



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

RICARDY LEONAM PONTES MESQUITA

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA ATRAVÉS DE ULTRASSOM
UTILIZANDO GALACTOMANANA

FORTALEZA
2016

RICARDY LEONAM PONTES MESQUITA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA ATRAVÉS DE ULTRASSOM
UTILIZANDO GALACTOMANANA**

**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

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M548s Mesquita, Ricardy Leonam Pontes.
Síntese de nanopartículas de prata através de ultrassom utilizando galactomanana /
Ricardy Leonam Pontes Mesquita. – 2016.
93 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa
de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2016.
Orientação: Profa. Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha.
1. Nanopartículas de prata. 2. galactomanana. 3. ultrassom. I. Título.

CDD 540

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.

Ricardy Leonam Pontes Mesquita
Ricardy Leonam Pontes Mesquita

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 22/02/2016.

EXAMINADORES:

Pablyana L.R. Cunha

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

Judith P. de A. Feitosa

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

Durcilene Alves da Silva

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

*Aos meus amados pais, Manoel
Mesquita e Luzirene Pontes*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar momentos maravilhosos nesta vida, e me guiar no caminho do bem em companhia das melhores pessoas.

Ao meu pai Manoel, que sempre acreditou na educação como forma de superar as adversidades da vida, sendo o meu maior exemplo de homem em todos os sentidos. A minha mãe Luzirene, que é um anjo na minha vida, pelo carinho e amor que tem me proporcionado durante todo o meu crescimento, contribuindo para que eu me torne uma pessoa melhor.

Ao meu amado sobrinho Davi por me proporcionar momentos de alegria quase diariamente.

Às minhas queridas irmãs Lívia e Emanuely pela paciência e apoio durante os momentos de maior ansiedade e estressantes vividos nos últimos dois anos.

A toda minha família, em especial meus avós maternos Amélia e Francisco (*in memorian*) e avós paternos Jacira e José Alves, por quem tenho muita afeição.

À Ilana, meu grande amor e minha melhor amiga que tem me inspirado a superar as dificuldades e a enfrentar os maiores desafios da minha vida pessoal e profissional, além de ser minha companheira de todas as horas. Pela compreensão e apoio que me foi dado durante esta etapa da minha vida.

À Pablyana, por ter me acolhido tão bem como seu orientando e ter acreditado no meu potencial de pesquisador me proporcionando experiências incríveis. Pelos ensinamentos, paciência, amizade e pelas inúmeras conversas construtivas.

À professora Judith, por quem tenho grande admiração. Pelo suporte e contribuição ao meu trabalho, e pelo grande exemplo de pessoa e profissional.

Aos meus amigos de graduação da UECE, em especial Samuel que foi um dos meus maiores incentivadores a ingressar no mestrado.

Aos amigos Natalia, Venicius e Rodrigo, companheiros com quem mais compartilhei momentos importantes nessa etapa da minha vida e mais aprendi.

Aos amigos do laboratório de polímeros, que desde sempre me ajudaram tanto para o bom andamento do meu trabalho, como para o meu bem estar. Agradeço de coração a todos pelos momentos inesquecíveis que passei com vocês.

Aos meus prezados amigos Orlando, Cristiano, Rogério, Felipe, Ricardo e Sidney pela amizade e companheirismo.

Ao CENAUREM, na pessoa da minha amiga Clara, que sempre demonstrou apoio e disponibilidade nas análises de ressonância magnética nuclear.

À Central analítica pelas análises de difração de raios-x (DRX), de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectrometria de energia dispersiva de raios-x EDX.

À Camila e professora Adriana do GELCORR (Grupo de Eletroquímica e Corrosão) pela oportunidade de iniciar os testes para aplicação do trabalho.

Ao professor Adonay pelas orientações nas análises de MEV e DRX.

Aos professores Audísio e Idalina pelas sugestões dadas no exame de conhecimento.

À Escola Adélia Brasil Feijó, da qual faço parte e que certamente contribuiu com minha formação profissional.

À SEDUC, pelo afastamento concedido das minhas atividades de sala de aula para me dedicar exclusivamente aos estudos.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

À UFC pelo apoio a formação acadêmica.

*“Muito se pode fazer durante a vida
quando não desistimos facilmente
Você pode fazer o melhor trajeto, mas
antes vai precisar de resistência
Primeiro você tem que aguentar.”*

(Neil Peart)

RESUMO

Nanopartículas de prata (NPAg) têm atraído bastante interesse no âmbito da pesquisa durante os últimos anos devido às inúmeras aplicações, tais como agente bactericida, sensores e catalisadores. Neste trabalho o uso de galactomanana da fava danta (GFD) na obtenção das NPAg por método ultrassônico foi estudado com base nos princípios da química verde sem a utilização de redutores químicos convencionais. Este estudo teve como objetivo, avaliar o emprego do ultrassom na síntese de NPAg em soluções de GFD. As NPAg foram obtidas com auxílio de uma sonda ultrassônica, utilizando solução aquosa de AgNO_3 nas concentrações 10, 40 e 100 mmol/L. A galactomanana em solução aquosa (0,032%, 0,32% e 0,0032% m/v) foi utilizada como estabilizante das NPAg. As sínteses ocorreram com variação de pH (10, 11 e 12) e de temperatura (15, 25 e 35 °C). As caracterizações foram realizadas através de técnicas como Cromatografia de permeação em gel (GPC), Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H), Espectrofotometria UV-Vis, Espalhamento de luz dinâmico (DLS) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de UV-Vis para os coloides formados durante as sínteses nas três concentrações mostraram o surgimento da banda de plasmon (em torno de 400 nm) evidenciando a formação das NPAg. Observou-se perfil cinético mais rápido para os sistemas de concentração 10 mmol/L de AgNO_3 . Os valores de pH 11 e 12 proporcionaram as melhores condições de síntese das NPAg. As diferentes concentrações de GFD apresentaram resultados de síntese satisfatórios, porém o coloide formado em concentração 0,0032% m/v não apresentou estabilidade. Dois dos coloides sintetizados foram selecionados, FDAg 10/12/25 e FDAg 100/12/25, a se submeterem a estudo para estimativa de tamanho durante todo o tempo de formação das NPAg, assim como também foram objetos de análise por Microscopia eletrônica de varredura. Por DLS foi evidenciado que os dois coloides tiveram diminuição de tamanho das NPAg no decorrer do tempo de síntese, atingindo tamanhos médios próximos de 10 e 4 nm para FDAg 10/12/25 e FDAg 100/12/25 respectivamente. Foi realizado o acompanhamento da degradação do polissacarídeo através de análise por GPC, tendo sido observado a diminuição da distribuição das massas molares do mesmo de $6,65 \times 10^6$ para $3,11 \times 10^4$ g/mol durante o processo de degradação. A razão manose/galactose foi verificada para a GFD, passando de 1:1,23 para a GFD não modificada para 1:2,14 para a GFD degradada em 420 minutos. Sendo assim, este estudo mostrou que a via ultrassônica em conjunto com a utilização da galactomanana da fava danta em solução aquosa proporciona uma rota sintética bastante versátil para as NPAg com boa estabilização.

Palavras-chave: Nanopartículas de prata; galactomanana; ultrassom.

ABSTRACT

Silver nanoparticles (NPAg) have attracted considerable interest in the context of research in recent years due to numerous applications, such as a bactericide, sensors and catalysts. In this paper the use of galactomannan of fava danta (GFD) in obtaining NPAg by ultrasonic method was studied based on the principles of green chemistry without the use of conventional chemical reducing agent. This study aimed to evaluate the ultrasound employment in NPAg synthesis GFD solutions. The NPAg were obtained with the aid of an ultrasonic probe using AgNO_3 aqueous solution in concentrations of 10, 40 and 100 mmol / L. The galactomannan in aqueous solution (0,032%, 0,32% and 0,0032% w/ v) was used as stabilizer of NPAg. The synthesis occurred at varying pH (10, 11, 12) and temperature (15, 25 and 35 °C). The characterizations were performed using techniques such as gel permeation chromatography (GPC), nuclear magnetic resonance of hydrogen (NMR^1H), spectrophotometry UV-Vis, dynamic light scattering (DLS) and scanning electron microscopy (SEM). UV-Vis analysis for colloids formed during the synthesis at the three concentrations showed the emergence of the plasmon band (around 400 nm) suggesting the formation of NPAg. It was observed faster kinetic profile for concentration systems 10 mmol/ L AgNO_3 . The pH 11 and 12 provided the best conditions for synthesis of NPAg. The different concentrations of synthetic GFD showed satisfactory results, but the formed colloid concentration 0,0032% w/ v showed no stability. Two of the synthesized colloids were selected FDAg 10/12/25 and FDAg 100/12/25, to submit the study to estimate size during the time of formation of NPAg as were also objects of analysis by electron microscopy scan. DLS was evidenced by the two colloids have decreased the size NPAg during the synthesis time, reaching average sizes near 10 to 4 nm for FDAg 10/12/25 and FDAg 100/12/25 respectively. Monitoring the polysaccharide degradation by GPC analysis was conducted and it was observed the decrease in distribution of the molar masses of the same of $6,65 \times 10^6$ to $3,11 \times 10^4$ g/ mol during the degradation process. The mannose/ galactose ratio was observed for the GFD, from 1:1,23 to GFD unmodified to 1:2,14 for the GFD degraded in 420 minutes. Thus, this study showed that the ultrasonic path in conjunction with the use of the galactomannan of fava danta in aqueous solution provides a versatile synthetic route for NPAg with good stability.

Keywords: Silver nanoparticles; galactomannan; ultrasound.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura básica de uma galactomanana com razão manose/galactose de 2:1.....	16
Figura 2 -	Planta (a); sementes (b) de fava danta.....	18
Figura 3 -	Processo de colapso das microbolhas durante a o fenômeno da cavitação.....	22
Figura 4 -	Banho ultrassônico (a); sonda ultrassônica (b).....	23
Figura 5 -	Cromatograma de distribuição de massa molar por GPC da galactomanana da fava danta.....	38
Figura 6 -	Espectro de Ressonância magnética nuclear de hidrogênio para a galactomanana da fava danta isolada.....	39
Figura 7 -	Comparativo da banda de plasmon em 180 minutos de reação para os coloides sintetizados com solução de AgNO_3 de concentração 10 mmol/L (A) e 100 mmol/L (B) e pH 12 sob temperaturas de 15, 25 e 35 °C.....	40
Figura 8 -	Comparativo da(s) banda(s) de plasmon em 420 minutos de reação para os coloides sintetizados com solução de AgNO_3 de concentração 10 mmol/L sob temperatura de 25 °C em pH 10, 11 e 12.....	42
Figura 9 -	Comparativo da banda de plasmon ao fim da síntese para os coloides sintetizados com solução de AgNO_3 de concentração 10, 40 e 100 mmol/L, sob temperatura de 25 °C em pH 11.....	43
Figura 10 -	Comparativo da banda de plasmon ao fim da síntese para os coloides sintetizados com solução de AgNO_3 de concentração 10 mmol/L, sob temperatura de 25 °C, pH 12 em diferentes concentrações de GFD.....	44
Figura 11 -	Espectros de absorção na região do UV-Vis para os coloides NPAg 10/12/25 e NPAg 100/12/25 sem galactomanana.....	46
Figura 12 -	Dispersões em tempos diferentes (entre 0 e 420 minutos) de síntese para os sistemas sem galactomanana (A) NPAg 10/12/25 e (B) NPAg 100/12/25.....	47
Figura 13 -	Espectros de absorção na região do UV-Vis para os coloides FDAg 10/12/15 (A), FDAg 10/12/25 (B) e FDAg 10/12/35 (C)	

	sintetizados sob pH 12 com solução de AgNO ₃ 10 mmol/L em diferentes temperaturas.....	47
Figura 14 -	Evolução da banda de plasmon no comprimento de onda de 410 nm para os coloides sintetizados em pH 12 sob temperaturas de 15 °C, 25 °C e 35 °C com solução de AgNO ₃ de concentração 10 mmol/L.....	49
Figura 15 -	Espectros de absorção na região do UV-Vis para os coloides FDAg 100/12/15 (A), FDAg 100/12/25 (B) e FDAg 100/12/35 (C) sintetizados sob pH 12 com solução de AgNO ₃ 100 mmol/L em diferentes temperaturas.....	50
Figura 16 -	Evolução da banda de plasmon no comprimento de onda de 410 nm para os coloides sintetizados em pH 12 sob temperaturas de 15 °C, 25 °C e 35 °C com solução de AgNO ₃ de concentração 100 mmol/L.....	52
Figura 17 -	Espectro de absorção na região do UV-Vis (A) e evolução da banda de plasmon no comprimento de onda de 410 nm (B) para o coloide FDAg 10/11/25 sintetizado sob temperatura de 25 °C e pH 11 com solução de AgNO ₃ 10 mmol/L.....	53
Figura 18 -	Espectro de absorção na região do UV-Vis (A) e evolução da banda de plasmon no comprimento de onda de 410 nm (B) para o coloide FDAg 40/11/25 sintetizado sob temperatura de 25 °C e pH 11 com solução de AgNO ₃ 40 mmol/L.....	54
Figura 19 -	Coloides em tempos diferentes de síntese (entre 0 e 420 minutos) para o sistema FDAg 40/11/25 e a solução de galactomanana utilizada na síntese.....	55
Figura 20 -	Espectros de absorção na região do UV-Vis para o coloide FDAg 100/11/25 sintetizado sob temperatura de 25 °C e pH 11 com solução de AgNO ₃ 100 mmol/L.....	55
Figura 21 -	Distribuição do tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz para a cinética de formação das nanopartículas de FDAg 10/12/25 por: (A) Intensidade e (B) Número.....	56
Figura 22 -	Histograma da distribuição de tamanho em número por DLS para o FDAg 10/12/25 no início (A) e final (B) da síntese.....	57

Figura 23 - Distribuição do tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz para a cinética de formação das nanopartículas de FDAg 100/12/25 por: (A) Intensidade e (B) Número.....	58
Figura 24 - Histograma da distribuição de tamanho em número por DLS para o FDAg 100/12/25 no início (A) e final (B) da síntese	59
Figura 25 - Gráfico da variação de tamanho médio das NPAg com o tempo de síntese para os coloides (A) 10/12/25 e (B) 100/12/25	61
Figura 26 - Estabilidade com o tempo para os coloides FD0,0032Ag 10/12/25 (A), FDAg 10/12/25 (B) e FD0,32Ag 10/12/25 (C).....	62
Figura 27 - Fotos do coloide FD0,0032Ag 10/12/25: (A) dia da síntese e (B) 30 dias após a síntese.....	63
Figura 28 - Estabilidade com o tempo para os coloides FDAg 10/12/15 (A), FDAg 10/12/25 (B) e FDAg 10/12/35 (C).....	64
Figura 29 - Estabilidade com o tempo para o coloides FDAg 100/12/15 (A), FDAg 100/12/25 e 100/12/35.....	66
Figura 30 - Fotos do coloide FDAg 100/12/35: (A) dia da síntese e (B) 330 dias após a síntese.....	67
Figura 31 - Estabilidade com o tempo para o coloide FDAg 40/11/25.....	68
Figura 32 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para a de FDAg 10/12/25 com variação de pH.....	69
Figura 33 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para a de FDAg 100/12/25 com variação de pH.....	70
Figura 34 - Coloides submetidos a teste de varredura de pH para os sistemas FDAg 10/12/25 (A) e FDAg 10/12/25 (B) em pHs 11, 10, 9, 7, 4, 3 e 2.....	70
Figura 35 - Distribuição do tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz para FDAg 10/12/25 em diferentes pHs por: (A) Intensidade e (B) Número.....	71
Figura 36 - Histograma da distribuição de tamanho em número por DLS para o FDAg 10/12/25 sob (A) pH 11 e (B) pH 3.....	72
Figura 37 - Distribuição do tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz para FDAg 100/12/25 em diferentes pHs por: (A) Intensidade e (B) Número.....	73

Figura 38 - Histograma da distribuição de tamanho em número por DLS para o FDAg 100/12/25 sob (A) pH 11 e (B) pH 3.....	74
Figura 39 - Gráfico de tamanho médio das NPAg com a variação decrescente dos valores de pH (11, 10, 9, 7, 4, 3 e 2) para os coloides (A) 10/12/25 e (B) 100/12/25.....	75
Figura 40 - (A) Difratoograma das nanopartículas de FDAg 100/12/25 (calcinado) (B) Padrão em DRX para prata.	76
Figura 41 - Micrografia de MEV para (A) FDAg 10/12/25 e (B) FDAg 100/12/25.....	77
Figura 42 - Espectros EDX para (A) FDAg 10/12/25 (B) de FDAg 100/12/25...	78
Figura 43 - Mapa de distribuição por elemento através de EDX das amostras (A) FDAg 10/12/25 e (B) de FDAg 100/12/25.....	79
Figura 44 - (A) GPC da galactomanana da fava danta durante o processo de degradação; (B) Gráfico da Mpk da GFD com o tempo de sonicação.....	80
Figura 45 - Espectro de Ressonância magnética nuclear de hidrogênio para a galactomanana da fava danta degradada no tempo de 30 minutos.....	82
Figura 46 - Espectro de Ressonância magnética nuclear de hidrogênio para a galactomanana da fava danta degradada no tempo de 180 minutos.....	83
Figura 47 - Espectro de Ressonância magnética nuclear de hidrogênio para a galactomanana da fava danta degradada no tempo de 420 minutos.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Condições de síntese já empregados na literatura para síntese de NPAg por ultrassom.....	25
Tabela 2 -	Condições de síntese utilizadas para obtenção das NPAg.....	33
Tabela 3 -	Variação das massas molares de pico com o tempo de degradação.....	81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Galactomanana	16
1.2	Nanopartículas de prata (NPAg)	18
1.3	Sonoquímica	20
1.4	Síntese de nanopartículas por ultrassom	23
1.5	Degradação de polímeros por ultrassom	26
2	OBJETIVOS	29
2.1	Objetivo geral	29
2.2	Objetivos específicos	29
3	METODOLOGIA	30
3.1	Materiais	30
3.2	Obtenção da galactomanana da fava danta	30
3.3	Caracterização da galactomanana	30
3.3.1	Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	30
3.3.2	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹ H).....	31
3.4	Síntese das nanopartículas de prata por ultrassom	31
3.4.1	Procedimento básico da síntese.....	31
3.4.2	Avaliação dos fatores que influenciam a síntese das NPAg.....	32
3.5	Caracterização das nanopartículas de prata	34
3.5.1	Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	34
3.5.2	Cinética de formação das NAPg.....	34
3.5.3	Estabilidade temporal.....	35
3.5.4	Avaliação da estabilidade dos coloides em diferentes valores de pH.....	35
3.5.5	Espalhamento de luz dinâmico (DLS) – Tamanho de partícula.....	36
3.6	Caracterização microestrutural dos coloides de prata	36
3.6.1	Difração de raios-x (DRX).....	36
3.6.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios (EDX).....	36
3.7	Degradação da galactomanana da fava danta	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38

4.1	Caracterização das galactomananas	38
4.1.1	Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	38
4.1.2	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹ H).....	39
4.2	Síntese das nanopartículas de prata por ultrassom utilizando galactomanana	40
4.2.1	Avaliação dos fatores que influenciam a síntese das NPAg.....	40
4.2.1.1	Avaliação da temperatura na síntese das NPAg.....	40
4.2.1.2	Avaliação do pH na síntese das NPAg.....	41
4.2.1.3	Avaliação da concentração de AgNO ₃ na síntese da NPAg.....	43
4.2.1.4	Avaliação da concentração de galactomanana na síntese das NPAg.....	44
4.2.1.5	Avaliação da ausência de galactomanana na síntese das NPAg.....	45
4.2.2	Cinética de formação das NPAg.....	46
4.2.2.1	Cinética de formação das NPAg: Análise UV-Vis.....	46
4.2.2.1.1	Cinética de formação das NPAg: Análise UV-Vis – Avaliação da temperatura.....	46
4.2.2.1.2	Cinética de formação das NPAg: Análise UV-Vis – Avaliação da concentração de AgNO ₃	53
4.2.2.2	Cinética de formação das NPAg: DLS (tamanho de partícula).....	56
4.3	Estabilidade temporal dos coloides	61
4.4	Avaliação da estabilidade dos coloides em diferentes valores de pH	68
4.4.1	Avaliação da estabilidade dos coloides em diferentes valores de pH: Análise UV-Vis.....	68
4.4.2	Avaliação da estabilidade dos coloides em diferentes valores de pH: DLS (tamanho de partícula).....	71
4.5	Caracterização microestrutural dos coloides de prata	75
4.5.1	Difração de raios-x (DRX).....	75
4.5.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDX).....	77
4.6	Degradação da galactomanana da fava danta	79
5	CONCLUSÕES	86
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

1 INTRODUÇÃO

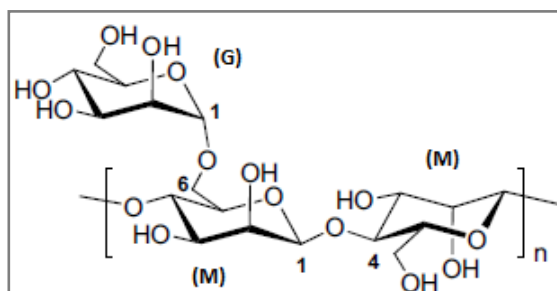
1.1 Galactomanana

A galactomanana é um polissacarídeo que atua como reserva de energia no endosperma das sementes de plantas leguminosas, sendo composta de uma cadeia principal formada por unidade D-manopiranosose (M), unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4), substituídas em α 1 \rightarrow 6, por unidades simples de D-galactopiranosose (G) (DEA e MORRISON, 1975).

A distribuição da galactose tem um papel importante nas propriedades funcionais do polímero em dispersões aquosas (LUNDIN e HERMANSSON, 1995; GANTER et al. 1995). A solubilidade em água e a viscosidade intrínseca do polissacarídeo são afetadas em decorrência do grau de substituição das galactomananas, o que determina a capacidade das moléculas interagirem entre si e com outros polissacarídeos. A razão manose:galactose (M/G) proporciona variações de massa molar e estrutura entre as galactomananas. Essa relação depende tanto da fonte vegetal, quanto do método de extração utilizado (SECOUARD, GRISEL, MALHIAC, 2006).

As galactomananas utilizadas comercialmente são: guar (*Cyamopsis tetragonolobus* L. Taub, M:G de 2:1), a goma de alfarroba (*Ceratonia siliqua*) e a goma tara (*Caesalpinea spinosa*, M:G de 3:1) (MAIER et al., 1993; MANDALA et al. 2004). A estrutura de uma galactomanana com razão M/G de 2:1 é mostrada na FIGURA 1.

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



Fonte: Adaptada de Kono et al. (2014)

As galactomananas procedentes de fontes originadas na America

Latina são pouco utilizadas industrialmente, apesar da biodiversidade da flora local e do clima favorável para sua produção ou para o desenvolvimento das espécies nativas (AZERO, ANDRADE, 2002). No Brasil a importação de galactomananas supera a exportação (CUNHA, PAULA e FEITOSA, 2009).

A semente de guar é a principal fonte comercial de galactomanana. A planta é originária da Índia e do Paquistão, e também é cultivada nos Estados Unidos. Esses três países são os principais fornecedores mundiais de galactomanana da goma guar (DEA et al., 1975).

A goma guar é comumente utilizada nos alimentos como emulsificante, estabilizante e espessante (YOON et al., 2008; MUDGIL et al., 2014). Vários trabalhos demonstram a aplicação de goma guar para o desenvolvimento de hidrogeis (KONO, OTAKI e OZAKI, 2014; MURALI, VILDHYA e THANIKAIVELAN, 2014; YANG et al, 2013; ABDEL-HALIM, EL-RALFIE e AL-DEYAB, 2011).

A planta da fava danta (*Dimorphandra gardneriana* T. e *Dimorphandra mollis* Benth) é uma espécie nativa usada pelas indústrias farmacêuticas, para extração de rutina, um flavonóide essencial para produção de medicamentos contra doenças circulatórias (ALMEIDA et al., 1998). Outra substância extraída dessa planta é a quercetina, que apresenta poder antioxidante e auxilia no combate aos radicais livres (FILHO et al., 2001).

A fava danta ocorre no Cerrado e no semiárido do Centro-Oeste, Nordeste e Norte do Estado de Minas Gerais (CUNHA et al., 2009). A *Dimorphandra gardneriana* Tul (FIGURA 2) representa uma importante espécie no contexto socioeconômico da região do Cariri (Chapada do Araripe), já que tem sido grande fonte de renda para muitas famílias que vivem do seu extrativismo (LANDIM e COSTA, 2012).

De acordo com Cunha et al. (2009), a galactomanana da *Dimorphandra gardneriana* apresenta razão M/G muito próxima à da goma guar, e um rendimento de 31% no processo da sua extração. Cunha et al. (2009) observaram quantidade mais baixa de impurezas e de maior viscosidade para *D. Gardneriana* quando comparada à goma guar.

Figura 2 - Planta (a); sementes (b) de fava danta



Fonte: (a) TROPICAL THE FERNS (2015), (b) TIMBLIDIM WORDPRESS (2015).

A galactomanana da fava danta (GFD) possui propriedades reológicas em soluções tamponadas, de forma que suas formulações foram propostas para aplicação como dispositivo viscocirúrgico oftálmico (OVDs) utilizado em cirurgias de catarata (PIRES et al., 2010). Monteiro (2009) também avaliou as propriedades do polissacarídeo para a produção de hidrogéis fluidos. No trabalho de Neto et al. (2014) sobre sulfatação de galactomanana da *Dimorphandra Gardneriana*, não foi evidenciada citotoxicidade significativa.

1.2 Nanopartículas de prata

As nanopartículas são constituídas de componentes estruturais com pelo menos uma dimensão menor que 100 nanômetros. Estes nanomateriais podem ser amorfos ou cristalinos, e apresentam grande área de superfície, se comparados às estruturas macromoleculares. A grande área de superfície e o elevado número de partículas por massa conferem às nanopartículas propriedades distintas. As diferentes propriedades (químicas, físicas e elétricas) destes materiais são exploradas pela nanotecnologia, que se destina a dar aplicação aos mesmos, e possibilita a projeção de produtos inovadores em nanoescala (BUZEA, BLANDINO e ROBBIE, 2007; MODY et al., 2010).

Dentre os nanomateriais, as nanopartículas de prata (NPAg) se destacam por apresentarem diversas aplicações, tais como: agente bactericida (SUN et al., 2014), sensores (HE et al. 2014), catalisadores (VIDHU e PHILIP, 2014) e condutores (LAYANI e MAGDASSI, 2011). Diferentes metodologias para a

síntese de NPAg foram desenvolvidas, sendo que grande parte delas se baseiam nos seguintes passos: redução química, nucleação, crescimento dos núcleos e estabilização das partículas finais, que pode ser conseguida pela adição de agentes estabilizantes (ELAISSARI, 2008).

A aplicação mais comum das nanopartículas de prata é direcionada a sua ação bactericida. Essa propriedade é evidenciada através de diversos trabalhos (CASTANON et al., 2008; JEEVA et al., 2014; AUDDY et al., 2013; SUN et al., 2014). Recentemente, alguns trabalhos reportaram os coloides de prata como modificadores no desenvolvimento de sensores para pesticidas (LI et al., 2014; ROHIT, SOLANSKI e KAILASA, 2014; HE et al., 2014). Li et al (2014) e Rohit et al., (2014) desenvolveram sensores colorimétricos para detecção dos praguicidas, e monitoraram o procedimento por espectrofotometria de UV-Vis.

Nos métodos comuns para obtenção de NPAg, é utilizado nitrato de prata (AgNO_3) em meio aquoso como fonte do metal, podendo produzir partículas com ampla distribuição de tamanhos (SUN et al, 2014; AUDDY et al, 2013). Os agentes redutores são geralmente compostos químicos que fornecem elétrons, diretamente por meio de uma reação química ou sob efeito de um agente externo como luz, temperatura ou radiação. Os mais utilizados são o boroidreto de sódio (NaBH_4) e o citrato de sódio (WANI et al, 2011; GOHARSHADI, 2013). Tais procedimentos de síntese podem ser empregados para sintetizar nanopartículas de outros metais, como Pt, Pd, Cu, Ni, entre outros, entretanto o protocolo específico depende do potencial de redução de cada fonte do íon (SCOTT et al, 2003)

Na perspectiva de síntese verde, pela qual se busca alternativas à utilização de redutores químicos convencionais, a formação de NPAg pode ocorrer por meio de extratos de planta redutores tendo como fontes: as folhas de *Hibiscus rosa*, popularmente conhecida como mimo de vênus (PHILIP, 2010), e de *Malva parviflora* (ZAYED, EISA e SHABAKA, 2012), além de sementes de girassol (*Helianthus annus*) (SILVA, 2014).

Os polímeros podem exercer papel importante na síntese das nanopartículas de prata, tendo em vista que as mesmas tendem a se agregarem, devido a instabilidade do meio reacional. Assim, as NPAg são mais bem protegidas quando sintetizadas na presença de agentes estabilizantes. Os

polímeros funcionam como estabilizantes, podendo auxiliar também no processo de redução do precursor da prata.

Os polissacarídeos são muito utilizados, tanto como agentes de estabilização, quanto como redutores. A goma guar tem sido aplicada com essa finalidade (ABDEL-HALIM, EL-RALFIE e AL-DEYAB, 2011; PANDEY, GOWAMI e NANDA, 2012; AUDDY et al., 2013). Outros polímeros podem ser citados: carboximetilcelulose (CMC) (GARZA-NAVARRO et al., 2013); amido (KUMAR et al., 2014); polivinilpirrolidona (PVP) (BYEON e KIM, 2012); heparina (HUANG e YANG, 2004); e polissacarídeos isolados de algas marinhas (VENKATPURWAR e POKHARKAR, 2011; EL-RAFIE et al. 2013)

1.3 Sonoquímica

O som audível tem uma frequência entre 10 e 18 kHz, e apresenta uma energia muito pequena para influenciar uma reação química. No entanto, o ultrassom, cujas ondas tem frequência de 20 kHz a 2 MHz exerce um efeito marcante em muitas reações químicas, e pode ser classificado de acordo com a frequência das suas ondas sonoras: a) alta intensidade (entre 20 e 40 kHz); b) baixa intensidade (acima de 40 kHz). A sonoquímica é um ramo da Química que estuda a influência das ondas ultrassônicas sobre os sistemas químicos (SUSLICK, 1994).

Muitas são as aplicações destinadas a utilização da irradiação ultrassônica. Dentre as abordagens mais conhecidas podem-se mencionar os procedimentos clínicos: de diagnóstico e terapêutico, como em exames de imagem (ultrassonografia), e tratamentos para pessoas com dor e lesões diversas. As aplicações terapêuticas do ultrassom parecem basear-se em uma gama de efeitos biológicos, que podem variar de acordo com os níveis de exposição utilizados. Em níveis baixos, os efeitos produzidos nas células podem ser reversíveis e benéficos, no entanto a utilização do ultrassom em altas intensidades pode ocasionar morte dos tecidos celulares (BAKER et al., 2001; TER HAAR, 2007).

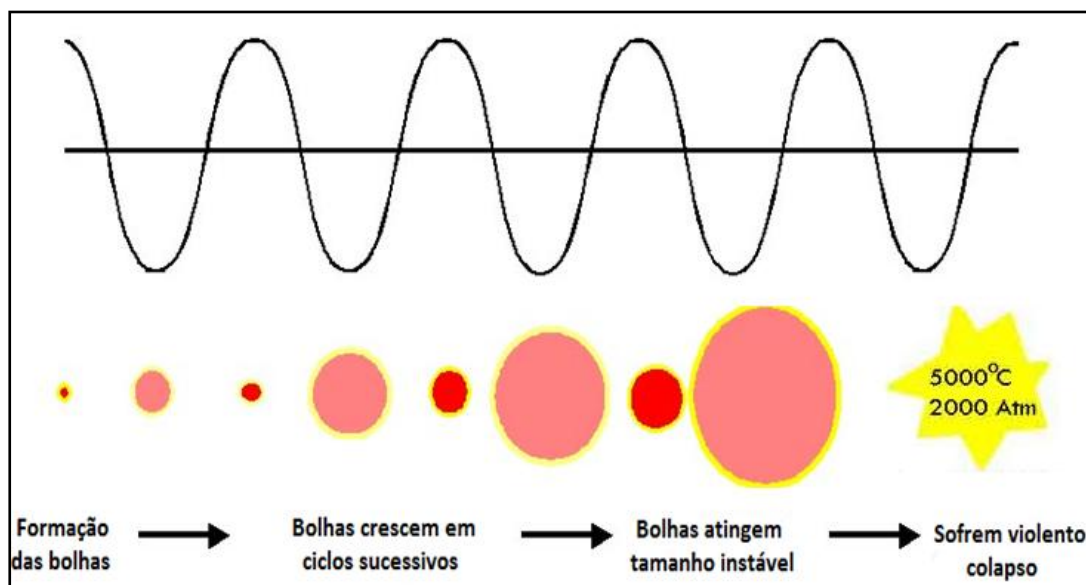
No campo da tecnologia de alimentos, o ultrassom se destaca exercendo papel importante em suas aplicações nas áreas de análises de

alimentos, processamento e controle de qualidade. O ultrassom em baixos níveis de energia pode ser empregado para estimar a composição dos alimentos, monitorar as propriedades físico-químicas e estruturais, além de detectar contaminação por metais e outros materiais. Por sua vez, o ultrassom de alta potência, modifica as propriedades do alimento através de alterações mecânicas, físicas e químicas/bioquímicas, reduzindo o tempo de reação e aumentando o rendimento da mesma (AWAD et al., 2012; PINGRET et al, 2013).

O desenvolvimento de pesquisas acerca da síntese e modificação de materiais também se utiliza do método sonoquímico como ferramenta alternativa às metodologias convencionais, tendo em vista que estas apresentam certas limitações. A química dos materiais associada à utilização da irradiação ultrassônica se constitui, portanto, como um grande campo de estudos. Nessa perspectiva, a síntese de materiais nanoestruturados de metais nobres e biomateriais; e a modificação de polímeros como aplicações destinadas ao uso do ultrassom tem sido bastante difundida (PLETSCH et al., 2014; YAN et al., 2015).

A irradiação ultrassônica difere das fontes de energia convencionais (tais como: radiação de calor, luz, ou ionização). A mesma se baseia no fenômeno da cavitação. Quando o líquido é irradiado com ultrassom, a alternância entre expansão (afastamento das moléculas) e compressão (aproximação das moléculas) das ondas acústicas proporciona a criação de bolhas (cavidades) e faz com que estas oscilem. As bolhas em oscilação podem acumular energia ultrassônica de forma eficaz, enquanto cresce a um tamanho de algumas dezenas de micrômetros. Sob condições ideais, uma bolha pode crescer até um tamanho crítico (teoria do *hot spot*) e posteriormente, entrar em colapso, liberando a energia armazenada e concentrada na bolha em um tempo de alguns microssegundos. Essa implosão cavitacional muito localizada e transitória ocasiona aumento da temperatura no líquido em torno de 5000°C e acréscimo da pressão em 2000 atm (BANG e SUSLICK, 2010; LORIMER, 1987). Na FIGURA 3 pode-se observar um esquema que representa o fenômeno da cavitação.

Figura 3 - Processo de colapso das microbolhas durante o fenômeno da cavitação.

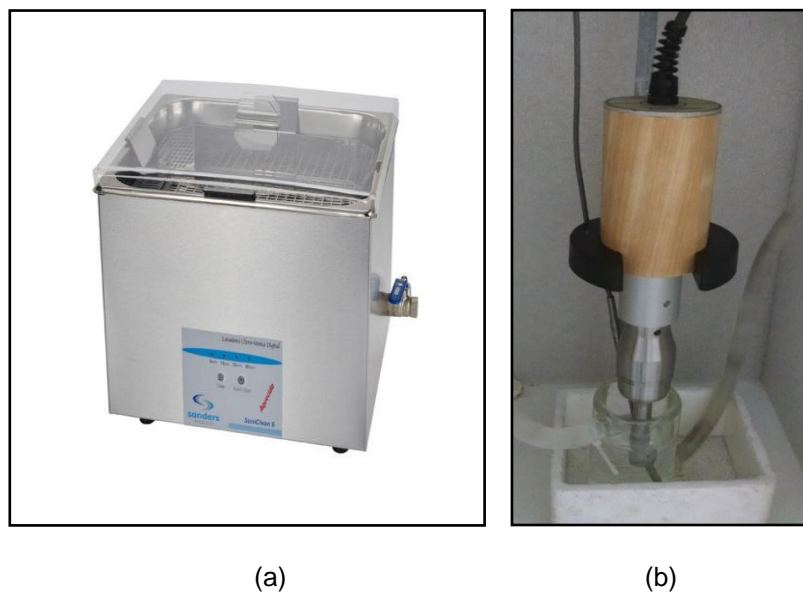


Fonte: PIXSHARK (adaptado) (2015)

De acordo com Bang e Suslick (2010), as condições excepcionais promovidas pela irradiação ultrassônica não são derivadas diretamente do ultrassom em si, pois os comprimentos de onda acústica são muito maiores do que as dimensões moleculares. Assim, nenhuma interação a nível molecular ocorre entre o ultrassom e as espécies químicas. Em vez disso, é a cavitação acústica causada pelo ultrassom de alta intensidade, que contribui para os efeitos químicos do ultrassom. São as condições de temperatura e pressão extremamente altas, geradas durante o colapso das microbolhas, que permitem acesso a uma série de reações químicas normalmente não acessíveis.

A cavitação ocorre ao longo de uma gama muito ampla de frequência, a partir de dezenas de Hz a dezenas de MHz. As mais altas intensidades das sondas ultrassônicas funcionam a 20 ou 40 KHz. Uma variedade de aparelhos sonoquímicos está comercialmente disponível: banhos de limpeza ultrassônica (FIGURA 4 A) e sondas ultrassônicas (FIGURA 4 B) de imersão direta são os exemplos mais comuns. Banhos tem intensidade insuficiente para a maioria das aplicações. Para uso laboratorial, o equipamento é constituído por uma sonda de titânio acionada por um transdutor piezoelétrico que é diretamente introduzido em um reator de vidro com termostato.

Figura 4 – Banho ultrassônico (a); sonda ultrassônica (b)



Fonte: Próprio autor

Em geral, os efeitos físicos do ultrassom (emulsificação e danos na superfície) são mais dominantes em frequências mais baixas, enquanto que o aquecimento cavitacional das bolhas em colapso ocorre em toda a faixa de frequência (CONTAMINE et al., 1994). Os efeitos químicos do ultrassom se baseiam na formação de radicais livres sob sistemas aquosos. A irradiação ultrassônica em água produz radicais livres, gerando $H\cdot$ e $OH\cdot$. Estes radicais podem se recombinar para retornar a sua forma original ou se combinarem para produzir H_2 e H_2O_2 . Eles também podem produzir o radical $HO_2\cdot$ por combinação com O_2 . Estes fortes oxidantes e redutores são utilizados para várias reações sonoquímicas em soluções aquosas (MAKINO et al., 1983; LORIMER, 1987; SUSLICK, 1989).

Neste trabalho foi dada ênfase ao estudo da ação do ultrassom no processo de síntese de nanopartículas de prata e na degradação de polímeros.

1.4 Síntese de nanopartículas de prata por ultrassom

As reações sonoquímicas produzem, muitas vezes, os produtos nanométricos. Eles podem ser amorfos em casos de solutos voláteis, ou

cristalinos quando na presença de solutos não-voláteis (GEDANKEN, 2004). Os primeiros nanoprodutos originados da irradiação ultrassônica eram de forma esférica ou apresentavam estrutura parecida com a esférica (MIZUKOSHI et al., 1997). Ao longo dos anos, os nanoprodutos foram obtidos com formas originais, tais como: nanotubos (MIAO et al., 2005), nanobastões (POL et al., 2002), fulerenos (MASTAI et al., 1999), esferas ocas (ZHENG et al., 2002), e muitos outros.

A obtenção de NPAg por ultrassom tem atraído interesse de vários pesquisadores na década atual. A mudança, ou até mesmo a ausência, de redutores, estabilizantes ou agentes externos no processo de obtenção das NPAg aponta para diferentes proposições de mecanismos de síntese. Azizi-Toupkanloo et al. (2014), Saha et al. (2014), Goharshadi e Azizi-Toupkanloo (2013) e Wani et al. (2011) utilizaram redutores químicos convencionais tais como: boroidreto de sódio e citrato de sódio. Kumar et al. (2014) e He et al. (2014) estudaram a influência do meio alcalino sobre a síntese das NPAg. Outros autores empregaram como agente redutor, bem como estabilizante, a gelatina e a polivinilpirrolidona (DARROUDI, 2012; BYEON e KIM, 2012).

A utilização de ultrassom de alta intensidade oferece um método fácil e versátil para síntese de nanopartículas de prata. A redução sonoquímica dos sais de metais nobres em geral tem vantagens sobre os métodos tradicionais: O uso de agentes redutores nem sempre é necessário; a reação é rápida; e partículas metálicas muito pequenas são produzidas. Outro fator que pode contribuir de forma muito eficiente para a redução sonoquímica desses sais é a ocorrência da sonólise (decomposição por ultrassom) da água, mais especificamente, a presença dos radicais $H\cdot$ gerados sonoquimicamente que funcionam como redutores (BANG e SUSLICK, 2010; XU et al., 2013; HE et al., 2014).

A importância da escolha de uma rota de síntese apropriada para o “*design*” de NPAg tem sido um direcionamento para o desenvolvimento de métodos versáteis e adaptáveis para a preparação de nanopartículas de prata. A Tabela 1 mostra estudos recentes que relatam a síntese de NPAg por ultrassom. Aspectos relevantes como a natureza dos agentes redutor e/ou agente estabilizante; temperatura; e pH estão listados na tabela 1.

Tabela 1 – Condições de síntese já empregados na literatura para síntese de NPAg por ultrassom

Redutor e/ou estabilizante	Ultrassom	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	pH	Solvente	Referência
Boroidreto de sódio e citrato de sódio	Banho	720	-	-	Água	Wani et al (2011)
Gelatina	Sonda	60	-	-	Água	Darroudi (2012)
Polivinilpirrolidona (PVP)	Sonda	Não citado	25	-	Etilenoglicol	Byeon e Kim (2012)
Composto fenólico e trifenilfosfina	Banho	120	25	-	Etanol	Zhanjiang e Jinpei (2012)
Proteína BSA e PVP	Sonda	45	35	7,2	Água	Gautam, Dubey e Gupta (2013)
Boroidreto de sódio e PVP	Sonda	60	30	-	Água	Goharshadi (2013)
Amido, carboximetilcelulose e sacarose	Sonda	20	25	11	Água	Kumar et al. (2014)
NaOH	Banho	840	25	13	Água	He et al. (2014)
Boroidreto de sódio e PVP	Sonda	60	30	-	Etilenoglicol e água	Azizi-Toupkanloo et al. (2014)
Boroidreto de sódio, poli(vinil álcool) e tirosina (alcalina)	Sonda	100	60	-	água	Saha et al.(2014)

Conforme a Tabela 1 torna-se evidente que as metodologias baseadas em irradiação ultrassônica para a formação de nanopartículas de prata podem ser conduzidas sob muitas condições, principalmente quanto à natureza dos agentes redutores e estabilizantes. A utilidade da sonoquímica como uma ferramenta sintética reside na sua versatilidade. Com modificações simples nas condições de reação, as rotas de síntese para os materiais nanoestruturados de prata podem ser aprimoradas.

1.5 Degradação de polímeros por ultrassom

As modificações físicas, químicas e enzimáticas dos polímeros se tornaram procedimentos fundamentais na busca de novas propriedades, ou mesmo no aperfeiçoamento de suas funcionalidades. Dentre as diversas modificações possíveis para esses compostos, a degradação se estabelece como uma das principais, beneficiando várias áreas da química dos polímeros. A degradação destas moléculas resulta em fragmentos menores, com redução do comprimento da cadeia polimérica provocada por clivagem (não necessariamente, por qualquer alteração química) (SUSLICK e PRICE, 1999; PASSOS e PARK, 2003).

Os métodos mais comuns de degradação polimérica envolvem mudanças drásticas de pH e temperatura, uso de microondas ou irradiação ultrassônica. Mudgil, Barak e Khatkar (2012) estudaram o efeito da degradação enzimática por hidrólise ácida de goma guar.

A quebra controlada de cadeias de polímeros em soluções irradiadas com ultrassom tem sido examinada em detalhes (PRAJAPAT e GOGATE, 2015; HOSSEINI, 2013; ZOU et al., 2012; KODA, TAGUSHI e FUTAMURA, 2011). A irradiação ultrassônica e o uso de microondas em pH 1,5 provocaram a hidrólise da xilana extraída de sementes de tamarindo, resultando em xilo-oligossacarídeos (VODENICAROVÁ et al., 2006). O tratamento por ultrassom/microondas também foi relatado por Prajapat (2015) na degradação de goma guar, utilizando como iniciador da degradação, o persulfato de potássio.

Magalhães e Feitosa (1999) estudaram a degradação ultrassônica da

borracha natural de seringueira em solução. Magalhães (1999), Koda et al. (2011) e Zou et al. (2012) acompanharam a degradação de polímeros naturais através da cromatografia de permeação em gel e observaram um perfil cinético de degradação, onde as massas molares de pico são reduzidas drasticamente durante os primeiros minutos do processo. Posteriormente esta diminuição fica menos acelerada, até atingir um valor limite.

Os efeitos do ultrassom nos polímeros em solução, são baseados nos mesmos princípios que regem as diversas aplicações da irradiação ultrassônica. De acordo com Akyüz et al. (2008) e Peters (1996), a cisão das cadeias poliméricas ocorre em consequência dos vários efeitos depois da implosão de bolhas de cavitação, tais como: temperaturas e pressões extremas, ondas de choque e turbulência causadas pela interação das ondas de choque.

As propriedades de um material polimérico dependem substancialmente da sua massa molar e da estrutura da cadeia. A sonoquímica, por tanto pode desempenhar papel primordial nesse aspecto. A degradação por ultrassom depende da massa molar, isso significa que as cadeias mais longas são preferencialmente removidas e a polidispersão do polímero muitas vezes é alterada. Assim, a degradação desses polímeros pode ser utilizada como um parâmetro para controle da distribuição da massa molar (SUSLICK e PRICE, 1999).

Além da elevada massa molar do polímero, muitos outros fatores podem contribuir para a maior eficácia da degradação ultrassônica: temperaturas mais baixas (VIJAYALAKSHMI e MADRAS, 2004); soluções mais diluídas; solventes com baixa volatilidade (MADRAS e CHATTOPADHYAY, 2001); elevadas intensidades do ultrassom; e conformação adequada do polímero em solução (SUSLICK e PRICE, 1999). Este modelo ideal segue os mesmos parâmetros para o fenômeno da cavitação.

A degradação de polímeros através de ultrassom, produz cadeias menores com massas molares relativamente uniformes, com a quebra ocorrendo primeiramente no centro da cadeia polimérica. Vários mecanismos têm sido propostos para esta quebra, que geralmente é descrita como uma quebra mecânica da cadeia induzida pelas ondas de choque sonoras ou pelo fluxo rápido de solventes criado pela cavitação, durante a irradiação de ultrassom dos líquidos

(PRICE e WEST, 1996).

Zhang et al. (2005) obtiveram misturas oligossacarídicas, mantendo a estrutura química e a conformação nativa da esquizofilana, uma β -(1 \rightarrow 3; 1 \rightarrow 6)-glucana produzida pelo fungo *Schizophyllum commune*, através da degradação por irradiação ultrassônica de alta energia.

Ainda que o princípio básico regente para a quebra das cadeias poliméricas seja o processo mecânico, deve-se ressaltar que o fenômeno químico pode influenciar também na degradação desses materiais. Tendo em vista que a energia produzida pelas ondas ultrassônicas gera radicais livres em meio aquoso, o que aumenta a probabilidade de ocorrência de reações em pontos específicos das cadeias (KODA, 2011).

A versatilidade promovida pela adoção do método ultrassônico na síntese de NPAg, e a possibilidade de controle da degradação da GFD utilizada no processo de estabilização das nanopartículas, se mostram um estudo bastante interessante no campo da química de polímeros. Este trabalho propõe uma síntese verde e ao mesmo tempo versátil para as nanopartículas de prata. Haja vista que a metodologia aplicada neste trabalho se baseia na utilização de um recurso natural, a galactomanana, e em uma fonte de irradiação de energia com inúmeras aplicações, o ultrassom.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Estudar o emprego do ultrassom na síntese de nanopartículas de prata (NPAg) em soluções da galactomanana da fava d'anta (*D. gardneriana*)

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o efeito da galactomanana da fava d'anta em solução, na síntese de NPAg;
- Avaliar as condições necessárias para a síntese de NPAg utilizando o ultrassom;
- Caracterizar as nanopartículas de prata sintetizadas;
- Estudar a degradação da galactomanana através do ultrassom.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

A galactomanana da fava danta foi extraída de sementes de fava danta (*D. gardneariana*) colhidas na Chapada do Araripe na região do Cariri-CE em agosto de 2012.

Reagentes, solventes e insumos em geral: nitrato de prata (AgNO_3), álcool etílico PA, acetona, ácido nítrico e hidróxido de sódio foram obtidos da VETEC.

3.2 Obtenção da galactomanana da fava danta

A galactomanana da fava danta foi obtida das sementes de fava danta por extração aquosa a 75°C, centrifugação e precipitação do sobrenadante em etanol utilizando o método descrito por Cunha et al. (2009).

3.3 Caracterização das galactomanana

3.3.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A distribuição da massa molar das galactomananas foi estimada através de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) utilizando um cromatógrafo da Shimadzu modelo LC20-AD, acoplado a um detector de índice de refração modelo RID-10A. Foi empregada uma coluna linear PolySep (300mm x 7,8 mm). O volume da amostra injetada foi de 20 μL , com concentração de 0,1% (m/v), à temperatura ambiente. A fase móvel empregada foi uma solução de NaNO_3 0,1 mol/L, com o fluxo de 1 mL/min. Uma curva de calibração foi construída utilizando padrões de pululana (Shodex P-82, da Shawa Denko), com as seguintes massas molares médias: $1,18 \times 10^4$; $2,28 \times 10^4$; $4,73 \times 10^4$; $1,12 \times 10^5$; $2,12 \times 10^5$; $4,04 \times 10^5$; $7,88 \times 10^5$ g/mol.

3.3.2 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 3% (m/v), sob agitação magnética por 24 horas e analisada em espectrômetro com transformada de Fourier Bruker Avance DRX 500 MHz a 70 °C. 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).

3.4 Síntese das NPAg com ultrassom

3.4.1 Procedimento básico da síntese

Para a síntese das nanopartículas de prata foi utilizado um reator ultrassônico de marca VCX 750 ultrasonic, de frequência 20 kHz com *tip* (ponteira) de diâmetro 13 mm, operando com amplitude de 40% e atingindo potência média de 34 Watts. A galactomanana de fava danta em solução aquosa foi utilizada como agente estabilizante para as nanopartículas de prata.

A galactomanana foi dissolvida em 100 mL de água deionizada, em um béquer sob agitação magnética à temperatura ambiente, por 24 h, em diferentes concentrações (m/v): 0,0032%; 0,032% e 0,32%. Após a completa dissolução da galactomanana, a solução teve seu pH ajustado com NaOH (1 mol/L). As reações foram conduzidas em sistemas, a diferentes valores de pH: 10, 11 e 12. Em seguida, 80 mL da solução foram transferidos para uma cuba de parede dupla refrigerada com água por banho termostatizado, a fim de manter a temperatura do sistema. As reações foram realizadas em diferentes temperaturas: 15, 25 e 35 °C. Depois de verificada a temperatura através do termopar do aparelho ultrassônico, adicionou-se 2 mL de solução aquosa de nitrato de prata (AgNO_3). As sínteses foram realizadas utilizando solução de AgNO_3 , nas concentrações de 10, 40 e 100 mmol/L. O sistema com concentração de 10 mmol/L de AgNO_3 foi deixado sob sonicação de forma contínua por 3 horas, enquanto que nos sistemas com concentração de 40 e 100 mmol/L de AgNO_3 , a sonicação ocorreu por 7 horas. Foram realizadas análises de espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis

em determinados intervalos de tempo: 0, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 e 420 minutos. Para as análises de UV-Vis foram retiradas alíquotas de 3 mL. A metodologia de síntese relatada tem como base os procedimentos empregados nos trabalhos de Silva (2014) e Pires (2013).

Através das análises de UV-Vis, foi possível acompanhar as cinéticas de formação das nanopartículas durante o processo de síntese para os coloides produzidos.

3.4.2 Avaliação dos fatores que influenciam a síntese das NPAg

Várias condições de reação foram utilizadas, a fim de melhor avaliar quais as ideais condições reacionais para a síntese das nanopartículas. As condições reacionais estão reunidas na Tabela 2. Os principais fatores avaliados foram:

- 1) Concentração de nitrato de prata (AgNO_3);
- 2) pH do sistema;
- 3) Temperatura do sistema; e
- 4) Concentração de galactomanana.

Tabela 2 - Condições de síntese utilizadas para obtenção das NPAg

GFD (%) (m/v)	Temperatura (°C)	pH	[Ag⁺] (mmol/L)	Amostra	Razão OH⁻/Ag⁺	Tempo (min)
0,000	25	12	10	NPAg 10/12/25	40:1	420
				NPAg 100/12/25	4:1	420
0,0032	25	12	10	FD0,0032Ag 10/12/25	40:1	180
				FD0,0032Ag 10/12/25	40:1	180
0,032	25	11	10	FDAg 10/10/25	0,4:1	180
				FDAg 100/10/25	0,04:1	420
0,032	35	12	10	FDAg 10/11/25	4:1	180
				FDAg 40/11/25	1:1	420
0,032	25	12	100	FDAg 100/11/25	0,4:1	420
				FDAg 10/12/25	40:1	180
0,032	25	12	100	FDAg 100/12/25	4:1	420
				FDAg 100/12/25	4:1	420
0,32	25	12	10	FDAg 10/12/35	40:1	180
				FDAg 100/12/35	4:1	420
0,32	25	12	10	FD0,32Ag 10/12/25	40:1	180
				FD0,32Ag 10/12/25	40:1	180

Considerando as reações com AgNO_3 10 mmol/L, a razão OH^-/Ag^+ variou de acordo com o pH, sendo de 0,4:1 para pH 10; 4:1 para pH 11; e de 40:1 para pH 12. Para as reações com AgNO_3 100 mmol/L, essa razão também variou com o pH (10, 11 e 12), passando a ser respectivamente de 0,004; 0,4; e 4. Na síntese com concentração de AgNO_3 40 mmol/L e pH 11, a razão OH^-/Ag^+ foi mantida em 1:1.

Com relação as amostras sintetizadas com GFD 0,032%, a razão molar entre a unidade monossacarídica de galactomanana e o número de mol de nitrato de prata (GFD/Ag) foi de 10:1 e 1:1, para as sínteses realizadas com AgNO_3 10 mmol/L e 100 mmol/L respectivamente. Os sistemas com GFD 0,0032% e 0,32% tiveram a razão GFD/Ag alteradas para 1:1 e 100:1 respectivamente.

3.5 Caracterização das nanopartículas de prata

3.5.1 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 para acompanhamento da banda de plasmon (400 nm) que indica a formação das NPAg. As alíquotas retiradas dos coloides sintetizados com concentração de 100 e 40 mmol/L de AgNO_3 foram diluídas na razão 1:10 e 1:4, respectivamente.

3.5.2 Cinética de formação das NPAg

A cinética de formação das nanopartículas de prata foi avaliada para os coloides: FDAg 10/12/15, FDAg 10/12/25, FDAg 10/12/35, FDAg 100/12/15, FDAg 100/12/25, FDAg 100/12/35 e FDAg 40/11/25.

Para o acompanhamento da cinética de formação das nanopartículas de prata por análise de UV-Vis, foi avaliada a influência dos parâmetros: (I) temperatura e (II) concentração de prata.

Para (I), diferentes temperaturas (15, 25 e 35 °C) foram consideradas e

avaliadas separadamente nas concentrações de 10 mmol/L e 100 mmol/L de AgNO_3 com mesmo pH no valor de 12. Para (II), a cinética de estudo para a concentração de prata foi avaliada em 10, 40 e 100 mmol/L sob pH 11 e temperatura de 25 °C. Alíquotas de 3 mL foram retiradas em diferentes intervalos de tempo durante todo o processo de síntese das NPAg para serem analisadas por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis.

Os coloides FDAg 10/12/25 e FDAg 100/12/25 foram escolhidos para a realização de análise por espalhamento de luz dinâmico à fim de estimar o tamanho médio das nanopartículas durante o processo de síntese. Os detalhes desta técnica serão descritos posteriormente.

3.5.3 Estabilidade temporal

A estabilidade dos coloides foi avaliada mediante o acompanhamento da banda de plasmon por espectrofotometria UV-Vis no decorrer de alguns meses após a síntese. Os coloides submetidos à avaliação de estabilidade temporal foram armazenadas sob temperatura ambiente e protegidos da luz.

3.5.4 Avaliação da estabilidade dos coloides em diferentes valores de pH

Foi realizada a avaliação da estabilidade dos coloides FDAg 10/12/25 e FDAg 100/12/25 em diferentes valores de pH. Após o processo de síntese, os coloides tiveram seu pH ajustado para 11, 10, 9, 7, 4, 3 e 2, utilizando HNO_3 1 mol/L. Para o acompanhamento da estabilidade dos coloides em função da diminuição do pH, foi realizada a análise de UV-Vis, a fim de acompanhar a preservação da banda plasmônica. Com o objetivo de buscar dados complementares acerca da estabilidade das NPAg, os coloides também foram analisados por espalhamento de luz dinâmico para estimativa do tamanho de partícula. Os detalhes desta técnica serão descritos no item a seguir.

3.5.5 Espalhamento de luz dinâmico (DLS) – Tamanho de partícula

As medidas de distribuição de tamanho de partícula foram realizadas, em equipamento ZetaSizer Nano ZS Malvern, com laser de $\lambda = 633$ nm. Foi utilizado ângulo de espalhamento de 173° para as medidas de tamanho a 25° C. Os valores de diâmetro de partícula foram reportados em intensidade e número. Para a realização das análises, as amostras foram filtradas em membrana hidrofílica de nitrocelulose ($0,22 \mu\text{m}$) e analisadas em triplicata com 1 mL da dispersão.

3.6 Caracterização microestrutural dos coloides de prata

3.6.1 Difração de raios-x (DRX)

Para identificar as fases presentes nas nanopartículas de prata e determinar sua cristalinidade foi realizado um ensaio de difração de raio-x com o difratômetro XPert Pro MPD da Panalytical. A análise foi feita na região de 2θ entre 44° e 94° por radiação através de tubo de cobalto.

O coloide selecionado para análise de DRX foi o FDAg 100/12/25. A amostra foi dialisada e em seguida liofilizada. Depois de obtido o material seco, o mesmo foi submetido à queima em forno tipo mufla a 600°C , sob uma rampa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{minuto}$ com patamar de 2 horas na temperatura final de aquecimento. Tal procedimento foi realizado com a finalidade de eliminar a presença da galactomanana, possível interferente na análise de DRX.

3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDX)

A morfologia da superfície das amostras foi examinada em um microscópio eletrônico de varredura Quanta-FEG FEI equipado com um dispositivo de energia dispersiva de raios-x (EDX). O MEV foi operado em 20 kV, enquanto o espectro de EDX foi gravado a partir das amostras, concentrando o feixe de elétrons em regiões específicas do material analisado a fim de determinar

a sua composição elementar.

Os coloides selecionados para análise foram FDAg 10/12/25 e FDAg 100/12/25. As amostras foram dialisadas e em seguida liofilizadas. As amostras foram preparadas em fita de carbono de dupla face sobre suportes de alumínio, sendo metalizadas com ouro em atmosfera de argônio sob baixa pressão, em equipamento Quorum, modelo Q15DT ES

3.7 Degradação da galactomanana da fava danta

Para o acompanhamento do processo de degradação do polissacarídeo que ocorre durante a síntese de NPAg, a degradação da galactomanana em solução aquosa foi realizada através da irradiação ultrassônica. Um volume de 80 mL de solução de galactomanana (0,032% m/v) teve seu pH ajustado para 12 e a temperatura controlada a 25 °C. A solução preparada foi submetida a sonicação, nas mesmas condições das sínteses de NPAg durante o tempo de 7 horas. Foram retiradas alíquotas durante o tempo de degradação.

A distribuição das massas molares de galactomanana, antes e durante o processo de degradação, foi estimada por cromatografia de permeação em gel (GPC). As alíquotas retiradas durante o processo de sonicação foram injetadas em um cromatógrafo Shimadzu LC-20AD como descrito no item 3.3.1.

A razão manose/galactose da galactomanana degradada nos tempos de 30, 180 e 420 minutos foi determinada por RMN ¹H. As amostras obtidas da degradação foram dialisadas e em seguida liofilizadas para posterior análise de RMN ¹H. O procedimento de análise foi descrito no item 3.3.2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da galactomanana

A galactomanana da fava danta foi analisada por cromatografia de permeação em gel (GPC) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H).

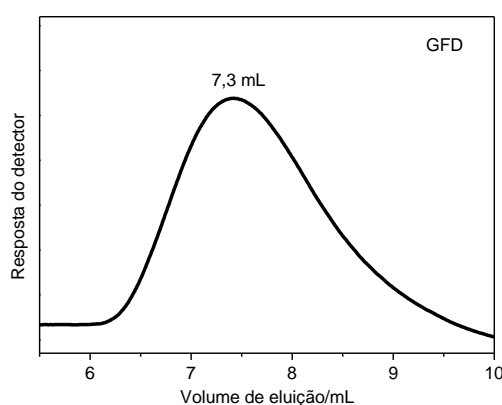
4.1.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A FIGURA 5 mostra o GPC da galactomanana da fava danta. A curva cromatográfica apresenta distribuição de massa molar unimodal. O volume eluído correspondente ao pico, para a amostra em questão, foi de 7,3 mL.

A Equação 1, que foi obtida pela curva de calibração através dos padrões de pululana, relaciona o volume de eluição (V_e) com a massa molar de pico (M_{pk}) do polímero.

$$\text{Log}M_{pk} = 14,876 - 0,99994V_e (R = 0,9961) \quad (1)$$

Figura 5 - Cromatograma de distribuição de massa molar por GPC da galactomanana da fava danta



Aplicando a Equação 1 ao volume de eluição obtido pelo GPC, encontrou-se uma massa molar de pico para a galactomanana da fava danta de $5,7 \times 10^6$ g/mol.

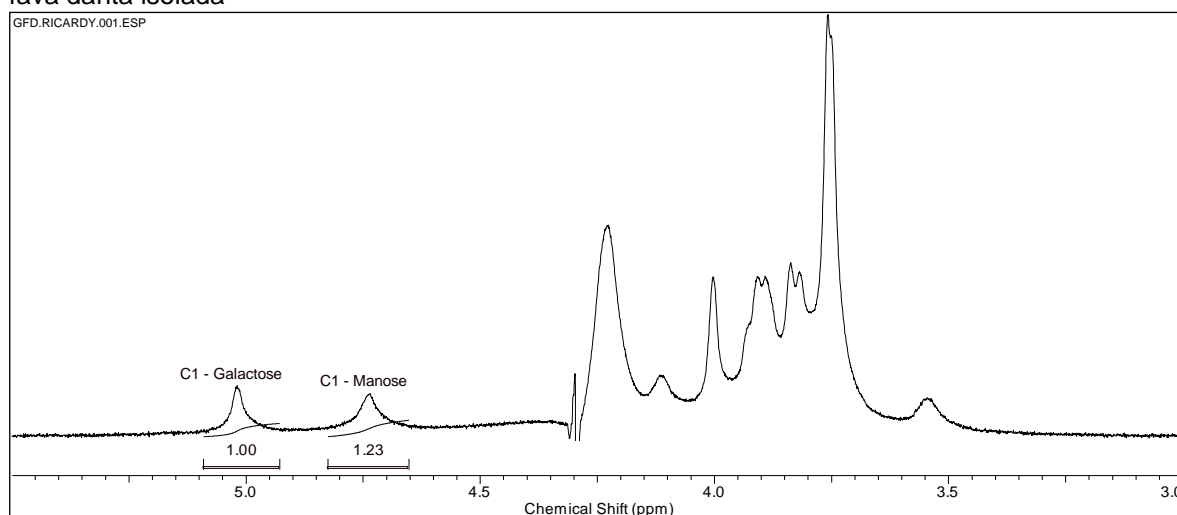
Nos trabalhos de Pires (2013) e Silva (2014), a utilização da galactomanana na síntese de NPAg teve como justificativa a sua elevada massa molar, conferindo possível ação estabilizante ao polissacarídeo.

4.1.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H)

Através da análise de RMN de ^1H , é possível obter a razão manose/galactose, a partir da integração dos sinais na região anomérica dos espectros (CUNHA et al., 2009). Analisando o espectro de RMN de hidrogênio (FIGURA 6), observaram-se dois sinais com deslocamentos bem definidos, um em δ 5,02 ppm e outro em δ 4,73 ppm, referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos anoméricos das unidades monossacarídicas de galactose e manose, respectivamente. Pelos valores de integração obtidos pelo RMN do hidrogênio da galactomanana da fava danta, a razão manose/galactose (M:G) é de 1,23. A razão M/G da *Dimorphandra gardneriana* T. foi reportada por Cunha (2009), sendo de 1,82 e recentemente por Silva (2014), com valores de 1,33, respectivamente.

A diferença significativa entre as razões M:G de Cunha (2009) e a relatada neste trabalho, pode estar associada aos períodos distintos de colheita das sementes de fava danta. Para o trabalho de Cunha, as sementes da fava danta foram colhidas em meados de agosto e setembro de 2006, enquanto que as sementes utilizadas para este trabalho e o de Silva (2014) tiveram sua colheita realizada em agosto de 2012. Ressalta-se que todas as sementes tiveram origem da mesma fonte de colheita, na chapada do Araripe.

Figura 6 - Espectro de Ressonância magnética nuclear de hidrogênio para a galactomanana da fava danta isolada



4.2 Síntese das nanopartículas de prata por ultrassom utilizando galactomanana

As nanopartículas de prata têm como característica marcante a presença de coloração muito intensa de seus coloides. A sua origem é atribuída à oscilação coletiva dos elétrons livres induzidos por interação com o campo eletromagnético. Essas ressonâncias são conhecidas como plasmons de superfície, que proporcionam o surgimento de uma banda no espectro na região do visível (LINK e WANG, 1999). A banda plasmônica na região de 400 nm visualizada através da análise de UV-Vis é uma das evidências observadas neste trabalho para a formação das nanopartículas.

4.2.1 Avaliação dos fatores que influenciam a síntese das nanopartículas

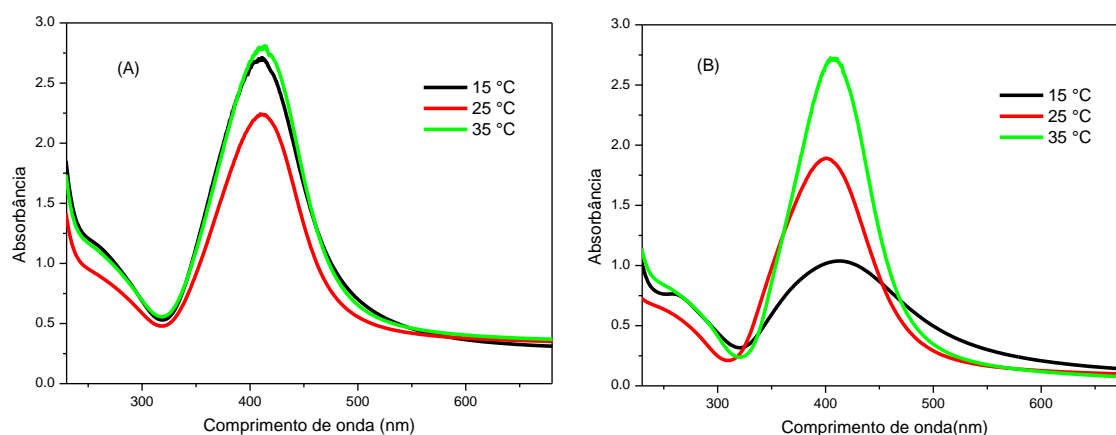
A seguir serão avaliadas as condições da síntese das NPAg: temperatura; pH; concentração de AgNO_3 ; concentração de galactomanana

4.2.1.1 Avaliação da temperatura na síntese das NPAg

As diferentes temperaturas (15, 25 e 35 °C) foram avaliadas como fatores de influência no processo de formação dos coloides de prata em pH 12.

As FIGURAS 7 A e 7 B mostram as bandas de plasmon ao final do processo de síntese para os coloides produzidos em pH 12, utilizando AgNO_3 10 e 100 mmol/L, respectivamente, em diferentes temperaturas.

Figura 7 - Comparativo da banda de plasmon ao fim da reação para os coloides sintetizados com solução de AgNO_3 de concentração 10 mmol/L (A) e 100 mmol/L (B) e pH 12 sob temperaturas de 15, 25 e 35 °C. Em (B) o coloides foram diluídos na razão de 1:10.



De acordo com a FIGURA 7 A, é possível observar que nos sistemas de 15 e 35 °C, as bandas de plasmon apresentam perfis semelhantes, indicando a formação das NPAg. Para o coloide formado a 25 °C, a respectiva banda apresenta absorvância abaixo da observada nos outros dois sistemas. No entanto, os três sistemas demonstram $\lambda_{\text{máx}}$ em 411 nm ao fim da síntese.

Percebe-se na FIGURA 7 B que para temperaturas diferentes de síntese, o espectro de UV-Vis apresenta diferentes valores de $\lambda_{\text{máx}}$ em 7 horas de reação, sendo de 413, 400 e 407 para 15 °C, 25 °C e 35 °C, respectivamente. É importante perceber também que na síntese que ocorre a 15 °C, a banda de plasmon se mostra bastante polidispersa, evidenciando a presença de agregados de nanopartículas e/ou nanopartículas de tamanhos maiores. A diluição na razão de 1:10 dos coloides com concentração de AgNO_3 100 mmol /L foi necessária, pois estes apresentaram coloração muito intensa, impossibilitando a detecção pelo equipamento.

Saha et al. (2014) e Gautam et al. (2013) adotaram temperaturas de 60 e 35 °C em suas sínteses com ultrassom e obtiveram espectros com máximos de absorção em 419 e 415 nm, respectivamente.

Abdel-Halim et al. (2011); Pires (2013); Silva (2014); e Cheviron, Gouanvé e Espuche (2014) adotaram temperaturas maiores, entre 70 e 90 °C, sem a utilização do ultrassom e evidenciaram a formação de NPAg em seus trabalhos. Com exceção de Cheviron et al. (2014), todos os outros autores mencionados utilizaram galactomanana no processo da síntese.

Não foi possível comparar com a literatura os resultados obtidos sob temperatura de 15 °C, haja vista que nenhum trabalho foi encontrado em condições semelhantes de síntese. Entretanto, sabe-se que a irradiação ultrassônica ocasionalmente pode ser mais eficiente em temperaturas mais baixas, pois favorece o fenômeno da cavitação, inibindo a vaporização das microbolhas (SUSLICK, 1994). O espectro de UV-Vis obtido da síntese do coloide FDAg 10/12/15 demonstra este efeito favorável.

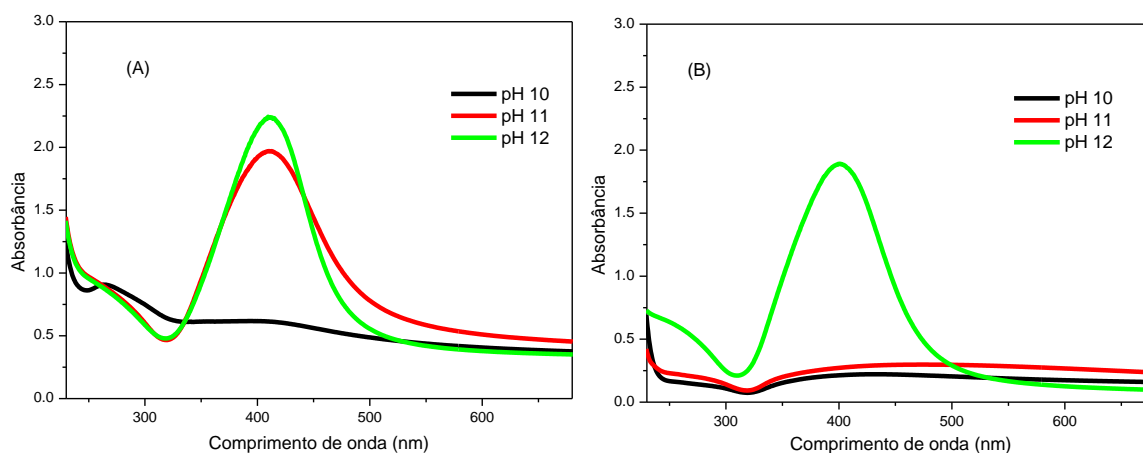
4.2.1.2 Avaliação do pH na síntese das NPAg

Os diferentes pHs (10, 11 e 12) foram avaliados como fatores de

influência no processo de formação dos coloides de prata sob temperatura de 25°C. Diferentes pHs proporcionam razões OH^-/Ag^+ distintas, o que pode ser um fator importante quando se quer avaliar a ação estabilizante e/ou redutor dos íons hidróxido (OH^-) sobre as NPAg.

A FIGURA 8 mostra a comparação entre os espectros de UV-Vis para os coloides de sistema 10 mmol/L (FIGURA 8 A) e 100 mmol/L (FIGURA 8 B), formados sob pHs diferentes.

Figura 8 - Comparativo da(s) banda(s) de plasmon ao fim da reação para os coloides sintetizados com solução de AgNO_3 de concentração 10 mmol/L (A) e 100 mmol/L (B) sob temperatura de 25 °C em pH 10, 11 e 12. Em (B) os coloides foram diluídos na razão de 1:10.



De acordo com a FIGURA 8 A é possível observar que apenas em pH 10 não houve formação da banda de plasmon. Em pH 11 observou-se a banda com perfil polidisperso, o alargamento da banda pode estar associado a presença de agregados ou nanopartículas de tamanhos diferentes. No sistema de pH 12, a banda de plasmon é mais estreita e simétrica, indicando NPAg com baixa polidispersividade.

Percebeu-se na FIGURA 8 B que para os pHs 10 e 11 não houve absorção aparente na região próxima a 400 nm, o que evidencia a ausência da formação de NPAg. Entretanto, em pH 12 ocorreu o surgimento da banda de plasmon na região de 410 nm, sendo esta bem definida e com perfil homogêneo.

Nos trabalhos de Kumar et al. (2014) e He et al. (2014) é evidenciada a importância do pH para a realização da síntese de NPAg através do uso de ultrassom. Eles obtiveram melhores resultados com valores de pH elevados,

confirmado através da indicação de maior absorvância na região próximo de 400 nm nos espectros de UV-Vis.

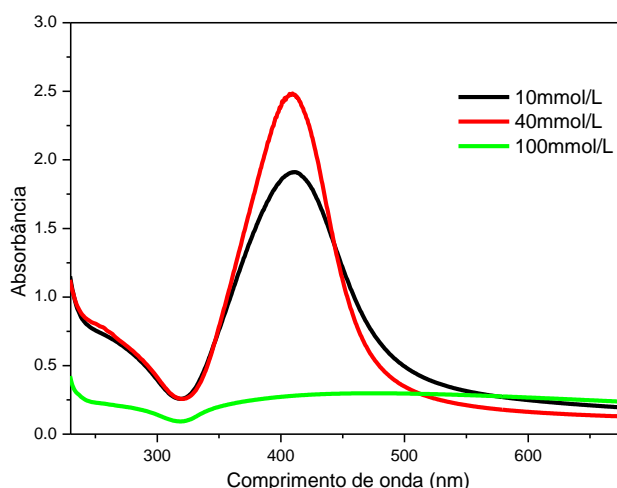
Para os sistemas que apresentaram razão OH^-/Ag^+ menor que 1 (FDAg 10/10/25, FDAg 100/10/25 e 100/11/25), não foi possível evidenciar a formação das NPAg. A razão OH^-/Ag^+ menor que 1 parece ser uma condição desfavorável de forma geral para a síntese de NPAg, indicando a importância do papel de redutor, dos íons OH^- no processo de formação das nanopartículas. Os coloides de prata sintetizados sob maiores valores de pH proporcionaram maiores razões OH^-/Ag^+ , e demonstraram os melhores resultados para a formação de NPAg, ratificando a importância do efeito dos íons OH^- .

4.2.1.3 Avaliação da concentração de AgNO_3 na síntese das NPAg

As diferentes concentrações (10, 40 e 100 mmol/L) foram avaliadas como fatores de influência no processo de formação dos coloides de prata sob temperatura de 25 °C e pH 11. Assim como no estudo comparativo entre diferentes pHs apresentado no item 4.2.2, a variação da concentração de AgNO_3 também proporciona razões OH^-/Ag^+ distintas. A finalidade desses dois estudos é tentar investigar com maiores detalhes a contribuição dos íons hidróxido (OH^-) no meio reacional.

A FIGURA 9 mostra a comparação entre os espectros de UV-Vis para os coloides de sistema pH 11 sob temperatura de 25 °C, formados em diferentes concentrações de AgNO_3 ao fim de cada síntese.

Figura 9 - Comparativo da banda de plasmon ao fim da síntese para os coloides sintetizados com solução de AgNO_3 de concentração 10, 40 e 100 mmol/L, sob temperatura de 25 °C em pH 11. Nas concentrações de 40 e 100 mmol/L foram realizadas diluições nas razões de 1:4 e 1:10, respectivamente.



É possível observar que apenas em 100 mmol/L não houve formação da banda de plasmon. Entre os outros dois coloides que apresentaram absorção na faixa de 410 nm, o de concentração intermediária (40 mmol/L) demonstrou banda plasmônica mais estreita e de maior intensidade.

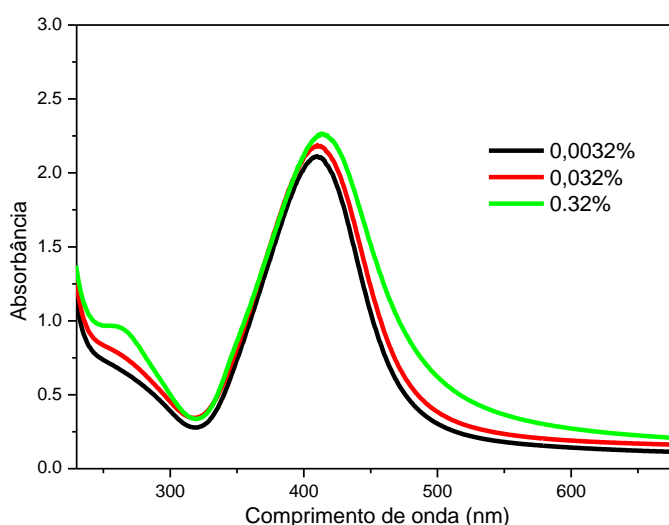
A razão OH^-/Ag^+ de 1:1 favoreceu a síntese de NPAg de forma significativa para o sistema reacional FDAg 40/11/25, quando comparada ao sistema avaliado nas mesmas condições de pH e temperatura (FDAg 100/11/25), cuja a razão OH^-/Ag^+ é de 0,4:1. A mesma razão que é de 4:1 para o sistema FDAg 10/11/25 também se mostrou favorável para o processo de formação das NPAg.

4.2.1.4 Avaliação da concentração de galactomanana na síntese das NPAg

A influência da concentração de galactomanana na síntese de NPAg também foi avaliada, visto que mudanças deste parâmetro ocasionam variações na razão galactomanana/Ag nos sistemas de reação. As concentrações (m/v) avaliadas foram: 0,0032; 0,032; e 0,32%.

A FIGURA 10 mostra a comparação entre os espectros de UV-Vis para os coloides de sistema pH 12 sob temperatura de 25°C, sintetizados em AgNO_3 10 mmol/L com diferentes concentrações de GFD.

Figura 10 - Comparativo da banda de plasmon ao fim da síntese para os coloides sintetizados com solução de AgNO_3 de concentração 10 mmol/L, sob temperatura de 25 °C, pH 12 em diferentes concentrações de GFD.



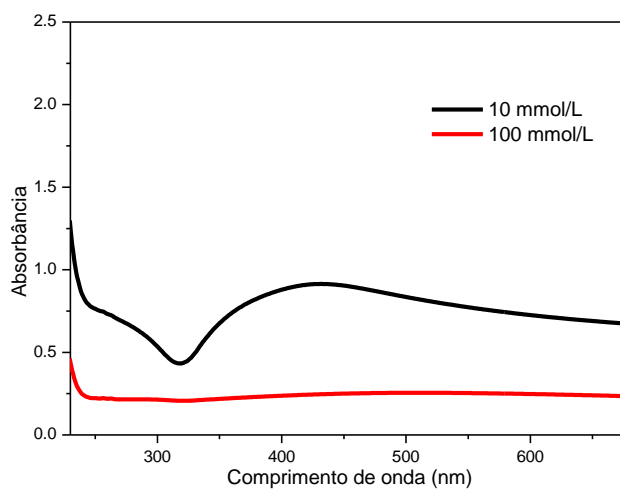
Para as diferentes concentrações de galactomanana, os espectros de UV-Vis apresentaram bastante similaridade. Tendo em vista os referidos espectros, a mudança na concentração da GFD não influenciou de forma significativa o processo de síntese das NPAg para concentração 10 mmol/L de AgNO_3 .

4.2.1.5 Avaliação da ausência de galactomanana na síntese das NPAg

A ausência da galactomanana foi avaliada. Foram escolhidas duas condições na ausência de GFD para realização das sínteses. Ambas em pH 12 e temperatura de 25 °C, com concentrações de AgNO_3 10 mmol/L (NPAg 10/12/25) e 100 mmol/L (NPAg 100/12/25).

O espectro de UV-Vis para o sistema reacional NPAg 10/12/25 (FIGURA 11) demonstrou discreta absorbância na região próxima de 400 nm ao fim da síntese. No entanto, a absorbância referida não é suficiente para indicar a formação das NPAg.

Figura 11 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para os colóides NPAg 10/12/25 e NPAg 100/12/25 sem galactomanana. O colóide NPAg 100/12/25 foi submetido à diluição na razão de 1:10.



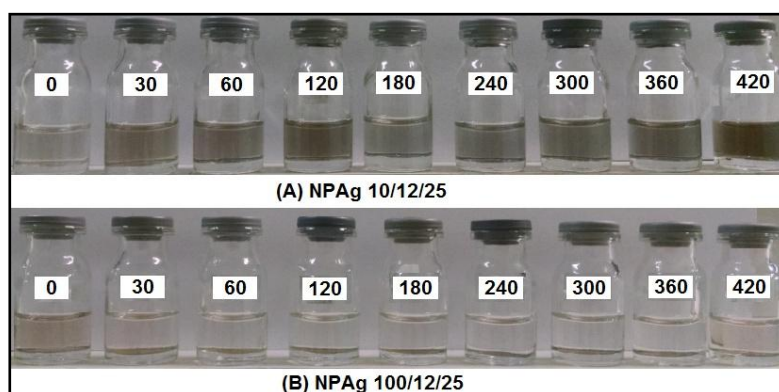
Observando o espectro de NPAg 100/12/25 (FIGURA 11), pode-se concluir que não houve qualquer absorbância aparente por toda a faixa de comprimento de onda em estudo.

De acordo com os resultados, evidencia-se que a ausência da galactomanana influencia diretamente no processo de formação das

nanopartículas, indicando o polissacarídeo como componente fundamental no processo de formação das NPAg.

As FIGURAS 12 A e 12 B mostram as dispersões obtidas para os sistemas de síntese sem galactomanana, NPAg 10/12/25 e NPAg 100/12/25 respectivamente. A coloração amarelada, característica da formação de NPAg, não aparece em nenhum dos tempos de síntese.

Figura 12 – Fotografia das dispersões em tempos diferentes (entre 0 e 420 minutos) de síntese para os sistemas sem galactomanana (A) NPAg 10/12/25 e (B) NPAg 100/12/25.



4.2.2 Cinética de formação das NPAg

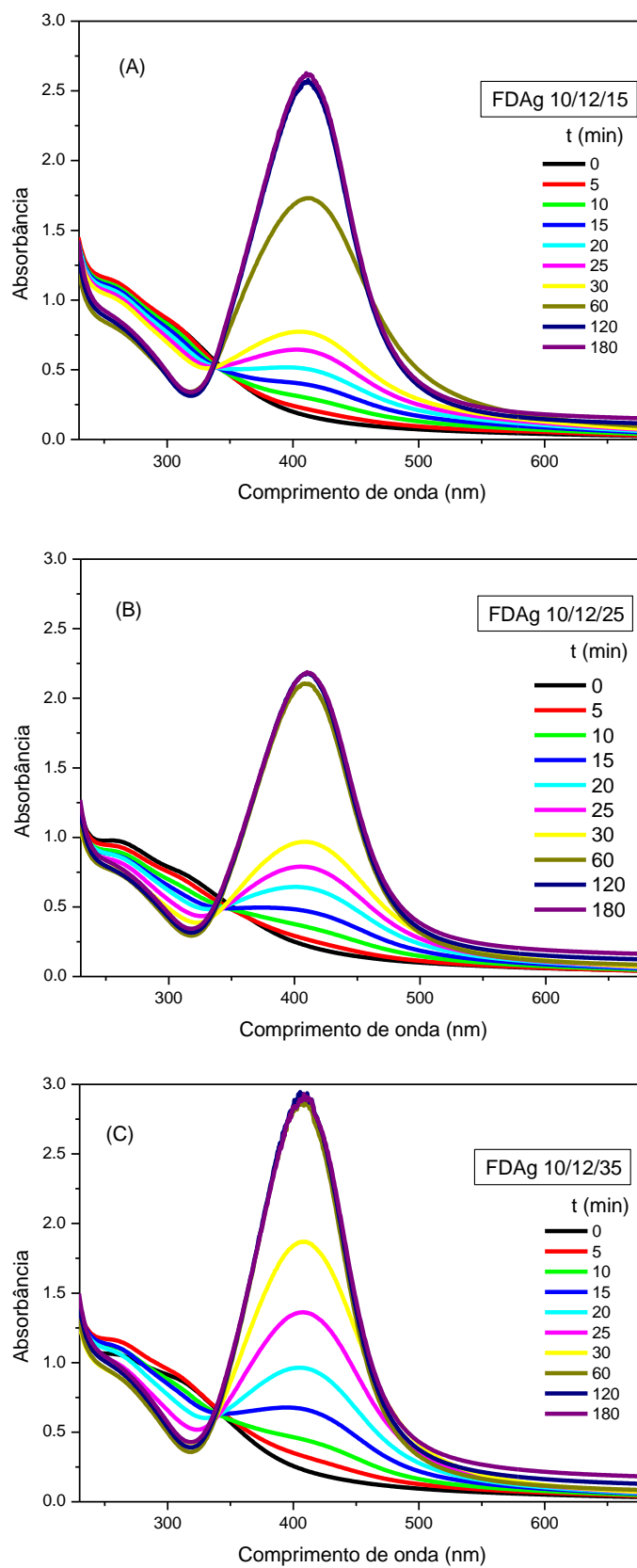
4.2.2.1 Cinética de formação das NPAg: Acompanhamento por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis

4.2.2.1.1 Cinética de formação das NPAg: avaliação da temperatura

Inicialmente, serão apresentadas as cinéticas de formação para as diferentes temperaturas em sistema de concentração 10 mmol/L.

Os espectros de UV-Vis dos coloides FDAg 10/12/15, FDAg 10/12/25 e FDAg 10/12/35 são apresentados nas FIGURAS 13 A, 13 B e 13 C, respectivamente.

Figura 13 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para os colóides FDAg 10/12/15 (A), FDAg 10/12/25 (B) e FDAg 10/12/35 (C) sintetizados sob pH 12 com solução de AgNO_3 10 mmol/L em diferentes temperaturas.



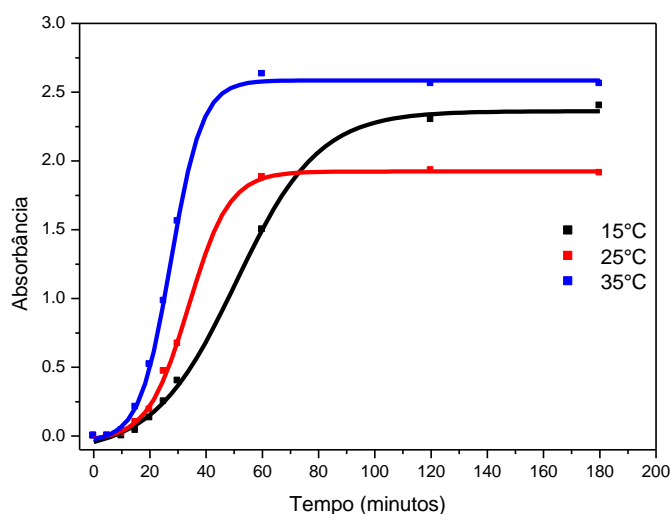
Para o sistema FDAg 10/12/15 (FIGURA 13 A), em 15 minutos de reação observou-se o surgimento de uma absorbância na região próxima de 400 nm que evoluiu de forma discreta até 30 minutos de reação. No entanto, somente em 60 minutos, surge uma banda evidente com comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) em 410 nm, região característica da banda de plasmon. A banda plasmônica atingiu o máximo de absorbância no tempo de 120 minutos com perfil de banda estreita e simétrica, não havendo mudanças significativas para o tempo de 180 minutos.

Para o sistema FDAg 10/12/25 (FIGURA 13 B), observou-se perfil cinético semelhante ao sistema de menor temperatura para os 30 minutos iniciais de síntese, porém com maiores valores de absorbância. Em 60 minutos a banda de plasmon se torna mais bem definida e atinge o máximo do valor de absorbância. Esta permanece evidente nos tempos posteriores da síntese, sem aumento da absorbância ou qualquer alteração aparente até o fim do tempo de reação.

Para FDAg 10/12/35 (FIGURA 13 C), observa-se o perfil cinético mais rápido dentre os três coloides sintetizados em temperaturas diferentes, porém nas mesmas condições de pH, concentração de AgNO_3 e de GFD. Após 30 minutos de reação, a banda plasmônica surge com bastante intensidade, alcançando absorbância máxima para esse sistema reacional em 60 minutos de reação. Não se percebeu qualquer alteração da banda com o passar do tempo até o final da síntese, apresentando-se como uma banda bastante uniforme e estreita.

A FIGURA 14 mostra como a banda de plasmon evoluiu com o tempo na região de 410 nm para diferentes temperaturas nos sistemas de reação com concentração de 10 mmol/L.

Figura 14 - Evolução da banda de plasmon no comprimento de onda de 410 nm para os coloides sintetizados em pH 12 sob temperaturas de 15 °C, 25 °C e 35 °C com solução de AgNO₃ de concentração 10 mmol/L



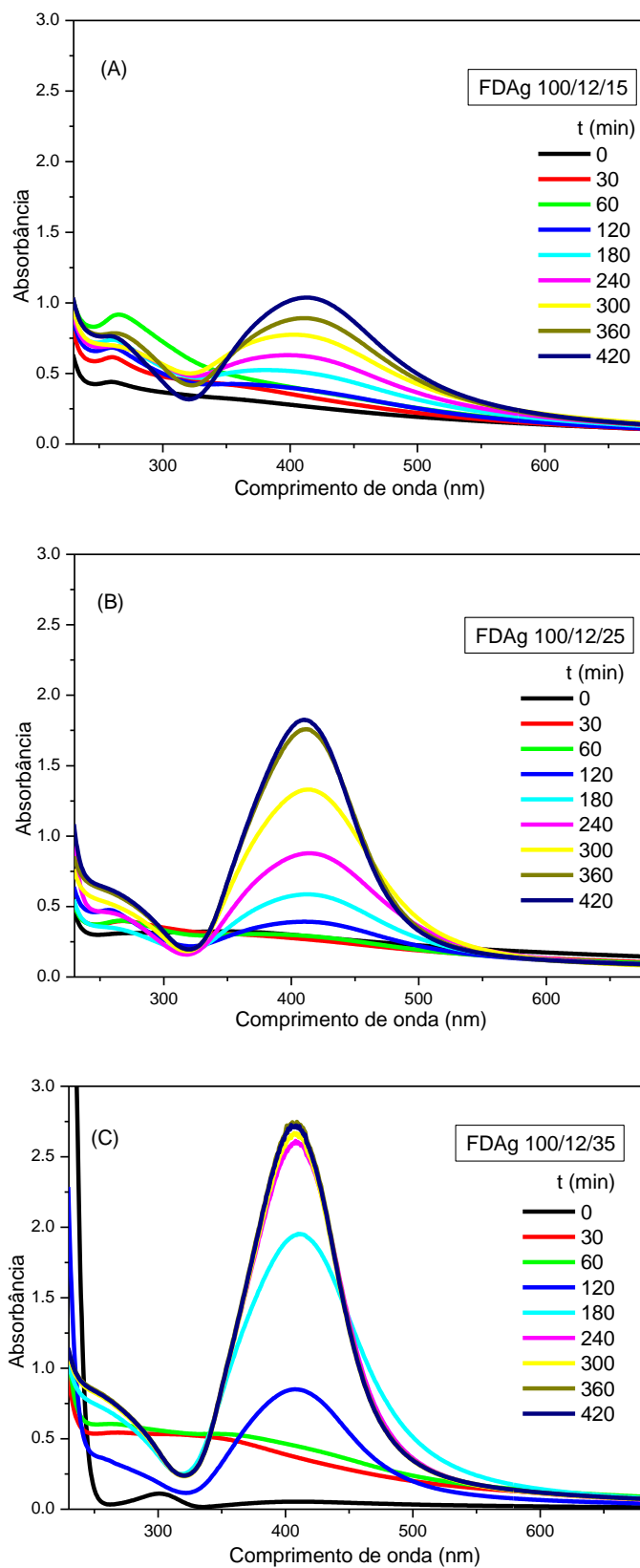
Percebeu-se na FIGURA 14, que as curvas nas várias temperaturas apresentaram três momentos distintos durante o período de síntese. Nos primeiros minutos de reação, houve aumento gradual da absorbância, pois nesse momento da síntese ocorre o processo de nucleação e início da formação das NPAg. Posteriormente, houve aumento rápido da absorbância, o que indica o crescimento e o aumento da concentração de NPAg. Na etapa final, a absorbância tendeu a saturação, não sofrendo muitas variações, evidenciando o fim do processo de formação das nanopartículas (DARROUDI et al., 2012; SAHA et al., 2014).

Observando a evolução da banda de plasmon para o sistema de 35 °C, torna-se mais evidente que o aumento da absorbância ocorre com maior velocidade, se comparado aos outros dois sistemas. Isso indica que o aumento de temperatura tende a favorecer a formação das NPAg, evidenciando perfil cinético de reação mais rápido.

A seguir serão apresentadas as cinéticas de formação das NPAg para os sistemas de maior concentração (100 mmol/L) em diferentes temperaturas.

Os espectros de UV-Vis dos coloides FDAg 100/12/15, FDAg 100/12/25 e FDAg 100/12/35 são apresentados nas FIGURAS 15 A, 15 B e 15C, respectivamente.

Figura 15 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para os coloides FDAg 100/12/15 (A), FDAg 100/12/25 (B) e FDAg 100/12/35 (C) sintetizados sob pH 12 com solução de AgNO_3 100 mmol/L em diferentes temperaturas. Os coloides foram submetidos à diluição na razão de 1:10.



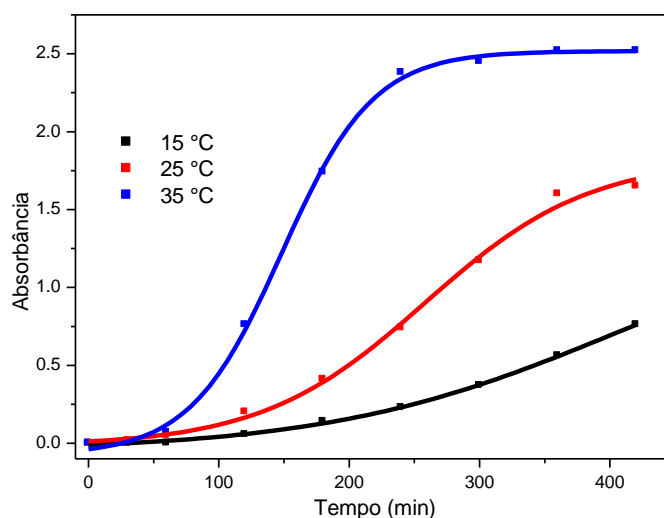
No espectro do sistema FDAg 100/12/15 (FIGURA 15 A) foi possível observar que o início da formação da banda de plasmon ocorreu apenas em 180 minutos de reação devido ao surgimento de uma banda discreta com $\lambda_{\text{máx}}$ próximo de 410 nm. Essa evoluiu gradativamente com o tempo até o final da síntese em 420 minutos, dando origem a uma banda menos simétrica, se comparada ao sistema de menor concentração de nitrato de prata. Outra banda apareceu de forma evidente na região de 260 nm durante todo o processo de síntese, o que provavelmente se deve à presença de nanoclusters (KUMAR et al., 2014), que são aglomerados constituídos por uma pequena quantidade de átomos, gerados durante o processo de nucleação, mas que ainda não apresentaram propriedades metálicas (LINNERT e MULVANEY, 1990). De acordo com Linnert e Mulvaney (1990), os nanoclusters mais comuns no processo de nucleação são as espécies Ag_4^{2+} e Ag_8^{4+} , que não são originadas da ressonância de plasmon de superfície entre os elétrons e as partículas metálicas.

Para FDAg 100/12/25 (FIGURA 15 B), no tempo de 120 minutos percebeu-se uma discreta banda em 120 minutos com $\lambda_{\text{máx}}$ em 410 nm. Esta evoluiu gradativamente com o tempo até o final da síntese. Pôde-se notar leve absorvância na região próxima de 260 nm em 30, 60 e 120 minutos, possivelmente indicando a presença de clusters no sistema reacional, como também ocorre no sistema FDAg 100/12/15.

Para FDAg 100/12/35 (FIGURA 15 C), no tempo de 60 minutos notou-se uma discreta absorção na região próxima de 400 nm, o que evolui para uma banda bastante simétrica em 120 minutos com $\lambda_{\text{máx}}$ em 410 nm. Essa aumenta gradativamente de intensidade até 360 minutos de reação, tempo no qual a banda pareceu atingir a máxima absorvância. Durante a última hora de reação, a banda continuou bem definida e sem qualquer alteração visível.

A FIGURA 16 mostra como a banda de plasmon evoluiu com o tempo na região de 410 nm para diferentes temperaturas nos sistemas de reação com concentração 100 mmol/L.

Figura 16 - Evolução da banda de plasmon no comprimento de onda de 410 nm para os colóides sintetizados em pH 12 sob temperaturas de 15 °C, 25 °C e 35 °C com solução de AgNO₃ de concentração 100 mmol/L



Na FIGURA 16, as curvas de evolução da banda de plasmon para os três sistemas permitem observar o processo de nucleação das nanopartículas, sendo mais evidente nos sistemas de temperatura 15 e 25 °C. De acordo com Ratke e Voorhees (2002), a pequena variação de absorbância nos minutos iniciais de reação determina essa etapa como sendo de nucleação, a iniciadora da síntese no mecanismo de formação das NPAg.

A etapa de crescimento das nanopartículas se deu de maneira diferente para os três sistemas, sendo o sistema de temperatura a 35 °C mais rápido do que a 25 °C. Para o sistema a 15 °C, a etapa de crescimento das NPAg ocorre acompanhada da etapa de nucleação, tornando-se o sistema com perfil cinético mais lento dos três. Apenas para a síntese que ocorre a 35 °C foi possível observar a etapa de saturação para a banda em 410 nm. A velocidade mais lenta no mecanismo de formação das NPAg e menor intensidade das bandas de plasmon nas temperaturas de 15 °C e 25 °C podem estar associadas a maior concentração de AgNO₃ utilizada na síntese por ultrassom (GAUTAM et al., 2013).

Madras e McCoy (2004) investigaram a influência da temperatura durante a transição entre as etapas de formação de partículas através do equilíbrio de solubilidade para diferentes tamanhos de partícula. De acordo com Madras e McCoy (2004), temperaturas mais baixas desfavorecem a nucleação homogênea das partículas, sobretudo em sistemas com menor número de

espécies redutoras. A desnucleação também é retardada, conduzindo a um maior período de transição entre a nucleação e o crescimento das nanopartículas.

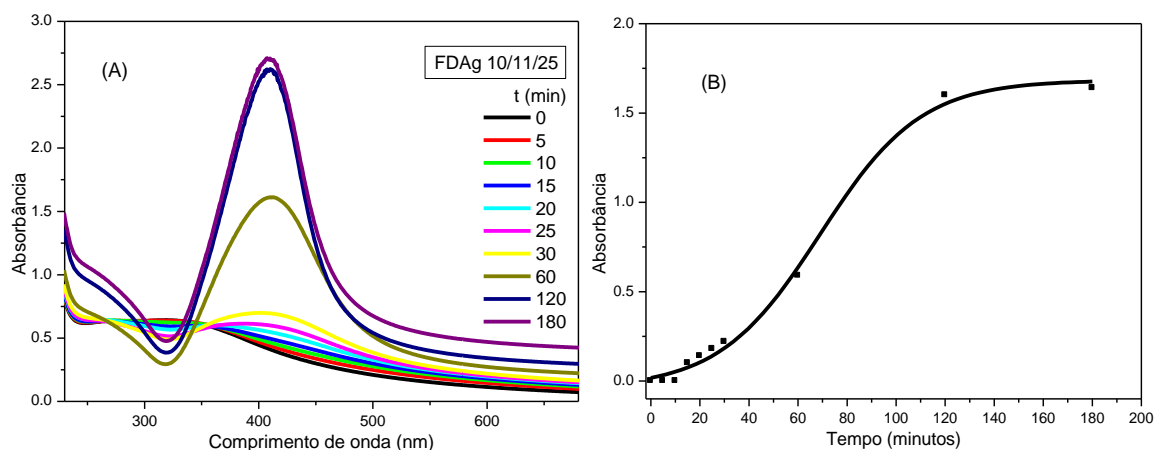
O sistema FDAg 100/12/15 apresentou perfil de síntese com características semelhantes das relatadas pelos estudos de Madras e McCoy (2004), principalmente com relação a etapa de crescimento das NPAg, sendo o mais lento quando comparada aos outros dois sistemas observados na FIGURA 16.

4.2.2.1.2 Cinética de formação das NPAg: avaliação da concentração de AgNO_3

As cinéticas de formação das NPAg para as diferentes concentrações de AgNO_3 dos sistemas de pH 11 e temperatura de 25 °C (FDAg 10/11/25, FDAg 40/11/25 e FDAg 100/11/25) foram obtidas.

A FIGURA 17 apresenta os espectros de UV-Vis para a síntese realizada em pH 11 e 10 mmol/L de AgNO_3 .

Figura 17 - Espectro de absorção na região do UV-Vis (A) e evolução da banda de plasmon no comprimento de onda de 410 nm (B) para o coloide FDAg 10/11/25 sintetizado sob temperatura de 25 °C e pH 11 com solução de AgNO_3 10 mmol/L



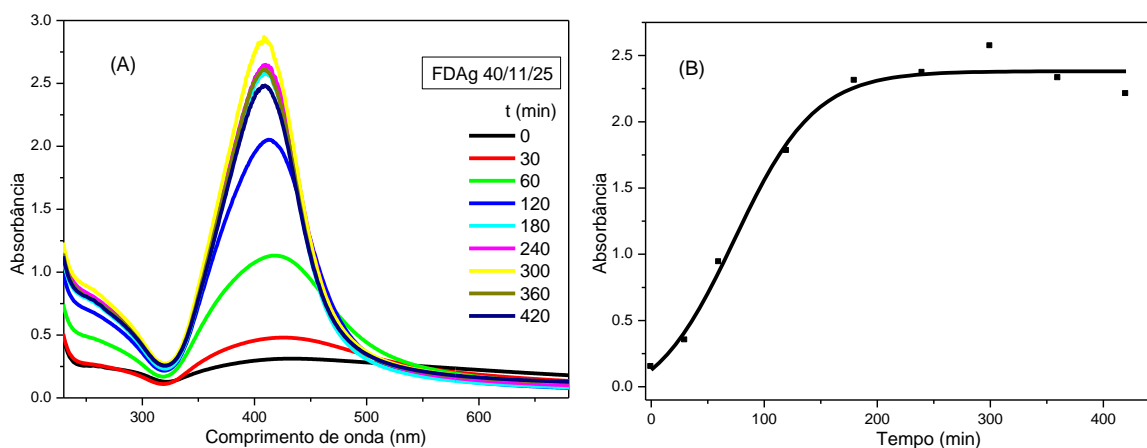
Para o coloide FDAg 10/11/25, percebeu-se o surgimento de pequena absorbância em 20 minutos de reação, evoluindo discretamente até o tempo de 30 minutos. A banda de plasmon se tornou evidente no tempo de 60 minutos de reação, essa cresceu até o tempo de 120 minutos, tornou-se uma banda bem

definida e atingiu a absorvância máxima nesta condição reacional. A mesma permaneceu inalterada com $\lambda_{\text{máx}}$ de 410 nm no tempo final da síntese. A FIGURA 17 B mostra com mais detalhes como ocorreu a evolução da banda plasmônica em 410 nm de acordo com o tempo de síntese. Nos primeiros 10 minutos foi imperceptível qualquer absorção neste comprimento de onda. No entanto entre 10 e 30 minutos, houve absorvância de forma discreta e gradual, condizente com a etapa de nucleação das NPAg. A partir de 30 minutos, a evolução da banda aconteceu de forma mais intensa, atingindo estabilidade entre 120 e 180 minutos.

Foi realizada uma síntese em razões equimolares de íons hidróxido e íons prata, a fim de avaliar a síntese sem qualquer interferência de íons em excesso na reação. A razão OH^-/Ag^+ 1:1 foi obtida utilizando pH 11 e concentração 40 mmol/L de Ag^+ .

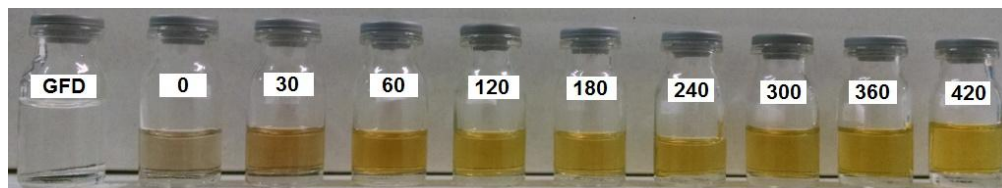
Na FIGURA 18 A, que apresenta o espectro para FDAg 40/11/25, foi possível perceber o início da formação da banda de plasmon desde os primeiros 30 minutos de reação. Em 60 minutos de síntese, o espectro demonstra uma banda com $\lambda_{\text{máx}}$ evidente em 419 nm. Esta evolui para uma banda mais bem definida com $\lambda_{\text{máx}}$ em 414 nm e ao fim da reação se estabelece com aumento da absorvância na faixa de 410 nm. Através da FIGURA 18 B, que apresenta a evolução da banda de plasmon em 410 nm, é possível observar de forma mais detalhada o aumento da absorvância bastante evidente durante os primeiros 180 minutos de reação e posteriormente sua saturação.

Figura 18 - Espectro de absorção na região do UV-Vis (A) e evolução da banda de plasmon no comprimento de onda de 410 nm (B) para o coloide FDAg 40/11/25 sintetizado sob temperatura de 25 °C e pH 11 com solução de AgNO_3 40 mmol/L.



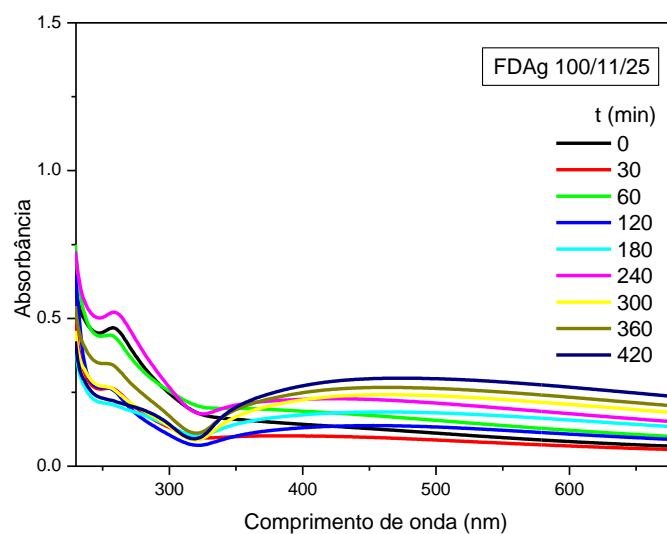
Os coloides apresentaram coloração diferente durante os 30 minutos iniciais de síntese com variação de intensidade da cor amarela até 120 minutos (FIGURA 19). No entanto, após duas horas de reação a coloração amarelada predomina com a mesma intensidade até o final da síntese.

Figura 19 – Fotografia dos coloides em tempos diferentes de síntese (entre 0 e 420 minutos) para o sistema FDAg 40/11/25 e a solução de galactomanana utilizada na síntese.



Para o sistema de maior concentração (FIGURA 20), decorridos 420 minutos de reação, não houve aparecimento da banda de plasmon. Entretanto, na região de 260 nm surge uma banda característica de nanoclusters que se estabelece por quase todo o tempo da síntese. Uma das possíveis causas da não formação das NPAg é a razão OH^-/Ag^+ igual a 0,4. O estudo da evolução da banda para esse sistema não foi realizado, haja vista que é necessária a presença da banda de plasmon.

Figura 20 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para o coloide FDAg 100/11/25 sintetizado sob temperatura de 25 °C e pH 11 com solução de AgNO_3 100 mmol/L.



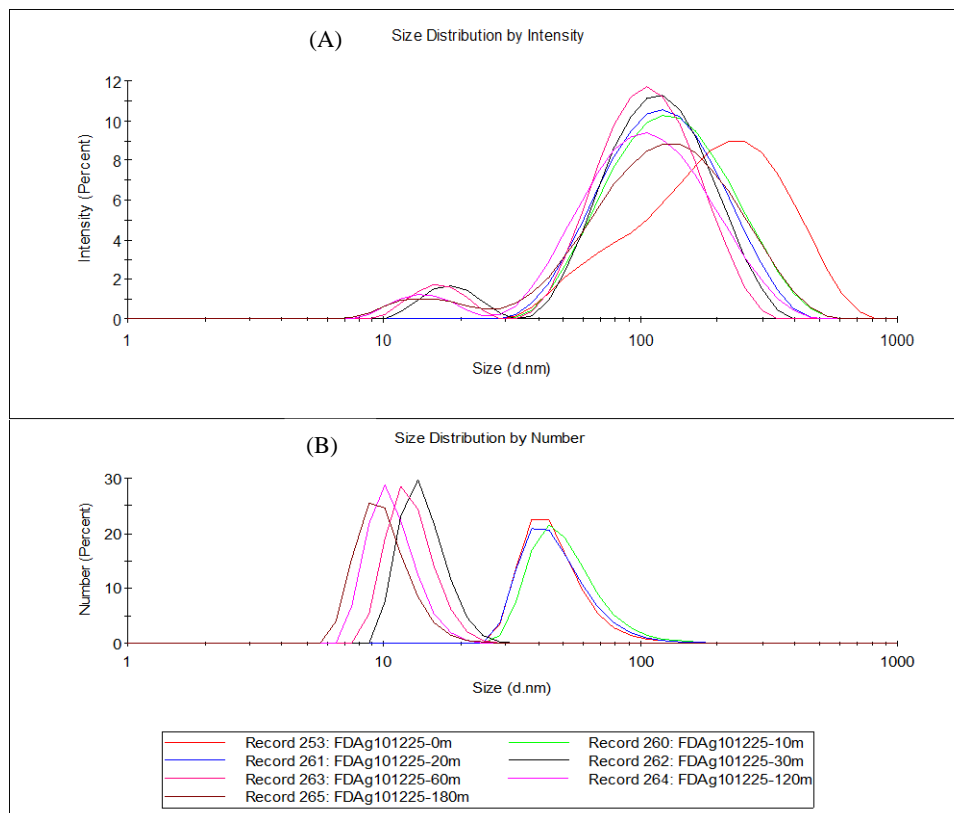
4.2.2.2 Cinética de formação das NPAg: Acompanhamento por espalhamento de luz dinâmico (DLS)

Em complemento ao estudo da cinética das NPAg, a distribuição do tamanho de partícula foi estimada por espalhamento de luz dinâmico durante todo o processo de síntese de acordo com os parâmetros de intensidade e número.

A distribuição de tamanho por intensidade foi reportada com a finalidade de estimar de forma mais ampla a variedade de partículas que proporcionam o espalhamento de luz em solução. Já a distribuição de tamanho reportada em número teve a finalidade de se obter o tamanho médio das partículas mais representativas em termos de quantidade dentre toda a população de partículas em solução.

A distribuição do tamanho de partícula para a cinética de formação das NPAg para o coloide FDAg 10/12/25 é apresentada na FIGURA 21.

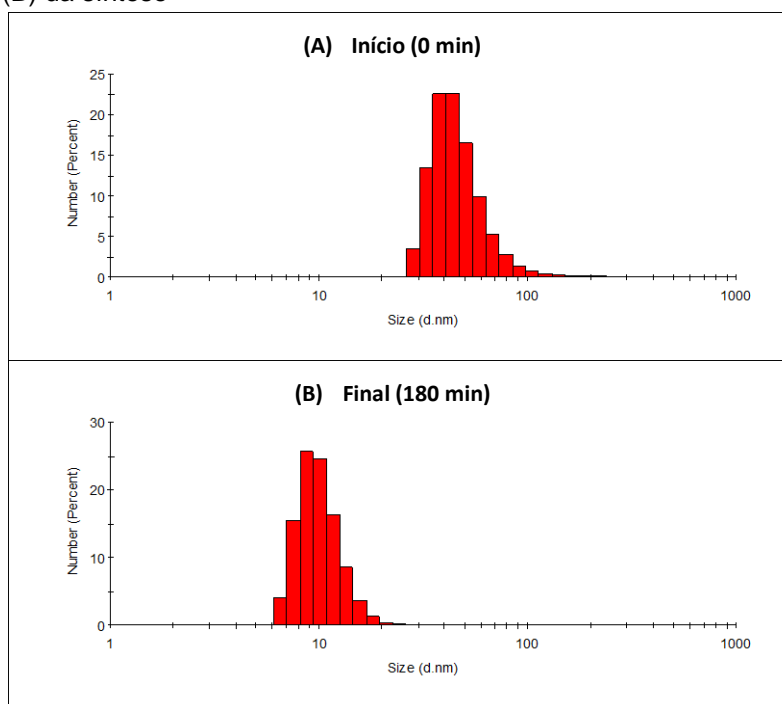
Figura 21 – Distribuição do tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz para a cinética de formação das nanopartículas de FDAg 10/12/25 por: (A) Intensidade e (B) Número



Tendo em vista o parâmetro de intensidade, a distribuição do tamanho das nanopartículas difere na forma como estas são dispostas no gráfico com relação aos resultados reportados em número. Isto ocorre devido ao fato de que as partículas maiores espalham a luz incidente sobre o coloide com mais intensidade, gerando assim maior distribuição de tamanho para maiores diâmetros, como é observado na FIGURA 21 A. Ainda que haja a presença de partículas com tamanhos acima de 100 nm, estas não são mostradas na FIGURA 21 B, pois estão em quantidade insignificante perante as nanopartículas de tamanho reduzido em solução. De acordo com a FIGURA 21 B, observou-se que durante os primeiros 20 minutos de síntese, nanopartículas com tamanho médio de 50 nm estão presentes em maior número. A partir de 30 minutos, a distribuição das nanopartículas passam a ter média de 14,5 nm de diâmetro. Ao fim de 180 minutos de síntese, o tamanho médio das NPAg chega a valores próximo de 10 nm.

Como forma de melhor ilustrar a variação de tamanho das partículas em solução entre o início e o fim da síntese, um histograma de distribuição das partículas é apresentado na FIGURA 22.

Figura 22 – Histograma da distribuição de tamanho em número por DLS para o FDAg 10/12/25 no início (A) e final (B) da síntese

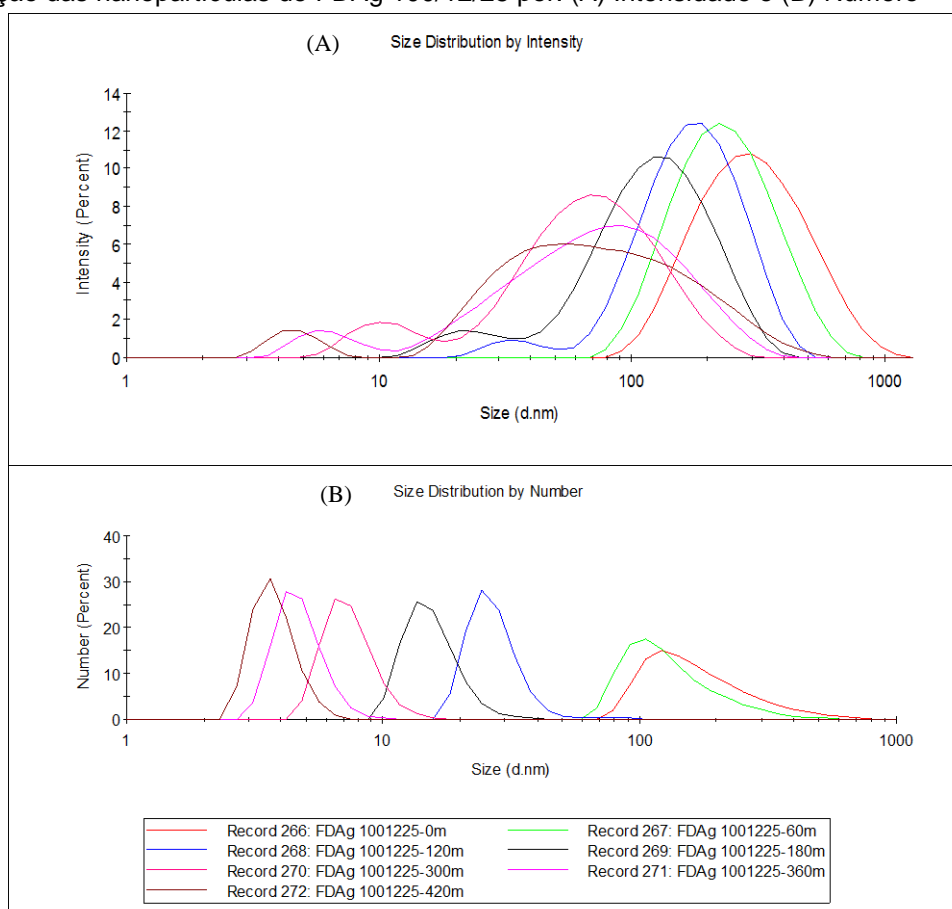


De acordo com a FIGURA 22, torna-se evidente a mudança nos valores da distribuição de tamanho para FDAg 10/12/25 entre o início e o fim da síntese em 180 minutos. O diâmetro médio das partículas que era de aproximadamente 50 nm passa para valores próximos de 10 nm ao fim da síntese.

Analisando as técnicas de espalhamento de luz e espectrofotometria de absorção no UV-Vis, percebeu-se que as duas se complementam de forma a fornecer dados consonantes quanto à formação das NPAg para FDAg 10/12/25. Através da análise de UV-Vis foi possível evidenciar a banda plasmônica em destaque logo aos 30 minutos de reação, ao mesmo tempo em que foi observada a presença de nanopartículas com diâmetro médio de 14 nm por espalhamento de luz.

A distribuição do tamanho de partícula para a cinética de formação das NPAg para o coloide FDAg 100/12/25 é apresentada na FIGURA 23.

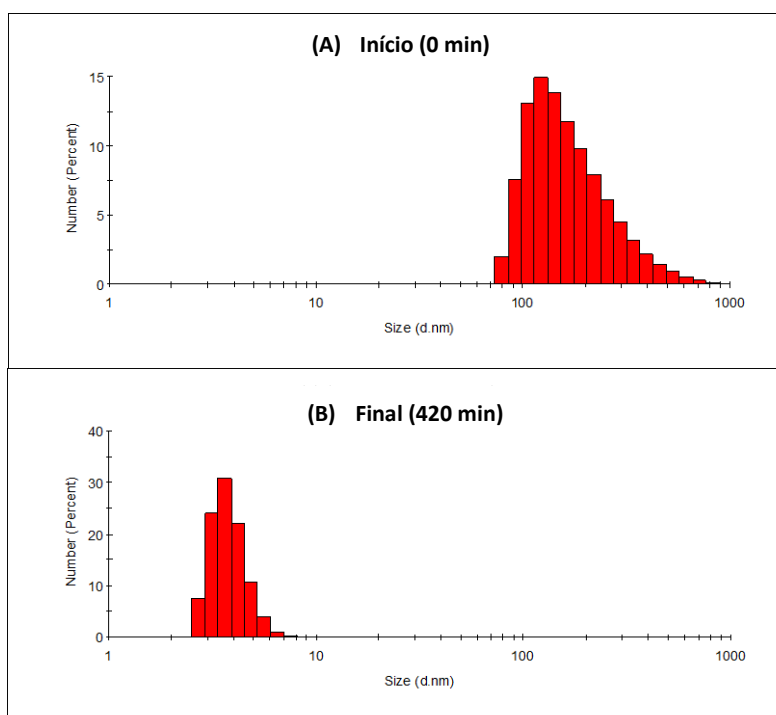
Figura 23 – Distribuição do tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz para a cinética de formação das nanopartículas de FDAg 100/12/25 por: (A) Intensidade e (B) Número



Para a distribuição de tamanho estimada por intensidade (FIGURA 23 A) observou-se mudanças significativas no perfil do tamanho médio das nanopartículas durante quase todo o tempo da síntese. Tais mudanças podem estar associadas à cinética de reação mais lenta do coloide FDAg 100/12/25. Observou-se na FIGURA 23 B que durante os primeiros 60 minutos de síntese, as nanopartículas com diâmetro médio de 160 nm prevalecem em maior número. Após 120 minutos, a distribuição das nanopartículas passa a ter média de 27,5 nm de diâmetro, alcançando 15,7 nm em 180 minutos de síntese. A partir de 300 minutos, o tamanho médio das NPAg chega a valores muito reduzidos, com diâmetro próximo de 4 nm ao fim da síntese.

A FIGURA 24 exhibe o histograma de distribuição do tamanho de partículas como forma de melhor ilustrar a variação do diâmetro médio das partículas em solução entre o início e o fim da síntese.

Figura 24 – Histograma da distribuição de tamanho em número por DLS para o FDAg 100/12/25 no início (A) e final (B) da síntese



A variação do tamanho das partículas entre início e fim da síntese ilustrada na FIGURA 24 é ainda mais evidente do que a observada para o sistema de menor concentração de prata (FIGURA 22). Valores médios entre 160 nm e

170 nm são encontrados no início da síntese para FDAg 100/12/25. O maior valor das partículas nesta etapa comparando-se ao coloide FDAg 10/12/25 provavelmente se deve a diferença de concentração de prata entre os dois sistemas. Gautam et al. (2013) e Garza-Navarro et al. (2013) reportaram resultados semelhantes, indicando tamanhos maiores das NPAg quando utilizaram maiores concentrações de AgNO_3 .

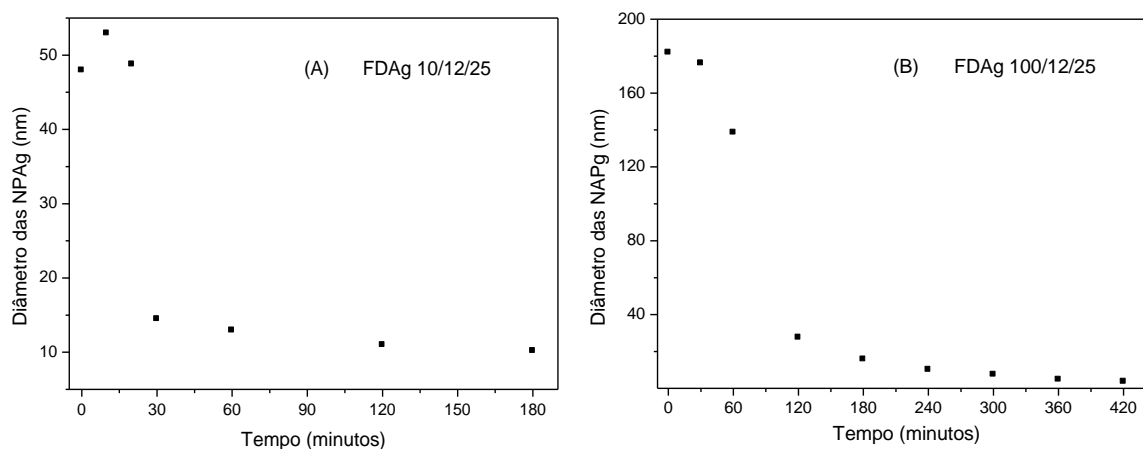
Outro detalhe interessante observado nesse histograma foi o tamanho médio muito reduzido das nanopartículas ao fim da síntese (WANI et al., 2011; DARROUDI et al., 2012). Enquanto o coloide FDAg 10/12/25 apresentou diâmetro médio das suas nanopartículas em torno de 10 nm, o sistema FDAg 100/12/25 demonstrou valores de aproximadamente 4 nm. Tal fato pode estar relacionado ao maior tempo de síntese do sistema de maior concentração de prata. O tempo de 4 horas adicionais de irradiação ultrassônica a que foi submetido o coloide pode ter ocasionado mudanças significativas no processo de formação das NPAg.

O espectro na região do UV-Vis obtido da cinética do coloide FDAg 100/12/25 apresentou alguma similaridade com a distribuição de tamanho estimado por espalhamento de luz. Tendo em vista que no tempo de 120 minutos da cinética de reação, percebeu-se pela análise de UV-Vis que nesta etapa houve o início do surgimento da banda de plasmon. Neste mesmo tempo ocorreu o deslocamento da distribuição média do tamanho das nanopartículas por DLS de valores próximos de 170 nm para diâmetros de 16 nm aproximadamente.

As duas técnicas empregadas para o acompanhamento da cinética de formação das NPAg apontam diversas evidências que coincidem com o surgimento das nanopartículas de prata em solução.

A FIGURA 25 apresenta os gráficos de tempo de síntese com a variação do diâmetro médio das nanopartículas de prata para os sistemas FDAg 10/12/25 e FDAg 100/12/25.

Figura 25 – Gráfico da variação de tamanho médio das NPAg com o tempo de síntese para os coloides (A) 10/12/25 e (B) 100/12/25



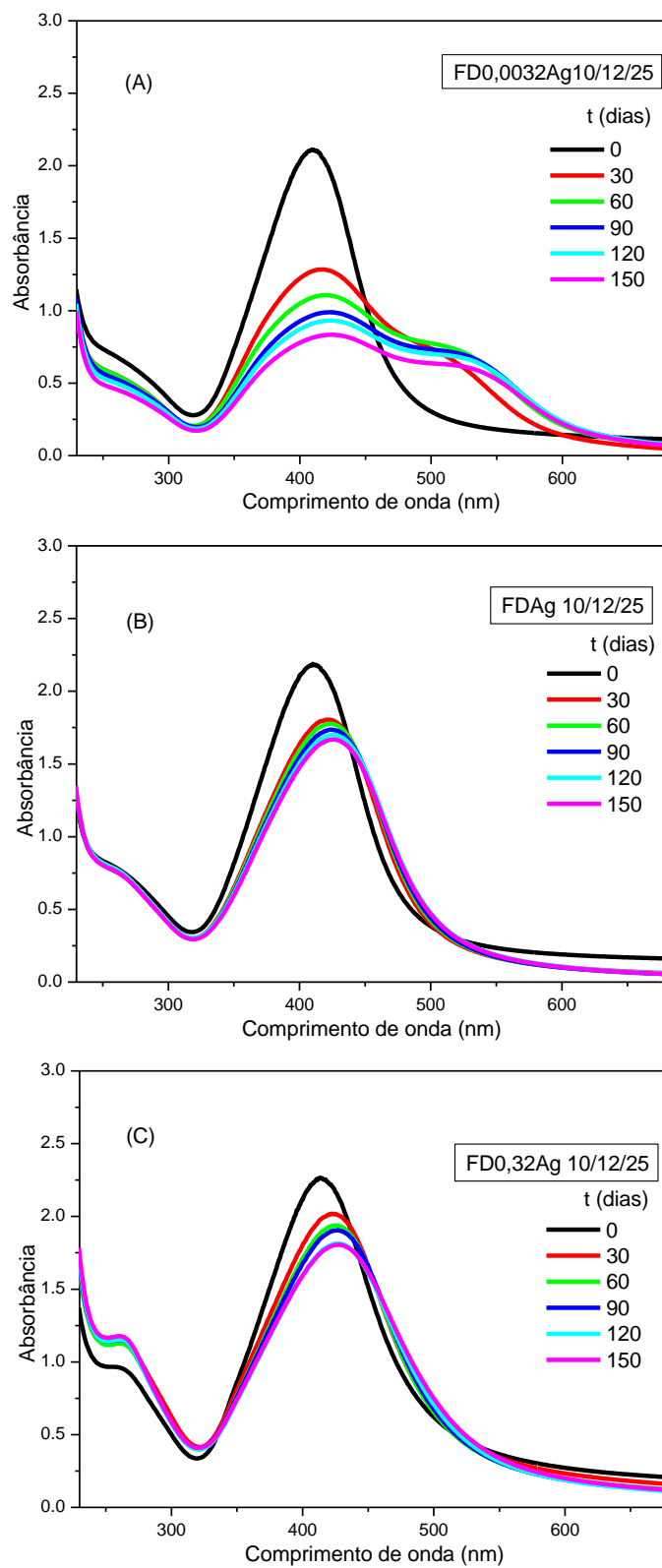
Os gráficos representados nas FIGURAS 25 A e 25 B demonstram de forma detalhada a mudança no perfil do tamanho das NPAg com o tempo de síntese. O coloide de menor concentração de prata (FIGURA 25 A) apresentou discreto aumento do tamanho das nanopartículas entre os primeiros dez minutos de reação para em seguida ocorrer diminuição de tamanho, sendo mais evidente no tempo de 30 minutos. Já na FIGURA 25 B, foi possível perceber a queda do diâmetro das NPAg desde o início até o fim de sua síntese, com diminuição mais significativa em 120 minutos de reação.

4.3 Estabilidade temporal dos coloides

Para a avaliação da estabilidade temporal, foram escolhidos os seguintes coloides: FD0,0032Ag 10/12/25; FD0,32Ag 10/12/25; FDAg 10/12/15; FDAg 10/12/25; FDAg 10/12/35; FDAg 100/12/15; FDAg 100/12/25; FDAg 100/12/35; FDAg 40/11/25.

Na FIGURA 26 (A, B e C) são mostrados os espectros de UV-Vis para os coloides FD0,0032Ag 10/12/25, FDAg 10/12/25 e FD0,32Ag 10/12/25, decorridos 150 dias após a síntese como resultado da avaliação da estabilidade temporal.

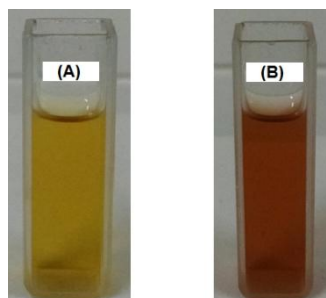
Figura 26 - Estabilidade com o tempo para os coloides FD0,0032Ag 10/12/25 (A), FDAg 10/12/25 (B) e FD0,32Ag 10/12/25 (C)



Na comparação entre as diferentes concentrações de galactomanana, pôde-se observar que o sistema de menor concentração de GFD (FIGURA 26 A) não apresentou estabilidade, pois o espectro apresentado ao longo do tempo diverge do perfil esperado logo após 30 dias de síntese. Entretanto, nos sistemas FDAg 10/12/25 e FD0,32Ag 10/12/25 com concentrações de 0,032% e 0,32% de galactomanana respectivamente, observou-se manutenção da banda plasmônica, ainda que com algumas alterações no espectro UV-Vis. Tal observação reforça a importância da galactomanana no papel de estabilizante das NPAg. A concentração diminuta (0,0032%) de GFD utilizada na síntese de FD0,0032Ag 10/12/25 não foi suficiente para promover a estabilidade após 150 dias de sua síntese.

A FIGURA 27 exibe imagens do coloide em diferentes estágios após a síntese.

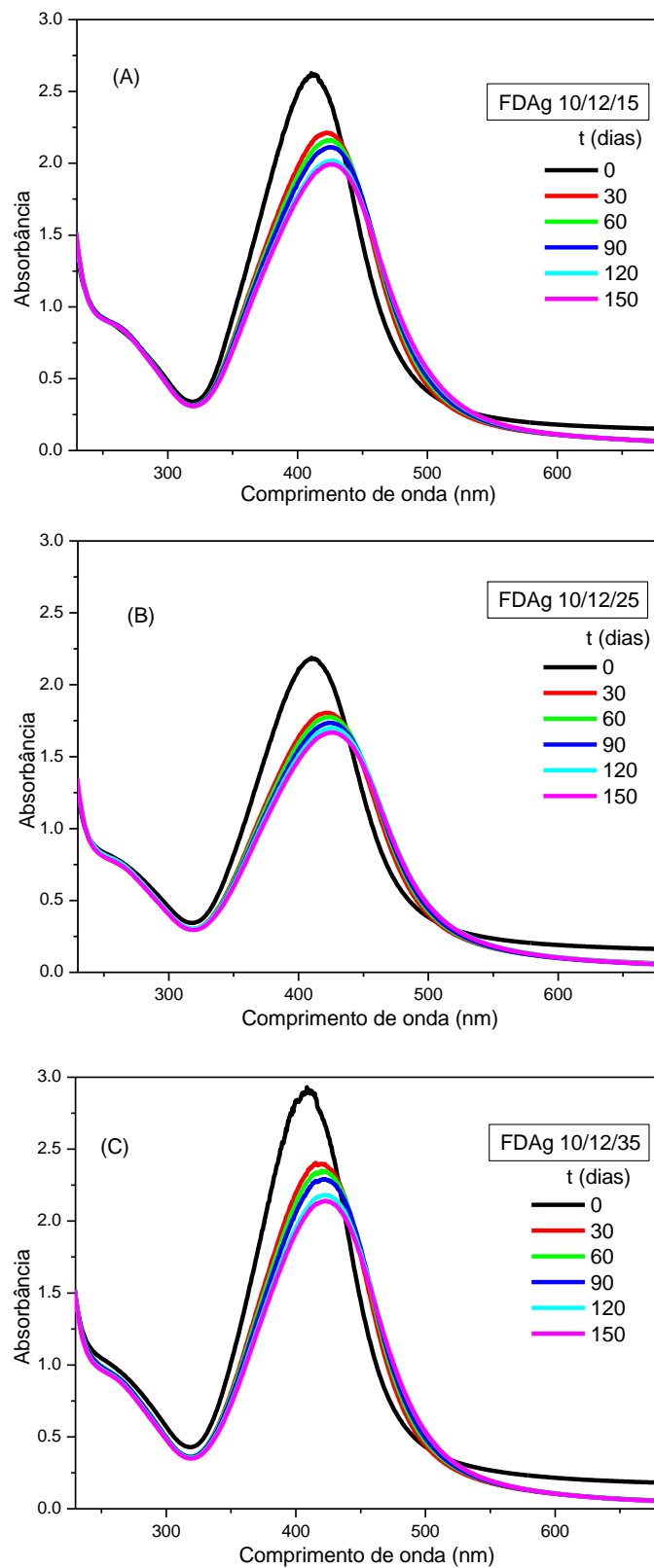
Figura 27 – Fotos do coloide FD0,0032Ag 10/12/25: (A) dia da síntese e (B) 30 dias após a síntese



Na FIGURA 27 A é possível perceber a coloração amarela característica da presença de NPAg no coloide. Entretanto, na FIGURA 27 B (30 dias após a síntese) nota-se coloração bem diferente da apresentada no dia da síntese. O coloide apresenta cor alaranjada, característica de sistemas com nanopartículas em agregação (MELO JR et al. 2012). Tal ocorrência é decorrente da menor concentração de GFD utilizada neste sistema, ocasionando a desestabilização do coloide, demonstrada também pelo espectro de UV-Vis (FIGURA 26 A). Portanto, torna-se evidente a importância da quantidade do polissacarídeo utilizado na síntese das NPAg.

A FIGURA 28 (A, B e C) mostra a estabilidade temporal através de espectros de UV-Vis para os coloides FDAg 10/12/15, FDAg 10/12/25 e FDAg 10/12/35 respectivamente no tempo de 150 dias após a síntese.

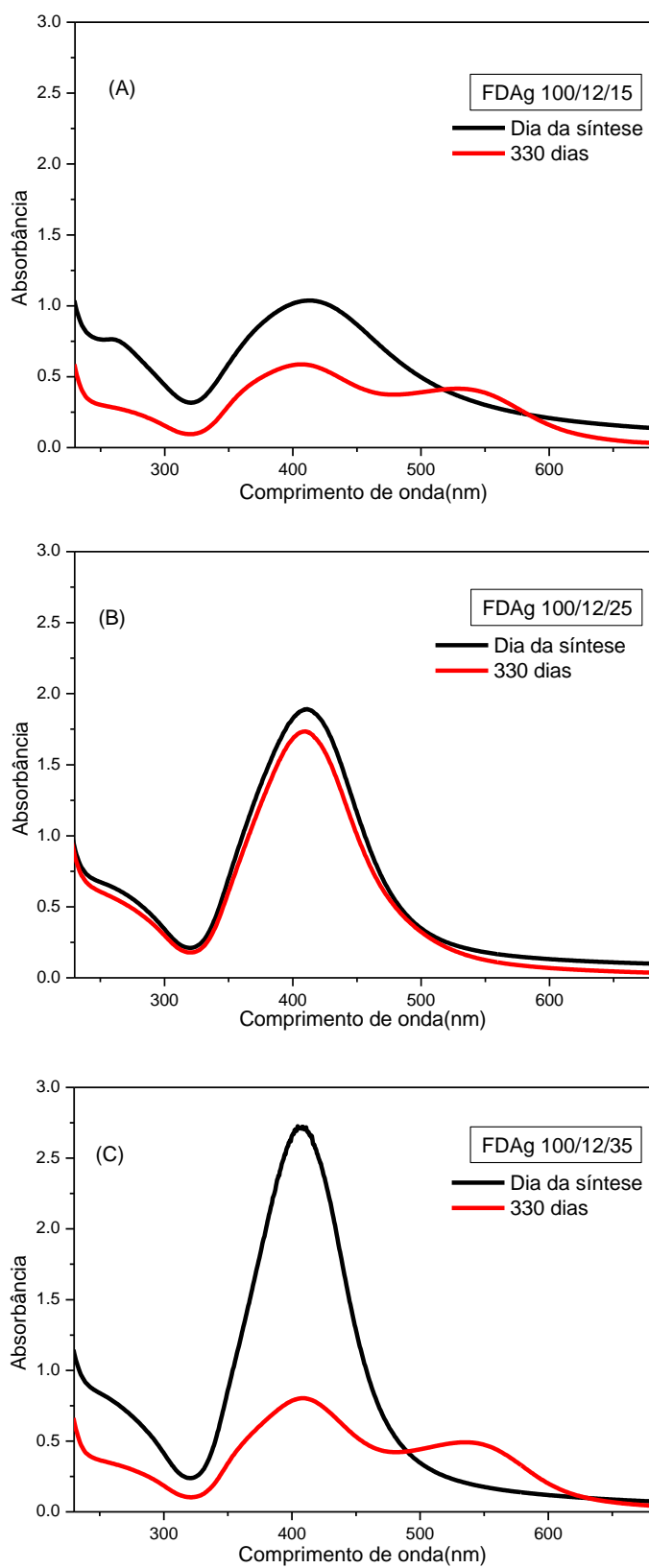
Figura 28 - Estabilidade com o tempo para os coloides FDAg 10/12/15 (A), FDAg 10/12/25 (B) e FDAg 10/12/35 (C)



Nos três sistemas apresentados acima se observou deslocamento acentuado do $\lambda_{\text{máx}}$, passando de 411 nm no dia da síntese, para 426 nm, após 150 dias da síntese. Além disso, houve diminuição da altura da banda nos três espectros avaliados com discreto alargamento da mesma. O deslocamento para comprimentos de onda maior, a diminuição da altura e o alargamento das bandas de plasmon podem evidenciar a aglomeração e diminuição da concentração de nanopartículas. Ainda que tenham sido observadas algumas alterações nos espectros de FDAg 10/12/15 e FDAg 10/12/25 e FDAg 10/12/35, é possível considerar que os três coloides são estáveis.

A FIGURA 29 (A, B e C) mostra a estabilidade temporal através de espectros de UV-Vis para os coloides FDAg 100/12/15, FDAg 100/12/25 e FDAg 100/12/35, respectivamente, no tempo de 330 dias após a síntese.

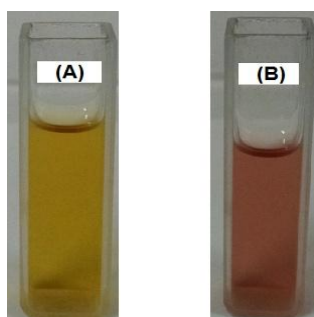
Figura 29 - Estabilidade com o tempo para o coloides FDAg 100/12/15 (A), FDAg 100/12/25 e 100/12/35



Considerando os sistemas de maior concentração de AgNO_3 , apenas FDAg 100/12/25 (FIGURA 29 B) demonstrou estabilidade decorridos 330 dias da síntese. Não foi observado mudanças no perfil da banda de plasmon durante o período de estocagem do coloide. Não houve deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$, permanecendo em 410 nm, assim como também não se percebeu mudança significativa no valor do máximo de absorbância. Em contrapartida, os espectros dos sistemas FDAg 100/12/15 e FDAg 100/12/35 indicaram a formação de nanopartículas de tamanhos maiores, pois foi observada absorbância significativa na região de 550 nm.

A FIGURA 30 exibe imagens do coloide em diferentes estágios após a síntese.

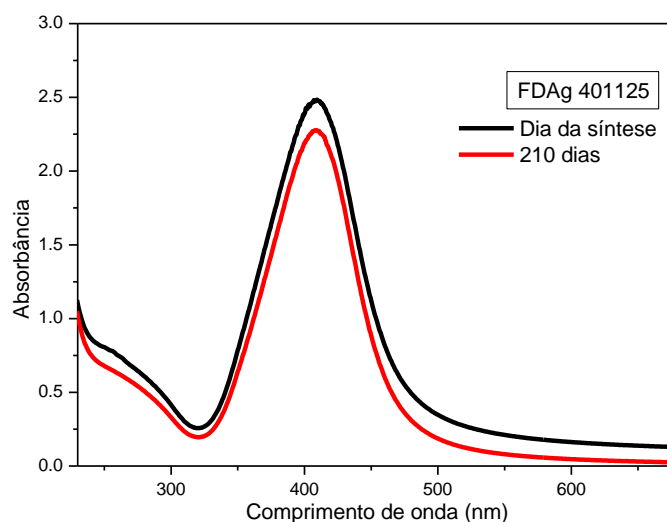
Figura 30 – Fotos do coloide FDAg 100/12/35: (A) dia da síntese e (B) 330 dias após a síntese



Na FIGURA 30 A, a coloração amarela evidencia a presença de NPAg no coloide. Porém, na FIGURA 30 B (330 dias após a síntese) nota-se coloração violeta. De acordo com Melo Jr (2012), coloides de prata de cor violeta tendem a apresentar nanopartículas com anisotropia de forma e de tamanhos maiores, como resultado do processo de agregação.

A FIGURA 31 mostra a estabilidade temporal através do espectro de UV-Vis para o coloide FDAg 40/11/25 no tempo de 210 dias após a síntese.

Figura 31 - Estabilidade com o tempo para o coloide FDAg 40/11/25



Assim como foi detalhado na avaliação de estabilidade temporal do coloide FDAg 100/12/25, na FIGURA 31 pode ser observado que o perfil da banda plasmônica obtida no dia da síntese não sofreu qualquer alteração significativa mesmo após 210 dias de estocagem do coloide FDAg 40/11/25.

De acordo com os resultados de estabilidade temporal obtidos, é possível afirmar que o efeito das diferentes concentrações de galactomanana e de AgNO_3 , além da temperatura, exerceram influência significativa durante o processo de agregação das NPAg com o tempo.

4.4 Avaliação da estabilidade dos coloides em diferentes valores de pH

Os coloides FDAg 10/12/25 e FDAg 100/12/25 foram submetidos a avaliação de estabilidade sob diferentes valores de pH (11, 10, 9, 7, 4, 3 e 2).

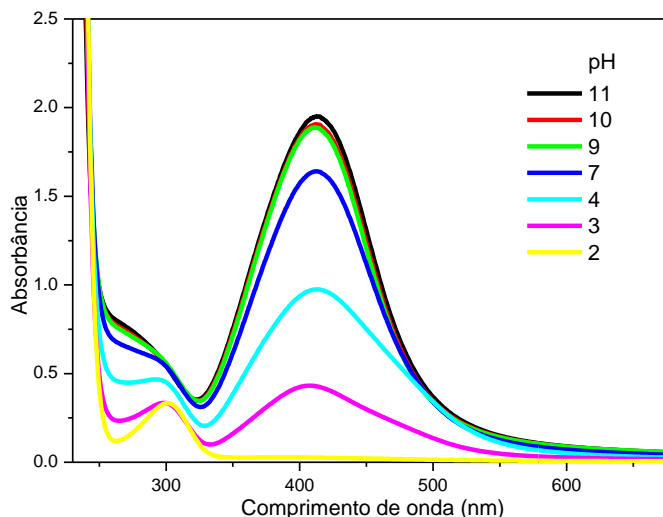
4.4.1 Avaliação da estabilidade dos coloides em diferentes valores de pH: Espectrofotometria na região do UV-Vis

Como detalhada no item 3.5.4, a análise de UV-Vis foi realizada para observar o comportamento da banda plasmônica com a diminuição do pH para os dois sistemas sintetizados.

Na FIGURA 32 são apresentados os espectros de UV-Vis do estudo

de varredura de pH do coloide FDAg 10/12/25.

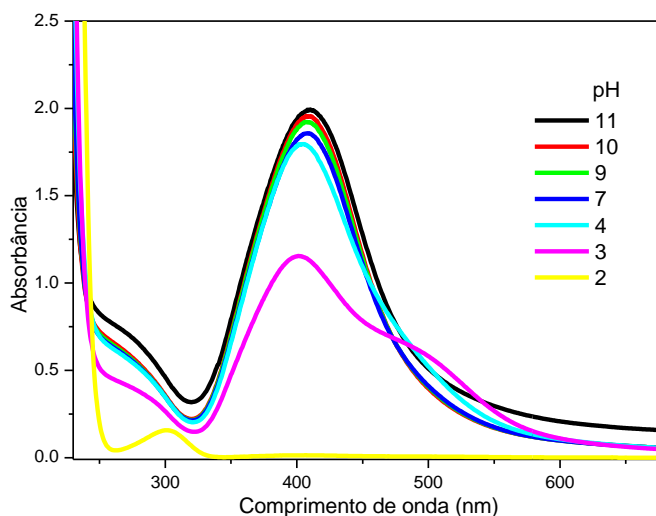
Figura 32 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para o coloide FDAg 10/12/25 com variação de pH



Na FIGURA 32, correspondente ao coloide de menor concentração de AgNO_3 , foi observada a manutenção da banda de plasmon sem qualquer alteração aparente nos pHs 11, 10 e 9. Em pH 7 houve pequena diminuição na absorbância máxima. No entanto, há progressivo alargamento da banda de plasmon e diminuição significativa nos valores de absorbância para os pHs 4 e 3. É interessante perceber que há a formação de uma banda na faixa de 300 nm para estes pHs, sendo mais evidente em pH 3. Não houve absorbância em pH 2 na região característica da banda de plasmon para NPAg, entretanto o espectro apresentou uma banda com $\lambda_{\text{máx}}$ de 300 nm. Saha et al. (2014) obtiveram espectro com absorção semelhante em 300 nm após 100 minutos de sonicação de AgNO_3 em água a 60 °C.

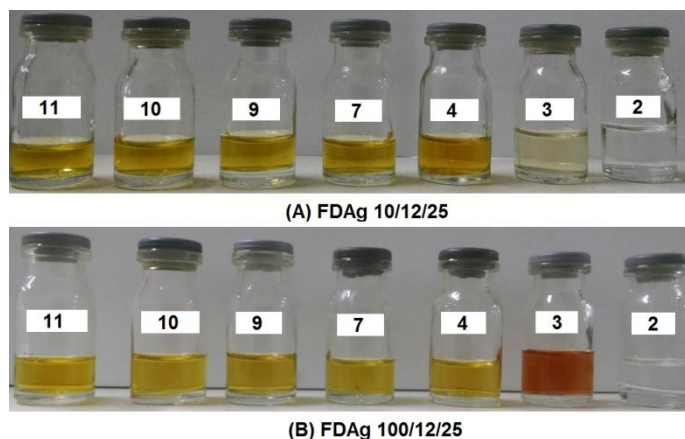
Para FDAg 100/12/25 (FIGURA 33), observa-se boa estabilidade da banda de plasmon com a redução do pH. Houve alargamento da banda de plasmon apenas em pH 3 com o surgimento de um ombro na região próxima de 500 nm. Assim como ocorre no sistema anterior, uma única banda surge no espectro em 300 nm para pH 2.

Figura 33 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para o coloide FDAg 100/12/25 com variação de pH



Os coloides submetidos a variação de pH são mostrados nas FIGURAS 34 A (FDAg 10/12/25) e 34 B (FDAg 100/12/25).

Figura 34 – Fotografia dos coloides submetidos a teste de varredura de pH para os sistemas FDAg 10/12/25 (A) e FDAg 100/12/25 (B) em pHs 11, 10, 9, 7, 4, 3 e 2



Nota-se a permanência da cor amarela entre os pHs 11 e 4 para a variação de pH nos dois sistemas. Apenas em pH 3, os coloides mudam efetivamente sua aparência. Para o coloide FDAg 10/12/25, a coloração amarelada ainda está presente neste pH, porém de forma muito discreta. Por fim, em pH 2, o coloide não mais apresenta coloração aparente, indicando a ausência das nanopartículas. Para o coloide FDAg 100/12/25, surgem colorações diferentes nos pHs 3 e 2, indicando desestabilização e consequente

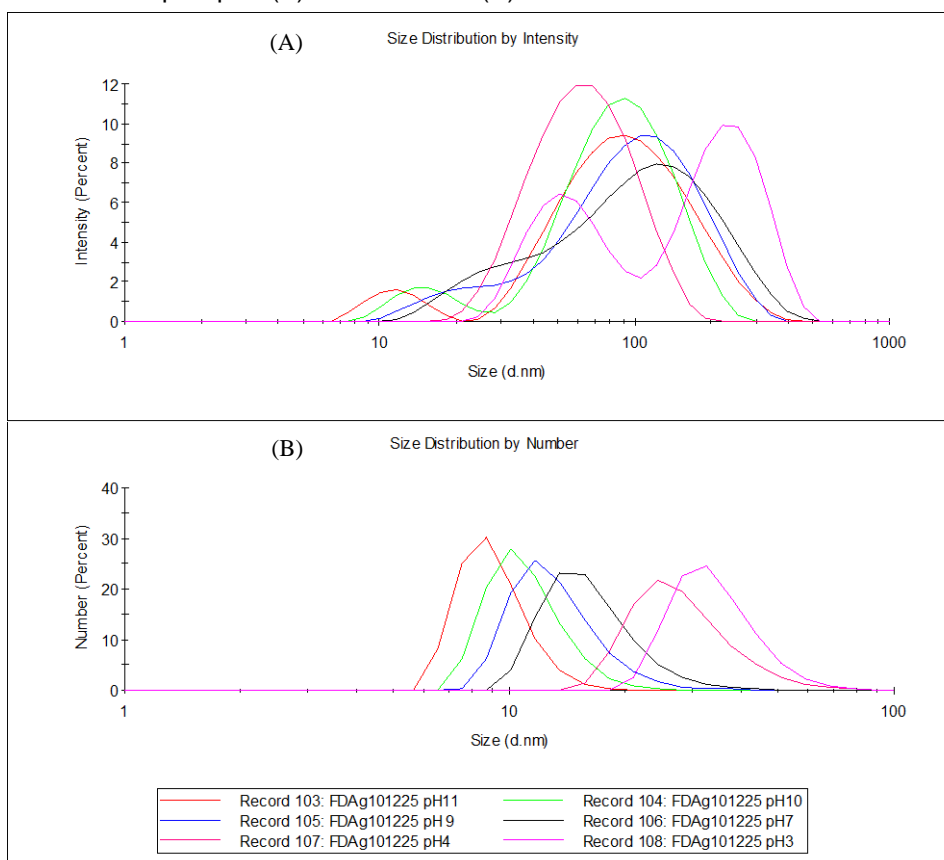
desaparecimento das nanopartículas, como evidenciado no espectro de UV-Vis (FIGURA 33).

4.4.2 Avaliação da estabilidade dos coloides em diferentes valores de pH: Tamanho de partícula por espalhamento de luz dinâmico

Em complemento a avaliação de estabilidade, a distribuição do tamanho de partícula para a faixa de pH entre 3 e 11 foi estimada por espalhamento de luz dinâmico de acordo com os parâmetros de intensidade e número.

A FIGURA 35 (A e B) apresenta a análise da distribuição de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz para o coloide FDAg 10/12/25 submetido a variação de pH.

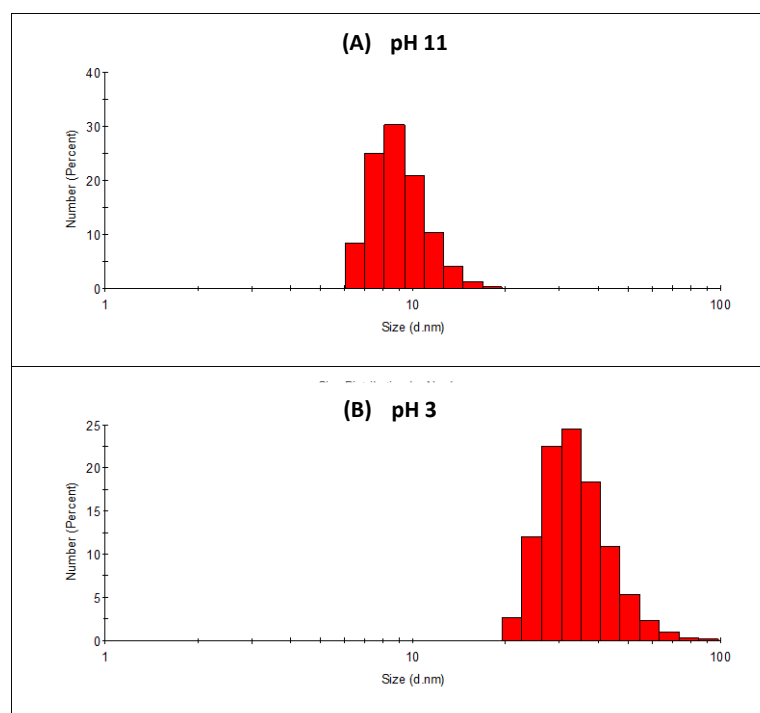
Figura 35– Distribuição do tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz para FDAg 10/12/25 em diferentes pHs por: (A) Intensidade e (B) Número



A distribuição do tamanho de partícula para FDAg 10/12/25 apresentada na FIGURA 35 B, parece estabelecer uma tendência na qual o diâmetro médio das partículas aumenta com a diminuição do pH. O diâmetro médio varia de aproximadamente 9 nm até 17 nm entre os pHs 11 e 7. Maiores tamanhos são encontrados para os valores de pH abaixo de 7, chegando a aproximadamente 29 nm para pH 4 e 35 nm para pH 3. Foi observado também aumento gradual da polidispersividade na distribuição de tamanho das NPAg entre os pHs 11 e 4.

A FIGURA 36 exibe o histograma de distribuição do tamanho de partículas como forma de melhor ilustrar a variação do diâmetro médio das partículas em solução entre os valores de pH 11 e 3 para FDAg 10/12/25.

Figura 36 – Histograma da distribuição de tamanho em número por DLS para o FDAg 10/12/25 sob (A) pH 11 e (B) pH 3

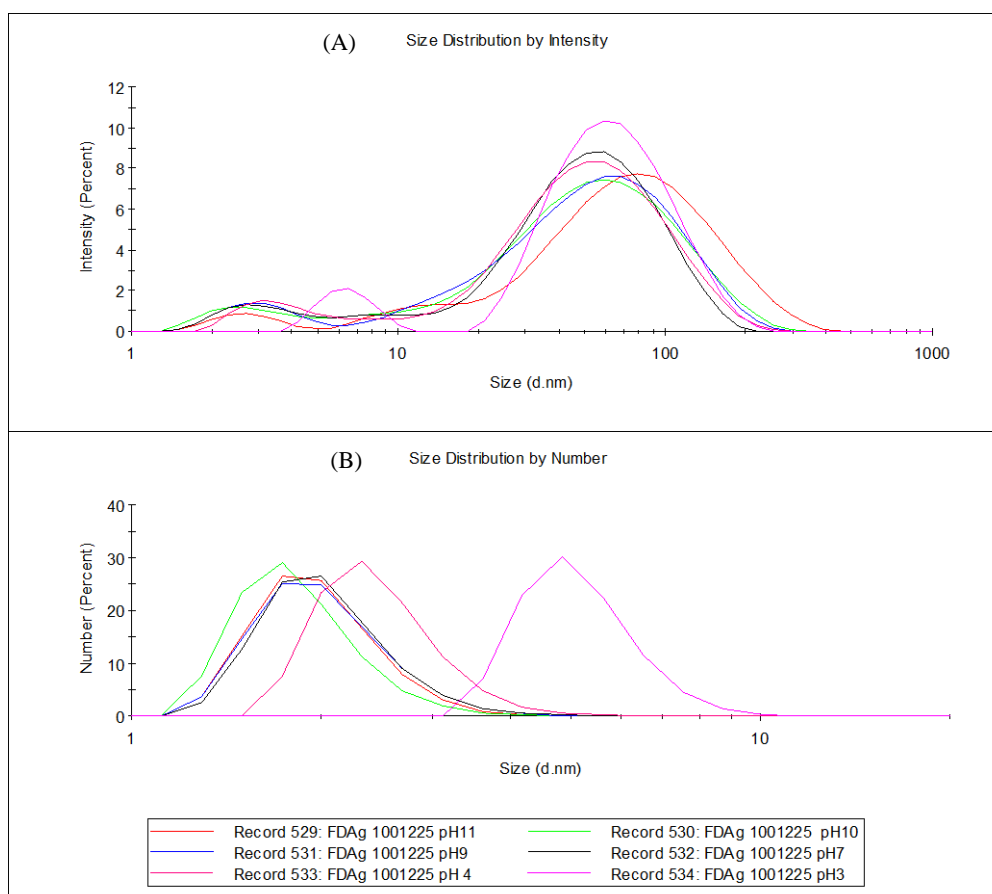


A diferença na distribuição de tamanho das partículas ilustrada na FIGURA 36 demonstra a modificação do sistema FDAg 10/12/25 diante da redução de pH 11 para 3. Em pH 11 o valor do diâmetro médio das nanopartículas é de aproximadamente 9 nm, aumentando para 35 nm em pH 3. Rohit et al. (2014) estimaram o tamanho médio de partícula por DLS durante processo de

agregação das NPAg e realizam estudo comparativo com a análise de UV-Vis, demonstrando resultados semelhantes. A análise por DLS demonstrou tamanho médio de 10 nm para NPAg em dispersão, e de 700 nm após processo de agregação. Enquanto o espectro de UV-Vis para as NPAg em dispersão apresentou banda uniforme em 400 nm, o espectro para a forma agregada apresentou banda com perfil polidisperso e deslocada para comprimentos de onda maiores.

A distribuição do tamanho de partícula para o coloide FDAg 100/12/25 submetido a variação de pH é apresentada na FIGURA 37.

Figura 37 – Distribuição do tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz para FDAg 100/12/25 em diferentes pHs por: (A) Intensidade e (B) Número

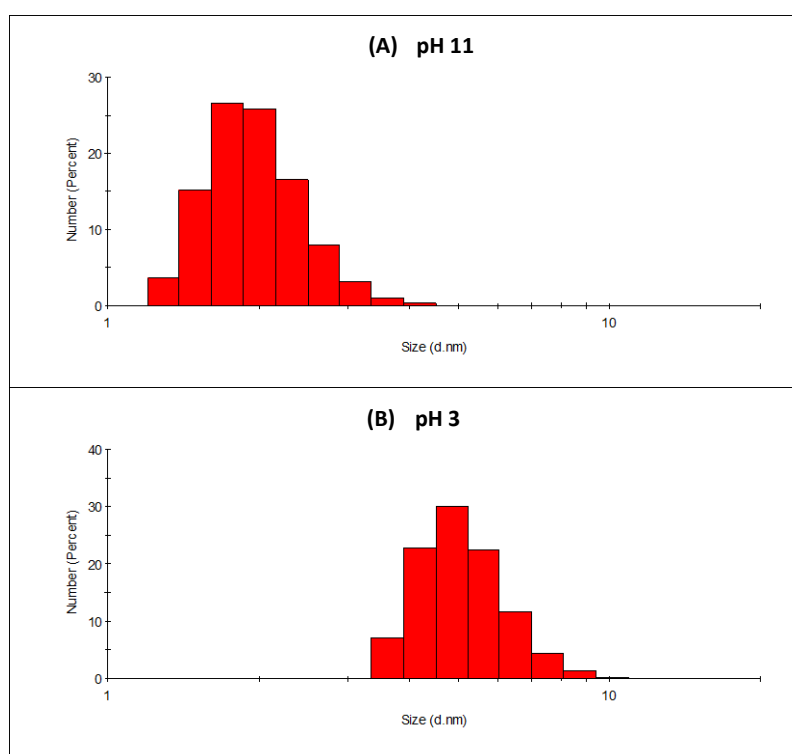


Para a distribuição do tamanho de partícula do coloide FDAg 100/12/25 sob variação de pH, foi observada tendência semelhante a estabelecida no sistema de menor concentração de AgNO_3 . No entanto, o aumento significativo do

tamanho médio das NPAg foi percebido apenas em pH 3. Entre os pHs 11 e 7 a distribuição de tamanho é bastante semelhante, com valores próximo de 2 nm. Maiores tamanhos são encontrados para pH 3, atingindo a média de 5 nm de diâmetro.

A FIGURA 38 exibe o histograma de distribuição do tamanho de partículas como forma de melhor ilustrar a variação do diâmetro médio das partículas em solução entre os valores de pH 11 e 3 para FDAg 100/12/25.

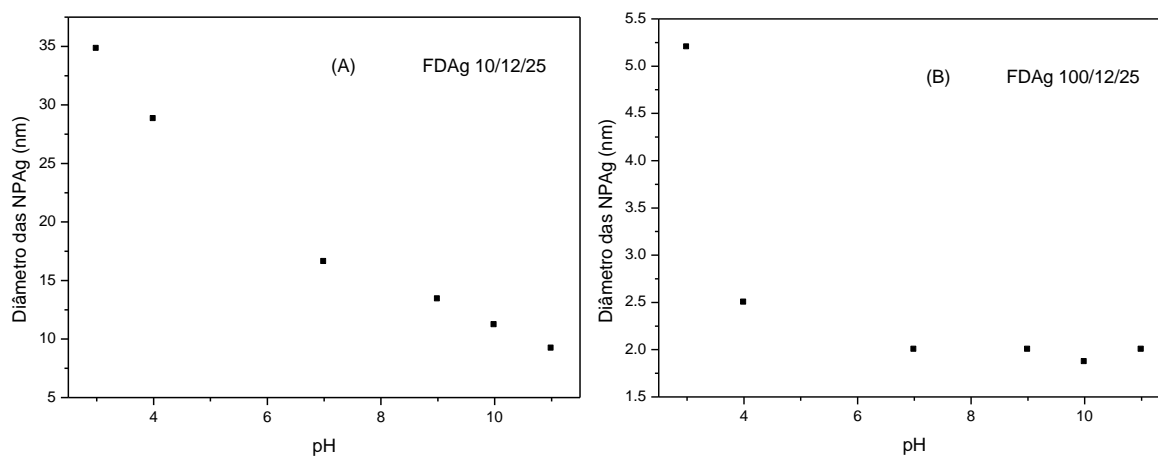
Figura 38 – Histograma da distribuição de tamanho em número por DLS para o FDAg 100/12/25 sob (A) pH 11 e (B) pH 3



Para o sistema FDAg 100/12/25, os histogramas de distribuição de tamanho de partícula sob redução de pH demonstraram grandes semelhanças quando comparados aos observados para FDAg 10/12/25. O aumento do tamanho médio das partículas com a redução do pH é bastante evidente, passando de 2 para 5 nm de diâmetro.

A FIGURA 39 apresenta os gráficos de tamanho médio das NPAg com a variação de pH para os sistemas FDAg 10/12/25 e FDAg 100/12/25 sintetizados.

Figura 39 – Gráfico de tamanho médio das NPAg com a variação decrescente dos valores de pH (11, 10, 9, 7, 4, 3) para os colóides (A) FDAg 10/12/25 e (B) FDAg 100/12/25



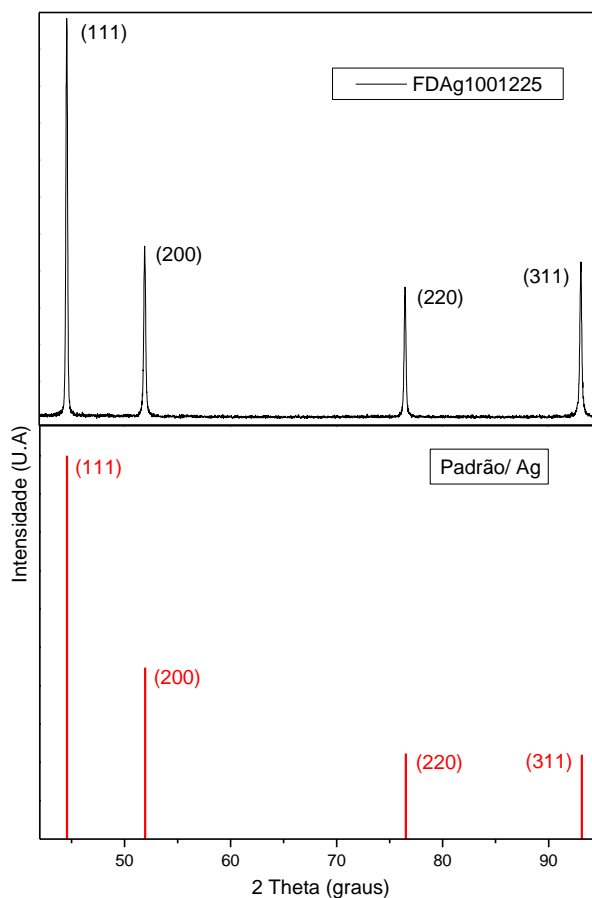
Os gráficos representados nas FIGURAS 39 A e 39 B demonstram em detalhes a mudança no perfil do tamanho médio das NPAg com a diminuição dos valores de pH. O colóide de menor concentração de prata (39 A) apresentou tamanhos relativamente próximos entre os pHs 11 e 7, compreendendo valores entre 9,2 nm e 16,6 nm. O aumento do tamanho das nanopartículas foi substancial nos pHs 4 e 3, atingindo tamanho médio de 35 nm. Já na FIGURA 39 B, foi possível perceber a manutenção do diâmetro das NPAg para FDAg 100/12/25 até o pH 4 com média de 2 nm aproximadamente. E em pH 3 a média observada foi de 5,2 nm.

4.5 Caracterização microestrutural das nanopartículas de prata

4.5.1 Difração de Raios-x (DRX)

A FIGURA 40 apresenta o difratograma das nanopartículas de FDAg 100/12/25 (calcinado).

Figura 40 – (A) Difratoograma das nanopartículas de FDAg 100/12/25 (calcinado) (B) Padrão em DRX para prata



A análise de DRX acima (FIGURA 40) exibiu picos em 44°, 52°, 76° e 93°, valores correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311) da prata respectivamente. A correlação dos picos obtidos na análise com os padrões em DRX confirmam a natureza cristalina das nanopartículas em estrutura cúbica de face centrada. Outra evidência da presença de nanopartículas é atribuída aos picos alargados observados no difratograma. Goharshadi e Azizi-Toupkanloo (2013), Pandey et al. (2012) e He et al. (2014) obtiveram resultados semelhantes quando avaliaram a natureza cristalina de nanopartículas de prata sintetizadas por ultrassom.

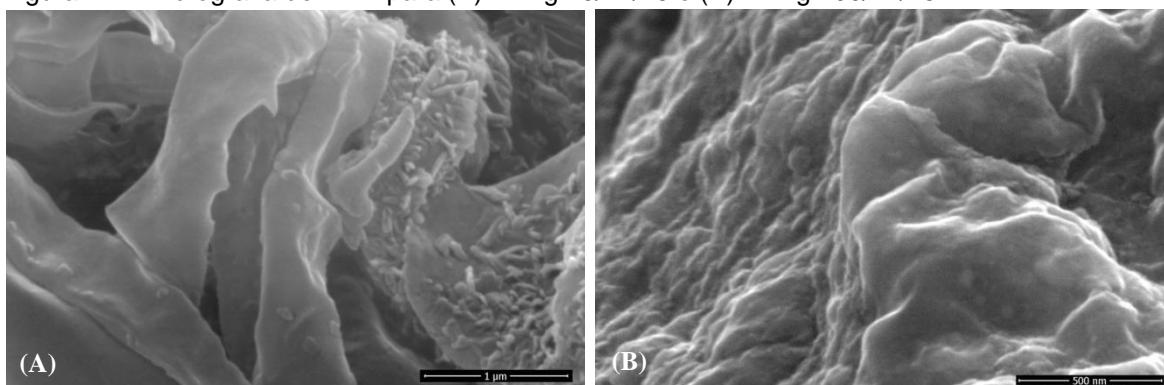
É relevante destacar que mesmo com o coloide sendo submetido a um processo de calcinação sob temperatura elevada, a forma nanocristalina da prata foi confirmada pelo difratograma de raios x. Shih e Chien (2013) sintetizaram nanopartículas de prata por calcinação do sal acetato de prata sob temperaturas de 400 °C, 600 °C e 800 °C e realizaram análise de DRX, tendo obtido prata pura

em estrutura nanocristalina para as temperaturas de 600 °C e 800 °C.

4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios x (EDX)

As micrografias de MEV para os coloides FDAg 10/12/25 (FIGURA 41 A) e FDAg 100/12/25 (FIGURA 41 B) exibiram morfologia com significativas alterações. Enquanto em FDAg 10/12/25, a estrutura de superfície do polissacarídeo tem aparência lisa em sua maior parte, em FDAg 100/12/25, a microestrutura apresenta superfície escamosa com aparente modificação por todo o material analisado. É possível visualizar também através da FIGURA 41 B, a presença de partículas esféricas de tamanho nanométrico sob a superfície do material analisado.

Figura 41 – Micrografia de MEV para (A) FDAg 10/12/25 e (B) FDAg 100/12/25



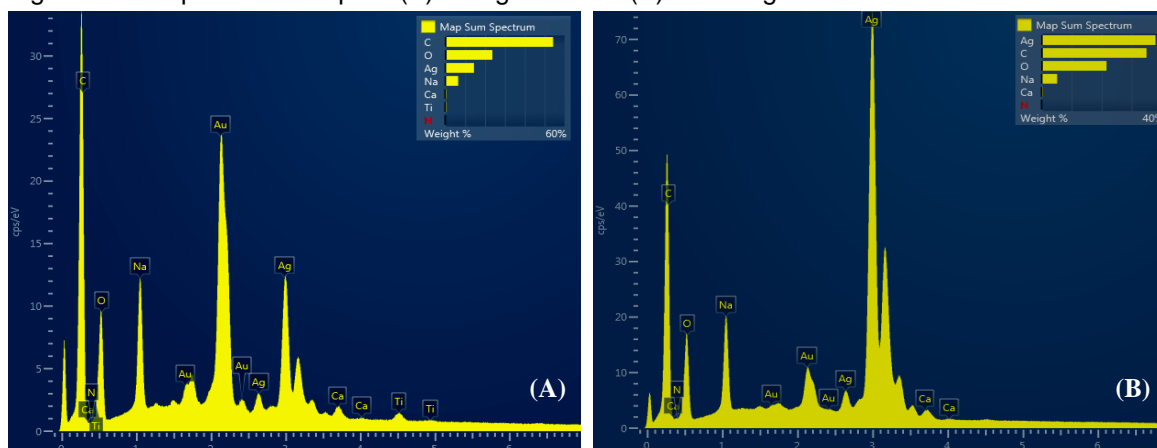
As alterações nas propriedades morfológicas entre as amostras podem estar relacionadas ao processo de degradação do polímero (FU et al., 2010; ZHANG et al., 2013; SUBHEDAR e GOGATE, 2014). Enquanto FDAg 10/12/25 foi sintetizado no tempo de 3 horas, o coloide de maior concentração de AgNO_3 foi sintetizado por 7 horas, ambos sob irradiação ultrassônica. A maior degradação do polissacarídeo no tempo de 7 horas foi evidenciada pela análise de GPC, como já visto anteriormente. Outro fator que pode justificar a mudança na morfologia das amostras se deve a maior concentração de AgNO_3 encontrada em FDAg 100/12/25.

Subhedar e Gogate (2014) relataram diferenças significativas na

estrutura de superfície de amostras de lignina tratadas por ultrassom em meio alcalino através de análise de MEV.

A FIGURA 42 apresenta os espectros de EDX para as amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 42 – Espectros EDX para (A) FDAg 10/12/25 (B) de FDAg 100/12/25

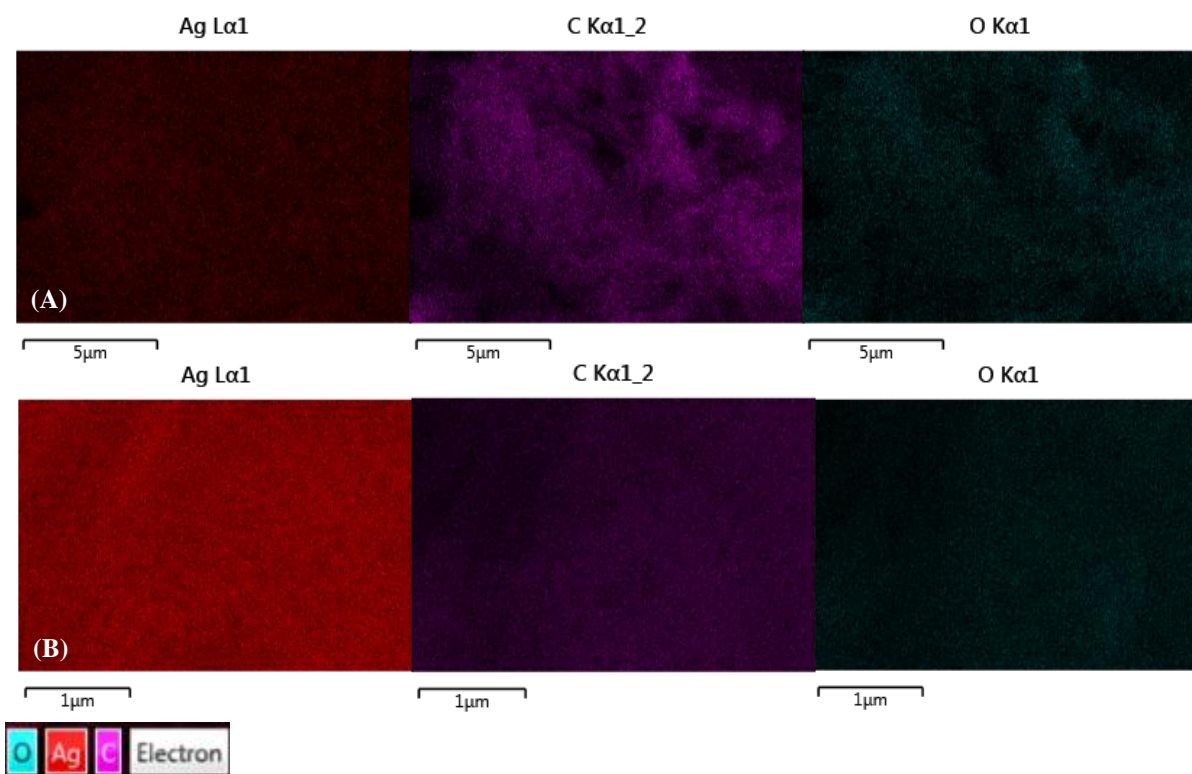


Ainda que a análise microscópica obtida não tenha permitido visualizar as nanopartículas de prata, a presença de prata foi confirmada pelo espectro de EDX (FIGURAS 42 A e 42B). Os coloides de prata apresentaram espectro de absorção no intervalo entre 2.5 e 4 keV. Beyon e Kim (2012) obtiveram picos de energia de ligação de 2.98, 3.14 e 3.4 keV para o EDX de nanopartículas de prata sintetizadas por ultrassom na presença de poliol.

Para FDAg 10/12/25, o espectro de EDX demonstrou presença de dois picos bem discretos de titânio em 4,5 kV e 5 kV. A presença deste metal pode ter sido originada da sonda ultrassônica, cuja composição é majoritariamente de titânio. O elemento ouro está presente no espectro devido ao recobrimento da amostra realizado por este metal, não fazendo parte da amostra. Já o elemento sódio foi observado no espectro provavelmente devido a adição de NaOH ao coloide durante o procedimento de ajuste de pH.

Na FIGURA 43 são exibidos os mapas de distribuição por elemento (Ag, C e O) nas amostras obtidos do EDX.

Figura 43 – Mapa de distribuição por elemento através de EDX das amostras (A) FDAg 10/12/25 e (B) de FDAg 100/12/25

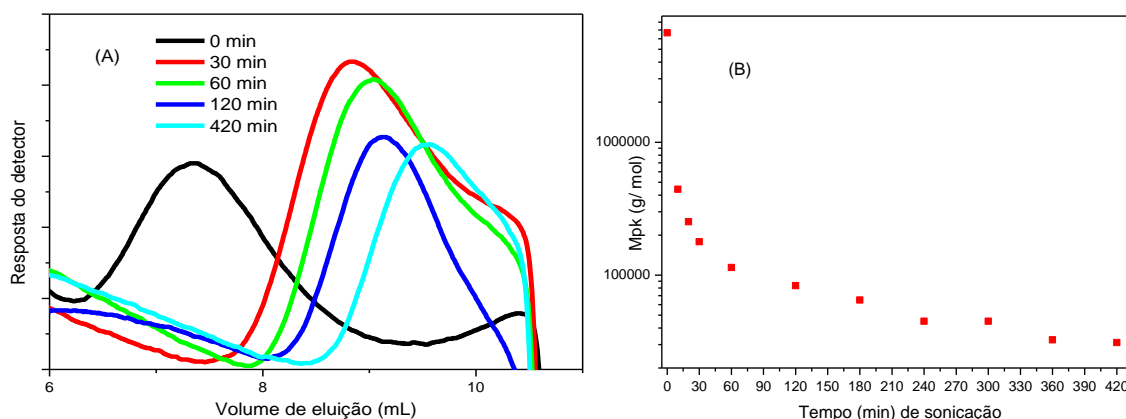


De acordo com a distribuição por elemento nas amostras FDAg 10/12/25 e FDAg 100/12/25 foi possível estimar com maiores detalhes a composição mais representativa das amostras. Comparando o mapa de distribuição das duas amostras, percebe-se que a prata é mais evidente na FIGURA 43 B, enquanto o carbono é mais aparente na FIGURA 43 A. Estas observações corroboram com a composição dos coloides, visto que a razão galactomana/prata (GFD/Ag) é de 1:1 para FDAg 100/12/25 e de 10:1 para FDAg 10/12/25. O oxigênio parece não apresentar diferença significativa entre os dois sistemas.

4.6 Degradação da galactomanana da fava danta

Nas FIGURAS 44 A e 44 B são mostrados respectivamente, o cromatograma da distribuição da massa molar e o gráfico da variação das massas molares de pico (calculadas pela equação 1), com o tempo de sonicação da GFD sob pH 12 e temperatura de 25 °C.

Figura 44 – (A) GPC da galactomanana da fava danta durante o processo de degradação; (B) Gráfico da Mpk da GFD com o tempo de sonicação



Nota-se deslocamento acentuado do volume de eluição durante os minutos iniciais de sonicação, passando a ser gradual nos tempos posteriores. O alargamento do cromatograma em 30 minutos de sonicação indica aumento da polidispersividade na distribuição da massa molar de GFD durante o início da degradação (KODA et al., 2011).

A FIGURA 44 B apresenta o gráfico da variação das massas molares de pico, calculadas pela Equação 1, com o tempo de sonicação da GFD. Observa-se o decréscimo da massa molar de pico com o tempo de irradiação ultrassônica. É evidente que a diminuição mais significativa da Mpk ocorre durante os primeiros trinta minutos de degradação, passando a ser gradativa nos tempos posteriores. A partir de 240 minutos não se percebe redução significativa das massas molares de pico. Zou et al. (2012), Koda et al. (2011) e Magalhães (1999) observaram a mesma tendência para degradação por ultrassom de outros polímeros naturais.

A Tabela 3 apresenta os valores das massas molares de pico, com o tempo de degradação. O polissacarídeo tem massa inicial de $6,65 \times 10^6$ (g/mol), após 7 horas de sonicação a massa molar foi de $3,11 \times 10^4$ (g/mol). Esse valor é aproximadamente 200 vezes menor que a massa molar de pico inicial.

Tabela 3 – Variação das massas molares de pico com o tempo de degradação da galactomnana

Tempo de degradação (minutos)	Massa molar de pico (g/mol)
0	$6,65 \times 10^6$
10	$4,43 \times 10^5$
20	$2,52 \times 10^5$
30	$1,78 \times 10^5$
60	$1,14 \times 10^5$
120	$8,32 \times 10^4$
180	$6,50 \times 10^4$
240	$4,50 \times 10^4$
300	$4,50 \times 10^4$
360	$3,26 \times 10^4$
420	$3,11 \times 10^4$

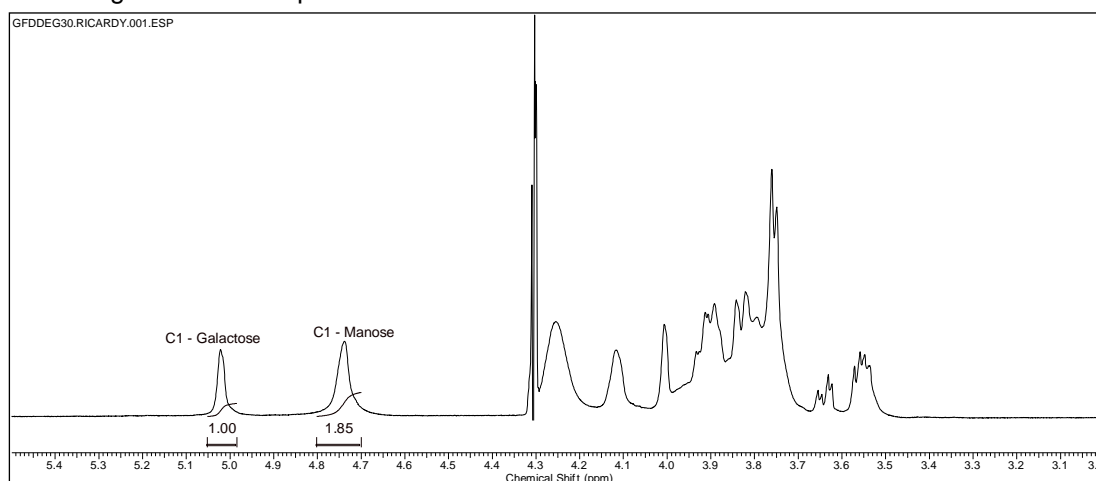
A Ressonância magnética nuclear (RMN) é uma ferramenta bastante utilizada em diversos estudos de análise estrutural de polissacarídeos, incluindo estudos de degradação destes polímeros (BURITI et al., 2014; KONO et al., 2014; NETO et al., 2014). Assim como já foi relatado no item 4.1.2, a distribuição das unidades da galactose é obtida através da integração dos sinais na região anomérica dos espectros de hidrogênio, fornecendo informações sobre o grau de substituição (M/G) da galactomanana. Assim os dados obtidos dos espectros de RMN ^1H da GFD em tempos diferentes de sonicação podem auxiliar na elucidação do processo de degradação da GFD.

Nas FIGURAS 45, 46 e 47 são mostrados os espectros de RMN ^1H para as galactomananas de fava danta degradadas nos tempos de 30, 180 e 420 minutos.

A FIGURA 45 mostra o espectro de RMN de hidrogênio para a galactomanana degradada no tempo de 30 minutos. Os sinais foram observados em δ 5,02 ppm e δ 4,74 ppm, valores muito próximos aos encontrados no espectro de RMN ^1H para a galactomanana isolada. Os valores obtidos da integração das áreas do sinal foram de 1,85 e 1,00. Portanto a razão manose/galactose é de 1,85, diferenciando-se significativamente da razão encontrada para a GFD não degradada que foi de 1,23. Por análise de GPC, a galactomanana apresentou redução de sua massa molar de pico em torno de 37 vezes para um tempo de 30

minutos de irradiação ultrassônica. A alteração substancial da razão manose/galactose evidenciada através dos espectros de RMN ^1H pode estar relacionada diretamente a diminuição da massa molar da GFD. Buriti et al. (2014) e Neto et al. (2014) relataram o processo de degradação em diferentes espécies de galactomanana através de estudo comparativo entre GPC e RMN de hidrogênio. No trabalho de Buriti et al. (2014) foram apresentadas massas molares médias de $8,03 \times 10^6$ e $2,47 \times 10^5$, além das razões M/G de 1:3,6 e 1:3,2 para galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima* não modificada e para a mesma galactomanana parcialmente hidrolisada, respectivamente.

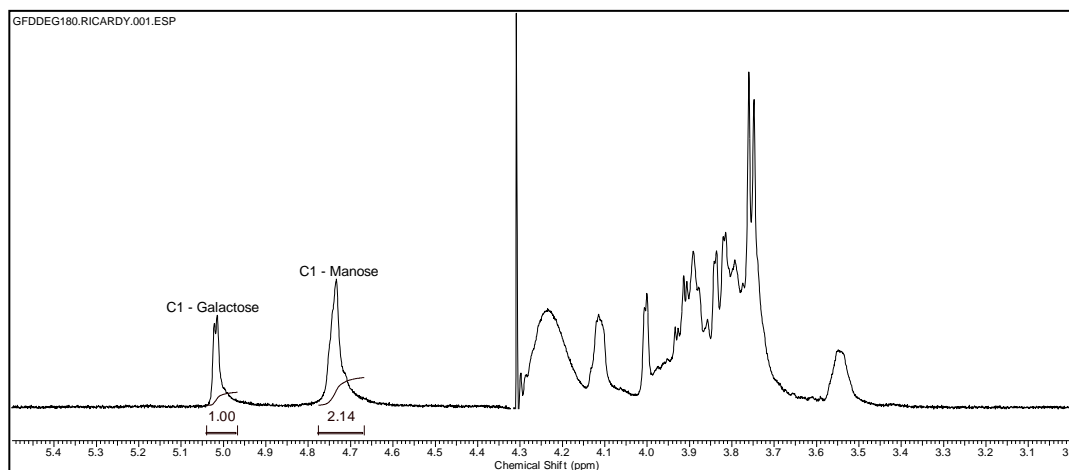
Figura 45 - Espectro de Ressonância magnética nuclear de hidrogênio para a galactomanana da fava danta degradada no tempo de 30 minutos



A FIGURA 46 mostra o espectro de hidrogênio para a galactomanana degradada no tempo de 180 minutos. Observou-se a presença de dois sinais com deslocamentos mais evidentes em δ 5,01 ppm e δ 4,73 ppm. Os valores obtidos das áreas integradas correspondentes às unidades monossacarídicas foram de 2,14 e 1,00, conferindo razão manose/galactose de 2,14 ao polissacarídeo degradado. A tendência de diminuição na relação manose/galactose continua para um tempo maior de sonicação. De acordo com a análise de GPC, a galactomanana teve redução de sua massa molar de pico em torno de 98 vezes para um tempo de 180 minutos de irradiação ultrassônica. A alteração na relação manose/galactose orienta mudanças na distribuição das cadeias de galactose no polissacarídeo. A quebra preferencial dos resíduos de galactose em

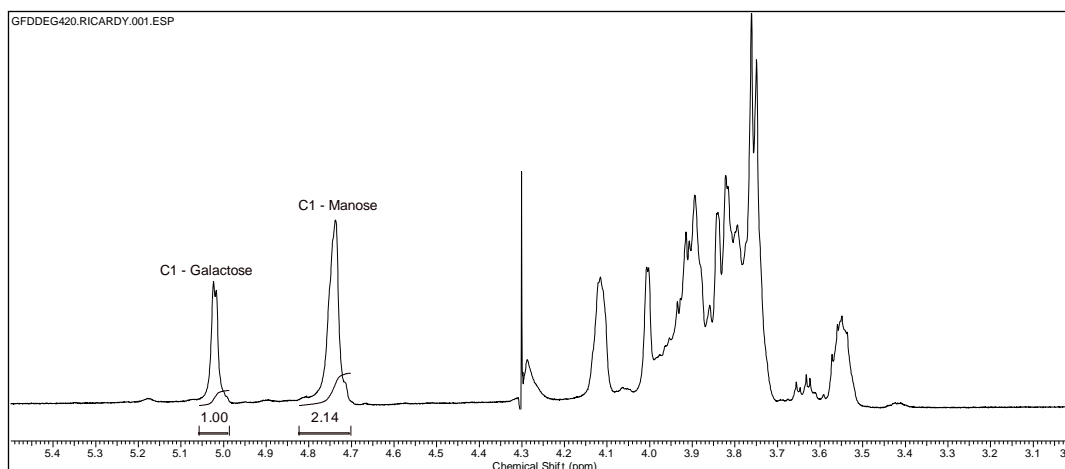
galactomanana foi observado no trabalho de Neto et al. (2014). A razão M/G passou de 1,93 para 2,85 depois de processo de sulfatação da *Dimorphadra gardneriana*.

Figura 46 - Espectro de Ressonância magnética nuclear de hidrogênio para a galactomanana da fava danta degradada no tempo de 180 minutos



Na FIGURA 47 é mostrado o espectro de hidrogênio para a GFD degradada por um tempo de 420 minutos. Os picos com maiores deslocamentos observados no espectro acima surgem em δ 5,02 e δ 4,74, valores próximos aos apresentados nos espectros analisados anteriormente. O espectro em questão demonstra bastante semelhança com o que foi apresentado na FIGURA 46. Ambos os espectros, tiveram os valores obtidos das áreas integradas de 2,14 e 1,00, conferindo razão manose/galactose de 2,14 tanto ao polissacarídeo degradado no tempo de 180 minutos como no tempo de 420 minutos. De acordo com a análise de GPC, a galactomanana teve redução de sua massa molar de pico em torno de 210 vezes para um tempo de 420 minutos de irradiação ultrassônica. Mesmo com a continuidade do processo degradativo, a razão manose/galactose da GFD parece não ser mais influenciada depois de certo tempo, visto que após 180 minutos de degradação os espectros de hidrogênio não apresentam indícios que esta razão tenha sido alterada.

Figura 47 - Espectro de Ressonância magnética nuclear de hidrogênio para a galactomanana da fava danta degradada no tempo de 420 minutos



Através das análises de GPC e RMN ^1H , foi possível observar relação diretamente proporcional entre a diminuição da massa molar do polissacarídeo e o aumento da razão manose/galactose do mesmo. Diferente do que foi observado no trabalho de Buriti et al. (2014), mas em consonância com o relatado por Neto et al. (2014), são as unidades de galactose que parecem sofrer quebra preferencialmente, sobretudo durante os primeiros 180 minutos de irradiação ultrassônica. É possível prever que a quebra da cadeia polissacarídica ocorra de forma aleatória, com cisões acontecendo também na cadeia linear constituída de unidades de manose desde os primeiros minutos de degradação.

De acordo com Price e West (1996), a degradação por ultrassom promove primeiramente a quebra no centro da cadeia, porém são inúmeros os fatores que podem alterar a ordem dessa quebra. A conformação da cadeia em solução e a massa molar (SUSLICK e PRICE, 1999), além do efeito químico do ultrassom que produz radicais livres (KODA et al., 2011) são alguns destes fatores. A formação de radicais livres quando em meio aquoso pode ser o principal responsável pela mudança no perfil comum da quebra dos polímeros sob irradiação ultrassônica.

A proposição para o mecanismo de degradação da GFD nas condições em questão é de que ocorra em duas etapas diferentes: (I) A primeira etapa consiste das 3 horas iniciais de irradiação ultrassônica, durante a qual ocorre cisão tanto nos resíduos de galactose, como no centro da cadeia polimérica; (II) A segunda etapa compreende às 4 horas finais da degradação, tempo em que a

quebra é preferencialmente no centro da cadeia. Tal proposição se baseia no fato de que a presença de radicais livres provoca cisão aleatória, desencadeando reações químicas específicas em diferentes pontos da cadeia (MARK et al., 1998; KODA et al., 2011).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho a irradiação ultrassônica proporcionou um método eficaz para a síntese de nanopartículas de prata, tendo a galactomanana como componente essencial neste processo. A formação das NPAg foi confirmada por espectrofotometria UV-Vis e por espalhamento dinâmico de luz. Os coloides de prata, em sua maioria, formados na síntese apresentaram sinais de estabilidade temporal.

Sobre a análise microestrutural, foi possível evidenciar a estrutura nanocristalina da prata no coloide calcinado através da difração de raios-x. Enquanto a morfologia de superfície dos coloides foi analisada por MEV, sendo apresentadas diferenças significativas.

Com relação ao processo de degradação, foi verificada acentuada queda de massa molar da galactomanana ao longo do tempo de irradiação ultrassônica por cromatografia de permeação em gel. A razão manose/galactose da galactomanana determinada por ressonância magnética nuclear apresentou variação de acordo com o tempo de degradação, corroborando com os dados obtidos da cromatografia de permeação em gel.

O uso do ultrassom para a formação de coloides de prata estabelece uma via de síntese verde com vantagens. Avaliando o aspecto ecológico, torna-se evidente que o método ultrassônico dispensa a necessidade do uso de fortes redutores químicos que são comuns no processo de síntese das NPAg.

REFERÊNCIAS

- 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, p. 692, 2011.
- AKYÜZ, A.; CATALGIL-GIZ, H.; GIZ, A. T. Kinetics of ultrasonic polymer degradation: Comparison of theoretical models with on-line data. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 209, p. 801, 2008.
- AUDDY, R. G.; ABDULLAH, M. F.; DAS, S.; et al. New guar biopolymer silver nanocomposites for wound healing applications. **BioMed Research International**, v. 2013, 2013.
- ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. N. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. Cerrado espécies vegetais úteis. *Planaltina: EMBRAPA-CPAC*, p. 464, 1998.
- AZERO, E. G.; ANDRADE, C. T. Testing procedures for galactomannan purification. **Polymer Testing - Material properties**, v. 21, p. 551, 2002.
- AZIZI-TOUPKANLOO, H.; GOHARSHADI, E. K.; NANCARROW, P.; et al. Silver Nanoparticles from Ultrasonic Spray Pyrolysis of Aqueous Silver Nitrate. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 114, p. 704, 2014.
- AWAD, T. S.; MOHARRAM, H. A.; SHALTOUT, O. E.; ASKER, D.; YOUSSEF, M. M. Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: A review. **Food Research International**, v. 48, p. 410, 2012.
- BANG, J. H.; SUSLICK, K. S. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. **Advanced Materials**, v. 22, p. 1039, 2010.
- BURITI, F. C. A.; SANTOS, K. M. O. DOS; SOMBRA, V. G.; et al. Characterisation of partially hydrolysed galactomannan from *Caesalpinia pulcherrima* seeds as a potential dietary fibre. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 512, 2014.
- BUZEA, C.; PACHECO, I. I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. **Biointerphases**, v. 2, p.17, 2007.
- BYEON, J. H.; KIM, Y. W. A novel polyol method to synthesize colloidal silver nanoparticles by ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 1, p. 209, 2012.
- CHEVIRON, P.; GOUANVÉ, F.; ESPUCHE, E. Green synthesis of colloid silver nanoparticles and resulting biodegradable starch/silver nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, p. 291, 2014.
- CONTAMINE, F.; FAID, F.; WILHELM, A. M.; BERLAN, J.; DELMAS, H. Chemical reactions under ultrasound: discrimination of chemical and physical effects. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 24, p. 5865–5873, 1994.
- CUNHA, P. L. R. DA; PAULA, R. C. M. DE; FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: Uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, v. 32, p. 649, 2009.

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

DARROUDI, M.; KHORSAND ZAK, A.; MUHAMAD, M. R.; HUANG, N. M.; HAKIMI, M. Green synthesis of colloidal silver nanoparticles by sonochemical method. **Materials Letters**, v. 66, p. 117, 2012.

DEA, I. C. M.; MORRISON, A. Chemistry and interruptions of seed galactomannans. **Advances in Carbohydrate Chemistry & Biochemistry**, p. 31, 1975.

ELAISSARI, A. Colloidal nanoparticles in biotechnology. Wiley, 2008.

EL-RAFIE, H. M.; EL-RAFIE, M. H.; ZAHRAN, M. K. Green synthesis of silver nanoparticles using polysaccharides extracted from marine macro algae. **Carbohydrate polymers**, v. 96, p. 403, 2013.

FILHO, W.D.; SILVA, E.L; BOVERIS, A. Flavonóides, antioxidantes de plantas medicinais medicinais e alimentos: importância e perspectivas terapêuticas. **Plantas Mediciniais sob a ótica da química medicinal moderna**, 2001.

FU, L.; CHEN, H.; DONG, P.; ZHANG, X.; ZHANG, M. Effects of ultrasonic treatment on the physicochemical properties and DPPH radical scavenging activity of polysaccharides from mushroom *Inonotus obliquus*. **Journal of food science**, v. 75, p. 322, 2010.

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, p. 13, 1995.

GARZA-NAVARRO, M. A.; AGUIRRE-ROSALES, J. A.; LLANAS-VÁZQUEZ, E. E.; et al. Totally Ecofriendly Synthesis of Silver Nanoparticles from Aqueous Dissolutions of Polysaccharides. **International Journal of Polymer Science**, v. 2013, p. 436021, 2013.

GAUTAM, S.; DUBEY, P.; GUPTA, M. N. A facile and green ultrasonic-assisted synthesis of BSA conjugated silver nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 102, p. 879, 2013.

GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, p. 47, 2004.

GOHARSHADI, E. K.; AZIZI-TOUPKANLOO, H. Silver colloid nanoparticles: Ultrasound-assisted synthesis, electrical and rheological properties. **Powder Technology**, v. 237, p. 97, 2013.

HE, C.; LIU, L.; FANG, Z.; et al. Formation and characterization of silver nanoparticles in aqueous solution via ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 542, 2014.

HOSSEINI, S. M. H.; EMAM-DJOMEH, Z.; RAZAVI, S. H.; et al. β -Lactoglobulin-sodium alginate interaction as affected by polysaccharide depolymerization using high intensity ultrasound. **Food Hydrocolloids**, v. 32, p. 235, 2013.

HUANG, H.; YANG, X. Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: A green method. **Carbohydrate Research**, v. 339, p. 2627, 2004.

JEEVA, K.; THIYAGARAJAN, M.; ELANGOVA, V.; GEETHA, N.; VENKATACHALAM, P. *Caesalpinia coriaria* leaf extracts mediated biosynthesis of metallic silver nanoparticles and their antibacterial activity against clinically isolated pathogens. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 714, 2014.

KODA, S.; TAGUCHI, K.; FUTAMURA, K. Effects of frequency and a radical scavenger on ultrasonic degradation of water-soluble polymers. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 276, 2011.

KONO, H.; OTAKA, F.; OZAKI, M. Preparation and characterization of guar gum hydrogels as carrier materials for controlled protein drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 830, 2014.

KUMAR, B.; SMITA, K.; CUMBAL, L.; DEBUT, A.; PATHAK, R. N. Sonochemical synthesis of silver nanoparticles using starch : A Comparison. , v. 2014, 2014.

LANDIM, L. P. *Dimorphandra gardneriana* Tulasne (*Fava d'anta*) - An approach ethnobotanical and risk of extinction. **Revista da Biologia**, v. 9, p. 6, 2012.

LAYANI, M.; MAGDASSI, S. Flexible transparent conductive coatings by combining self-assembly with sintering of silver nanoparticles performed at room temperature. **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, p. 15378, 2011.

LI, Z.; WANG, Y.; NI, Y.; KOKOT, S. Unmodified silver nanoparticles for rapid analysis of the organophosphorus pesticide, dipterex, often found in different waters. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 193, p. 205, 2014.

LINK, S.; WANG, Z. L. Alloy formation of gold - silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition. **Journal of Physical Chemistry B**, p. 3529, 1999.

LINNERT, T.; MULVANEY, P. Long-Lived Nonmetallic silver clusters in aqueous solution: preparation and photolysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, p. 4657, 1990.

LORIMER, B. J. P.; MASON, T. J. **Part 1-The Physical Aspects**, v. 3, p. 239, 1987.

LUNDIN, L.; HERMANSSON, A. M. Supermolecular aspects of xanthan-locust bean gum gels based on rheology and electron microscopy. **Carbohydrate Polymers**, 1995, v. 26, p. 129.

MADRAS, G.; CHATTOPADHYAY, S. Effect of solvent on the ultrasonic degradation of poly(vinyl acetate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 71, p. 273, 2001.

MADRAS, G.; MCCOY, B.J., Temperature effects on the transition from nucleation and growth to Ostwald ripening. **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 2753, 2004.

MAGALHÃES, A. S. G.; FEITOSA, J. P. D. A. Degradação ultra-sônica da borracha natural de seringueira (*Hevea brasiliensis*) em solução toluênica: estudo por GPC. **Polímeros**, v. 9, p. 65, 1999.

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

MAKINO, K.; MOSSOBA, M.; RIESZ, P. Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms. **The Journal of physical chemistry**. v. 87, p. 1369, 1983.

MANDALA, I. G.; SAVVAS, T.P.; KOSTAROPOULOS, A. E. Xanthan and locust bean gum influence on the rheology and structure of a white model-sauce. **Journal of Food Engineering**, v. 64, p. 335, 2003.

MARK, G.; TAUBER, A.; LAUPERT, R.; et al. OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution – Part II: Terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 5, p. 41, 1998.

MARTINEZ-CASTANON, G. A.; NIÑO-MARTÍNEZ, N.; MARTÍNEZ-GUTIERREZ, F.; MARTÍNEZ-MENDOZA, J. R.; RUIZ, F. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, p. 1343, 2008.

MASTAI, Y.; HOMYONFER, M.; GEDANKEN, A.; HODES, G. Room temperature sonoelectrochemical synthesis of molybdenum sulfide fullerene-like nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 11, 1999.

MELO JR, M. A.; SANTOS, L. S. S.; GONÇALVES, M. C.; NOGUEIRA, A. F. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, v. 35, 1872, 2012.

MIAO, J. J.; WANG, H.; LI, Y. R.; ZHU, J. M.; ZHU, J. J. Ultrasonic-induced synthesis of CeO₂ nanotubes. **Journal of Crystal Growth**, v. 281, p. 525, 2005.

MIZUKOSHI, Y.; OKITSU, K.; MAEDA, Y.; et al. Sonochemical preparation of bimetallic nanoparticles of gold/palladium in aqueous solution. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 7033, 1997.

MODY, V.; SIWALE, R.; SINGH, A.; MODY, H. Introduction to metallic nanoparticles. **Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences**, v. 2, p. 282, 2010.

MONTEIRO, A.A.S. Síntese e caracterização de géis de galactomanana de fava danta (*Dimorphandra gardneriana*) para aplicação biológica. Dissertação (Mestrado em Química). UFC, Ceará, 2009.

MUDGIL, D.; BARAK, S.; KHATKAR, B. S. Effect of enzymatic depolymerization on physicochemical and rheological properties of guar gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 224, 2012.

MURALI, R.; VIDHYA, P.; THANIKAIVELAN, P. Thermoresponsive magnetic nanoparticle – Aminated guar gum hydrogel system for sustained release of doxorubicin hydrochloride. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 440, 2014.

NETO, E. M.; SOMBRA, V. G.; RICHTER, A. R.; et al. Chemically sulfated galactomannan from *Dimorphandra gardneriana* seed: Characterization and toxicity evaluation. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 1013, 2014.

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, n. 4, p. 583, 2012.

PASSOS, L. M. L.; PARK, Y. K. Fructooligosaccharides: implications in human health being and use in foods. **Ciência Rural**, v. 33, p. 385, 2003.

PETERS, D. Ultrasound in materials chemistry. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, p. 1605, 1996.

PHILIP, D. Green synthesis of gold and silver nanoparticles using *Hibiscus rosa sinensis*. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 42, p. 1417, 2010.

PINGRET, D.; FABIANO-TIXIER, A.-S.; CHEMAT, F. Degradation during application of ultrasound in food processing: A review. **Food Control**, v. 31, p. 593, 2013.

PIRES, N. P. Dissertação de Mestrado. Síntese verde de nanopartículas de prata estabilizadas por galactomanana da fava danta, Universidade Federal do Ceará, 2013.

PIRES, N. R.; CUNHA, P. L. R.; PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Viscoelásticos oftálmicos: Comparação entre os comerciais e formulações de galactomanana de *Dimorphandra gardneriana*. **Química Nova**, v. 33, p. 1709, 2010.

PLETSCH, H.; PENG, L.; MITSCHANG, F.; et al. Ultrasound-mediated synthesis of high-molecular weight polystyrene-grafted silver nanoparticles by facile ligand exchange reactions in suspension. **Small**, v. 10, p. 201, 2014.

POL V. G.; SRIVASTAVA D. N.; PALCHIK O. PALCHIK V.; SLIFKIN M.A., WEISS A.M.; Gedanken A. **Langmuir**, v. 18, p. 3352, 2002.

PRAJAPAT, A. L.; GOGATE, P. R. Depolymerization of guar gum solution using different approaches based on ultrasound and microwave irradiations. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 88, p. 1, 2015. .

PRICE, G. J.; WEST, P.J.; Ultrasonic production of block copolymers as in situ compatibilizers for polymer mixtures, **Polymer**, v. 37, p. 3975, 1996.

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

ROBERTSON, V. J.; BAKER, K. G. Research Report A Review of Therapeutic Ultrasound : **Physical therapy**, v. 81, p. 1339, 2001.

ROHIT, J. V.; SOLANKI, J. N.; KAILASA, S. K. Surface modification of silver nanoparticles with dopamine dithiocarbamate for selective colorimetric sensing of mancozeb in environmental samples. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 200, p. 219, 2014.

SAHA, S. K.; CHOWDHURY, P.; SAINI, P.; BABU, S. P. S. Ultrasound assisted green synthesis of poly(vinyl alcohol) capped silver nanoparticles for the study of its antifilarial efficacy. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 625, 2014.

SCOTT, R. W. J.; YE, H.; HENRIQUEZ, R. R.; CROOKS, R. M. Synthesis, characterization, and stability of dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 3873, 2003.

SECOUARD, S.; MALHIAC, C.; GRISEL, M. The effect of solution surface tension on aroma compound release from aqueous xanthan solutions. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 21, p. 8, 2006.

SHIH, S. J.; CHIEN, I. C. Preparation and characterization of nanostructured silver particles by one-step spray pyrolysis. **Powder Technology**, v. 237, p. 436, 2013.

SILVA, R. C. Síntese de nanopartículas de prata com extrato aquoso das sementes de girassol (*Helianthus annuus*) e galactomanana da fava danta (*Dimorphandra gardneriana tul.*). Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará – UFC, Ceará, 2014.

SUBHEDAR, P. B.; GOGATE, P. R. Alkaline and ultrasound assisted alkaline pretreatment for intensification of delignification process from sustainable raw-material. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 1, p. 216–225, 2014.

SUN, Q.; CAI, X.; LI, J.; et al. Green synthesis of silver nanoparticles using tea leaf extract and evaluation of their stability and antibacterial activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 444, p. 226, 2014.

SUSLICK, K. S. The Chemical Effects of Ultrasound. **Scientific American**, v. 260, p. 80, 1989.

SUSLICK, K. S.; The Chemistry of Ultrasound. In: The Yearbook of Science and the Future. **Encyclopaedia Britannica**, p. 138, 1994.

SUSLICK, K. S.; PRICE, G. J. Applications of ultrasound to materials chemistry. **Technical Textiles International**, April, p. 14, 1999.

TIMBLIDIM WORDPRESS. Disponível em: <<http://timblindim.wordpress.com/arvores/faveiro/>> Acesso em: janeiro de 2015.

TROPICAL THE FERNS. Disponível em: <<http://tropical.theferns.info/viewtropical.php?id=Dimorphandra+gardneriana>> Acesso em: janeiro de 2015.

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

VIJAYALAKSHMI, S. Effect of temperature on the ultrasonic degradation of polyacrylamide and poly(ethylene oxide). **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, n. 2, p. 341–344, 2004.

VIDHU, V. K.; PHILIP, D. Spectroscopic, microscopic and catalytic properties of silver nanoparticles synthesized using *Saraca indica* flower. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 117, p. 102, 2014.

VODENICAROVÁ, M.; DRÍMALOVÁ, G.; HROMÁDKOVÁ, Z.; MALOVÍKOVÁ, A.; EBRINGEROVÁ, A. Xyloglucan degradation using different radiation sources: A comparative study. **Ultrasonic Sonochemistry**, v. 13, p. 157, 2006.

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, p. 520, 2011.

YAN, J. K.; PEI, J. J.; MA, H. L.; WANG, Z. B. Effects of ultrasound on molecular properties, structure, chain conformation and degradation kinetics of carboxylic curdlan. **Carbohydrate polymers**, v. 121, p. 64, 2015.

YANG, H.; WANG W.; ZHANG, J.; WANG, A. Preparation, characterization, and drug-release behaviors of a pH-sensitive composite hydrogel bead based on guar gum, attapulgit, and sodium alginate. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 62, 2013.

YOON, S. J.; Chu, D. C.; Juneja, L. R. Chemical and physical properties, safety and application of partially hydrolyzed guar gum as dietary fibre. **Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition**, v. 42, p. 1, 2008.

ZAYED, M. F.; EISA, W. H.; SHABAKA, A. A. *Malva parviflora* extract assisted green synthesis of silver nanoparticles. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 98, p. 423, 2012.

ZHANG, L.; LI, X.; XU, X.; ZENG, F. Correlation between antitumor activity, molecular weight, and conformation of lentinan. **Carbohydrate Research**, v. 340, p.1515, 2005.

ZHANG, Z.; ZHANG, X.; XIN, Z.; et al. Controlled inkjetting of a conductive pattern of silver nanoparticles based on the coffee-ring effect. **Advanced Materials**, v. 25, p. 6714, 2013.

ZHANJIANG, Z.; JINPEI, L. Synthesis and characterization of silver nanoparticles by a sonochemical method. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 41, p. 1700, 2012.

ZHENG, X.; XIE, Y.; ZHU, L.; JIANG, X.; YAN, A. Formation of vesicle-templated CdSe hollow spheres in an ultrasound-induced anionic surfactant solution. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 9, p. 311, 2002.

ZOU, Q.; PU, Y.; HAN, Z.; et al. Ultrasonic degradation of aqueous dextran: Effect of initial molecular weight and concentration. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 447, 2012.