



## Fatores que influenciam a estabilidade das nanopartículas de prata dispersas em própolis

### *Factors that influence the stability of silver nanoparticles dispersed in propolis*

Mayara Santana dos Santos<sup>1</sup>; Bianca Pizzorno Backx<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduanda em Ciências Biológicas: Biotecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, +55 21 995056096, contatomayaras@gmail.com; <sup>2</sup>Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais e Professora Adjunta da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, biapizzorno@caxias.ufrj.br

#### ARTIGO

Recebido: 04/04/2020  
Aprovado: 10/08/2020  
Publicado: 16/09/2020

#### Palavras-chave:

Biotecnologia  
Nanopartículas  
Nanotecnologia  
Espectrofotômetro no  
UltraVioleta e Visível

#### Key words:

Biotechnology  
Nanoparticles  
Nanotechnology  
Spectrophotometer  
Ultraviolet-Visible

#### RESUMO

A própolis é um material resinoso de composição peculiar que estimula variados questionamentos desde as civilizações antigas. Essas indagações estão relacionadas às diferentes propriedades associadas à própolis, como as atividades antioxidantes, antimicrobianas, antivirais, antimutagênicas, anti-inflamatórias, cicatrizantes, dentre outras. Desta forma, essas propriedades presentes na própolis estão sendo empregadas em produtos bionanotecnológicos por conta, por exemplo, do seu alto teor de flavonoides e substâncias fenólicas que atuam em sinergia com as propriedades encontradas nas nanopartículas de prata. Neste artigo, diferentes fatores físico-químicos que podem influenciar a estabilidade das nanopartículas de prata dispersas na própolis serão discutidos. As caracterizações por espectrofotometria no ultravioleta e visível definem a estabilidade do nanossistema coloidal.

#### ABSTRACT

Propolis is a resinous material with a peculiar composition that stimulates several questions since ancient civilizations. These questions are related to the different properties of propolis, such as antioxidant, antimicrobial, antiviral, antimutagenic, anti-inflammatory, and healing activities. Thus, these properties present in propolis are being used in bio-nanotechnological products due, for example, to their high content of flavonoids and phenolic substances that act in synergy with the properties found in silver nanoparticles. In this article, different physical-chemical factors that can influence the stability of silver nanoparticles dispersed in propolis will be discussed. Characterizations by visible ultraviolet spectrophotometry define the security of the colloidal nanosystem.

#### INTRODUÇÃO

A própolis é uma substância peculiar de composição resinosa produzida exclusivamente a partir do trabalho sinérgico realizado pelas abelhas (SFORCIN, 2016). É uma mistura confeccionada a partir de diferentes substâncias resinosas advindas de estruturas vegetais, secreções glandulares e salivares emitidas pelas abelhas. A própolis também contém óleos essenciais, ceras e possíveis grão de pólen consequentes da polinização (LUSTOSA et al., 2008).

Esta substância possui diversas aplicabilidades dentro e fora da colmeia, como material de proteção contra possíveis predadores e a variadas temperaturas, pois é um material rígido e resistente (ANJUM et al., 2019). A própolis também é utilizada na colmeia como material antisséptico para evitar possíveis contaminações (FUNARI; FERRO, 2006).

Além das funcionalidades naturais empregadas na colmeia, a própolis pode gerar inúmeras possibilidades de aplicações terapêuticas devido às suas propriedades biológicas, como as atividades antimicrobianas, antivirais, anti-inflamatórias, antitumorais, antimutagênicas, antioxidantes, cicatrizantes, analgésicas, dentre outras propriedades (DOS SANTOS; BACKX, 2019).

Neste sentido, a própolis pode obter uma sinergia e potencialização de suas propriedades biológicas quando for associada às nanopartículas metálicas, por exemplo, as nanopartículas de prata (AgNPs). Essa sinergia é ocasionada por conta dos variados compostos orgânicos e moléculas presentes na própolis, como o seu alto teor em flavonoides, assim como os ácidos fenólicos que influenciam em suas atividades antibacterianas, antifúngicas, antivirais e, principalmente, em suas ações antioxidantes (AHMED et al., 2017). Esses



compostos orgânicos (ZHANG et al., 2016) são essenciais para rotas verdes de AgNPs, porque o meio redutor é necessário para a eficiência e estabilização da síntese de nanopartículas (TAQI et al., 2020).

As AgNPs alcançaram um amplo enfoque em pesquisas científicas de diferente áreas de atuação devido às suas possibilidades de aplicações transdisciplinares (ANTUNES FILHO; BACKX, 2020). Dentre as variadas áreas, o setor medicinal é o mais crescente em pesquisas científicas devido ao seu propósito basal de empregar e aprimorar as propriedades advindas das AgNPs, como a administração de fármacos de ação direcionada, o desenvolvimento de dispositivos médicos, tecidos funcionais, terapia gênica, dentre outras finalidades (KANWAL et al., 2019).

Essa diversidade de aplicações das AgNPs deve-se a fatores associados ao seu tamanho, formato e a dispersão coloidal que estão atreladas às suas atividades biológicas (RODRIGUES et al., 2019), por exemplo, as antimicrobianas, antivirais, antioxidantes, antitumorais, anti-inflamatórias, entre outras (DURÁN et al., 2018).

A síntese de AgNPs pode ser realizada a partir de diversas metodologias, entretanto, a biossíntese é a técnica mais adequada de sintetizar AgNPs (LEE; JUN, 2019). Neste método, a utilização de reagentes tóxicos que prejudiquem o meio ambiente, bem como a saúde humana e animal não se tornam necessários (JASUJA et al., 2014), pois são utilizados insumos orgânicos de origem vegetal ou animal, por exemplo, a própolis (DOS SANTOS et al., 2019).

O mecanismo associado a biossíntese das AgNPs em extrato hidroalcoólico de própolis se dá nas seguintes etapas: Um precursor de prata, normalmente, um sal inorgânico de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) é submetido à um extrato hidroalcoólico de própolis (DOS SANTOS; BACKX, 2019). Ocorre a dissociação iônica capaz de promover a formação de íons prata em solução. Com o meio dispersivo rico em substâncias antioxidantes, ocorre a promoção dos íons prata a prata no estado fundamental (ANTUNES FILHO et al., 2020). Assim, os átomos de prata presentes em solução iniciam uma cinética de nucleação e crescimento até a formação e estabilização das AgNPs (PRASAD, 2014; REIMERS et al., 2017; LI et al., 2018).

Há diferentes métodos para verificar a formação das AgNPs. A observação da mudança de coloração da solução coloidal é o passo preliminar para identificar as características do nanossistema. Desta forma, a alteração na cor da solução pode indicar certas características, como o estado de agregação, tamanho e possíveis oxidações das nanopartículas (SHARMA et al., 2012). As cores podem variar entre o incolor, amarelo, laranja, violeta e cinza. Na literatura já existem estudos que associam coloração da solução coloidal e o grau de associação das AgNPs. Está estabelecido que a cor amarela indica a formação de poucas ou ausentes agregações entre as nanopartículas de prata e seu meio dispersivo, enquanto que a cor cinza demonstra o maior estado de agregação (MELO JR. et al., 2012).

Como se estabelece uma dispersão coloidal no nanossistema estudado, um protocolo prático que ratifica a formação de uma dispersão coloidal de AgNPs se dá pela avaliação do efeito *Tyndall*. Através da passagem do feixe do laser de um simples *pointer*, uma porção da luz é dispersa pelas

nanopartículas presentes na solução conduzindo a uma divergência do feixe de luz (LIAW et al., 2012). Esta observação confirma que a rota de síntese gerou uma dispersão coloidal efetiva. Desta forma, é possível avançar com os outros protocolos de caracterização. Com este teste, o tempo e investimento das experimentações são poupados, caso a síntese não seja eficiente.

Para caracterizar as soluções coloidais obtidas na biossíntese é utilizado o espectrofotômetro no Ultravioleta e Visível (UV/Vis). Essa técnica analítica estuda o comportamento dos comprimentos de onda, frequência e amplitude (ROCHA; TEIXEIRA, 2004). Desta forma, a partir dessa análise é possível medir a absorção emitida pela radiação eletromagnética em regiões visíveis através do ultravioleta que quantifica as espécies químicas, como íons e moléculas em solução (REDASANI et al., 2018).

Esses resultados projetados estão associados ao fenômeno de Ressonância Plasmônica de Superfície (SPR), dado que as nanopartículas apresentam uma razão superfície/volume diferenciada (SANTOS et al., 2016). O efeito de SPR, do inglês *surface plasmon resonance*, é estudado por meio da técnica de espectrofotometria de UV/Vis. Ocorre em soluções coloidais de AgNPs onde através da incidência da luz há diminuição da dispersão de elétrons na superfície das nanopartículas após absorções químicas de  $\text{Ag}^+$  na superfície e na transição da banda de SPR revelando um pico entre 380 e 480 nm (YANG et al., 2016). A transição de SPR depende fortemente das funções dielétricas do meio dispersivo (LINIC et al., 2015). Enquanto, o formato da banda de indica a distribuição e tamanho das nanopartículas de prata (ARVISO et al., 2012). Esta técnica analítica permite avaliar as características de dispersão das AgNPs na dispersão coloidal. O acompanhamento desta dispersão é imprescindível para o entendimento da estabilidade do sistema coloidal.

Os nanossistemas ou dispersões coloidais são definidos como sistemas nos quais um ou mais componentes apresentam suas dimensões dentro do intervalo de 1 nm a 100 nm. As dispersões coloidais referem-se aos coloides formados por aglomeração de moléculas simples (PHU et al., 2010). Este é um processo termodinâmico, onde inicialmente ocorre a nucleação (formação dos núcleos de crescimento e estabilização das partículas) e o crescimento (agregação de novos particulados na superfície desses núcleos para estabilização da matriz coloidal).

A busca de dispersões coloidais estáveis se estabelece no processo de síntese verde de nanopartículas de prata presente neste estudo. As dispersões coloidais, que são termodinamicamente irreversíveis e instáveis devido a sua alta tensão na interface do particulado e meio dispersivo, apresentam forte tendência a crescer indefinidamente e a coalescer para diminuir sua energia interfacial, o que os leva a se separar em fases macroscópicas novamente. Desta forma ocorre a inativação do sistema em nanoescala e a dispersão final não é nanotecnológica. Este sistema não é eficiente para as dispersões das nanopartículas (POLTE et al., 2012).

O sistema coloidal é estabelecido quando as partículas metálicas são protegidas por substâncias do meio dispersivo, estabelecendo uma relação estável entre o núcleo e o meio dispersivo polar (BADAWY et al., 2010). Um meio dispersivo verde é aquele obtido pela extração aquosa ou hidroalcoólica, logo um meio polar, com componentes orgânicos de extratos

naturais e apresenta uma organização definida pela dispersão homogênea das nanoestruturas no meio dispersivo.

A estabilidade intrínseca nestes sistemas se dá principalmente pela eficiente dispersão de partículas em função do tamanho. Logo o estudo da estabilidade em função do tempo, influência de luz, pH, meio antioxidante, temperatura, entre outros, se faz importante para o entendimento destes nanossistemas (MOORE et al., 2015). Se a síntese de nanopartículas promove baixo número de monômeros, logo há diminuição do tamanho das nanopartículas, ocorrendo o aumento de substâncias apolares na interface de separação. Assim sendo, o valor ótimo para o raio de uma micela é aproximadamente o valor do comprimento da cadeia da molécula orgânica do meio dispersivo.

Esta interação é estabelecida por forças de interações intermoleculares, tais como Van Der Waals, que estabelecem um sistema estável entre o meio dispersivo e as nanopartículas e as moléculas orgânicas extraídas se estabelecem em um equilíbrio supramolecular para estabelecer um sistema eficiente e estável (CAI et al., 2018).

Fatores relacionados à agitação térmica e repulsão elétrica por formações de cargas parciais superficiais diminui a agregação de nanopartículas, sendo estes fatores essenciais no estudo de estabilidade da matriz coloidal do nanossistema estudado no presente artigo. Além deste fator, uma extração não controlada em função principalmente da temperatura, aumenta a concentração de substâncias orgânicas polares o que dificulta a formação de micelas, porque aumenta a solubilidade molecular. Logo, o controle efetivo de parâmetros de extração para síntese de um meio dispersivo eficiente é fundamental para que o sistema nanométrico estabelecido tenha eficiência e estabilidade.

O objetivo do trabalho consiste em investigar os fatores físico-químicos presentes na síntese e armazenamento da solução de AgNPs feitas com o extrato hidroalcoólico de própolis que podem influenciar na estabilidade das AgNPs em um sistema coloidal.

## MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de própolis de *Apis mellifera* foram coletadas em Afonso Arinos (22°01'04.8" S e 43°20'01.8" W), localizada em Três Rios, região serrana do Rio de Janeiro, Brasil. O referido município possui um bioma de Mata Atlântica com o clima de tropical úmido.

Na preparação do extrato hidroalcoólico de própolis chamado de solução mãe (SM) foram utilizadas variadas massas de própolis buscando no estudo uma massa ótima para obtenção de um meio dispersivo eficiente como 2,0 g, 0,5 g e 0,1 g de própolis, além de água deionizada e álcool etílico a 95% (v/v). Após o preparo, o extrato foi submetido ao aquecimento em uma chapa aquecedora a 60°C. Para a síntese das AgNPs, o precursor utilizado é o sal inorgânico nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>) em meio aquoso com concentração de 0,01 M.

Na síntese da solução de AgNPs foram utilizados como reagentes, em uma proporção de 2:1, o extrato hidroalcoólico de própolis e a solução de nitrato de prata aquoso, respectivamente. A solução de AgNPs foi submetida a aquecimento por 60°C para aumentar a cinética da reação e favorecer a interação entre os componentes da solução.

As amostras de AgNPs analisadas no teste de estabilidade em relação aos dias, temperaturas e exposição a luz foram armazenadas com a mesma concentração de 2 mL em um Eppendorf®. Desta forma, as amostras foram direcionadas a um refrigerador a 4°C, uma estufa de esterilização e secagem analógica a 40°C e sob a bancada de experimentos com média de 25°C. Para mensurar as temperaturas foi utilizado um termômetro digital.

Todas as soluções de AgNPs foram submetidas ao espectrofotômetro de UV/Vis *Thermo Scientific Evolution 60S* para observar a formação de nanopartículas de prata através da presença do pico de SPR. Para realizar as medidas espectroscópicas foi utilizado uma cubeta de quartzo no interior do espectrofotômetro de UV/Vis para medir os comprimentos de onda do branco (extrato hidroalcoólico de própolis) e da amostra (solução de AgNPs) com varredura de 190nm a 1100nm (CHAMBERLIN et al., 2008).

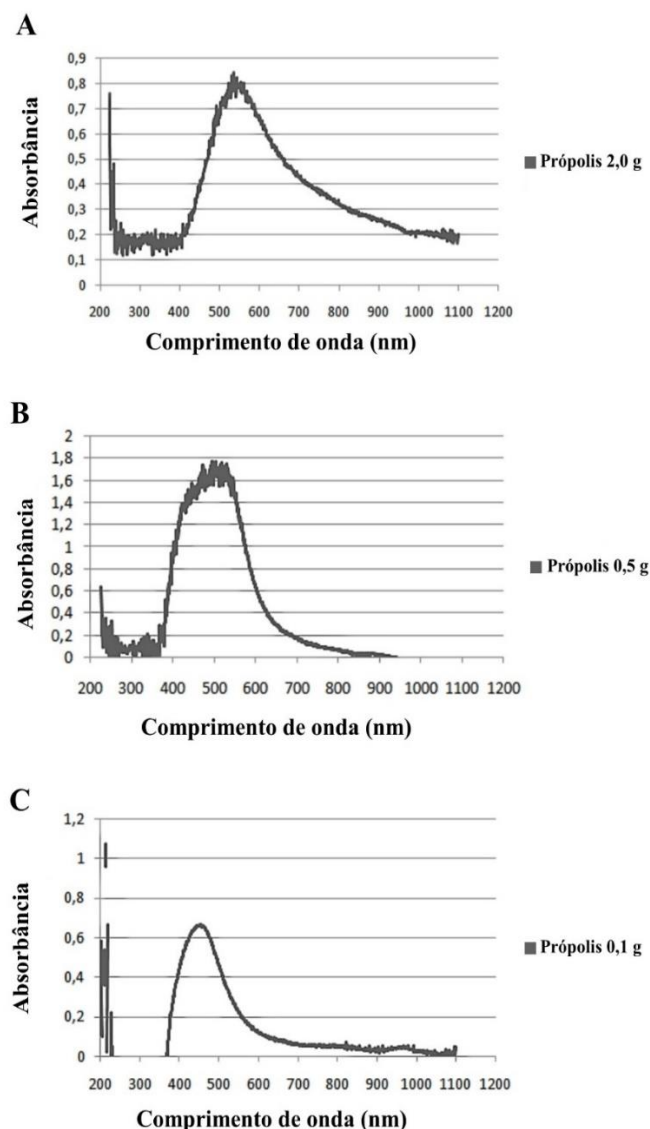
Após a caracterização das AgNPs, no espectrofotômetro de UV/Vis foi possível obter variados espectros de absorvância referentes ao pico de SPR associado as AgNPs, sendo assim a análise dos resultados possibilitou estabelecer relações entre a estabilidade das soluções de AgNPs em função dos comprimentos de onda e absorvância. Além disso, os valores de absorvância dos variados comprimentos de onda emitidos no espectrofotômetro de UV/Vis foram tratados no Excel 2016 para construção dos gráficos de dispersão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram testadas diferentes concentrações de própolis para a síntese do meio dispersivo das AgNPs para analisar a influência dessa substância no sistema coloidal. Na literatura é abordado que diferentes concentrações de própolis podem influenciar as características dispersivas das nanopartículas (DOS SANTOS; BACKX, 2019). A partir da caracterização por espectrofotometria de UV/Vis é possível analisar se houve aglomeração de nanoestruturas (MA et al., 2017) através do comprimento de onda presente na Figura 1A, Figura 1B e Figura 1C.

O pico de SPR encontrado nas amostras de extrato hidroalcoólico com 2,0g e 0,5g de própolis na Figura 1A e na Figura 1B podem indicar uma morfologia e estados de agregação de nanopartículas diferentes do que é observado no pico de SPR da Figura 1C devido ao perfil espectral com maior largura a meia altura. De acordo com a literatura, a agregação das nanopartículas são sinalizadas pelo tamanho do intervalo da largura da curva do pico de SPR (ARVISO et al., 2012). Neste sentido, quanto maior for à agregação de AgNPs ou maior for as variações morfológicas das mesmas, maior será a largura da banda do pico de SPR, ou seja, maior será a variação do seu comprimento de onda. Essas possíveis maiores aglomeração de nanoparticulados podem ser justificadas através de dados encontrados na literatura que evidenciam a grande quantidade de moléculas oriundas da própolis presentes no meio dispersivo como os ácidos fenólicos, flavonoides, dentre outras moléculas que promovem um incremento nas interações supramoleculares aumentando desta forma a aproximação das micelas presentes no sistema coloidal estabelecido (MARCUCCI et al., 2001; BADAWY et al., 2010; MOORE et al., 2015).

**Figura 1.** Caracterização no espectrofotômetro de UV/Vis feito a partir de uma solução de AgNPs sintetizada em meio dispersivo de própolis com variadas massas. (A) Solução de AgNPs sintetizada com 2,0 g de própolis. (B) Solução de AgNPs sintetizada com 0,5 g de própolis. (C) Solução de AgNPs sintetizada com 0,1 g de própolis.



Desta forma é possível analisar que o sistema, com excesso de moléculas longas que foram extraídas da própolis, acaba por inibir a eficiência do sistema coloidal, pois promove, através da química supramolecular do meio dispersivo, a perda da estabilidade da matriz coloidal.

Diante disto, é necessário investigar e compreender o comportamento dos picos de SPR que as AgNPs apresentam no espectrofotômetro de UV/Vis e relacioná-los a sua dispersão e estabilidade. Um comportamento associado a um estado de agregação e dispersão eficiente está associado à banda de SPR da amostra da Figura 1C, que apresentou a largura do pico de SPR entre o espectro de 380 e 550 nm. De acordo com o estado da arte, dentre a Figura 1A, Figura 1B e Figura 1C, o espectro da Figura 1C consiste na melhor e mais relevante rota de síntese

devido a boa dispersão e eficiência do comprimento de onda do espectro (YANG et al., 2016).

Além de testar diferentes concentrações de própolis presentes no extrato hidroalcoólico, foram testados variados tempos de aquecimento da solução de AgNPs utilizando o extrato hidroalcoólico com 0,1g de própolis. O propósito da experimentação associada à temperatura de preparo da solução consiste na seguinte premissa: observar se a energia térmica inserida no sistema influencia na formação de AgNPs. Isto porque uma vez que a temperatura influencia na energia cinética das moléculas e particulados presentes na dispersão, será possível estudar se o aumento da energia vibracional molecular implicará num nanossistema eficiente (PARESQUE et al., 2019), além de ser possível verificar maior ou menor agregação, influenciando diretamente na observação referente a tamanho e dispersão do nanossistema associada a banda de SPR (POLTE et al., 2012). Sendo assim, foram testadas diferentes temperaturas de aquecimento da SM juntamente ao AgNO<sub>3</sub> disperso em meio aquoso como 3, 5 e 7 minutos organizados na Figura 2. A absorbância e comprimento de onda do branco denominado de SM foram medidos para indicar a utilização do mesmo extrato hidroalcoólico de própolis para cada rota de síntese.

Através da experimentação juntamente aos conceitos presentes na literatura sobre energia e sistema dispersivo (WANG et al., 2017) foi possível ratificar que a energia térmica adicionada nas amostras tem influenciado o perfil do pico de SPR apresentado na Figura 2, ou seja, o aquecimento agita as moléculas propiciando a interação das espécies químicas presentes na própolis com AgNO<sub>3</sub> disposto em meio aquoso. A cinética envolvida nessa reação pode influenciar a formação das AgNPs, como evidenciado na solução de AgNPs com 7 minutos de aquecimento, enquanto nos tempos de aquecimento de 3 e 5 minutos não obtiveram energia térmica suficiente para formar as AgNPs.

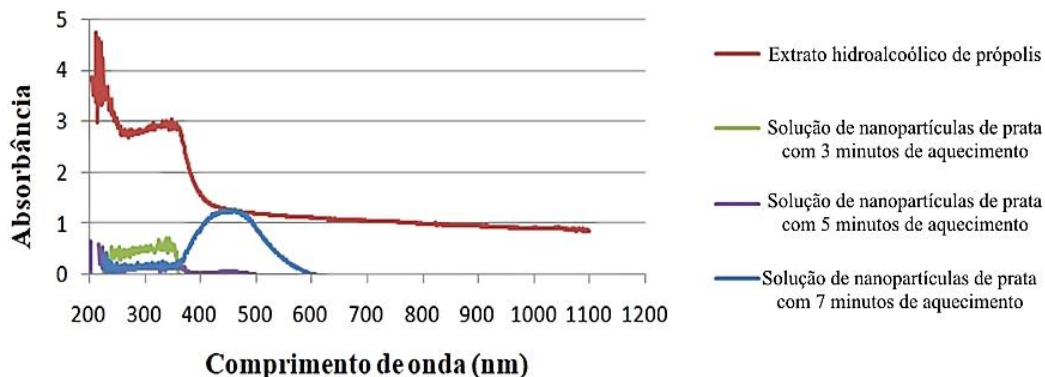
Para aplicabilidade a solução de AgNPs é necessário investigar e conhecer suas propriedades ao longo do tempo. Desta forma, se torna necessário estudos de estabilidade, temperatura de armazenamento e exposição a luz em função do tempo. As soluções foram submetidas a diferentes temperaturas com e sem exposição de luz ao longo do dia 0, 5 e 7: geladeira a 4°C, temperatura ambiente a 25°C e estufa a 40°C.

Os picos de SPR sobrepostos encontrados nas soluções de AgNPs da Figura 3A, Figura 3B e Figura 3C indicam uma característica em comum, o crescimento das AgNPs ao longo dos dias devido ao aumento no espectro do comprimento de onda dos picos de SPR.

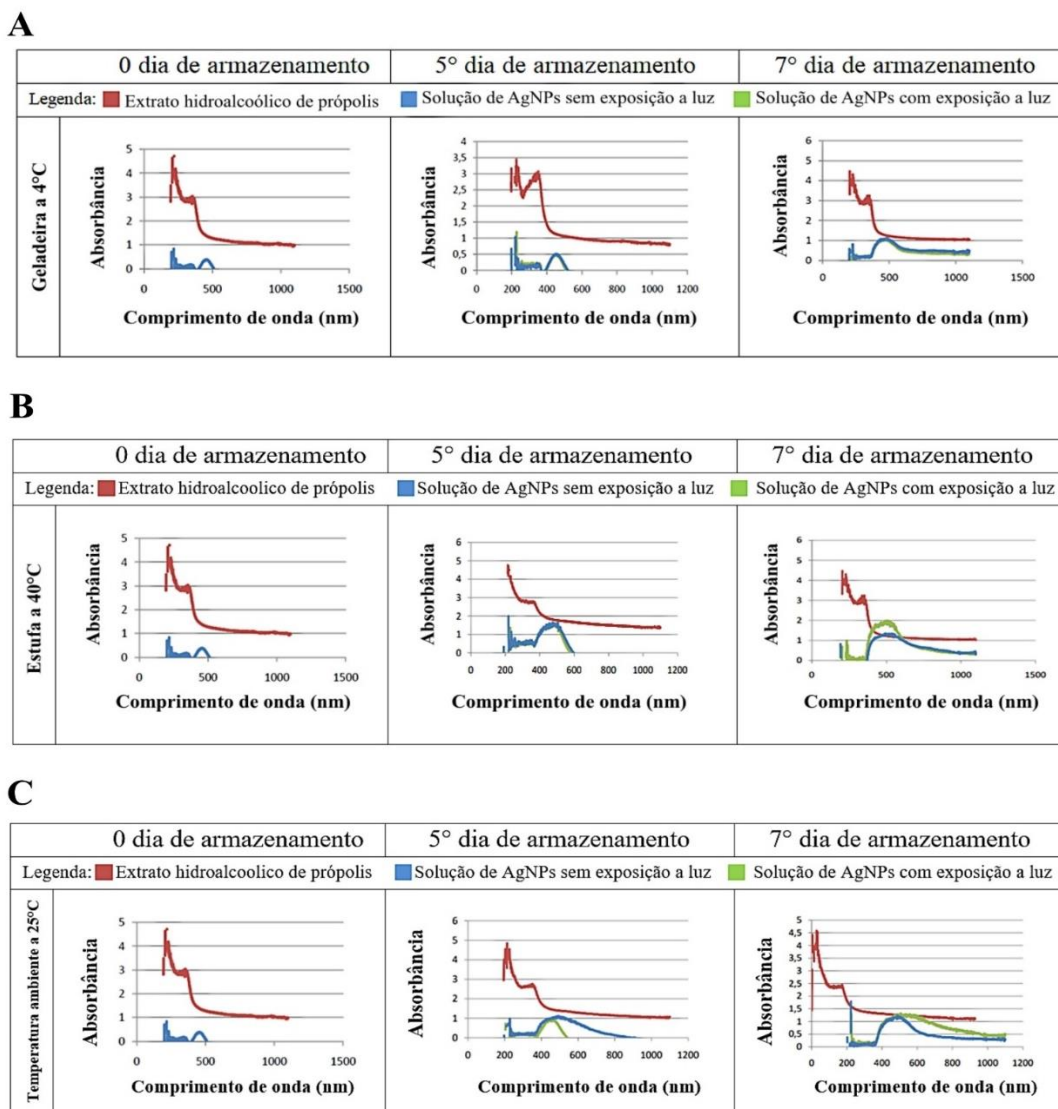
Na Figura 3A, ao comparar o pico de SPR da solução AgNPs do dia 0 ao dia 7 com as Figura 3B e Figura 3C é possível compreender que houve uma maior estabilização e menor variação na morfologia das nanopartículas no decorrer do tempo. Por apresentar o mesmo comportamento, é possível observar que os picos de SPR estão sobrepostos (solução de AgNPs com exposição a luz, linha verde, e sem exposição a luz, linha azul) estão relacionados com a cinética da temperatura de armazenamento; neste caso, a temperatura mais baixa (4°C) auxilia na baixa agregação das nanopartículas e estabiliza mais eficientemente a solução coloidal ao longo do tempo do que as temperaturas mais altas (25°C e 40°C). Este fenômeno está intrinsecamente relacionado à diminuição da energia vibracional

molecular, conferindo desta forma, uma maior estabilidade do sistema coloidal (PHU et al., 2010). Outro fator que contribui para o entendimento desse resultado é o perfil do pico de SPR que apresenta menor largura e intensidade na Figura 3A.

**Figura 2.** Caracterização no espectrofotômetro de UV/Vis feito a partir de uma solução de AgNPs sintetizada em meio dispersivo de própolis em diferentes temperaturas de aquecimento.



**Figura 3.** Caracterização no espectrofotômetro de UV/Vis de uma solução de AgNPs sintetizada em meio dispersivo de própolis armazenada em diferentes temperaturas durante 7 dias. (A) Solução de AgNPs sintetizada com 0,1 g de própolis armazenada na geladeira a 4°C. (B) Solução de AgNPs sintetizada com 0,1 g de própolis armazenada na estufa a 40°C. (C) Solução de AgNPs sintetizada com 0,1 g de própolis armazenada em temperatura ambiente a 25°C.



Na Figura 3B, observa-se que houve um aumento na intensidade do pico de SPR indicando uma maior formação de AgNPs com o tempo e maior estabilização das mesmas. Essa observação pode estar associada ao armazenamento das AgNPs em estufa a 40°C. Isto porque a energia térmica inserida ao sistema promove um aumento da agitação molecular das espécies químicas presentes no meio dispersivo diminuindo com isso o índice de agregação das nanoestruturas e, promovendo desta forma um sistema coloidal mais estável.

Figura 3C, verifica-se ao longo dos dias é possível observar que houve um aumento na intensidade e largura do pico de SPR, principalmente, na solução exposta a luz, visto que provavelmente, a exposição a luz deve ocasionar efeitos oxidativos que interferem na estabilidade do nanossistema coloidal tornando a solução mais fotossensível a temperatura ambiente.

A influência de luz preliminarmente não apresentou diferenças significativas nas amostras armazenadas na geladeira (Figura 3A) e na estufa (Figura 3B), visto que a incidência de luz nesses dois equipamentos é menor do que a exposição da luz fornecida em temperatura ambiente (Figura 3C). A partir deste resultado foi possível observar que o tempo, exposição à luz e a temperatura influenciaram na estabilização, agregação e tamanho das nanopartículas de prata.

## CONCLUSÕES

A sinergia entre a própolis e as nanopartículas de prata tem um amplo potencial na obtenção de nanossistemas eficientes e estáveis. As características do meio dispersivo agem em conjunto com as propriedades concebidas pelos fenômenos da escala nanométrica encontrados nas nanopartículas de prata e nas moléculas presentes na própolis. A solução de nanopartículas de prata confeccionada com própolis demonstrou ter, preliminarmente, estabilidade na presença de diferentes temperaturas, dias de estocagem e luminosidade, assim como evidenciou que diferentes concentrações e exposição ao calor podem alterar a estabilidade e provável agregação das nanopartículas do sistema coloidal.

## AGRADECIMENTOS

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC-UFRJ) pela concessão de bolsa.

Ao Núcleo Multidisciplinar de Pesquisa UFRJ – Xerém em Biologia (NUMPEX- BIO) e a Universidade Federal do Rio de Janeiro por todo suporte e contribuição no desenvolvimento da pesquisa.

Ao produtor rural João Márcio Mayrink e ao biotecnologista João Vitor Rios Mayrink pela doação de amostras de própolis *Apis mellifera*.

## REFERÊNCIAS

AHMED, R.; TANVIR, E. M.; HOSSEN, MD. S.; AFROZ, R.; AHMED, I.; RUMPA, N.E.N.; PAUL, S.; GAN, S. H.; SULAIMAN, S. A.; KHALIL, M. D. I. Antioxidant Properties and Cardioprotective Mechanism of Malaysian Propolis in Rats.

Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, v. 2017, p. 5370545, 2017. [10.1155/2017/5370545](https://doi.org/10.1155/2017/5370545).

ANJUM, S. I.; ULLAH, A.; KHAN, K. A.; ATTAULLAH, M.; KHAN, H.; ALI, H.; BASHIR, M. A.; TAHIR, M.; ANSARI, M. J.; GHRAMH, H. A.; ADGABA, N.; DASH, C. K. Composition and functional properties of propolis (bee glue): A review. Saudi Journal of Biological Sciences, v. 26, n. 7, p. 1695–1703, 2019. [10.1016/j.sjbs.2018.08.013](https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2018.08.013).

ANTUNES FILHO, S.; BACKX, B. P. Nanotecnologia e seus impactos na sociedade. Revista Tecnologia e Sociedade, v. 16, n. 40, p. 1–15, 2020. [10.3895/rts.v16n40.9870](https://doi.org/10.3895/rts.v16n40.9870).

ANTUNES FILHO, S.; SANTOS, O. A. L.; SANTOS, M. S.; BACKX, B. P. Exploiting Nanotechnology to Target Viruses. Journal of Nanotechnology and Nanomaterials, v. 1, n. 1, 2020. [10.33696/Nanotechnol.1.003](https://doi.org/10.33696/Nanotechnol.1.003).

BADAWY, A. M. E.; LUXTON, T. P.; SILVA, R. G.; SCHECKEL, K. G.; SUIDAN, M. T.; TOLAYMAT, T. M. Impact of Environmental Conditions (pH, Ionic Strength, and Electrolyte Type) on the Surface Charge and Aggregation of Silver Nanoparticles Suspensions. Environmental Science & Technology, v. 44, n. 4, p. 1260–1266, 2010. [10.1021/es902240k](https://doi.org/10.1021/es902240k).

CAI, W.; XIAO, C.; QIAN, L.; CUI, S. Detecting van der Waals forces between a single polymer repeating unit and a solid surface in high vacuum. Nano Research, v. 12, n. 1, p. 57–61, 2019. [10.1007/s12274-018-2176-8](https://doi.org/10.1007/s12274-018-2176-8).

CHAMBERLIN D.; HADLEY J.; LIU M.; TRUTNA R. Nanoparticle Measurement by Spectroscopic Mie Scattering. TechConnect Briefs, v. 1, n. 2008, p. 834–837, 2008.

DOS SANTOS, M.S.; BACKX, B. P. A própolis e a bionanotecnologia. A Interface do Conhecimento sobre Abelhas. Atena Editora, 2019. cap.1, p.1-12. [10.22533/at.ed.0621915101](https://doi.org/10.22533/at.ed.0621915101).

DURÁN, N.; ROLIM, W. R.; DURÁN, M.; FÁVARO, W. J.; SEABRA, A. B. Nanotoxicology of silver nanoparticles: toxicity in animals and humans. Química Nova, v. 42, n. 2, p. 206–213, 2019. [10.21577/0100-4042.20170318](https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170318).

FUNARI, C. S.; FERRO, V. O. Análise de própolis. Food Science and Technology, v. 26, n. 1, p. 171–178, 2006. [10.1590/S0101-20612006000100028](https://doi.org/10.1590/S0101-20612006000100028).

JASUJA, N. D.; GUPTA, D. K.; REZA, M.; JOSHI, S. C. Green Synthesis of AgNPs Stabilized with biowaste and their antimicrobial activities. Brazilian Journal of Microbiology, v. 45, n. 4, p. 1325–1332, 2014. [10.1590/S1517-83822014000400024](https://doi.org/10.1590/S1517-83822014000400024).

KANWAL, Z.; RAZA, M. A.; RIAZ, S.; MANZOOR, S.; TAYYEB, A.; SAJID, I.; NASEEM, S. Synthesis and characterization of silver nanoparticle-decorated cobalt nanocomposites (Co@AgNPs) and their density-dependent

- antibacterial activity. *Royal Society Open Science*, v. 6, n. 5, p. 182135, 2019. [10.1098/rsos.182135](https://doi.org/10.1098/rsos.182135).
- LEE, S. H.; JUN, B. H. Silver Nanoparticles: Synthesis and Application for Nanomedicine. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 20, n. 4, 2019. [10.3390/ijms20040865](https://doi.org/10.3390/ijms20040865).
- LI, B.; FENG, Z.; HE, L.; LI, W.; WANG, Q.; LIU, J.; HUANG, J.; ZHENG, Y.; MA, Y.; YANG, X.; WANG, K. Self-Assembled Supramolecular Nanoparticles for Targeted Delivery and Combination Chemotherapy. *ChemMedChem*, v. 13, n. 19, p. 2037–2044, 2018. [10.1002/cmdc.201800291](https://doi.org/10.1002/cmdc.201800291).
- LIAW, J. W.; TSAI, S. W.; LIN, H. H.; YEN, T. C.; CHEN, B. R. Wavelength-dependent Faraday–Tyndall effect on laser-induced microbubble in gold colloid. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 113, n. 17, p. 2234–2242, 2012. [10.1016/j.jqsrt.2012.08.002](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.08.002).
- LINIC, S.; ASLAM, U.; BOERIGTER, C.; MORABITO, M. Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles. *Nature Materials*, v. 14, n. 6, p. 567–576, 2015. [10.1038/nmat4281](https://doi.org/10.1038/nmat4281).
- LUSTOSA, S. R.; GALINDO, A. B.; NUNES, L. C. C.; RANDAU, K. P.; ROLIM NETO, P. J. Propolis: updates on chemistry and pharmacology. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 18, n. 3, p. 447–454, 2008. [10.1590/S0102-695X2008000300020](https://doi.org/10.1590/S0102-695X2008000300020).
- MA, X.; ZARE, Y.; RHEE, K. Y. A Two-Step Methodology to Study the Influence of Aggregation/Agglomeration of Nanoparticles on Young's Modulus of Polymer Nanocomposites. *Nanoscale Research Letters*, v. 12, n. 1, p. 621, 2017. [10.1186/s11671-017-2386-0](https://doi.org/10.1186/s11671-017-2386-0).
- MARCUCCI, M. C.; FERRERES, F.; GARCÍA-VIGUERA, C.; BANKOVA, V. S.; DE CASTRO, S. L.; DANTAS, A. P.; VALENTE, P. H.; PAULINO, N. Phenolic compounds from Brazilian propolis with pharmacological activities. *Journal of Ethnopharmacology*, v. 74, n. 2, p. 105–112, 2001. [10.1016/s0378-8741\(00\)00326-3](https://doi.org/10.1016/s0378-8741(00)00326-3).
- MELO JR., M. A.; SANTOS, L. S. S.; GONÇALVES, M. do C.; NOGUEIRA, A. F. Preparation of silver and gold nanoparticles: a simple method to introduce nanotechnology into teaching laboratories. *Química Nova*, v. 35, n. 9, p. 1872–1878, 2012. [10.1590/S0100-40422012000900030](https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000900030).
- MOORE, T. L.; RODRIGUEZ-LORENZO, L.; HIRSCH, V.; BALOG, S.; URBAN, D.; JUD, C.; ROTHEN-RUTISHAUSER, B.; LATTUADA, M.; PETRI-FINK, A. Nanoparticle colloidal stability in cell culture media and impact on cellular interactions. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 17, p. 6287–6305, 2015. [10.1039/C4CS00487F](https://doi.org/10.1039/C4CS00487F).
- PARESQUE, M.; OLIVEIRA, E.; DE CASTRO, J. Influência do tempo de revestimento no tamanho e estabilidade de nanopartículas de magnetita para tratamentos de hipertermia magnética. *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*, v. 16, 2019. [10.4322/2176-1523.20191639](https://doi.org/10.4322/2176-1523.20191639).
- PEREIRA, A. S.; SEIXAS, F. R. M. S.; AQUINO NETO, F. R. De. Propolis: 100 years of research and future perspectives. *Química Nova*, v. 25, n. 2, p. 321–326, 2002. [10.1590/S0100-40422002000200021](https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000200021).
- PHU, D. V.; LANG, V. T. K.; LAN, N. T. K.; DUY, N. N.; CHAU, N. D.; DU, B. D.; CAM, B. D.; HIEN, N. Q. Synthesis and antimicrobial effects of colloidal silver nanoparticles in chitosan by  $\gamma$ -irradiation. *Journal of Experimental Nanoscience*, v. 5, n. 2, p. 169–179, 2010. [10.1080/17458080903383324](https://doi.org/10.1080/17458080903383324).
- POLTE, J.; TUAEV, X.; WUITHSCHICK, M.; FISCHER, A.; THUENEMANN, A. F.; RADEMANN, K.; KRAEHNERT, R.; EMMERLING, F. Formation Mechanism of Colloidal Silver Nanoparticles: Analogies and Differences to the Growth of Gold Nanoparticles. *ACS Nano*, v. 6, n. 7, p. 5791–5802, 2012. [10.1021/nn301724z](https://doi.org/10.1021/nn301724z).
- PRASAD, R. Synthesis of Silver Nanoparticles in Photosynthetic Plants. *Journal of Nanoparticles*, v. 2014, 2014. [10.1155/2014/963961](https://doi.org/10.1155/2014/963961).
- REDASANI, V. K.; PATEL, P. R.; MARATHE, D. Y.; CHAUDHARI, S. R.; SHIRKHEDKAR, A. A.; SURANA, S. J. A review on derivative uv-spectrophotometry analysis of drugs in pharmaceutical formulations and biological samples review. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 63, n. 3, p. 4126–4134, 2018. [10.4067/s0717-97072018000304126](https://doi.org/10.4067/s0717-97072018000304126).
- REIMERS, J. R.; FORD, M. J.; MARCUCCIO, S. M.; ULSTRUP, J.; HUSH, N. S. Competition of van der Waals and chemical forces on gold–sulfur surfaces and nanoparticles. *Nature Reviews Chemistry*, v. 1, n. 2, p. 1–13, 2017. [10.1038/s41570-017-0017](https://doi.org/10.1038/s41570-017-0017).
- ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Strategies to increase sensitivity in UV-VIS spectrophotometry. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 807–812, 2004. [10.1590/S0100-40422004000500021](https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500021).
- RODRIGUES, J. F. B.; BRANDÃO, P. E. de S.; GUIMARÃES, P. Q.; PINTO, M. R. de O.; WELLEN, R. M. R.; FOOK, M. V. L. Aplicação de método estatístico no estudo da influência do peróxido de hidrogênio e do borohidreto de sódio na síntese de nanopartículas de prata (AGNPS). *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 24, n. 3, 2019. [10.1590/s1517-707620190003.0708](https://doi.org/10.1590/s1517-707620190003.0708).
- SANTOS, J. F. L.; SANTOS, M. J. L.; THESING, A.; TAVARES, F.; GRIEP, J.; RODRIGUES, M. R. F. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. *Química Nova*, v. 39, n. 9, p. 1098–1111, 2016. [10.21577/0100-4042.20160126](https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160126).
- SANTOS, M.; SANTOS, O.; FILHO, S.; SANTANA, J.; SOUZA, F.; BACKX, B. Can Green Synthesis of Nanoparticles be Efficient all Year Long? *Nanomaterial Chemistry and Technology*, v.1, p. 32–36, 2019. [10.33805/2690-2575.107](https://doi.org/10.33805/2690-2575.107).

SFORCIN, J. M. Biological Properties and Therapeutic Applications of Propolis. *Phytotherapy research: PTR*, v. 30, n. 6, p. 894–905, 2016. [10.1002/ptr.5605](https://doi.org/10.1002/ptr.5605).

SHARMA, R. K.; GULATI, S.; MEHTA, S. Preparation of Gold Nanoparticles Using Tea: A Green Chemistry Experiment. *Journal of Chemical Education*, v. 89, n. 10, p. 1316–1318, 2012. [10.1021/ed2002175](https://doi.org/10.1021/ed2002175).

WANG, X.; QIN, M.; FANG, F.; JIA, B.; WU, H.; QU, X.; VOLINSKY, A. A. Effect of glycine on one-step solution combustion synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 719, p. 288–295, 2017. [10.1016/j.jallcom.2017.05.187](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.187).

YANG, H.; WANG, Y.; CHEN, X.; ZHAO, X.; GU, L.; HUANG, H.; YAN, J.; XU, C.; LI, G.; WU, J.; EDWARDS, A. J.; DITTRICH, B.; TANG, Z.; WANG, D.; LEHTOVAARA, L.; HÄKKINEN, H.; ZHENG, N. Plasmonic twinned silver nanoparticles with molecular precision. *Nature Communications*, v. 7, n. 1, p. 12809, 2016. [10.1038/ncomms12809](https://doi.org/10.1038/ncomms12809).

ZHANG, X.-F.; LIU, Z.-G.; SHEN, W.; GURUNATHAN, S. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 17, p. 1534, 2016. [10.3390/ijms17091534](https://doi.org/10.3390/ijms17091534).