



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - ICET
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

**SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA MEDIADA
POR EXTRATOS VEGETAIS DE *Astrocaryum aculeatum* (TUCUMÃ)**

MARCO ANTONIO CARVALHO TAPUDIMA

Itacoatiara - AM

2022

MARCO ANTONIO CARVALHO TAPUDIMA

**SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA MEDIADA
POR EXTRATOS VEGETAIS DE *Astrocaryum aculeatum* (TUCUMÃ)**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia vinculado à Universidade Federal do Amazonas como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

ORIENTADOR: PROF. DR. GUSTAVO FRIGI PEROTTI

Itacoatiara - AM

2022

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

T175s Tapudima, Marco Antônio Carvalho
Síntese verde de nanopartículas de prata mediada por extratos vegetais de *Astrocaryum aculeatum* (Tucumã) / Marco Antônio Carvalho Tapudima . 2022
37 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Gustavo Frigi Perotti
TCC de Graduação (Química Industrial) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Rotas alternativas. 2. Fitoquímicos. 3. Síntese verde. 4. Nanotecnologia. I. Perotti, Gustavo Frigi. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, pela minha vida, e por ter feito com que meus objetivos fossem alcançados, durante todos os meus anos de estudos. Esse trabalho eu dedico a minha mãe, Francisca Carvalho Da Cruz e minha avó/mãe, Maria José Carvalho Da Cruz, assim como a minha irmã Mirian Carvalho Da Cruz, por todo apoio, dedicação e ajuda para se manter em Itacoatiara. Mãe, lembra que eu disse que conseguiria? Minha vitória não é saber que eu tenho dinheiro, e sim reconhecer que sem Deus não aconteceria. Cada esforço seu valeu apenas, é só início do que lhe prometi.

Agradeço ainda aos meus amigos, Lucas Silva, Lucas Alfaia, Matheus Ada, Alexandra Ramos, Maria Aparecida, Aldo Pires, Jôyse Macêdo, Joici Miranda, Ana Beatriz, Juliane Souza, Elton Araújo, Ana Graziotim, Vinícius Graça, Emarielle Prado, Giovanna Lopes e em especial a Lueny Ribeiro Graça, que é mais do que uma amiga é uma irmã, que me ajudou em vários momentos difíceis da minha trajetória até aqui, por todos os puxões de orelhas e também ter feito minha jornada acadêmica ser bem mais tranquila.

Deixo meu agradecimento aos professores, por todos os conselhos, pela ajuda e pela paciência com a qual guiaram o meu aprendizado, especialmente ao meu orientador Gustavo Frigi Perotti pelo incentivo, apoio, dedicação e acompanhamento durante o trabalho e por contribuir para minha formação acadêmica despertando ainda mais meu interesse pela pesquisa e também ao professor Alex Martins que sempre me aconselhou da melhor forma possível para ser um excelente profissional. Não posso deixar de agradecer a equipe de laboratório do LEMAv, Carolyne Ribeiro, Gabriele Simas, Ricardo Torres e todos os outros que contribuíram para esse trabalho.

Por fim, à instituição de ensino ICET, essencial no meu processo de formação profissional, pela dedicação, e por tudo o que aprendi ao longo dos anos do curso e também a disponibilização de auxílios/bolsas que me ajudaram bastante durante minha estadia na cidade de Itacoatiara. Obrigado a todos!

RESUMO

As metodologias tradicionais para a síntese de nanopartículas metálicas podem utilizar reagentes tóxicos que resultam em impactos negativos tanto ao meio ambiente como à saúde humana. Assim, uma alternativa mais segura para a produção desses nanomateriais baseia-se nos conceitos da Química Verde, onde são utilizados recursos naturais, como o uso de extratos vegetais para a síntese de nanopartículas metálicas. Nesse contexto, o presente trabalho investigou a síntese verde de AgNPs a partir dos extratos vegetais da polpa de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*). Com o auxílio da espectroscopia eletrônica de absorção molecular na região do UV-Vis foi possível investigar a influência de diferentes parâmetros de reação na estabilidade e taxa de formação das nanopartículas. Os espectros UV-Vis dos meios reacionais indicaram a evolução temporal de uma banda centrada entre 405-415 nm que está relacionada com o fenômeno de ressonância de *plasmon* de superfície em virtude da formação de AgNPs. As transições eletrônicas associadas aos fitoquímicos presentes no extrato vegetal se localizaram em regiões de menor comprimento de onda (200-280 nm) e apresentaram tendência de redução de absorbância com o progresso da reação. Tal informação indica a participação dessas biomoléculas no processo de redução dos cátions prata. Os resultados ainda mostraram que a combinação de pHs elevados (9) e maior concentração de extrato vegetal no meio reacional produziu uma maior quantidade de AgNPs e coloides mais estáveis. Destaca-se ainda a grande influência da acidez/basicidade na reação de cisão heterolítica das ligações O-H de biomoléculas do extrato vegetal, espécies que agem como agentes redutores dos cátions prata, e por essa razão, podem modificar a taxa de formação das nanopartículas.

Palavras-chaves: rotas alternativas; fitoquímicos; síntese verde; nanotecnologia.

ABSTRACT

Traditional methodologies for the synthesis of metallic nanoparticles can use toxic reagents that result in negative impacts on both the environment and human health. Thus, a safer alternative for the production of these nanomaterials is based on the concepts of Green Chemistry, where natural resources are used, such as the use of plant extracts for the synthesis of metallic nanoparticles. In this context, the present work investigated the green synthesis of AgNPs from plant extracts of tucumã pulp (*Astrocaryum aculeatum*). With the aid of molecular absorption electronic spectroscopy in the UV-Vis region, it was possible to investigate the influence of different reaction parameters on the stability and rate of formation of nanoparticles. The UV-Vis spectra of the reaction media indicated the temporal evolution of a band centered between 405-415 nm that is related to the phenomenon of surface plasmon resonance due to the formation of AgNPs. The electronic transitions associated with the phytochemicals present in the plant extract were located in regions of shorter wavelength (200-280 nm) and tended to reduce absorbance with the progress of the reaction. Such information indicates the participation of these biomolecules in the process of reduction of silver cations. The results also showed that the combination of high pH (9) and higher concentration of plant extract in the reaction medium produced a greater amount of AgNPs and more stable colloids. Also noteworthy is the great influence of acidity/basicity on the reaction of heterolytic scission of O-H bonds of biomolecules in the plant extract, species that act as reducing agents of silver cations, and for this reason, can modify the rate of formation of nanoparticles.

Keywords: alternative routes; phytochemicals; green synthesis; nanotechnology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- O fruto tucumã	17
Figura 2- Meio reacional para a produção de AgNPs utilizando a condição A (2 g de tucumã em 200 mL de água) de extrato de tucumã em pH 7 após 5 minutos (a), 3 horas (b) e 14 dias de reação (c).	22
Figura 3- Espectro UV-Vis do extrato de tucumã (condição A) em pH 7.	23
Figura 4- Estrutura química do ácido gálico (representante dos compostos fenólicos) (a) e da quercetina (representante dos flavonoides) (b).	24
Figura 5- Espectros UV-Vis do meio reacional em pH 7 entre a solução de AgNO ₃ e o extrato de tucumã (condição A) em diferentes períodos de tempo (inset: ampliação da região de comprimento de onda onde está localiza a banda SPR das AgNPs).	25
Figura 6- Esquematisação do processo de redução dos cátions prata por flavonoides e subprodutos obtidos.	27
Figura 7- Evolução do máximo de absorbância da banda SPR das AgNPs dos meios reacionais utilizando a condição A (a) e a condição B (b) de extrato de tucumã em diferentes valores de pH.	28
Figura 8- Proposição de mecanismo de redução do cátion prata através de compostos fenólicos.	30

LISTA DE TABELA

Tabela 1- Teor de fitoquímicos presentes nos extratos aquosos de tucumã	19
--------------------------------------------------------------------------------------	----

SUMÁRIO

1. Introdução	9
2. Referencial Teórico	11
3. Objetivos	19
3.1 Objetivo Geral	19
3.2 Objetivos Específicos	19
4. Materiais e Métodos	20
4.1 Materiais	20
4.2 Metodologia	20
5. Resultados e Discussões	21
6. Conclusão	32
7. Referências	34

1. INTRODUÇÃO

As nanopartículas metálicas (AgNPs) são uma das classes dos nanomateriais em que metais, como ouro e prata, são utilizados na síntese, uma vez que tais sistemas podem apresentar propriedades novas e/ou intensificadas como magnetismo, maior reatividade e efeito catalítico (VIDHU; PHILIP, 2014; VILORIA *et al.*, 2018). Com o uso desses materiais, podem ser feitas novas aplicações empregando uma quantidade menor em comparação a espécies micro e/ou macroparticuladas, o que corresponde a um menor impacto ambiental e custos reduzidos (HOLZINGER; LE GOFF; COSNIER, 2014). Em virtude da facilidade com que as dispersões coloidais de metais podem ser sintetizadas e modificadas quimicamente, a nanociência se tornou um campo importante na área de pesquisa (NOGUEIRA *et al.*, 2012).

Por meio da integração entre ciência e tecnologia, a nanotecnologia manipula a matéria em nível atômico, molecular e macromolecular, objetivando a criação de diversos dispositivos, materiais, aplicações variadas e sistemas que apresentam propriedades melhoradas (RAOTA, 2019). As inúmeras utilizações atribuídas às nanopartículas metálicas abrangem áreas biomédicas, mecânicas e catalíticas (BARBOSA, 2018). Em particular, as propriedades antibacterianas que as nanopartículas metálicas apresentam são promissoras, e dessa forma, podem ser empregadas em dispositivos médicos e produtos farmacêuticos (KUMAR *et al.*, 2017).

Utilizando pequenas quantidades de metais na forma nanoparticulada, como o ouro, a prata e/ou cobre, seu uso no tratamento de infecções bacterianas e fúngicas pode reduzir a carga de antibióticos administrada atualmente (SCHAFFAZICK *et al.*, 2003). Tais medicamentos podem apresentar efeitos colaterais severos e atualmente apresentam grande tendência a se tornarem inócuos, graças ao crescente aumento da resistência dos microrganismos aos antibióticos (PETICA *et al.*, 2008). Particularmente,

as nanopartículas metálicas (MNPs) provaram ter aplicações medicinais contra bactérias patológicas (RAJESHKUMAR; BHARATH; GEETHA, 2019), causando a quebra da membrana celular e conseqüentemente facilitando o trabalho do sistema imunológico contra os microrganismos patogênicos (GOMAA, 2017).

Convencionalmente, há inúmeros métodos utilizados para a síntese e estabilização de nanopartículas de prata que envolvem processos físicos e/ou químicos (LIU *et al.*, 2012). Além desses, existem outras metodologias consideradas ambientalmente menos nocivas. Abordagens que empregam os princípios da Química Verde têm vantagens sobre os métodos convencionais por sintetizar produtos menos perigosos e favorecer o uso de fontes renováveis de matéria-prima no processo de síntese (ALVES *et al.*, 2020). O empenho por novas metodologias que tenham uma visão para a inovação e redução de poluentes amparam estudos para a mediação de novos materiais, em especial aqueles com o olhar voltado para as fontes naturais (ANASTAS; EGHBALI, 2010).

Nesse sentido, a floresta Amazônica oferece uma gama de oportunidades através de sua grande biodiversidade, por exemplo através de seus frutos como o açaí (*Euterpe oleraceae*), cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), murici (*Byrsonima crassifolia*), taperebá (*Spondias mombin*) e camu-camu (*Myrciaria dubia*), tendo destaque em literaturas com contexto tecnológico (LIMA *et al.*, 2019). Dispondo de uma biodiversidade vasta, o bioma amazônico oferece a oportunidade de utilização de diferentes tipos de vegetação e dentre as inúmeras opções, destaca-se a potencialidade do tucumanzeiro (*Astrocaryum aculeatum* G. Meyer), uma palmeira de grande interesse econômico devido às suas diversas utilidades. Uma das principais formas de aproveitamento da árvore de tucumã na região é para a obtenção do fruto (MENDONÇA *et al.*, 2019). Adicionalmente, a mesma apresenta grande potencial

antioxidante para a mediação da formação de AgNPs, uma vez que os antioxidantes naturais compõem a classe de compostos bioativos mais explorado para fins terapêuticos (DEVASAGAYAM *et al.*, 2004). Dentre estes, destacam-se os compostos fenólicos, polifenóis (especialmente os flavonoides) e a classe dos carotenoides, uma vez que a composição fitoquímica do extrato da polpa conta com quantidades de betacaroteno, um precursor da vitamina A, e que representa 75% de todos os carotenoides que são identificados nesta fruta (SAGRILLO *et al.*, 2015).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

A nanotecnologia é a ciência que tem o entendimento e controle para manipular materiais em nanoescala, em escala atômica e molecular (MOHANRAJ; CHEN, 2006). A mesma atua no desenvolvimento de materiais e componentes para diversas áreas de pesquisa como medicina, eletrônica, ciências e ciência da computação (IRAVANI, 2011).

O comportamento que ocorre entre partículas na escala entre 1 nm a 100 nm difere das de maiores dimensões que concentram a maior parte de seus átomos no centro do sólido (CAMPISI *et al.*, 2016; NIC *et al.*, 2005). Em comparação às partículas maiores que constituem um material micro ou macroparticulado, as nanopartículas exibem propriedades novas ou melhoradas com base em características específicas como morfologia, tamanho e distribuição.

Sua alta área superficial é interessante para aplicações em catálise e também nas áreas de controle microbiológico (SONG; KIM, 2009). À medida que a área superficial aumenta, como no caso das nanopartículas, há uma relação inversa com o tamanho da partícula (ela diminui) e, conseqüentemente, a energia superficial aumenta, aumentando a reatividade química desses materiais (GEOPRINCY *et al.*, 2013).

Diferentes técnicas para produções de nanopartículas podem ocorrer através de duas abordagens distintas denominadas *top-down* e *bottom-up*. A abordagem *top-down*, tem como princípio a obtenção de um material nanoestruturado pelo fracionamento ou litografia de um material macrométrico e métodos que seguem esta estratégia de preparação também são chamados de métodos físicos (AHMED *et al.*, 2016). Já na abordagem *bottom-up*, átomos e moléculas são agrupados para construir estruturas desde dimensões atômicas até agregados supramoleculares nanométricos ou maiores (KHAN; SAEED; KHAN, 2019). Alguns dos métodos de preparação seguindo esta metodologia são conhecidos também como métodos químicos. Ambas técnicas possuem capacidade e limitações específicas, e em muitos casos, podem ser complementares (CUNHA, 2011).

Conforme descrito por Evanoff e Chumanov (2005) para a síntese de nanopartículas de ouro, um dos métodos mais populares para produção de nanoestruturas é o denominado Turkervich, que engloba a redução de ácido cloráurico (HAuCl_4) em meio aquoso a 80 °C por meio da adição de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). Essa rota apresenta como característica a possibilidade de produção de partículas de 10 nm de diâmetro e com estreita distribuição de tamanho, além de poder ser empregada para a formação de AgNPs (OLYVEIRA; CARVALHO; PESSAN, 2009). Outra metodologia usual na obtenção de AgNPs consiste na utilização do borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor (EVANOFF; CHUMANOV, 2005). Dada a elevada capacidade redutora do borohidreto, essa rota sintética tem sido a mais empregada na produção de nanopartículas de prata em maior escala, especialmente em virtude da elevada velocidade de reação (IRAVANI, 2011), porém o seu uso pode apresentar riscos devido a sua alta toxicidade, dificultando aplicações biológicas.

Outro método propício para a preparação de AgNPs de tamanhos uniformes é conhecido como método do poliol. Esta rota permite a obtenção de nanodispersões de diferentes morfologias, de acordo com as condições de reação (poliol empregado, temperatura, pH, entre outros), cujo agente redutor é um composto orgânico contendo duas ou mais funções álcoois em sua estrutura (poliol), como o etilenoglicol (OHCH₂CH₂OH), que também funciona como agente estabilizante (SILVA, 2010). A principal característica dessa síntese é ser realizada em altas temperaturas, uma vez que o etilenoglicol oxida em alta temperatura na presença de oxigênio para a formação do glicaldeído, que é capaz de reduzir os íons de prata de forma mais eficiente do que o etilenoglicol pode fazer à temperatura ambiente (MORALES *et al.*, 2009; SÁNCHEZ, 2017). No entanto, por ser um redutor fraco, essa reação requer refluxo e há maior dificuldade em sintetizar AgNPs com tamanhos pequenos, como ocorre para a reação envolvendo o NaBH₄ (KHODASHENAS; GHORBANI, 2019). Outros fatores relevantes com relação ao método do poliol estão na dificuldade em separar o produto final do meio reacional e baixo rendimento de nanopartículas por reação (CORREIA, 2008).

O método mais utilizado para caracterização de nanopartículas é a espectroscopia eletrônica de absorção molecular no ultravioleta e visível (UV-Vis), a qual permite a identificação do fenômeno conhecido com ressonância de *plasmon* de superfície (SPR), que é observado em algumas nanoestruturas, como o ouro, prata, cobre, platina e paládio (GUZMÁN; DILLE; GODET, 2008; RYCENGA *et al.*, 2011). A SPR ocorre quando uma onda eletromagnética (EM) com comprimento de onda na região do visível incide sobre uma nanopartícula metálica e provoca a oscilação coletiva da nuvem eletrônica da banda de condução do sistema nanoestruturado, transformando a energia das ondas EM em energia térmica (NOGUEZ, 2007; ZHANG; NOGUEZ,

2008). Especificamente para a prata, o máximo de absorvância para esse sinal se situa na faixa entre 400 e 500 nm (PRATHNA *et al.*, 2011).

O monitoramento dos espectros UV-Vis dos meios reacionais em função do tempo permite não somente investigar a cinética de formação de nanopartículas (aumento na intensidade do sinal SPR está diretamente relacionado com a presença de uma maior quantidade de nanoestruturas dispersas em meio aquoso), mas também permite avaliar a estabilidade dos coloides obtidos (redução do sinal SPR em tempos mais longos indica diminuição da quantidade de nanoestruturas dispersas em meio aquoso, possivelmente associado à precipitação após aglomeração das estruturas ou presença de um fenômeno de adsorção das nanopartículas com o recipiente onde a dispersão se encontra) (COSTA *et al.*, 2011; DANIEL; ASTRUC, 2004).

Devido à ressonância de *plasmon* de superfície, as AgNPs apresentam uma cor marrom amarelado a marrom escuro, dependendo de seu tamanho e forma (SONG; KIM, 2009). Fatores importantes que podem impactar no sinal SPR a densidade eletrônica do material, massa efetiva, formato, tamanho e sua função dielétrica. A ruptura da rigidez dielétrica pode ocorrer quando o campo elétrico externo é aplicado a um dielétrico, grande o suficiente para que o material não seja mais um isolante elétrico e sim um condutor de eletricidade, uma vez que o aumento de temperatura pode fornecer mais energia aos elétrons (NOGUEZ, 2007).

Existem diferentes fatores que influenciam na formação de AgNPs, como pH, temperatura, tempo de reação e concentração de reagentes, alterando significativamente o tamanho, forma e a morfologia dessas nanoestruturas (DALL'ACQUA *et al.*, 2012). Pode-se entender os efeitos dessa variável em termos do princípio apresentado por Henri-Louis Le Châtelier (BROWN; LEMAY JR.; BURSTEN, 2005). Esse princípio afirma que se um sistema em equilíbrio é perturbado por uma variação na concentração

de um dos componentes, o sistema deslocará sua posição de equilíbrio de tal forma a neutralizar o efeito do distúrbio (AHUJA, 2010).

A temperatura e o pH da reação desempenham um papel significativo no controle do processo de nucleação de formação de nanopartículas (SONG; JANG; KIM, 2009). Porém, nem sempre o aumento da temperatura acarretará em um aumento na quantidade de AgNPs formada, uma vez que na rota biológica, as biomoléculas dos extratos vegetais podem ser degradadas e ter a sua capacidade antioxidante e/ou de atuação como agente estabilizante comprometida (MITTAL; KALER; BANERJEE, 2012). Em contrapartida, nanopartículas sintetizadas em temperatura mais alta exibem um sinal SPR mais estreito, indicando monodispersidade (MAGHSOODLOO *et al.*, 2020).

Considerando o pH do meio reacional, sua principal influência na rota biológica está associada à sua capacidade de alterar as cargas elétricas das biomoléculas, o que pode modificar sua capacidade de redução do metal e sua estabilização através do subsequente crescimento de nanopartículas (KHALIL *et al.*, 2014). À medida que o diâmetro da partícula aumenta, a energia necessária para excitar coletiva dos elétrons da banda de condução dos átomos da superfície diminui. Como resultado, o máximo de absorção muda para maiores comprimentos de onda. Além do deslocamento espectral, ocorre um aumento na intensidade da banda com o aumento do pH e variações nas concentrações (JAIN; MEHATA, 2017).

A concentração do extrato no meio reacional pode afetar a velocidade da reação e a estabilização das nanopartículas (GARCIA, 2011). Quando a concentração do extrato aumenta, o sistema geralmente apresenta um aumento no valor de absorbância, e esse aumento pode estar relacionado à quantidade de nanopartículas na dispersão em intervalos mais curtos (KOUVARIS *et al.*, 2012; ŠILEIKAIT *et al.*, 2009).

As nanopartículas metálicas dispersas em solvente aquoso são consideradas como coloides metálicos que possuem propriedades importantes e são aplicáveis em diversos campos da ciência (BEYENE *et al.*, 2017).

Com o aumento da resistência aos antibióticos e com o surgimento de novos patógenos, há certa urgência na criação de novos compostos que acelerem o combate antimicrobiano (MORONES-RAMIREZ *et al.*, 2013). Os compostos à base de prata tiveram início da aplicação antimicrobiana desde a antiguidade (BEYENE *et al.*, 2017). Tais substâncias são utilizadas como agentes antimicrobianos, permitindo interações com microrganismos e inviabilizando a sua sobrevivência (GEOPRINCY *et al.*, 2013).

A ação das AgNPs sobre os microrganismos não é instantânea, uma vez que o processo microbiocida não ocorre somente com a superfície da membrana, mais concomitantemente com a sua penetração no interior das bactérias (SHARMA; YNGARD; LIN, 2009). Segundo Vazquez-Muñoz e colaboradores (2014), a indução de morte celular por AgNPs também ocorre com a interação de componentes celulares com íons prata (Ag^+). As AgNPs sintetizados biologicamente apresentam um grande efeito biocida, causando o rompimento da membrana celular e também alteração dos mecanismos de síntese de proteínas no sistema bacteriano (GOMAA, 2017).

A síntese de nanopartículas metálicas usando extratos vegetais é vista como uma alternativa adequada aos processos físicos e químicos, pois esta é uma rota economicamente viável e pode ser usada para a produção em larga escala de nanopartículas (BARBOSA, 2018). Tendo em vista a grande biodiversidade de plantas existentes no território brasileiro, o Brasil possui grande potencial para a realização de pesquisas envolvendo o uso de extratos vegetais para a obtenção de nanopartículas metálicas, principalmente prata (BERLINCK *et al.*, 2017). A presença de componentes

redutores e estabilizadores nesses extratos influenciam as propriedades das AgNPs (SILVA, 2017).

Para a produção de NPs utilizando extrato de plantas, de forma geral, o extrato (obtido de folhas, cascas, sementes ou outras partes) é misturado a uma solução aquosa de sal metálico, geralmente nitrato de prata, onde ocorre a redução química ou biorredução (MITTAL; CHRISTI; BANERJEE, 2013). A atenção se volta ao fruto do tucumazeiro (*Astrocaryum aculeatum* G. Meyer), como pode ser visto na figura 1, sendo que uma das principais formas de aproveitamento da árvore de tucumã na região é para a obtenção do fruto, que apresenta casca esverdeada e com o mesocarpo amarelo-alaranjado, firme, fibroso, bastante oleaginoso, com cerca de 32% de lipídios. A polpa de tucumã é servida na forma de recheio para sanduíches e tapiocas (ROSSO; MERCADANTE, 2007).

Figura 1- O fruto tucumã.



Fonte: <https://www.frutiferas.com.br/tucuma>. Acessado em 17/12/2022.

O mesocarpo do fruto é consumido também em forma de sorvete, sucos, licores e doces. Seu endocarpo é usado no artesanato e como complemento alimentar para animais domésticos, além de extrair-se dela óleo que pode ser utilizado na produção do

biodiesel e como insumo na indústria cosmética e alimentícia (CARNEIRO *et al.*, 2017; DIDONET; FERRAZ, 2014; KAHN; MOUSSA, 1999).

O teor de fibra mais elevado na polpa é muito importante, pois as fibras alimentares são apontadas como alimento que promove saúde, e atualmente estão incluídas no grupo de alimentos funcionais, visto que além da função de nutrição, contribuem para a regularização do trânsito intestinal e prevenção de doenças (BUTTRISS, 2000; FLOR; ANDRADE; FERREIRA, 2015; KELSAY, 1978). A polpa é rica em carotenoides, importante em ações biológicas, podendo ser considerados promotoras da saúde por exibir boa atividade antioxidante (GONÇALVES, 2008).

O fruto possui demanda consolidada e crescente na Amazônia central, tendo como principal mercado a cidade de Manaus (CLEMENT; LLERAS; VAN LEEUWEN, 2005). A polpa apresenta um enorme potencial antioxidante para a formação de AgNPs, uma vez que os compostos fenólicos e polifenóis são compostos encontrados em grandes quantidades no tucumã (SAGRILLO *et al.*, 2015). Tais estruturas apresentam também ser capazes de mediar o processo de redução de íons prata em meio aquoso para a formação de AgNPs (VERMA; MEHATA, 2016) e estabilização das nanoestruturas formadas.

A Tabela 1 mostra a composição de fitoquímicos presente na casca e na polpa do tucumã. Adicionalmente, o tucumã tem sido explorado fora do campo nutricional em atividades farmacológicas, como por exemplo, a atividade anti-hiperglicemiante, o efeito citoprotetor, a atividade lectínica, a atividade antimicrobiana, a atividade antioxidante e atividade anti-inflamatória (OLIVEIRA; MOURA; SILVA, 2018).

Tabela 1- Teor de fitoquímicos presentes nos extratos aquosos de tucumã.

Compostos	Extrato de casca		Extrato de polpa	
	Valor total	* mg / 100 g	Valor total	* mg / 100 g
TPC (mg / g GAE)	941,8	790,95	872,1	426,35
Flavoniides (mg quercetina / g)	92,8	77,52	53,3	26,06
Tanino	31,4	26,37	8,24	4,03
Alcalóides	1,5	1,26	0,93	0,45
β -Caroteno (%)	6,29	52,83	2,75	20,97
Rutina (%)	3,05	25,64	1,91	14,51
Quercetina (%)	1,27	10,68	0,65	4,97
Ácido gálico (%)	0,38	3,18	1,42	10,85
Ácido cafeico (%)	0,83	6,99	0,09	0,66
Ácido clorogênico (%)	0,3	2,55	0,11	0,91

TPC = conteúdo fenólico total; GAE = equivalente de ácido gálico.

Fonte: Sagrillo *et al.* (2015).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral no presente projeto é obter nanopartículas de prata (AgNPs) através da síntese mediada por extratos do tucumã alterando-se diferentes parâmetros de reação.

3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são os seguintes:

- a) Obtenção dos extratos aquosos de tucumã;

- b) Caracterização dos extratos vegetais por espectroscopia eletrônica UV-Vis;
- c) Monitoramento do progresso de síntese das nanopartículas por espectroscopia eletrônica UV-Vis;
- d) Estudo de parâmetros de reação (tempo de reação, relação entre quantidades de Ag^+ e extrato vegetal e pH) monitorados pela espectroscopia eletrônica UV-Vis.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- Espectrofotômetro UV-Vis Bel UV-M51;
- Balança analítica Shimadzu AU220;
- Agitador magnético Cienlab CE-1540/A;
- Tubos de ensaio;
- Freezer Flex Brastemp BVR28MB;
- Tucumã (Feira de Itacoatiara-AM);
- Nitrato de prata Laderquímica;
- Hidróxido de sódio Dinâmica;
- Solução de ácido nítrico Vetec (70%);
- Béqueres de 30, 50 e 100 mL;
- Pipeta volumétrica de 25 mL;
- Balão volumétrico de 100 mL;

4.2. METODOLOGIA

4.2.1 Obtenção do Extrato da Polpa

O fruto foi adquirido *in natura* do comércio de Itacoatiara-AM. O tucumã, após ser descascado manualmente com auxílio de uma faca, teve o seu mesocarpo separado da semente. Posteriormente, em dois almofarizes distintos, 1,00 e 1,50 g do mesocarpo foram macerados com 30 mL de água destilada por 5 minutos. Em seguida, ocorreu a transferência do conteúdo dos almofarizes para dois recipientes distintos e deixados em contato com um volume total de 100 mL de água destilada por 24 horas na geladeira. Posteriormente, a mistura ficou centrifugada a 4.000 RPM por 10 minutos e a fração líquida foi coletada, ficando armazenada por até 7 dias sob refrigeração ou até 1 mês

congelada até ser utilizada. Os extratos aquosos de tucumã foram denominados de **condição A** (1,00 g de polpa em 100 mL de água) e **condição B** (1,50 g de polpa em 100 mL de água).

4.2.2 Obtenção das nanopartículas de prata

Após a preparação do extrato de tucumã, 5 mL de alíquotas desses extratos nas condições A e B foram combinadas com 50 mL de solução de 0,1 mmol L⁻¹ de nitrato de prata, de forma a totalizar em cada recipiente de reação 55 mL de volume de mistura. Logo após a mistura, o pH do béquer de reação teve ajuste para os valores de 5, 7 e 9 com auxílio de soluções 0,05 mol L⁻¹ de HNO₃ ou NaOH, dependendo do valor de leitura de pH inicial. Cada mistura foi inicialmente mantida a temperatura ambiente em um béquer revestido com papel alumínio e sob agitação constante, com auxílio de uma barra magnética durante as primeiras 24 horas de reação, sendo posteriormente deixadas na bancada em repouso.

A velocidade de formação das partículas foi investigada através da espectroscopia UV-Vis. Entre intervalos de tempo regulares, alíquotas da mistura entre AgNO₃ e a solução de extrato vegetal foram continuamente retiradas acompanhamento pela técnica espectrofotométrica UV-Vis. Os tempos inicialmente estipulados para a coleta das alíquotas foram de 30 em 30 minutos para as primeiras 4 horas e depois em 8 e 24 horas. Posteriormente, as medições foram feitas a cada 24 horas pelo período de 8 dias.

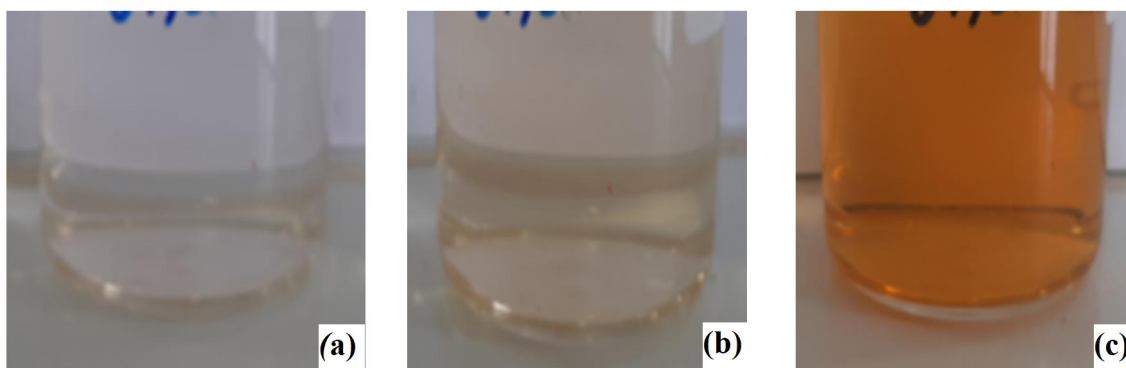
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em decorrência da mistura do sal de prata e o extrato do tucumã, foi observado uma mudança de tonalidade do meio de reação com o tempo, passando inicialmente de transparente para castanho claro, conforme mostrado na Figura 2, que indicou formação

de nanopartículas de prata (JUNIOR *et al.*, 2012). Embora auxilie na condução das atividades experimentais de forma qualitativa, a técnica visual não permite avaliar quantitativamente o impacto de alterações do meio reacional na quantidade e características das AgNPs formadas, sendo necessária a utilização de outras técnicas adicionais para a obtenção dessas informações.

O extrato do tucumã foi caracterizado pela técnica denominada de espectroscopia eletrônica de absorção molecular na região do UV-Vis, que permite a identificação de transições eletrônicas de grupos específicos contidos nas diferentes biomoléculas presentes (PAVIA *et al.*, 2010). Com a ajuda do espectrofotômetro, na região de comprimento de onda analisada foram detectadas duas bandas com valores de máximo de intensidade situados em 200 nm e 280 nm (Figura 3).

Figura 2- Meio reacional para a produção de AgNPs utilizando a condição A (2 g de tucumã em 200 mL de água) de extrato de tucumã em pH 7 após 5 minutos (a), 3 horas (b) e 14 dias de reação (c).



Fonte: o autor.

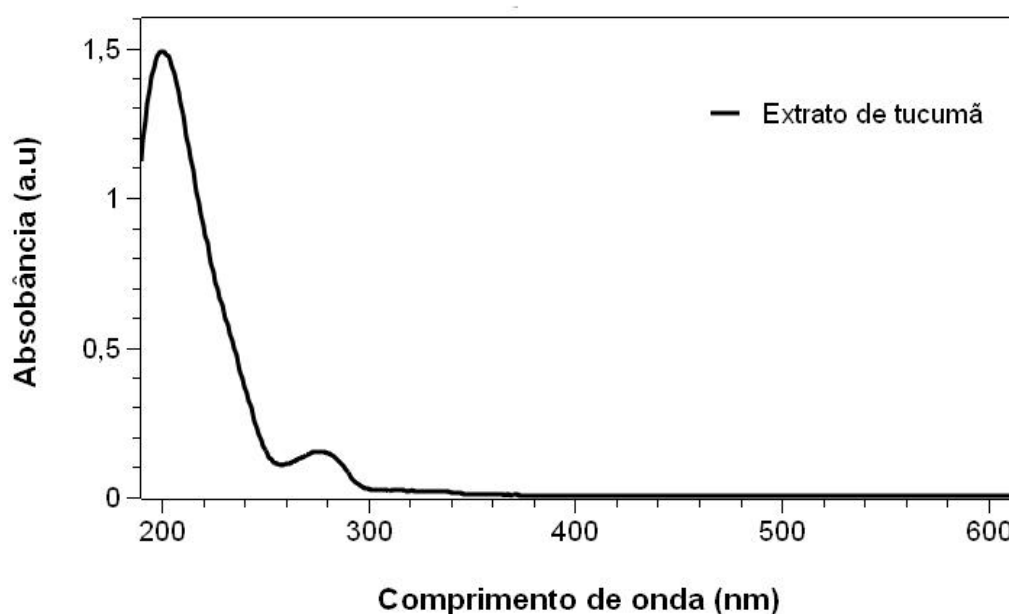
A primeira banda na faixa de 200 nm apresenta a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$, caracterizado pela presença de moléculas orgânicas insaturadas (C=C) (PAVIA *et al.*, 2010), como aquelas encontradas nos compostos fenólicos e flavonoides que estão em grandes quantidades no extrato aquoso da polpa de tucumã (SAGRILLO *et al.*, 2015).

Uma segunda transição eletrônica presente também nessa região é a do tipo $n \rightarrow \sigma^*$ que é encontrada em moléculas saturadas contendo átomos com pares de elétrons não ligantes, como aqueles encontrados em funções álcoois (C-OH). Essa é uma transição de energia elevada, mas absorve radiações dentro de uma faixa acessível experimentalmente (PAVIA *et al.*, 2010).

A outra banda centrada em 280 nm está associada a transições eletrônicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e é associado a presença de duplas ligações entre carbono e um átomo que contém pares de elétrons não ligantes, como o oxigênio em carbonilas (C=O) (PAVIA *et al.*, 2010) que podem ser também encontradas em compostos fenólicos e flavonoides presentes no extrato vegetal.

No espectro da Figura 3 também é observado que na faixa entre 300 a 500 nm o extrato vegetal não apresenta nenhum sinal, indicando que o monitoramento da formação das AgNPs após o contato da solução de AgNO₃ com o extrato vegetal poderá ser identificado claramente nesse intervalo (JAIN; MEHATA, 2017).

Figura 3- Espectro UV-Vis do extrato de tucumã (condição A) em pH 7.

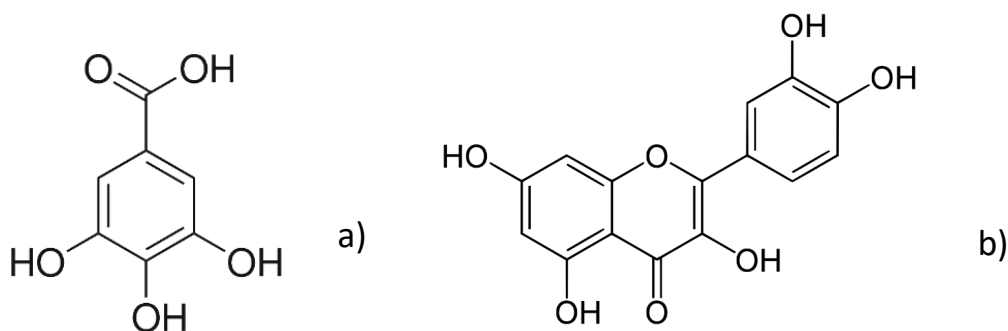


Fonte: o autor

Em virtude da grande variedade de fitoquímicos pertencentes a uma mesma classe dentro dos extratos vegetais, é comum que a quantidade de fitoquímicos de cada classe seja descrita em função de equivalentes de uma determinada molécula, como acontece com o ácido gálico (representante dos compostos fenólicos) e a quercetina (representante dos flavonoides), sendo as suas estruturas exibidas na Figura 4.

Uma análise da quantidade de fitoquímicos presentes em extratos da polpa de tucumã conduzida por Sagrillo e colaboradores (2015) revelou um predomínio de quase 28 vezes na quantidade molar de equivalentes de ácido gálico em comparação à equivalentes de quercetina por 100 g de polpa da fruta e de quase 63 vezes em comparação ao betacaroteno, o precursor da vitamina A.

Figura 4- Estrutura química do ácido gálico (representante dos compostos fenólicos) (a) e da quercetina (representante dos flavonoides) (b).



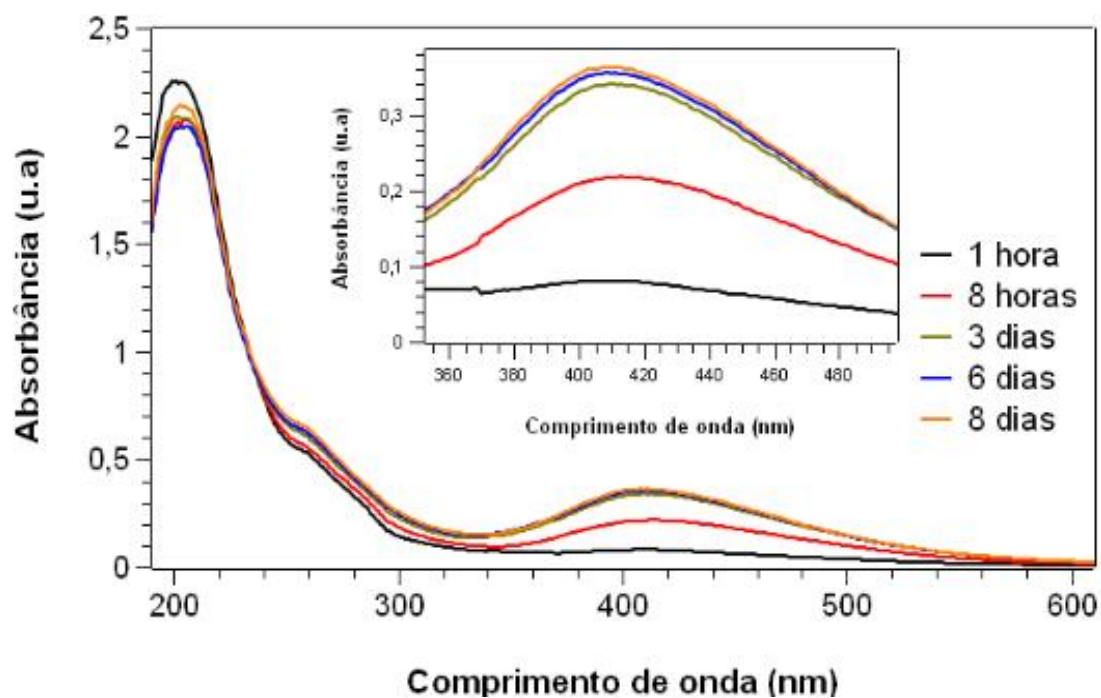
Fonte: adaptado de Luzi *et al.* (2019).

Por haver uma grande quantidade de grupos C-OH e C=C em detrimento dos grupos carbonila (C=O) nos compostos fenólicos e pelo fato de que as intensidades das bandas na espectroscopia UV-Vis estão diretamente relacionadas com a quantidade de grupos geradores de uma determinada transição eletrônica descritos através da lei de Beer-Lambert (PAVIA *et al.*, 2010), explica-se a razão pela grande diferença de intensidade entre as bandas de 200 e 280 nm. Além disso, em virtude da grande

diferença de concentração entre as 3 classes de fitoquímicos, estima-se que a maior contribuição para a visualização dessas duas bandas esteja relacionada majoritariamente aos compostos fenólicos.

Na Figura 5 são apresentados os espectros de UV-Vis do meio reacionais em pH 7 em diferentes tempos de reação para a condição A de extrato vegetal. Nota-se que esse meio exibe as duas bandas anteriormente citadas e uma terceira banda entre 405-415 nm que aumenta de intensidade com o passar do tempo e que está relacionada à formação das AgNPs. Como essa banda aumenta com o tempo, pode-se afirmar que o processo de obtenção de nanopartículas de prata por extratos vegetais não é instantâneo, uma vez que a reatividade de compostos fitoquímicos é acentuadamente menor que a de espécies redutoras comumente empregadas na síntese tradicional, como o borohidreto de sódio (HAIZA et al. 2013).

Figura 5- Espectros UV-Vis do meio reacional em pH 7 entre a solução de AgNO_3 e o extrato de tucumã (condição A) em diferentes períodos de tempo (*inset*: ampliação da região de comprimento de onda onde está localiza a banda SPR das AgNPs).



Fonte: o autor.

Com o aumento do tempo de reação, a banda em 405-415 nm se torna menos alargada e mais definida, indicando uma maior uniformidade das AgNPs obtidas com o progresso da síntese (JAIN; MEHATA, 2017). Além disso, há um deslocamento na posição do valor máximo da absorbância para valores de comprimento de onda menores (415 nm para 8 horas de reação e perto de 405 nm para 8 dias), indicando uma pequena redução no tamanho médio das nanopartículas formadas.

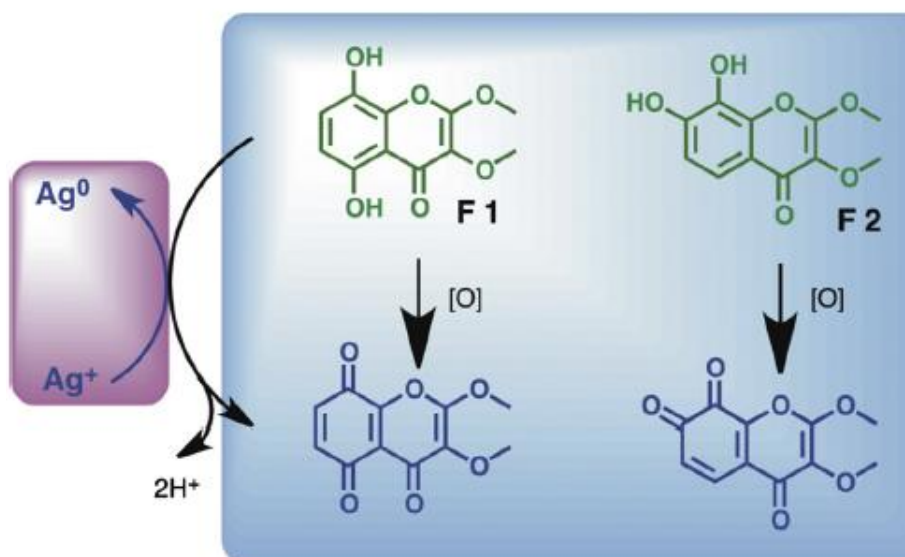
Pode-se observar ainda através da Figura 5 um grande aumento no valor da absorbância da banda SPR após 8 horas de reação e após 3 dias. Após esse período, até 6 e 8 dias, o sinal da banda *plasmon* apresenta um pequeno aumento na absorbância registrada, indicando que a formação da maior parte das AgNPs empregando a condição A de extrato vegetal em pH 7 ocorreu em até 3 dias após contato entre os reagentes.

Na região de 280 nm, observa-se um incremento na intensidade dessa banda com o progresso da reação, indicando que durante o processo de formação de AgNPs as biomoléculas presentes no extrato passam a exibir maior quantidade de grupos carbonila (C=O). Por outro lado, a banda em 200 nm exibe uma tendência de queda de intensidade com o progresso de reação, indicando que o total de grupos álcoois (C-OH) e duplas ligações (C=C) nessas biomoléculas diminui após a transferência de elétrons dessas espécies para os cátions prata. Tal observação é consistente com os principais mecanismos propostos envolvendo polifenóis no processo de redução dos íons prata, como o proposto por Mittal *et al.* (2014), mostrado na Figura 6. Uma análise mais criteriosa das estruturas iniciais desse processo revela que a porção fenólica das biomoléculas que atuam como agentes redutores são as mais modificadas.

Assim, é possível observar nessa transformação que os grupos álcoois são transformados em carbonilas (redução da banda em 200 nm e aumento da banda em 280

nm), além da perda de aromaticidade no anel carbônico (redução da banda em 200 nm). Esses resultados estão de acordo com as alterações nas intensidades das bandas em 200 e 280 nm previamente descritas.

Figura 6- Esquemática do processo de redução dos cátions prata por flavonoides e subprodutos obtidos.



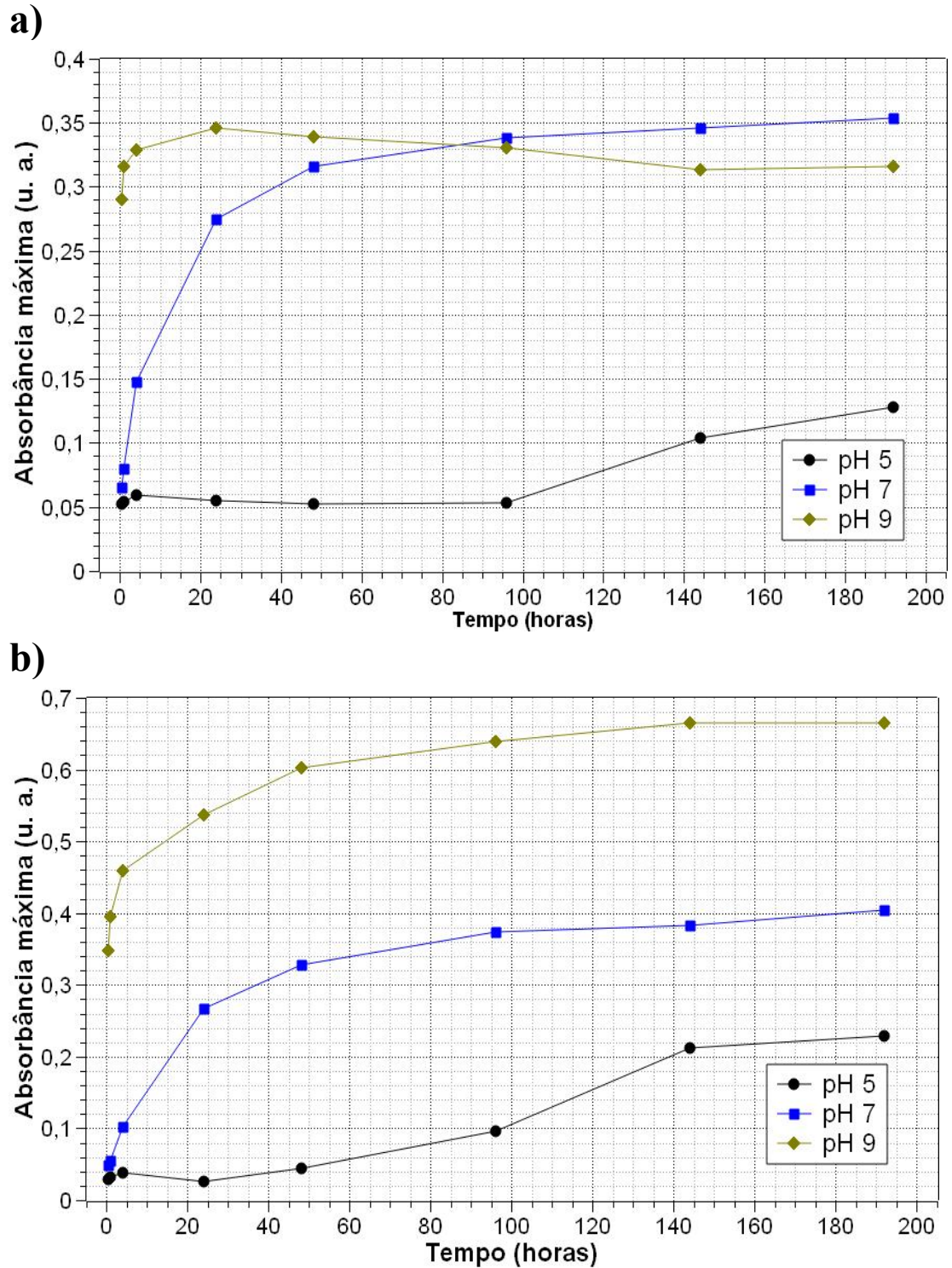
Fonte: adaptado de Mittal *et al.* (2014).

A plotagem dos dados de absorvância da banda SPR em função do tempo para cada condição experimental onde se variou a concentração de extrato e o pH permite a identificação mais clara da influência desses parâmetros no processo de formação das AgNPs, sendo que esses dados estão mostrados na Figura 7.

De forma geral, quando se compara as absorvâncias máximas entre os meios reacionais envolvendo as duas concentrações de extrato vegetal é observado que, para os mesmos valores de pH, são formadas mais AgNPs na condição onde o extrato vegetal é mais concentrado (condição B - Figura 7 B). Tal fato pode ser explicado em virtude da presença de uma maior quantidade de biomoléculas presentes no meio

reacional poder reduzir mais cátions prata, levando a formação de uma maior quantidade de AgNPs.

Figura 7- Evolução do máximo de absorbância da banda SPR das AgNPs dos meios reacionais utilizando a condição A (a) e a condição B (b) de extrato de tucumã em diferentes valores de pH.



Fonte: o autor.

Especialmente para as os meios reacionais com valores de pH mais elevados (7 e 9), observa-se uma maior taxa de formação de AgNPs após 24 horas quando a quantidade de extrato vegetal era maior (condição B em relação à condição A). Por exemplo, após 24 horas do início do contato dos reagentes, o meio reacional empregando a condição A em pH 9 apresentou absorvância máxima de 0,34, enquanto que para a condição B no mesmo valor de pH, o valor máximo encontrado foi de 0,53. Tal fato atesta a maior probabilidade de encontro entre as biomoléculas do extrato vegetal e o cátion prata no meio reacional para formar AgNPs quando a concentração do extrato aumenta.

É observado também que a reação em meio ácido, independente da concentração de extrato utilizada, apresentou a menor quantidade de AgNPs formadas em relação aos ensaios envolvendo valores de pHs mais elevados. Em contrapartida, meios básicos foram capazes de produzir as maiores concentrações de AgNPs nos meios reacionais, especialmente em intervalos de tempo menores, sendo similar ao reportado em trabalhos anteriores envolvendo outros extratos vegetais (QIN *et al.*, 2019; TANASE *et al.*, 2019).

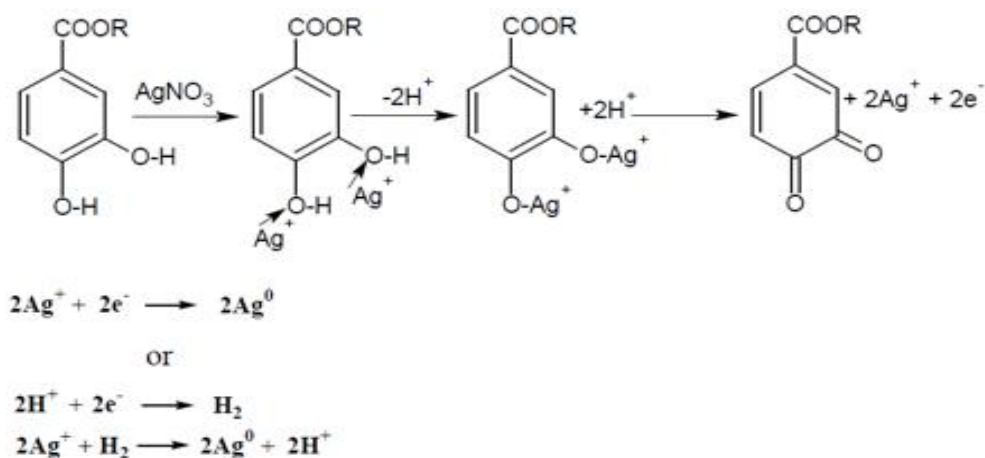
Especificamente com relação à condição A em pH 9, apesar da reação formar inicialmente uma grande quantidade de AgNPs, evidenciado pelo rápido aumento de intensidade da banda SPR, após 24 horas do início de reação foi observado um decréscimo gradual na intensidade, indicando uma menor quantidade de nanopartículas detectas pela técnica espectrofotométrica. Tal fato indica que apesar da rápida evolução no processo de redução dos cátions Ag^+ para formar as nanoestruturas, o processo de estabilização dessas estruturas através da interação entre suas superfícies e outras biomoléculas sugere que a quantidade de biomoléculas presentes na condição A foram insuficientes para conseguir recobrir de maneira satisfatória a superfície das AgNPs

produzidas, tornando-as mais susceptíveis ao processo de aglomeração entre partículas, causando a sua precipitação do meio coloidal.

Esse fenômeno não é evidenciado quando se aumentou a quantidade de extrato vegetal no meio reacional (condição B) em pH 9. Nesse caso, não somente quantidade de biomoléculas foi suficiente para estabilizar as AgNPs produzidas por um período de até 8 dias, uma vez que não houve redução no valor máximo da banda SPR com o tempo, mas também a quantidade de AgNPs detectada foi a maior dentre as condições investigadas, indicando boa estabilidade coloidal. Os dados espectrofotométricos indicam que a concentração de AgNPs no meio reacional utilizando a condição B de extrato em pH 9 foi maior que o dobro da registrada para a condição A após 8 dias do início da reação.

Para compreender a influência do pH no processo de formação das AgNPs é necessário investigar os principais mecanismos propostos que envolvem a utilização de biomoléculas da mesma classe daquelas encontradas nos extratos vegetais do tucumã. Um desses mecanismos propostos envolve a utilização de uma espécie genérica de composto fenólico derivado do ácido protocatecuico no processo de redução de íons pratas (RAO; PARIA, 2013) e está representado na Figura 8.

Figura 8- Proposição de mecanismo de redução do cátion prata através de compostos fenólicos.



Fonte: Rao e Paria (2013).

Atribui-se à porção fenólica dos metabólitos secundários a maior parte da capacidade redutora, em especial aquelas das classes de compostos fenólicos e flavonoides que são abundantemente encontradas no extrato de tucumã (SAGRILLO *et al.*, 2015). Observa-se que a primeira etapa de reação do mecanismo proposto está associada ao compartilhamento de elétrons não ligantes dos átomos de oxigênio dos grupos OH da porção fenólica da biomolécula com o cátion Ag^+ . Com isso, há um enfraquecimento da ligação O-H e que culmina em uma cisão heterolítica, tendo como resultado a saída de um íon H^+ para o meio reacional.

A maior influência do pH no mecanismo de reação parece ocorrer nesse momento da sucessão de reações. Um aumento na quantidade inicial de íons H^+ no meio reacional força o sistema a formar menos produtos, de acordo com o princípio de Le Chatelier (BROWN; LEMAY JR.; BURSTEN, 2005) e acaba reduzindo a velocidade da reação global de maneira significativa por dificultar essa primeira etapa de reação. Por sua vez, em meios mais básicos, o rompimento da ligação O-H é favorecido em virtude da presença dos íons hidróxido, que ao se combinar com os íons H^+ formam moléculas de água e assim, impedem o aumento da concentração de H^+ no meio reacional. Com uma maior facilidade na cisão dessa ligação, o progresso das outras reações não é afetado, de forma que se tem um incremento significativo na taxa de formação de AgNPs em tempos mais curtos de reação.

Na sequência de reações químicas da Figura 8 observa-se a transformação dos compostos fenólicos da forma enólica (grupo OH ligado a um átomo de C que faz dupla ligação com outro átomo de C) para ceto (formação de grupo C=O) após a interação entre o oxigênio da função enol com o cátion prata. Com isso, há uma mudança na configuração molecular do composto fenólico inicial que libera um elétron para cada

transformação da função álcool (C-OH) em carbonila (C=O). Posteriormente, o elétron liberado por esse composto é transferido para a prata catiônica através de duas reações possíveis de ocorrerem e que produzem a prata com estado de oxidação zero. É interessante observar que esse mecanismo de reação também está de acordo com aquele exibido na Figura 6 onde se observa a conversão de álcoois em cetonas envolvendo flavonoides.

6. CONCLUSÃO

A presente pesquisa científica demonstrou a viabilidade da síntese de AgNPs através de extratos vegetais da polpa de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) em meio aquoso. Através da técnica espectrofotométrica no UV-Vis confirmou-se a evolução da banda na região entre 405-415 nm com o progresso da reação em períodos de tempo mais longos, indicando que a reatividade de compostos fitoquímicos é menor que a de espécies redutoras tradicionalmente utilizadas, como o NaBH₄.

O parâmetro concentração do extrato vegetal causou mudanças significativas nos valores de absorvância dos meios de reação registrados nas duas condições testadas para os mesmos valores de pH. De forma geral, um aumento de 50 % na concentração de extrato vegetal (g de polpa de tucumã / mL de água) foi capaz não somente de gerar uma maior quantidade de AgNPs (visualizado através do aumento da absorvância da banda SPR), mas também tornou os coloides produzidos mais estáveis, especialmente em pHs mais elevados, dentro do intervalo de tempo estudado (8 dias).

Outro parâmetro testado foi a influência do pH nos meios reacionais, sendo que meios ácidos apresentaram a menor quantidade de AgNPs formadas em relação àqueles envolvendo valores de pHs mais elevados. Esses resultados apontam a grande influência da acidez/basicidade na reação de cisão heterolítica das ligações O-H de biomoléculas

do extrato vegetal que atuam como agentes redutores dos cátions prata e com isso, são capazes de alterar a taxa de formação das nanopartículas.

7. REFERÊNCIAS

- AHMED, S. *et al.* A Review on Plants Extract Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles for Antimicrobial Applications: A Green Expertise. **Journal of Advanced Research**, v. 7, n. 1, p. 17-28, 2016.
- AHUJA, I. *et al.* Plant molecular stress responses face climate change, **Trends in Plant Science**. v. 15, p. 664-674, 2010.
- ALVES, J. M. O. *et al.* Química verde: um caminho para a produção mais limpa. **Revista FACEF Pesquisa-Desenvolvimento e Gestão**, v. 23, n. 2, p. 176-185, 2020.
- ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 301-312, 2010.
- BARBOSA, V. T. **Síntese Biogênica de Nanopartículas de Prata usando Própolis Vermelha de Alagoas**, 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2018.
- BERLINCK, R. G. *et al.* A química de produtos naturais do Brasil do século XXI. **Química Nova**, v. 40, n. 6, p. 706-710, 2017.
- BEYENE, H. D. *et al.* Synthesis Paradigm and Applications of Silver Nanoparticles (AgNPs), a Review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 13, p. 18-23, 2017.
- BROWN, L. T.; LEMAY JR., H. E; BURSTEN, B. E. **Química: A Ciência Central**. 9ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, p. 549-560, 2005.
- BUTTRISS, J. Is Britain ready for FOSHU? **Nutrition Bulletin**, v. 25, p. 159-161, 2000.
- CAMPISI, S. *et al.* Review - Untangling the Role of the Capping Agent in Nanocatalysis: Recent Advances and Perspectives. **Catalysts**, v. 6, p. 185, 2016.
- CARNEIRO, A. B. A. *et al.* Efeito da *Astrocaryum aculeatum* (Tucumã) na toxicidade da Doxorubicina: modelo experimental in vivo. **Acta Paulista de Enfermagem**, v. 30, n. 3, p. 233-239, 2017.
- CLEMENT, C. R.; LLERAS, P. E.; VAN LEEUWEN, J. O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: acertos e fracassos das últimas décadas. **Revista Brasileira de Agrociências**, v. 9, p. 67-71, 2005.
- CORREIA, G. B. **Síntese e caracterização de nanopartículas de níquel para óptica não linear**, 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.
- COSTA, L. P. D. *et al.* Spontaneous formation of highly dispersed spheroidal metallic silver nanoparticles in surfactant-free N, N-dimethylacetamide. **Magazine Synthetic Metals**, v. 161, n. 15-16, p. 1517-1521, 2011.

CUNHA, L. D. **Preparação de materiais por ablação laser em ambiente líquido**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

DALL'ACQUA, S. *et al.* The photodegradation of quercetin: relation to oxidation. **Molecules**, v. 17, p. 8898-8907, 2012.

DANIEL, M-C.; ASTRUC, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 293-346, 2004.

DEVASAGAYAM, T. P. A., *et al.* Free radicals and antioxidants in human health: current status and future prospects. **Japi**, v. 52, n. 4, p. 794-804, 2004.

DIDONET, A. A.; FERRAZ, I. D. K. O comércio de frutos de tucumã (*Astrocaryum aculeatum* G. Mey-Arecaceae) nas feiras de Manaus (Amazonas, Brasil). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 36, p. 353-362, 2014.

EVANOFF, D. D. J.; CHUMANOV, G. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. **ChemPhysChem**, v. 6, n. 7, p. 1221-1231, 2005.

FLOR, N. S.; ANDRADE, J. S.; FERREIRA, S. A. N. Nutritional value and sensorial attributes of tucum paste. **Current Journal of Applied Science and Technology**, v. 5, n. 4, p. 371-379, 2015.

GARCIA, M. V. D. **Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis**, 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2011.

GEOPRINCY, G. *et al.* A Review on Green Synthesis of Silver Nanoparticles. **Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research**, v. 6, n. 1, p. 8-12, 2013.

GOMAA, E. Z. Silver nanoparticles as an antimicrobial agent: A case study on *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* as models for Gram-positive and Gram-negative bacteria. **The Journal of General and Applied Microbiology**, v. 63, p. 36-43, 2017.

GONÇALVES, A. E. D. S. S. **Avaliação da capacidade antioxidante de frutas e polpas de frutas nativas e determinação dos teores de flavonóides e vitamina C**. 2008. Dissertação (Mestrado em Bromatologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

GUZMÁN, M. G.; DILLE, J.; GODET, S. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. **World Academy of Science: Engineering e Technology**, v. 43, p. 91-98, 2008.

HAIZA, H. *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles using local honey. **Nano Hybrids**, v. 4, p. 87-98, 2013.

HOLZINGER, M.; GOFF, A.; LE COSNIER, S. Nanomaterials for biosensing applications: a review. **Frontiers in Chemistry**, v. 2, p. 1-10, 2014.

- IRAVANI, S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. **Green Chemistry**, v. 13, p. 2638-2650, 2011.
- JAIN, S.; MEHATA, M. S. Medicinal plant leaf extract and pure flavonoid mediated green synthesis of silver nanoparticles and their enhanced antibacterial property. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1-13, 2017.
- JUNIOR, M. A. M. *et al.* Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução na nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, n. 35, p. 1872-1878, 2012.
- KAHN, F.; MOUSSA, F. Economic importance of *Astrocaryum aculeatum* (Palmae) in Central Brazilian Amazonia. **Acta Botanica Venezuelica**, v. 22, p. 237-245, 1999.
- KELSAY, J. L. A review of research on effect of fiber intake on man. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 31, p. 142-159, 1978.
- KHALIL, M. M. H. *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles using olive leaf extract and its antibacterial activity. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 6, p. 1131-1139, 2014.
- KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal Of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908-931, 2019.
- KHODASHENAS, B.; GHORBANI, H. B. Synthesis of silver nanoparticles with different shapes. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, p. 1823-1838, 2019.
- KOUVARIS, P. *et al.* Green synthesis and characterization of silver nanoparticles produced using *Arbutus Unedo* leaf extract. **Materials Letters**, v. 76, p. 18-20, 2012.
- KUMAR, V. *et al.* Photoinduced green synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of *Physalis angulata* and its antibacterial and antioxidant activity. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 744-756, 2017.
- LIMA, A. K. O. *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles using amazon fruits. **International Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, p. 179-188, 2019.
- LIU, J. *et al.* Methods for separation, identification, characterization and quantification of silver nanoparticles. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 33, p. 95-106, 2012.
- LUZI, F. *et al.* Gallic Acid and Quercetin as Intelligent and Active Ingredients in Poly (vinyl alcohol) Films for Food Packaging. **Polymers (Basel)**, v. 11, n. 12, artigo 1999, 2019.
- MAGHSOODLOO, S. *et al.* Green synthesis of multifunctional silver nanoparticles using quercetin and their therapeutic potential. **Nanomedicine Research Journal**, v. 5, n. 2, p. 171-181, 2020.
- MENDONÇA, I. M. *et al.* New heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste tucumã peels (*Astrocaryum aculeatum* Meyer): Parameters optimization study. **Magazine Renewable Energy**, v. 130, p. 103-110, 2019.

- MITTAL, A. K.; CHRISTI, Y.; BANERJEE, U. C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. **Biotechnology Advances**, v. 31, p. 346-356, 2013.
- MITTAL, A. K.; KALER, A.; BANERJEE, U. C. Free Radical Scavenging and Antioxidant Activity of Silver Nanoparticles Synthesized from Flower Extract of *Rhododendron dauricum*. **Nano Biomedicine & Engineering**, v. 4, n. 3, p.118-124, 2012.
- MITTAL, A. K. *et al.* Biosynthesis of silver nanoparticles: Elucidation of prospective mechanism and therapeutic potential. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 415, p. 39-47, 2014.
- MOHANRAJ, V. J.; CHEN, Y. Nanoparticles - a review. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 5, p. 561-573, 2006.
- MORALES, J. *et al.* Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata por la ruta sol-gel a partir de nitrato de plata. **Revista de la Sociedad Química del Perú**. v.75, p. 177-184, 2009.
- MORONES-RAMIREZ, J. R. *et al.* Silver enhances antibiotic activity against Gram-negative bacteria. **Science Translational Medicine**, v. 5, p. 81-190, 2013.
- NIC, M. *et al.*, International Union of Pure and Applied Chemistry, In: McNaught, A. D; Wilkinson, A. (eds), **The IUPAC Compendium of Chemical Terminology - 2. ed.** Gold Book, p. 1670-1900, 2005.
- NOGUEIRA, A. F. *et al.* Preparação de nanopartículas de prata e ouro: Um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, v. 35, p.1872-1878, 2012.
- NOGUEZ, C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 1-0, p. 3806-3819, 2007.
- OLIVEIRA, S. F.; MOURA, J. P.; SILVA, K. E. R. Uma revisão sobre a morfoanatomia e as propriedades farmacológicas das espécies *Astrocaryum aculeatum* Meyer e *Astrocaryum vulgare* Mart. **Scientia Amazonia**, v. 7, n. 3, p. 18-28, 2018.
- OLYVEIRA, G. D.; CARVALHO, A. D.; PESSAN, L. A. Obtenção de nanopartículas de prata/dióxido de titânio pelo método Turkevich para aplicações antimicrobicas em matrizes poliméricas. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2009.
- PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**: Tradução da 4ª edição norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, p. 365-398, 2010.
- PETICA, A. *et al.*, Colloidal silver solutions with antimicrobial properties. **Materials Science and Engineering: B**, v. 152, p. 22-27, 2008.
- PRATHNA, T. C. *et al.* Biomimetic synthesis of silver nanoparticles by *Citrus limon* (lemon) aqueous extract and theoretical prediction of particle size. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 82, p. 152-159, 2011.

QIN, Y. *et al.* Preparation and characterization of antioxidant, antimicrobial and pH-sensitive films based on chitosan, silver nanoparticles and purple corn extract. **Food Hydrocolloids**, v. 96, n. 9, p. 102-111, 2019.

RAJESHKUMAR, S.; BHARATH, L. V.; GEETHA, R. Broad spectrum antibacterial silver nanoparticle green synthesis: Characterization, and mechanism of action. In: SHUKLA, A. K.; IRAVANI, S. (eds), **Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles**. Amsterdã: Elsevier, p. 429-444, 2019.

RAO, K. J.; PARIA, S. Green synthesis of silver nanoparticles from aqueous *Aegle marmelos* leaf extract. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 2, p. 628-634, 2013.

RAOTA, C. S. **Síntese verde de nanopartículas de prata a partir do extrato do bagaço de Vitis labrusca (cultivar Ives), caracterização e aplicação na desinfecção de efluentes industriais**, 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2019.

ROSSO, V. V.; MERCADANTE, A. Z. Identification and quantification of carotenoids, by HPLC-PDA-MS/MS, from Amazonian fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 5062-5072, 2007.

RYCENGA, M. *et al.* Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 6, p. 3669-3712, 2011.

SAGRILLO, M. R. *et al.* Tucumã fruit extracts (*Astrocaryum aculeatum* Meyer) decrease cytotoxic effects of hydrogen peroxide on human lymphocytes. **Food Chemistry**, v. 173, p. 741-748, 2015.

SÁNCHEZ, M. M. **Nanopartículas de prata: preparación, caracterización y propiedades con aplicación en inocuidad de los alimentos**, 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Química) - Universidade Nacional de Educação à Distância, Madri - Espanha, 2017.

SCHAFFAZICK, S. R. *et al.* Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. **Química Nova**, v. 26, p. 726-737, 2003.

SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; LIN, Y. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 145, p. 83-96, 2009.

ŠILEIKAITĖ, A. *et al.* Investigation of Silver Nanoparticles Formation Kinetics During Reduction of Silver Nitrate with Sodium Citrate. **Materials Science (medžiagotyra)**, v. 15, n. 1, p. 21-27, 2009.

SILVA, H. R. **Desenvolvimento Tecnológico de Formulações contendo extrato etanólico dos frutos de *Euterpe oleracea* Mart. (Açaí)**, 2017. Tese (Doutorado em Inovação Farmacêutica) - Universidade Federal do Amapá, Macapá, 2017.

SILVA, L. H. M. D. **Novo método de síntese de nanopartículas de prata e avaliação de seu efeito antimicrobiano**, 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

SONG, J. Y.; JANG, H. K.; KIM, B. S. Biological synthesis of gold nanoparticles using *Magnolia kobus* and *Diopyros kaki* leaf extracts. **Process Biochemistry**, v. 44, p.1133-1138, 2009.

SONG, J. Y.; KIM, B. S. Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 32, p. 79-84, 2009.

TANASE, C. *et al.* Investigation of in vitro antioxidant and antibacterial potential of silver nanoparticles obtained by biosynthesis using beech bark extract. **Antioxidants**, v. 8, n. 10, artigo 459, 2019.

VAZQUEZ-MUÑOZ, R. *et al.* Ultrastructural Analysis of *Candida albicans* When Exposed to Silver Nanoparticles. **PloS One**. v. 9, 108-876, 2014.

VERMA, A.; MEHATA, M. S. Controllable synthesis of silver nanoparticles using Neem leaves and their antimicrobial activity. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 9, p. 109-115, 2016.

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. 102-108, 2014.

VILORIA, M. G. *et al.* Orbital magnetism in ensembles of gold nanoparticles. **Physical Review B**, v. 98, p. 1-18, 2018.

ZHANG, J. Z.; NOGUEZ, C. Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. **Plasmonics**, v. 3, p. 127-150, 2008.