

SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA UTILIZANDO *Arrabidaea brachypoda* (DC.) BUREAU: INFLUÊNCIA DE CONCENTRAÇÃO, PROPORÇÃO E TEMPERATURA NA EFICÁCIA REDUTORA

Pedro L. L. Santos¹; Claudia Q. Rocha¹; Roberto B. de Lima¹

¹Universidade Federal do Maranhão, Avenida dos Portugueses, 1966 - Vila Bacanga, São Luís - MA. CEP 65080-805.

Palavras-Chave: Biossíntese, Nanobiotecnologia, Extrato vegetal

Introdução

A nanotecnologia tem promovido avanços significativos ao possibilitar a manipulação de materiais na escala nanométrica, impactando áreas como biologia molecular, química e farmácia. Entre suas muitas aplicações, as nanopartículas de prata destacam-se por suas propriedades antimicrobianas e catalíticas, sendo amplamente utilizadas tanto na indústria quanto em tratamentos biomédicos. No entanto, métodos tradicionais de síntese dessas nanopartículas, que incluem técnicas "bottom-up" (construção atômica) e "top-down" (fragmentação de grandes materiais), frequentemente empregam solventes tóxicos e geram resíduos prejudiciais, levantando questões sobre a sustentabilidade desses processos (Jamkhande *et al.*, 2019; Benedito; Silva; Santos, 2017).

Para enfrentar esses desafios, a síntese verde de nanopartículas metálicas, que utiliza agentes redutores como fungos, algas, bactérias e extratos vegetais, emerge como uma alternativa sustentável e ecologicamente responsável. Estudos demonstram que extratos vegetais contêm biomoléculas, como polifenóis e flavonoides, que desempenham um papel crucial na conversão de íons metálicos em nanopartículas sólidas coloidais, bem como na estabilização dessas nanopartículas, prevenindo sua aglomeração. Essa abordagem não apenas reduz a produção de resíduos tóxicos, mas também resulta em materiais com maior biocompatibilidade, crucial para aplicações em contextos médicos (Jameel; Aziz; Dheyab, 2022; Singh *et al.*, 2018).

A planta *Arrabidaea brachypoda* (DC.) Bureau, popularmente conhecida como "cipó-uma" ou "Cervejinha do campo" e endêmica do Cerrado brasileiro, possui uma composição química rica e distinta, incluindo flavonoides diméricos como Braquidinas A, B e C, além de compostos feniletanóides e flavonoides glicosilados. Considerando o potencial redutor previamente identificado nos flavonoides, explorar a capacidade dessas biomoléculas na síntese de nanopartículas de prata representa uma estratégia inovadora e de significativa relevância científica (Rocha *et al.*, 2014).

Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo investigar a capacidade das biomoléculas da *A. brachypoda* na redução e síntese de nanopartículas de prata, comparando a eficácia dos flavonoides diméricos isolados com o extrato completo da planta. Para tal, foram determinadas as condições ideais para a síntese, incluindo a proporção adequada de extrato e a concentração de nitrato de prata, além de examinar o impacto das variações de temperatura no processo. Além disso, as nanopartículas resultantes foram caracterizadas por espectrofotometria UV-VIS e voltametria.

Este trabalho visa oferecer uma alternativa viável e ecologicamente responsável para a produção de nanopartículas de prata, ao mesmo tempo em que destaca o potencial bioquímico de uma planta com características únicas.

Material e Métodos

Na execução deste estudo, foram utilizados dois materiais distintos fornecidos pelo Laboratório de Química de Produtos Naturais (LQPN) da Universidade Federal do Maranhão. O primeiro material foi um extrato de *A. brachypoda*, denominado "RAB", que continha todas as biomoléculas, incluindo derivados feniletanóides glicosilados, as Braquidinas A, B e C, e sete flavonoides diméricos glicosilados. O segundo material foi um extrato de *A. brachypoda*, denominado "RAB-DCM", contendo exclusivamente as Braquidinas A, B e C.

Os extratos foram preparados na proporção de 1 mg/mL. O extrato "RAB" foi dissolvido em uma solução hidroalcoólica (7:3) de metanol e água deionizada, enquanto o extrato "RAB-DCM" foi apenas em metanol. Além disso, uma solução estoque de nitrato de prata foi preparada a 100 mM para permitir diluições precisas. Ambos os materiais foram armazenados sob refrigeração e protegidos da luz para preservar a integridade e as propriedades.

A síntese de nanopartículas de prata foi realizada determinando as proporções ideais. Foram testadas proporções de 3:7, 1:1 e 7:3 (Extrato:Nitrato de Prata), com volumes totais de 5 mL em cada solução. Para cada proporção, foram usadas concentrações de 1 mM e 10 mM de nitrato de prata. As amostras foram preparadas, aguardaram dois dias para a reação de redução e, em seguida, foram submetidas a ultrassonificação por 30 minutos utilizando o equipamento Eco-Sonics para homogeneização das partículas.

As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas usando espectrofotometria UV-VIS para avaliar suas propriedades ópticas. Amostras com mudanças visíveis na coloração foram diluídas em 1 mL de solvente correspondente para facilitar a leitura no espectrofotômetro e minimizar a filtragem. Os espectros de absorção foram obtidos e analisados para identificar as proporções e concentrações mais eficazes na síntese de nanopartículas de prata.

A amostra com a melhor redução foi selecionada para análises de voltametria cíclica. As nanopartículas foram preparadas para análise por meio de centrifugação e lavagem, e a caracterização foi realizada usando uma célula eletroquímica com três eletrodos: um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, um eletrodo de hidrogênio como eletrodo de referência e um contra-eletrodo de platina. O processo de purga com gás nitrogênio foi realizado por 30 minutos para remover oxigênio da célula eletroquímica. A análise foi conduzida aplicando uma varredura de potencial entre 0,6 V e 1,5 V vs. EPH a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

A amostra com melhor desempenho foi testada em diferentes temperaturas (35 °C, 40 °C e 50 °C) além da temperatura ambiente (27 °C). Cada teste foi realizado com uma nova solução preparada no momento da análise. A mudança de coloração foi monitorada para avaliar o impacto da temperatura na eficácia da redução das nanopartículas, fornecendo informações sobre a cinética do processo.

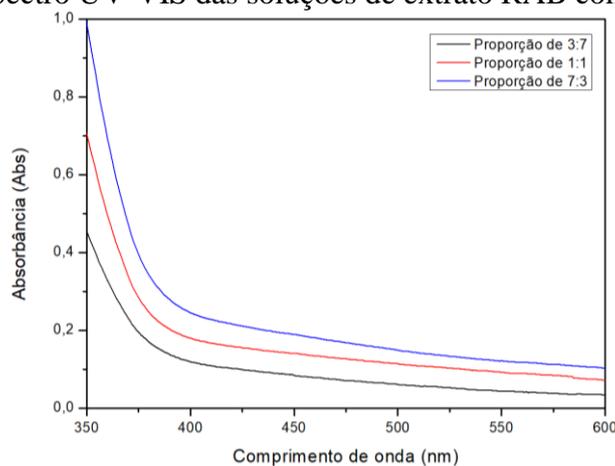
Resultados e Discussão

A formação de nanopartículas de prata ocorre pela redução dos íons Ag^+ do nitrato de prata (AgNO_3) para prata metálica (Ag^0), mediada pelos flavonoides presentes nos extratos, que doam elétrons para os íons Ag^+ , convertendo-os em átomos neutros de prata que se agregam em nanopartículas (Raota, 2018; Zheng *et al.*, 2013).

Entre as doze amostras produzidas, apenas algumas apresentaram sucesso na formação de nanopartículas, o que foi diretamente influenciado pelas proporções e concentrações dos reagentes. A presença de nanopartículas foi confirmada por espectroscopia UV-VIS, que analisou a faixa característica de 300 a 600 nm (Jameel; Aziz; Dheyab, 2022; Singh *et al.*, 2018).

No caso do extrato RAB com nitrato de prata a 1 mM, não foram observadas mudanças significativas na coloração, indicando uma redução limitada das nanopartículas, conforme confirmado pela ausência de picos característicos na análise UV-VIS (Figura 1).

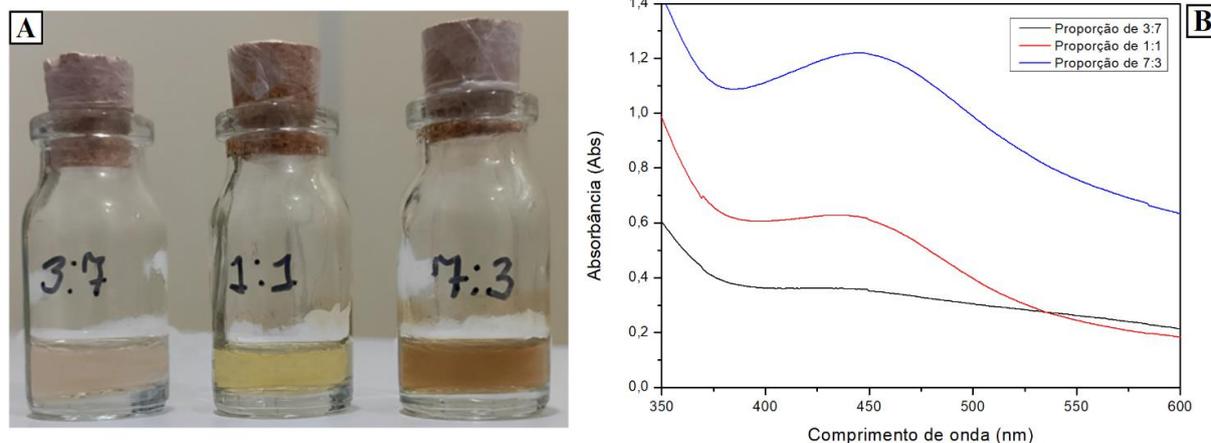
FIGURA 1: Espectro UV-VIS das soluções de extrato RAB com AgNO_3 (1 mM)



FONTE: Autoria própria

Para o extrato RAB com nitrato de prata a 10 mM, mudanças na coloração, especialmente na proporção de 7:3 (Extrato RAB: AgNO_3), indicaram uma maior formação de nanopartículas (Figura 2A). A análise UV-VIS corroborou com um espectro de absorção mais pronunciado e valores elevados de absorbância (Figura 2B).

FIGURA 2: Síntese de nanopartículas através da redução de AgNO_3 (10 mM) utilizando soluções de extrato de RAB em diversas concentrações

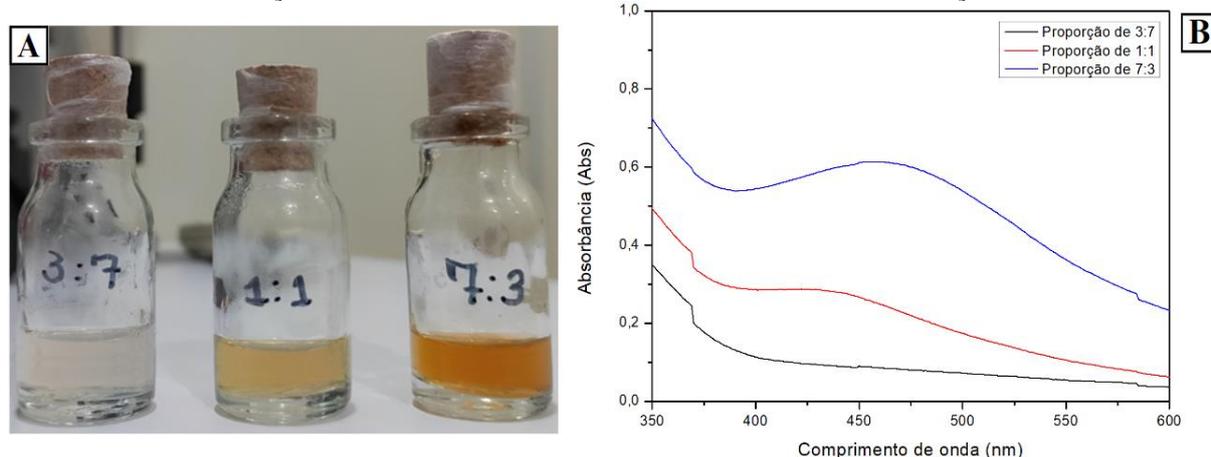


LEGENDA: A - Alteração de cor nas soluções de extrato RAB com AgNO_3 (10 mM). B - Espectro UV-VIS das soluções de extrato RAB com AgNO_3 (10 mM)

FONTE: Autoria própria

No extrato RAB-DCM com AgNO_3 (1 mM), a coloração laranja observada indicou uma redução eficaz das nanopartículas, e a proporção de 7:3 (Extrato RAB: AgNO_3) também foi destacada como a mais eficaz, confirmada pela análise UV-VIS (Figura 3A-3B).

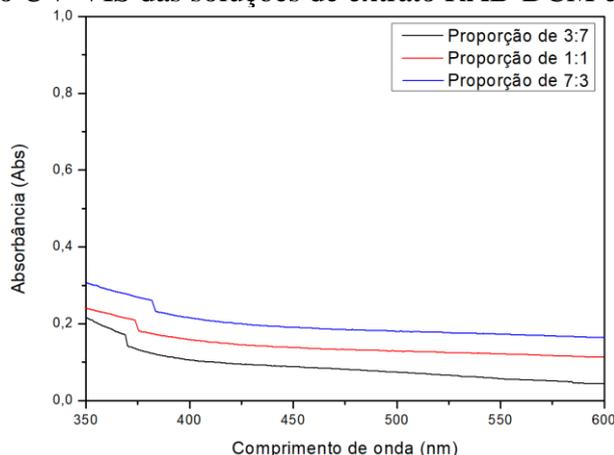
FIGURA 3: Síntese de nanopartículas através da redução de AgNO_3 (1 mM) utilizando soluções de extrato de RAB-DCM em diversas concentrações



LEGENDA: A - Alteração de cor nas soluções de extrato RAB-DCM com Nitrato de Prata a 1 mM. B - Espectro UV-VIS das soluções de extrato RAB-DCM com AgNO_3 (1 mM)

FONTE: Autoria própria

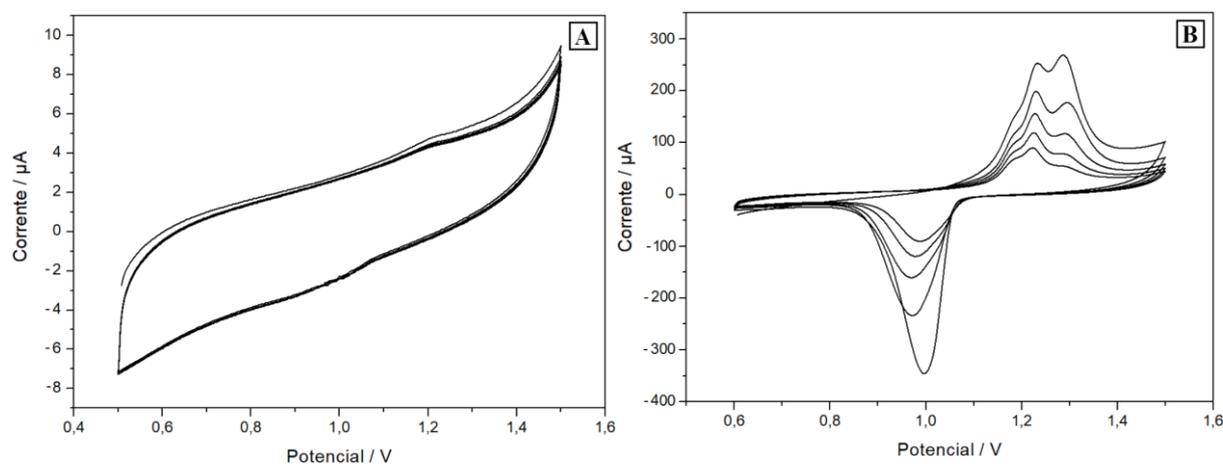
Por outro lado, no extrato RAB-DCM com AgNO_3 (10 mM), não houve uma redução significativa, com ausência de mudança de cor e grande turbidez, confirmada pela análise UV-VIS (Figura 4).

FIGURA 4: Espectro UV-VIS das soluções de extrato RAB-DCM com AgNO_3 (10 mM)**FONTE:** Autoria própria

Comparando os extratos utilizados, o RAB apresentou uma performance superior na redução de nanopartículas de prata em relação ao RAB-DCM. A melhor concentração para o extrato RAB foi 10 mM de nitrato de prata com a proporção de 7:3 (Extrato RAB:Nitrato de Prata), enquanto para o RAB-DCM, a concentração ideal foi 1 mM, mantendo a mesma proporção. Esses resultados evidenciam que a presença do fitocomplexo do vegetal é crucial para uma eficaz redução de nanopartículas, pois todas as biomoléculas presentes no extrato contribuem para o processo redutor, em contraste com a eficácia limitada observada quando apenas as Braquidinas estão presentes. A presença de todas as biomoléculas potencializa a capacidade redutora do extrato, resultando em uma melhor formação de nanopartículas de prata.

Para concluir a caracterização, a reação mais eficiente na redução de nanopartículas, utilizando o extrato RAB com nitrato de prata a 10 mM na proporção de 7:3, foi analisada por voltametria após a modificação do eletrodo de trabalho. O voltamograma cíclico, conforme mostrado na Figura 5, revelou a formação significativa das nanopartículas de prata na solução. A comparação entre o eletrodo não modificado (Figura 5A) e o eletrodo modificado com nanopartículas de prata (Figura 5B) evidenciou claramente a presença das nanopartículas, com picos anódicos e catódicos característicos, confirmando a formação das nanopartículas conforme relatado na literatura (Choi; Luo, 2011; Rashmi *et al.*, 2020).

FIGURA 5: Comparação do Voltamograma Cíclico antes e após a modificação do eletrodo de trabalho com Nanopartículas de Prata. Intervalo 0,6 V - 1,5 V vs EPH a 50 mVs⁻¹. Meio básico NaOH (0,5 M)



LEGENDA: A - Voltamograma cíclico obtido com o eletrodo de trabalho não modificado. B - Voltamograma cíclico obtido após a modificação com nanopartículas de Prata

FONTE: Autoria própria

Por fim, a influência da temperatura foi evidente na amostra com RAB e nitrato de prata a 10 mM na proporção de 7:3. À temperatura ambiente (27°C), a mudança de cor começou após 2,5 horas. Em 35°C, a coloração laranja apareceu após 1,5 horas; em 40°C, após 45 minutos; e em 50°C, a coloração foi observada após 20 minutos. Temperaturas mais altas aceleraram o processo de nucleação e crescimento das nanopartículas, embora o metanol, usado como solvente, evaporasse rapidamente a altas temperaturas, resultando em perdas de material e afetando a precisão dos resultados.

Conclusões

Este estudo confirmou que o extrato de *Arrabidaea brachypoda* (DC.) Bureau é eficaz na síntese de nanopartículas de prata, atuando como agente redutor na conversão dos íons Ag⁺ para prata metálica (Ag⁰). Os resultados revelaram que tanto o extrato completo (RAB) quanto o extrato contendo apenas três flavonoides (RAB-DCM) foram promissores na formação das nanopartículas, embora a eficácia de cada processo tenha dependido das proporções e concentrações de nitrato de prata utilizadas. Para o extrato RAB, a concentração ideal de nitrato de prata foi de 10 mM, enquanto para o RAB-DCM, a concentração ideal foi 1 mM. Em ambos os casos, a proporção mais eficaz foi de 7:3.

Além disso, a caracterização das nanopartículas foi realizada por espectrofotometria UV-VIS e voltametria cíclica. Os resultados mostraram a formação significativa das nanopartículas de prata, evidenciada por picos de absorção na faixa de 400 a 550 nm e características de carga oxidação/redução entre 0,9 e 1,4 V. Apesar da eficiência do processo, a exploração dos efeitos da variação de temperatura revelou que temperaturas mais elevadas aceleram a síntese, porém a rápida evaporação do metanol levou a perdas substanciais de material, comprometendo a viabilidade desse método.

Dessa forma, este trabalho avança no campo da síntese verde de nanopartículas de prata, ressaltando a importância da seleção criteriosa das condições experimentais para garantir a obtenção de resultados satisfatórios. Os dados obtidos fornecem informações valiosas para a otimização de processos futuros e para a aplicação dessas nanopartículas em diversas áreas da ciência e tecnologia.

Referências

- Jamkhande, Prasad Govindrao; Ghule, Namrata W.; Bamer, Abdul Haque; Kalaskar, Mohan G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 53, p. 101174, 2019.
- Benedito, Aline de Souza; Silva, Fabiana Fanger; Santos, Ísis V. de Sousa. Nanopartículas de Prata: aplicações e impacto ambiental. **Revista Acadêmica Oswaldo Cruz**, v. 16, p. 4-5, 2017.
- Jameel, Mahmood S.; Aziz, Azlan Abdul; Dheyab, Mohammed Ali. Green synthesis: Proposed mechanism and factors influencing the synthesis of platinum nanoparticles. **Journal Green Processing and Synthesis**, v. 9, n. 1, p. 386-398, 2022.
- Singh, Jagpreet; Dutta, Tanushree; Kim, Ki-Hyun; Rawat, Mohit; Samddar, Pallabi; Kumar, Pawan. “Green” synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 16, n. 1, 2018.
- Rocha, Cláudia Quintino *et al.* Dimeric Flavonoids from Arrabidaea brachypoda and Assessment of Their Anti-Trypanosoma cruzi Activity. **Journal of Natural Products**, v. 77, n. 6, p. 1345-1350, 2014.
- Raota, Camila Suliani. **Síntese verde de nanopartículas de prata a partir do extrato do bagaço de vitis labrusca (cultivar ives), caracterização e aplicação na desinfecção de efluentes industriais**. 2018. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/4396>. Acesso em: 22 ago. 2024.
- Zheng, Bingyun *et al.* Plant-mediated synthesis of platinum nanoparticles and its bioreductive mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 396, p. 138-145, 2013.
- Choi, Yong-Jae; Luo, Tzy-Jiun M. Electrochemical Properties of Silver Nanoparticle Doped Aminosilica Nanocomposite. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, p. 1-6, 2011.
- Rashmi, B. N. *et al.* Facile green synthesis of silver oxide nanoparticles and their electrochemical, photocatalytic and biological studies. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 111, p. 107580, 2020.