



SÍNTESE DE NANOPRATA VIA QUÍMICA VERDE E CARACTERIZAÇÃO POR POTENCIAL ZETA

Bruna da Silveira Guimarães¹, João Paulo Saraiva Morais², Deydeby Illan Santos Pereira³, Julyanna Damasceno Pessoa⁴, José Theódulo Fernandes Neto⁵, Robson Rogaciano Fernandes da Silva⁶

RESUMO - A grande maioria dos materiais macroscópicos ou particulados quando entram em contato com um líquido adquirem carga elétrica em sua superfície, que aparece através da dissociação de grupos ionogênicos na superfície da partícula e a adsorção diferencial de íons da solução na superfície da partícula. O potencial zeta pode ser utilizado para quantificar essa carga, o qual prevê e controla a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. Sendo assim, quanto maior for o potencial zeta mais estável é a suspensão, pois há repulsão das partículas entre si, superando a tendência natural de agregação. A pesquisa foi realizada na EMBRAPA Algodão na cidade de Campina Grande, Paraíba, Brasil no período entre fevereiro e julho de 2011. A metodologia aplicada foi baseada na preconizada por Tripathy *et al.*, (2010) para a preparação das nanopartículas de prata, utilizando a folha do gergelim como agente complexante. Na conclusão verificou-se que ao longo do tempo de vida da planta a estabilidade das partículas de prata produzidas diminui, o que favorece a produção de partículas de prata em escala nanométrica. Como agente inovador neste trabalho destaca-se a ação complexante da folha do gergelim devido à presença de componentes carboxílicos e hidroxílicos na sua composição, bem como o potencial da utilização das nanopartículas de prata como agente anti microbiano, sendo aplicada na área da saúde no tratamento de doenças, na incorporação das mesmas a tecidos utilizados em pacientes queimados, por exemplo, evitando infecções.

Unitermos: Gergelim, Nanotecnologia, Carga elétrica, Anti-microbiano.

ABSTRACT: The vast majority of macroscopic materials or particles when in contact with a liquid acquire electric charge on their surface, which appears through the dissociation of ionogenic groups on the particle surface and the differential adsorption of ions from solution on the surface of the particle. Zeta potential can be used to quantify this load, which provides stability and control of colloidal suspensions or emulsions. Thus, the higher the zeta potential, more stable the suspension, as there is repulsion of the particles together, overcoming the natural tendency of aggregation. The research was performed at EMBRAPA Algodão in Campina Grande, Paraíba, Brazil in the period between February and July 2011. The methodology used was based on the recommended by Tripathy *et al.* (2010) for the preparation of silver nanoparticles, using as sesame leaf complexing agent. In conclusion it was found that throughout the

¹Engenheira Química pela Universidade Federal de Campina Grande – brunasilveiraguimaraes@hotmail.com; ²Mestre em Bioquímica pela Universidade Federal do Ceará – joao.morais@embrapa.br; ³Mestrando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande – deydeby@hotmail.com; ⁴Mestranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande – julyanna_pessoa18@yahoo.com.br; ⁵Doutorando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande – fernandoquimico@hotmail.com.br; ⁶Mestrando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande – robsonsfr@hotmail.com



lifetime of the plant stability of the silver particles produced decreases, which favors the production of silver particles in the nanometer range. As innovative agent in this paper, highlights the complexing action of sesame leaf due to the presence of carboxyl and hydroxyl components in its composition, as well as the potential use of silver nanoparticles as an anti microbial, being applied in healthcare treatment diseases in the incorporation of the same tissues used in burn patients for example, preventing infections.

Uniterms: Sesame, Nanotechnology, Electric charge, Anti-microbial.

INTRODUÇÃO

De acordo com Bezerra *et al.* (2010) as sementes do gergelim possuem quantidades de óleo entre 50 e 60% e 25% de antioxidantes. Entre outras aplicações o óleo tem sido utilizado como ingrediente para anti-sépticos e bactericidas, além de ter o seu valor na indústria farmacêutica. Sendo comestível, o mesmo tem importante papel no ramo alimentício, especialmente na panificação e ração animal. Na sua composição é fonte de cálcio, triptofano, metionina, minerais e ácidos graxos, sendo sua composição dependente da cultivar.

Além dos constituintes citados, foi observado por Cital *et al.* (2011) que o óleo de gergelim contém cerca de 42% de ácido oléico (18:1), 41% de ácido linoléico (18:2), 10% de ácido palmítico (16:0), 1% de ácido linolênico (18:3) e 6% de outros tipos de ácidos graxos. O teor de tais ácidos é dependente de fatores tais como fisiológicos, ecológicos e culturais. Ácidos graxos insaturados são mais comumente encontrados em cultivares de regiões temperadas do que em regiões tropicais. Além dos fatores citados fatores genótipos também influenciam na concentração de ácidos graxos, por isso para cada genótipo tem-se uma diferente concentração de ácidos graxos.

Uma das características relevantes da planta é a propriedade que a folha da mesma pode desempenhar, funcionando como agente complexante para íons metálicos, tais como a prata. A reação de complexação se dá basicamente quando um íon simples é transformado em um íon complexo. Os íons metálicos reagem com doadores de pares de elétrons para, assim, formar o complexo ou composto de coordenação. Para que a ligação seja bem sucedida, o ligante, ou seja, a espécie que tem a capacidade de doar elétrons tem de possuir no mínimo um par de elétrons desemparelhados livres. O ligante que tiver apenas um grupo doador de elétrons é chamado de unidentado; já os que possuem dois grupos disponíveis a se ligarem por ligações covalentes são chamados de bidentados. Já se tem o conhecimento de compostos tridentados, tetradentados, pentadentados e hexadentados. Os ligantes são seletivos quanto aos íons metálicos para a formação do complexo em se tratando da estabilidade dos mesmos. Desse modo, a reação ocorre quando acontece a substituição de moléculas do solvente, que estão ligadas ao íon por outros grupos ligantes. Com relação ao gergelim, o fenômeno de formação de complexos, especificadamente os quelantes, é explicado pela propriedade que os compostos orgânicos têm de envolver um elemento metálico, tornando-o pinçado, seqüestrado ou quelado. O termo quelado vem do grego “chele”, em inglês “chela” e em português quela, significando a garra ou pinça dos artrópodes (Skoog *et al.*, 2007).

Segundo Marciano (2008) em função das propriedades físico-químicas da prata e devido a sua alta toxicidade para muitos microrganismos, a prata vem sendo



amplamente utilizada como agente antimicrobiano. Existem basicamente três formas de ação da nanop prata sobre as bactérias e outros organismos. A primeira acontece quando as partículas de prata, em uma faixa de 1 a 10 nm, atacam a superfície da membrana celular, impedindo a respiração e a permeabilidade. A segunda forma de ação é quando as nanopartículas de prata penetram nos microrganismos e interagem com estruturas que possuam sulfato e fosfato, tais como o DNA, 30 prejudicando completamente o funcionamento de tais organismos. Outra ação acontece quando há a liberação de íons de prata, o que contribui ainda mais para o efeito bactericida.

Hoje em dia observa-se que muito se tem avançado no estudo das propriedades bactericidas da prata. Marciano (2008) salienta que as primeiras nanopartículas de prata foram preparadas há mais de um século. Hoje em dia, essas nanopartículas podem ser preparadas utilizando vários métodos, tais como químicos, eletroquímicos, fotoquímicos, radiação gama e ablação a laser.

Tripathy *et al.* (2010) mostram que as nanopartículas de prata possuem inúmeras propriedades tais como catálise, polaridade óptica e magnética, condutividade elétrica e atividade microbiana. Existem várias técnicas para a síntese de nanopartículas, seja de prata ou ouro, incluindo redução química de íons de prata em solução aquosa, decomposição em solventes orgânicos, redução em foto micelas reversas, entre outros. Entretanto, tais técnicas são extremamente caras, além das substâncias envolvidas serem tóxicas, observando que muitas vezes não é compensador lançar mão de métodos como os supracitados.

Nos dias atuais, é de interesse que se produza materiais que não agridam o meio ambiente. Isso não é diferente na produção de nanopartículas. Dubey *et al.* (2009) ressaltam que a medida em que se desenvolvem novas substâncias químicas e métodos físicos, a preocupação com a questão ambiental também está crescendo, já que no ramo da nanotecnologia, com a síntese de nanomateriais, gera-se uma grande quantidade de subprodutos que são prejudiciais ao meio ambiente. Por esta razão pesquisadores da área de síntese de nanomateriais têm tido a preocupação em desenvolver tecnologias biológicas que não agridam o ambiente. A síntese de nanopartículas utilizando extratos de plantas tem se mostrado bastante viável se comparada com métodos biológicos mais sofisticados.

A maioria dos materiais macroscópicos ou particulados, quando estão em contato com um líquido adquirem uma carga elétrica em sua superfície. O parâmetro que é usado para quantificar essa carga é o potencial zeta, que é utilizado para controlar e prever a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. Tal parâmetro auxilia na compreensão de processos de dispersão e agregação, podendo ser aplicado em várias áreas, tais como purificação de água, moldes cerâmicos e formulação de tintas e cosméticos. (Zimmer *et al.*,2010)

De acordo com Schaffazick *et al.* (2003), o potencial zeta indica o potencial de superfícies das nanopartículas. Mudanças na interface com o meio dispersante, devido à dissociação de grupos funcionais na superfície da nanopartícula ou na adsorção de espécies iônicas na superfície da mesma, as quais estão presentes na dispersão. A determinação de tal parâmetro é feita utilizando técnicas, por exemplo, de eletroforese. É importante destacar que um valor elevado do potencial zeta indica uma boa estabilidade físico-química da suspensão coloidal, por causa das grandes forças repulsivas, tendendo a evitar agregação, devido à colisões entre as partículas.

Portanto, diante do exposto, desenvolver pesquisa com a folha de gergelim pode



revelar uma ótima alternativa para a produção de nanopartículas de prata. Isso se deve ao fácil acesso à planta para o desenvolvimento da pesquisa, bem como as suas propriedades complexantes, mostrando que posteriormente podem-se aplicar as nanopartículas produzidas em tecidos para uso hospitalar no tratamento e prevenção de infecções.

MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento metodológico das atividades realizadas está apresentado em duas etapas sequenciais: obtenção do material vegetal e preparo das nanopartículas de prata. As duas etapas foram desenvolvidas nas dependências do Laboratório Avançado de Tecnologia Química (LATECQ), na EMBRAPA Algodão, localizado na cidade de Campina Grande, Estado da Paraíba, Brasil, no período de fevereiro a julho de 2011.

Na primeira etapa foram utilizadas folhas de gergelim cultivar Seda, sete dias de idade, após a germinação, devido ao fato de ser o tempo hábil para realização do primeiro desbaste da planta. O gergelim foi plantado por funcionário da EMBRAPA Algodão – PB na vitrine ecológica da unidade. Foram realizadas colheitas de folhas a intervalos de sete dias, desde o primeiro mês após a germinação até a senescência das plantas (aproximadamente 90 dias).

O preparo das nanopartículas de prata foi baseado em metodologia preconizada por Tripathy *et al.*, (2010). Em que o princípio consistiu no recorte e pesagem das folhas de gergelim em balança semi-analítica até o valor de 10 g de folha e depois foram lavadas com água destilada. Após a pesagem as folhas foram trituradas em um liquidificador comum, juntamente com 100 mL de água deionizada.

Em seguida, o suco foi filtrado em peneira simples, com orifícios de 1 mm² de área, obtendo-se cerca de 90 mL de suco. Após o mesmo foi submetido a aquecimento, a uma temperatura de aproximadamente 1000°C, e agitação até a fervura e depois de fervido, o suco foi retirado da fonte de calor até resfriar à temperatura ambiente.

O preparo do suco, assim como seu aquecimento objetivaram o aumento da velocidade da reação de redução dos íons Ag⁺ para a prata elementar (Ag⁰), além de, pelo fato do aquecimento das proteínas do extrato maximizar a propriedade complexante do mesmo.

Paralelamente, em um “erlenmeyer” foram adicionados 15 mL de solução de nitrato de prata (AgNO₃) 0,01 M (previamente padronizado), que foi submetido à agitação magnética, para facilitar a reação de complexação da prata. À solução de AgNO₃ 0,01 M foram adicionados 15 mL do extrato da folha do gergelim, gota a gota, para que desse modo sempre houvesse excesso de íons de prata, facilitando a complexação através das proteínas e propiciando melhores condições para a reação de complexação. Depois os 30 mL do material em suspensão foram agitados em mesa agitadora durante 4 horas, a uma velocidade de 120 rotações por minuto (rpm), objetivando-se ter uma maior certeza de que toda a prata metálica formada fosse complexada. Tudo isso foi realizado à temperatura ambiente, tal como na adição do extrato à solução de nitrato de prata.

Depois da solução ser agitada, foi observado na mesma uma mudança na sua coloração original para a cor marrom, indicando a formação de íons Ag⁰, tal como mostrado na Figura 1.



Figura 1 – Suspensão com nova coloração após agitação.

As partículas de prata obtidas foram separadas do sobrenadante através de centrifugação em Centrifuga Marca Sigma (Figura 2), durante 20 minutos a 10000 rpm, de acordo com a metodologia de Tripathy *et al*, (2009), em que foi baseada o experimento.



Figura 2 – Amostra sofrendo centrifugação.

A análise de potencial zeta, que consiste em uma medida da força de repulsão eletrostática, que dá uma indicação do potencial de estabilidade do sistema coloidal. A mesma foi feita utilizando o analisador de tamanho de partículas Zetasizer NanoZS 3000, (Malvern Instruments, UK). As análises do potencial zeta foram feitas com alíquotas das suspensões aquosas das nanofibras diluídas de 1:50 (v/v) com água deionizada. Tais análises foram repetidas cinco vezes, com três replicatas, com o objetivo de aumentar a confiabilidade estatística dos dados. A Figura 3 mostra o equipamento em que foram realizadas tais análises.



Figura 3 – Equipamento para análise de tamanho de potencial zeta.

Neste trabalho foi adotado para o fator tempo 12 níveis correspondentes ao ciclo de vida da planta, sendo eles: 7, 14, 21, 28, 35, 40, 49, 56, 63, 70, 77, 84 e 91, com a finalidade de ver se ocorre uma relação entre ele e a leitura do potencial zeta.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com relação às análises do potencial zeta as mesmas foram realizadas com o objetivo de verificar a estabilidade das suspensões das partículas de prata produzidas, indicando o grau de repulsão entre elas. A seguir, na Tabela 1, são mostrados os dados do potencial zeta médio de cada dia em que foi realizada a análise.

Tabela 1 – Dados do potencial zeta.

Tempo (dias)	Potencial zeta (mV)
7	-40,86
14	-43,22
21	-30,93
28	-35,87
35	-40,46
40	-32,35
49	-33,17
56	-33,89
63	-36,04
70	-31,4
77	-32,46
84	-31,17
91	-36,91

Com base nos dados foi plotado um gráfico do potencial zeta em função do tempo em dias resultando, assim na seguinte curva.

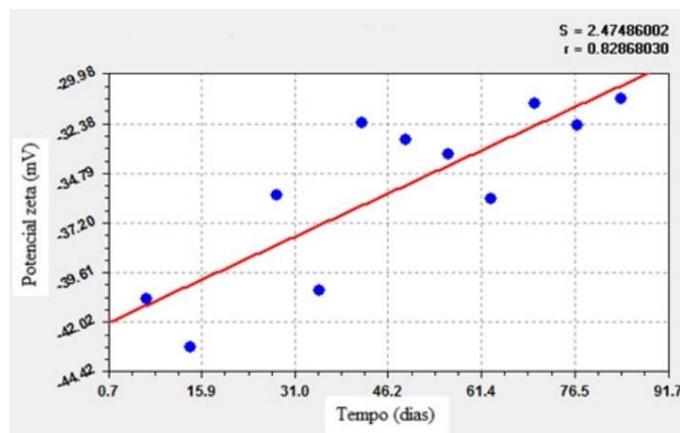


Figura 4 – Potencial zeta em função do tempo.



Analisando os dados da Tabela 1 e a Figura 4 pode-se observar que ao longo do tempo o módulo do potencial zeta diminui, o que indica um decréscimo na estabilidade das partículas. Durante os dias 35 e 70 é observado um potencial zeta médio de -34,55 mV, o que de acordo com alguns autores confere às partículas uma estabilidade moderada, ou seja, há certa resistência à agregação dessas partículas, o que provocaria um aumento no seu tamanho. Tal fato comprova que entre o trigésimo quinto dia (fase de floração da planta) e o dia 70 é o melhor período a produção de nanopartículas de prata a partir de extratos de folhas de gergelim.

CONCLUSÃO

Após a produção das partículas de prata, ao longo do ciclo de vida da planta do gergelim, observou-se que o tempo é um fator preponderante para a obtenção das nanopartículas. As análises do potencial zeta das mesmas de prata produzidas a partir do extrato de folhas de gergelim mostraram que o módulo do mesmo reduz ao longo do tempo de vida da planta, o que implica diminuição da estabilidade das partículas, o que impede a tendência natural de agregação das partículas de prata, favorecendo ainda mais a obtenção de partículas em escala nanométrica.

Como sugestão para trabalhos posteriores tem-se a aplicação das nanopartículas sintetizadas em tecidos utilizados no tratamento queimados, por exemplo, o que diminuiria o risco de infecções nos pacientes, já que exploraria a propriedade antimicrobiana da prata. Com a utilização da folha do gergelim como agente complexante, as nanopartículas não seriam tão facilmente perdidas na lavagem dos tecidos utilizados, se comparados com a lavagem de tais materiais com partículas livres dos agentes complexantes.

REFERÊNCIAS

Bezerra, S.A.; Neto, J.D.; Azevedo, C.A.V.de; Silva, M.B.R.; Silva, M.M.da (2010). Produção do Gergelim Cultivado sob Condições de Estresse Hídrico e Diferentes Doses de Adubação. *Engenharia Ambiental-Espírito Santo do Pinhal*, v.7, n.3, p.156-165.

Citil, O.B.; Tulukcu, E.; Kocak, A. (2011). A Comparative Study Of The Fatty-Acid Composition Of Sesamum Indicum Oil Obtained From Different Provinces In Turkey. *Chemistry of Natural Compounds*, v.47, n.1, p.98-100.

Dubey, M.; Bhadauria, S.; Kushwah, B.S. (2009). Green Synthesis of Nanosilver Particles from Extract of Eucalyptus Hybrida (Safeda) Leaf. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, v.4, n.3, p.537-543.

Marciano, F.R. (2008). *Estudo de Crescimentos de Filmes de DLC Com nanopartículas de Prata para Aplicações Espaciais e Biomédicas*. 113p. (Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Ministério da Ciência e Tecnologia, São José dos Campos.

Schaffazick, S. R.; Guterres, S. S; Freitas, L. de L. (2003). Pohlmann, A. R. Caracterização e Estabilidade Físico-química de Sistemas Poliméricos Nanoparticulados Para Administração de Fármacos. *Rev. Quim. Nova*, Vol. 26, No. 5, 726-737.



Skoog; West; Holler; Crouch (2007). In: *Fundamentos de Química Analítica - Reações e Titulações de Complexação*. 8. ed. USA: Editora Thomson. p. 427-430.

Tripathy, A.; Raichur, A.M.; Chandrasekaran, N.; Prathna, T.C.; (2010). Mukherjee, A. Process Variables in Biomimetic Synthesis of Silver Nanoparticles by Aqueous Extract of *Azadirachta Indica* (Neem) Leaves. *Journal of Nanoparticle Research*, v.12, n.1, p.237-246.

Zimmer, C. G.; Orellana, D. R.; Haag, J.; Buzatti, J. T. *Relatório sobre potencial zeta*. Apresentado a Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2010.