

SINTESE VERDE DO ZrO_2 POR DIFERENTES EXTRATOS: UM ESTUDO COMPARATIVO DAS FASES OBTIDAS POR ANÁLISE DE DRX

Data de aceite: 02/06/2024

Diego Rogério Pinto do Nascimento

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA)
Departamento Acadêmico de Química (DAQ)
São Luís – Maranhão
<https://orcid.org/0000-0002-5009-4370>

Adriana das Mercês Pereira Ferreira

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA)
Departamento Acadêmico de Química (DAQ)
São Luís – Maranhão
<https://orcid.org/0000-0001-7237-5694>

Naldirene do Nascimento Fonseca

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA)
Departamento Acadêmico de Química (DAQ)
São Luís – Maranhão
<https://orcid.org/0000-0002-5463-7459>

José Hilton Gomes Rangel

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA)
Departamento Acadêmico de Química (DAQ)
São Luís – Maranhão
<https://orcid.org/0000-0001-7372-6281>

1. INTRODUÇÃO

Com o intuito de diminuir os impactos ambientais provenientes de diferentes contaminantes químicos lançados direta ou indiretamente ao meio ambiente, métodos empregados na síntese de óxidos e nanopartículas têm sido adaptados e até modificados de modo a mitigar possíveis contaminações. Neste aspecto, a utilização de extratos vegetais no processo de obtenção de tais compostos é uma alternativa muito viável, uma vez que pode substituir solventes orgânicos com alto nível de toxicidade (DUAN, H., WANG, D. e LI, Y, 2015).

Os extratos vegetais usados em processos de biossíntese podem ser provenientes das folhas, bulbos, pétalas ou dos frutos e, como já relato por alguns autores, têm sido usados para preparar nanopartículas de óxidos metálicos dentre outros biomateriais (KOTEESWARI, Prabhu *et. al.*, 2022). Diversos autores têm adotado uma rota mais verde de modo a prevenir a poluição. Alguns trabalhos

utilizando extratos de plantas já foram relatados na literatura. Aritonang *et.al.* (2019) utilizaram o extrato aquoso das folhas de *Impatiens Balsamina* na síntese de nanopartículas de prata, pelo método hidrotérmico com objetivo de verificar sua atividade antimicrobiana. A partir da mesma espécie vegetal de interesse Angasa *et. al.* (2020) sintetizaram Zn_2SnO_4 para verificar seu efeito nas propriedades fotocatalíticas, estruturais, ópticas e morfológicas do material obtido, respectivamente. Roy *et. al* (2017) usaram extrato da mesma planta na síntese de nanopartículas de cobre.

Trabalhos derivados de extratos de outros tipos de plantas também são mencionados. Sharma *et.al* (2015) prescreve uma rota sintética de nanopartículas de cobre empregando extrato de *Calotropis Gigantea* e suas aplicações em células solares sensibilizadas por corante. Haritha *et.al* sintetizaram (2016) nanopartículas de SnO_2 a partir das cascas da raiz da *Catunaregam spinosa* e examinaram sua capacidade fotocatalítica na degradação de um diazo corante, além de estudar sua cinética reacional. Já Vaishnav *et. al* (2017) testaram a capacidade antimicrobiana e caracterizaram as nanopartículas de óxido de zinco usando extrato alcoólico de *Celosia Argentea*.

Nanopartículas de ZnO também foram sintetizadas por meio de síntese biogênica envolvendo extratos de *Syzygium Cumini* para degradar o azul de metileno para a determinação da sua atividade fotocatalítica. Estudos feitos relatam pela primeira vez a biossíntese de nanopartículas de ZrO_2 utilizando extrato de folhas de *Aloe Vera* como agente hidrolisante em vez de produtos químicos sintéticos (GOWRI, S.; R. GANDHI; M. SUNDRARAJAN.,2014). Outros autores relatam o método verde de síntese de nanopartículas de zircônia usando extrato aquoso de folhas de *Lagerstroemia speciosa*. As nanopartículas sintetizadas foram estudadas quanto à degradação do corante azo sob irradiação solar e atividade citotóxica contra linhagens celulares MCF-7 (SARASWATHI, Sai *et. al.*, 2017).

O óxido de zircônio é um material de caráter inorgânico versátil. É altamente resistente à abrasão, fratura e corrosão. É caracterizado por alta constante dielétrica, condutividade iônica, amplo gap óptico, alta estabilidade química e térmica, baixa perda óptica e alta transparência, o que permite que seja utilizado como material multiuso em aplicações científicas e tecnológicas, como isoladores de calor, dispositivos ópticos e luminescentes, sensores de gás, células a combustível, suportes de catalisadores e atividade antimicrobiana. Em baixa pressão pode ser encontrado nas fases monoclinica, tetragonal e cúbica (BOOBALON, K., VIJAYARAGHAVAN R., CHIDAMBARAM, K., 2010).

O objetivo do presente artigo consiste na utilização extratos alcoólicos derivados de *Impatiens Balsamina*, *Celosia Argentea* e *Syzygium Cumini*, na de síntese do ZrO_2 , de modo a analisar a influência que exercem na formação das fases do óxido obtido no processo biossintético.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e reagentes

O butóxido de zircônio (IV) foi obtido a partir de produtos químicos Sigma-Aldrich. Álcool etílico PA (99,8%) usado no preparo dos extratos foi adquirido da NEON Reagentes Analíticos. As folhas frescas das plantas utilizadas foram coletadas no turno matutino na cidade de São Luís do Maranhão (Brasil) conforme indicado na tabela 1.

Tabela 1. Dias, horários e local de coleta das folhas

Planta	Nome popular	Local da coleta	Data	Horário
Syzygium Cumini	Jamelão	Universidade Estadual do Maranhão	07/11/2021	7:50H
Celosea Argentea	Crista de galo	Casa em rua pública (Bairro: Liberdade).	27/03/2022	10:30H
Impatiens Balsamina	Beijo de frade	Casa em rua pública (Bairro: Araçagi).	03/04/2022	8:00H

2.2 plantas e a síntese

2.2.1 *Impatiens Balsamina* (Beijo de frade)

É uma planta nativa da Índia utilizada na medicina tradicional para finalidades como, antimicrobianos, anti-reumáticos, bem como para o tratamento de trabalho de parto difícil e dor puerperal. Muitos compostos foram isolados, incluindo fenólicos, flavonóis, pigmentos de antocianina, quinonas e saponinas (QIAN, Huiqin et. al.; 2023)

2.2.2 *Syzygium Cumini* (jamelão)

Para a obtenção das nanopartículas de óxido de zinco utilizou-se extrato das folhas das plantas de *Syzygium cumini* (L.) Skeels (família Myrtaceae), comumente conhecida como “Jamelão”. É uma planta que apresenta vários constituintes químicos e compostos fitoquímicos como taninos, alcalóides, esteróides, flavonóides, terpenóides, ácidos graxos e vitaminas. Os fitoquímicos envolvidos são terpenóides, flavonóides, cetonas, aldeídos, amidas e ácidos carboxílicos. Flavonas, ácidos orgânicos e quinonas são solúveis e responsáveis pela redução imediata de íons metálicos formando as nanopartículas, que possuem uma ampla gama de propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas (CHAKRAVARTY, Archana et. al., 2022)

2.2.3 *Celosia Argentea* (Crista de galo)

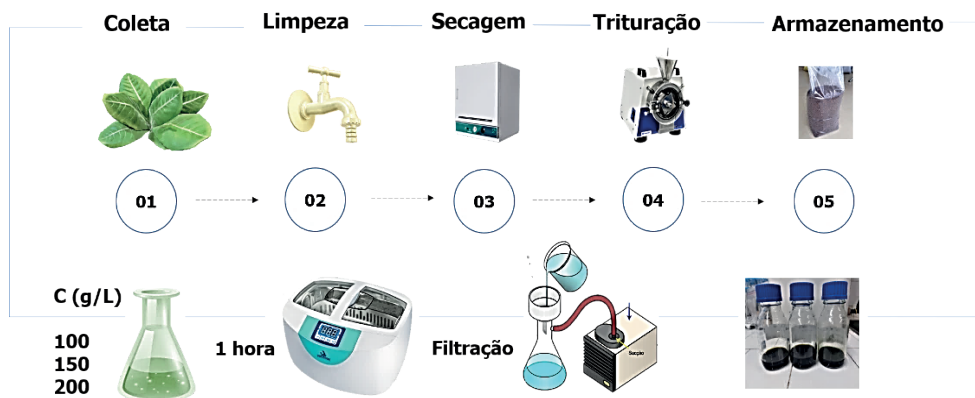
É conhecida como crista de galo emplumada. É uma planta herbácea de origem tropical, isto é, conhecida por suas cores muito brilhantes. Na Índia e na China é conhecida como uma erva daninha problemática. É uma planta usada como planta ornamental. As

folhas são ovais, alternadas, pode apresentar cores como verde, vermelho ou roxo. As folhas são comidas como vegetais; uma boa fonte de proteínas e carboidratos. Suas sementes são usadas para febre e feridas na boca. Na China, flores e sementes usadas no tratamento de gastroenterite e leucorréia. Apresenta várias substâncias químicas complexas de diferentes composições que ocorrem como metabólitos secundários. Eles são agrupados como alcaloides, glicosídeos, flavonoides, saponinas, taninos, carboidratos e óleos essenciais (BRAGA, 2021; LIU, J. et al., 2014).

2.3 Preparação dos extratos das plantas

Para o preparo dos extratos as folhas frescas coletadas foram primeiramente lavadas em água corrente para que houvesse a remoção de poeira e partículas sólidas e, depois, com água destilada. As folhas foram secas em estufa por 48 horas a 60 °C, trituradas em moinho de facas e guardadas em sacos plásticos para uso posterior. Foram tomados 10 g do pó de cada uma das folhas em béqueres separados, misturados com 100mL de álcool etílico, submetidas a banho ultrassônico por 1h e filtradas a vácuo. Os extratos alcoólicos foram guardados em frascos âmbar e armazenados em temperatura ambiente. A metodologia adotada pode ser observada na figura 1.

Figura 1. Metodologia adotada no preparo dos extratos



2.4 Síntese dos óxidos de zircônio

O método empregado na síntese do ZrO_2 foi o sol-gel. Foram utilizados 8,90 mL de butóxido de zircônio (IV) e misturados com 20 mL do extrato alcoólico e 21,10 mL de etanol. O béquer contendo a solução foi aquecido em temperatura controlada de 60° C e em constante agitação até que o gel fosse obtido. Este procedimento levou em média 3h.

Em seguida o gel foi seco em estufa à temperatura de 100°C durante 24h. O material fora recolhido e calcinado em forno mufla nas temperaturas de 500, 600 e 700°C por 2h e, após esfriamento, guardado para ser caracterizado. A metodologia aqui adotada foi empregada para os três óxidos de zircônio sintetizados e pode ser observada conforme a figura 2.

Figura 2. Metodologia adotada na síntese do ZrO_2



2.5 Caracterização

Para identificar a formação de nanopartículas de ZrO_2 , a análise de DRX foi realizada. A técnica de difração de raios X é utilizada para determinação de fases cristalinas em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte desses materiais, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Quando um feixe de raios X incide em um cristal, há interação com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 1), que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originam, característicos para cada fase cristalina (ALBERS, A. P. F et.al.; 2002).

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad \text{Equação 1}$$

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

O tamanho do cristalito de ZrO_2 foi calculado usando a fórmula Debye-Scherrer, conforme Equação 2 (FERNANDES, M. T. C.; KAWACHI, E. Y.;2010). Onde **D** é tamanho médio do cristalito, **k** a constante de Scherrer (fator de forma) e **λ** o comprimento de onda

do feixe de raios-X. Enquanto isso, os termos β e θ definem a metade máxima da largura total (FWHM) do pico e o ângulo de difração de Bragg, respectivamente.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

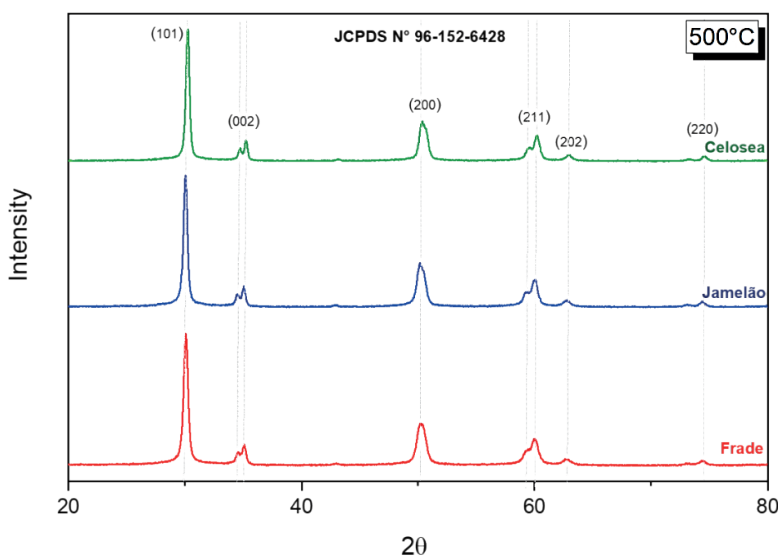
Equação 2

Para caracterização dos óxidos metálicos utilizou-se um espectrômetro modelo SHIMADZU: XRD-7000 com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), faixa angular de 10 a 80°, uma largura de passo de 0,02° e um tempo de aquisição de 2s. As fases foram identificadas usando o banco de dados Powder Diffraction File (PDF) (JCPDS, International Center for Diffraction Date).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

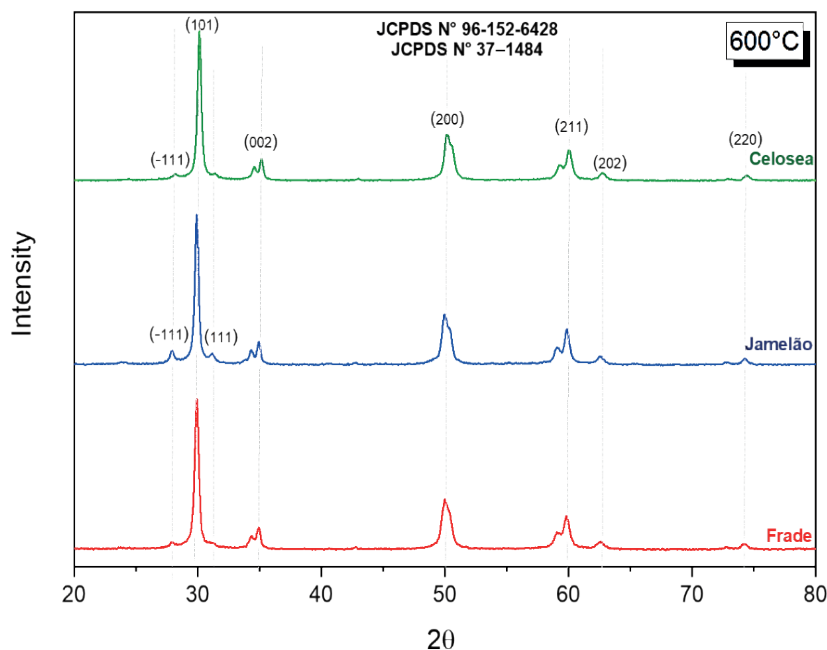
A figura 3 apresenta o Difratograma para o ZrO_2 sintetizado à temperatura de 500° C. A análise das amostras mostrou a presença da fase tetragonal confirmada por seis picos de difração. Os ângulos e planos cristalográficos característicos da fase tetragonal foram 30,27° (101), 35,13° (002), 50,22° (200), 60,14° (211), 62,89° (202) e 74,53° (220) de acordo cartão de dados JCPDS N° 96 - 152- 6428 de zircônia. Os dados informados sugerem a ausência de fase secundária e estão de acordo com os resultados publicados por Narasaiah *et. al.* (2022) e são correspondentes aos valores de índices de miller hkl.

Figura 3. Difratograma do ZrO_2 a 500°C



Conforme figura 4, os dados obtidos para ZrO_2 sintetizado a $600^\circ C$ apresentam pequeno pico de difração em $28,12^\circ$ característico do plano cristalográfico (-111) para o óxido obtido a partir da Celosea. O pico referente a $28,12^\circ$ aparece também no difratograma do ZrO_2 sintetizado pelo extrato de Jamelão, exibindo em $31,15^\circ$ outro sinal correspondente ao plano (111), ambos característicos da fase monoclinica da zircônia, sugerindo a presença de fase secundária para o óxido de zircônio tratado a $600^\circ C$.

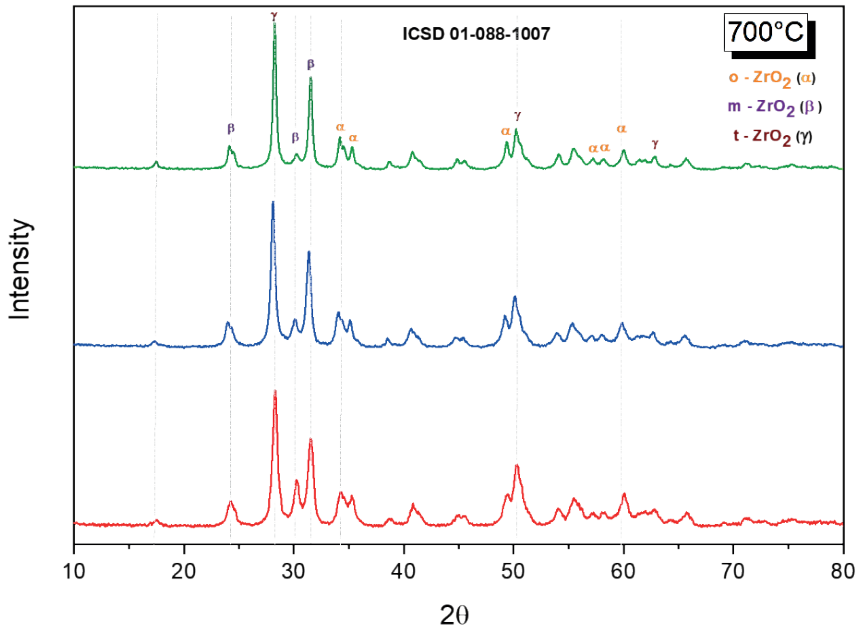
Figura 4. Difratograma do ZrO_2 a $600^\circ C$



A partir disso é possível estimar que o aumento da temperatura nos processos de calcinação pode resultar em nanomateriais com mais de uma fase. Os dados são correspondentes ao cartão JCPDS N° 37-1484 do ZrO_2 monoclinico (YUAN, Yan *et. al.*, 2022; GOYAL, Pragya *et. al.*, 2021).

No óxido calcinado a $700^\circ C$, nota-se que houve um deslocamento e surgimento de fases secundárias que podem ser atribuídas às impurezas presentes no material. O difratograma mostra a presença das fases monoclinica e tetragonal já identificadas nos óxidos calcinados a $500^\circ C$ e $600^\circ C$, mas agora tem-se a evidencia da fase ortorrômbica da zircônia caracterizado por ângulos de $34,20^\circ$; $35,22^\circ$; $49,28^\circ$; $57,38^\circ$; $58,14^\circ$; $59,94^\circ$. Os dados obtidos estão em conformidade com os resultados publicado por Lopes (2016) quando sintetizou zircônia dopada com nióbio e encontrou as mesmas fases.

Figura 5. Difratograma do ZrO_2 a $700^\circ C$



Em todos os resultados obtidos para as análises de DRX, fora observado que a síntese do óxido de zircônio a partir de três extratos diferentes, não alterou as fases obtidas. Acredita-se que a *Celosea*, *Impatiens* e *Syzygium* contenham uma grande quantidade de metabolitos semelhantes e que, em algum aspecto, sigam o mesmo mecanismo de estabilização do material sintetizado. Entretanto, outros estudos devem ser feitos para identificar quais possíveis fitoquímicos estão presentes na composição destas plantas.

O DRX permite determinar o espaçamento entre as camadas atômicas (espaçamento d) e também encontrar o tamanho médio do cristalito. O tamanho calculado do cristalito encontra-se na tabela 2 a seguir.

Tabela 2. Tamanho do cristalito em nm para ZrO_2 a diferentes temperaturas

	500°C	600°C	700°C
<i>Celosea A.</i>	21,41	23,85	22,47
<i>Impatiens B.</i>	17,39	19,40	16,30
<i>Syzygium C.</i>	23,85	24,54	18,47

O cristalito é um termo dado a um conjunto de células sistematicamente agrupadas para formar um domínio coerente de difração (JENKINS e SNYDER, 1996). O tamanho do cristalito é um dado importante porque sinaliza se o material obtido na síntese tem

característica nanométrica. Devido ao seu tamanho pequeno, os nanomateriais fornecem uma área de superfície maior quando comparados aos materiais a granel. Tal aspecto explica o fato de possuírem maior reatividade e natureza justificável de algumas propriedades (JAYAPRABAKAR, J. *et.al.*, 2023). A tabela mostra que dentre os três extratos das plantas usadas na síntese da zircônia, a *Impatiens Balsamina* apresentou menor tamanho do cristalito (D). O tamanho do cristalito foi obtido levando-se consideração o pico de maior intensidade nos respectivos difratogramas mostrados. Para todas as temperaturas os valores para a *Impatiens Balsamina* sinalizam maior cristalinidade do material e tal aspecto se refere ao grau de ordem estrutural do sólido.

4. CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar o óxido de zircônio a partir dos extratos das folhas das três plantas coletadas. Os dados obtidos a partir da difração de raios-x confirmou a presença das fases tetragonal para ZrO_2 calcinada a 500 °C e das fases tetragonal e monoclinica para zircônia tratada termicamente a 600°C, sendo a fase monoclinica caracterizada como secundária por apresento pequeno pico d difração. Os resultados obtidos para ZrO_2 a 700° reafirmou a presença das fases monoclinica, tetragonal e, também, da fase ortorrômbica. Um comparativo entre os resultados de DRX para os óxidos sintetizados por diferentes extratos sugere que a partir de 600°C ocorre surgimento de fase secundaria para zircônia, fato evidenciado para amostras calcinadas a 700°. O tamanho do cristalito para os materiais sintetizados fora calculado e os resultados obtidos para aqueles obtidos pelo extrato de *Impatiens Balsamina* apresentou menor tamanho. As fases obtidas para os óxidos sintetizados a verde por diferentes extratos resultaram em nanopartículas com mesmas fases para diferentes temperaturas.

REFERÊNCIAS

- ALBERS, A. P. F *et.al.* **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X.** Cerâmica, v. 48, n. 305, p. 34-37, jan. 2002.
- ANASTAS, Paul T. and WARNER, John C. **Green Chemistry: Theory and Practice.** By Oxford, UK: Oxford University Press, 1998, 135+xi pages.
- ANGASA, E. **Effect of *Impatiens balsamina* L. extract on structural, morphological, optical, and photocatalytic properties of Zn_2SnO_4 .** JMR&T, 2020.
- ARITONANG, H.F., H, Koleangan; A., Wuntu D. **Synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of medicinal plants' (*Impatiens balsamina* and *Lantana camara*) fresh leaves and analysis of antimicrobial activity.** Int J Microbiol, 2019.
- BALAJI, S. *et al.* **Nano-zirconia – Evaluation of its antioxidant and anticancer activity.** Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, v. 170, p. 125–133, 2017.

BOOBALON, K., R. Vijayaraghavan, K. Chidambaram. Preparation and characterization of nanocrystalline zirconia powders by the glowing combustion method. *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (11) (2010) 3651–3656.

BRAGA, C. Celósia plumosa – *Celosia argentea*. Disponível em: <https://www.floresfolhagens.com.br/celosia-plumosa-celosia-argentea/>. Acesso em 20 de outubro de 2021.

CHAKRAVARTY, Archana et. al. **Green synthesis of silver nanoparticles using fruits extracts of *Syzygium cumini* and their bioactivity.** *Chemical Physics Letters*, Volume 795, 2022.

DAVAR, F.; MAJEDI, A.; MIRZAEI, A. **Polyvinyl alcohol thin film reinforced by green synthesized zirconia nanoparticles.** *Ceramics International*, v. 44, n. 16, p. 19377–19382, 2018.

DUAN, H., WANG, D. e LI, Y., “**Green química para síntese de nanopartículas,**” *Chemical Society Reviews*. vol. 44, nº. 16, pp. 5778–5792, 2015.

FERNANDES, M. T. C.; KAWACHI, E. Y. **Influência da quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão.** *Química Nova*, v. 33, n. 6, p. 1242–1246, 2010.

GOWRI, S.; R. GANDHI; M. SUNDRARAJAN. Structural, Optical, Antibacterial and Antifungal Properties of Zirconia Nanoparticles by Biobased Protocol. *Journal of Materials Science & Technology*, V.30, 8, p. 782-790, 2014.

GOYAL, Pragya et.al..Arpan Bhardwaj, Bhupendra Kumar Mehta, Darshana Mehta. **Research article green synthesis of zirconium oxide nanoparticles (ZrO₂NPs) using *Helianthus annuus* seed and their antimicrobial effects,** *Journal of the Indian Chemical Society*, Volume 98, Issue 8, 2021.

HAMAD, Sadiq et. al. **Green synthesis of ZnO nanoparticles from *Syzygium Cumini* leaves extract with robust photocatalysis applications.** *Journal of Molecular Liquids*, Volume 335, 2021.

HARITHA, E. Green chemical approach towards the synthesis of SnO₂ NPs in argument with photocatalytic degradation of diazo dye and its kinetic studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*.

JAYAPRABAKAR, J et. al. Nano materials for green hydrogen production: Technical insights on nano material selection, properties, production routes and commercial applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023.

LIU, J. et al. Mn accumulation and tolerance in *Celosia argentea* Linn: a new Mn-hyperaccumulating plant species. *Journal of Hazardous Materials*, n. 267, p. 136-141, 2014.

LOPES.E.M.et. al. Chemical synthesis and characterization of Nb-ZrO₂ *Ceram. Int.*, 42 (2016), pp. 861-873.

MOHAMED, M.A. et. al. Chapter 1 - **Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy**, Editor(s): Nidal Hilal, Ahmad Fauzi Ismail, Takeshi Matsuura, Darren Oatley-Radcliffe, *Membrane Characterization*, Elsevier, 2017, Pages 3-29.

MUHAMMAD, Nawaz Tahir et. al. **Facile synthesis and characterization of monocrytalline cubic ZrO₂ nanoparticles.** *Solid State Sciences*, Volume 9, Issue 12, 2007, Pages 1105-1109.

NARASIAIH, Boya Palajonnala, **Photocatalytic and Antioxidant Studies of Bioinspired ZrO₂ Nanoparticles Using Agriculture Waste Durva Grass Aqueous Extracts.** *Journal of Hazardous Materials Advances* V. 7, 2022.

P. Koteeswari, Suresh Sagadevan, Is Fatimah, Assefu Kassegn Sibhatu Saiful Izwan Abd Razak, Estelle Leonard, Tetsuo Soga. Green synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles and their photocatalytic activity. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022.

QIAN, Huiqin et. al. **Impatiens balsamina: An updated review on the ethnobotanical uses, phytochemistry, and pharmacological activity.** *Journal of Ethnopharmacology*, Volume 303,2023.

ROY, K. et. al. Degradation of toxic textile dyes and detection of hazardous Hg^{2+} by low-cost bioengineered copper nanoparticles synthesized using *Impatiens balsamina* leaf extract. *Mater Res Bull*, 2017.

SARASWATHI, V. Sai.; SANTHAKUMAR, K.. Photocatalytic activity against azo dye and cytotoxicity on MCF-7 cell lines of zirconium oxide nanoparticle mediated using leaves of *Lagerstroemia speciosa*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 169, p. 47–55, 2017.

SHARMA, J. K. Green synthesis of CuO nanoparticles with leaf extract of *Calotropis gigantea* and its dye-sensitized solar cells applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015.

SOKOVNIN, S. Yu.et. al. **Properties of ZrO₂ and Ag–ZrO₂ nanopowders prepared by pulsed electron beam evaporation.** *Ceramics International*, Volume 48, Issue 12, 2022, Pages 17703-17713.

VAISHNAV, J.; SUBHA, V.; KIRUBANANDAN, S.; ARULMOZHI, M.; RENGANATHAN, S. **Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by celosia argentea and its characterization.** *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*, 9, 1, p. 59 – 71, 2017.

YUAN, YAN et.al. **Biosynthesis of zirconium nanoparticles (ZrO₂ NPs) by Phyllanthus niruri extract: Characterization and its photocatalytic dye degradation activity.** *Food and Chemical Toxicology*, Volume 168, 2022, 113340.

ZHANG, R.; LIU, H.; HE, D. **Pure monoclinic ZrO₂ prepared by hydrothermal method for isosynthesis.** *Catal. Commun.*, 26 (2012), pp. 244-247