

Redação selecionada e publicada pela Olimpíada de Química – OQSP-2020

http://allchemistry.iq.usp.br/oqsp/OQSP-2020-2-Nanoquimica-Claudia_Franzin

Autora: **Claudia Fernanda Franzin**

Série: segunda (2019) do Ensino Médio

Profs: Alexandre Ap. Vicente e Daniela Cristina Barsotti

Colégio Puríssimo Coração de Maria, Rio Claro, SP

NANOPARTÍCULAS: GRANDES SOLUÇÕES!

Imagine os mais diferentes produtos alimentícios *in natura* e industrializados, como carnes, ovos, peixes, frutas, verduras, legumes, pão etc. com um tempo de prateleira, ou seja, com um prazo de validade de anos, isso mesmo, de anos! Impossível? Algo da ficção-científica? *Fake news*? Não! Pelo contrário, é exatamente isso que as pesquisas realizadas no instituto de Química da USP, pelos professores Henrique Toma e Delmárcio Gomes da Silva demonstraram aqui e agora, e não para um futuro distante, uma das mais promissoras aplicações da nanociência.¹

Nanociência é a ciência que estuda os fenômenos na escala atômica e molecular e a manipulação de materiais e de estruturas com dimensões na escala nanométrica, que devido ao seu tamanho reduzido passam a exibir propriedades distintas e especiais (na verdade, propriedades essas que poderíamos classificar como impressionantes, extraordinárias e intrigantes) daquelas apresentadas pelo material massivo (massa/tamanho), isto é, em grandes quantidades (propriedades macroscópicas).^{2,3}

É o que ocorre, por exemplo, com as nanopartículas de prata que ao serem adicionadas em recipientes ou filmes plásticos de polietileno para acondicionamento de produtos, tiveram seu efeito bactericida e fungicida intensificado e assim impedindo a deterioração de alimentos por um longo período de tempo. Neste caso específico, um pão de fôrma industrializado (figura 1a) e de maçãs *in natura* (figura 1c). Para termos ideia desse tempo de validade, amostras do pão de fôrma mantiveram suas propriedades organolépticas, físicas e químicas, tais como, cor, sabor, textura etc. inalteradas por mais de 15 anos, isso mesmo, 15 anos!¹

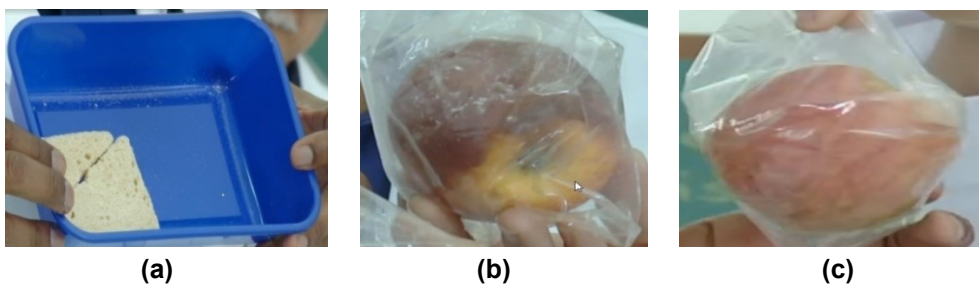


Figura 1. (a) Pão de fôrma guardado a mais de 15 anos em um recipiente plástico composto por nanopartículas de prata sem apresentar qualquer sinal de deterioração e putrefação (aspecto perfeito). (b) Maçã guardada em um saco plástico sem nanopartículas de prata durante 60 dias. Observe o início do processo de deterioração pela mudança de cor (escurecimento da casca e pelo aspecto envelhecido e enrugado). (c) Maçã guardada em um saco plástico constituído por nanopartículas de prata durante 60 dias. Observe que a maçã apresenta suas propriedades inalteradas (de ótimo aspecto), o que foi comprovada em seguida por sua ingestão pelo apresentador.¹

Mas afinal, como isso é possível? Qual é a mágica?

De mágica, na verdade, não temos nada! O que temos aqui é conhecimento científico sobre nanopartículas. Nanopartículas são definidas como partículas de tamanho reduzido, isto é, partículas de tamanho bem pequeno (***bem pequeno mesmo! 1 nanômetro corresponde a bilionésima parte do metro, ou seja, 1m dividido por 1.000.000.000!***), que não podemos enxergar ao olho nu nem com os melhores microscópios ópticos (aqueles que utilizam a luz para a visualização dos objetos), e que apresentam propriedades físicas e químicas bem diferentes ou intensificadas daquelas observadas pelo mesmo material no mundo macroscópico. Por exemplo, a prata como sabemos, possui efeito bactericida e fungicida no mundo macroscópico, no entanto, na nanoescala tem essas propriedades intensificadas, ao ponto de conservar os alimentos por um expressivo período de tempo. Outra intrigante característica das nanopartículas de prata é a sua cor. Qualquer objeto de prata que podemos enxergar no mundo macroscópico, por exemplo,

talheres de mesa, pesando alguns gramas, apresentam a cor prateada. Já as nanopartículas de prata cujo tamanho é da ordem de nanômetros, apresentam geralmente a cor amarela!²

Mas se as nanopartículas são tão pequenas, como conseguimos trabalhar com as mesmas e visualizá-las para estudo?

Para visualizar, detectar e trabalhar com nanopartículas os cientistas tem à sua disposição os microscópios eletrônicos.^{3,4} Tais microscópios utilizam em seu funcionamento um feixe de elétrons o qual nos permite não só visualizar o mundo atômico e molecular bem como a manipulação dos mesmos (de átomos e de moléculas) individualmente.^{3,4} No entanto, há uma forma muito mais simples para visualizar a presença de nanopartículas em um determinado material.

Basta aplicarmos um feixe de luz, por exemplo, um laser a um líquido contendo nanopartículas que este deixará um rastro através do mesmo (Figura 2a). Tal efeito, característico dos sistemas coloidais, isto é, dos sistemas formados por partículas cujo tamanho é maior do que 1nm e menor do que 1.000nm, é denominado de efeito *Tyndall*.

O rastro observado é consequência da dispersão da luz pelas partículas da substância dispersa presente no sistema. Observa-se também que em sistemas classificados como soluções (misturas homogêneas), tais como água e açúcar dissolvido, não apresentam tal rastro,

pois o tamanho das partículas do disperso (açúcar) é muito pequeno (menor do que 1nm) e por isso, não dispersando a luz (Figura 2b).¹

As propriedades germicidas da prata e de seus compostos inorgânicos como o nitrato de prata são conhecidas desde a antiguidade.^{5,6,7} Tanto é que os egípcios já utilizavam recipientes de prata para preservar a água e o vinho. Os romanos e gregos também tinham o conhecimento de tais propriedades e também utilizavam esse elemento para curar feridas. Antes do descobrimento dos antibióticos por Alexander Fleming, em 1928, era comum a utilização de compostos de prata para a prevenção de infecção de feridas e na eliminação de infecções causadas por bactérias. Ainda hoje, utiliza-se a sulfadiazina de prata (tratamento padrão) para evitar a contaminação por bactérias em pacientes com graves queimaduras.^{5,6}

Mas como a prata consegue matar um microrganismo?

Na realidade, o efeito bactericida e fungicida da prata se deve ao seu íon Ag^+ . Basicamente, há três modos diferentes de ação desse íon para levar à morte um microrganismo. O primeiro deles envolve a sua entrada através da membrana celular e em seguida a sua ligação com grupos sulfatos (SO_4^{2-}) presentes na mesma (por ligação iônica). Tais grupos são fundamentais na catálise enzimática, pois é o local de ligação de muitas enzimas. Dessa forma, devido ao bloqueio causado pelos íons de prata, muitas enzimas como as responsáveis pela geração de energia e transporte de eletrólitos deixam de funcionar e, assim, provocando a morte da bactéria. Outra forma de atuação dos íons de prata envolve a sua entrada ao interior da célula (citosol) e a sua ligação com o DNA bacteriano. Tal ligação acaba provocando o deslocamento das ligações (pontes de hidrogênio) entre os átomos de nitrogênio das bases purina e pirimidina, que por sua vez podem desestabilizar a hélice do DNA e impedir a sua replicação e divisão. Finalmente, os íons de prata também podem levar a eliminação de bactérias por meio de sua ligação com as moléculas de peptidoglicano (de carga negativa) presentes na sua membrana. A ligação formada acaba por enfraquecer essa camada de proteção e provocando, assim, a sua ruptura.^{5,6}

Recentemente, com a descoberta de que a prata na escala nanométrica (antigamente denominada de prata coloidal) tem seu poder germicida fortemente ampliado quando comparado com a prata macroscópica, pesquisadores de todo o mundo voltaram a sua atenção para aplicação da mesma no desenvolvimento de mais diferentes produtos tais como: recipientes e

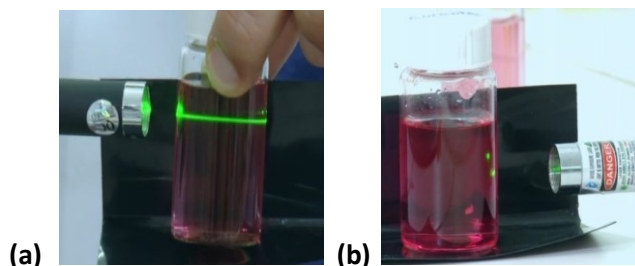


Figura 2. (a) Efeito Tyndall em um sistema formado por nanopartículas de ouro as quais apresentam coloração vermelha na escala nanométrica (entre 20 e 30 nm). Observe o rastro (esverdeado do laser) característico dos sistemas coloidais. (b) Já nas soluções verdadeiras a luz passa através da mesma sem deixar qualquer rastro.^{1,2}

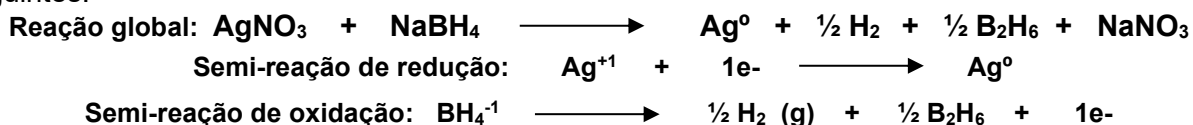
filmes plásticos para o acondicionamento de alimentos, dispositivos médicos, filtros para desinfecção de água, produtos de higiene pessoal, entre outros.⁶

Mas como isso é possível? Por que a prata em escala nanométrica se mostra mais eficiente?

Segundo pesquisas recentes a intensificação dessa propriedade se deve à grande área superficial e a reatividade das nanopartículas de prata quando comparada com as mesmas em escala micrométrica. Além disso, pequenas partículas conseguem adentrar ao interior da célula enquanto que um grande aglomerado delas não!^{5,6}

E, como conseguimos obter um sistema coloidal formado por partículas de prata? Como conseguimos impedir a aglutinação dessas partículas? Como é possível estabilizar uma única partícula ou um aglomerado constituído por poucas partículas de prata já que as mesmas se atraem fortemente por ligação metálica?

Uma das formas de se preparar um colóide formado por nanopartículas de prata envolve reação de nitrato de prata (AgNO_3) com boro-hidreto de sódio (NaBH_4) de acordo com o artigo 8 da bibliografia e os vídeos 9 e 10. A reação global e as semi-reações envolvidas são as seguintes:



Por meio desta reação íons de prata (Ag^{+1}) são reduzidos a prata metálica (Ag^0) pelo ânion boro-hidreto (BH_4^{-1}), cujos átomos de hidrogênio são oxidados a hidrogênio molecular (H_2). O boro-hidreto além de desempenhar o papel de agente redutor é o agente fundamental na estabilização das nanopartículas de prata (NPAg) formadas na reação. Na realidade, a reação de óxido-redução se processa com a transferência direta de elétrons entre o ânion boro-hidreto e o cátion Ag^+ .

Dessa forma, imediatamente após a formação dos átomos neutros de prata na reação surge uma pergunta: porque eles não se aglutinam?

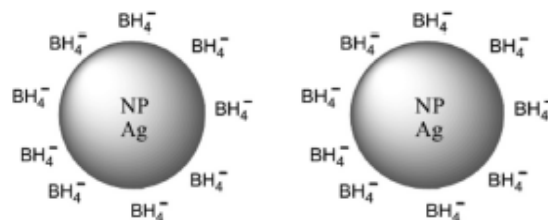


Figura 3. Sistema formado por nanopartículas de prata (NPAg) com ânions boroidretos adsorvidos. Note a presença de cargas negativas que asseguram a estabilidade do colóide formado devido a repulsão eletrônica.⁸

Isso não ocorre devido a utilização do boro-hidreto de sódio em excesso na reação. Nessas condições, com os ânions boro-hidreto em excesso, ocorre a formação ao redor das nanopartículas de prata (NPAg) de uma camada com carga negativa, a qual consegue estabilizar o sistema coloidal devido a repulsão elétrica causada pelas cargas de mesmo sinal (figura 3).^{8,9,10}

Mas como podemos ter certeza de que houve a formação de um sistema constituído por nanopartículas de prata? Qual o tamanho e o formato dessas partículas?

A formação de um sistema constituído por nanopartículas de prata pode ser facilmente constatado visualmente pelo efeito Tyndall ou por sua cor (figura 4). Além desses, o tamanho bem como a forma dessas partículas pode ser estimada por seus espectros de absorção de radiação eletromagnética no ultravioleta e visível (UV-vis) ou pela microscopia eletrônica de transmissão (TEM), ou ainda, pela técnica de difração de raios-X. Por exemplo, sistemas formados por nanopartículas de prata apresentam geralmente cor amarelo claro característica (Figura 4a). Nesse experimento, após a formação do sistema coloidal de prata em nanoescala, separou-se 3 três alíquotas do mesmo (identificadas B, C e D) e adicionou-se em cada uma delas de forma lenta e gradual (gota a gota) uma solução de nitrato de prata. À medida que os íons de prata foram sendo adicionados em cada sistema ocorreu um aumento do tamanho das partículas devido à agregação das mesmas, o qual pode ser constatado pela mudança de cor (laranja, violeta e cinza) das soluções e por seu espectro de absorção apresentado abaixo.

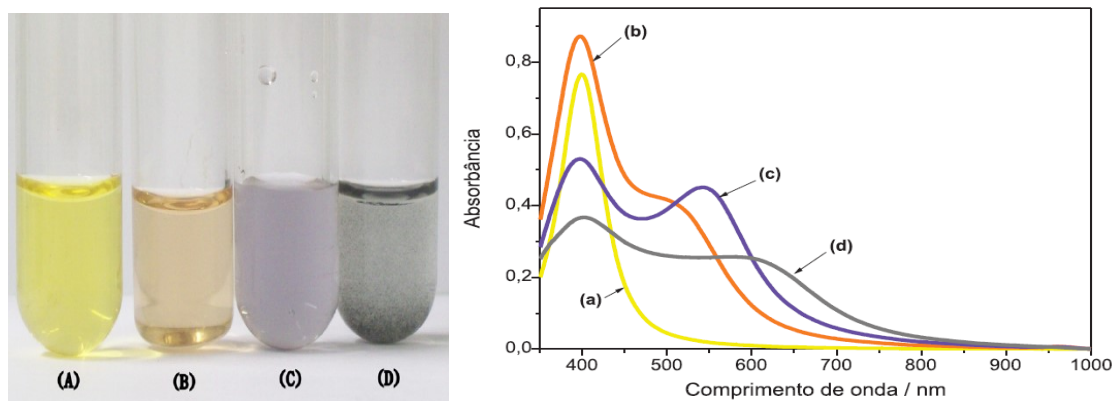


Figura 4. Diferentes sistemas formados por nanopartículas de prata (NPAg) cujas cores amarela (a), laranja (b), violeta (c) e prateada-cinza (d), dependem do tamanho e da forma das mesmas. Espectro de absorção de radiação no visível e no ultra-violeta desses mesmos sistemas. Observe que o aumento do tamanho das partículas provoca o achatamento do gráfico bem como o seu alargamento, isto é, novos comprimentos de onda passam a ser absorvidos provocando a mudança da cor. Na verdade, a cor que enxergamos chamada de “cor nano” tem sua origem diferente da cor pigmentada. A cor nano é o resultado a interação coletiva dos elétrons da camada de valência de alguns metais como a prata e o campo elétrico oscilante da luz incidente. Isso forma pulsos ou ondas (ondas plasmônicas) que se propagam e são o resultado dos fenômenos simultâneos de absorção e espalhamento da luz por esses elétrons. Esses picos que vemos no gráfico trata-se dos picos das ondas plasmônicas que dependem dentre vários fatores, do tamanho da nanopartícula formada.¹¹

Além do espectro de absorção, outra forma utilizada nesse trabalho para se determinar o tamanho das nanopartículas formadas nas diferentes condições foi a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os resultados obtidos de ambos os métodos estão apresentados na tabela abaixo.

Cor da solução	Diâmetro estimado pela largura a meia altura (nm) (Espectro UV-vis)	Comprimento de onda máximo (nm)	Diâmetro estimado por TEM (nm)
Amarela	62 ± 5	396 ± 5	20 ± 5
Laranja	71 ± 8	401 ± 4	30 ± 13

Tabela 1. Comparação dos tamanhos das partículas de prata estimados pelo método de absorção de radiação eletromagnética no UV-vis e pela microscopia eletrônica de transmissão (TEM).⁸

De acordo com a tabela acima podemos notar que o tamanho estimado das partículas pela microscopia eletrônica de transmissão é muito mais preciso do que aqueles obtidos por meio da absorção no UV-vis, pois estão em concordância com outras publicações na literatura. Por exemplo, de acordo com os autores da referência 8, o diâmetro médio das nanopartículas de prata quando há a formação de um colóide de cor amarelo claro é da ordem de 12 nm. Considerando o erro experimental de ± 5 nanômetros, podemos verificar que o sistema obtido apresentou nanopartículas com tamanho entre 15 e 25 nm, os quais estão bem próximos das demais publicações. Já o seu espectro de absorção no UV-vis apresentou valor próximo de 396 nm. Para o sistema de cor levemente alaranjado a TEM constatou a formação de partículas um pouco maiores e com um tamanho médio de 30 nm. Já o seu gráfico de absorção no UV-vis sofreu uma deformação, isto é, se tornou mais largo e achatado, indicando assim que comprimentos de onda maiores também passam a ser absorvidos. Além do tamanho, a forma das partículas também se alterou de esférica para alongada (nanobastões e elipsóides). As amostras de cor violeta e cinza não tiveram seu tamanho determinado pela TEM.^{8,9,10}

Com este trabalho adentramos no mundo nanométrico, invisível para os olhos, mas com um potencial enorme de aplicações que já se faz visível em muitos produtos do nosso cotidiano.¹² Por exemplo, curativos à base prata (*band-aid*), filtros para desinfecção de água, são apenas dois dos vários produtos disponíveis no mercado que se utilizam da tecnologia das nanopartículas de prata e que em breve também estará presente nos supermercados de todo o mundo acondicionando os mais variados alimentos com um tempo de prateleira, pelo jeito, de muitos anos!

BIBLIOGRAFIA

1. Hoje é dia de nanotecnologia: descobrindo o universo nano. Vídeo: <https://globoplay.globo.com/v/6229570/>
2. Nanotecnologia PARA TODOS! Cartilha educativa para divulgação e Ensino da Nanotecnologia. Professores Henrique Toma e Delmárcio Gomes da Silva. 1ª Edição. 2018. Vídeo: <https://www.ensinano.com.br/>
3. Laboratório do IQ concretiza promessas das nanopartículas. Vídeo: <https://www5.usp.br/6046/laboratorio-do-iq-concretiza-promessas-das-nanopartículas/>
4. Microscópios eletrônicos que podem enxergar até mesmo um átomo. <http://redeglobo.globo.com/globociencia/noticia/2013/09/microscopios-eletronicos-podem-enxergar-ate-mesmo-um-atomo.html>
5. Oliani, Washington Luiz. *Estudo da formação de nanogéis e microgéis de polipropileno modificado por radiação gama e incorporação de nanopartículas de prata visando à ação bactericida*. Tese de doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. IPEN. Universidade de São Paulo. USP. <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/46/094/46094836.pdf>
6. Saorin, Franciele. *Estudos de vida útil de alimentos acondicionados em embalagens com partículas de prata incorporadas na estrutura do material*. Dissertação de mestrado. Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos do centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina. UFSC. 2015. <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/158840>
7. Cientistas da USP criam filme plástico que elimina bactérias dos alimentos. <https://www.bol.uol.com.br/noticias/2015/07/20/cientistas-da-usp-criam-filme-plastico-que-elimina-bacterias-dos-alimentos.htm>
8. Nogueira, A.F.; Gonçalves, M. C.; Santos, L.S.S e Melo Júnior, M.A. *Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino*. Química Nova. Volume 35. Nº 9. 1872-1878. 2012.
9. Synthesis of silver nanoparticles. Vídeo: <https://www.youtube.com/watch?v=L-GwpAJ9MJ0>
10. Grow your own silver nanoparticles. Vídeo: <https://www.youtube.com/watch?v=jb-fVr26dHA>
11. Nanotecnologia experimental. Toma, H.E.; da Silva, D.G.; Condomitti, U. Editora Edgard Blucher Ltda. 2016.
12. 9 objetos cotidianos que usam nanotecnologia. <https://www.tecmundo.com.br/nanotecnologia/23661-9-objetos-cotidianos-que-usam-nanotecnologia.htm>