

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio
Anais do V Workshop 2009**

Odílio Benedito Garrido de Assis
Wilson Tadeu Lopes da Silva
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Editores

Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2009

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem 200

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação Agropecuária**

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação
Agropecuária, 2009.

Irregular
ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

© Embrapa 2009



ESTUDO DA MORFOLOGIA E INTERAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA COM O POLÍMERO POLIVINIL ÁLCOOL (PVA)

Elias Antonio Berni Neto^{1*}, Valtencir Zucolotto¹ e Caue Ribeiro²

¹Instituto de Física de São Carlos - USP, 13566-590, São Carlos/SP *eliasberni@gmail.com

²Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01..05.1.01.04.04

Resumo

Neste presente trabalho, unimos o conhecimento da prata como agente bactericida com a nanotecnologia para o desenvolvimento futuro de embalagens bactericidas. Os nanocompósitos são constituídos polivinil álcool (PVA) como estabilizante e as nanopartículas de prata, reduzidas pela redução química, usando boro hidreto de sódio (NaBH_4). Foram realizadas análises de UV-vis, FT IR, DLS e Potencial Zeta. Concluímos que por meio de uma rota simples de síntese foi possível a estabilização das nanopartículas de prata, possibilitando assim o seu futuro uso e embalagens.

Palavras-chave: Nanotecnologia, prata coloidal e síntese.

Introdução

Motivada pelas exigências atuais do mercado nacional / internacional a agroindústria brasileira está sempre buscando melhorias na produtividade, qualidade e competitividade de seus produtos. Muitas vezes as mesmas ultrapassam as características do produto em si, englobando o processo de produção, no qual o impacto ambiental ganha cada vez mais importância. Concomitantemente, há grande preocupação quanto ao descarte das inúmeras embalagens existentes, referentes ao seu tempo de degradação e possível contaminação biológica, preocupação fundamental da indústria polimérica (PADULA et al., 2004). Paralelamente, também é de interesse o aumento do tempo de prateleira dos alimentos. Felizmente a nanotecnologia possibilita tais desenvolvimentos, por meio do uso de materiais biodegradáveis conjuntamente com materiais bactericidas, formando nanocompósitos dando novas características aos materiais.

Com esse intuito será realizada a modificação do polímero polivinil álcool (PVA) pela inserção de

nanopartículas de prata (AgNps). Dentre as áreas que as AgNps têm gerado grande interesse estão a catálise, nanoeletrônica e médica. Grande parte dos estudos referentes às AgNps ou também conhecidas como prata coloidal, estão relacionados ao seu efeito contra microorganismos patogênicos.

Nos microorganismos, as AgNps de 1 a 100 nm, podem ser encontradas tanto no interior como nas membranas, porém a interação com aglomerados de prata não é observada (MORONES et al., 2005). Grupos que possuem enxofre ou fósforo apresentam grande afinidade com AgNps, sendo encontrados tanto nas membranas como no interior das bactérias. Na membrana celular ela causa danos no processo de respiração celular e, no seu interior interage com o DNA impedindo a divisão celular (MORONES et al., 2005). Os íons de prata possuem ação diferentes das AgNps, caracterizado pelo desenvolvimento de uma região de baixo peso molecular no centro da bactéria, a qual se acredita que seja formada por proteínas produzidas pela bactéria a fim de complexar os íons de prata (GUGGENBICHLER, et al., 1999).

Na literatura existem diversos modos de síntese de AgNps, podendo citar *Bottom Up* (BU)

como *Top Down* (TD), tais como ablação a laser (TD), método de annealing (BU) e pela redução dos íons de prata (BU). O método de redução escolhido como rota neste trabalho, ocorre por meio de agentes redutores moderados como o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) ou fortes como o boro hidreto de sódio ($NaBH_4$), nesse caso, estabilizantes moleculares ou surfactantes tem o objetivo de estabilizar as nanopartículas em suspensão (KAMAT et al., 2002).

Materiais e métodos

A rota de síntese deste trabalho contém o polímero polivinil álcool (PVA) como estabilizante polimérico. Sua síntese é obtida pela mistura de soluções de nitrato de prata ($AgNO_3$), PVA, e por fim a adição de boro hidreto de sódio ($NaBH_4$), com todos os reagentes sobre forte agitação, em temperatura ambiente. As concentrações do sal de prata e do agente redutor foram mantidas em 0,5 mM e 2,0 mM respectivamente, variando se apenas as concentrações do PVA, 10 mM e 20 mM. A equação que descreve a redução dos íons de prata por meio do agente redutor é:



A caracterização foi feita por meio de espectroscopia no UV – Visível (equipamento Shimadzu UV-Vis) e no Infra Vermelho (equipamento FTIR Nicolet), espalhamento dinâmico da luz e medida do potencial Zeta das nanopartículas em suspensão (equipamento ZetaSizer Nano). A medida de espectroscopia no UV – Vis se baseia no fenômeno de ressonância da banda plasmônica, observado em nanopartículas metálicas.

Resultados e discussão

Os espectros UV – vis de ambas as soluções são apresentados (não mostrado) apresentam o pico centrado por volta de 400 nm, característico de nanopartículas de prata com formato esférico.

O estudo da interação das AgNps com o PVA foi realizado por meio da Espectroscopia no Infra Vermelho por Transformada de Fourier (FTIR), cujos espectros são mostrados na Figura 1. O PVA puro apresenta bandas bem definidas na faixa de 3440 cm^{-1} , referente ao estiramento do grupo OH, e bandas na faixa de 2900 cm^{-1} (alongamento anti-simétrico, e CH_2 em 2870 cm^{-1} , alongamento simétrico do CH_2). A região entre 550 cm^{-1} e 750 cm^{-1} são correspondentes a assinatura de vibração fora do plano do grupo OH enquanto o pico em 837 cm^{-1} é referente ao mesmo tipo de vibração, mas do grupo CH (MBHELE et al., 2003). O pico em 1375 cm^{-1} é referente ao acoplamento entre os grupos OH e a banda em 1420 cm^{-1} corresponde à vibração do CH. O deslocamento da banda de 3440 cm^{-1} para valores de onda maiores, bem como o desaparecimento das

bandas na faixa de 2900 cm^{-1} , CH_2 , e entre 1500 cm^{-1} e 750 cm^{-1} sugere a interação das partículas de prata com o grupo OH (MBHELE et al., 2003; KHANNA et al., 2005). O desaparecimento das assinaturas das vibrações referentes ao grupo CH é devido à interação OH/Ag, que inibe as mesmas.

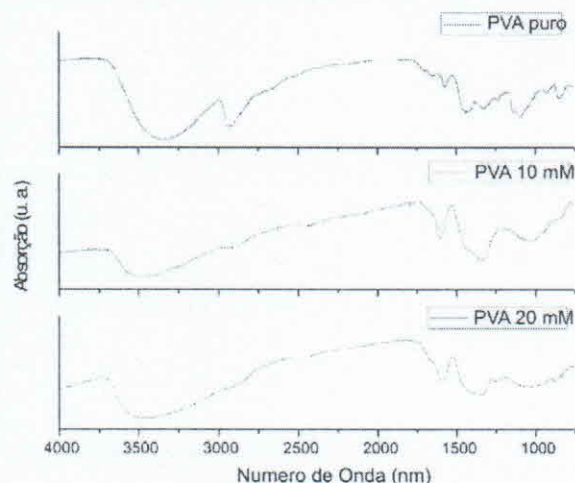


Fig. 1. Espectro de infra vermelho do PVA puro, e do nanocompósito com concentrações de 10 mM e 20 mM de PVA. O desaparecimento das bandas na região de 550 cm^{-1} e 750 cm^{-1} e o deslocamento demonstram a interação das nanopartículas de prata com o grupo OH do PVA.

A técnica de espalhamento de luz (DLS) foi utilizada para o estudo do tamanho das nanopartículas, Figura 2. O sistema com a maior concentração de PVA, 20 mM, apresentou partículas com diâmetro em torno de 0,62 nm. Já o sistema de menor concentração de PVA, 10 mM, apresentou partículas com tamanho de 1,5 nm de diâmetro. Tal diferença entre os tamanhos das partículas se deve a concentração do PVA. Com baixa concentração do estabilizante, as nanopartículas de prata estão mais livres para interagirem umas com as outras, possibilitando assim a formação de aglomerados.

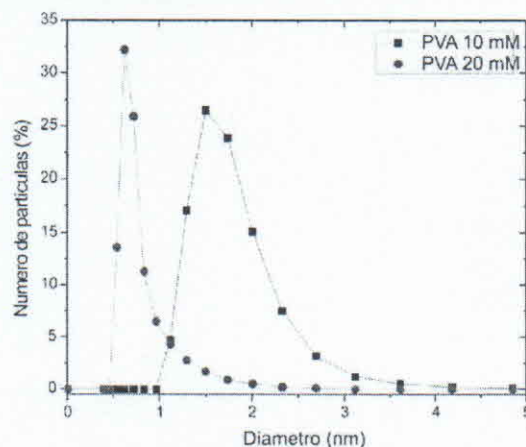


Fig. 2. Tamanho das partículas obtido pela técnica de espalhamento dinâmico da luz, para as diferentes concentrações de PVA.

O potencial Zeta, Figura 3, mostrou que o ponto isoelétrico do nanocompósito não varia em relação à concentração do surfactante, PVA, presente nas amostras. Levando em consideração a estabilidade das amostras com relação ao potencial Zeta maior que 30 mV (em módulo), observa-se que os pHs mais adequados quanto à estabilidade são aqueles maiores que 10. Todavia, soluções com o pH levemente ácido, 6,0 à 6,8 apresentam também boa estabilidade, sendo que esta é a faixa de pH ideal para a maioria dos sistemas biológicos.

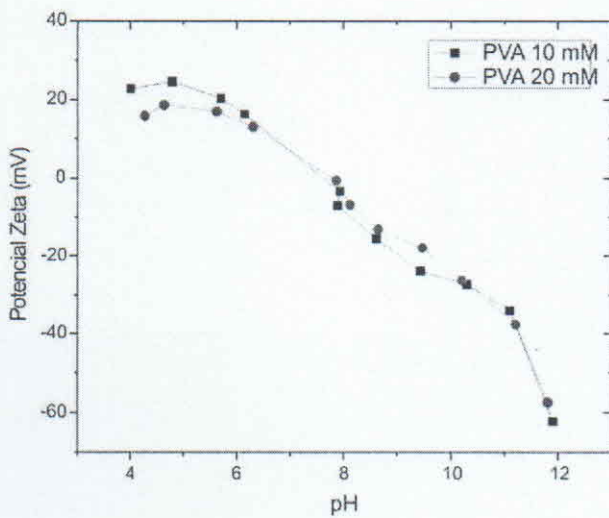


Fig. 3. Dependência do potencial Zeta em função do pH das duas amostras com a concentração de PVA de 10 mM e 20 mM.

Conclusões

Por meio de uma rota simples de síntese foram obtidas nanopartículas de prata, nas quais o polivinil álcool (PVA) funcionou como estabilizante. A síntese das nanopartículas de prata foi confirmada por espectroscopia UV-vis., e análises de FTIR mostraram a interação das nanopartículas com os grupos OH do PVA. Os nanocompósitos mostraram-se estáveis para a faixa de pHs próximos de 7. Verificamos ainda que a estabilidade independe da concentração de PVA. Nanopartículas com tamanhos inferiores a 5 nm foram observadas nas duas concentrações de PVA utilizadas, entretanto, tamanhos maiores foram também observados para ambas as concentrações. O sistema com concentração de 20 mM de PVA apresentou uma distribuição do tamanhos menores de partículas.

Agradecimentos

CNPQ, FINEP/MCT, EMBRAPA.

Referências

- GUGGENBICHLER, J. P.; BOSWALD, M.; LUGAUER, S.; KRALL, T. A New Technology of Microdispersed Silver in Polyurethane Induces Antimicrobial Activity in Central Venous Catheters. *Infection*, Munchen, v. 27, supl. 1, p. S16-23, 1999.
- KAMAT, P. V. Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, Washington, v. 106, p. 7729-7744, 2002.
- KHANNA, P. K.; SINGH, N.; CHARAN, S.; SUBBARAO, V. V. S.; GOKHALE, R.; MULIK, U. P. Synthesis and characterization of Ag/PVA nanocomposite by chemical reduction method. *Materials Chemistry and Physics*, Lausanne, v. 93, p. 117-121, 2005.
- MBHELE, Z. H.; SALEMANE, M. G.; SITTERT, C. G. van; NEDELJKOVI, J. M.; DJOKOVI, V.; LUYT, A. S. Fabrication and Characterization of Silver-Polyvinyl Alcohol Nanocomposites. *Chem. Mater.*, Washington, v. 15, n. 26, p. 5019-5024, 2003.
- MORONES, J.; ELECHIGUERRA, J.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J.; RAMIREZ, J.; YACAMAN, M. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, Bristol, v. 16, p. 2346-2353, 2005.
- PADULA, M.; CUERVO, M. Legislação de embalagem para contato com alimentos: MERCOSUL e outros países Latinoamericanos. *Polímeros*, São Carlos, v. 14, n. 1, 2004.