

Síntese verde de nanopartículas de óxido de zinco

Green synthesis of zinc oxide nanoparticles

Nidria Dias Cruz¹, Ezequiel Gallio¹,
Darci Alberto Gatto²

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Rio Grande do Sul, RS, Brasil.

e-mail: nidria_cruz@hotmail.com; egeng.florestal@gmail.com

² Centro de Engenharias, Engenharia Industrial Madeireira, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, Brasil.

e-mail: darcigatto@yahoo.com

RESUMO

O interesse pela síntese de nanopartículas utilizando extratos vegetais vem crescendo nas últimas décadas, devido a não geração de resíduos de químicos tóxicos e condições mais brandas de síntese. O Brasil é um dos líderes em florestas plantadas, principalmente do gênero *Eucalyptus*, em razão disso o objetivo deste trabalho foi sintetizar nanopartículas de óxido de zinco utilizando extrato etanólico das folhas de *Eucalyptus dunnii*. As folhas foram secas e moídas para obtenção de pó, 10 g deste foram adicionadas em 100 mL de álcool etílico, a solução foi mantida em banho-maria a 80 °C por 75 min, a solução foi filtrada para obtenção do extrato. Para a síntese utilizou-se 20 mL de extrato e 1,57 g de acetato de zinco, a solução foi mantida a 80 °C sob agitação magnética vigorosa por 20 min, transcorrido o tempo foi realizado tratamento térmico em mufla a 500 °C por 2h. As nanopartículas obtidas apresentaram característica cristalina e diâmetro médio de 32,24 nm. O espectro FTIR do extrato apresentou diversos picos relacionados a compostos redutores capazes de realizar a síntese, enquanto o espectro das nanopartículas demonstrou que mesmo após a calcinação, ainda se detecta a presença de compostos orgânicos que podem ser responsáveis pela estabilização das mesmas. Sendo assim, o extrato etanólico de *E. dunnii* possui capacidade redutora para realizar a síntese de nanopartículas cristalinas de óxido de zinco.

Palavras-chave: eucalipto, ZnO, biossíntese, *Eucalyptus dunnii*.

ABSTRACT

The interest in the synthesis of nanoparticles using plant extracts has been growing in recent decades due to the non-generation of toxic chemical residues and bland synthesis conditions. Brazil is one of the leaders in planted forests, mainly of the genus *Eucalyptus*, because of this the objective of this work was to synthesize nanoparticles of zinc oxide using ethanolic extract of the leaves of *Eucalyptus dunnii*. The leaves were dried and ground to obtain powder, 10 g of this was added in 100 ml of ethyl alcohol, the solution was kept in a water bath at 80 °C for 75 min, the solution was filtered to obtain the extract. For the synthesis 20 mL of extract and 1.57 g of zinc acetate were used, the solution was maintained at 80 °C under vigorous magnetic stirring for 20 min, after which the heat treatment was carried out in a muffle at 500 °C for 2 h. The obtained nanoparticles presented crystalline characteristic and average diameter of 32,24 nm. The FTIR spectrum of the extract showed several peaks related to reducing compounds capable of performing the synthesis, while the spectrum of the nanoparticles showed that even after calcination, the presence of organic compounds that can be responsible for their stabilization is still detected. Thus, the ethanolic extract of *E. dunnii* has a reducing capacity to perform the synthesis of crystalline nanoparticles of zinc oxide.

Keywords: eucalyptus, ZnO, biosynthesis, *Eucalyptus dunnii*.

1. INTRODUÇÃO

A pesquisa relacionada a síntese de nanopartículas metálicas utilizando extratos vegetais tem crescido ano após ano, já foram utilizados extratos de flores, folhas e cascas de diversas espécies para tal fim. A biossínte-

se, ou síntese verde de nanopartículas não utiliza solventes tóxicos, nem condições extremas como elevadas pressões e temperaturas [1].

O mecanismo exato da síntese de nanopartículas por extratos de plantas ainda não foi elucidado, mas sugere-se que proteínas, aminoácidos, ácidos orgânicos, vitaminas e ainda metabólitos secundários como flavonoides, polifenóis, polissacarídeos dentre outros são os responsáveis por reduzir os sais metálicos e estabilizar as nanopartículas, realizando as duas funções ao mesmo tempo [2].

Noruzi [1] sugere que a biossíntese utilizando extrato de plantas é mais adequada para produção em grande escala do que a utilização de micro-organismos, segundo o autor as plantas são mais seguras e levam menos tempo para realizar a síntese, já os micro-organismos muitos são patogênicos e levam vários dias para conseguirem reduzir os sais metálicos.

Nanopartículas de óxido de zinco já foram eficientemente sintetizadas com extratos de várias espécies vegetais como *Trifolium platense* [3], *Moringa oleífera* [4], *Ocimum basilicum* [5], *Ceropegia candelabrum* [6], *Azadirachta indica* [7] e *Eucalyptus globulus* [8].

O Brasil é atualmente um dos líderes mundiais em florestas plantadas, possuindo mais de 7,84 milhões de hectares, sendo mais de 72% dessa área do gênero *Eucalyptus* [9]. A colheita destas florestas gera resíduos, dos quais a maior parte é formada por folhas, galhos e cascas somando quase 40 milhões de toneladas no ano de 2014 [10]. Visando o aproveitamento de parte desses resíduos para um destino mais nobre, o objetivo deste trabalho foi utilizar o extrato foliar etanólico da espécie *Eucalyptus dunnii* Maiden para sintetizar nanopartículas de óxido de zinco (ZnO NPs).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção e processamento das folhas

As folhas da espécie *Eucalyptus dunnii* Maiden foram obtidas em uma propriedade particular no interior da cidade de Morro Redondo, estado do Rio Grande do Sul. As árvores possuem de 4 a 7 anos de idade e encontram-se na mesma posição solar.

Após coletadas, as folhas foram secas em estufa com circulação forçada de ar por 48 h a 36 °C e moídas em moinho de facas tipo Willey. O pó não foi peneirado, sendo utilizadas todas as granulometrias para a extração, e manteve-se o mesmo sob refrigeração a 4° C e ao abrigo de luz, para evitar possíveis problemas com fotodegradação de compostos orgânicos.

2.2 Preparo do extrato

Para a extração de compostos fenólicos, adicionou-se em erlenmeyers de 250 mL, 10g de folhas moídas e 100 mL de etanol, a extração se deu em banho termostático a 80 °C por 75 min.

Após o tempo de extração as soluções foram centrifugadas a 3200 rpm por 10 min e filtradas a vácuo com papel filtro de celulose, e os extratos transferidos para frascos com rosca e mantidos a 4°C na ausência de luz para posterior análise.

2.3 Quantificação de compostos fenólicos

Determinou-se o teor de compostos fenólicos totais pelo método de Folin-Ciocalteu segundo metodologia adaptada de Singleton *et al.* [11].

A solução padrão de ácido gálico foi preparada diluindo-se 0,05g em 100 mL de metanol, obtendo-se concentração de 50 g.L⁻¹. A partir dessa solução realizou-se diluições para obter as concentrações de 0,025, 0,05, 1, 0,15, 0,2 e 0,25 g.L⁻¹. Com essas diferentes concentrações construiu-se a curva padrão de ácido gálico seguindo o seguinte procedimento, em tubos de ensaio foram acrescentados 0,1 mL de cada diluição, 3 mL de água destilada e 0,3 mL de reagente Folin Ciocalteu, a solução foi agitada e mantida em repouso por 3 min. Após o repouso acrescentou-se 2 mL de carbonato de sódio 7,5% (m/v) e envolveu-se os tubos em papel alumínio que são mantidos em banho-maria por 30 min a 37 °C. As leituras de absorbância foram realizadas em espectrofotômetro UV-vis (UV-2600, Shimadzu) com comprimento de onda de 765 nm.

Para a quantificação dos fenólicos totais as amostras foram diluídas em proporção 1:30 para possibilitar a leitura. O procedimento adotado é o mesmo utilizado para a construção da curva padrão, substituindo-se as diluições da solução padrão pela amostra analisada. Para calcular os fenólicos totais utiliza-se a Equação 1.

$$\text{Fenólicos totais} \left(\frac{\text{mg}_{\text{EAG}}}{\text{g}_{\text{amostra}}} \right) = \frac{\text{Concentração em } (\text{mg}_{\text{EAG}})}{\text{massa da amostra (g)}} \quad (1)$$

Em que:

mg_{EAG} = mg em equivalentes de ácido gálico

$\text{g}_{\text{amostra}}$ = 1

Concentração = obtida através da equação da regressão

Massa de amostra = quantidade de amostra utilizada na extração (10 g)

2.4 Síntese verde

O método de síntese foi baseado no trabalho de Rehana *et al.* [12], foram utilizados 1,57 g de sal precursor acetato de zinco dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e 20 mL de extrato de *E. dunnii* sob agitação magnética vigorosa na temperatura de 80°C por 20 min. Transcorrido o tempo de síntese a amostra foi levada a mufla ainda fria, ligou-se a mesma que possui taxa de aquecimento de aproximadamente 12 °C.min⁻¹ até 500 °C, na qual permaneceu durante 2h.

O procedimento de aquecimento da mufla foi adotado para evitar a fervura imediata e consequente aumento de volume da solução, a qual poderia virar dentro da mufla.

O pó de coloração acinzentada obtido foi dispersado com auxílio de almofariz e pistilo e armazenado até realizações das análises.

2.5 Difração de raio-X (DRX)

Para determinar a estrutura cristalina dos dois óxidos realizou-se a análise no Difratorômetro de Raios X (Bruker, D8 Advance) pertencente ao Centro de Microscopia da Região Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), utilizando radiação Cu K α 1 ($\lambda=1,5418\text{\AA}$), com 40 kV e 340 mA em um intervalo de 10 a 90° com varredura de 0.05°/min.

O arquivo CIF utilizado para identificar os picos cristalinos dos difratogramas foi obtido da base de dados de acesso livre COD (Crystallography Open Database). Sendo que a geração dos difratogramas, visualização da estrutura tridimensional e dos planos hkl foi realizada através do software Mercury 4.0.0.

Posteriormente, determinou-se o tamanho de cristalito através da equação de Debye-Scherrer (Equação 2) [13].

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Em que:

$D_{h,k,l}$ = diâmetro do cristalito;

k = fator de forma da esfera (0,89);

θ = ângulo de difração;

β = metade da largura total (FWHM) do pico;

λ = comprimento de onda de raios-X.

2.6 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise foi realizada para determinar os grupos funcionais ligados às nanopartículas após a síntese e o tratamento térmico, o que permitiu ter um indicio de quais são os compostos responsáveis por estabilizar as mesmas.

O pó obtido após a secagem e/ou tratamento térmico e a amostra de extrato foram analisados em um equipamento FTIR modelo Jasco 4100 equipado com refletância total atenuada (ATR) pertencente ao Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). Os es-

pectros de FTIR foram recolhidos com gama de 4000 cm^{-1} até 600 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

3. RESULTADOS

A equação da curva padrão de ácido gálico (Eq. 3) obtida através da regressão linear realizada apresentou coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,9961, ou seja, 99,61% da variação dos resultados pode ser explicada pela equação, sendo esta adequada para calcular a concentração de compostos fenólicos presentes no extrato de *E. dunnii*.

$$y = 0,0023x + 0,0087 \quad (3)$$

A Figura 1 representa o difratograma da amostra de óxido de zinco (ZnO) obtida após o tratamento térmico, a ficha de identificação utilizada para identificar o composto foi a COD ID 2300450 e os picos de difração estão localizados em $31,77^\circ$, $34,43^\circ$, $36,26^\circ$, $47,54^\circ$, $56,58^\circ$, $62,84^\circ$, $66,35^\circ$, $67,92^\circ$, $69,06^\circ$, $72,56^\circ$, $76,92^\circ$, $81,39^\circ$ e $89,57^\circ$ característicos da estrutura cristalina hexagonal tipo wurtzita. O difratograma não apresenta picos contaminantes. O diâmetro médio de cristalito obtido através da equação de Debye-Scherrer foi de $32,24\text{ nm}$.

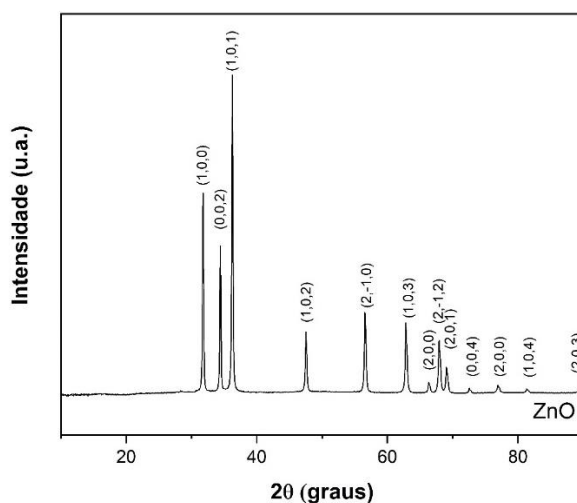


Figura 1: Difratograma das nanopartículas de óxido de zinco.

A Figura 2 são os espectros FTIR do extrato etanólico das folhas de *E. dunnii* e das nanopartículas após o tratamento térmico. O pico em 3350 cm^{-1} é referente a hidroxilas de álcoois e fenóis, os picos entre 2890 e 3110 cm^{-1} podem se referir a hidroxilas de ácidos carboxílicos e estiramento de ligações C-H de alcanos, picos em torno de 1735 - 1745 cm^{-1} indicam a presença do estiramento de ligações C=O de carbonilas, anidridos, ésteres, aldeídos e cetonas, pico em 1625 cm^{-1} refere-se a presença de dobramento da ligação N-H de amins primárias e estiramento de C-C de compostos aromáticos, 1598 cm^{-1} pode indicar a presença de estiramento de ligações N-O de nitro compostos e C-C de aromáticos, pico em 1444 cm^{-1} pode referir-se ao dobramento de ligações C-H de alcanos e estiramento de C-C de aromáticos, 1311 - 1373 cm^{-1} acusa existência de estiramento de ligações N-O de nitro compostos e dobramento de C-H de alcanos e 1220 cm^{-1} comprova a presença de estiramento de ligações C-N de amins alifáticas e C-O de ésteres, éters, álcoois e ácidos carboxílicos [14].

A presença dos picos referentes ao extrato no espectro das nanopartículas indica que mesmo após o tratamento térmico ainda há a presença de compostos orgânicos estabilizando-as.

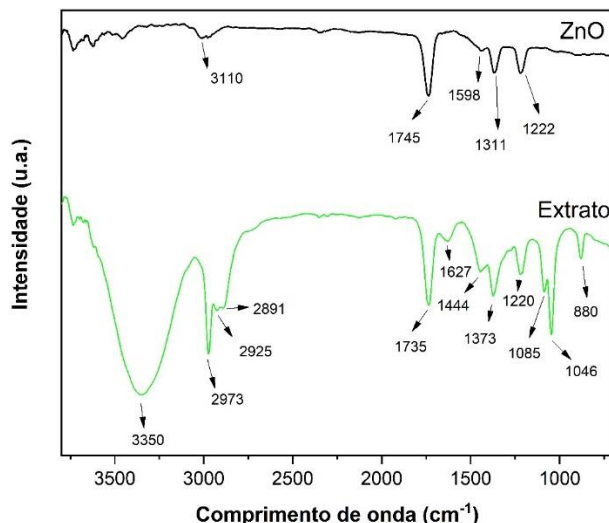


Figura 2: Espectros FTIR das amostras de extrato e de nanopartículas de ZnO

4. DISCUSSÃO

A análise de difração de raio-X possibilitou comprovar que o composto obtido foi óxido de zinco (ZnO) além de indicar que não há presença de contaminantes. O diâmetro médio de partícula de 32,24 nm foi maior que o encontrado por Reddy *et al.* [8] utilizando *Eucalyptus globulus*, porém menor que os diâmetros encontrados utilizando plantas como de *Ocimum basilicum* [5], *Corriandrum* [15] e *Trifolium pretense* [3].

O diâmetro das nanopartículas pode ser influenciado por fatores como concentração de sal precursor e de extrato, tempo e temperatura de síntese, além de tempo e temperatura de calcinação. Ainda quanto maior a temperatura do tratamento térmico empregado, maior o diâmetro de partícula obtida, porém também há acréscimo na cristalinidade das mesmas [4].

Matinise *et al.* [4] também observaram que quanto menor a concentração de sal precursor, menor foi o diâmetro de partícula obtido para o método que testaram, sendo assim se fossem testados neste método de síntese concentrações menores de acetato de zinco o diâmetro da partícula obtida poderia ser ainda menor.

As nanopartículas de ZnO podem ser aplicadas nas mais diversas áreas, pois possuem ação antibacteriana [3, 6], inseticida [17], capacidade de degradação de corantes [8], além de conferir proteção contra raios ultravioleta [17].

Os espectros FTIR demonstraram que o extrato possui diversos compostos orgânicos redutores, capazes de sequestrar radicais e reduzir o sal acetato de zinco para a síntese de ZnO. Entre esses estão os compostos fenólicos e os ácidos carboxílicos.

Após o tratamento térmico a 500 °C ainda restaram cinco picos no espectro das ZnO NPs, sendo estes referentes provavelmente a ácidos carboxílicos, alcanos, carbonilas, anidridos, aldeídos, cetonas, nitro compostos, aromáticos, aminas e álcoois. O mesmo comportamento foi identificado por Elumalai e Velmurugan [7] e Reddy *et al.* [8], os quais concluem que compostos como fenóis, ácidos carboxílicos, álcoois e aminas podem estar agindo como estabilizantes, formando um revestimento em torno das NPs impedindo a aglomeração das mesmas.

5. CONCLUSÕES

Conclui-se que o extrato etanólico de *Eucalyptus dunnii* possui a capacidade de sintetizar nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) de maneira fácil e rápida. As nanopartículas obtidas possuem diâmetro médio de 32,24 nm e são estabilizadas por compostos orgânicos provenientes do extrato. São necessários ainda a realização de testes de ação antibacteriana e antifúngica para determinar se as NPs obtidas pela síntese verde com extrato de *Eucalyptus dunnii* apresentam a mesma eficácia que as obtidas através de outras plantas e/ou métodos.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal de Rio Grande (FURG) pela disponibilização de equipamento para realização do trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] NORUZI, M., “Biosynthesis of gold nanoparticles using plant extracts”, *Bioprocess and biosystems engineering*, v. 38, n. 1, pp. 1–14, 2015.
- [2] DUAN, H., WANG, D., LI, Y. “Green chemistry for nanoparticle synthesis”, *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 16, pp. 5778–5792, Ago. 2015.
- [3] DOBRUCKA, R., DŁUGASZEWSKA, J., “Biosynthesis and antibacterial activity of ZnO nanoparticles using *Trifolium pratense* flower extract”, *Saudi Journal of Biological Sciences*, v. 23, n. 4, pp. 517–523, 2016.
- [4] MATINISE, N., FUKU, X.G., KAVIYARASU, K., *et al.*, “ZnO nanoparticles via *Moringa oleifera* green synthesis: Physical properties & mechanism of formation”, *Applied Surface Science*, v. 406, pp. 339–347, 2017.
- [5] SALAM, H.A., SIVARAJ, R., VENCKATESH, R., “Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles from *Ocimum basilicum* L. var. *purpurascens* Benth.-Lamiaceae leaf extract”, *Materials Letters*, v. 131, pp. 16–18, 2014.
- [6] MURALI, M., MAHENDRA, C., NAGABHUSHAN, *et al.*, “Antibacterial and antioxidant properties of biosynthesized zinc oxide nanoparticles from *Ceropegia candelabrum* L. – An endemic species”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 179, pp. 104–109, maio 2017.
- [7] ELUMALAI, K., VELMURUGAN, S., “Green synthesis, characterization and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles from the leaf extract of *Azadirachta indica* (L.)”, *Applied Surface Science*, v. 345, pp. 329–336, 2015.
- [8] REDDY, S.B., MANDAL, B.K., “Facile green synthesis of zinc oxide nanoparticles by *Eucalyptus globulus* and their photocatalytic and antioxidant activity”, *Advanced Powder Technology*, v. 28, n. 3, pp. 785–797, 2017.
- [9] IBÁ, Indústria Brasileira de Árvores. *Anuário Estatístico: Ano base 2016*. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf>.
- [10] IBÁ, Indústria Brasileira de Árvores. *Anuário Estatístico: Ano base 2014*. Disponível em: <http://www.ipef.br/estatisticas/relatorios/anuario-iba_2015.pdf>.
- [11] SINGLETON, V.L., ORTHOFER, R., LAMUELA-RAVENTÓS, R.M., “Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent”, *Methods in Enzymology*, v. 299, pp. 152–178, 1999.
- [12] REHANA, D., MAHENDIRAN, D., KUMAR, R.S., *et al.*, “Evaluation of antioxidant and anticancer activity of copper oxide nanoparticles synthesized using medicinally important plant extracts”, *Biomedicine and Pharmacotherapy*, v. 89, pp. 1067–1077, 2017.
- [13] KLUG, A.H.L., *X-Ray Powder Procedures*, New York, Wiley, 1962.
- [14] PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., *et al.*, *Introdução à Espectroscopia*, Tradução da 4 ed., São Paulo, Cengage Learning, 2010.
- [15] GNANASANGEETHA, D., SARALATHAMBAVANI, D., “One Pot Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles via Chemical and Green Method”, *Research Journal of Material Sciences*, v. 1, n. 7, pp. 2320–6055, 2013.
- [16] MATINISE, N., FUKU, X.G., KAVIYARASU, K., *et al.*, “ZnO nanoparticles via *Moringa oleifera* green synthesis: Physical properties & mechanism of formation”, *Applied Surface Science*, v. 406, p. 339–347, 2017.
- [17] CLAUSEN, C.A., KARTAL, S.N., ARANGO, R.A., *et al.*, “The role of particle size of particulate nano-zinc oxide wood preservatives on termite mortality and leach resistance”, *Nanoscale Research Letters*, v. 6, n. 1, pp. 427, 15 jun. 2011.

ORCID

Nidria Dias Cruz

<https://orcid.org/0000-0002-0125-6126>



Ezequiel Gallio
Darci Alberto Gatto

<https://orcid.org/0000-0002-0603-1065>
<https://orcid.org/0000-0002-6805-3243>