products**. v. 58, p. 46-54. jul. 2014.
- CASANOVA, Monise Cristina Ribeiro. **Síntese, caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas estabilizadas com polieletrólitos e tióis**. São carlos, 2010. Universidade de São Paulo.
- DE PAIVA BASTOS, Ricardo Martins. **Nanotecnologia: uma revolução no desenvolvimento de novos produtos**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade federal de juiz de fora.
- GARCIA, Marcus Vieira. **Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis**. 2011. Tese de mestrado. Universidade estadual de campinas.
- IBRAHIM, M.M Haytham. **Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using banana peel extract and their antimicrobial activity against representative microorganisms**. 2015, Department of Radiation Microbiology, National Center for Radiation Research and Technology (NCRRT), Atomic Energy Authority, P.O. Box 29, Nasr City 11731, Cairo, Egypt.
- LENARDÃO, E.J; FREITAG, R.J; SILVEIRA, C.C. “green chemistry” – **os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa**. *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 1, 123-129, 2003.
- M. VANAJA, S. RAJESHKUMAR, K. PAULKUMAR, G. GNANAJOBITHA, C. MALARKODI AND G. ANNADURAI. **Kinetic study on green synthesis of silver nanoparticles using Coleus aromaticus leaf extract**. 2013. Manonmaniam sundaranar university, india.
- OLIVEIRA, Marcela M., **Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina : síntese, caracterização e propriedades** 147 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Paraná, 2005.
- OTRANTO, G. **Nanotecnologia**. São Paulo 2012. Disponível em http://grenoble.ime.usp.br/~gold/cursos/2012/movel/mono-1st/2006-1_Guilherme.pdf.
- RIBEIRO, Jair Lúcio Prados; VERDEAUX, M. **Atividades experimentais no ensino de óptica: uma revisão**. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, n. 4, p. 4403.1-4403.9,

2012.

SILVA, L. P. **Nanopartículas verdes: Plantas do cerrado são usadas na produção de nanossistemas para controle de patógenos e pragas da agricultura, entre outras aplicações.** Pesquisa Pesquisa FAPESP, São Paulo (SP), edição 223, 70-73p, setembro 2014. Disponível em: <
http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2014/09/070-073_Nanoverde_223.pdf?7ba38f>. Acesso em: 10 out. 2017.

SHAKEEL AHMED, MUDASIR AHMAD, BABU LAL SWAMI, SAIQA IKRAM. **A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise** 2016. Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Jamia Millia Islamia, New Delhi 110025, India.

SHAKEEL AHMED, SAIFULLAH, MUDASIR AHMAD, BABU LAL SWAMI, SAIQA IKRAM; **Green synthesis of silver nanoparticles using Azadirachta indica aqueous leaf extract.** 2015. Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Jamia Millia Islamia (central university), New Delhi 110025, India.

XIAOFEI HUANG, AB YICHUAN PANG, AB YALAN LIU, AB YI ZHOU, AB ZHENGKE WANG*AB AND QIAOLING HU*AB .**Green synthesis of silver nanoparticles with high antimicrobial activity and low cytotoxicity using catechol-conjugated chitosan.** 2016. MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, China.