



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE POLÍMEROS

NATÁLIA DA ROCHA PIRES

SÍNTESE VERDE E PARCIALMENTE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA
ESTABILIZADAS POR GALACTOMANANA DA FAVA DANTA

FORTALEZA
2013

NATÁLIA DA ROCHA PIRES

**SÍNTESE VERDE E PARCIALMENTE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA
ESTABILIZADAS POR GALACTOMANANA DA FAVA DANTA**

**Dissertação submetida à coordenação do
Programa de Pós-Graduação em Química
da Universidade Federal do Ceará como
requisito parcial para a obtenção do
Título de Mestre em Química.**

**Orientadora: Prof^a. Dra. Pablyana Leila
Rodrigues da Cunha.**

**FORTALEZA
2013**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

P743s

Pires, Natália da Rocha.

Síntese verde e parcialmente verde de nanopartículas de prata estabilizadas por galactomanana da fava danta / Natália da Rocha Pires – 2013.

101 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Mestrado (Dissertação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciência, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Mestrado em Química, Fortaleza, 2013.

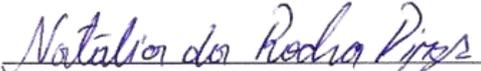
Área de Concentração: Química.

Orientação: Profa. Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha.

1. Nanopartículas de prata. 2. Galactomanana. 3. *Dimorphandra gardneriana*. 4. Nitrato de prata. 5. Atividade bactericida. I. Título.

CDD 547

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.



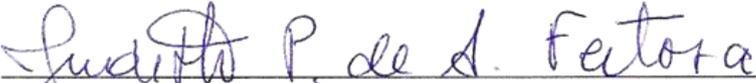
Natália da Rocha Pires

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 18/02/2013

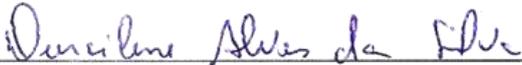
EXAMINADORES:



Profa. Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha
Universidade Federal do Ceará – UFC



Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa
Universidade Federal do Ceará – UFC



Profa. Dra. Durcilene Alves da Silva
Universidade Federal do Piauí – UFPI

Ao meu amado Pai, Francisco Pires.

(in memoriam)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e pela oportunidade de vivenciar momentos tão maravilhosos na companhia de pessoas tão especiais.

Aos meus pais, Francisco e Lourdes por todo amor. Pela dedicação incomensurável na minha educação.

À minha irmã Rita por toda a doação que foi fundamental para o meu crescimento pessoal e profissional.

À toda minha família, avós (*in memorian*), tios e tias.

À minha orientadora Prof^a. Pablyana Cunha, pelo acolhimento desde o meu primeiro ano de iniciação científica. Pela confiança depositada no meu trabalho e incentivo em todas as etapas da minha vida acadêmica. Por sua paciência, dedicação, carinho e amizade.

À professora Judith Feitosa pelos anos de orientação e coorientação. Por sua grande contribuição nos meus trabalhos de pesquisa e pelo seu exemplo de profissional.

Às professoras do Laboratório de Polímeros Regina Célia e Jeanny Maciel, por todo o suporte e disponibilidade.

À professora Durcilene Alves com quem muito aprendi durante nossas valiosas conversas científicas, principalmente, sobre nanopartículas de prata.

Ao Venícios, meu amor, amigo, confidente e companheiro, por todo seu amor, apoio e incentivo em todos os momentos (todos mesmo). Pelas nossas longas conversas científicas (políticas, literárias, filosóficas...) e por sua contribuição direta em todas as etapas de realização deste trabalho.

À minha amiga Nádia, pelas nossas conversas e risadas durante todos esses anos de amizade sólida e sincera.

Aos meus amigos do laboratório polímeros, pelo carinho e pelos momentos de descontração.

À professora Vânia Melo e aos seus alunos Alysson Lira e Bárbara Cibelle do Laboratório de Ecologia Microbiana e Biotecnologia, pelas análises de atividade bactericida.

À Elis Cristina pelas análises de infravermelho tão prontamente realizadas.

À Tereza Lima do Laboratório de Termoanálise da UFC, pelas análises termogravimétricas.

Ao CENAUREM pela análise de ressonância magnética nuclear.

À FUNCAP e CAPES pela bolsa concedida.

Ao INOMAT/CNPq pelo suporte financeiro.

"Importante não é ver o que ninguém viu,
mas sim, pensar o que ninguém pensou
sobre algo que todo mundo vê"
(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Nanopartículas de prata é um tópico de destaque dentre os materiais nanoestruturados, por exibirem propriedades ópticas e eletromagnéticas diferente das observadas no metal agregado, além de uma excelente atividade bactericida, sendo essa propriedade uma das mais investigadas. A síntese e a estabilização verdes de nanopartículas de prata (NPAg) visa a redução ou a substituição de reagentes usados nos processos convencionais, minimizando assim o efeito nocivo dos mesmos ao meio ambiente. O uso de polissacarídeos é uma alternativa verde, tanto no perspectiva de redutor ou como estabilizante. A proposta deste trabalho foi sintetizar nanopartículas de prata utilizando galactomanana da fava danta (*Dimorphandra gardneriana*) (GFD) como estabilizante e redutor. Para isso, as sínteses foram realizadas através de dois métodos diferentes: 1) Síntese parcialmente verde: a galactomanana como estabilizante e boroidreto de sódio (NaBH_4) como redutor; 2) Síntese verde: a galactomanana atuando como agente redutor e estabilizante, utilizando aumento da temperatura e variação do pH como recursos auxiliares na síntese. Foram realizadas sínteses com razão molar fixa de 1:1 de $\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3$. A razão molar de unidades monossacarídicas de GFD e íons Ag^+ (proporção GFD:Ag) variou de 1:1 a 100:1. Para a síntese verde, foi escolhida a proporção GFD:Ag 10:1, o pH das soluções foi ajustado para 3, 7, 10 e 12, e os sistemas mantidos à temperatura constante de 50, 70 e 90 °C, com tempo de reação de 30 min e 3h. Todos os coloides sintetizados foram analisados por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, confirmando a formação de NPAg pelo aparecimento da banda de ressonância de plasmon de superfície (SPR) na região de 400 nm. A estabilidade dos coloides foi acompanhada também por UV-Vis e esses ainda mostraram-se estáveis mesmo após um ano da síntese. Para a síntese verde, apenas as soluções em pH 12 a 70 e 90 °C (FDAg12/70 e FDAg12/90) mostraram bandas de SPR no espectro de UV-Vis com 30 min de reação, com intensidades semelhantes ao da banda do coloide obtido com NaBH_4 (FDAgBH). Os coloides FDAgBH, FDAg12/70 e FDAg12/90 apresentaram potencial zeta negativo, com baixos valores, indicando que a estabilidade deve-se ao impedimento estérico devido às cadeias do polissacarídeo. Tais coloides mostraram-se estáveis mesmo após a secagem e a redispersão em água. Os espectros de infravermelho indicam que a estabilização das NPAg ocorre principalmente pelas hidroxilas da cadeia da GFD. Por aumentar a condutividade da amostra, a presença da prata diminui a estabilidade térmica da GFD. A galactomanana da fava danta mostrou-se um bom estabilizante de coloides de NPAg sintetizados com NaBH_4 e um bom agente redutor e estabilizante para síntese verde. Os coloides de NPAg e galactomanana da fava danta mostraram efeito bactericida, dependente da concentração de prata inicial, contra a bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus*.

Palavras-chave: Nanopartículas de prata. Galactomanana. Fava danta. Síntese verde.

ABSTRACT

Silver nanoparticles is a topic prominent among nanostructured materials for exhibit optical and electromagnetic properties different from those observed in the bulk metal, but its bactericidal activity, one of their most investigated property. Green synthesis and stabilization of silver nanoparticles green (NPAG) aims to reduce or substitution of reagents used in conventional processes thereby minimizing the harmful effect to the environment. The use of polysaccharides is an green alternative as a reducing and stabilizing agent. The purpose of this study was to synthesize silver nanoparticles using galactomannan of fava danta (*Dimorphandra gardneriana*) (GFD) as stabilizer and reducing agent. Therefore, syntheses were carried out by two different methods: 1) Galactomannan as a stabilizer and sodium borohydride (NaBH_4) as a reducing agent, 2) Green Synthesis: galactomannan acting as a reducing agent and stabilizer, using increased temperature and pH variation as auxiliary resources. Syntheses were performed with fixed molar ratio of 1:1 $\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3$. The molar ratio of monosaccharide units of GFD / Ag^+ (GFD ratio Ag) varying from 1:1 to 100:1. For green synthesis GFD:Ag 10:1 ration was chosen, the pH was adjusted to 3, 7, 10 and 12, and the systems kept at constant temperature of 50, 70 and 90 °C, with 30 min and 3 h of reaction. All colloid synthesized were analyzed by absorption spectroscopy in the UV-Vis confirming the formation of the band NPAG the appearance of surface plasmon resonance (SPR) in the region of 400 nm. The stability of colloids was also monitored by UV-Vis and even these were stable even after a year of synthesis. For green synthesis, only the solutions in pH 12 at 70 and 90 ° C (FDAg12/70 and FDAg12/90) SPR showed bands in the spectrum of UV-Vis with 30 min of reaction, with similar intensities to those given for colloid obtained with NaBH_4 (FDAgBH). FDAgBH, FDAg12/70 and FDAg12/90 colloids showed a negative and low zeta potential, indicating that stability is due to the steric hindrance from polysaccharide chains. The colloids were stable even after drying and redispersion in water. Infrared spectra indicate that the stabilization of NPAG occurs mainly by the hydroxyl groups from GFD. The conductivity of the sample increase with the presence of silver nanoparticles decreasing the thermal stability of the GFD. The galactomannan of fava danta acts as a good stabilizing agent for NPAG colloids synthesized with NaBH_4 and a good reducing and stabilizing agent for green synthesis. The colloids obtained from this polysaccharides showed bactericidal effect against gram positive *Staphylococcus aureus* with increasing of the initial concentration of silver ions.

Keywords: Silver nanoparticles. Galactomannan. Fava danta. Green synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura básica de uma galactomanana com razão manose (M)/galactose (G) de 2:1.....	22
Figura 2 – Vagens (a) e sementes (b) de Fava danta e galactomanana extraída das sementes de fava danta (c).....	24
Figura 3 – Exemplos de estruturas que podem assumir uma de suas dimensões em escala nanométrica.....	25
Figura 4 – Esquema ilustrando os dois processos de formação de nanopartículas Bottom up:1) Complexo anfitrião-convidado 2) Imobilização covalente 3) Deposição eletrostática <i>layer-by-layer</i> 4) Auto-organização. Top down: 1) Jato de impressão 2) Organização por capilaridade 3) Fotolitografia 4) Litografia de nanoimpressão.....	26
Figura 5 – Esquema de estabilização estérica (a) e eletrostática (b) de nanopartículas metálicas em solução.....	28
Figura 6 – Itens publicados por ano envolvendo os temas nanopartículas de prata e síntese verde.....	30
Figura 7 – Esquema da oscilação de plasmon para esferas metálicas interagindo com o campo elétrico.....	32
Figura 8 – Representação do campo elétrico em ressonância de um dipolo, quadrupolo e octupolo (a) e o perfil das bandas de UV-Vis em função do diâmetro da partícula (b).....	33
Figura 9 – Esquema da atuação bactericida proposta para prata iônica na morte da célula do microorganismo.....	34
Figura 10 – Espectro de absorção na região do infravermelho da galactomanana da fava danta.....	45
Figura 11 – Cromatograma de permeação em gel da galactomanana da fava danta.....	46
Figura 12 – Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio para a galactomanana da fava danta.....	47

Figura 13 – Curvas de viscosidade com a taxa de cisalhamento para as soluções de galactomanana da fava danta nas diferentes concentrações utilizadas para a produção de nanopartículas de prata.....	47
Figura 14 – Solução de galactomanana da fava danta (a), coloides de NPAg sintetizados a partir da solução de AgNO_3 100 mmol/L na presença de galactomanana da fava danta (b).....	49
Figura 15 – Coloides de NPAg sintetizados a partir da solução de AgNO_3 100 mmol/L (a) e após diluição na proporção 1:12 (b).....	49
Figura 16 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para os coloides sintetizados a partir de solução de AgNO_3 100 mmol/L após diluição (1:12).....	50
Figura 17 – Curva de diluição do coloide sintetizado com AgNO_3 100 mmol/L.....	51
Figura 18 – Coloides sintetizados a partir das soluções de galactomanana da fava danta, AgNO_3 e NaBH_4 à temperatura ambiente.....	52
Figura 19 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para os coloides de nanopartículas de prata reduzida com NaBH_4 em diferentes razões molares de GFD e Ag.....	52
Figura 20 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para as sínteses verde com variação do pH, 50 °C, após 30 min e 3 h de reação...	54
Figura 21 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para as sínteses verde com variação do pH, em 70 °C, após 30 min e 3 h de reação.....	55
Figura 22 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para as sínteses verde com variação do pH, em 90 °C, após 30 min e 3 h de reação.....	55
Figura 23 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para as sínteses verde com variação da temperatura em pH 12, após 30 min e 3 h de reação.....	56
Figura 24 – Mecanismo de reação da formação de açúcar redutor partindo de uma unidade β -manopiranosídica terminal e do íon hidróxido.....	57

Figura 25 – Reação de redução da prata pelo terminal redutor da cadeia da galactomanana.....	58
Figura 26 – Dispersões após a síntese com NaBH ₄ (a) e síntese verde a 70 (b) e 90 °C (c) e pH 12 em ausência da galactomanana da fava danta.....	58
Figura 27 – Espectros de UV-Vis para a síntese com NaBH ₄ e para síntese verde a 70 e 90 °C e pH 12 em ausência da galactomanana da fava danta.....	59
Figura 28 – Espectros de UV-Vis para a síntese com NaBH ₄ e para síntese verde a 70 e 90 °C em pH 12, após 30 min de reação.....	60
Figura 29 – Espectros de UV-Vis para a síntese com NaBH ₄ e para síntese verde a 70 e 90 °C em pH 12, após diálise.....	61
Figura 30 – Coloides FDAgBH-10 (a), FDAg12/70-10 (b) e FDAg12/90-10 (c) dialisados.....	62
Figura 31 – Espectros de UV-Vis para os materiais obtidos a partir de NaBH ₄ (a) e da síntese verde a 70 (b) e 90 °C (c) em pH 12 após diálise e após liofilização e redispersão.....	63
Figura 32 – Coloides de NPAg sintetizados a partir da solução de AgNO ₃ 100 mmol/L com redução com NaBH ₄ (FDAgBH-100) e por síntese verde em pH 12, nas temperaturas de 70 e 90 °C (FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100) antes e depois da diluição.....	65
Figura 33 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para os coloides FAgBH-100, FAg12/70-100 e FAg12/90-100 sintetizados a partir de solução de AgNO ₃ 100 mmol/L, após 30 min de reação e diluição (1:12).....	65
Figura 34 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para os coloides FAgBH-100, FAg12/70-100 e FAg12/90-100 sintetizados a partir de solução de AgNO ₃ 100 mmol/L, após diálise e diluição (1:12).....	66
Figura 35 – Espectros de UV-Vis para os materiais obtidos a partir de NaBH ₄ (a) e da síntese verde a 70 (b) e 90 °C (c) em pH 12, partindo de AgNO ₃ 100 mmol/L, após diálise e após liofilização e redispersão.....	67

Figura 36 – Espectros de UV-Vis em diferentes intervalos de tempo para o coloide FDAg12/70-10.....	69
Figura 37 – Espectros de UV-Vis em diferentes intervalos de tempo para o coloide FDAg12/90-10.....	69
Figura 38 – Variação dos valores de $\lambda_{\text{máx}}$ com o tempo de reação para a síntese verde em pH 12 nas temperaturas 70 e 90 °C.....	70
Figura 39 – Evolução da absorvância em 400 nm e do $\lambda_{\text{máx}}$ com o tempo para as sínteses verde em pH 12 a 70 e 90 °C.....	71
Figura 40 – Espectros de UV-Vis em diferentes intervalos de tempo para o coloide FDAg12/90-100 (a) e a evolução da absorvância em 400 nm e da $A_{\text{máx}}$ (b) com o tempo para as sínteses verde em pH 12 a 90 °C, partindo da solução AgNO_3 100 mmol/L.....	72
Figura 41 – Esquema de distribuição iônica ao redor de uma partícula carregada.....	73
Figura 42 – Espectros de absorção na região do infravermelho da galactomanana da fava danta e dos compósitos FDAgBH-10, FDAg12/70-10 e FDAg12/90-10.....	74
Figura 43 – Esquema da interação dos íons prata com as hidroxilas da cadeia de galactomanana.....	75
Figura 44 – Espectros de absorção na região do infravermelho da galactomanana da fava danta e dos compósitos FDAgBH-100, FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100.....	76
Figura 45 – Curvas termogravimétricas (a) e gráficos de DTG (b) para a galactomanana da fava danta (GFD), para os nanocompósitos obtidos a partir da síntese com NaBH_4 (FDAgBH-10) e da síntese verde (FDAg12/70-10 e FDAg12/90-10).....	77
Figura 46 – Curvas termogravimétricas (a) e gráficos de DTG (b) para a galactomanana da fava danta (GFD), para os nanocompósitos obtidos a partir da síntese com NaBH_4 (FDAgBH-100) e da síntese verde (FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100).....	79
Figura 47 – Ilustração do processo de amadurecimento de Ostwald.....	81

<p>Figura 48 – Ensaio de antibiograma realizado com as dispersões coloidais FDAgBH, FDAg12/70-10 e FDAg12/90-10, com solução de íons prata e galactomanana da fava danta contra as linhagens de <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923 (a) e <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 25619 (b).....</p>	84
<p>Figura 49 – Ensaio de antibiograma realizado com as dispersões coloidais FDAgBH-100, FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100, com solução de íons prata e galactomanana da fava danta contra as linhagens de <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923 (a) e <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 25619 (b).....</p>	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Razão manose/galactose (M/G) de galactomananas extraídas de sementes de diferentes espécies.....	23
Tabela 2 – Condições reacionais e valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e diâmetro de partícula (d) obtidos em diferentes rotas de produção de nanopartículas de prata utilizando polissacarídeo.....	31
Tabela 3 – Condições de síntese utilizadas para a produção das nanopartículas de prata por síntese verde e parcialmente verde...	41
Tabela 4 – Principais atribuições de banda de absorção obtidas a partir do espectro de infravermelho para a galactomanana da fava danta...	45
Tabela 5 – Valores de comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) e de largura de banda à meia altura (LMA) para os coloides de NPAg sintetizados com NaBH_4 e AgNO_3 100 mmol/L.....	50
Tabela 6 – Valores de comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$), largura de banda à meia altura (LMA) e altura da banda (h) para os coloides de NPAg sintetizados com NaBH_4	53
Tabela 7 – Comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$), largura de banda à meia altura (LMA) e altura da banda (h) para os coloides FDAgBH-10, FDAg12/70-10 e FDAg12/90-10 após 30 min de reação e após diálise.....	62
Tabela 8 – Comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$), largura de banda à meia altura (LMA) e altura da banda (h) para os coloides FDAgBH-10, FDAg12/70-10 e FDAg12/90-10 antes e depois da redispersão.....	64
Tabela 9 – Comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$), largura de banda à meia altura (LMA) e altura da banda (h) para os coloides FDAgBH-100, FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100, com 30 min de reação, antes e depois da redispersão.....	68
Tabela 10 – Valores de potencial zeta em diferentes etapas do processo de obtenção para os coloides sintetizados.....	73

Tabela 11 – Dados obtidos a partir das curvas termogravimétricas e gráficos de DTG para a galactomanana da fava danta (GFD), para os nanocompósitos obtidos a partir da síntese com NaBH ₄ (FDAgBH-10) e da síntese verde (FDAg12/70-10 e FDAg12/90-10).....	78
Tabela 12 – Dados obtidos a partir das curvas termogravimétricas e gráficos de DTG para a galactomanana da fava danta (GFD), para os nanocompósitos obtidos a partir da síntese com NaBH ₄ (FDAgBH-100) e da síntese verde (FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100).....	79
Tabela 13 – Comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$), largura de banda à meia altura (LMA) e altura da banda (h) para os coloides sintetizados com NaBH ₄ e solução de AgNO ₃ 100 mmol/L com o tempo de estocagem.....	80
Tabela 14 – Comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$), largura de banda à meia altura (LMA) e altura da banda (h) para os coloides de NPAg sintetizados com NaBH ₄ e solução de AgNO ₃ 10 mmol/L com o tempo de estocagem.....	82
Tabela 15 – Comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$), largura de banda à meia altura (LMA) e altura da banda (h) para os coloides FDAgBH, FDAg12/70 e FDAg12/90 com o tempo de estocagem..	83
Tabela 16 – Diâmetros de halo de inibição obtidos do ensaio de antibiograma realizado com as dispersões coloidais FDAgBH, FDAg12/70 e FDAg12/90, com solução de íons prata e galactomanana da fava danta contra as linhagens de <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923 e <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 25619.....	84
Tabela 17 – Diâmetros de halo de inibição obtidos do ensaio de antibiograma realizado com as dispersões coloidais partindo da solução AgNO ₃ 100 mmol/L nas razões GFD:Ag 1:1, 2,5:1, 5:1 e 10:1, contra as linhagens de <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923 e <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 25619.....	85

Tabela 18 – Diâmetros de halo de inibição obtidos do ensaio de antibiograma realizado com as dispersões coloidais partindo da solução AgNO_3 100 mmol/L para a síntese com NaBH_4 (FDAgBH-100) e para a síntese verde (FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100), contra as linhagens de <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923 e <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 25619.....	86
Tabela 19 – Principais parâmetros avaliados para os coloides e os nanocompósitos produzidos por síntese verde e parcialmente verde partindo de AgNO_3 10 mmol/L e 100 mmol/L.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DTG	Derivada da análise termogravimétrica
FDAgBH-10	Coloide de nanopartícula de prata obtido com galactomanana da fava danta e de nitrato de prata 10 mmol/L, reduzido com boroidreto de sódio
FDAg12/70-10	Coloide de nanopartícula de prata obtido com galactomanana da fava danta e de nitrato de prata 10 mmol/L, em pH 12 a 70 °C
FDAg12/90-10	Coloide de nanopartícula de prata obtido com galactomanana da fava danta e de nitrato de prata 10 mmol/L, em pH 12 a 90 °C
FDAgBH-100	Coloide de nanopartícula de prata obtido com galactomanana da fava danta e de nitrato de prata 100 mmol/L, reduzido com boroidreto de sódio
FDAg12/70-100	Coloide de nanopartícula de prata obtido com galactomanana da fava danta e de nitrato de prata 100 mmol/L, em pH 12 a 70 °C
FDAg12/90-100	Coloide de nanopartícula de prata obtido com galactomanana da fava danta e de nitrato de prata 100 mmol/L, em pH 12 a 90 °C
GFD	Galactomanana da fava danta
GPC	Cromatografia de permeação em gel
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda de absorção máxima
LMA	Largura de banda à meia altura
LSPR	Ressonância de plasmon localizado de superfície
M/G	Razão manose/galactose
NPAg	Nanopartículas de prata
P ζ	Potencial zeta

T	Temperatura
t	Tempo
T ₀	Temperatura inicial de degradação inicial
UV-Vis	Ultravioleta-visível
V _e	Volume de eluição

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	Galactomanana	22
1.2	Galactomanana da Fava danta (GFD)	23
1.3	Nanopartículas de prata (NPAg)	25
1.4	Produção de nanopartículas de prata	26
1.4.1	<i>Agentes redutores</i>	27
1.4.2	<i>Agentes estabilizantes</i>	27
1.4.3	<i>Síntese verde de nanopartículas de prata</i>	29
1.5	Ressonância de plasmon localizado de superfície (LSPR)	32
1.6	Atividade bactericida de nanopartículas de prata	33
2	OBJETIVOS	36
2.1	Objetivo geral	36
2.2	Objetivos específicos	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	Materiais	37
3.2	Caracterização da galactomanana da fava danta	37
3.2.1	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)</i>	37
3.2.2	<i>Cromatografia de permeação em gel (GPC)</i>	37
3.2.3	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	38
3.2.4	<i>Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H)</i>	38
3.2.5	<i>Reologia</i>	38
3.3	Síntese dos coloides de nanopartículas de NPAg	38
3.3.1	<i>Síntese parcialmente verde: Redução com NaBH₄</i>	39
3.3.1.1	Reação com AgNO ₃ 100 mmol/L.....	39
3.3.1.2	Reação com AgNO ₃ 10 mmol/L.....	39

3.3.2	<i>Síntese verde: Variação do pH e da temperatura</i>	40
3.3.3	<i>Reprodução das melhores de sínteses</i>	42
3.4	Caracterização dos coloides de NPAg	42
3.4.1	<i>Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)</i>	42
3.4.2	<i>Determinação da largura de banda à meia altura (LMA)</i>	42
3.4.3	<i>Cinética de formação das NPAg</i>	43
3.4.4	<i>Potencial Zeta (Pζ)</i>	43
3.4.5	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)</i>	43
3.4.6	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	43
3.4.7	<i>Estabilidade temporal dos coloides de NPAg</i>	43
3.4.8	<i>Atividade bactericida dos coloides de NPAg</i>	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	Caracterização da galactomanana da fava danta	45
4.1.1	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelh (FTIR)</i>	45
4.1.2	<i>Cromatografia de permeação em gel (GPC)</i>	46
4.1.3	<i>Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H)</i>	47
4.1.4	<i>Reologia</i>	47
4.2	Caracterização dos coloides de NPAg	48
4.2.1	<i>Síntese parcialmente verde: Redução com NaBH₄</i>	48
4.2.1.1	<i>Reação com AgNO₃ 100 mmol/L</i>	48
4.2.1.2	<i>Reação com AgNO₃ 10 mmol/L</i>	51
4.2.2	<i>Síntese verde: Variação do pH e da temperatura</i>	53
4.2.3	<i>Reprodução das melhores condições de síntese: AgNO₃ 10 mmol/L</i>	59
4.2.3.1	<i>Efeito da redispersão dos nanocompósitos de NPAg</i>	63
4.2.4	<i>Reprodução das melhores condições de síntese: AgNO₃ 100 mmol/L</i>	64
4.2.4.1	<i>Efeito da redispersão dos nanocompósitos de NPAg</i>	66

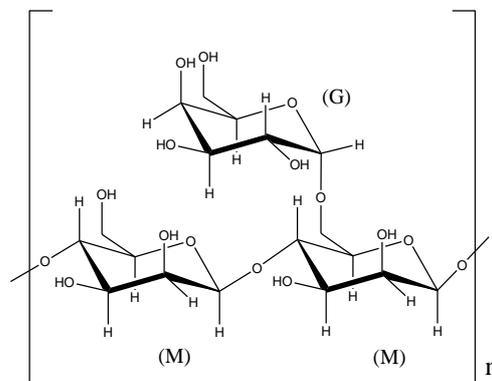
4.2.5	<i>Cinética de formação das NPAg</i>	68
4.2.6	<i>Potencial Zeta (Pζ)</i>	72
4.2.7	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)</i>	74
4.2.8	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	77
4.2.9	<i>Estabilidade temporal dos coloides de NPAg</i>	80
4.2.10	<i>Atividade bactericida dos coloides de NPAg</i>	83
5	CONCLUSÕES	89
	REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

1.1 Galactomanana

Galactomananas são polissacarídeos neutros, extraídos principalmente do endosperma de sementes da família Leguminosae (DEA; MORRISON, 1975). São constituídas por uma cadeia principal de unidades D-manopiranosose (M) unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$, e resíduos de D-galactopiranosose (G) ligados à cadeia principal por ligações $\alpha(1\rightarrow6)$ (ROBINSON; ROSS-MURPHY; MORRIS, 1982). A FIGURA 1 mostra a estrutura de uma galactomanana com a relação M:G de 2:1.

Figura 1 – Estrutura básica de uma galactomanana com razão manose/galactose de 2:1



Fonte: O próprio autor

As galactomananas estão presentes em sementes de diversas espécies em todo mundo, mas suas principais fontes comerciais são: goma guar, goma caroba ou locusta e goma tara. De acordo com a espécie, as galactomananas se diferenciam pela razão manose/galactose (M/G), distribuição estatística das unidades de galactose e massas molares (MATHUR, 2012). A razão M/G exerce um papel fundamental na solubilidade relativa das galactomananas. Geralmente, quanto menor o valor dessa razão, maior a solubilidade da galactomanana, pois o aumento de unidades galactopiranosídicas diminui a interação entre as cadeias principais de manana, reduzindo assim o empacotamento entre elas, aumentando a absorção de água, além de conferir maior flexibilidade à cadeia da galactomanana (SALVALAGGIO, 2010).

A TABELA 1 mostra valores de razão M/G de galactomananas extraídas de sementes de diferentes espécies. Pode-se observar que a razão M/G sofre grande variação dependendo da espécie de onde origina-se a galactomanana.

Tabela 1 – Razão manose/galactose de galactomananas extraídas de sementes de diferentes espécies

Espécie	M/G	Referência
<i>Trigonella foenumgraecum</i>	1,0	MAIER <i>et al.</i> , 1993
<i>Mimosa scabrella</i>	1,1	GANTER <i>et al.</i> , 1995
<i>Prosopis juliflora</i>	1,2	FUNAMI <i>et al.</i> , 2008
<i>Leucaena leucocephala</i>	1,3	SESHAGIRIRAO; LEELAVATHI; SASIDHAR, 2003
<i>Stryphnodendron barbatiman</i>	1,5	REICHER <i>et al.</i> , 1991
<i>Cyamopsis tetragonolobus</i> (GG) *	1,8	DAKIA <i>et al.</i> , 2008
<i>Dimorphandra gardneriana</i> (GFD) *	1,8	CUNHA <i>et al.</i> , 2009
<i>Dimorphandra mollis</i>	2,7	PANEGASSI; SERRA; BUCKERIDGE, 2000
<i>Gleditsia triacanthos</i>	2,8	CERQUEIRA <i>et al.</i> , 2009
<i>Caesalpinia pulcherrima</i>	2,9	CERQUEIRA <i>et al.</i> , 2009
<i>Schizolobium parahybum</i>	3,0	GANTER <i>et al.</i> , 1995
<i>Caesalpinia spinosa</i> (GT) *	3,0	GARROS-ROSA <i>et al.</i> , 2006
<i>Ceratonia siliqua</i> (GL) *	3,5	DAKIA <i>et al.</i> , 2008
<i>Sophora japonica</i>	5,7	CERQUEIRA <i>et al.</i> , 2009
<i>Cassia tora</i>	8,4	DAAS <i>et al.</i> , 2002

*GG – Goma guar; GFD – Galactomanana da fava danta; GT – Goma Tara; GLB – Goma Locusta

A galactomanana extraída da *Trigonella foenumgraecum* (Feno-grego), com M/G 1,0 é a mais ramificada, com uma unidade galactopiranosídica para cada unidade manopiranosídica, em contraste com a *Cassia tora* que possui a maior razão M/G (8,4).

O emprego de gomas de sementes, principalmente de galactomananas, tem trazido muitos benefícios à indústria, principalmente no ramo de alimentos, melhorando as propriedades dos produtos, devido ao seu alto poder espessante, estabilizante e geleificante (MATHUR, 2012).

1.2 Galactomanana da Fava danta (GFD)

Fava danta (*Dimorphandra gardneriana* Tul. e *Dimorphandra mollis* Benth.) é uma planta comum do cerrado e da caatinga brasileira. A planta *Dimorphandra mollis* é encontrada em Minas Gerais, São Paulo e Goiás, enquanto que a *Dimorphandra gardneriana* encontra-se na Bahia e na Chapada do Araripe no Ceará (FLORA BRASILIENSES, 2011).

Alguns autores mostram a possibilidade de extrair galactomanana das sementes, tanto da *Dimorphandra mollis* Benth. (PANEGASSI; SERRA; BUCKERIDGE, 2000), quanto da *Dimorphandra gardneriana* Tul. (CUNHA *et al.*,

2009). A galactomanana extraída das sementes de *Dimorphandra gardneriana* Tul. apresentou um rendimento de extração de 31%, razão manose/galactose de 1,84, teor de proteína de 1,75%, massa molar numérica média de $3,9 \times 10^7$ g/mol e viscosidade intrínseca de 8,7 dL/g (CUNHA *et al.*, 2009). Nesse artigo, os autores ressaltam a semelhança entre essa galactomanana e a goma guar, o que possibilita sua aplicação como substituta da goma guar.

As vagens de fava danta (FIGURA 2a) são processadas industrialmente para a obtenção de rutina, um flavonoide com propriedades antioxidantes e anti-inflamatórias comprovadas (PHYTOCHEMICALS, 2011). Para extração da rutina, aproximadamente 12.000 toneladas de vagens desta planta são utilizadas anualmente, descartando cerca de 600 ton/ano de sementes, cujos endospermas são ricos em galactomanana.

Figura 2 – Vagens (a) e sementes (b) de fava danta e galactomanana extraída das sementes de fava danta (c)



a



b



c

Fonte: (a) SEBRAE (2012), (b) FAVEIRO (2012) e (c) MONTEIRO (2009).

O aproveitamento das sementes de fava danta (FIGURA 2b) para a produção de galactomanana agregaria valor econômico ao cultivo de *Dimorphandra gardneriana* Tul. e de *Dimorphandra mollis* Benth., levando a uma possibilidade de produção de cerca de 160 ton/ano de polissacarídeo (ABIQUIF, 2003).

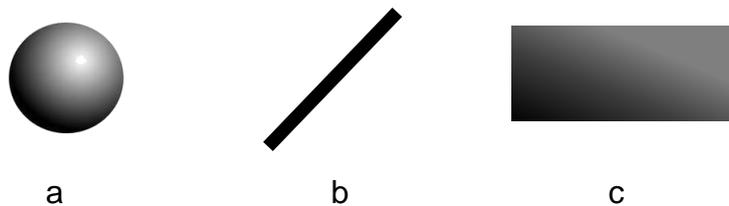
A galactomanana da fava danta (FIGURA 2c), devido às suas propriedades reológicas em soluções aquosas, foi proposta para aplicação como dispositivo viscoscirúrgico oftálmico (OVD) utilizado em cirurgias de catarata (PIRES *et al.*, 2010). Ela também produz um hidrogel com excelentes propriedades reológicas quando reticulada com glutaraldeído (MONTEIRO, 2009) de modo semelhante ao que ocorre com a galactomanana da guar (CUNHA *et al.*, 2005).

1.3 Nanopartículas de prata (NPAg)

Caracteriza-se como nanomaterial, aquele que apresenta pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica (JRC REFERENCE REPORTS, 2013), como mostra a FIGURA 3, com esfera (a) e fio (b) que podem assumir nanômetros de diâmetro e uma placa que pode apresentar espessura nanométrica (c).

Em escala nanométrica os materiais assumem uma maior área superficial adquirindo algumas propriedades, que não teriam em escala macroscópica. Essa diferença é bastante observada quando trata-se de nanopartículas metálicas.

Figura 3 – Exemplos de estruturas que podem assumir uma de suas dimensões em escala nanométrica



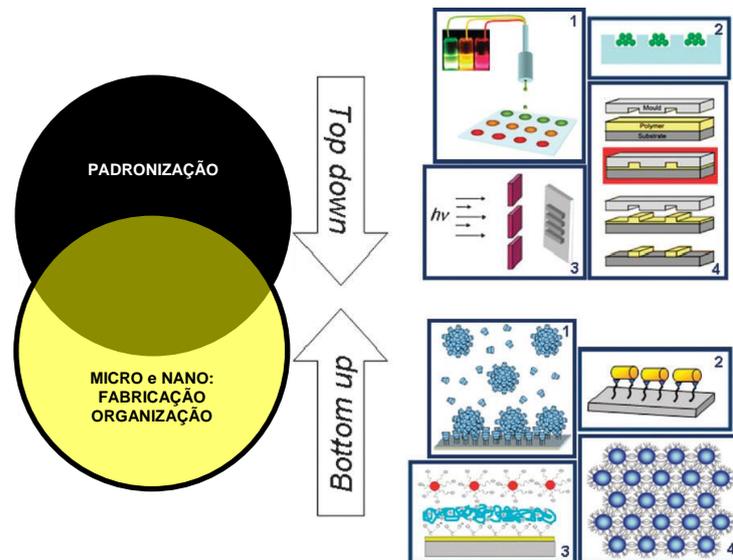
A produção de nanopartículas metálicas é uma área abrangente na ciência e engenharia da nanoescala (TRAN *et al.*, 2010). Muita atenção tem sido dada, em particular, às nanopartículas de prata, devido às suas propriedades ópticas, eletrônicas e químicas que, destacam-se dentre àquelas dos demais metais também utilizados tais como: ouro, platina e paládio (TAN *et al.*, 2003), pois a prata é a que estabelece interação plasmônica mais forte com a luz (LU *et al.*, 2009). As propriedades das nanopartículas dependem do tamanho, da forma, da composição, da cristalinidade e da estrutura (CHEN *et al.*, 2009). Várias aplicações vêm sendo exploradas para essas partículas, como o desenvolvimento de materiais antibacterianos (DURÁN *et al.*, 2010), materiais microeletrônicos (CHEN *et al.*, 2009), materiais catalíticos (ZHENG; WANG, 2012), sensores ópticos (CHEN; SCHLUESENER, 2008) e biossensores (THE PROVOST, 2012).

1.4 Produção de nanopartículas de prata

De maneira geral, há duas formas de produção de nanopartículas metálicas, são elas, *bottom up* e *top down*, como mostra a FIGURA 4.

O método *top down* produz partículas nanométricas a partir do metal na sua forma *bulk* por meios mecânicos, assim, as nanopartículas obtidas por *top down*, apresentam mais defeitos em sua estrutura, pois é gerada uma tensão interna entre os átomos para a formação das nanopartículas (CAO; WANG, 2011).

Figura 4 – Esquema ilustrando os dois processos de formação de nanopartículas. Bottom up: 1) Complexo anfitrião-convidado 2) Imobilização covalente 3) Deposição eletrostática *layer-by-layer* 4) Auto-organização. Top down: 1) Jato de impressão 2) Organização por capilaridade 3) Fotolitografia 4) Litografia de nanoimpressão



Fonte: Adaptada de CURRI *et al.*, 2013

O método *bottom up* consiste no processo de agregação ou auto-organização, em via úmida, dos átomos do metal, levando a estruturas nanométricas. Esse método é o mais utilizado, sendo produzidas a partir dele as dispersões coloidais de nanopartículas de prata, por agregação coloidal (JU-NAM; LEAD, 2008). As nanopartículas obtidas por *bottom up* tendem a ser mais uniformes e homogêneas, pois a auto-organização e a agregação ocorrem pela diminuição da energia livre de Gibbs do sistema. Dessa forma, as nanopartículas são produzidas quando o sistema aproxima-se do equilíbrio termodinâmico (CAO; WANG, 2011).

1.4.1 Agentes redutores

Agente redutor é aquele, que por seu baixo potencial padrão (E°) tende a doar elétrons ao sistema. Dentro da síntese de nanopartículas de prata, esses elétrons são capazes de reduzir os íons prata à Ag^0 ($E^\circ = +0,80V$) (ATKINS, PAULA, 2012).

A maioria dos processos de obtenção de nanopartículas de prata, baseia-se na redução da prata por boroidreto de sódio (23% das sínteses) ou citrato de sódio (10% das sínteses) (TOLAYMAT *et al.*, 2010). Outros agentes redutores também utilizados são: ácidos orgânicos, como o ácido ascórbico (EL-KHESHEN; EL-RAB, 2012), aldeídos (SHI *et al.*, 2011) e álcoois, principalmente polióis, como os polissacarídeos (DONATI *et al.*, 2009). Além da redução química, outros métodos podem ser realizados para a obtenção de nanopartículas de prata, tais como: fotorredução (SATO-BERRÚ *et al.*, 2008, HARADA *et al.*, 2010, KSHIRSAGAR *et al.*, 2011, BOUFI *et al.*, *in press*), irradiação a laser (MATOS *et al.*, 2011, DARROUDI *et al.*, 2011, KIM *et al.*, 2012) e por ultrassom (TALEBI; HALLADJE e ASKARI, 2010, WANI *et al.*, 2011, GOHARSHADI; AZIZI-TOUPKANLOO, 2013). Por meio desses métodos, podem ser obtidas nanopartículas com formatos esféricos, cúbicos, triangulares, hexagonais, prismas e fios (YU; YAM, 2004, CHEN *et al.*, 2009, DONG *et al.*, 2010, ZHANG; WANG; YANG, 2013, SWARNAVALLI *et al.*, 2011) e o agente redutor exerce papel importante no que diz respeito essas formas, bem como tamanho e polidispersão das nanopartículas, além da sua atuação no processo cinético de formação (LI; WU; ONG, 2005), principalmente quando atua também como agente estabilizante.

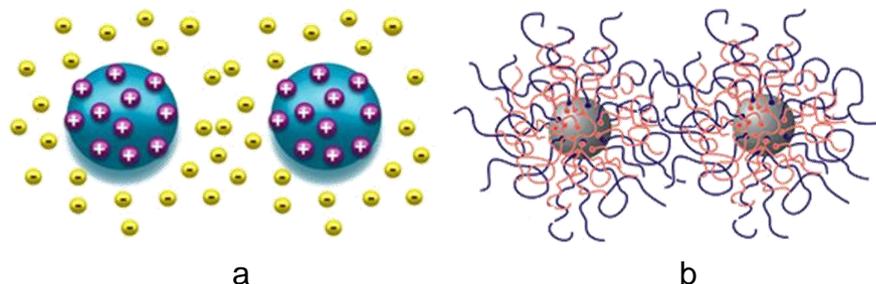
1.4.2 Agentes estabilizantes

Os agentes estabilizantes (também chamados de agentes protetores) previnem a agregação indesejada das nanopartículas de prata em solução, uma vez que tal agregação leva a um aumento do diâmetro de partícula e à polidispersão. A estabilização pode dar-se por estabilização estérica, eletrostática ou ambas (OLENIN *et al.*, 2008). A estabilização eletrostática dá-se pela distribuição de íons sobre a superfície da partícula, gerando repulsão entre elas e dificultando a agregação (FIGURA 5a). Essa pode ocorrer principalmente pelo excesso de agente

reduzidor como NaBH_4 ou citrato de sódio, o agente redutor mais utilizado como estabilizante estérico.

O agente estabilizante deve ser facilmente disperso no solvente desejado e, principalmente, ter boa afinidade pela superfície da partícula, como polímeros com grupos com alta densidade eletrônica como tiol (-SH), amino (- NH_2), hidroxil (-OH) e carboxil (-COOH) formando um camada protetora (OLENIN *et al.*, 2008, SI; MANDAL, 2007, HASELL *et al.*, 2007), caracterizando assim, o tipo de estabilização estérica, esquematizada na FIGURA 5b. O polímero polivinilpirrolidona é o mais utilizado como estabilizante e apresenta-se como um excelente agente protetor devido às carbonilas dispostas em toda a sua extensão, que possuem oxigênios com grande densidade eletrônica, o que garante a estabilização dos sítios de nucleação, bem como das nanopartículas formadas (KANG; KANG, 2011, EL BADAWY *et al.*, 2012).

Figura 5 – Esquema de estabilização eletrostática (a) e estérica (b) de nanopartículas metálicas em solução



Fonte: (a) UNIQCHEM (2012) e (b) NSF (2012).

Os surfactantes também têm desempenhado um papel importante na síntese de nanopartículas de prata (SHERVANI *et al.*, 2008) em meio óleo-água por microemulsão, dentre eles o dodecil sulfato de sódio (SDS) (SOSA *et al.*, 2010) e o brometo de cetil trimetil amônio (CTBA) (EASTOE; HOLLAMBY; HUDSON, 2006). A técnica de microemulsão produz nanopartículas com distribuição de tamanho mais uniforme, sendo possível o controle do tamanho pela variação da proporção polar e apolar do meio (ZHANG *et al.*, 2008).

1.4.3 Síntese verde de nanopartículas de prata

Um novo olhar a respeito do desenvolvimento científico traz consigo a busca por processos ambientalmente mais amigáveis, com uma relação mais sustentável entre o homem e o meio (CORRÊA; ZUIN, 2009). Dentro dessa nova perspectiva está a química verde que baseia-se em uma série de princípios que visam o desenvolvimento e aplicação de meios que levem à redução ou eliminação do uso de substâncias nocivas ao homem e ao ambiente (LANCASTER, 2010). Eles são chamados “Doze princípios da Química verde”:

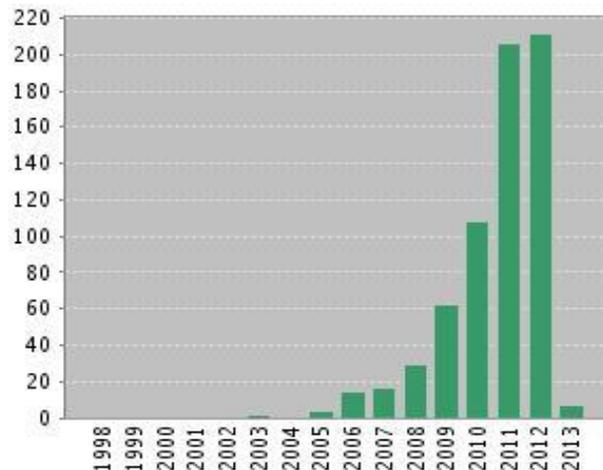
- | | |
|--|--|
| 1) Prevenção | 7) Uso de substâncias renováveis |
| 2) Economia de átomos | 8) Evitar a formação de derivados |
| 3) Uso de substâncias menos tóxicas | 9) Catálise |
| 4) Desenvolvimento de compostos seguros | 10) Desenvolvimento de compostos degradáveis |
| 5) Diminuição do uso de solventes e auxiliares | 11) Análise em tempo real para prevenir poluição |
| 6) Eficiência energética | 12) Química segura para prevenção de acidentes |

A proposta de síntese verde tem adentrado a síntese de nanopartícula de prata. Tal proposta foi promovida por RAVEENDRAN *et al.* (2003). Nos seus estudos, β -D-glicose atua como agente redutor e amido como estabilizante das nanopartículas de prata. Esses autores discutem que para o preparo de nanopartículas, três passos devem ser avaliados sob a perspectiva da química verde: a escolha do solvente usado na síntese, a escolha do agente redutor e a escolha de materiais que não sejam tóxicos para a estabilização das nanopartículas.

A FIGURA 6 mostra o avanço das pesquisas envolvendo nanopartículas de prata por síntese verde nos últimos anos. Sob a perspectiva da química verde, trabalhos mostram a obtenção eficaz de nanopartículas de prata usando produtos de origem natural como agente redutor e estabilizante, tais como: extrato de plantas (SAXENA; TRIPATHI; SINGH, 2010, SINGH *et al.*, 2010, ROOPAN *et al.*, 2013), açúcares (SAHOO *et al.*, 2009, DARROUDI *et al.*, 2011), clara de ovo (LU *et al.*, 2012) e uma diversidade de polissacarídeos. Quitosana (TRAN *et al.*, 2010, REICHA *et al.*, 2012), celulose e seus derivados (CAI *et al.*, 2009, BHUI; MISRA, 2012) e

goma arábica (MEDINA-RAMIREZ *et al.*, 2009, GILS; RAY; SAHOO, 2010) são os polissacarídeos mais utilizados em síntese de nanopartículas de prata.

Figura 6 – Itens publicados por ano envolvendo os temas nanopartículas de prata e síntese verde



Fonte: WEB OF KNOWLEDGE, 2013.

HUANG; YUAN; YANG (2004), que estudaram a estabilização de nanopartículas de prata em quitosana, propõem que quando o nitrato de prata é misturado à solução de quitosana, os íons prata (Ag^+) podem interagir com a macromolécula através de interações eletrostáticas (íon-dipolo), por causa dos grupos polares na estrutura deste polissacarídeo, os hidroxil e amino, originando assim os sítios de nucleação para a posterior formação das nanopartículas. Quando introduzido um agente redutor, como o boroidreto de sódio, no meio reacional, os íons Ag^+ são reduzidos e as nanopartículas de prata são então formadas.

A TABELA 2 apresenta uma diversidade de agentes redutores e estabilizantes utilizados para a síntese verde de nanopartículas, nos últimos cinco anos. A TABELA 2 revela uma grande influência da temperatura e do tempo de reação na produção das nanopartículas e que as gomas apresentam-se como uma boa alternativa por atuarem como redutor e estabilizante, levando a partículas com diâmetro pequeno.

Tabela 2 – Condições reacionais e valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e diâmetro (d) de partícula obtidos em diferentes rotas de produção de nanopartículas de prata utilizando polissacarídeo

Agente estabilizante	Agente redutor	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	d (nm)	Referência
Alginato	Alginato /Radiação γ	Água	t.a.	-	400-410	5-30	LIU <i>et al.</i> , 2009
Carboximetilcelulose	Carboximetilcelulose	Água	90	60 min	405	10-25	HEBEISH <i>et al.</i> , 2010
Copolímero PAM/Goma guar	Goma guar	Água	70	30 min	405	5	ABDEL-HALIM; EL-RAFIE; AL-DEYAB, 2011
Dextrana	Dextrana	Água	t.a.	-	423	5-10	BANKURA <i>et al.</i> , 2012
Gelatina/CM-Quitosana	CM-Quitosana /Radiação γ	Água	t.a.	-	410	2-40	ZHOU <i>et al.</i> , 2012
Goma acacia	Goma acacia	Água	t.a.	24 h	420	5	MOHAN <i>et al.</i> , 2007
Goma acacia	Goma acacia	Água	80	2 h	412	50	SINGH; AHMED, 2012
Goma acacia/PVA	Goma acacia/PVA/ Radiação γ	Água	t.a.	-	-	10-42	JUBY <i>et al.</i> , 2012
Goma arábica	NaBH ₄ /Citrato de sódio e Ácido ascórbico	Água	t.a./60	3 h	395-420	10	MEDINA-RAMIREZ <i>et al.</i> , 2009
Goma ghatti	Goma ghatti	Água	121*	30 min	412	6-27	KORA <i>et al.</i> , 2012
Goma guar	Goma guar	Água	70	90 min	440-450	4-12	PANDEY; GOSWAMI; NANDA, 2012
Goma tragacanto	Goma tragacanto	Água	121*	30 min	418-429	13	KORA; ARUNACHALAM, 2012
Hemicelulose	Glicose/Microondas	Água	-	140 s	413-424	8-14	PENG; YANG; XIONG, 2013
Hidroxipropilcelulose	Hidroxipropilcelulose	Água	70	90 min	405	10-15	ABDEL-HALIM; AL-DEYAB, 2011
Lentinan	NaBH ₄	Água	t.a	-	403	12	Li <i>et al.</i> , 2011
PVA/PVP/Amido	PVA/PVP/Amido	Tolueno	80	4 h	420-435	5-40	HASELL <i>et al.</i> , 2007
Quitosana	Quitosana /Radiação γ	Ácido acético	t.a.	-	411	20-25	YOKSAN; CHIRACHANCHAI, 2010
Quitosana	Quitosana	Ácido acético	80	6 h	420	-	WEI; QIAN, 2007
Quitosana	Quitosana	Ácido acético	80	6 h	420	10-12	TRAN <i>et al.</i> , 2010

- Não informado

t.a. – Temperatura ambiente

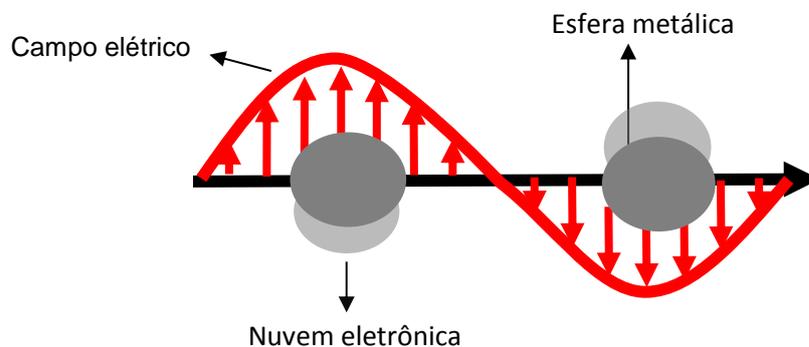
*Autoclavagem

1.5 Ressonância de plasmon localizado de superfície (LSPR)

Dentro da caracterização de nanopartículas de prata, a espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta/visível torna-se uma ferramenta muito útil e versátil, devido à ressonância de plasmon localizado de superfície (LSPR). A LSPR ocorre pela oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução do interior das nanopartículas metálicas para a superfície, ao interagir com a radiação eletromagnética (KREIBIG;VOLLMER, 1995) como ilustra a FIGURA 7.

Com o deslocamento da nuvem eletrônica é gerado um dipolo na partícula podendo ocorrer ainda, a formação de multipolos (quadrupolos, octupolos). A formação de multipolos ocorre quando a proximidade entre as partículas é pequena ou quando já é observada a presença de agregados (EVANOFF JR.; CHUMANOV, 2005). Multipolos também podem ser gerados quando a simetria da partícula distancia-se da esférica (BHUI *et al.*, 2009).

Figura 7 – Esquema da oscilação de plasmon para esferas metálicas interagindo com o campo elétrico

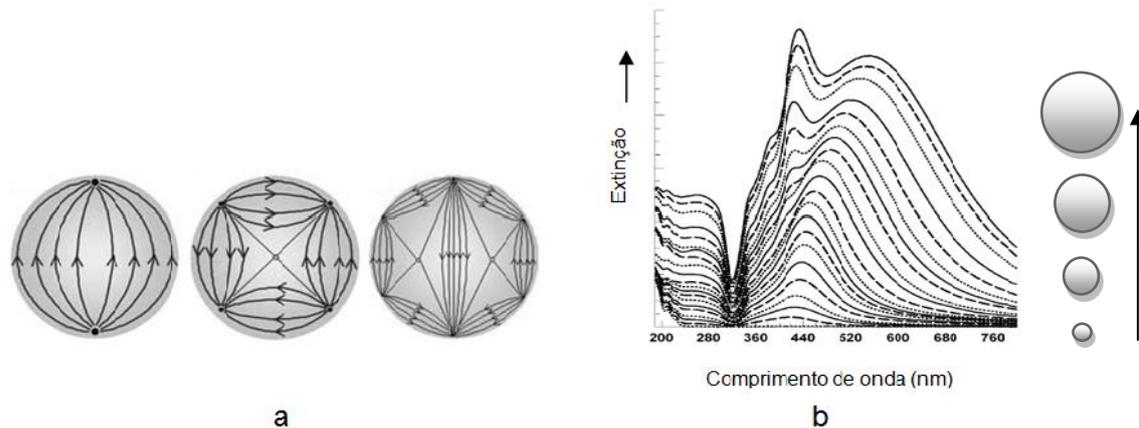


Fonte: Adaptada de KELLY *et al.* (2003)

Para suspensões coloidais de nanopartículas esféricas de prata, com diâmetro pequeno, há o aparecimento de uma única banda plasmônica na região de 400 nm quando são gerados apenas dipolos, uma vez que as nanopartículas encontram-se afastadas umas das outras (HUTTER; FENDLER, 2004). Com o aumento do diâmetro das NPAg é observado o aparecimento de multibandas no espectro de UV-Vis, devido à proximidade entre as partículas que geram multipolos (FIGURA 8a). Tais bandas aparecem em regiões de maior comprimento de onda, pois ao interagir com a radiação eletromagnética, o campo através das partículas

não permanece uniforme e a defasagem do campo gera os multipolos, sendo também, atribuídos à formação de agregados (EVANOFF JR.; CHUMANOV, 2005).

Figura 8 – Representação do campo elétrico em ressonância de um dipolo, quadrupolo e octupolo (a) e o perfil das bandas de UV-Vis em função do diâmetro da partícula (b)



Fonte: EVANOFF JR.; CHUMANOV (2005)

Além do diâmetro da partícula, a banda de ressonância de plasmon é influenciada também pelo metal que a constitui, pela concentração de nanopartículas no meio, natureza do dispersante e polidispersão do coloide. Quanto maior o diâmetro das nanopartículas, maior também o comprimento de onda de absorção máxima, e à medida que a banda torna-se assimétrica e alargada mais polidisperso é o coloide (EVANOFF JR.; CHUMANOV, 2005).

Dessa forma, a caracterização por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis mostra-se uma ferramenta importante bem como, acessível, na caracterização de coloides de nanopartículas de prata.

1.6 Atividade bactericida da prata

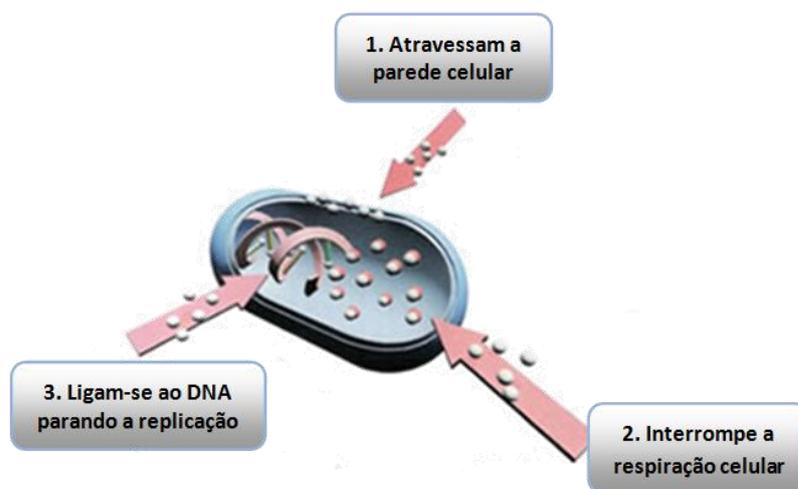
Dada à resistência adquirida por algumas bactérias aos antibióticos convencionais, novas alternativas têm sido buscadas como proposta de agentes bactericidas. Dentre essas, uma das mais investigadas atualmente concentra-se nas nanopartículas de prata.

Esse interesse, dentre outros, está no fato do uso da prata iônica (Ag^+) como agente bactericida não datar de hoje. Desde a antiguidade compostos de prata eram utilizados na cicatrização de ferimentos e queimaduras, além da utilização no

tratamento de infecções oculares em recém nascidos (DALLAS; SHARMA; ZBORIL, 2011). O uso de compostos de prata como agente bactericida também torna-se de interesse por apresentar alta toxicidade aos microorganismos e baixa toxicidade às células de mamíferos (SHARMA; YNGARD; LIN, 2009). Apesar da sua eficiência como bactericida, o uso de compostos de prata passou a ser indesejado, devido à argiria (argirose). A argiria dá-se pelo escurecimento da pele pela redução da prata adsorvida no tecido epitelial, observado após o uso contínuo de compostos de prata.

Apesar do seu uso e efeito bactericida bem conhecidos, o mecanismo de ação da prata até hoje ainda não está bem elucidado. Alguns pesquisadores sugerem que após transpor a membrana celular, os íons Ag^+ interagem com grupos tiol (-SH), que são vitais para determinadas enzimas, inativando-as, podendo também ligar-se à estrutura do DNA impedindo a sua replicação e levando à morte da bactéria (MARINI *et al.*, 2007) como ilustra a FIGURA 9.

Figura 9 – Esquema da atuação bactericida proposta para prata iônica na morte da célula do microorganismo



Fonte: Adaptada de COLLOIDAL (2012).

O uso de nanopartículas de prata tem como vantagem um maior potencial bactericida em relação aos íons Ag^+ , principalmente pela maior área superficial das nanopartículas. Porém, o aumento das pesquisas em nanopartículas de prata para fins bactericidas deve estar associado a um interesse na investigação do seu mecanismo de ação, pois assim como para a prata iônica, o mecanismo de ação bactericida para as nanopartículas de prata ainda não foi elucidado.

Alguns autores propõem que o mecanismo de ação das nanopartículas de prata pode ocorrer basicamente por três maneiras: 1) Liberação de íons prata a partir da nanopartícula; 2) Danos à membrana celular pela própria nanopartícula e 3) Geração de oxigênio radical pelas nanopartículas (DALLAS; SHARMA; ZBORIL, 2011). SONDI; SALOPEK-SONDI (2004) mostraram que a interação entre as nanopartículas de prata e os constituintes da membrana celular da bactéria causa uma mudança estrutural, destruindo esta membrana e levando conseqüentemente a morte da célula.

As bactérias podem ser classificadas como Gram-positivas e Gram-negativas, que diferem entre si em relação à estrutura da membrana celular, formada principalmente por peptídeoglicanos. Nas Gram-positivas a camada de peptídeoglicanos chega a ser dez vezes mais espessa do que nas Gram-negativas (TORTORA, 2012).

Estudos do efeito bactericida de nanopartículas de prata frente a bactérias Gram-positivas e Gram-negativas têm sido reportados. As bactérias mais testadas frente a nanopartículas de prata são: a bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus* (TRAVAN *et al.*, 2009, TRAN *et al.*, 2010, VENKATPURWAR; POKHARKAR, 2011, LKHAGVAJAV *et al.*, 2011) e as Gram-negativas *Pseudomonas aeruginosa* e *Escherichia coli* (GUZMAN; DILLE; GODET, 2009, TRAVAN *et al.*, 2009, TRAN *et al.*, 2010, LKHAGVAJAV *et al.*, 2011, SAXENA; TRIPATHI;. SINGH, 2010, VENKATPURWAR; POKHARKAR, 2011). Além das bactérias amplamente utilizadas, também foi reportada atividade bactericida das nanopartículas de prata contra *Vibrio cholera* (MORONES *et al.*, 2005) e *Salmonella typhimurium* (SAXENA; TRIPATHI;. SINGH, 2010), demonstrando uma boa prospecção da utilização efetiva das nanopartículas de prata como agente bactericida.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar o efeito da galactomanana extraída de sementes de fava danta (*Dimorphandra gardneriana*), em solução, na síntese de nanopartículas de prata como agente estabilizante e redutor e caracterização dos coloides de nanopartículas de prata obtidos.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar a síntese de nanopartículas de prata em soluções aquosas de galactomanana da fava danta (*Dimorphandra gardneriana* Tul.);
- Estudar o efeito da concentração de prata, da natureza do agente redutor, do pH e da temperatura na formação das nanopartículas de prata em solução;
- Caracterizar os nanocompósitos de nanopartículas de prata e galactomanana da fava danta;
- Comparar a síntese com boroidreto de sódio com as sínteses verdes (com variação do pH e da temperatura);
- Acompanhar a cinética de formação das nanopartículas de prata;
- Avaliar a estabilidade temporal por espectroscopia de absorção na região do (UV-Vis) dos coloides sintetizados.
- Verificar o efeito da incorporação da prata na galactomanana por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA)
- Avaliar o efeito bactericida dos nanocompósitos produzidos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os reagentes AgNO_3 e NaBH_4 foram obtidos da Vetec. A galactomanana foi isolada de sementes de fava danta segundo o método descrito por CUNHA *et al.* (2009). As sementes foram intumescidas em água, os endospermas isolados e triturados e a galactomanana precipitada em etanol, lavada em funil de placa sinterizada e seca em almofariz com jato de ar quente.

Todos os experimentos foram realizados com água deionizada com resistividade de 18 M Ω .cm, obtida de deionizador com resina de troca iônica (ELGA, modelo PURELAB Classic). Para a diálise foi utilizada membrana obtida da Sigma-Aldrich com limite de massa molar de aproximadamente 12400 g/mol.

3.2 Caracterização da galactomanana da fava danta

3.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

O espectro da galactomanana seca foi realizado em pastilha de KBr em equipamento FTIR Shimadzu 8300, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.2.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A massa molar da galactomanana foi estimada por cromatografia de permeação em gel utilizando um cromatógrafo Shimadzu LC-10AD com detector de índice de refração RID-6A em temperatura ambiente. As análises foram realizadas com coluna linear PolySep (7,8 mm \times 300 mm), fluxo de 0,5 mL/min, solução amostra na concentração de 0,1% (m/v), tendo água como solvente e NaNO_3 0,1 mol/L como eluente. O volume injetado de amostra foi de 50 μL . Para a construção da curva de calibração foram utilizados padrões de pululana.

3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

O percentual inorgânico da galactomanana da fava danta e o seu comportamento termogravimétrico foram avaliados por análise termogravimétrica. As análises foram realizadas em equipamento da TA Instruments, modelo Q50, em fluxo de ar sintético de 60 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min com varredura de 25 a 900 °C. Foi utilizada massa inicial de 5 mg de amostra.

3.2.4 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H)

A razão manose/galactose da galactomanana isolada foi determinada por RMN ^1H . A amostra foi dissolvida em D_2O a 70 °C e analisada em espectrômetro com transformada de Fourier Bruker Avance DRX 500 MHz. Foi utilizada uma sonda de gradiente inverso multinuclear equipada com espiras de blindagem-z. Foi utilizado 2,2-dimetilsilopentano-5-sulfonato (DSS) como padrão interno (0,00 ppm para ^1H).

3.2.5 Reologia

Foi realizada reologia de fluxo para as diferentes concentrações de galactomanana utilizadas na produção das nanopartículas a fim de observar mudança na viscosidade das soluções em diferentes razões galactomanana:Ag, sendo a viscosidade um fator importante na síntese de nanopartículas. As análises foram realizadas em Reômetro AR 550 da TA Instruments, com geometria do tipo cone e placa de 40 mm, varredura de cisalhamento de 0,5 a 10 s^{-1} .

3.3 Síntese dos coloides de nanopartículas de NPAg

As sínteses realizadas foram classificadas como Síntese Verde e Síntese Parcialmente verde. A síntese parcialmente verde utiliza NaBH_4 como agente redutor porém, tem como agente estabilizante a galactomanana da fava danta, que apresenta-se como uma alternativa ambientalmente mais branda.

Na síntese verde a galactomanana atua como estabilizante e também como agente redutor sob variação do pH e da temperatura, dispensando o uso de redutores fortes e nocivos ao ambiente, como o NaBH_4 .

3.3.1 Síntese parcialmente verde: Redução com NaBH_4

As sínteses com NaBH_4 foram realizadas seguindo a metodologia descrita por MEDINA-RAMIREZ *et al.* (2009) com algumas modificações. Foram realizadas sínteses mantendo a razão molar de nitrato de prata e borohidreto de sódio (NaBH_4) em 1:1 e soluções de nitrato de prata (AgNO_3) e NaBH_4 nas concentrações de 100 mmol/L e 10 mmol/L.

3.3.1.1 Reação com AgNO_3 100 mmol/L

A galactomanana foi dissolvida em 25 mL de água deionizada, em frascos de vidro sob agitação magnética à temperatura ambiente por 24 h, nas concentrações de 0,032, 0,081, 0,162 e 0,324 % (m/v) que correspondem às seguintes razões molares de unidades monossacarídicas de galactomanana da fava danta e número de mol de nitrato de prata (GFD:Ag) de 1:1, 2,5:1, 5:1 e 10:1, respectivamente.

Após a completa dissolução da galactomanana, os frascos foram cobertos protegidos da luz e então adicionados 500 μL de solução de AgNO_3 100 mmol/L. O sistema foi deixado sob agitação por 15 min para homogeneização, e em seguida foram adicionados 500 μL de solução redutora de NaBH_4 100 mmol/L. O sistema foi deixado sob agitação magnética por 3 h à temperatura ambiente, quando foi retirado da agitação e então realizadas as análises de espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis.

Para as análises de UV-Vis os coloides foram diluídos na proporção 1:12, pois eles mostraram coloração marrom intensa.

3.3.1.2 Reação com AgNO_3 10 mmol/L

A reação com solução de nitrato de prata menos concentrada (10 mmol/L) foi conduzida como descrito no item anterior, entretanto com concentrações de

galactomanana de 0,003, 0,008, 0,016, 0,032, 0,081, 0,162 e 0,324 % (m/v) que correspondem às seguintes razões molares de unidades monossacarídicas de polissacarídeo e nitrato de prata (GFD:Ag) de 1:1, 2,5:1, 5:1, 10:1, 25:1, 50:1 e 100:1, respectivamente. As concentrações da solução de AgNO_3 e NaBH_4 foram de 10 mmol/L e o volume de adição mantido em 500 μL para cada solução.

Deve-se notar que a razão 10:1 para as sínteses com AgNO_3 10 mmol/L e 100 mmol/L correspondem a concentrações diferentes de GFD. Para as sínteses com AgNO_3 10 mmol/L a concentração de galactomanana é de 0,032 % e quando utilizada AgNO_3 100 mmol/L essa concentração corresponde a 0,324 %. As análises de UV-Vis foram realizadas após 3 h de reação, sem diluição prévia.

3.3.2 Síntese verde: Variação do pH e da temperatura

Para investigar a síntese verde de formação das NPAg, a proporção de 10:1 (GFD:Ag) foi escolhida, que corresponde à concentração 0,032 % . O volume de solução AgNO_3 10 mmol/L foi mantido em 500 μL . As reações foram conduzidas a 50, 70 e 90 °C em banho de glicerina, com as soluções em pH 3, 7, 10 e 12 para cada umas das três temperaturas semelhante ao método descrito por HEBEISH *et al.*, 2010.

Após a completa dissolução da galactomanana, os frascos foram cobertos com papel alumínio e o pH ajustado para o valor requerido. Os frascos foram então deixados em banho de glicerina nas temperaturas de 50, 70 e 90 °C. Após a estabilização da temperatura foram adicionados 500 μL de solução de AgNO_3 100 mmol/L. O sistema foi deixado sob agitação magnética nas respectivas temperaturas de trabalho por 30 min, quando foi retirado da agitação e então realizadas as análises de espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis.

Para comparação do efeito da presença da galactomanana da fava danta na síntese e estabilização das nanopartículas de prata, um sistema controle foi utilizado mantendo as condições de volume, pH, temperatura e concentração de AgNO_3 , mas em ausência do polissacarídeo.

O pH das soluções foi ajustado com soluções aquosas de HNO_3 e NaOH , também utilizadas para neutralizar as soluções ao final de cada reação. Foram retiradas alíquotas para análise de UV-Vis, após 30 min de reação.

A TABELA 3 mostra um resumo das condições de síntese realizadas.

Tabela 3 – Condições de síntese para produção das nanopartículas de prata por síntese verde e parcialmente verde

Síntese	Amostra	GFD:Ag	GFD (%)	[Ag ⁺] (mmol/L)	Redutor	T (°C)	pH
	FDAgBH10	10:1	0,324				
	FDAgBH5	5:1	0,162	100	NaBH ₄	t.a.	6,8
	FDAgBH2,5	2,5:1	0,081				
	FDAgBH1	1:1	0,032				
	FDAgBH100	100:1	0,324				
	FDAgBH50	50:1	0,162				
	FDAgBH25	25:1	0,081				
	FDAgBH10	10:1	0,032	10	NaBH ₄	t.a.	6,8
	FDAgBH5	5:1	0,016				
	FDAgBH2,5	2,5:1	0,008				
	FDAgBH1	1:1	0,003				
	FDAg3/90					90	
	FDAg3/70	10:1	0,032	10	GFD/HO ⁻	70	3
	FDAg3/50					50	
	FDAg7/90					90	
	FDAg7/70	10:1	0,032	10	GFD/HO ⁻	70	7
	FDAg7/50					50	
	FDAg10/90					90	
	FDAg10/70	10:1	0,032	10	GFD/HO ⁻	70	10
	FDAg10/50					50	
	FDAg12/90					90	
	FDAg12/70	10:1	0,032	10	GFD/HO ⁻	70	12
	FDAg12/50					50	
	FDAg12/90	10:1	0,324	100	GFD/HO ⁻	90	12
	FDAg12/70					70	

3.3.3 Reprodução das melhores sínteses

Foram repetidas as reações com NaBH_4 na proporção GFD:Ag 10:1 tanto para 10 mmol/L como para 100 mmol/L e a síntese verde com o pH 12 nas temperaturas de 70 e 90 °C, com um volume de 100 mL mantendo as proporções, para avaliar a reprodutibilidade do método em maior escala e obter uma maior quantidade de compósito, necessária para a subsequente caracterização. A reação foi conduzida por 30 min, sendo os sistemas da síntese verde neutralizados com ácido nítrico, após o tempo de reação.

As três suspensões coloidais obtidas foram postas para dialisar contra água deionizada (1 L de água para cada 100 mL de suspensão coloidal) e a diálise acompanhada por condutância com medidor de condutividade da Tecnal, modelo TEC-4MP, à $25 \pm 0,1$ °C. Os coloides dialisados foram denominados FDAgBH (reduzido com NaBH_4), FDAg12/70 (reduzido com GFD em pH 12 e 70 °C) e FDAg12/90 (reduzido com GFD em pH 12 e 70 °C). Os coloides dialisados foram liofilizados para caracterização do nanocompósito seco.

3.4 Caracterização dos coloides de NPAg

3.4.1 Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As análises de UV-Vis foram realizadas em espectrofotômetro de UV-1800 da Shimadzu, em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm e varredura de 200 a 800 nm com incremento de 0,5 nm.

3.4.2 Determinação da largura de banda à meia altura (LMA)

A medida da largura de banda à meia altura, do espectro de absorção na região do UV-Vis, foi realizada por integração da banda de absorção de plasmon na região compreendida entre 320 e 520 nm, usando o programa Origin® 7.0.

3.4.3 Cinética de formação das NPAgs

A cinética de formação foi avaliada para os coloides FDAgBH, FDAg12/70 e FDAg12/70 nas concentrações 10 mmol/L e 100 mmol/L de AgNO₃. Após a completa adição da solução AgNO₃, foram retiradas alíquotas de 3 mL em diferentes intervalos de tempo até 30 min. de reação e analisadas por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis.

3.4.4 Potencial zeta ($P\zeta$)

As medidas de potencial zeta foram realizadas em cubeta capilar com 1 mL da dispersão, em equipamento ZetaSizer Nano ZS Malvern, com laser de $\lambda = 633$ nm e ângulo de detecção de 17°, a 25 °C.

3.4.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros dos nanocompósitos secos foram feitos em pastilhas de KBr em equipamento FTIR Shimadzu 8300, na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹.

3.4.6 Análise termogravimétrica (TGA)

Para a avaliação do resíduo inorgânico nos nanocompósitos e o efeito da incorporação da prata no comportamento termogravimétrico da galactomanana foram realizadas análises termogravimétricas, em equipamento da TA Instruments, modelo Q50, em fluxo de ar sintético de 60 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min e varredura de 25 a 900 °C. Foi utilizada massa inicial de 5 mg de amostra.

3.4.7 Estabilidade temporal dos coloides de NPAg

A estabilidade temporal dos coloides de NPAg foi acompanhada por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis, com medidas realizadas em diferentes intervalos de tempo após a síntese. As soluções foram estocadas à temperatura ambiente e protegidas da luz.

3.4.8 Atividade bactericida dos coloides de NPAg

O efeito dos coloides de galactomanana e nanopartículas de prata no crescimento microbiano foi avaliado de acordo com a metodologia descrita por BAUER et al., 1966, com algumas modificações. As cepas bacterianas *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 e *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 25619 foram cultivadas em meio Agar Müller-Hinton (Difco) por 24 h a 37°C. Uma colônia de cada cultura foi inoculada em caldos Triptona Glucose Extrato de Levedura (TGE). As culturas foram incubadas por 18 h a 37°C e, posteriormente, ajustadas para absorvância $0,1 \pm 0,02$ a 600 nm. Em seguida, as mesmas foram estriadas utilizando *swabs* estéreis na superfície de placas contendo Agar Müller-Hinton (Difco). Discos estéreis de papel foram adicionados nas placas. Um volume de 30 µl de cada amostra foi adicionado nos discos de papel. As placas foram incubadas por 24 h a 37°C e analisadas em relação à presença de halos de inibição ao redor de cada disco. Também foram utilizados discos comerciais contendo 10 µg do antibiótico Gentamicina e como controle positivo e discos com adição de Ag⁺ e GFD nas mesmas concentrações utilizadas para a síntese das nanopartículas para análise do efeito dos compostos quando aplicados individualmente.

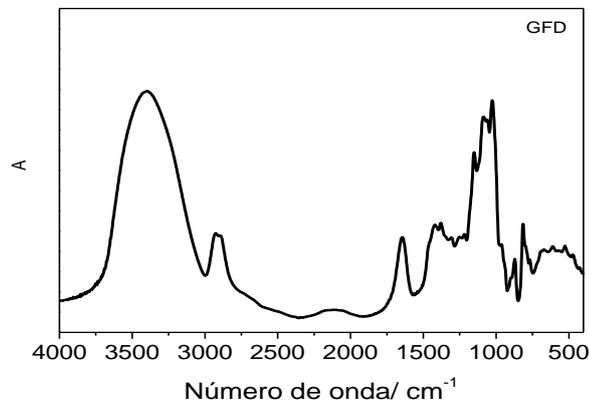
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da galactomanana da fava danta

4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A FIGURA 10 mostra o espectro de infravermelho da galactomanana da fava danta. O espectro mostrou bandas características de polissacarídeos e em concordância com outros espectros de galactomanana já reportados, como a banda em 1151 cm^{-1} , característica de estiramento de ligação glicosídica e uma banda larga em 3400 cm^{-1} indicando a presença de grupos hidroxil (-OH) (YUEN *et al.*, 2009). A presença de grupos -OH é de grande importância, uma vez que são eles que promovem a estabilização dos clusters de nanopartícula de prata (MARIA *et al.*, 2010).

Figura 10 - Espectro de absorção na região do infravermelho da galactomanana da fava danta



A partir do espectro de infravermelho na FIGURA 10 foram obtidos os valores de banda apresentados na TABELA 4, com suas respectivas atribuições.

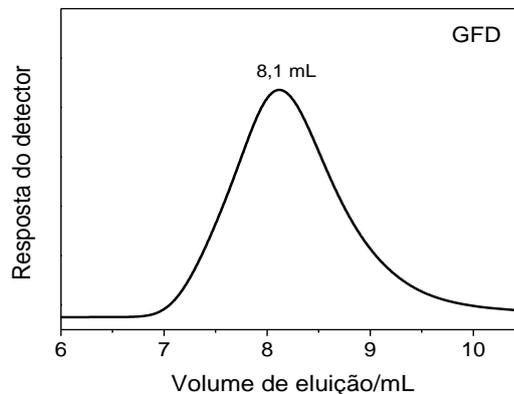
Tabela 4 – Principais atribuições de banda de absorção obtidas a partir do espectro de infravermelho para a galactomanana da fava danta (FIGUEIRÓ *et al.*, 2004, CERQUEIRA *et al.*, 2011)

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3400	$\nu(\text{O-H})$
2926/2899	$\nu_s(\text{C-H})/\nu_{\text{ass}}(\text{C-H})$
1647	$\delta(\text{O-H})$ de H_2O adsorvida
1087/1026	$\nu(\text{C-O})$ de álcool secundário/primário
872	(C-O-C) da ligação glicosídica β -D-manopirranose
815	(C-O-C) da ligação glicosídica α -D-galactopirranose

4.1.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A FIGURA 11 mostra o cromatograma de permeação em gel da galactomanana da fava danta, que apresentou distribuição de tamanho unimodal. A Equação 1 relaciona o volume de eluição obtido com a massa molar de pico estimada, utilizando a curva de calibração com padrões de pululana.

Figura 11 – Cromatograma de permeação em gel da galactomanana da fava danta



$$\text{Log MMpc} = 14,87578 - 0,99994V_e \quad (R = 0,9961) \quad (1)$$

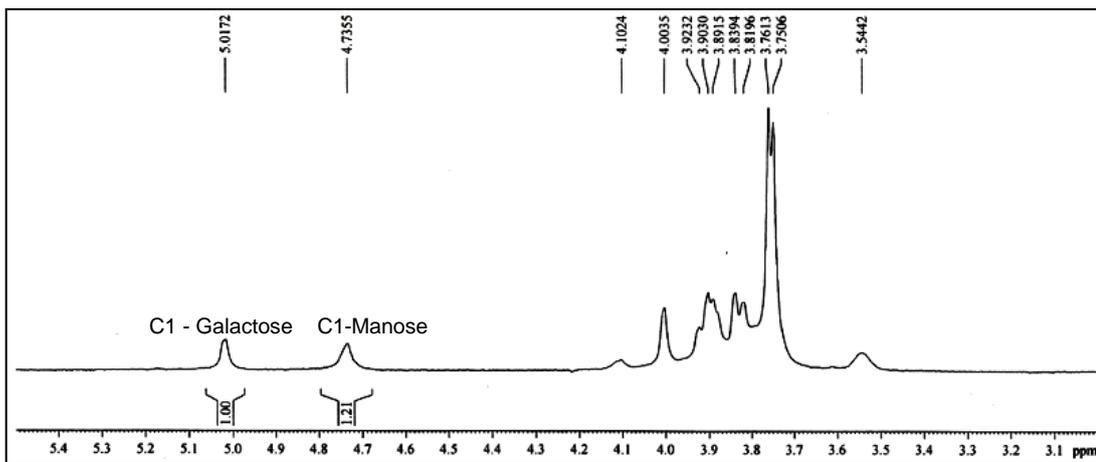
Aplicando o volume de eluição obtido ($V_e = 8,1 \text{ mL}$) na Equação 1, é obtida a massa molar de pico para a galactomanana da fava danta, que corresponde a $5,9 \times 10^6 \text{ g/mol}$. Uma vez que a galactomanana atua como agente estabilizante e protetor, dificultando a agregação da nanopartículas, uma massa molar elevada é requerida, a fim de tornar a estabilização mais eficaz.

4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H)

O espectro de RMN ^1H da galactomanana da fava danta (FIGURA 12) mostra os valores de integração para os dois picos de maior deslocamento químico (δ), que são referentes ao hidrogênio do carbono anomérico da β -D-manopiranosose e da α -D-galactopiranosose (GANTER; REICHER, 1999), pois pela presença da ligação glicosídica há um deslocamento da nuvem eletrônica diminuindo a densidade eletrônica próxima a esses hidrogênios, deixando-os mais desprotegidos. A razão

entre a integração desses picos corresponde à razão manose/galactose da galactomanana (CUNHA *et al.*, 2009). Dessa forma se a manose e a galactose apresentam área de integração de 1,21 e 1,00, respectivamente, a razão M/G para a galactomanana da fava danta utilizada é de 1,21.

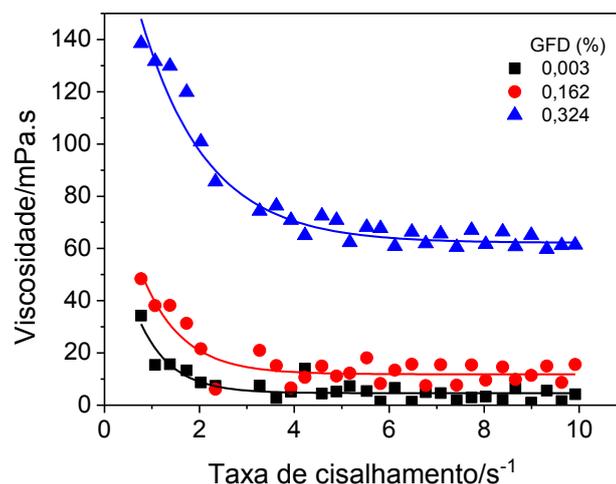
Figura 12 – Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio para a galactomanana da fava danta



4.1.4 Reologia

A FIGURA 13 mostra as curvas de viscosidade para as diferentes concentrações de solução de galactomanana utilizadas para a produção de nanopartículas de prata: 0,003, 0,162 e 0,324 % (m/v).

Figura 13 – Curvas de viscosidade com a taxa de cisalhamento para as soluções de galactomanana da fava danta nas diferentes concentrações utilizadas para a produção de nanopartículas de prata

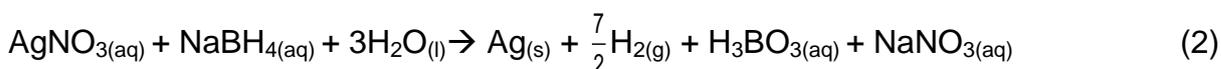


Observa-se um aumento gradativo da viscosidade com a concentração, sendo essa variação mais evidente para a solução mais concentrada. A viscosidade do meio é um fator importante na síntese de nanopartículas interferindo desde a formação das nanopartículas, pela difusão dos íons em solução, durante a formação dos sítios de nucleação, até a agregação das nanopartículas formadas (JACOB *et al.*, 2007).

4.2 Caracterização dos coloides de NPAg

4.2.1 Síntese parcialmente verde: Redução com NaBH_4

A redução da prata para a formação de nanopartículas de prata das nanopartículas de prata reduzidas com boroidreto de sódio dá-se segundo a reação apresentada na Equação 2. A reação de redução da prata por boroidreto de sódio dá-se com proporção equimolar de Ag^+ e BH_4^- .

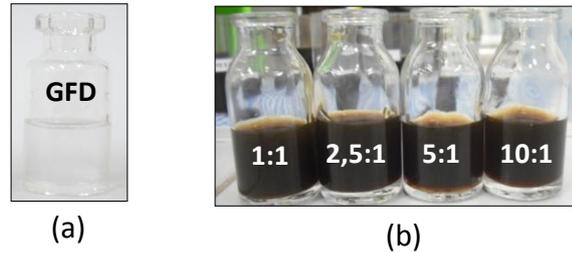


Para as sínteses foram utilizadas soluções de AgNO_3 e NaBH_4 na mesma concentração e o mesmo volume de ambas as soluções foi adicionado no meio reacional (proporção 1:1) evitando assim, o excesso de boroidreto de sódio, uma vez que esse pode atuar como agente estabilizante e tem-se por objetivo estudar o efeito estabilizante da galactomanana da fava danta, sem a interferência de outro estabilizante.

4.2.1.1 Reação com AgNO_3 100 mmol/L

Uma das evidências mais notáveis da formação de nanopartículas de prata é a cor amarela característica do coloide desse metal. Todas as dispersões apresentaram cor marrom escuro após a reação (FIGURA 14b), partindo de uma solução de galactomanana (FIGURA 14a) que apresenta-se incolor. Essa mudança de cor indica a formação de nanopartículas de prata.

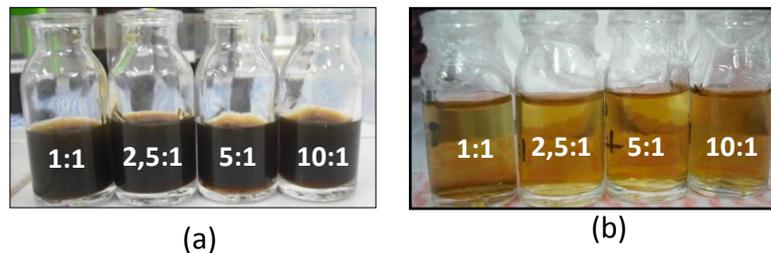
Figura 14 – Solução de galactomanana da fava danta (a), coloides de NPAg sintetizados a partir da solução de AgNO_3 100 mmol/L na presença de galactomanana da fava danta (b)



Fonte: O próprio autor.

Para as análises de UV-Vis fez-se necessário a diluição dos coloides sintetizados (FIGURA 15), pois as dispersões apresentaram absorvância acima do limite de detecção máximo do espectrofotômetro, indicando alta concentração de nanopartículas de prata.

Figura 15 – Coloides de NPAg sintetizados a partir da solução de AgNO_3 100 mmol/L (a) e após diluição na proporção 1:12 (b)

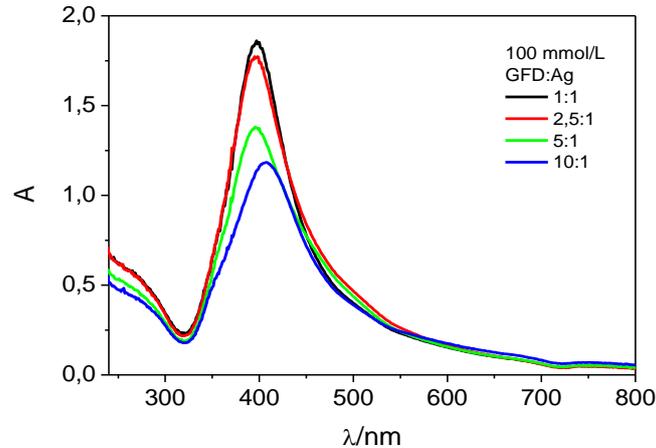


Fonte: O próprio autor.

As dispersões coloidais de metais como prata e ouro exibem uma banda característica no espectro do visível, que ocorre devido à oscilação coletiva dos elétrons na superfície da nanopartícula sendo chamada banda de plasmon ou banda plasmônica (BHUI *et al.*, 2009). Para a prata, essa banda ocorre na região de 400 nm, como pode ser observado nos espectros na FIGURA 16, obtidos a partir das diluições dos coloides produzidos.

O aparecimento de uma única banda indica a ausência de agregados, que são caracterizados pela presença de outras bandas em regiões de maior comprimento de onda ou na região de 350 nm. Pode-se também observar uma diminuição da absorvância com o aumento da concentração do polissacarídeo.

Figura 16 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para os coloides sintetizados a partir de solução de AgNO_3 100 mmol/L em presença e galactomanana após diluição (1:12)



A caracterização dos coloides de prata por espectrofotometria na região do UV-Vis fornece informações importantes sobre as nanopartículas, quanto ao seu tamanho, polidispersão e concentração, por meio dos parâmetros $\lambda_{\text{máx}}$ (comprimento de onda de absorção máxima), LMA (largura de banda à meia altura) e h (altura de banda), respectivamente.

A TABELA 5 apresenta os parâmetros obtidos a partir dos espectros de UV-Vis na FIGURA 9. Os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ mostraram-se semelhantes para as dispersões com concentrações mais baixas de polissacarídeo. Quanto maior o valor de $\lambda_{\text{máx}}$, maior o diâmetro estimado da nanopartícula, portanto, indicam que os coloides com menor concentração de GFD devem possuir menor tamanho de partícula. O coloide com maior concentração de galactomanana tem o valor de $\lambda_{\text{máx}}$ deslocado para um maior comprimento de onda, o que indica um aumento do diâmetro das nanopartículas de prata.

Tabela 5 – Valores de comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) e de largura de banda à meia altura (LMA) para os coloides de NPAg sintetizados com NaBH_4 e AgNO_3 100 mmol/L

	GFD:Ag			
	1:1	2,5:1	5:1	10:1
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	403±3,5	400±0,0	400±0,0	405±0,0
LMA(nm)	80,1±7,0	77,0±3,5	70,1±7,1	65,1±0,0
h	1,48±0,2	1,36±0,1	1,35±0,0	1,20±0,1

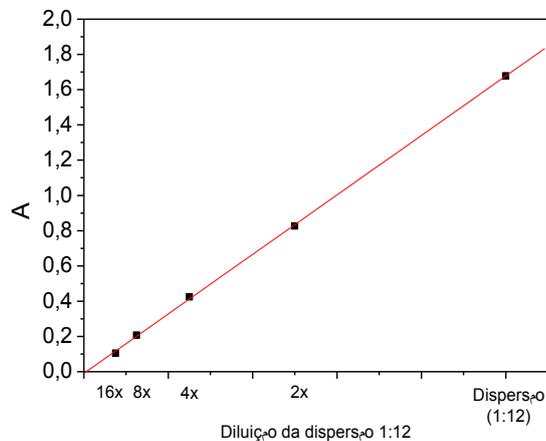
Quanto maior a largura da banda de plasmon, mais polidisperso é o sistema. Dessa forma, os valores de LMA indicam que o aumento da concentração do polissacarídeo diminui a polidispersão do coloide. Tal fato, mostra que a

galactomanana não atua apenas como estabilizante mas também exibe papel fundamental na formação de nanopartículas mais uniformes.

A altura da banda indica a concentração de nanopartícula de prata no coloide, quando maior o valor h , mais nanopartículas estão presentes no meio. Não foi observada grande variação nos valores de altura de banda, tal fato era esperado pois a concentração inicial de prata para os quatro sistemas foi a mesma, esperando-se assim, a mesma concentração final de nanopartículas.

Para afirmar a variação da altura de banda com a concentração, foram realizadas diluições sucessivas partindo da dispersão obtida da diluição na proporção de 1:12 da síntese realizada com AgNO_3 100 mmol/L a fim de avaliar a linearidade da absorvância dos coloides com a diluição e por consequência, com a concentração. A FIGURA 17 mostra a curva obtida a partir das diluições realizadas. Pode-se observar uma boa linearidade ($R=0,999$) da absorvância em função da concentração de nanopartículas de prata, podendo-se afirmar com mais segurança que a altura de banda está vinculada à concentração das nanopartículas no meio.

Figura 17 – Curva de diluição do coloide sintetizado com AgNO_3 100 mmol/L



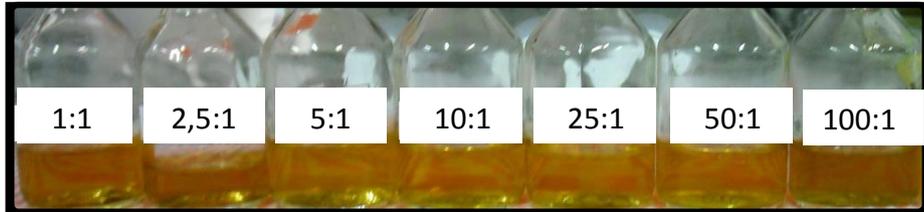
4.2.1.2 Reação com AgNO_3 10 mmol/L

A partir do observado para a síntese com solução AgNO_3 100 mmol/L, foram realizadas novas sínteses com solução de nitrato de prata menos concentrada (10 mmol/L) de modo a evitar a diluição após a síntese.

Todas as dispersões apresentaram cor amarela, desde a adição da primeira gota de solução redutora de NaBH_4 , indicando a formação imediata de nanopartículas de prata. Tal coloração permaneceu mesmo após 3 h de reação,

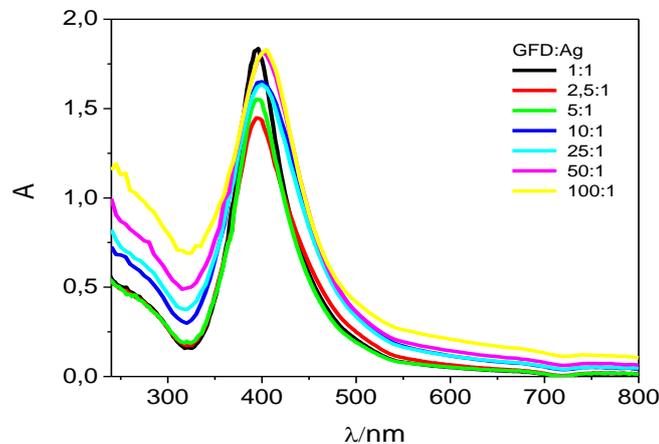
como observado na FIGURA 18. Não foi observada mudança na coloração dos coloides sintetizados com diferentes proporções de galactomanana da fava danta.

Figura 18 – Coloides sintetizados a partir das soluções de galactomanana da fava danta, AgNO_3 e NaBH_4 à temperatura ambiente



Os espectros de UV-Vis dos coloides obtidos a partir da síntese com soluções de NaBH_4 e AgNO_3 10 mmol/L são apresentados na FIGURA 19. Todos os espectros de absorção mostraram perfis semelhantes entre si, com bandas simétricas e sem o aparecimento de bandas características de agregação de nanopartículas.

Figura 19 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para os coloides de nanopartículas de prata reduzida com NaBH_4 em diferentes razões molares de GFD e Ag



O aumento da concentração de galactomanana tende a aumentar o valor da largura de banda à meia altura (LMA) e um deslocamento do comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) para regiões de maior comprimento de onda, o que pode ser observado na TABELA 6. São observadas três regiões com valores de $\lambda_{\text{máx}}$. A primeira região corresponde às proporções 1:1, 2,5:1 e 5:1 com $\lambda_{\text{máx}}$ de 395 nm, a segunda região corresponde às proporções 10:1, 25:1 e 50:1, com $\lambda_{\text{máx}}$ entre 40 e 400 nm, seguida da terceira região representada pela maior concentração de

galactomanana, a proporção 10:1 que apresentou $\lambda_{\text{máx}}$ de 407 nm. Os valores mostrados na TABELA 6 indicam um aumento no tamanho de partícula com a concentração de galactomanana, devido aos maiores valores de $\lambda_{\text{máx}}$.

Tabela 6 – Valores de comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$), largura de banda à meia altura (LMA) e altura da banda (h) para os coloides de NPAg sintetizados com NaBH_4

	GFD:Ag						
	1:1	2,5:1	5:1	10:1	25:1	50:1	100:1
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	395±1,4	395±1,4	395±1,4	404±5,7	401±1,4	402±2,8	407±2,1
LMA (nm)	62,1±8,6	72,0±2,8	67,1±7,1	81,0±5,7	72,6±3,6	72,6±3,6	67,0±2,7
h	1,51±0,3	1,21±0,1	1,34±0,1	1,44±0,1	1,30±0,1	1,30±0,1	1,21±0,0

O aumento da LMA da banda plasmônica ocorre até o coloide com proporção 10:1 com o aumento da proporção de galactomanana os valores de LMA tornam-se gradativamente menores, indicando que houve uma diminuição da polidispersão para as razões 25:1, 50:1 e 100:1.

Tal comportamento pode ser explicado pelo aumento da viscosidade de soluções mais concentradas de galactomanana. O aumento da viscosidade dificulta a mobilidade e, por conseguinte a homogeneização dos íons Ag^+ , na solução de galactomanana.

Dessa forma, quando ocorre a redução pela adição de NaBH_4 , os íons prata que são reduzidos encontram-se suficientemente próximos uns dos outros facilitando o processo de crescimento das nanopartículas, levando à um estágio de saturação com partículas de diâmetros maiores.

Os valores de altura de banda não mostraram grande variação com o aumento da concentração de galactomanana, de modo semelhante ao observado para as reação com solução AgNO_3 100 mmol/L.

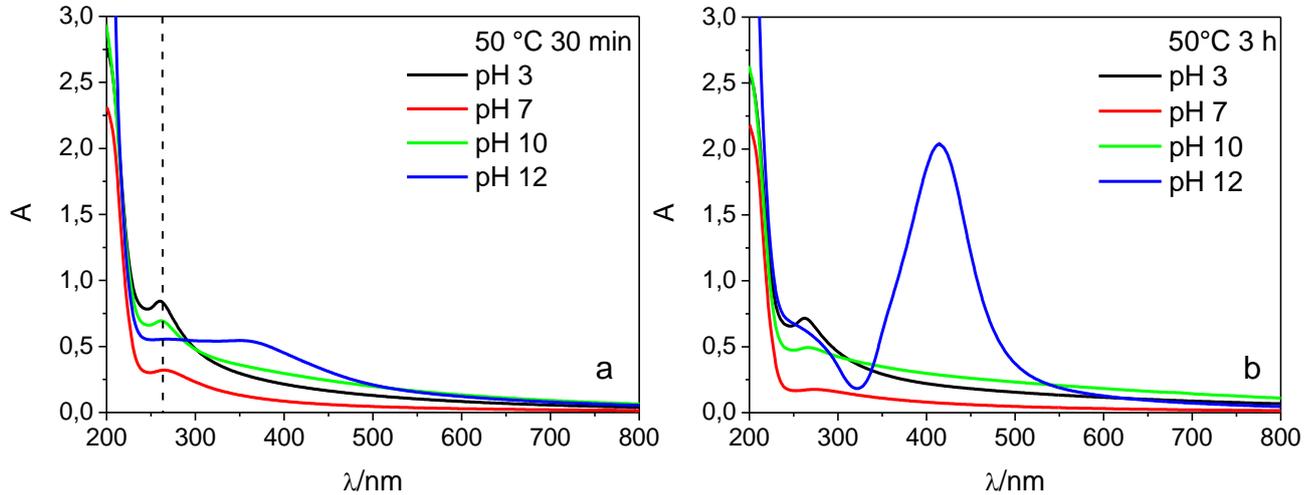
4.2.2 Síntese verde: Variação do pH e da temperatura

Para as reações de síntese verde não foi utilizado NaBH_4 como agente redutor, apenas a galactomanana atuando como agente redutor e estabilizante.

A FIGURA 20 mostra os espectros para os sistemas reacionais nos diferentes valores de pH utilizados, a 50 °C. Com trinta minutos de reação, não houve mudança de coloração de incolor para amarelo nas soluções em pH 3, 7 e 10,

acompanhada da ausência de banda plasmônica, comportamento que permanece inalterado mesmo após três horas de reação.

Figura 20 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para as sínteses verde com variação do pH, 50 °C, após 30 min (a) e 3 h (b) de reação

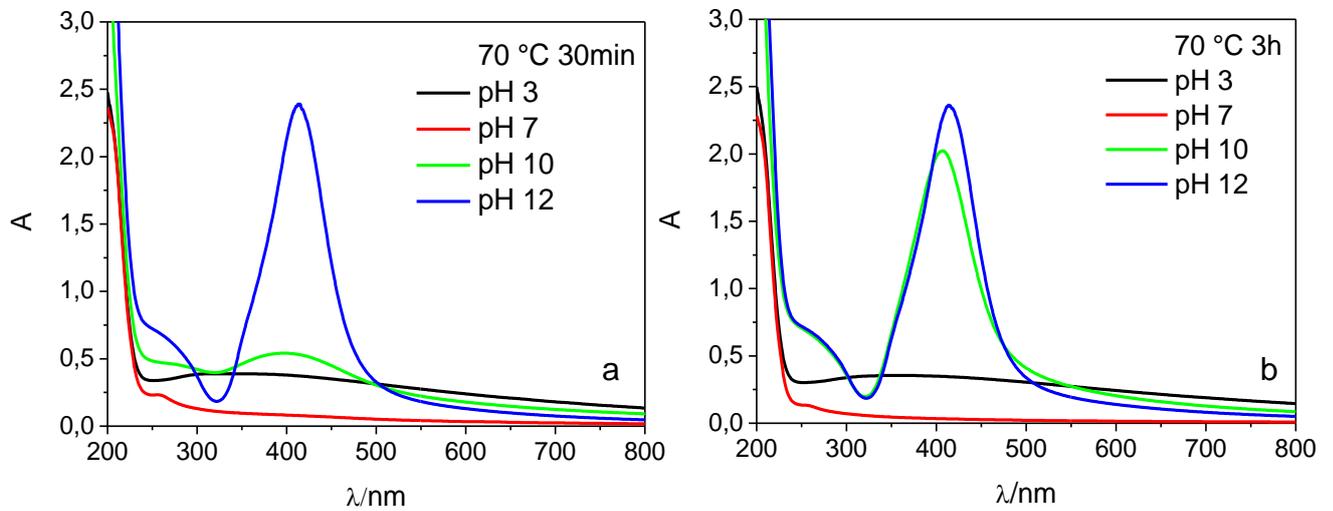


Entretanto, são observadas bandas em 260 nm, características de *clusters* de prata (UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA, 2007). Os clusters são partículas com tamanho menor que 3 nm, geradas nos sítios de nucleação, sobre as quais são reduzidos mais átomos de prata levando à formação de nanopartículas com diâmetros maiores (HENGLEIN, 1989). Os clusters Ag_4^{2+} e Ag_8^{4+} são os mais abundantes no processo de nucleação (JIANG *et al.*, 2010).

Apenas em pH 12 foi observada mudança de cor para amarelo pálido, acompanhada pelo surgimento de um ombro com máximo de absorção em 354 nm, mostrando o início da formação das nanopartículas de prata, com 30 min de reação. Esse ombro evolui para uma banda bem definida após três horas de reação, indicando a formação do coloide.

Na temperatura de 70 °C, só foi observada mudança de cor em pH 10 e 12. Nesses dois sistemas também houve o surgimento de bandas plasmônicas, bem mais intensas em pH 12, como mostra a FIGURA 21a. Após três horas de reação (FIGURA 21b) o sistema em pH 10 apresenta um aumento da intensidade da banda de plasmon o que indica a formação das nanopartículas, enquanto que o sistema em pH 12 não sofre alteração da absorbância máxima, podendo-se constatar que a reação que se processa em pH 12 já foi completada em apenas trinta minutos.

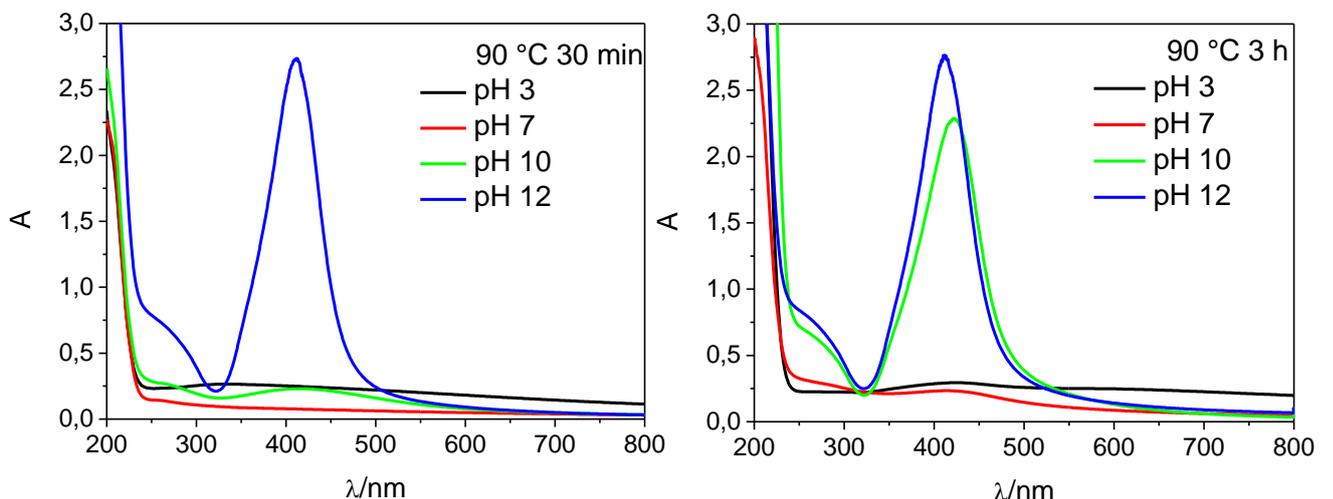
Figura 21 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para as sínteses verde com variação do pH, em 70 °C, após 30 min (a) e 3 h (b) de reação



A FIGURA 22 mostra que para a temperatura de 90 °C, de modo semelhante à 70 °C, somente em pH 12 houve formação de nanopartícula de prata com trinta minutos de reação, quando foi observada uma banda plasmônica intensa., que após três horas de reação não sofre aumento da absorbância. O efeito para o sistema em pH 10 também é semelhante nas temperaturas de 70 e 90 °C. Em trinta minutos há o aparecimento de uma banda de baixa intensidade que torna-se mais definida e intensa com três horas de reação.

A partir dos espectros de UV-Vis obtidos em diferentes temperaturas de síntese, verifica-se que as melhores condições de síntese são aquelas que ocorrem em pH 12.

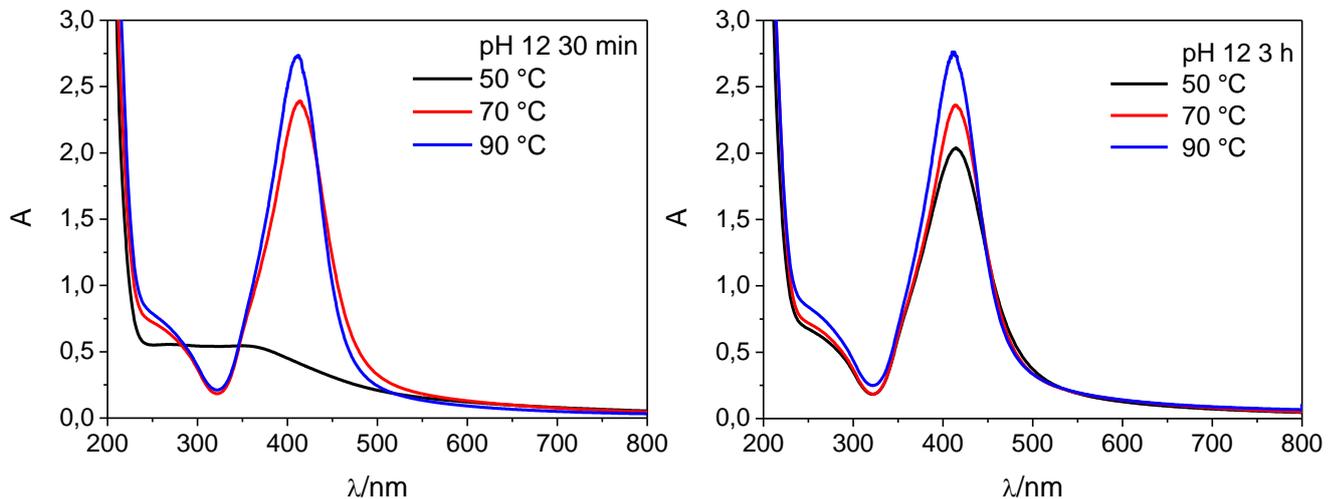
Figura 22 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para as sínteses verde com variação do pH, em 90 °C, após 30 min e 3 h de reação



Observa-se que nas temperaturas de 70 °C e 90 °C, a formação das nanopartícula é mais pronunciada. Nessas condições foram obtidas NPAg que apresentaram absorção intensa no espectro de UV-Vis com bandas simétricas e estreitas, indicando distribuição de nanopartículas com baixa polidispersão, com $\lambda_{\text{máx}}$ em 414 nm a 70 °C e 411 nm a 90 °C, essas duas condições foram escolhidas para dar continuidade aos demais experimentos.

A FIGURA 23 mostra o efeito da temperatura no pH mais favorável para a formação de nanopartículas de prata com galactomanana da fava danta.

Figura 23 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para as sínteses verde com variação da temperatura em pH 12, após 30 min e 3 h de reação

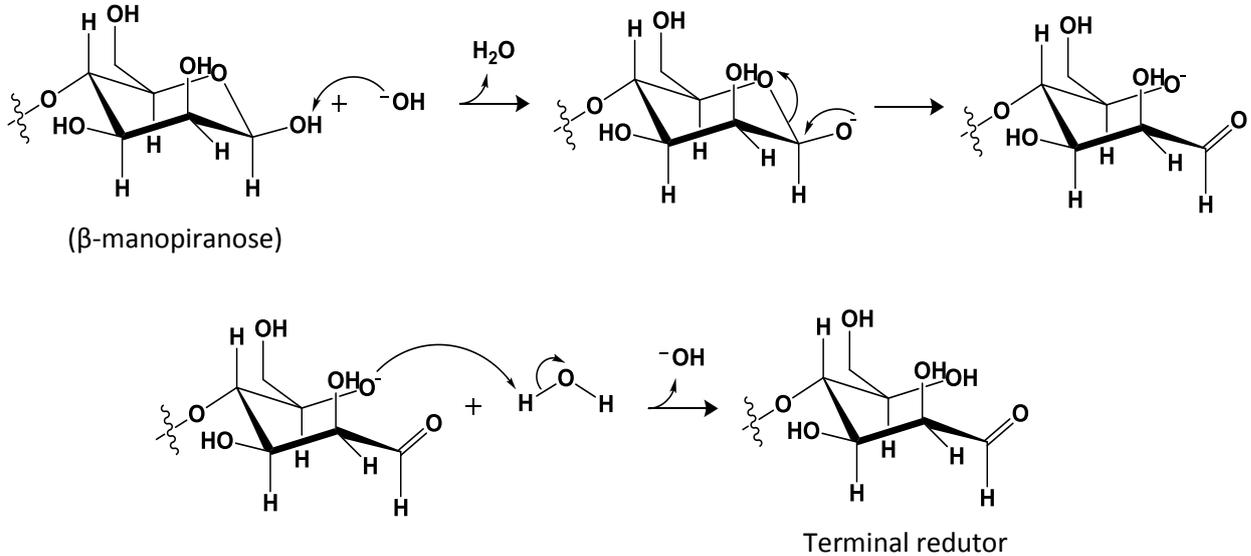


Esse efeito da temperatura também foi observado por HABELISH, 2010, para síntese verde com carboximetil celulose e por ABDEL-HALIM; AL-DEYAB, 2011, porém tal resultado só foi obtido após duas horas de reação.

Pode-se observar que o aumento do pH favorece a formação das nanopartículas de prata, exercendo efeito predominante na síntese. Tal efeito pode estar relacionado à formação de açúcar redutor nas extremidades das cadeias do polissacarídeo como proposto por SUN *et al.* (2008) para a redução de Au^{3+} por quitosana.

A FIGURA 24 mostra o mecanismo de reação proposto para a formação de açúcar redutor a partir das unidades de manose.

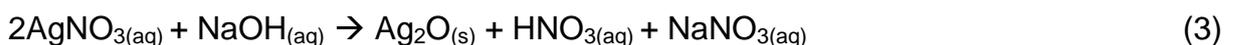
Figura 24 – Mecanismo de reação da formação de açúcar redutor partindo de uma unidade β -manopiranosídica terminal e do íon hidróxido



Fonte: Adaptado de SUN *et al.* (2008).

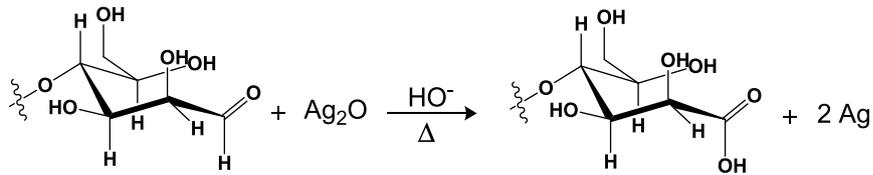
Em meio básico, os íons hidróxido atuam como base capturando o próton do grupo hidroxil ligado ao carbono C-1. Formam um alcóxido que tende a estabilizar-se pelo deslocamento do par de elétrons da carga negativa formada, originando uma carbonila com C-1, levando à quebra da ligação C–O do anel piranosídico. Esse oxigênio assume assim, carga negativa, capturando um próton da água regenerando HO^- para o meio.

A abertura do anel piranosídico forma um aldeído terminal, chamado de açúcar redutor, que na presença de íons prata, bem como de outros metais como ouro e cobre, sofre oxidação para a forma de ácido carboxílico, reduzindo a prata a Ag^0 . Assim como a manose terminal, os íons Ag^+ , introduzidos no meio reacional pela solução de AgNO_3 , também reagem com íons hidróxido formando óxido de prata (Ag_2O) (LYU *et al.*, 2010) segundo a Equação 2.



À medida que o óxido de prata é formado no meio, o mesmo sofre redução à medida que o aldeído terminal das cadeias de manose sofre oxidação formando ácido carboxílico (SAHOO *et al.*, 2009), como mostra o mecanismo reacional na FIGURA 25.

Figura 25 – Reação de redução da prata pelo terminal redutor da cadeia da galactomanana

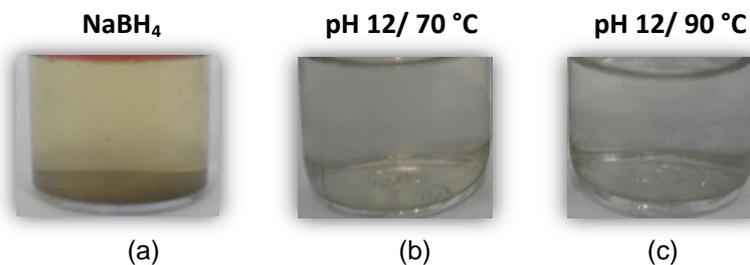


Partindo das reações e dos mecanismos apresentados, verifica-se que o polissacarídeo atua de maneira direta e efetiva como redutor da prata, assim como os íons hidróxidos, responsáveis pela formação do intermediário Ag_2O , catalisador da reação. Em meio ácido e neutro não foi observada a formação de nanopartículas ainda que mantidas as demais condições de concentração e temperatura, o que confirma a proposição.

Para dar continuidade à investigação da formação de nanopartículas de prata e sua estabilização por galactomanana da fava danta, foram realizados experimentos reproduzindo as melhores condições de síntese verde (70 e 90 °C em pH 12), além da síntese com redução com NaBH_4 , todas com a ausência do polissacarídeo.

A FIGURA 26 mostra que para a síntese verde sem a galactomanana da fava danta, não houve a formação da prata coloidal, mas sim a precipitação da prata. Com a redução com NaBH_4 , a precipitação de prata metálica também foi acompanhada de uma mudança de coloração para amarelo pálido.

Figura 26 – Dispersões após a síntese com NaBH_4 (a) e síntese verde a 70 (b) e 90 °C (c) e pH 12 em ausência da galactomanana da fava danta

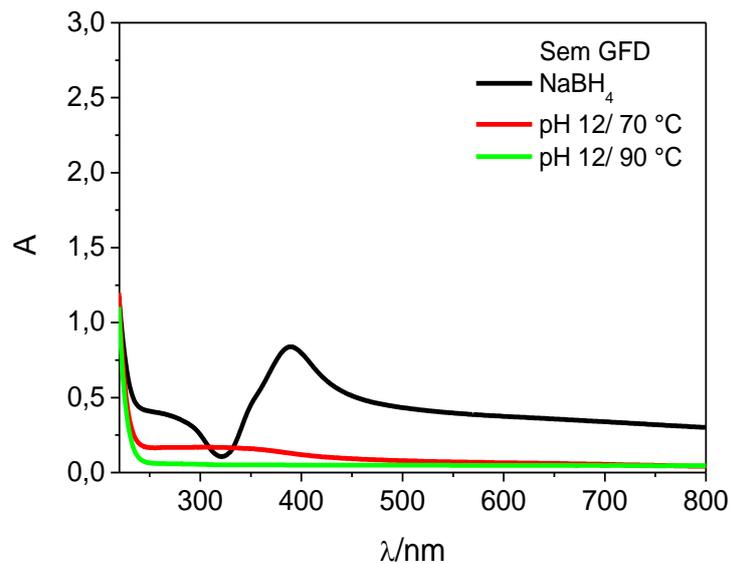


Os espectros de UV-Vis na FIGURA 27 confirmam o observado, com a formação de uma banda de plasmon assimétrica para o sistema com NaBH_4 e nenhuma banda para as soluções da síntese verde, sem galactomanana.

O aparecimento da banda de plasmon para a síntese com NaBH_4 indica a formação de prata coloidal porém, em pequena quantidade, devido à baixa absorção

no espectro de UV-Vis, e com alta polidispersão, devido à assimetria da banda. As partículas são também instáveis, uma vez que agregaram e precipitaram rapidamente dias após a síntese. Mesmo em pequena quantidade, a formação de nanopartículas de prata com NaBH_4 ocorre devido ao forte poder redutor do boroidreto de sódio.

Figura 27 – Espectros de UV-Vis para a síntese com NaBH_4 e para síntese verde a 70 e 90 °C e pH 12 em ausência da galactomanana da fava danta



Os espectros de UV-Vis comprovam a atuação da galactomanana da fava danta não apenas como estabilizantes. A galactomanana é fundamental para o processo de redução da prata na síntese verde, pois na sua ausência e do boroidreto de sódio, as nanopartículas não são formadas, mesmo quando aplicadas as mesmas condições de pH e temperatura.

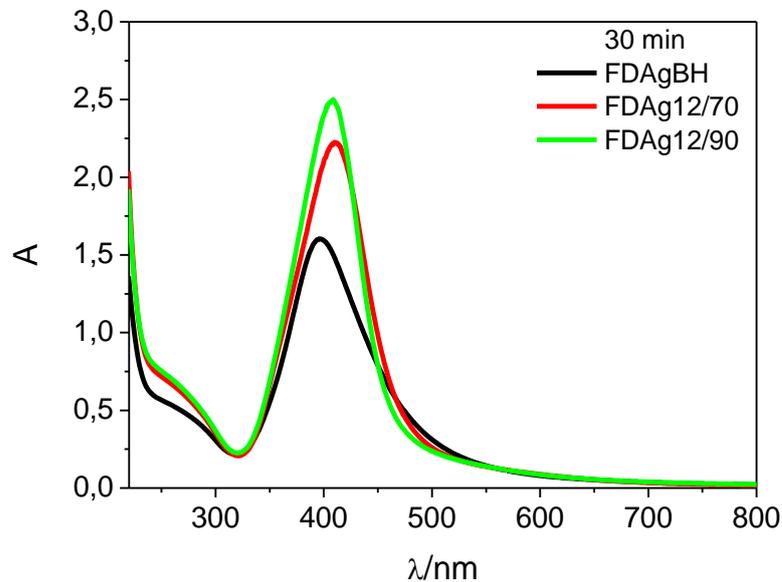
4.2.3 Reprodução das melhores condições de síntese – AgNO_3 10 mmol/L

A razão molar escolhida para a reprodução das melhores condições de síntese com AgNO_3 10 mmol/L levou em consideração o tamanho de nanopartícula estimado pelo $\lambda_{\text{máx}}$ nos espectros de UV-Vis e a proporção de polissacarídeo que levasse a uma massa final de nanocompósito suficiente para caracterização. Ainda com o objetivo de aumentar a massa final do nanocompósito o volume do sistema foi alterado para 100 mL.

A FIGURA 28 apresenta os espectros de UV-Vis, para as sínteses com aumento do volume de solução para 100 mL, nas melhores condições de síntese verde (FDAg12/70 e FDAg12/90) e para a reação com boroidreto de sódio (FDAgBH), todas com razão molar GFD:Ag 10:1, que corresponde à concentração 0,032 %(m/v) de galactomanana, após trinta minutos de reação.

Pode-se observar que após trinta minutos de reação, os coloides obtidos por síntese verde apresentaram maior absorvância que o coloide reduzido com boroidreto de sódio, indicando uma maior concentração de nanopartículas de prata.

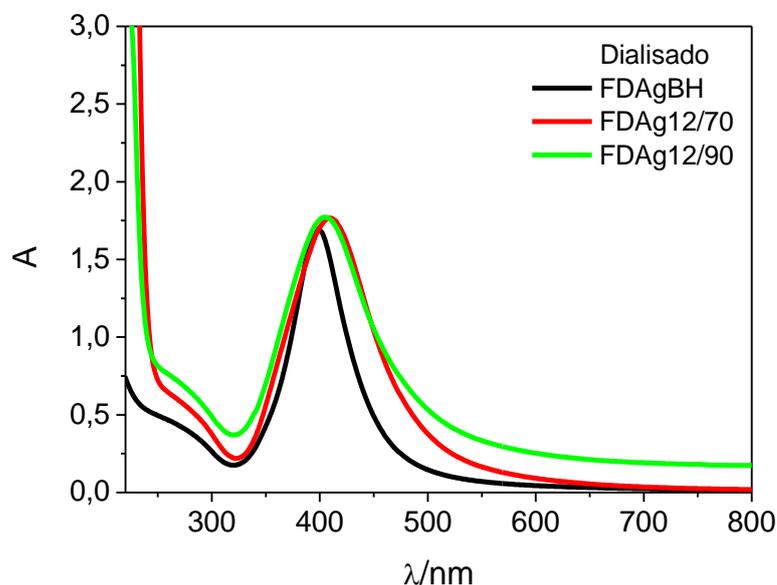
Figura 28 – Espectros de UV-Vis para a síntese com NaBH_4 e para síntese verde a 70 e 90 °C em pH 12, após 30 min de reação



Os espectros na FIGURA 29 correspondem às dispersões obtidas após a diálise, que foi realizada após a neutralização dos coloides para remover o que não reagiu durante a síntese e os íons Na^+ e NO_3^- , após a neutralização, com solução de hidróxido de sódio.

Após a diálise as bandas de plasmon para os coloides obtidos por síntese verde (FDAg12/70 e FDAg12/90) apresentaram uma absorvância menor do que a dos coloides com trinta de reação, assumindo valores bem próximos às absorvâncias do coloide FDAgBH. A eliminação dos íons durante a diálise, leva a um aumento do volume final do coloide dialisado que encontra-se dentro da membrana, esse aumento de volume diminui a concentração de NPAg levando a absorvâncias menores.

Figura 29 – Espectros de UV-Vis para a síntese com NaBH_4 e para síntese verde a 70 e 90 °C em pH 12, após diálise



A reação com NaBH_4 ocorre em meio neutro, não havendo formação de sal devido à neutralização, tendo como íons a serem eliminados pela diálise, apenas a prata iônica que não foi reduzida e (ou) excesso de NaBH_4 , que encontram-se em baixa concentração no meio. Assim, durante a diálise, o volume da dispersão coloidal permanece praticamente constante, não havendo grande variação na absorbância do sistema FDAgBH dialisado.

A TABELA 7 apresenta os parâmetros obtidos a partir das bandas plasmônicas apresentadas nas FIGURAS 28 e 29. As bandas de plasmon para os coloides obtidos mostraram discrepância dos valores de $\lambda_{\text{máx}}$ para a amostra FDAgBH e as amostras obtidas por síntese verde, antes e depois da diálise.

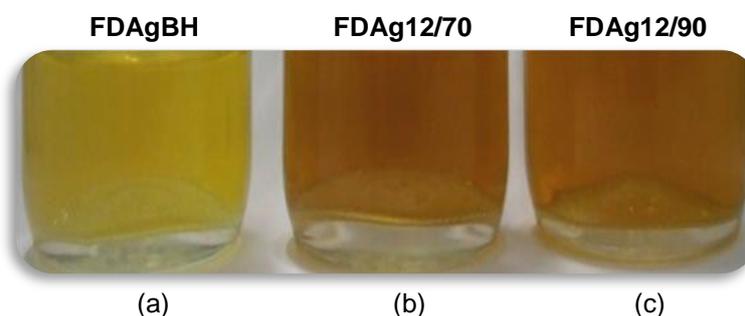
Após a diálise todas as amostras sofreram um pequeno deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$, porém a diferença mais considerável observada após a diálise foi a largura de banda que torna-se maior para os coloides FDAg12/70 e FDAg12/90, indicando que após a diálise, esses coloides tornam-se mais polidispersos do que o coloide obtido com NBH_4 . Após a diálise, a altura de banda torna-se bastante semelhante para as três amostras.

Tabela 7 – Comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$), largura de banda à meia altura (LMA) e altura da banda (h) para os coloides FDAgBH, FDAg12/70 e FDAg12/90 após 30 min de reação e após diálise

Amostra	Parâmetro	30 min	Dialisado
FDAgBH	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	396	398
	LMA (nm)	77,5	57,0
	h	1,39	1,55
FDAg12/70	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	410	408
	LMA (nm)	74,5	85,0
	h	2,03	1,55
FDAg12/90	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	408	404
	LMA (nm)	66,5	83,0
	h	2,29	1,39

A FIGURA 30 mostra a aparência das dispersões coloidais sintetizadas após diálise, onde observa-se uma cor marrom para os coloides da síntese verde em contraste com a coloração amarela observada para o coloide FDAgBH.

Figura 30 – Coloides FDAgBH (a), FDAg12/70 (b) e FDAg12/90 (c) dialisados



A intensidade da coloração está relacionada tanto com a concentração de nanopartículas no meio como ao seu diâmetro e agregação. Como observado na FIGURA 29, após a diálise a absorbância para os três coloides foi semelhante, porém, a largura das bandas plasmônicas para os sistemas verdes foi maior que a largura de banda do coloide da síntese com NaBH_4 . Bandas plasmônicas mais largas e comprimento de onda de absorção máxima deslocado para regiões de maior comprimento de onda indicam a presença de partículas maiores e mais polidispersas nos coloides FDAg12/70 e FDAg12/90.

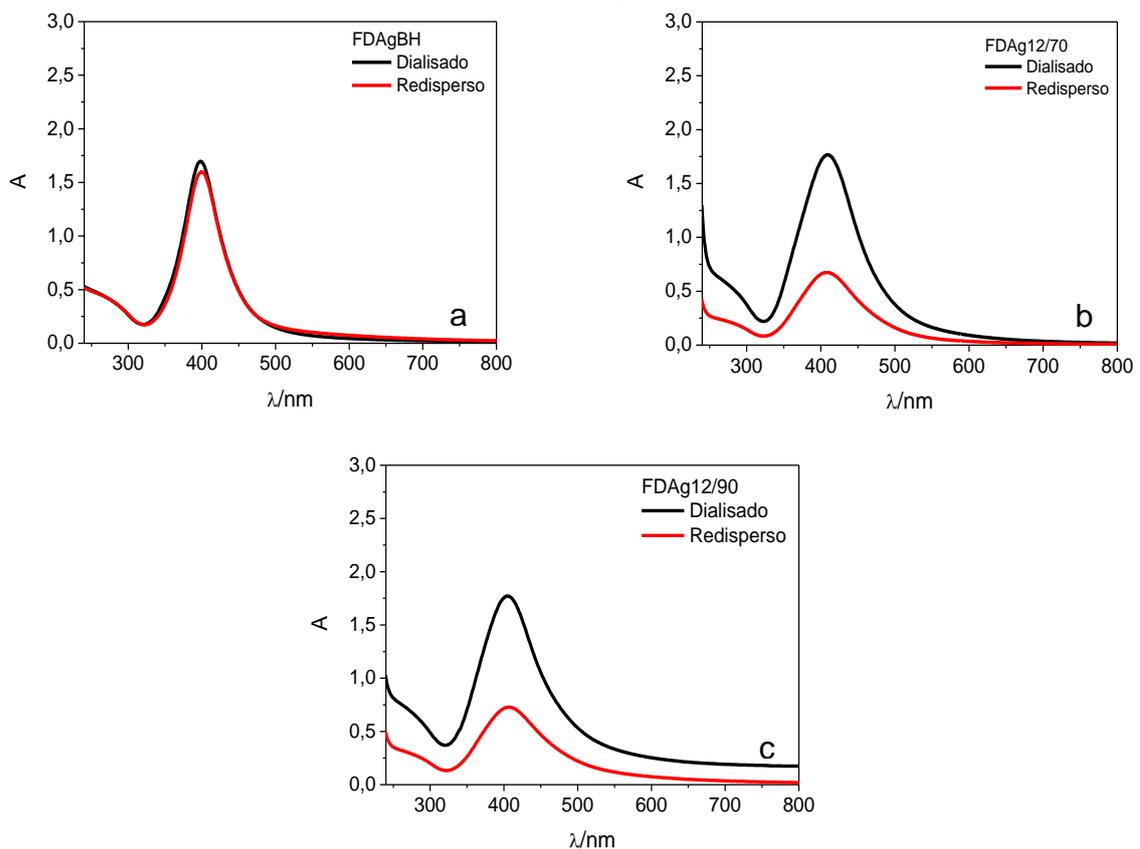
4.2.3.1 Efeito da redispersão dos nanocompósitos de NPAg

As três dispersões coloidais foram liofilizadas e redispersas para avaliar o efeito da redispersão na banda plasmônica e por consequência, nas características das nanopartículas. Para melhor comparação, os compósitos foram redispersos de modo a ser obtida uma concentração semelhante à concentração inicial de polissacarídeo de 0,0324%(m/v) (8,1 mg em 25 mL) que corresponde aproximadamente à proporção de 10:1 utilizadas para a síntese dos três sistemas.

Os espectros de UV-Vis na FIGURA 31 mostram o efeito da redispersão dos compósitos secos para cada amostra. Os três nanocompósitos apresentaram boa dispersão em água.

O coloide FDAgBH foi o que sofreu menor interferência do processo de redispersão, não tendo sido observada mudança significativa do perfil da banda plasmônica, apenas um estreitamento da banda após a redispersão. As amostras FDAg12/70 e FDAg12/90 mostraram menor intensidade das bandas de absorção, entretanto não foi observado o aparecimento de novos picos, indicando agregação de partículas

Figura 31 – Espectros de UV-Vis para os materiais obtidos a partir de NaBH_4 (a) e da síntese verde a 70 (b) e 90 °C (c) em pH 12 após diálise e após liofilização e redispersão



O efeito da redispersão pode ser avaliado melhor observando os valores da TABELA 8, obtidos a partir dos espectros mostrados na FIGURA 31.

Para os derivados da síntese verde, ocorre uma pequena diminuição dos valores de $\lambda_{\text{máx}}$, indicando uma diminuição do diâmetro de partícula com a redispersão, mas esse deslocamento é acompanhado por um aumento da LMA, que indica aumento da polidispersão do coloide.

Tabela 8 – Comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$), largura de banda à meia altura (LMA) e altura da banda (h) para os coloides FDAgBH, FDAg12/70 e FDAg12/90 antes e depois da redispersão

Amostra	Parâmetro	Dialisado	Redisperso
FDAgBH	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	398	399
	LMA (nm)	57,0	56,5
	h	1,55	1,44
FDAg12/70	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	408	406
	LMA (nm)	85,0	87,5
	h	1,55	0,59
FDAg12/90	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	404	405
	LMA (nm)	83,0	89,5
	h	1,39	0,59

A redispersão dos compósitos liofilizados foi a etapa que causou maior efeito sobre a banda de plasmon dos derivados da síntese verde, pois para a mesma concentração de compósito esses derivados apresentaram menor absorvância que o derivado FDAgBH. Isso mostra que para uma mesma massa de compósito há maior concentração de nanopartículas no compósito FDAgBH do que nos compósitos FDAg12/70 e FDAg12/90.

Os três coloides avaliados apresentaram boa estabilidade frente ao processo de liofilização seguido de redispersão, não mostrando bandas de agregação nem grande variação dos parâmetros obtidos por análise de UV-Vis.

4.2.4 Reprodução das melhores condições de síntese – AgNO_3 100 mmol/L

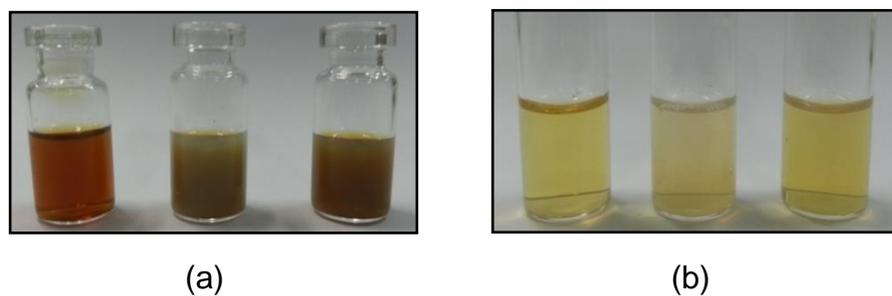
As melhores condições de síntese também foram avaliadas partindo de uma maior concentração de prata (100 mmol/L), com concentração de GFD de 0,032% (GFD:Ag, 1:1), aumentando também o volume para 100 mL.

Como observado para a síntese com NaBH_4 e AgNO_3 100 mmol/L, descrita no item 4.2.1.1, as dispersões apresentaram cor intensa já em trinta minutos

de reação, não sendo possível a leitura direta das dispersões obtidas após a síntese, sendo necessária a diluição, realizada também na proporção de 1:12.

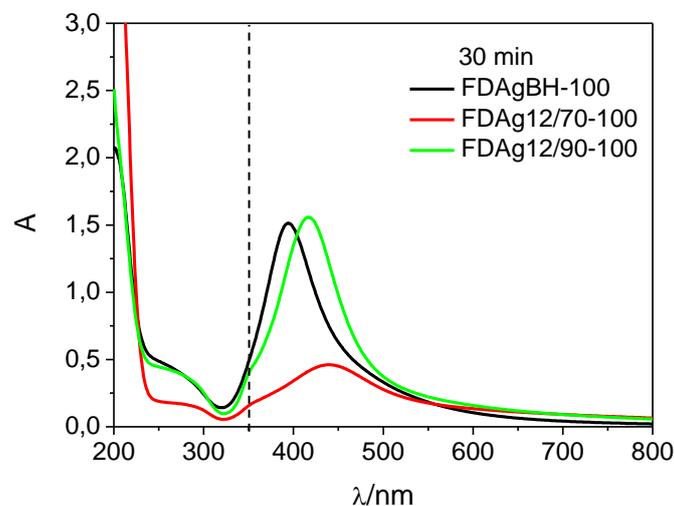
A FIGURA 32 mostra os coloides obtidos por redução com NaBH_4 e por síntese verde, partindo de uma solução mais concentrada de AgNO_3 , antes e depois da diluição.

Figura 32 – Coloides de NPAg sintetizados a partir da solução de AgNO_3 100 mmol/L com redução com NaBH_4 (FDAgBH-100) e por síntese verde em pH 12, nas temperaturas de 70 e 90 °C (FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100) antes (a) e depois da diluição (b)



A FIGURA 33 mostra os espectros de UV-Vis obtidos após a diluição das amostras FDAgBH-100, FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100. Os espectros, mostram que as bandas de plasmon para os sistemas com NaBH_4 e síntese verde a 90 °C. São bem semelhantes, porém a amostra FDAg12/70-100 mostrou uma banda menos intensa e menos uniforme.

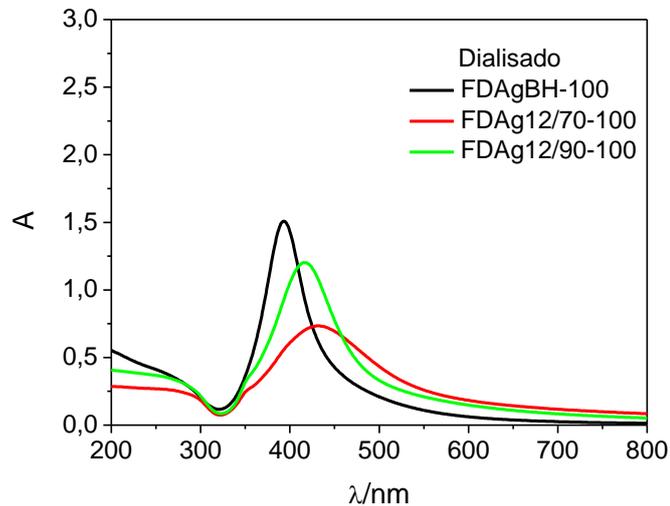
Figura 33 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para os coloides FDAgBH-100, FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100 sintetizados a partir de solução de AgNO_3 100 mmol/L, após 30 min de reação e diluição (1:12)



As bandas dos coloides obtidos por síntese verde também apresentaram um ombro em 350 nm, característico de agregação de nanopartículas de prata ou da presença de partículas não esféricas, o que também foi observado por POPA et al., 2007, com o aumento da temperatura na síntese de nanopartículas de prata.

O sistema reacional com NaBH_4 foi dialisado e as dispersões obtidas por síntese verde em pH 12 a 70 e 90 °C foram neutralizadas e então dialisadas. A FIGURA 34 mostra os espectros de UV-Vis obtidos a partir dos coloides dialisados com subsequente diluição na proporção 1:12.

Figura 34 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para os coloides FDAgBH-100, FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100 sintetizados a partir de solução de AgNO_3 100 mmol/L, após diálise e diluição (1:12)



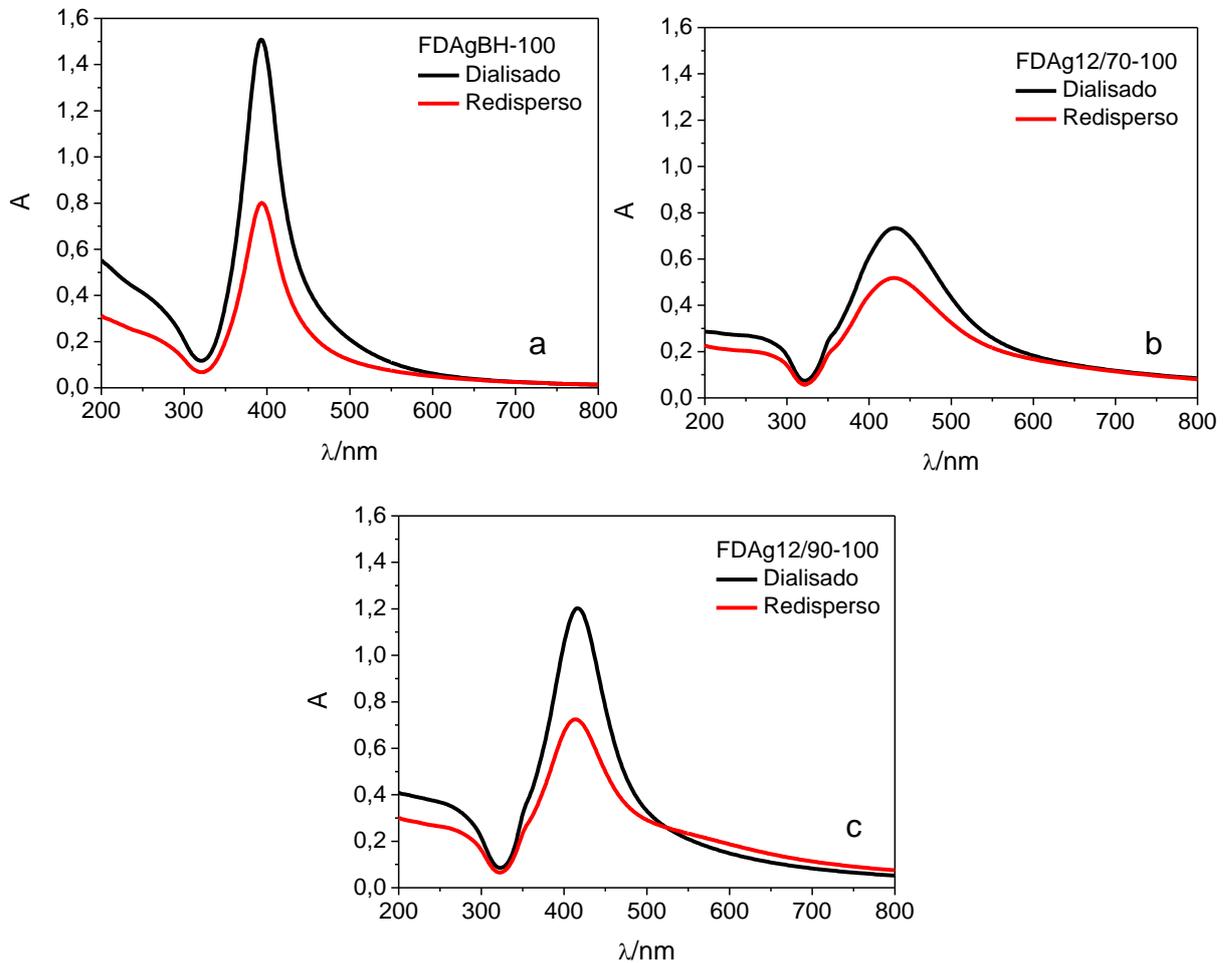
Pouca variação foi observada nas bandas de plasmon após a diálise, a banda da amostra FDAg12/90-100 apresentou absorvância menor, enquanto que o coloide FDAg12/70-100 teve um aumento na absorvância.

4.2.4.1 Efeito da redispersão dos nanocompósitos de NPAg

Os coloides foram liofilizados e o material seco redisperso em água deionizada, nas mesmas condições estabelecidas para a síntese com AgNO_3 10 mmol/L (8,1 mg em 25 mL de água).

Os espectros na FIGURA 35 mostram as bandas plasmônicas dos coloides obtidos após redispersão.

Figura 35 – Espectros de UV-Vis para os materiais obtidos a partir de NaBH_4 (a) e da síntese verde a 70 (b) e 90 °C (c) em pH 12, partindo de AgNO_3 100 mmol/L, após diálise e após liofilização e redispersão



A amostra FDAgBH-100 foi a que menos sofreu interferência do processo de redispersão. Para a síntese verde a 70 e 90 °C, a banda de agregação em 350 nm foi mantida, mas apenas para a síntese verde a 90 °C foi observado o aparecimento de um segundo ombro característico de agregação na região de 550 nm.

A TABELA 9 apresenta os parâmetros obtidos a partir dos espectros dos coloides sintetizados com AgNO_3 100 mmol/L. Segundo os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e LMA, a síntese com NaBH_4 e GFD levou a nanopartículas menores e menos polidispersas do que às sintetizadas por síntese verde.

Tabela 9 – Comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$), largura de banda à meia altura (LMA) e altura da banda (h) para os coloides FDAgBH-100, FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100, com 30 min de reação, antes e depois da redispersão

Amostra	Parâmetro	30 min	Dialisado	Redisperso
FDAgBH-100	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	394	392	393
	LMA (nm)	66,5	52,0	53,5
	h	1,33	1,37	0,72
FDAg12/70-100	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	436	426	423
	LMA (nm)	102	103	104
	h	0,30	0,51	0,34
FDAg12/90-100	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	416	416	411
	LMA (nm)	73,0	75,0	79,0
	h	1,35	1,03	0,56

Pode-se verificar que não houve grande variação nos valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e LMA após a diálise e a redispersão, indicando que o tamanho de partícula e a polidispersão dos coloides não foram afetados pelo processo de diálise, secagem e redispersão, mostrando a estabilidade dos coloides e nanocompósitos produzidos.

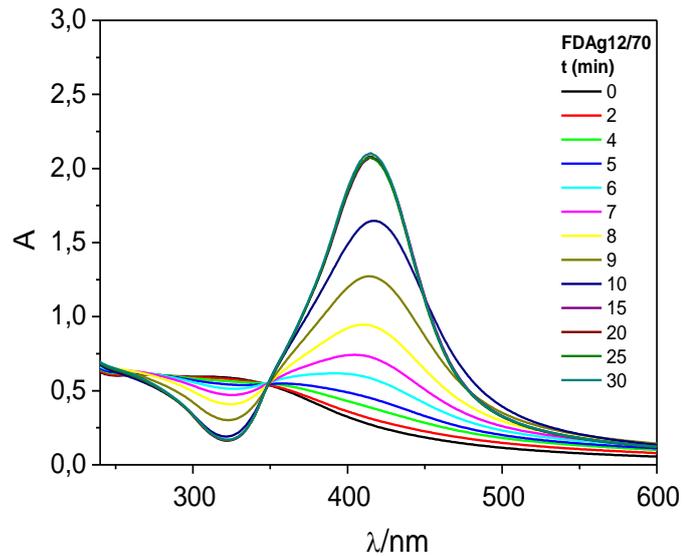
4.2.5 Cinética de formação das NPAg

A formação de nanopartículas de prata reduzidas com NaBH_4 ocorre rapidamente, sendo difícil acompanhar a sua cinética de formação. Entretanto, a formação de nanopartículas de prata por síntese verde permite o acompanhamento da cinética de formação por ocorrer de forma mais lenta.

A FIGURA 36 mostra os espectros de absorção na região do UV-Vis em diferentes intervalos de tempo para as sínteses verde realizada a 70 °C. Pode-se observar um aumento gradativo da absorbância com o tempo de reação semelhante ao comportamento observado por PATAKFALVI; VIRÁNYI; DÉKÁNY, 2004, para nanopartículas de prata estabilizadas por PVA.

É observado que a reação se completa com 15 min, quando não é mais observada mudança nos valores de absorbância. Também foi verificada a presença de um ponto isobéstico bem definido em 348 nm, onde todos os espectros apresentam o mesmo valor de absorbância, o que significa que as espécies se interconvertem durante a reação e possuem o mesmo coeficiente de extinção nesse dado comprimento de onda (IUPAC, 2007).

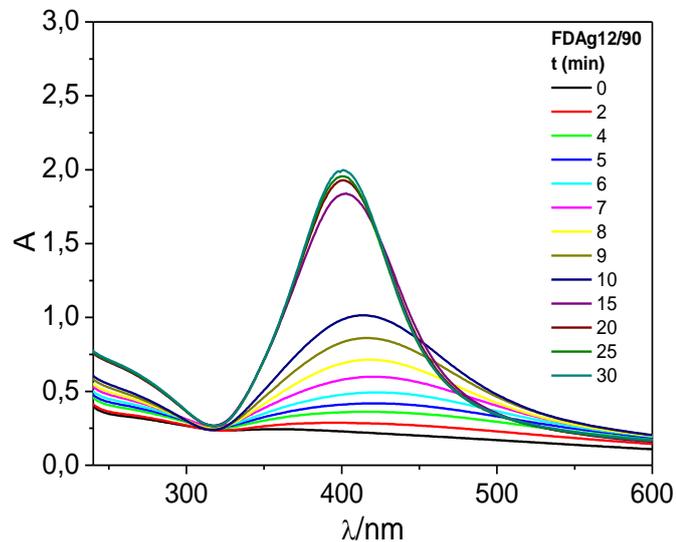
Figura 36 – Espectros de UV-Vis em diferentes intervalos de tempo para o coloide FDAg12/70



O ponto isobéptico é observado em reações onde a conversão dos reagentes em produtos dá-se de maneira direta, sem a formação de intermediários.

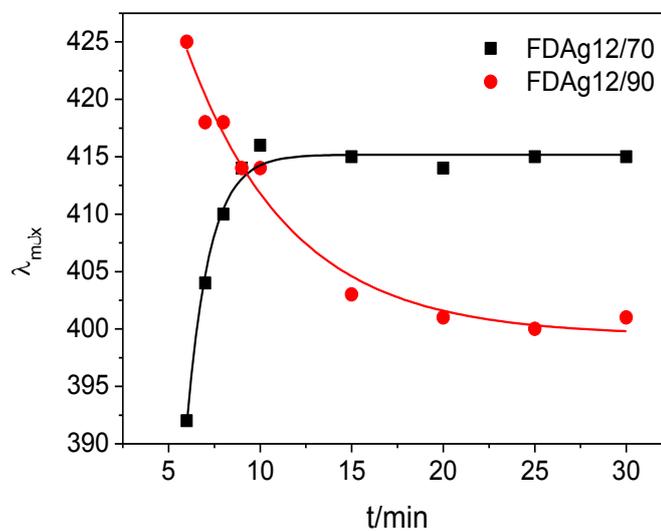
Os espectros de UV-Vis em diferentes intervalos de tempo para as sínteses verde realizada a 70 °C são apresentados na FIGURA 37. Pode-se observar perfis distintos para as reações conduzidas nas duas diferentes temperaturas. Para o coloide FDAg12/90 ocorre um aumento gradativo da absorvância com o tempo até 10 min de reação, seguido de uma rápida variação da absorvância entre 10 e 15 min de reação. Na temperatura de 90 °C o término da reação dá-se em 20 min de reação.

Figura 37 – Espectros de UV-Vis em diferentes intervalos de tempo para o coloide FDAg12/90



A diferença entre o mecanismo de formação das NPAg nas duas diferentes temperaturas fica ainda mais claro quando são observados os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ com o tempo de reação, como mostra a FIGURA 38. Na temperatura de 70 °C observa-se um aumento gradativo do valor de $\lambda_{\text{máx}}$ até não haver mais variação em 415 nm. Esse aumento do valor de $\lambda_{\text{máx}}$ indica que com o tempo de reação ocorre um aumento do tamanho de partícula.

Figura 38 – Variação dos valores de $\lambda_{\text{máx}}$ com o tempo de reação para a síntese verde em pH 12 nas temperaturas 70 e 90 °C

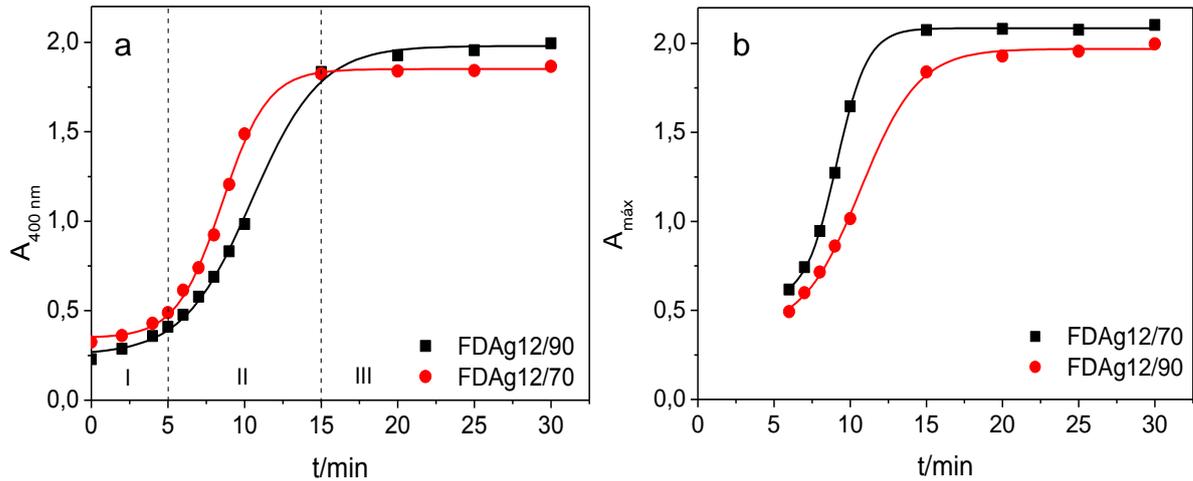


Comportamento inverso é observado quando a reação acontece a 90 °C. A reação começa a ocorrer com $\lambda_{\text{máx}}$ de 425 nm e desloca-se para menores comprimento de onda à medida que se processa, chegando a um valor onde sofre pouca variação, em aproximadamente 400 nm. Essa variação de $\lambda_{\text{máx}}$, indica que o diâmetro das nanopartículas diminui com o tempo de reação, na temperatura de 90 °C.

A FIGURA 39a mostra a evolução da absorbância das dispersões coloidais com tempo, para a síntese verde. Pode-se observar claramente para as duas curvas, três regiões características da cinética de formação das nanopartículas: I) Nucleação, período de indução, onde são formados os sítios sobre os quais serão reduzidos os átomos de prata, formando as nanopartículas no estágio seguinte, ocorre um pequeno aumento da absorbância; II) Crescimento, quando ocorre um aumento rápido e linear da absorbância, indicando o aumento da concentração de

nanopartículas e III) Saturação, quando não ocorre grande variação na absorbância (RATKE; VOORHEES, 2002).

Figura 39 – Evolução da absorbância em 400 nm e da $A_{\text{máx}}$ com o tempo para as sínteses verde em pH 12 a 70 e 90 °C

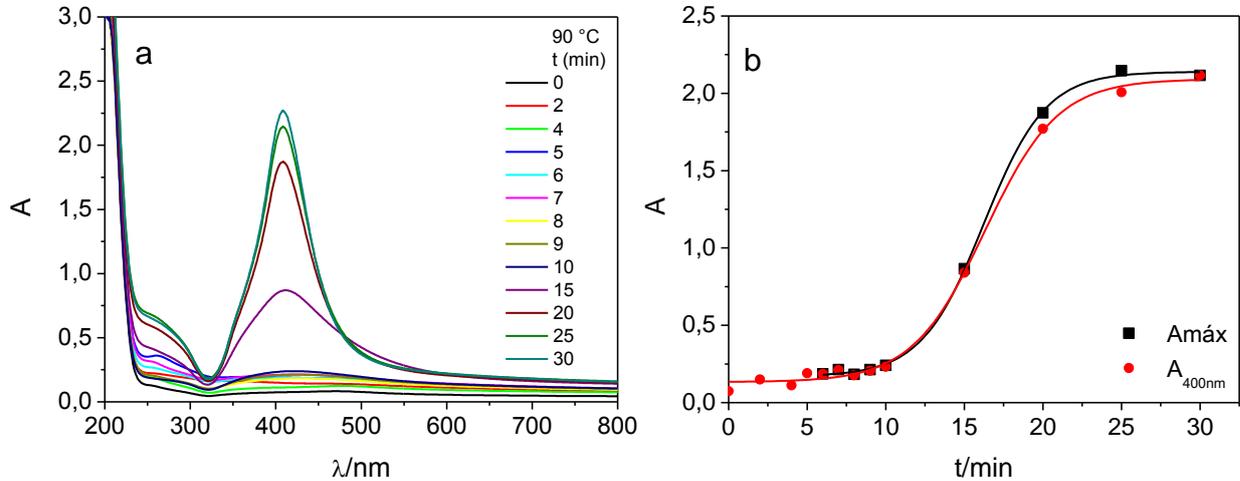


Por acontecer em temperatura mais elevada esperava-se que a reação para o derivado FDAg12/90 fosse completada em menor tempo, porém isso não foi observado. Na temperatura de 70 °C, o crescimento das nanopartículas dá-se de forma mais gradativa, não sendo afetada de maneira significativa pela perturbação imposta ao sistema ao serem retiradas as alíquotas. Como a etapa de crescimento das nanopartículas na temperatura de 90 °C ocorre mais rapidamente, o sistema é mais sensível à remoção de alíquotas durante a etapa de crescimento, sendo necessário para uma melhor investigação da cinética de formação, a análise da reação em fluxo, sem a remoção de alíquotas.

A cinética de formação das nanopartículas também foi avaliada para as sínteses verde obtidas a partir da solução AgNO_3 100 mmol/L e o espectros obtidos são apresentados na FIGURA 40.

O aumento da absorbância para a cinética a 90 °C com AgNO_3 100 mmol/L não ocorre de maneira gradual, não sendo possível observar com clareza a etapa de crescimento. Verifica-se a etapa de nucleação, onde não há grande variação da absorbância com o tempo, seguida da etapa de saturação onde se inicia a estabilização dos valores de absorbância máxima.

Figura 40 – Espectros de UV-Vis em diferentes intervalos de tempo para o coloide FDAg12/90-100 (a) e a evolução da absorvância em 400 nm e da $A_{m\acute{a}x}$ (b) com o tempo para as s\ntese verde em pH 12 a 90 °C, partindo da solu\c\c3o AgNO₃ 100 mmol/L



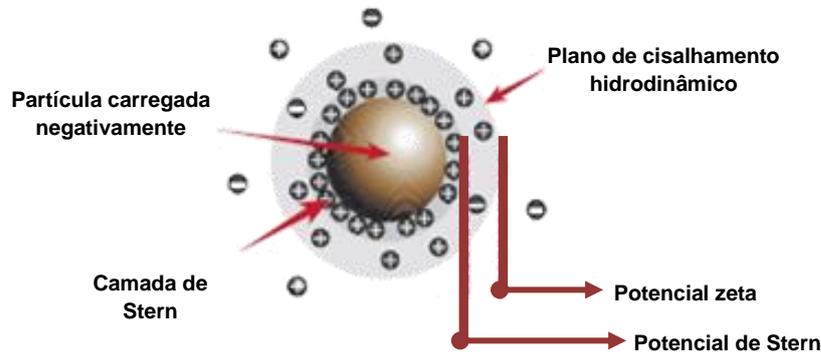
As curvas de evolu\c\c3o da absorv\nc\nc2a com o tempo de rea\c\c3o (FIGURA 40b) mostram que com o aumento da prata e da concentra\c\c3o de galactomanana a forma\c\c3o de nanop\rt\nc2ulas de prata \xc9 mais lenta do que para \xc0quela conduzida com menor concentra\c\c3o de GFD e AgNO₃ 10 mmol/L. A diminui\c\c3o da velocidade de rea\c\c3o com o aumento da concentra\c\c3o do estabilizante tamb\m foi observada por PATAKFALVI; VIR\c2ANYI; D\c2EK\c2ANY, 2007, para o PVA na s\ntese de nanop\rt\nc2ulas de prata.

N\c3o foi observada banda de plasmon para nenhuma das al\nc2quotas obtidas na cin\nc2tica a 70 °C. Tal fato pode estar relacionado \xc0 perturba\c\c3o do sistema no processo de nuclea\c\c3o e crescimento, dificultando o processo auto catal\ntico pelo qual se d\c2a a forma\c\c3o das nanop\rt\nc2ulas (ZAHEER; RAFIUDDIN, 2012).

4.2.6 Potencial Zeta ($P\zeta$)

O potencial zeta \xc9 uma propriedade f\nc2sica de p\rt\nc2ulas em suspens\c3o, sendo definido pelo potencial da interface s\nc2lido-l\nc2quido, pr\nc2ximo ao plano de cisalhamento hidrodin\nc2mico da p\rt\nc2cula (DOUGHERTY *et. al.*, 2008), como ilustra a FIGURA 41.

Figura 41 – Esquema de distribuição iônica ao redor de uma partícula carregada



Fonte: Adaptada de MALVERN (2009)

Os fatores que mais afetam o potencial zeta são: pH, condutividade e concentração. Tipicamente na faixa de pH compreendida entre 4 e 7,5 os coloides apresentam $-30 \text{ mV} \leq P\zeta \leq +30 \text{ mV}$. Valores dentro dessa faixa indicam instabilidade do coloide (ALVAREZ-PUEBLA, 2005), facilitando a agregação e conseqüente sedimentação das partículas.

A TABELA 10 mostra os valores de potencial zeta para os coloides sintetizados. A partir desses valores pode-se inferir que todos os coloides possuem partículas com carga superficial negativa. Os valores apresentados e seus respectivos desvios padrão mostram que durante o processo de obtenção dos coloides não há mudança significativa no potencial zeta e nenhuma tendência foi observada entre o processo de diálise e redispersão e o potencial zeta.

Tabela 10 – Valores de potencial zeta em diferentes etapas do processo de obtenção para os coloides sintetizados

AgNO ₃ (mmol/L)	Amostra	Pζ (mV)		
		30 min	Dialisado	Redisperso
10	FDAgBH	-8,30±0,06	-5,11±0,82	-4,56±1,16
	FDAg12/70-10	-8,73±0,22	-9,38±0,81	-11,2±0,70
	FDAg12/90-10	-10,9±0,85	-7,87±0,68	-12,3±1,27
100	FDAgBH	-11,7±2,93	-2,08±0,61	-5,47±0,68
	FDAg12/70-100	-11,9±0,91	-10,6±1,24	-7,80±1,00
	FDAg12/90-100	-5,90±1,80	-8,45±0,82	-3,66±0,50

Os coloides sintetizados, apesar de apresentarem potencial pouco negativo, mostraram boa estabilidade. Essa estabilidade deve estar relacionada à

estabilidade estérica pela presença das cadeias de galactomanana, evidenciando a importância da GFD na produção de coloides estáveis sem a necessidade de estabilizantes nocivos como o NaBH_4 . Potencial zeta semelhante (-12,4 mV) foi observado para coloides comerciais de prata estabilizados por PVA (NANOCOMPOSIX, 2012).

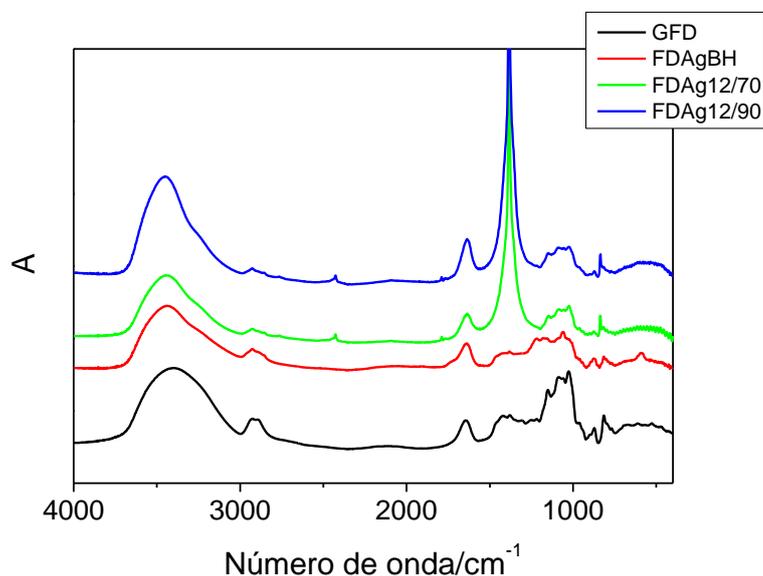
4.2.7 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras dialisadas e liofilizadas dos coloides de NPAg estabilizadas por GFD são mostrados na FIGURA 42.

A banda intensa em 1384 cm^{-1} é observada apenas para os derivados da síntese verde. Esta é característica de estiramento da ligação N-O de nitratos (NAKAMOTO, 1978). O nitrato é introduzido no meio reacional pelo sal de prata e também pelo ácido nítrico utilizado na neutralização, porém, durante a diálise espera-se que moléculas pequenas, como os sais formados durante o processo, sejam eliminadas.

Dessa forma, a presença de nitrato no compósito obtido após a diálise não era esperada, uma vez que a diálise foi acompanhada por condutância e o processo foi parado apenas quando a água da diálise apresentou condutância semelhante à da água deionizada. A presença de nitrato após a diálise deve ser investigada posteriormente pois este pode estar como contra-íon.

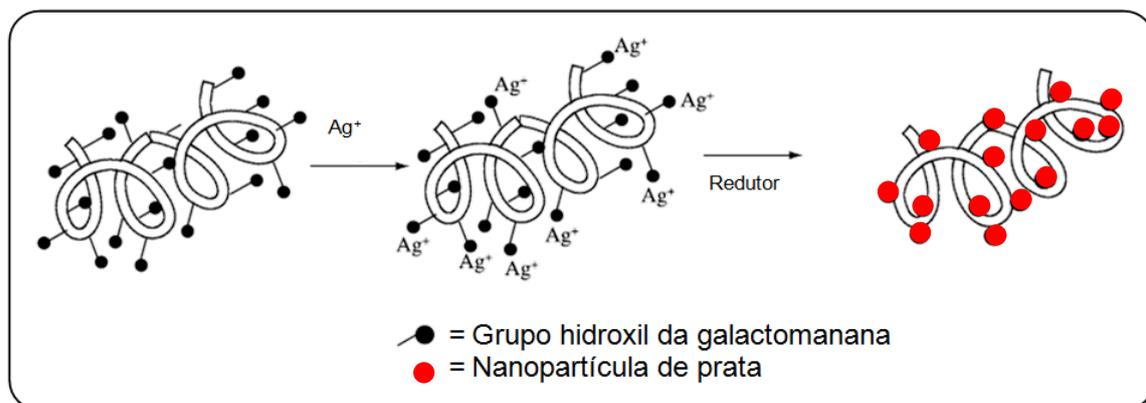
Figura 42 – Espectros de absorção na região do infravermelho da galactomanana da fava danta e dos compósitos FDAgBH, FDAg12/70-10 e FDAg12/90-10



Pode-se observar para os três compósitos, um estreitamento da banda característica de estiramento de ligação O–H na região de 3400 cm^{-1} em relação à galactomanana da fava danta, devido à interação dos íons prata com o polissacarídeo, tal comportamento também foi observado por BERNI NETO, RIBEIRO e ZUCOLOTTO (2008) para a estabilização de nanopartículas usando álcool polivinílico (PVA).

Uma proposta de estabilização da prata ocorre por interações do tipo íon-dipolo, onde a prata iônica seria estabilizada pelo dipolo gerado pelas hidroxilas da cadeia da galactomanana como mostra a FIGURA 43.

Figura 43 – Esquema da interação dos íons prata com as hidroxilas da cadeia de galactomanana

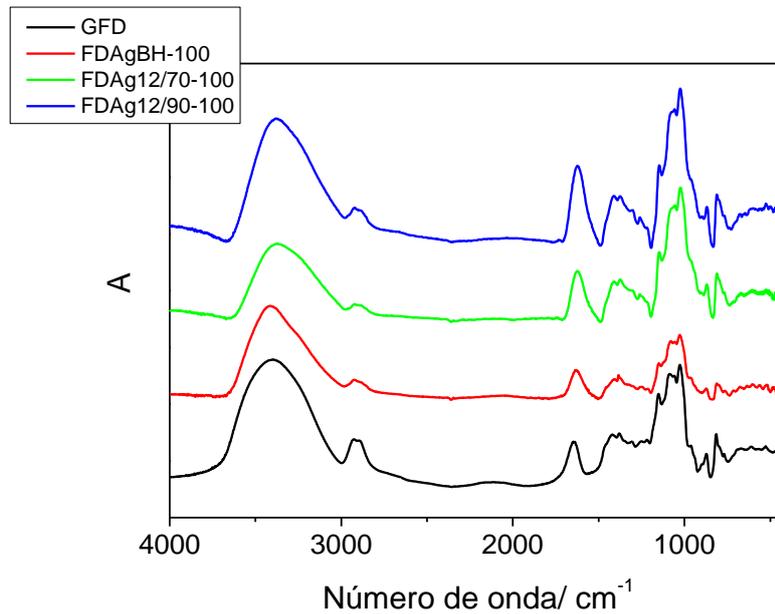


Fonte: Adaptado de MARIA *et al.* (2010).

Outras bandas do espectro de infravermelho também sofreram alteração, como a banda característica de estiramento C–H em 2912 cm^{-1} que sofre um decréscimo de absorção, indicando que as ligações C–H também são afetadas pela presença do metal. As demais bandas de absorção dos compósitos também tornaram-se mais indefinidas em relação às bandas do polissacarídeo que também foi observada na interação de nanopartículas de prata com uma glucomanana extraída da goma Konjac (TIAN *et al.*, 2006).

Os espectros de infravermelho para as amostras liofilizadas obtidas a partir das sínteses com AgNO_3 100 mmol/L, também foram realizados e são apresentados na FIGURA 44.

Figura 44 – Espectros de absorção na região do infravermelho da galactomanana da fava danta e dos compósitos FDAgBH-100, FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100



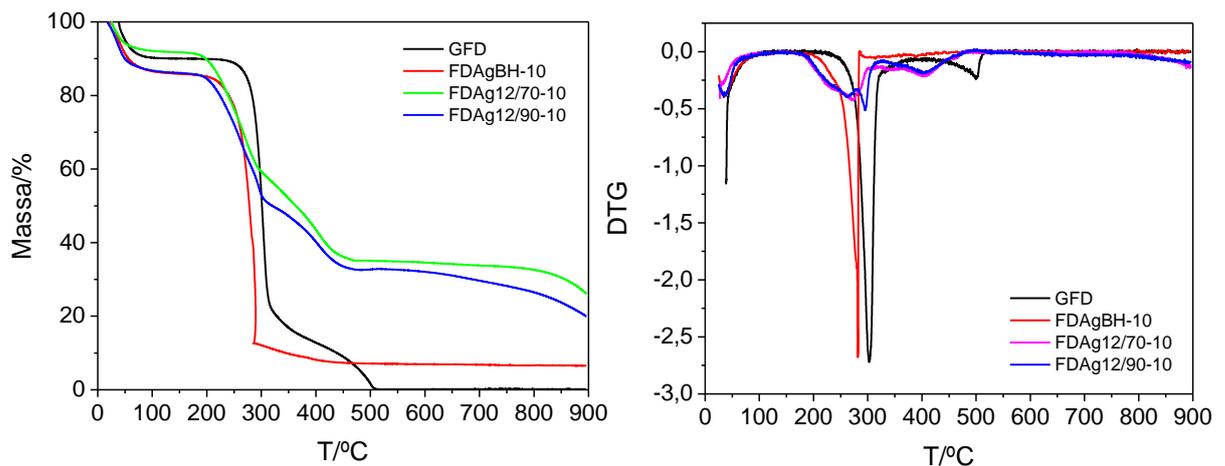
Assim como foi observado para a síntese com AgNO_3 10 mmol/L, as bandas de estiramento da ligação O-H e C-H foram as mais afetadas pela presença das nanopartículas de prata. As bandas em 1074 e 1028 cm^{-1} , características de ligação C-O de álcool secundário e primário, respectivamente, também sofreram modificação, reforçando que a estabilização dá-se principalmente pela interação das nanopartículas de prata com as hidroxilas.

Diferente do observado para os nanocompósitos obtidos com AgNO_3 10 mmol/L, não foi observada a banda característica de íons NO_3^- , indicando que o processo de diálise foi eficiente, para a reação com AgNO_3 100 mmol/L. Essa diferença foi encontrada, pois após a condutividade da água de diálise não apresentar variação, a diálise se seguiu por mais dois dias, garantindo assim que todo sal de nitrato formado durante a neutralização fosse removido, o que foi comprovado pelos espectros de infravermelho na FIGURA 44. A total remoção do sal pode ainda ser confirmada por análise do resíduo obtido por análise termogravimétrica.

4.2.8 Análise termogravimétrica (TGA)

A FIGURA 45 mostra as curvas termogravimétricas (a) com suas respectivas derivadas (b) para a galactomanana da fava danta e os nanocompósitos FDAgBH-10, FDAg12/70-10 e FDAg12/90-10. As curvas termogravimétricas das amostras obtidas a partir da síntese verde mostraram comportamento semelhante entre si e apresentaram maior resíduo do que a amostra FDAgBH. As curvas de DTG também mostram maior diferença nos eventos de degradação das amostras FDAg12/70 e FDAg12/90, em relação à galactomanana da fava danta, do que a amostra obtida a partir da síntese com NaBH_4 .

Figura 45 – Curvas termogravimétricas em ar sintético (a) e gráficos de DTG (b) para a galactomanana da fava danta (GFD), para os nanocompósitos obtidos a partir da síntese com NaBH_4 (FDAgBH-10) e da síntese verde (FDAg12/70-10 e FDAg12/90-10)



A TABELA 11 mostra com mais detalhes os dados obtidos a partir dos gráficos apresentados na FIGURA 45. A temperatura inicial de degradação (T_0) da galactomanana é maior do que a dos nanocompósitos. Àqueles obtidos por síntese verde são os que apresentam menores valores, sendo por tanto os que apresentam menor estabilidade. Essa tendência também é observada tanto para o primeiro evento de perda de massa (perda de umidade), quanto para o segundo evento.

Tabela 11 – Dados obtidos a partir das curvas termogravimétricas e gráficos de DTG para a galactomanana da fava danta (GFD), para os nanocompósitos obtidos a partir da síntese com NaBH_4 (FDAgBH) e da síntese verde (FDAg12/70 e FDAg12/90)

Amostra	T_0 (°C)	Umidade (%)	Eventos de perda de massa (°C)			Resíduo a 900 °C (%)
			I	II	III	
GFD	286	9,9	39,0	302	499	0,2
FDAgBH-10	255	14	35,5	282	-	6,5
FDAg12/70-10	204	8,2	31,6	274	405	26
FDAg12/90-10	208	14	34,3	295	404	20

Espera-se um aumento do resíduo para os nanocompósitos em relação à GFD, devido à incorporação da prata. Esse fato foi observado para o nanocompósito FDAgBH-10 e para os obtidos por síntese verde, contudo, as amostras FDAg12/70-10 e FDAg12/90-10, apresentaram resíduo três vezes e quatro vezes maior, respectivamente, do que o derivado FDAgBH-10.

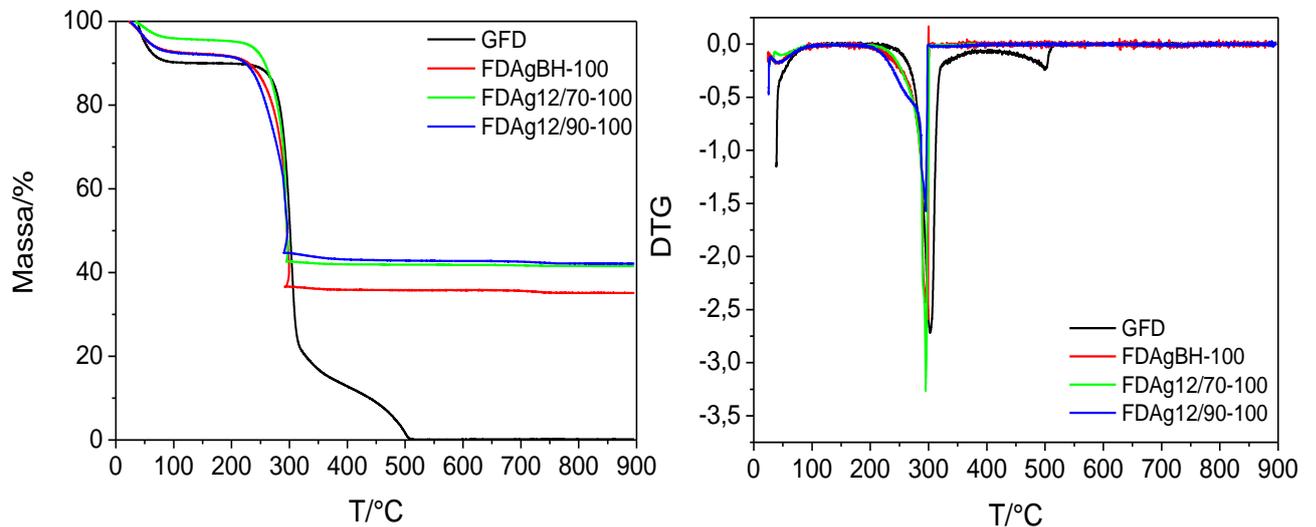
O terceiro evento de degradação, já observado para a GFD, não foi observado para o derivado FDAgBH-10. Para os derivados da síntese verde o terceiro evento apresentou temperaturas semelhantes, porém abaixo da temperatura observada para a galactomanana (499 °C).

A análise termogravimétrica mostra uma menor estabilidade dos nanocompósitos em relação à galactomanana da fava danta, uma vez que todos os eventos observados para os nanocompósitos apresentaram-se em temperaturas menores do que as correspondentes temperaturas relacionadas à galactomanana da fava danta.

O alto resíduo a 900 °C indica a presença de sal além do resíduo de prata, ratificando a possibilidade da presença de sal de nitrato, observada pelos espectros de infravermelho.

A análise termogravimétrica também foi realizada para sínteses obtidas a partir da solução mais concentrada de prata (AgNO_3 100 mmol/L). A FIGURA 46 mostra as curvas termogravimétricas e as curvas de DTG obtidas a partir da síntese com AgNO_3 100 mmol/L. As curvas termogravimétricas mostram perfil semelhante para os nanocompósitos, porém diferem da curva da amostra de galactomanana bem como as curvas de DTG.

Figura 46 – Curvas termogravimétricas em ar sintético (a) e gráficos de DTG (b) para a galactomanana da fava danta (GFD), para os nanocompósitos obtidos a partir da síntese com NaBH_4 (FDAgBH-100) e da síntese verde (FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100)



A TABELA 12 apresenta os parâmetros obtidos a partir da análise termogravimétrica dos nanocompósitos FDAgBH-100, FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100.

Tabela 12 – Dados obtidos a partir das curvas termogravimétricas e gráficos de DTG para a galactomanana da fava danta (GFD), para os nanocompósitos obtidos a partir da síntese com NaBH_4 (FDAgBH-100) e da síntese verde (FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100)

Amostra	T_0 (°C)	Umidade (%)	Eventos de perda de massa (°C)			Resíduo a 900 °C (%)
			I	II	III	
GFD	286	9,9	39,0	302	499	0,2
FDAgBH-100	257	7,6	43,2	295	-	35
FDAg12/70-100	262	4,3	47,4	295	-	41
FDAg12/90-100	244	7,8	42,9	295	-	42

A temperatura inicial de degradação (T_0) para os nanocompósitos apresentou menores valores em relação à galactomanana, indicando que os nanocompósitos são menos estáveis que a galactomanana, como observado para os nanocompósitos obtidos com menor concentração de prata (10 mmol/L). Entretanto, apresentaram menor umidade.

O terceiro evento de degradação observado para a galactomanana não foi observado em nenhum dos nanocompósitos, esses apresentaram perda de água

entre 43 e 47 °C e um segundo evento em 295 °C. A ausência do terceiro evento pode estar relacionada ao aumento da concentração de prata, uma vez que essa atua como ilha de calor, aumentando a condutividade térmica da amostra e acelerando a sua degradação (BERNI NETO, 2010)

4.2.9 Estabilidade temporal dos coloides de NPAg

Para avaliar a estabilidade temporal dos coloides, foram realizadas análises de UV-Vis das soluções em diferentes intervalos de tempo. A TABELA 13 mostra os parâmetros obtidos a partir dos espectros de UV-Vis das dispersões sintetizadas com boroidreto de sódio e maior concentração de nitrato de prata (100 mmol/L) e diluídas na proporção 1:12, em diferentes intervalos de tempo. As análises foram realizadas em duplicata e as diluições realizadas no mesmo dia das medidas de UV-Vis.

Tabela 13 – Comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$), largura de banda à meia altura (LMA) e altura da banda (h) para os coloides sintetizados com NaBH_4 e solução de AgNO_3 100 mmol/L

t (meses)	Parâmetro	GFD:Ag			
		1:1	2,5:1	5:1	10:1
0	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	403±3,5	400±0,0	400±0,0	405±0,0
	LMA(nm)	80,1±7,0	77,0±3,5	70,1±7,1	65,1±0,0
	h	1,48±0,2	1,36±0,1	1,35±0,0	1,20±0,1
9	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	396±0,7	397±0,7	396±0,0	402,5±4,9
	LMA (nm)	66,0±1,4	69,0±0,7	75,3±0,4	83,0±2,1
	h	1,51±0,2	1,42±0,0	1,40±0,0	1,26±0,1
12	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	396±2,1	396±0,7	395±0,7	399±0,7
	LMA (nm)	64,5±0,7	67,7±1,1	73,5±0,7	82,2±2,5
	h	1,47±0,2	1,48±0,0	1,34±0,0	1,21±0,1

Com o tempo de estocagem todos coloides assumem menores valores de $\lambda_{\text{máx}}$, indicando que as partículas adquirem menor tamanho com o tempo. Os valores de LMA diminuem para amostras com menor concentração de galactomanana e aumentam para as amostras com maior concentração de GFD. Quanto menor o valor de LMA, menos polidisperso é o sistema. Dessa forma, essa mudança indica que com o tempo, as amostras GFD:Ag 1:1 e 2,5:1 tornam-se menos polidispersas, enquanto que as amostras com maior concentração de GFD tornam-se mais polidispersas.

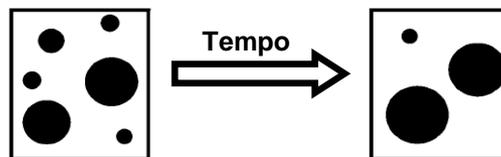
Pode-se assim inferir que, com menores concentrações de galactomanana, a redução do tamanho de partícula pode dar-se de maneira mais uniforme, enquanto que para as dispersões com maior concentração de galactomanana uma certa população de partículas sofre redução do tamanho enquanto outra sofre um aumento do diâmetro, tornando assim, o sistema mais polidisperso.

Os valores de altura de banda não sofreram variações após um ano de estocagem, indicando que não houve variação da concentração de nanopartículas, havendo assim um processo de transferência de massa, por agregação e desagregação de *clusters*, devido ao movimento browniano, levando às variações de tamanho mencionadas.

O amadurecimento de Ostwald é um processo geralmente observado em sistemas coloidais, com a evolução do tempo. O processo dá-se pelo aumento do diâmetro das partículas maiores em detrimento daquelas com menor diâmetro, deslocando o valor de $\lambda_{\text{máx}}$ para maiores comprimentos de onda. A FIGURA 47 ilustra como ocorre o amadurecimento de Ostwald (QUINTEN, 2011)

(QUINTEN, 2011).

Figura 47 – Ilustração do processo de amadurecimento de Ostwald



Fonte: QUINTEN (2011)

Tal processo não foi observado para a reação partindo de uma maior concentração de prata (100 mmol/L), pois foi observado o deslocamento do valor de $\lambda_{\text{máx}}$ para menores valores. Esse processo é chamado de anti-Ostwald e não é muito comum em suspensões coloidais, porém foi observado para nanopartículas poliméricas por KUMAR; ADAMSON; PRUD'HOMME, 2010. Os autores sugerem que esse comportamento pode ocorrer como uma tentativa do sistema de minimizar energia pela redução da área superficial das nanopartículas, e não pela redução da área interfacial, que ocorre pelo processo de Ostwald.

A TABELA 14 mostra os parâmetros obtidos a partir dos espectro de UV-Vis das dispersões sintetizadas com boroidreto de sódio e menor concentração de nitrato de prata (10 mmol/L), em diferentes intervalos de tempo.

Tabela 14 – Comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$), largura de banda à meia altura (LMA) e altura da banda (h) para os coloides de NPAg sintetizados com NaBH_4 e solução de AgNO_3 10 mmol/L

t (meses)	Parâmetro	GFD:Ag						
		1:1	2,5:1	5:1	10:1	25:1	50:1	100:1
0	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	395±1,4	395±1,4	395±1,4	404±5,7	401±1,4	402±2,8	407±2,1
	LMA (nm)	62,1±8,6	72,0±2,8	67,1±7,1	81,0±5,7	72,6±3,6	72,6±3,6	67,0±2,7
	h	1,51±0,3	1,21±0,1	1,34±0,1	1,44±0,1	1,30±0,1	1,30±0,1	1,21±0,0
7	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	401±2,1	401±1,4	404±2,1	413±1,4	407,5±0,7	410,8±1,8	412±0,7
	LMA(nm)	68,8±8,1	75,0±2,8	70,0±5,7	79,8±3,2	70,8±0,4	73,0±4,9	79,5±0,7
	h	1,66±0,0	1,29±0,2	1,52±0,1	2,00±0,7	1,72±0,3	1,56±0,3	1,36±0,1
12	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	403±3,5	403±0,7	407±1,4	-	412±0,7	413±2,8	414±1,4
	LMA (nm)	70,0±8,4	75,5±2,1	72,5±7,8	-	72,7±0,3	75,5±5,6	83,0±0,7
	h	1,81±0,3	1,54±0,3	1,76±0,1	-	2,20±0,3	1,90±0,7	1,60±0,42

Observando os dados da TABELA 14 verifica-se que com um ano de estocagem há um aumento do valor de $\lambda_{\text{máx}}$ para todas as dispersões, acompanhado do aumento da largura de banda, porém as razões 25:1 e 50:1 apresentaram menor variação do que as demais proporções. A altura de banda não mostrou variação quando observados os valores de desvio padrão, indicando apenas aumento do diâmetro da partícula e da polidispersão da maioria dos coloides.

Os parâmetros avaliados indicam excelente estabilidade dos coloides com o tempo, devido à presença da galactomanana da fava danta, uma vez que após meses de estocagem não foi observada bandas de agregação e nem o aparecimento de material sedimentado nos fracos de armazenagem, o que foi observado por CHENG *et al.*, 2011, pra nanopartículas de prata reduzidas com NaBH_4 e estabilizadas por goma arábica.

A estabilidade dos coloides com o tempo também foi avaliada para as sínteses reproduzidas a partir das melhores condições com um volume de 100 mL. Os parâmetros obtidos a partir dos espectros de UV-Vis são mostrados na TABELA 15. Pode-se observar que para todas as dispersões ocorre um aumento do $\lambda_{\text{máx}}$ com o tempo de estocagem acompanhado do aumento da polidispersão indicado pelo aumento da largura de banda obtida pelas medidas de LMA. A altura de banda (h)

não apresentou variação com o tempo, indicando que não houve variação na concentração de nanopartículas de prata.

Tabela 15 – Comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$), largura de banda à meia altura (LMA) e altura da banda (h) para os coloides FDAgBH, FDAg12/70 e FDAg12/90 com o tempo

Amostra	Parâmetro	Dialisado		Redisperso	
		0 meses	9 meses	0 meses	7 meses
FDAgBH-100	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	398	404	399	402
	LMA (nm)	57,0	78,5	56,5	62,0
	h	1,55	1,31	1,44	1,3
FDAg12/70-100	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	408	410	406	409
	LMA(nm)	85,0	86,0	87,5	88,5
	h	1,55	1,50	0,59	0,59
FDAg12/90-100	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	404	407	405	408
	LMA (nm)	83,0	88,5	89,5	90,5
	h	1,39	1,39	0,59	0,65

4.2.10 Atividade bactericida dos coloides de NPAg

O efeito bactericida das nanopartículas de prata sintetizadas foi avaliado contra duas cepas: uma gram positiva, *Staphylococcus aureus* e uma gram negativa, *Pseudomonas aeruginosa*. A solução de prata testada partiu da solução de AgNO_3 2 mmol/L e o teste da solução de galactomanana com prata foi feito a partir da mistura obtida de 500 μL de AgNO_3 10 mmol/L em 25 mL de solução de GFD, levando a concentração de AgNO_3 2 mmol/L.

A FIGURA 48 ilustra o experimento de disco-difusão realizado para a solução de prata, de galactomanana da fava danta e das dispersões FDAgBH, FDAg12/70 e FDAg12/90, produzidas a partir da solução de AgNO_3 10 mmol/L. Quanto maior o halo de inibição, maior a atividade microbiana da amostra testada.

A solução de prata apresentou halo de inibição contra as duas cepas. Na presença da solução de galactomanana da fava danta o halo de inibição foi menor, como mostra a TABELA 16. Isso pode ser ocasionado pela presença do polissacarídeo que interage com a prata iônica pelas hidroxilas diminuindo a disponibilidade dos íon Ag^+ para o meio. A solução de galactomanana não apresentou atividade antimicrobiana contra nenhuma cepa testada.

A TABELA 17 apresenta os halos de inibição para as amostras obtidas a partir da solução de prata 100 mmol/L, reduzidas com boroidreto.

Tabela 17 – Diâmetros de halo de inibição obtidos do ensaio de antibiograma realizado com as dispersões coloidais partindo da solução AgNO_3 100 mmol/L nas razões GFD:Ag 1:1, 2,5:1, 5:1 e 10:1, contra as linhagens de *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 e *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 25619

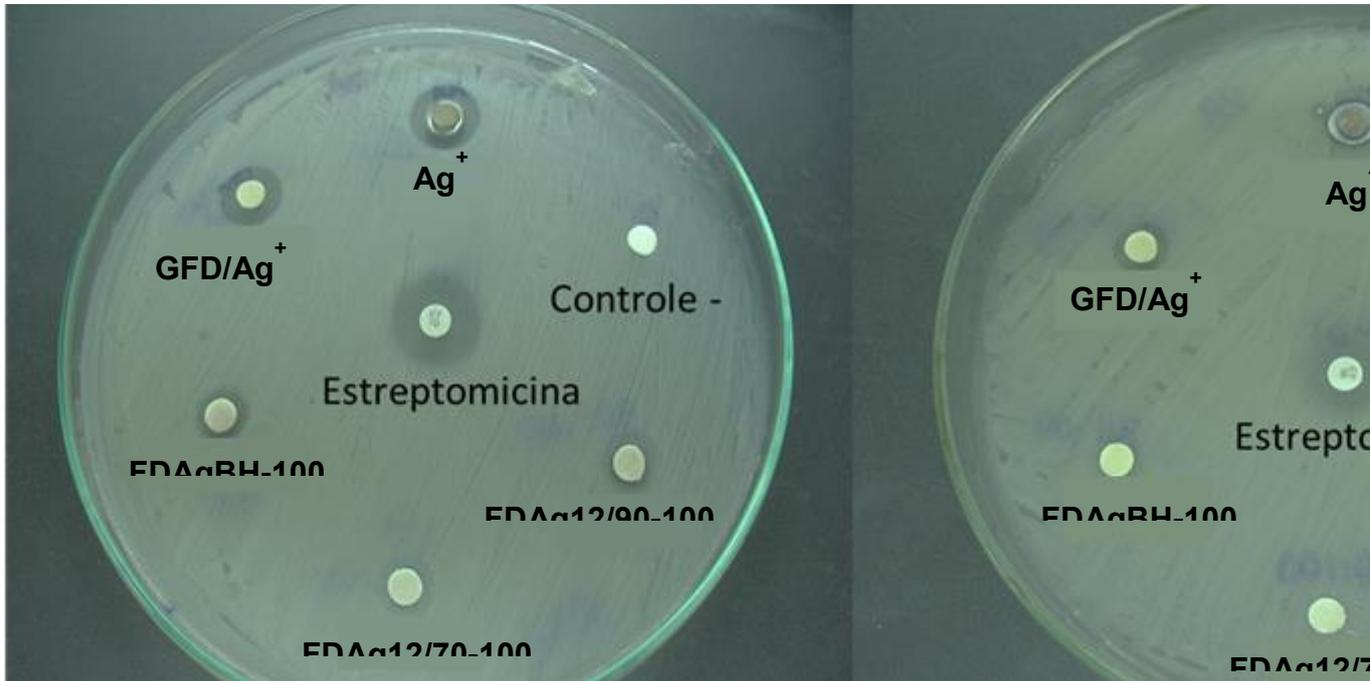
Amostra	Halo de inibição (mm)	
	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 25619
Gentamicina	30±0,0	25±0,7
GFD:Ag 1:1	9,5±0,7	10±1,4
GFD:Ag 2,5:1	9,5±0,7	10±1,4
GFD:Ag 5:1	9,5±0,7	10±1,4
GFD:Ag 10:1	9,5±0,7	9,5±0,7

Todas as amostras apresentaram halo de inibição frente às duas cepas utilizadas. Não foi observada interferência da concentração de fava danta no efeito bactericida para as amostras testadas, pois para cada bactéria foi obtido o mesmo tamanho de halo para as concentrações variando de 0,032 a 0,324 %.

A atividade bactericida também foi testada para as amostras sintetizadas com boroidreto de sódio e por síntese verde com solução de prata mais concentrada (100 mmol/L). Como a concentração de GFD não interferiu no efeito bactericida foi utilizada a razão molar GFD:Ag 1:1 referente à amostra FDAgBH1 (TABELA 17), que corresponde à mesma concentração de galactomanana (0,032%) utilizada no ensaio bactericida com solução de AgNO_3 10 mmol/L.

A FIGURA 49 apresenta as placas obtidas com o teste de disco-difusão. Observa-se um maior halo de inibição para a prata iônica, tanto em água (Ag^+) como em solução de galactomanana (GFD/ Ag^+) para as duas cepas utilizadas.

Figura 49 – Ensaio de antibiograma realizado com as dispersões coloidais FDAgBH-100, FDAg1270-100 e FDAg1270-100, com solução de íons prata e galactomanana da fava danta contra as linhagens de *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (a) e *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 25619 (b)



Staphylococcus aureus ATCC 25923
(a)

Pseudomonas aeruginosa ATCC 25619
(b)

A TABELA 18 apresenta os halos de inibição para as amostras obtidas a partir da solução de prata 100 mmol/L, reduzidas com boroidreto e obtidas por síntese verde.

Tabela 18 – Diâmetros de halo de inibição obtidos do ensaio de antibiograma realizado com as dispersões coloidais partindo da solução AgNO_3 100 mmol/L para a síntese com NaBH_4 (FDAgBH-100) e para a síntese verde (FDAg12/70-100 e FDAg12/90-100), contra as linhagens de *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 e *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 25619

Amostra	Halo de inibição (mm)	
	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 25619
Estreptomicina	24±0,0	14±0,0
FDAgBH-100	10±0,0	0
FDAg12/70-100	7±0,0	0
FDAg12/90-100	8±0,0	0

Todas as dispersões apresentaram atividade contra a cepa *Staphylococcus aureus* ATCC 25923. Foi observado um maior halo de inibição (10 mm) para a amostra sintetizada com boroidreto de sódio. As dispersões obtidas por

síntese verde apresentaram tamanho de halo menores, 7 mm para a síntese a 70 °C e 8 mm para a síntese a 90 °C.

Não foi observada atividade dos coloides produzidos contra a cepa *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 25619. Essa cepa também apresentou halo de inibição menor para o controle positivo (14 mm) do que a cepa *Staphylococcus aureus* (24) mostrando ser mais resistente. Essa maior resistência da *P. aeruginosa* frente a nanopartículas de prata também foi observada por MORONES *et al.*, 2005 e GUZMÁN; DILLE; GODET, 2009.

Sínteses subsequentes, com o aumento da concentração de prata, podem levar a um aumento da atividade contra a *P. aeruginosa* pelos coloides produzidos. O que foi observado para *S. aureus* com o aumento da concentração de solução de AgNO₃ em dez vezes, que levou ao aparecimento de halo de inibição, indicando a atividade bactericida dos coloides mais concentrados.

Os coloides produzidos com boroidreto GFD:Ag 1:1 e FDAgBH, diferem entre si pelo processo de diálise. A dispersão GFD:Ag 1:1 não foi dialisada e apresentou halo de inibição de 9,5 mm, enquanto que a amostra FDAgBH foi dialisada apresentou halo de inibição de 10 mm, para *S. aureus*. podendo-se inferir que a diálise não interfere na atividade bactericida dos coloides sintetizados.

A TABELA 19 apresenta um resumo dos parâmetros avaliados ao longo do trabalho para as sínteses realizadas.

Tabela 19 – Principais parâmetros avaliados para os coloides e os nanocompósitos produzidos por síntese verde e parcialmente verde partindo de AgNO₃ 10 mmol/L e 100 mmol/L

Amostra	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	LMA (nm)	h	T ₀ (°C)	Resíduo (%)	m (mg)	Halo de inibição (mm)	
							<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>
FDAgBH-10	398	57,0	1,55	255	6,5	24,1	0	0
FDAg12/70-10	408	85,0	1,55	204	26	50,3	0	0
FDAg12/90-10	404	83,0	1,39	208	20	44,8	0	0
FDAgBH-100	392	52,0	1,37	257	35	37,3	10±0,0	0
FDAg12/70-100	426	103	0,51	262	41	31,7	7±0,0	0
FDAg12/90-100	416	75,0	1,03	244	42	33,7	8±0,0	0

$\lambda_{\text{máx}}$ - Comprimento de onda de absorção máxima após diálise

LMA - Largura de banda à meia altura após diálise

h - Altura da banda após diálise

T₀ - Temperatura inicial de degradação obtida por análise térmica

Resíduo - Obtido por análise térmica

m - Massa de nanocompósito contida em 80 mL do coloide dialisado, obtida por liofilização

O aumento da concentração inicial de prata leva a um aumento do $\lambda_{\text{máx}}$ para os coloides de síntese verde, indicando um aumento do tamanho de partícula, enquanto que coloide obtido por síntese parcialmente verde sofre redução do $\lambda_{\text{máx}}$. O aumento da polidispersão, indicado pelo aumento da largura de banda (LMA) só foi observado para a síntese verde a 70 °C, além de apresentar menor altura de banda. Para os demais coloides, o aumento da concentração de prata levou a coloides menos polidispersos e com altura de banda semelhante.

A temperatura inicial de degradação (T_0) foi maior para os derivados partindo de uma maior concentração de prata obtidos por síntese verde, para FDAgBH, o aumento da concentração de prata não apresentou grande efeito sobre a T_0 .

O resíduo para os nanocompósitos de síntese verde apresentam sal de nitrato, como confirmado pelos espectros de infravermelho, por isso apresentam resíduo maior que o nanocompósito obtido por síntese parcialmente verde (FDAgBH). Considerando que parte do resíduo obtido por análise térmica é composto por sal de nitrato e não apenas por prata, para os compósito obtidos com AgNO_3 10 mmol/L, pode-se observar que o aumento da concentração inicial de prata para 100 mmol/L, leva a um aumento do resíduo final, que indica um aumento da porcentagem de nanopartículas de prata no compósito.

Partindo da mesma premissa da presença de sal de nitrato, observando o nanocompósito obtido por síntese parcialmente verde, que não apresentou banda de nitrato no espectro de infravermelho, verifica-se que a massa de compósito obtida por liofilização também sofre aumento.

Dentre os coloides produzidos os obtidos com maior concentração de prata foram os que apresentaram atividade bactericida.

5 CONCLUSÕES

A galactomanana da fava danta mostrou excelente potencial como estabilizante e redutor na produção de nanopartículas de prata por síntese verde e parcialmente verde.

Com o aumento da concentração de prata há um aumento da concentração de nanopartículas formadas utilizando NaBH_4 como agente redutor e por síntese verde.

Com o aumento da concentração de galactomanana, as bandas plasmônicas indicam a formação de coloides com partículas de diâmetros maiores e mais polidispersos.

Foram obtidos coloides por uma rota de síntese verde sem o uso de NaBH_4 , com a galactomanana atuando como agente estabilizante e também como redutor e completa conversão em apenas 15 min de reação.

A incorporação da prata na galactomanana da fava danta produziu nanocompósitos com menor estabilidade térmica do que a galactomanana.

As dispersões não apresentaram agregados mesmo após a redispersão.

Apesar de apresentar potencial zeta pouco negativo, os coloides mostraram-se estáveis mesmo após um ano de estocagem devido à estabilidade estérica proporcionada pelas cadeias da galactomanana.

Os coloides produzidos com uma maior concentração de prata apresentaram atividade bactericida contra a cepa *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, sendo essas as melhores condições visando a aplicação como agente bactericida.

REFERÊNCIAS

- ABIQUIF. Disponível em: <<http://www.abiquif.org.br>> Acesso em: setembro de 2003.
- ABDEL-HALIM, E.S., AL-DEYAB, S.S. Utilization of hydroxypropyl cellulose for green and efficient synthesis of silver nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, 1615, 2011.
- ABDEL-HALIM, E.S., EL-RAFIE, M.H., AL-DEYAB, S.S. Polyacrylamide/guar gum graft copolymer for preparation of silver nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, 692, 2011.
- ALVAREZ-PUEBLA, R. A., ARCEO, E., GOULET, P. J. G., GARRIDO, J. J., AROCA, R.F. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, 3787, 2005.
- ATKINS, P. W., PAULA, J. **Physical chemistry**. 8 ed. Oxford: Oxford University Press, 2012.
- BANKURA, K. P., MAITY, D., MOLLICK, M. M. R., MONDAL, D., BHOWMICK, B., BAIN, M. K., CHAKRABORTY, A., SARKAR, J., ACHARYA, J., CHATTOPADHYAY, D. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of dextran stabilized silver nanoparticles in aqueous medium. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, 1159, 2012.
- BAR, H., BHUI, D. K., SAHOO, G. P., SARKAR, P., PYNE, S., MISRA, A. Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of *Jatropha curcas*, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 348, 212, 2009.
- BERNI NETO, E. A., Dissertação de mestrado. Desenvolvimento de Nanobiocompósitos Contendo Nanopartículas de Prata para Aplicações Bactericidas, Universidade de São Paulo, 2010.
- BERNI NETO, E. A., RIBEIRO, C., ZUCOLOTTO, V. 2008. Síntese de Nanopartículas de Prata para Aplicação na Sanitização de Embalagens. SP: EMBRAPA/ CPPSE. ISSN 1517-478. (Comunicado Técnico, 99).
- BHUI, D. K., BAR, H., SARKAR, P., SAHOO, G. P., DE, S. P., MISRA, A. Synthesis and UV-vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 145, 33, 2009.
- BHUI, D. K., MISRA, A. Synthesis of worm like silver nanoparticles in methyl cellulose polymeric matrix and its catalytic activity. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, 830, 2012.
- BOUFI, S., VILAR, M. R., FERRARIA, A. M., REGO, A. M. B. In situ photochemical generation of silver and gold nanoparticles on chitosan. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, *In Press*.
- CAI, J., KIMURA, S., WADA, M., KUGA, S. Nanoporous cellulose as metal nanoparticles support, **Biomacromolecules**, v. 10, 87, 2009.

CAO, G., WANG, Y. **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications**. 2 ed. Singapore: World Scientific Publishing Co., 2011.

CERQUEIRA, M. A., SOUZA, B. W. S., SIMÕES, J., TEIXEIRA, J. A., DOMINGUES, M. R. M., COIMBRA, M. A., VICENTE, A. A. Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, 179, 2011.

CERQUEIRA, M. A., PINHEIRO, A. C., SOUZA, B. W. S., LIMA, A. M. P., RIBEIRO, C., MIRANDA, C., TEIXEIRA, J. A., MOREIRA, R. A., COIMBRA, M.A., GONÇALVES, M.P., VICENTE, A.A. Extraction, Purification and characterization of galactomannans from non-traditional sources. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, 408, 2009.

CHEN, D., QIAO, X., QIU, X., CHEN, J. Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications, **Journal of the Materials Science**, v. 44, 1076, 2009.

CHEN, X., SCHLUESENER, H.J., Nanosilver: a nanoproduct in medical application. **Toxicology Letters**, v. 176, 1, 2008.

CHENG, Y., YIN, L., LIN, S., WIESNER, M., BERNHARDT, E., LIU, J. Toxicity reduction of polymer-stabilized silver nanoparticles by sunlight. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 115, 4425, 2011.

COLLOIDAL. Disponível em: <<http://colloidalsilversecrets.blogspot.com.br/2011/03/experts-its-silver-ion-that-gives.html>> Acesso em: maio de 2012.

CORREA, A. G., ZUÍN, V. G. **Química Verde: Fundamentos e aplicações**. São carlos: EdUFSCar, 2009.

CUNHA, P. L. R., CASTRO, R. R., ROCHA, F. A. C., DE PAULA, R. C. M., FEITOSA, J. P. A. Low viscosity hydrogel of guar gum: Preparation and physicochemical characterization, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 37, 99, 2005.

CUNHA, P. L. R., VIEIRA, I. G. P., ARRIAGA, A. M. C., PAULA, R.C. M., FEITOSA, J.P.A. Isolation and characterization of galactomannan from *Dimorphandra gardneriana* Tul. seeds as a potential guar gum substitute. **Food hydrocolloids**, v. 23, 880, 2009.

CURRI, M. L., COMPARELLI, R., STRICCOLI, M., AGOSTIANO, A. Emerging methods for fabricating functional structures by patterning and assembling engineered nanocrystals, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, 2010, 11197, 2010.

DAAS, P. J. H., VLIET, K. G. T., SCHOLS, H. A., JONGH, H. H. J. Toward the Recognition of Structure-Function Relationships in Galactomannans. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, 4282, 2002.

- DAKIA, P. A., BLECKER, C., ROBERT, C., WATHLET, B., PAQUOT, M. Composition and Physicochemical Properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. **Food hydrocolloids**, v. 22, 807, 2008.
- DALLAS, P., SHARMA, V. K., ZBORIL, R. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 166, 119, 2011.
- DARROUDI, M., AHMAD, M. B., ABDULLAH, A. H., IBRAHIM, N. A. Green synthesis and characterization of gelatin-based and sugar-reduced silver nanoparticles. **International Journal of Nanomedicine**, v. 6, 569, 2011.
- DEA, I. C. M., MORRISON, A. Chemistry and interactions of seed galactomannans. **Advanced Carbohydrate Chemical Biochemistry**, v. 31, 241, 1975.
- DONATI, I., TRAVAN, A., PELILLO, C., SCARPA, T., COSLOVI, A., BONIFACIO, A., SERGO, V., PAOLETTI, S. Polyol synthesis of silver nanoparticles: mechanism of reduction by alditol bearing polysaccharides. **Biomacromolecules**, v. 10, 210, 2009.
- DONG, X., JI, X., JING, J., LI, M., LI, J., YANG, W. Synthesis of triangular silver nanoprisms by stepwise reduction of sodium borohydride and trisodium citrate. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, 2070, 2010.
- DOUGHERTY, G. M., ROSE, K. A., TOK, J. B-H., PANNU, S. S., CHUANG, F. Y. S., SHA, M. Y., CHAKAROVA, G., PENN, S. G. The zeta potential of surface-functionalized metallic nanorod particles in aqueous solution. **Electrophoresis**, v. 29, 1131, 2008.
- DURÁN, N., MARCATO, P., DE CONTI, R., ALVES, O. L., COSTA, F. T. M., BROCCCHIB, M. Potential use of silver nanoparticles on pathogenic bacteria, their toxicity and possible mechanisms of action. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 21, 949, 2010.
- EASTOE, J., HOLLAMBY, M. J., HUDSON, L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 128-130, 5, 2006.
- EL BADAWY, A. M., SCHECKEL, K. G., SUIDAN, M., TOLAYMAT, T. The impact of stabilization mechanism on the aggregation kinetics of silver nanoparticles. **Science of The Total Environment**, v. 429, 325, 2012.
- EL-KHESHEN, A. A., EL-RAB, S. F. G. Effect of reducing and protecting agents on size of silver nanoparticles and their anti-bacterial activity. **Der Pharma Chemica**, v. 4, 53, 2012.
- EUTIS, S., KRYLOVA, G., SMINORVA, N., EREMENKO, A., TABOR, C., HUANG, W., EL-SAYED, M. Using silica films and powders modified with benzophenone to photoreduce silver nanoparticles, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, v. 181, 385, 2006.

EVANOFF JR., D. D., CHUMANOV, G. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays. **ChemPhysChem**, v. 6, 1221, 2005.

FAVEIRO. Disponível em: < <http://timblindim.wordpress.com/arvores/faveiro/>> Acesso em: junho de 2012.

FIGUEIRÓ, S. D., GÓES, J. C., MOREIRA, R. A., SOMBRA, A. S. B. On the physicochemical and dielectric properties of glutaraldehyde crosslinked galactomannan–collagen films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, 313, 2004.

FLORA BRASILIENSIS. Disponível em: <<http://florabrasiliensis.cria.org.br>> Acesso em: julho de 2011.

FUNAMI, T., KATAOKA, Y., NODA, S., HIROE, M., ISHIHARA, S., ASAI, I., TAKAHASHI, R., NISHINARI, K. Functions of fenugreek gum with various molecular weights on the gelatinization and retrogradation behaviors of corn starch—1: Characterizations of fenugreek gum and investigations of corn starch/fenugreek gum composite system at a relatively high starch concentration, 15 w/v%. **Food Hydrocolloids**, v. 22, 763, 2008.

GANTER, J. L. M. S., HEYRAUD, A., PETKOWICZ, C. L. O., RINAUDO, M., REICHER, F. Galactomannans from Brazilian seeds: Characterization of the Oligosaccharides Produced by Mild Acid Hydrolysis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 17, 13, 1995.

GARROS-ROSA, I., REICHER, F., PETKOWICZ, C. L. O., SIERAKOWSKI, M. R., MOREIRA, R. Characterization of the galactomannans from *Parkinsonia aculeata* seeds and their application on affinity chromatography. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, 99, 2006.

GILS, P. S., RAY, D., SAHOO, P. K. Designing of Silver Nanoparticles in gum arabic based semi-IPN hydrogel. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, 237, 2010.

GOHARSHADI, E. K., AZIZI-TOUPKANLOO, H. Silver colloid nanoparticles: Ultrasound-assisted synthesis, electrical and rheological properties. **Powder Technology**, *in press*.

GUZMÁN, M. G., DILLE, J., GODET, S., Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. **International Journal of Chemical and Biological Engineering**, v. 2, 104, 2009.

HARADA, M., KAWASAKI, C., SAIJO, K., DEMIZU, M., KIMURA, Y. Photochemical synthesis of silver particles using water-in-ionic liquid microemulsions in high-pressure CO₂. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, 537, 2010.

- HASELL, T., YANG, J., WANG, W., BROWN, P. D., HOWDLE, S. M. A facile synthetic route to aqueous dispersions of silver nanoparticles. **Materials Letters**, v. 61, 4906, 2007.
- HEBEISH, A. A., EL-RAFIE, M. H., ABDEL-MOHDY, F. A., ABDEL-HALIM, E. S., EMAM, H. E. Carboxymethyl cellulose for green synthesis and stabilization of silver nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, 933, 2010.
- HENGLEIN, A. Non-metallic silver clusters in aqueous solution: stabilization and chemical reactions. **Chemical Physics Letters**. v. 154, 473, 1989.
- HUANG, Y., YUAN, Q., YANG, X. Preparation and characterization of metal-chitosan nanocomposites. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 39, 31, 2004.
- HUTTER, E., FENDLER, J. H. Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance. **Advanced Materials**, v. 16, 1685, 2004.
- IUPAC. Glossary of terms used in photochemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, 293, 2007.
- JACOB, J. A., KAPOOR, S., BISWAS, N., MUKHERJEE, T. Size tunable synthesis of silver nanoparticles in water–ethylene glycol mixtures. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 301, 329, 2007.
- JIANG, X. C., CHEN, W. M., CHEN, C. Y., XIONG, S. X., YU, A. B. Role of temperature in the growth of silver nanoparticles through a synergetic reduction approach. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, 32, 2011.
- JRC REFERENCE REPORTS. Disponível em: <http://ec.europa.eu/dgs/jrc/downloads/jrc_reference_report_201007_nanomaterials.pdf> Acesso em: janeiro de 2013.
- JUBY, K.A., DWIVEDI, C., KUMAR, M., KOTA, S., MISRA, H.S., BAJAJ, P.N. Silver nanoparticle-loaded PVA/gum acacia hydrogel: Synthesis, characterization and antibacterial study. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, 906, 2012.
- JU-NAM, Y., LEAD, J. R. Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. **Science of the Total Environment**, v. 400, 396, 2008.
- KANG, S. W., KANG, Y. S. Silver nanoparticles stabilized by crosslinked poly(vinyl pyrrolidone) and its application for facilitated olefin transport. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 353, 83, 2011.
- KELLY, K. L., CORONADO, E., ZHAO, L. Z., SCHATZ, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, 668, 2003.

- KIM, S-E., PARK, J. H., LEE, B. C., LEE, J-C. KWON, Y. K., Large-scale synthesis of silver nanoparticles using Ag(I)-S12 polymer through electron beam irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, 978, 2012.
- KORA, A. J., ARUNACHALAM, J. Green fabrication of silver nanoparticles by Gum Tragacanth (*Astragalus gummifer*): A dual functional reductant and stabilizer. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 1, 2012.
- KORA, A. J., BEEDU, S. R., JAYARAMAN, A. Size-controlled green synthesis of silver nanoparticles mediated by gum ghatti (*Anogeissus latifolia*) and its biological activity. **Organic and Medicinal Chemistry Letters**, v. 2, 1, 2012.
- KREIBIG, Uwe. VOLLMER, Michael. **Optical properties of metal clusters**. Berlin: Springer, 1995.
- KSHIRSAGARA, P., SANGARUA, S. S., MALVINDIA, M. A., MARTIRADONNAA, L., CINGOLANIA, R., POMPA, P. Synthesis of highly stable silver nanoparticles by photoreduction and their size fractionation by phase transfer method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 392, 264, 2011.
- KUMAR, V., ADAMSON, D. H., PRUD'HOMME, R. K. Fluorescent polymeric nanoparticles: aggregation and phase behavior of pyrene and amphotericin B molecules in nanoparticle cores. **Small**, v. 6, 2907, 2010.
- LANCASTER, Mike. **Green Chemistry: An Introductory Text**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010.
- LI, M-G., SHANG, Y-J., GAO, Y-C., WANG, G-F., FANG, B. Preparation of novel mercury-doped silver nanoparticles film glassy carbon electrode and its application for electrochemical biosensor. **Analytical Biochemistry**, v. 341, p. 52-57, 2005.
- LI, S., ZHANG, Y., XU, X., ZHANG, S. Triple helical polysaccharide-induced good dispersion of silver nanoparticles in water. **Biomacromolecules**, v. 12, 2864, 2011.
- LI, Y., WU, Y., ONG, B. S. Facile synthesis of silver nanoparticles useful for fabrication of high-conductivity elements for printed electronics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, 3266, 2005.
- LIU, Y., CHEN, S., ZHONG, L., WU, G. Preparation of high-stable silver nanoparticle dispersion by using sodium alginate as a stabilizer under gamma radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 78, 251, 2009.
- LKHAGVAJAV, N., YAŞA, I., ÇELİK, E., KOIZHAIGANOVA, M., SARI, Ö. Antimicrobial activity of colloidal silver nanoparticles prepared by sol-gel method. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 6, 149, 2011.
- LU, R., YANG, D., CUI, D., WANG, Z., GUO, L. Egg white-mediated green synthesis of silver nanoparticles with excellent biocompatibility and enhanced radiation effects on cancer cells. **International Journal of Nanomedicine**, v. 7, 2101, 2012.

LU, X., RYCENGA, M., SKRABALAK, S. E., WILEY, B., XIA, Y. Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 60, 167, 2009.

LÜ, X., CUI S. Wool keratin-stabilized silver nanoparticles, **Bioresource Technology**, v. 101, 4703, 2010.

LYU, L-M., WANG, W-C., HUANG, M. H. Synthesis of Ag₂O Nanocrystals with Systematic Shape Evolution from Cubic to Hexapod Structures and Their Surface Properties. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, 14167, 2010.

MAIER, H., ANDERSON, M., KARL, C. MAQNUNSON, K., WHISTLER, R.L. Guar, locust bean, tara and fenugreek gums. In: WHISTLER, R. L. BEMILLER, J. N. **Industrial Gums Polysaccharides and their Derivatives**. 3. Ed. New York: Academic Press, 1993.

MALVERN INSTRUMENTS. **Zetasizer Nano User Manual**, Worcestershire, 2009.

MARIA, L. C. S., SANTOS, A. L. C., OLIVEIRA, P. C., VALLE, A. S. S., BARUD, H. S., MESSADDEQ, Y., RIBEIRO, S. J. L. Preparation and antibacterial activity of silver nanoparticles impregnated in bacterial cellulose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, 72, 2010.

MARINI, M., DE NIEDERHAUSERN, S., ISEPPI, R., BONDI, M., SABIA, C., TOSELLI, M., PILATI, F. Antibacterial activity of plastics coated with silver-doped organic-inorganic hybrid coatings prepared by sol-gel processes. **Biomacromolecules**, v. 8, 1246, 2007.

MATHUR, N. K. **Industrial Galactomannan Polysaccharide**. 1. Ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.

MATOS, R. A., CORDEIRO, T. S., SAMAD, R. E., Vieira Jr., N. D., Courrol, L. C. Green synthesis of stable silver nanoparticles using *Euphorbia milii* latex. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 389, 134, 2011.

MEDINA-RAMIREZ, I., BASHIR, S., LUO, Z., LIU, J. L. Green synthesis and characterization of polymer-stabilized silver nanoparticles, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 73, 185, 2009.

MOHAN, Y. M., LEE, K., PREMKUMAR, T., GECKELER, K. E. Hydrogel networks as nanoreactors: A novel approach to silver nanoparticles for antibacterial applications. **Polymer**, v. 48, 158 2007.

MONTEIRO, A. A. S., Dissertação de mestrado. Síntese e Caracterização de Géis de Galactomanana de Fava Danta (*Dimorphandra gardneriana*) para Aplicação Biológica, Universidade Federal do Ceará, 2009.

MORONES, J. R., ELECHIGUERRA, J. L., CAMACHO, A., HOLT, K., KOURI, J. B., RAMÍREZ, J. T., YACAMAN, M. J. The bactericidal effect of silver Nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, 2346, 2005.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: Wiley, 1978. 98 p.

NANOCOMPOSIX. Disponível em: <<http://www.nanocomposix.com/sites/default/files/Ag-Econix.pdf>>. Acesso em: junho de 2012.

NSF. Disponível em: <<http://www.nsf.gov/eng/cbet/nuggets/1415/2010/minko.htm>>. Acesso em: junho de 2012.

OLENIN, A. Y., KRUTYAKOV, Y. A., KUNDRISKII, A. A., LISICHKIN, G. V., Formation of surface layers on silver nanoparticles in aqueous and water-organic media. **Colloid Journal**, v. 70, 71, 2008.

PAL, S., TAK, Y. K., SONG, J. M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the Gram-negative bacterium *Escherichia coli*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 73, 1712, 2007.

PANDEY, S., GOSWAMI, G. K., NANDA, K. K. Green synthesis of biopolymer–silver nanoparticle nanocomposite: An optical sensor for ammonia detection. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 51, 583, 2012.

PANEGASSI, V. R., SERRA, G. E., BUCKERIDGE, M. S. Potencial tecnológico do galactomanano de sementes de faveiro (*dimorphandra mollis*) para uso na indústria de alimentos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, 406, 2000.

PATAKFALVI, R., VIRÁNYI, Z., DÉKÁNY, I. Kinetics of silver nanoparticle growth in aqueous polymer solutions. **Colloid and Polymer Science**, v. 283, 299, 2004.

PENG, H., YANG, A., XIONG, J. Green, microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using bamboo hemicelluloses and glucose in an aqueous medium. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, 348, 2013.

PHYTOCHEMICALS. Disponível em: <<http://www.phytochemicals.info/phytochemicals/rutin.php>> Acesso em: julho de 2011.

PIRES, N. R., CUNHA, P. L. R., DE PAULA, R. C. M., FEITOSA, J. P. A., JAMACARU, F. V. F., MORAES FILHO, M. O. Viscoelásticos oftálmicos: comparação entre os comerciais e formulações de galactomanana de *Dimorphandra gardneriana*. **Química Nova**, v. 33, 1709, 2010.

QUINTEN, M. **Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond**. Weinheim: Wiley, 2011. 19 p.

RADZIUK, D., SHCHUKIN, D., MÖHWALD, H. Sonochemical Design of Engineered Gold-Silver Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, 2462, 2008.

RAI, M., YADAV, A., GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. **Biotechnology advances**, v. 27, 76, 2009.

RATKE, L., VOORHEES, P. W. **Growth and Coarsening: Ripening in Material Processing**. 1. Ed. New York: Springer Verlag, 2002.

RAVEENDRAN, P., FU, J., WALLEN, S. L. Completely “Green” synthesis and stabilization of metal nanoparticules, **Journal American Chemical Society**, v. 125, 13940, 2003.

REICHA, F. M., SARHAN, A., ABDEL-HAMID, M. I., EL-SHERBINY, I. M. Preparation of silver nanoparticles in the presence of chitosan by electrochemical method. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, 236, 2012.

REICHER, F., LEITNER, S. C. S., SIERAKOWSKI, M. R., FONTANA, J. D., CORREA, J. B. C. Seed Gum of *Stryphnodendron barbatirnan* (Barbatimão). **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.28, 353,1991.

ROBINSON, G., ROSS-MURPHY, S. B., MORRIS, E. R. Viscosity–molecular weight relationship, intrinsic chain flexibility and dynamic solution properties of guar galactomannan. **Carbohydrate Research**, v. 107, 17, 1982.

ROOPAN, S. M., ROHIT, MADHUMITHA, G., RAHUMAN, A. A., KAMARAJ, C., BHARATHI, A., SURENDRA, T. V. Low-cost and eco-friendly phyto-synthesis of silver nanoparticles using *Cocos nucifera* coir extract and its larvicidal activity, **Industrial Crops and Products**, v. 43, 631, 2013.

SAHOO, P. K., KAMAL, S. S. K., KUMAR, T. J., SREEDHAR, B., SINGH, A. K., SRIVASTAVA, S.K. Synthesis of Silver Nanoparticles using Facile Wet Chemical Route. **Defence Science Journal**, v. 59, 447, 2009.

SALVALAGGIO, M. O. **Galactomananas de sementes de espécies brasileiras: Otimização da extração, caracterização físico-química e por espalhamento de luz**, Dissertação (Mestrado em Ciências - Bioquímica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SATO-BERRÚ, R., REDÓN, R., VÁZQUEZ-OLMOS, A., SANIGER, J. M. Silver nanoparticles synthesized by direct photoreduction of metal salts. Application in surface-enhanced Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, 376, 2009.

SAXENA, A., TRIPATHI, R. M., SINGH, R. P. Biological synthesis of silver nanoparticles by using onion (*allium cepa*) extract and their antibacterial activity. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 5, 427, 2010.

SEBRAE. Disponível em:<http://www.sebrae.com.br/setor/fruticultura/o-setor/frutas-de-a-a-f/fava-danta/integra_bia/ident_unico/1032> Acesso em: maio de 2012.

SESHAGIRIRAO, K., LEELAVATHI, C., SASIDHAR, V. Cross-linked Leucaena Seed Gum Matrix: An Affinity Chromatography Tool for Galactose-specific Lectins. **Journal of Biochemistry and Molecular Biology**, v. 38, 370, 2005.

SHARMA, V. K., YNGARD, R. A., LIN, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 145, 83, 2009.

SHERVANI, Z., IKUSHIMA, Y., SATO, M., KAWANAMI, H., HAKUTA, Y., YOKOYAMA, T., NAGASE, T., KUNEIDA, H., ARAMAKI, K. Morphology and size-controlled synthesis of silver nanoparticles in aqueous surfactant polymer solutions. *Colloid and Polymer Science*, v. 286, 403, 2008.

SHI, Q., VITCHULI, N., NOWAK, J., NOAR, J., CALDWELL, J. M., BREIDT, F., BOURHAM, M., MCCORD, M., ZHANG, X. One-step synthesis of silver nanoparticle-filled nylon 6 nanofibers and their antibacterial properties. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, 10330, 2011.

SI, S., MANDAL, T.K. Tryptophan-based peptides to synthesize gold and silver nanoparticles: a mechanistic and kinetic study. *Chemistry - A European Journal*, v.13, 3160, 2007.

SINGH, V., AHMED, S., Silver nanoparticle (AgNPs) doped gum acacia–gelatin–silica nanohybrid: An effective support for diastase immobilization. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 50, 353, 2012.

SINGH, A., JAIN, D., UPADHYAY, M. K., KHANDELWAL, N., VERMA, H. N. Green synthesis of silver nanoparticles using *Argemone mexicana* leaf extract and evaluation of their antimicrobial activities, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, v. 5, 427, 2010.

SONDI, I., SALOPEK-SONDI, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 275, 177, 2004.

SOSA, Y. D., RABELERO, M., TREVIÑO, M. E., SAADE, H., LÓPEZ, R. G. High-yield synthesis of silver nanoparticles by precipitation in a high-aqueous phase content reverse microemulsion. *Journal of Nanomaterials*, v. 2010, 1, 2010.

SUN, C., QU, R., CHEN, H., JI, C., WANG, C., SUN, Y., WANG, B. Degradation behavior of chitosan chains in the 'green' synthesis of gold nanoparticles. *Carbohydrate Research*, v. 343, 2595, 2008.

SWARNAVALLI, G. C. J., JOSEPH, V., KANNAPPAN, V., ROOPSINGH, D. A Simple approach to the synthesis of hexagonal-shaped silver nanoplates. *Journal of Nanomaterials*, v. 2011, 1, 2011.

TALEBI, J., HALLADJ, R., ASKARI, S. Sonochemical synthesis of silver nanoparticles in Y-zeolite substrate. *Journal of Materials Science*, v. 45, 3318, 2010.

TAN, Y., DAI, X., LI, Y., ZHU, D. Preparation of gold, platinum, palladium and silver nanoparticles by the reduction of their salts with a weak reductant-potassium bitartrate. *Journal of Materials Chemistry*, v. 13, 1069, 2003.

THE PROVOST, FELLOWS AND SCHOLARS OF THE COLLEGE OF THE HOLY AND UNDIVIDED TRINITY OF QUEEN ELIZABETH NEAR DUBLIN. Margaret E. Brennan, Gordon J. Armstrong, John Kelly, Aine M. Whelan. **Sensors for detecting an analyte using silver nanoparticles**. US n. PI 8263418 B2, 21 dez. 2006, 11 set. 2012.

TIAN, D., HU, W., ZHENG, Z., LIU, H., XIE, H-Q. Study on In Situ Synthesis of Konjac Glucomannan/Silver Nanocomposites via Photochemical Reduction. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, 1323, 2006.

TOLAYMAT, T. M., EL BADAWY, A. M., GENAIDY, A., SCHECKEL, K. G., LUXTON, T. P., SUIDAN, M. An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. **Science of the Total Environment**, v. 408, 999, 2010.

TORTORA, G. J. **Microbiologia**. 10 ed. Porto Alegre: Artmed, 2012. 934p.

TRAN, H. V., TRAN, L. D., BA, C. T., VU, H. D., NGUYEN, T. N., PHAM, D. G., NGUYEN, P. X., Synthesis, characterization, antibacterial and antiproliferative activities of monodisperse chitosan- based silver nanoparticles. **Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspect**, v. 360, 32, 2010.

TRAVAN, A., PELILLO, C., DONATI, I., MARSICH, E., BENINCASA, M., SCARPA, T., SEMERARO, S., TURCO, G., GENNARO, R., PAOLETTI, S., Non-cytotoxic silver nanoparticle-polysaccharide nanocomposites with antimicrobial activity. **Biomacromolecules**, v. 10, 1429, 2009.

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA. Manuel A. L. Quintela. José R. Rey. **Clústers cuánticos atómicos estables, su procedimiento de obtención y uso de los mismos**. ES n. PI 017550 A1, 3 ago. 2005, 15 fev. 2007.

UNIQCHEM. Disponível em: <http://uniqchem.com/?page_id=409>. Acesso em: junho de 2012.

VENKATPURWAR, V., POKHARKAR, V. Green synthesis of silver nanoparticles using marine polysaccharide: Study of in-vitro antibacterial activity. **Materials Letters**, v. 65, 999, 2011.

WANI, I. A., GANGULY, A., AHMED, J., AHMAD, T. Silver nanoparticles: Ultrasonic wave assisted synthesis, optical characterization and surface area studies. **Materials Letters**, v. 65, 520, 2011.

WEB OF KNOWLEDGE. Disponível em: <http://apps.webofknowledge.com/CitationReport.do?product=WOS&search_mode=CitationReport&SID=3C1mJg3Pe@F5mp8jD4f&page=1&cr_pqid=7&viewType=summary>. Acesso em: janeiro de 2013.

WEI, D., QIAN, W. Facile synthesis of Ag and Au nanoparticles utilizing chitosan as a mediator agent. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 62, 136, 2008.

YOKSAN, R., CHIRACHANCHAI, S. Silver nanoparticle-loaded chitosan–starch based films: Fabrication and evaluation of tensile, barrier and antimicrobial properties. **Materials Science and Engineering C**, v. 30, 891, 2010.

YU, D., YAM, V. W-W. Controlled synthesis of monodisperse silver nanocubes in water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, 13200, 2004.

YUEN, S. N., CHOI, S. M., PHILLIPS, D. L., MA, C.Y. Raman and FTIR spectroscopy study of carboxymethylated non-starch polysaccharides. **Food Chemistry**, v. 114, 1091, 2009.

ZAHEER, Z., RAFIUDDIN. Nucleation and growth kinetics of silver nanoparticles prepared by glutamic acid in micellar media. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 44, 680, 2012.

ZHANG, W., QIAO, X., CHEN, J. Formation of silver nanoparticles in SDS inverse microemulsions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, 411, 2008.

ZHANG, Y., WANG, J., YANG, P. Convenient synthesis of Ag nanowires with tunable length and morphology. **Materials Research Bulletin**, v. 48, 461, 2013.

ZHENG, Y., WANG, A. Ag nanoparticle-entrapped hydrogel as promising material for catalytic reduction of organic dyes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, 16552, 2012.

ZHOU, Y., ZHAO, Y., WANG, L., XU, L., ZHAI, M., WEI, S. Radiation synthesis and characterization of nanosilver/gelatin/carboxymethyl chitosan hydrogel. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, 553, 2012.