

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NAS DIMENSÕES DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Lívia de Paula Lima, Giovanna de Faria e Souza, Leandro Raniero.

Universidade do Vale do Paraíba/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova - 12244-000- São José dos Campos-SP, Brasil, livia.peter@hotmail.com, giovanna.faria.souza@gmail.com, Iraniero@univap.br.

Resumo

A nanotecnologia vem sendo aplicada em diversas áreas devido às suas propriedades específicas. Neste contexto, as nanopartículas metálicas (NPMs), mais especificamente as nanopartículas de prata (AgNPs) vêm ganhando bastante destaque em razão de sua ação antimicrobiana de amplo espectro. A síntese foi realizada utilizando um metal precursor, o nitrato de prata (AgNO_3) e, dois agentes redutores/estabilizantes, o citrato de sódio ou o borohidreto de sódio. Neste projeto, o objetivo principal foi estudar a influência destes dois agentes redutores/estabilizantes na obtenção de nanopartículas estáveis e com tamanho reduzido através do controle das variáveis: temperatura e concentração de reagentes. As caracterizações realizadas entre as diferentes sínteses utilizando citrato indicaram que os resultados mais promissores foram obtidos com a concentração igual a 2% e $T = 95^\circ\text{C}$ mostrando banda de ressonância em 442 nm e distribuição monomodal. Comparando-se as sínteses quente e fria, concluímos que a fria apresentou maior valor de absorbância e menor diâmetro hidrodinâmico.

Palavras-chave: Nanotecnologia. Nanopartícula de Prata. Nitrato de prata. Citrato de sódio. Borohidreto de sódio.

Área do Conhecimento: Ciência Exatas e da Terra – Química.

Introdução

A nanotecnologia vem sendo aplicada em diversas áreas como medicina, química, física, agricultura, biotecnologia, entre outras (SANTOS, 2020). As principais propriedades dos nanomateriais estão relacionadas com o aumento na razão da área superficial/volume, oferecendo novas aplicações com diversos benefícios e impactos significativos na sociedade, ou mesmo a de produtos já consolidados no mercado (DIAS *et al.*, 2019).

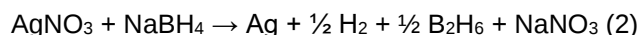
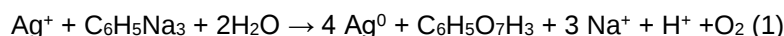
Inúmeros setores da indústria tais como comunicação e farmacêutico, já fazem o uso da nanotecnologia escalada para a produção de seus bens. Neste sentido, a utilização das nanopartículas metálicas (NP) vem sendo utilizada em diversas aplicações em sistemas químicos, biológicos e medicinais devido suas propriedades específicas tais como efeito quântico, como o de tunelamento (DIAS *et al.*, 2019). Dentre as nanopartículas metálicas, as nanopartículas de prata (AgNPs) possuem propriedades como atividade catalítica, condutividade térmica e elétrica e ação antimicrobiana (DURÁN *et al.*, 2019). Sua popularidade na área da pesquisa se deve às suas propriedades e a grande área superficial em relação ao volume (SANTOS, 2020). Além disso, as AgNPs atuam de maneira eficaz utilizando baixas concentrações, fazendo a liberação dos íons de prata de maneira gradativa (DURÁN *et al.*, 2019).

O processo de síntese das AgNPs pode ocorrer de duas maneiras distintas: bottom-up (do inglês, “de baixo para cima”) e top-down (do inglês, “de cima para baixo”). No primeiro método, as moléculas estão ligadas de tal maneira que ocorre a formação de agregados auto-organizados. Já o método top-down, é obtido por meio de um material em macroestrutura que é reduzido até chegar em um sistema nanométrico (IQBAL P.; PREECE J. A.; MENDES P. M., 2012).

Diversos precursores de metal são usados para a formação das nanopartículas de prata, tais como iodetos de prata (AgI), o tetrafluorborato de prata (AgBF_4) e o perclorato de prata (AgClO_4). Entretanto, o precursor mais utilizado é o nitrato de prata (AgNO_3), por possuir uma reação mais lenta e constante levando a um maior controle da morfologia da nanopartícula (NETO, 2010).

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Por outro lado, os agentes redutores e estabilizantes mais utilizados na atualidade são: citrato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3$) e borohidreto de sódio (NaBH_4). Portanto, as AgNPs podem ser sintetizadas utilizando a abordagem *bottom-up* com diâmetros das NPs entre 50 - 100 nm, indicando banda de absorção característica no espectro UV-visível centralizada em aproximadamente 420 nm. Neste processo, o nitrato de prata pode ser reduzido a partir do citrato de sódio e borohidreto de sódio, como apresentado nas reações 1 e 2 (MOSQUIM LEMES, 2017).



Sendo assim este projeto propôs o estudo da síntese das nanopartículas feitas com citrato de sódio, realizando o controle dos seguintes parâmetros: temperatura e concentração a fim de proporcionar um melhor resultado quando da necessidade de sua aplicação.

Metodologia

As sínteses das AgNPs foram realizadas pelo método de redução do AgNO_3 , com base na metodologia de Lee e Miesel para a obtenção de uma solução coloidal de diâmetro médio, na ordem de 50 nm (LEE; MELSEL, 1982).

Para o processo de síntese via redução/estabilização com citrato de sódio foi utilizado as temperatura/Concetração de Citrato de sódio: 100°C/2%; 95°C/2%; 85°C/2%; 75°C/2%; 100°C/1,67%; 95°C/1,67%; 85°C/1,67%; 75°C/1,67%. Preparou-se uma solução fresca de 150 mL a 1 mM de AgNO_3 . Em seguida, 100 mL foi colocado sob agitação magnética de 1000 rpm sob os valores de temperatura supracitados. Uma vez atingidos os valores de temperaturas desejados, adicionou-se 1,67% ou 2% na concentração de citrato de sódio, mantendo em agitação constante até atingir uma coloração verde acinzentada. Após a síntese realizada, armazenou-se em frasco âmbar a temperatura ambiente.

A caracterização foi realizada utilizando a espectroscopia de UV-visível (espectrofotômetro DeNovix DS-11. Nesta medida, 2 μL) e Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS).

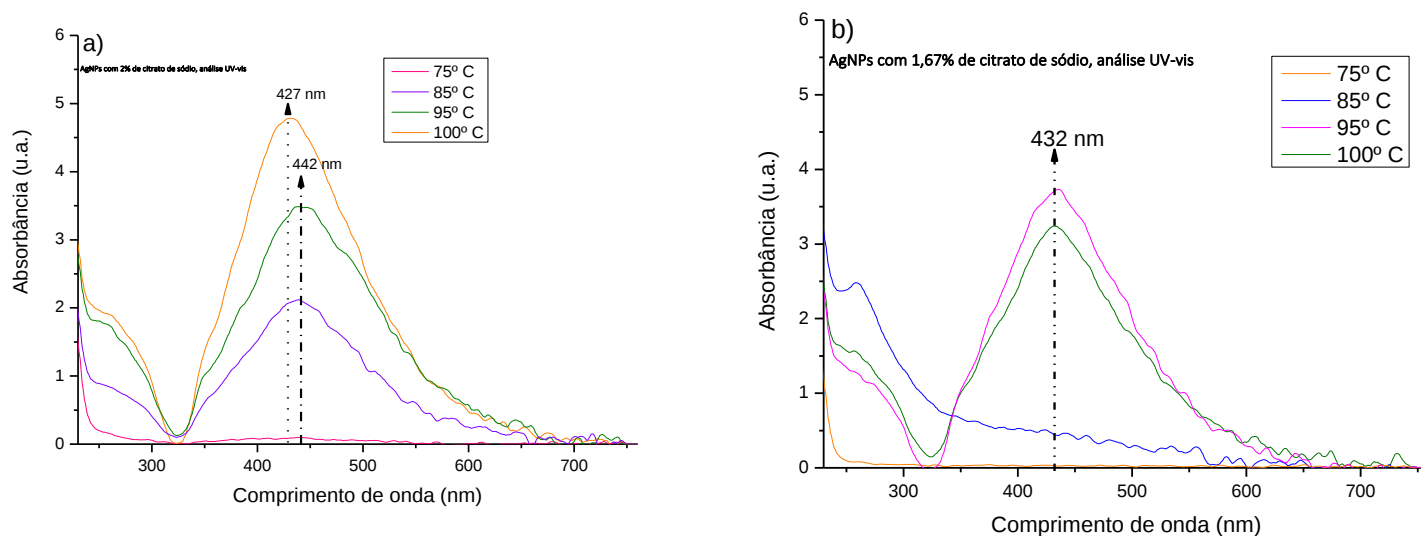
Também foi realizada, como análise comparativa, a síntese de AgNPs pela redução/estabilização usando borohidreto de sódio, utilizando os seguintes parâmetros: concentração 2:1 de borohidreto de sódio para nitrato de prata, temperatura a 0,3°C, rotação 1100 rpm e ambiente com iluminação reduzida. Sendo um resultado já otimizado, será apresentado apenas o resultado final. Desta forma poderá ser feito uma comparação entre os resultados da distribuição de diâmetros hidrodinâmicos, visto que a temperatura de síntese utilizando este redutor é próxima de zero (baixa temperatura).

Resultados

Na figura 1 (a) e (b) se encontram os resultados dos espectros de absorção UV-vis das amostras sintetizadas. A figura 1 (a) indica os espectros das AgNPs formadas utilizando 2,00% de citrato de sódio e a figura 1 (b) indica os espectros de absorção das AgNPs formadas a partir de 1,67%, de citrato. Ambos gráficos indicam os diferentes valores de temperaturas iguais a 75°C, 85°C, 95°C e 100°C.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

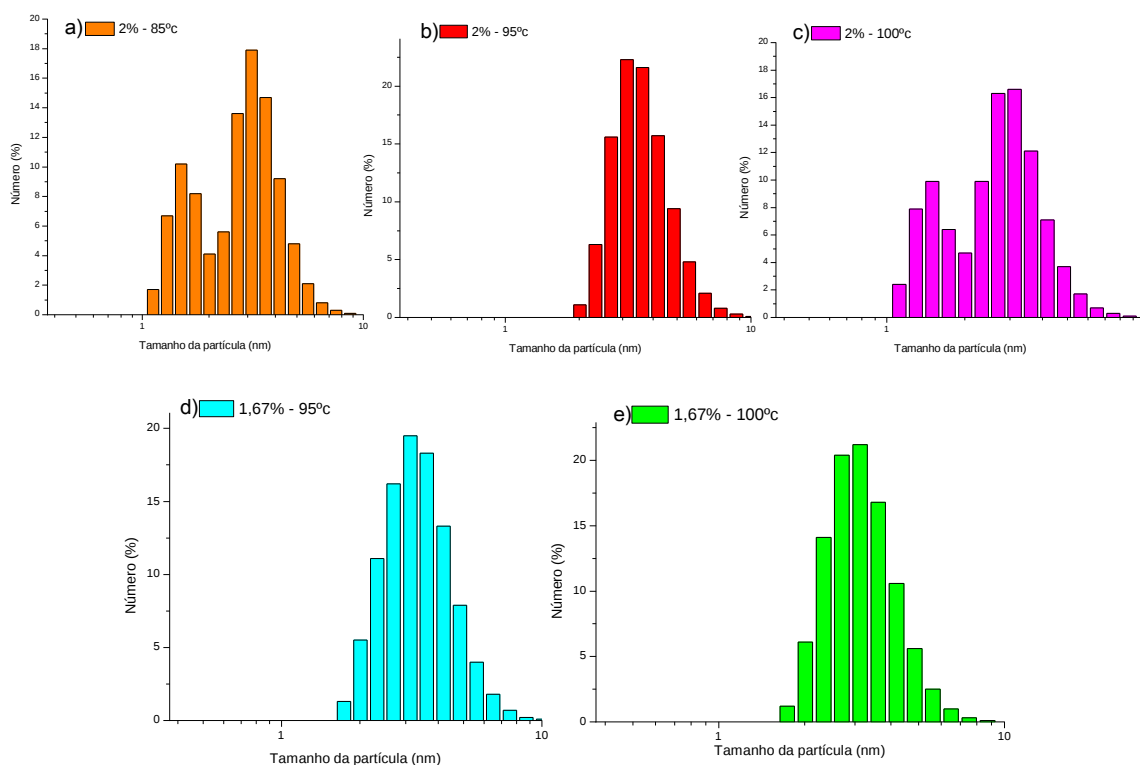
Figura 1 – Espectros de absorção UV-visível das AgNPs: a) 2% de citrato de sódio; b) 1,67% de citrato de sódio



Fonte: Os autores.

A figura 2 apresenta a distribuição de diâmetros hidrodinâmicos das soluções coloidais pela técnica de DLS. As condições experimentais com temperatura/concentração de citrato de sódio: 75°C/2,00%, 75°C/1,67% e 85°C/1,67% não foram exitosas.

Figura 2 – Análise do DLS das AgNPs formadas

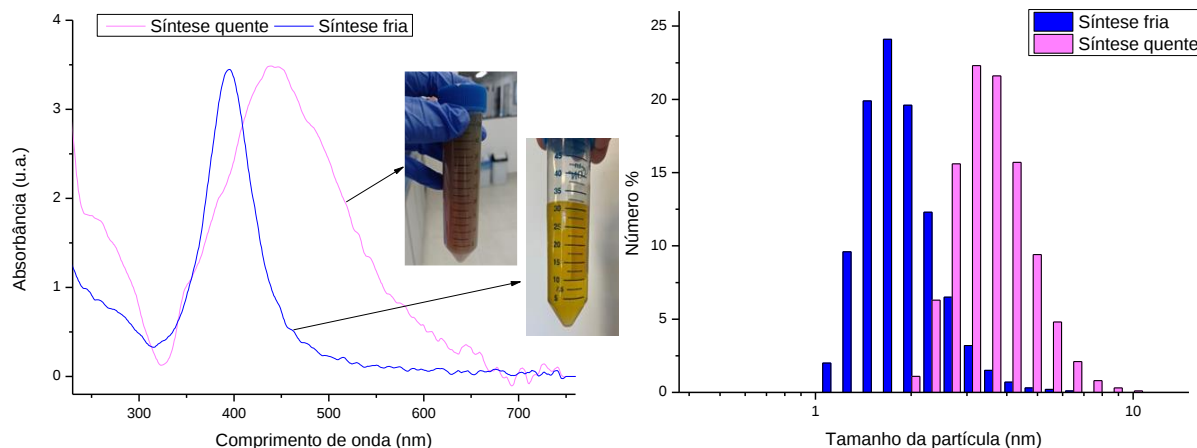


Fonte: Os autores.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

A Figura 3 indica as AgNPs sintetizadas com borohidreto de sódio, comparando-as com as de citrato de sódio. Como visto anteriormente, as AgNPs são sintetizadas pela adição de um metal precursor, sendo o nitrato de prata, com o agente redutor e estabilizante, sendo o citrato de sódio. Este agente foi substituído pelo borohidreto de sódio (NaBH_4). A síntese realizada com borohidreto de sódio é denominada de síntese fria.

Figura 3 – Análise do DLS das AgNPs formadas



Fonte: Os autores.

Discussão

Nestes gráficos é possível observar as condições que não permitiram a obtenção das AgNPs, devido à ausência da banda de ressonância plasmônica por volta dos 420 nm. Este fato está correlacionado com as menores temperaturas, agravando-se com a diminuição na concentração do citrato de sódio os quais não favorecem o processo de nucleação. Assim, a comparação entre as figuras 1(a) e 1(b) permite afirmar que a concentração de citrato de sódio 2% é mais adequada.

As partículas sintetizadas possuem uma coloração amarela/marrom, sendo característica deste metal em escala nanométrica. É importante ressaltar que quanto maior o valor de absorbância da banda de ressonância, maior é o número de nanopartículas na solução coloidal, ou seja, a eficiência do processo de reação da síntese (MOSQUIM LEMES, 2017). Esse comportamento também foi observado por Turkevich (1951), que diz que o tempo é diretamente influenciado pela concentração de citrato de sódio. Deste modo, percebe-se que quanto maior a concentração do agente redutor e a temperatura, menor será o tempo de reação da síntese (TURKEVICH, 1951).

Na figura 2 observa-se que as AgNPs formadas com 2% de citrato de sódio em 85°C e 100°C apresentaram uma distribuição bimodal de diâmetros hidrodinâmicos. Enquanto, que 2% a 95°C apresentou uma distribuição modal de diâmetros hidrodinâmicos.

Os resultados são bastante interessantes, pois em nenhuma das condições experimentais da síntese, via citrato de sódio, foi observado a banda de ressonância plasmônica tão deslocada para comprimentos de onda menos energéticos do espectro UV-Visível, comparada com a sintetizada via borohidreto de sódio. Este resultado aponta para uma distribuição de diâmetros maiores, que é confirmada com a distribuição de diâmetros hidrodinâmicos (DLS). Os resultados obtidos com a presença do borohidreto pode ser explicado pelo arranjo experimental da síntese a frio, pois o balão é imerso em um banho ultratermostático, com melhor controle térmico, além da natureza do agente redutor.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Conclusão

As caracterizações realizadas durante o projeto revelaram que as sínteses mais eficazes das nanopartículas de prata foram feitas nos parâmetros em que a concentração de citrato de sódio estava a 2% a 95°C. Elas expressam um gráfico UV-visível coerente, por apresentarem a banda de ressonância em um comprimento de onda em 442 nm. Já o gráfico do DLS, apresentou tamanho da partícula semelhantes por apresentarem banda monomodal.

Na comparação entre as sínteses quente e fria, é possível concluir que esta última se torna mais eficaz por demonstrar uma coloração clara e translúcida, menor valor de largura a meia altura e por isso uma maior absorbância, além de um menor diâmetro hidrodinâmico. Sendo assim, a síntese quente apresenta desvantagens, pois implica numa agregação das partículas e consequentemente, um aumento no tamanho das nanopartículas.

Referências

DIAS, J. S. M. **Análise da estabilidade das nanopartículas de prata**. 2019. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Tecnologias Industriais Farmacêuticas) - Instituto de Tecnologia em Fármacos/Farmanguinhos, Fundação Oswaldo Cruz, 2019;

DURÁN, N. *et al.* Nanotoxicologia de nanopartículas de prata: toxicidade em animais e humanos. **Quim. Nova**, v. 42, n. 2, 2019. Disponível em: <https://quimicanova.sbq.org.br/home>. Acesso em: 17 de ago. 2023

IQBAL, P.; PREECE, J. A.; MENDES, P. M. Nanotechnology: The “Top-Down” and “Bottom-Up” Approaches. **Supramolecular Chemistry**, [s.l.], p. 1-14, 15 mar. 2012. John Wiley & Sons, Ltd.

LEE, P. C.; MELSEL, D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols1. **J. Phys. Chem**, v. 86, p. 3391–3395, 19 ago. 1982.

MOSQUIM LEMES, G.; LIMA CASTILHO, M.; RANIERO, L. **Influência da concentração de citrato de sódio na formação de nanopartículas de prata**. XXI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica. São José do Campos: 27 out. 2017.

NETO, E.A.B. **Desenvolvimento de nanobiocompósitos contendo nanopartículas de prata para aplicações bactericidas**. 2010. 112p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2010.

SANTOS, M. C. **Síntese de nanopartículas de prata e avaliação da toxicidade em caramujos**. 2020. 78 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Campus Rio Verde, 2020.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, p.55, 1951.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa concedida e projeto CNPq 167981/2022-6 e ao Laboratório de Nanossensores – UNIVAP / IP&D pelo suporte e estrutura para a obtenção dos experimentos.