

# Síntese verde de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ usando extratos de *Croton blanchetianus*: uma abordagem sustentável

Francisca Magaly F. Silva<sup>1\*</sup>, Livia I. F. Melo<sup>1</sup>, Cynthia C. Albuquerque<sup>1</sup>, Keurison F. Magalhães<sup>1</sup>, Suely S. L. Castro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Ciências Exatas e Naturais, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Campus Central, CEP 59625-620, Mossoró, RN, Brasil.

Email: [francisca20241001980@alu.uern.br](mailto:francisca20241001980@alu.uern.br)

**RESUMO** - Neste trabalho, o  $\text{TiO}_2$  foi produzido pelo método de combustão em solução usando como biocombustível o extrato da planta *Croton blanchetianus*. Testes fitoquímicos mostraram a presença de flavonóides, taninos, alcalóides e saponinas, importantes como agentes redutores e estabilizantes durante a biossíntese de  $\text{TiO}_2$ . Análises de DRX confirmaram a formação da estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$  anatase; as micrografias de MEV mostraram uma rede de partículas nanométricas uniformes; e a ERD indicou forte adsorção no UV em consonância com o valor de *band gap* de 3,0. A viabilidade de aplicação foi confirmada com testes de degradação fotocatalítica do fármaco norfloxacin, obtendo uma remoção de 62% de absorbância. Os resultados mostraram que a síntese verde de fotocatalisadores é uma abordagem inovadora e sustentável.

**Palavras-chave:** Degradação de antibiótico, degradação de norfloxacin, processos oxidativos avançados.

**ABSTRACT** - In this work,  $\text{TiO}_2$  was produced by the solution combustion method using the extract of the plant *Croton blanchetianus* as biofuel. Phytochemical tests showed the presence of flavonoids, tannins, alkaloids and saponins, important as reducing and stabilizing agents during the biosynthesis of  $\text{TiO}_2$ . XRD analyses confirmed the formation of the crystalline structure of anatase  $\text{TiO}_2$ ; SEM micrographs showed a network of uniform nanometric particles; and DRS indicated strong UV adsorption in agreement with the band gap value of 3.0. The feasibility of application was confirmed with photocatalytic degradation tests of the drug norfloxacin, obtaining a removal of 62% of absorbance. The results showed that the green synthesis of photocatalysts is an innovative and sustainable approach.

**Keywords:** Antibiotic degradation, norfloxacin degradation, advanced oxidative processes.

## Introdução

Nas últimas décadas houve um aumento expressivo em pesquisas voltadas para a produção de tecnologias sustentáveis, com o objetivo de reduzir a poluição ambiental. Entre estas, destaca-se o desenvolvimento de produtos e processos eficientes no tratamento de efluentes, mas que também sejam ambientalmente amigáveis (1-4). Nesse contexto, a síntese verde de fotocatalisadores, por meio do método de combustão em solução (CS) utilizando extratos de plantas (EPs) como biocombustível, tem ganhado destaque (5-7). A síntese verde limita o uso de produtos químicos tóxicos, reduz tempos de reação e elimina a necessidade de altas pressões e temperaturas, bem como simplifica os procedimentos (8). Já a combustão em solução destaca-se por sua capacidade de produzir materiais altamente puros, com partículas finas e de baixa agregação, além de ser um método rápido e de baixo custo (9).

Além de ecologicamente correta, a síntese verde possibilita a produção de nanopartículas com boas características e pode ser feita usando diferentes partes da planta, como raízes, folhas, sementes, flores, frutos, cascas, pétalas, planta inteira e casca de sementes (5,10-15), pois

são ricas em diversas biomoléculas como carboidratos, aminoácidos, flavonóides, proteínas, saponinas, terpenóides e compostos nitrogenados, que funcionam como redutores, estabilizadores, mediadores redox e agentes de funcionalização na síntese de nanopartículas (3,15,16).

Neste sentido, os extratos do gênero *Croton*, da família *Euphorbiaceae*, pode ser uma opção vantajosa para a biossíntese do  $\text{TiO}_2$ , pois apresenta uma diversidade de compostos bioativos, como terpenóides, flavonoides e alcaloides (17). Atualmente as espécies deste gênero é bem conhecida por suas diversas propriedades biológicas, sendo altamente valorizadas pela indústria farmacêutica devido ao seu amplo uso terapêutico. Isso tem fomentado pesquisas na área e gerado significativo interesse econômico relacionado ao gênero (18).

O gênero *Croton* está amplamente distribuído nas Antilhas, México, Madagascar, Etiópia e, principalmente, no Brasil, onde são encontradas facilmente em locais como a Caatinga (19). Desta forma, o seu uso em síntese verde, atuando como biocombustíveis (5,14,15) e possibilitando uma produção de materiais por rotas ambientalmente responsáveis, pode promover a conservação ambiental da

Caatinga e atende aos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) (20).

Vários materiais têm sido preparados, mas o semicondutor dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) vem se mostrando como um material estratégico para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, haja visto suas propriedades únicas como excelente estabilidade química, alta eficiência na geração de espécies reativas, baixo custo e ampla aplicabilidade em processos fotocatalíticos. A fotocatalise (FC) é um processo oxidativo avançado que tem despertado grande interesse no tratamento de águas e efluentes por propiciar o uso eficiente da energia solar, uma fonte natural de energia, renovável e sustentável (21).

Neste processo, quando um fotocatalisador é exposto a uma radiação de energia suficiente ( $\geq \text{band gap}$ ,  $E_{\text{BG}}$ ), elétrons ( $e^-$ ) da banda de valência (BV) são excitados e promovidos para a banda de condução (BC) do fotocatalisador, deixando uma lacuna ( $h^+$ ) na BV, formando pares  $e^-/h^+$ . Consequentemente, a FC pode ser usada para oxidação e redução simultaneamente, já que os  $e^-$  de valência excitados são úteis na redução e as lacunas  $h^+$  na oxidação de moléculas doadoras, promovendo a quebra de moléculas poluentes em fragmentos menores até convertê-las a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (22).

Portanto, nesse universo da síntese verde, a produção de fotocatalisadores pelo método da combustão em solução utilizando extratos de plantas se mostra como uma abordagem inovadora e sustentável, reduzindo o uso de reagentes químicos tóxicos e incorporando compostos bioativos que podem influenciar na morfologia das partículas e nas propriedades fotocatalíticas do material, otimizando sua eficiência e contribuindo para o avanço de materiais ecologicamente sustentáveis. Neste trabalho, o fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  foi produzido usando o extrato da *Croton blanchetianus* como biocombustível na síntese de combustão em solução, e sua aplicabilidade foi verificada para a degradação do antibiótico norfloxacin, um fármaco da classe das fluoroquinolonas, amplamente utilizado em medicina humana e veterinária devido ao seu amplo espectro de ação para bactérias Gram-positivas e Gram-negativas.

## Experimental

### Reagentes e materiais

O isopropóxido de Titânio IV (TIP, 97%), o álcool etílico absoluto P.A., Ácido nítrico, 65% P.A., Peróxido de Hidrogênio 35% 130V. P.A. Todos os reagentes e soluções utilizados foram de grau de pureza analítica e para a preparação das soluções e amostras foi usado água pura ( $p \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ , Milli-Q Advantage, Millipore).

### Coleta e processamento das folhas de *Croton*

A folhas de *Croton blanchetians* foram coletadas na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN, no período da manhã, durante a estação chuvosa, no dia 17 maio de 2024. No laboratório, as folhas foram lavadas e colocadas para secar ao ar livre por 48 horas, seguido de 72 horas em estufa à 40 °C. As folhas secas foram trituradas em liquidificador industrial e armazenadas em dessecador e na ausência de luz para posterior uso nos processos de extração.

### Preparação e triagem fitoquímica do extrato

O extrato de *Croton* foi preparado adicionando-se 10 g do pó da planta em 200 mL de água, deixado em repouso a temperatura ambiente e finalmente filtrado em papel de filtro qualitativo e armazenamento em refrigerador a 4 °C, ao abrigo da luz.

O extrato foi submetido à triagem fitoquímica, obtida por meio da adição de reagentes específicos para obtenção de reações químicas características das principais classes de metabólitos secundários. Os testes foram realizados seguindo os protocolos descritos por Matos (23) e Kloss (24). Duas alíquotas de extrato foram separadas; uma delas foi seca e a outra diluída em  $\text{H}_2\text{O}$  pura e distribuída em tubos de ensaio enumerados (3 mL/tubo), nos quais foram adicionados os reagentes para desenvolvimento das reações. Foram feitos testes para taninos, flavonóides, saponinas e alcalóides.

### Síntese e caracterização do fotocatalisador $\text{TiO}_2$

O  $\text{TiO}_2$  foi sintetizado usando o método de combustão em solução com diferentes proporções biocombustível-oxidante e variando-se a forma de preparação do oxidante (em água e em etanol). O processo de síntese foi iniciado à 30 °C com temperatura crescente até 500 °C, permanecendo por 10 minutos em 100, 200, 300 e 400 °C e em 500 °C até a combustão ser finalizada.

A caracterização do fotocatalisador foi feita por meio de difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de reflectância difusa (ERD).

### Aplicação fotocatalítica do $\text{TiO}_2$

O sistema fotocatalítico foi composto por uma lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo, de 80 W (Phillips) e uma célula encamisada para refrigeração (com recirculação de água) contendo uma solução 20 ppm de norfloxacin (NOR) e 0,20 g de fotocatalisador, sob agitação. Os testes de adsorção foram feitos usando o mesmo sistema, mas sem ligar a lâmpada; e para os testes de fotólise não foi adicionado o  $\text{TiO}_2$  na célula.

O processo de degradação do antibiótico NOR foi verificado por meio do registro dos espectros de absorção

na região do UV-visível das alíquotas de amostra coletadas durante os testes fotocatalíticos.

## Resultados e Discussão

### Teste fitoquímico do extrato de *Croton*

Os testes fitoquímicos foram realizados para identificação das classes de metabólicos presentes no extrato aquoso da *Croton blanchetions*, relevantes para as reações de combustão em solução. Conforme apresentado no Quadro 1, as análises fitoquímicas revelaram a presença de flavonoides, taninos, alcaloides e saponinas, compostos originados do metabolismo secundário das plantas, comumente relacionados aos mecanismos de defesa. Essas substâncias são geralmente localizadas em partes da planta mais suscetíveis à ação de microrganismos, como fungos e bactérias, ou à predação por insetos (25), indicando que o extrato das folhas desta planta pode ser usado como uma fonte de agentes redutores e estabilizantes para a biossíntese das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (26).

**Quadro 1.** Resultado dos testes fitoquímicos do extrato aquoso da *Croton*.

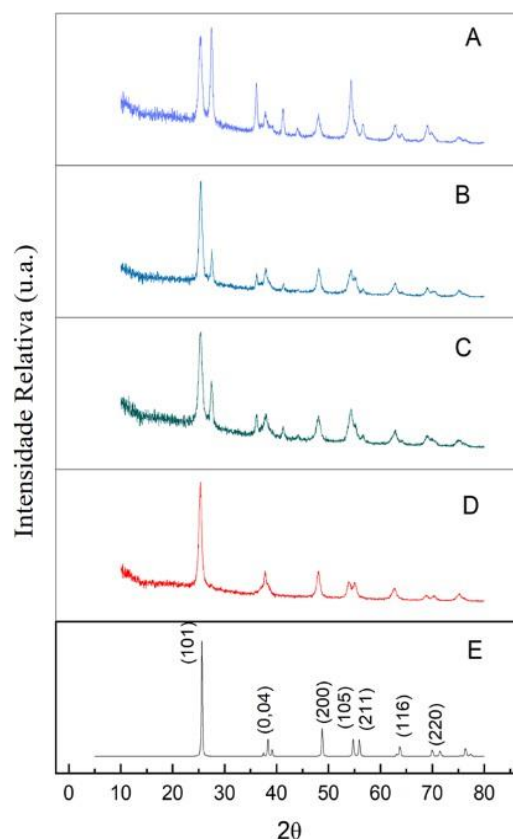
| Metabólico secundário | Teste realizado                 | Resultado observado  | Interpretação                               |
|-----------------------|---------------------------------|----------------------|---------------------------------------------|
| Flavonóides           | Cloreto férrico 2%              | Cor verde escuro     | Presença confirmada                         |
| Alcaloides            | Reagente Dragendorff            | Precipitado vermelho | Presença confirmada com grande visibilidade |
| Alcaloides            | Reagentes de Mayer e Wagner     | Precipitado vermelho | Presença confirmada com menor visibilidade  |
| Taninos               | Cloreto férrico 2%              | Cor verde escuro     | Presença confirmada de taninos condensados  |
| Saponinas             | Aquecimento e agitação com água | Formação de espuma   | Presença confirmada                         |

### Caracterização do $\text{TiO}_2$ por DRX

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios-x dos materiais sintetizados utilizando os extratos da *Croton* em diferentes diluições aquosas misturados com TIP dissolvido em água (Figura 1A-C); o extrato diluído a 50% misturado com TIP dissolvido em etanol (Figura 1D); e a carta cristalográfica de referência do  $\text{TiO}_2$  na fase anatase (COD ID 1010942) (Figura 1E). Os resultados mostram que os picos obtidos nos difratogramas A, B e C não estão de acordo com a carta cristalográfica, mostrando que nas condições de síntese não houve formação da fase anatase pura, ou seja, continha impurezas orgânicas ou mistura de fases; e os picos mais largos sugerem a formação de fases

amorfas. Quanto aos picos observados no difratograma D, eles são característicos da fase anatase do  $\text{TiO}_2$ , com valores de  $2\theta \approx 25,3^\circ, 37,8^\circ, 48,0^\circ, 54,0^\circ, 62,7^\circ$  e  $75,0^\circ$ , condizentes com os apresentados na carta cristalográfica (Figura 1E), indicando as principais reflexões cristalográficas dos planos (101), (004), (200), (105), (204) e (215), respectivamente. A dissolução do TIP em etanol, promovendo uma maior homogeneidade da mistura extrato-oxidante, melhorou significativamente as condições do processo de síntese, favorecendo a obtenção dos cristais de  $\text{TiO}_2$  anatase (27). Assim, este material foi utilizado nos estudos subsequentes.

**Figura 1.** Difratogramas de raios-x dos materiais sintetizados: A) extrato 33%, B) extrato 50%, C) extrato puro (100%) e D) extrato 50% misturado com TIP dissolvido em etanol; e E) carta cristalográfica (COD ID 1010942) do  $\text{TiO}_2$  anatase.

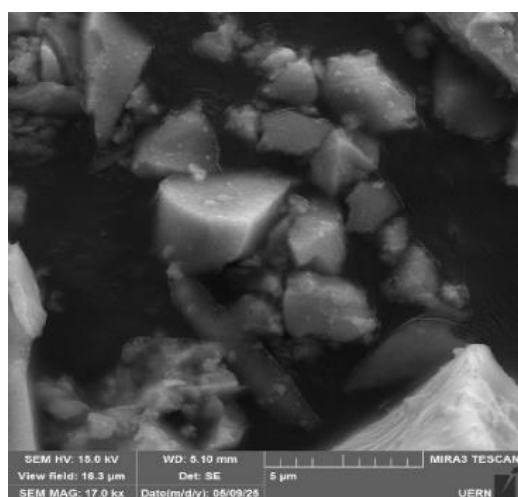


### Caracterização do $\text{TiO}_2$ por MEV

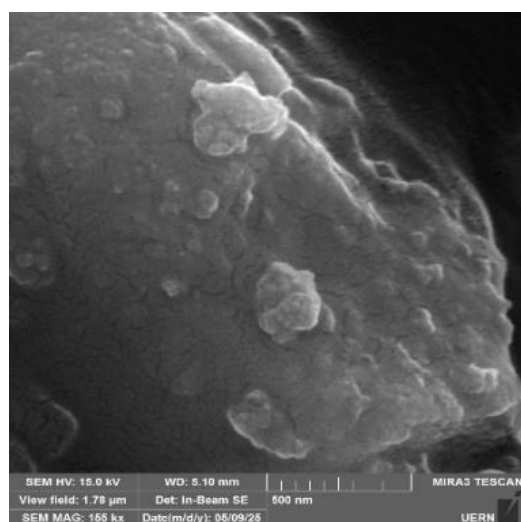
A morfologia das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foi caracterizada usando MEV e as micrografias encontram-se apresentadas na Figura 2. A imagem A (20  $\mu\text{m}$ ) mostra uma distribuição heterogênea com partículas com tamanho e formas irregulares, típicos de materiais obtidos por síntese por combustão devido à rápida liberação de energia. Observa-se, também, bordas irregulares, favorecendo uma maior interação entre partículas, o que é benéfico para aplicações fotocatalíticas. De acordo com Sanny et al., na fase de crescimento, pequenas nanopartículas formam agregados,

que por sua vez formam grandes nanopartículas com formatos variados; o extrato de plantas atua como agente estabilizante, mas também de encapsulamento para obter uma morfologia estável. Assim, na fase de produção, os agregados de nanopartículas produzem uma variedade de outras nanopartículas com formatos irregulares (28). Na imagem B (500 nm), texturas rugosas e nanoestruturas tornam-se evidentes, aumentando a área superficial do material, característica promissora para aplicações que demandam alta reatividade, como a fotocatalise. Segundo Aigbe e Osibote, extratos de plantas são coquetéis de metabólitos que diminuem a massa de sais metálicos em partículas de tamanho nanométrico (26).

**Figura 2.** Imagens de MEV do fotocatalisador TiO<sub>2</sub> com diferentes ampliações.



(A)



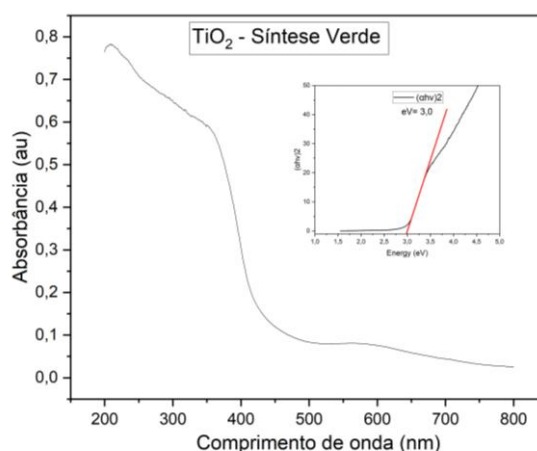
(B)

#### Caracterização do TiO<sub>2</sub> por ERD

As propriedades óticas do fotocatalisador sintetizado foram determinadas por meio dos espectros de reflectância

difusa na região UV-visível (Figura 3). Como pode-se observar, a amostra apresenta um limiar absorção em torno de 400 nm, típico da fase anatase do TiO<sub>2</sub>; esta absorção é atribuída à excitação eletrônica dos elétrons 2p do oxigênio para o 3d do titânio. Uma banda de menor intensidade também é observada na região do visível, em torno de 600 nm, que pode ser devido à presença de espécies provenientes do extrato, não completamente removidas durante o processo de síntese. O valor de *band gap*, estimado a partir da relação de Tauc, foi 3,0 eV (Inserção na Figura 3), o qual é menor que o reportado na literatura para o TiO<sub>2</sub> anatase puro (3,2 eV). Em geral, as propriedades óticas apresentam pequenas variações que dependem das condições experimentais e da composição química dos reagentes utilizados no processo de síntese do material (29). Desta forma, essa diferença pode estar relacionada a traços de compostos orgânicos do extrato aquoso que atuam como modificadores da estrutura cristalina, provocando alterações no estado de energia da banda proibida. Assim, podemos considerar que a rota de síntese verde é viável para a obtenção do TiO<sub>2</sub>.

**Figura 3.** Espectro de absorção UV-visível do TiO<sub>2</sub> sintetizado e curva de Tauc correspondente (inserção).



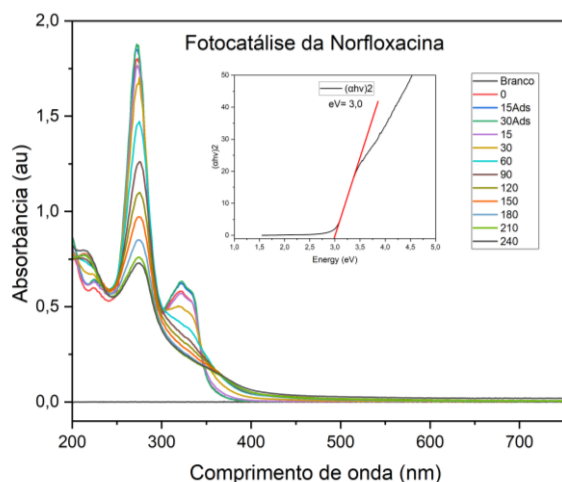
#### Fotodegradação da norfloxacin

O desempenho do fotocatalisador TiO<sub>2</sub> sintetizado via método de combustão em solução, usando extrato de *Croton* como biocombustível, foi avaliado na degradação fotocatalítica de 20 ppm de norfloxacin, usando 0,20 g de catalisador. A Figura 4 mostra os espectros de absorção registrados durante o processo de degradação do fármaco, onde pode-se observar uma banda de absorção em 276 nm (transições  $\pi-\pi^*$ ) e duas bandas pequenas em 316 nm e 330 nm (transições  $n-\pi^*$ ) (30). A evolução dos espectros com o tempo de fotocatalise demonstra uma rápida



diminuição das bandas de absorção, com remoção mais pronunciada nas primeiras horas de experimento, e aumento de uma banda na região entre 200 e 220 nm, indicando uma oxidação inicial com concomitante formação de subprodutos mais difíceis de degradar, como ácidos orgânicos de cadeia curta (31). Já os espectros de absorção relativos ao teste de adsorção (ausência de radiação) mostraram que 30 min são suficientes para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção da NOR sobre o TiO<sub>2</sub> (inserção da Figura 4). O efeito do fotocatalisador na degradação do fármaco também é evidenciado quando se compara o decréscimo de absorbância da fotocatalise (62%) com o obtido por fotólise (19%) após 240 min de experimento (inserção na Figura 4). A porcentagem de remoção do fármaco por fotocatalise com TiO<sub>2</sub> é significativamente maior que o observado usando fotólise, confirmando o bom desempenho do fotocatalisador produzido pela síntese verde.

**Figura 4.** Espectros de absorção UV-Vis da NOR em diferentes tempos de fotocatalise e obtidos durante o teste de adsorção. Inserção: monitoramento dos espectros em 276 nm por fotocatalise e fotólise.



## Conclusões

O trabalho mostrou uma abordagem inovadora e sustentável de síntese do fotocatalisador TiO<sub>2</sub>, sem uso de produtos químicos tóxicos, mas usando compostos bioativos provenientes do extrato da planta *Croton blanchetianus*, que influenciou na morfologia das partículas e nas suas propriedades fotofotocatalíticas, otimizando sua eficiência e contribuindo para o avanço de materiais ecologicamente sustentáveis.

## Agradecimentos

À CAPES (código de financiamento 001), ao CNPq pela bolsa de IC e ao CSAMA do Departamento de Física/UERN.

## Referências

1. Z. Arif, N.K. Sethy; L. Kumari; P.K. Mishra; B. Verma.  
*Korean J. Chem. Eng.* 36 (2019) 1148–1156.
2. G. Nabi; A. Majid; A. Riaz; T. Alharbi; M. Arshad Kamran; M. Al-Habardi.  
*Inorg. Chem. Commun.* 129 (2021).
3. H. Kaur; S. Kaur; J. Singh; M. Rawat; S. Kumar.  
*Mater. Res. Express* 6 (2019).
4. A. Mobeen Amanulla; R. Sundaram.  
*Mater. Today: Proc.* 8 (2019) 323–331.
5. D. Suresh; P.C. Nethravathi; H. Rajanaika; H. Nagabhushana; S.C. Sharma.  
*Mater. Sci. Semicond. Process.* (2015) 446–454.
6. V. Gowthambabu; A. Balamurugan; R. Dhivyabharathy; S. Satheeshkumar; S.S. Kanmani.  
*Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 258 (2021).
7. M. Sharma; K. Behl; S. Nigamb; M. Joshia.  
*Vacuum* 156 (2018) 434–439.
8. M. Mohamed; H. Shima; A. Dalal; N. Norhan; A. Alkhursani; A. Huda; A. Samera; G. Mohamed.  
*v. 11, ed. 1, 2022.*
9. E. Carlos; R. Martins; E. Correia; R. Branquinho.  
*Chem. Eur. J.* 2020.
10. R. Pavithra; S. Vinodhini; P. Ajay; P. Moorthi.  
*Spectrochim. Acta A*, 185, 11–19, 2017.
11. K. Gopala; A. Paduvarahali; T. Priyanka; C. Vinita; M. Bhang; S. Ananda; E. Amani; Y. Tejabhiram.  
*Mater. Sci. Eng. C* 75, 1026–1033, 2017.
12. Prashanth, G.K.; Dileep, M. S.; Manoj, G.; Kumar, G.; Srilatha, R.; Giresha, A. S.; Prashanth, P.A.; Swamy, M. Mahadeva; Yatish, K. V.; Mutthuraju, M.  
*Artif. Cell Nanomed. B.* 46 (5), 968–979, 2018.
13. Manjunatha, A.S.; Pavithra, N.S.; Marappa, S.; Adarakatti, P.; Ganganagappa, N.; Madhusudan, P.  
*Chem. Select* 3(47), 13456–13463, 2018.
14. Amjad U.S.; Sherin L.; Zafar M.F.; Mustafa, M.  
*Arab J Sci Eng.* 44, 9851–9857, 2019.
15. Mondal, P.; Anweshan, A.; Purkait, M. K.

*Chemosphere* 259, 127509, 2020.

16. M. Ramani; S. Ananda; M. Mutthuraju; R. Singh.  
(2019) 799–812.
17. Costa, J.G.M. et al.  
*Braz. J. Pharmacogn.* 18(4): 583–586, 2008.
18. Souza, P.L.; Harri.  
*Botânica Sistemática: Guia Ilustrado para Identificação das Famílias de Angiospermas da Flora Brasileira*. 2. ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2019.
19. S. Juliana; S. Margareth; T. Daniela.  
(2009) pp. 879–901.
20. ONU.  
*Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável*. p. 49, 2023.
21. W. Guo; T. Guo; Y. Zhang; L. Yin; Y. Dai.  
*Chemosphere*, 339 (2023).
22. Baaloudj, O.; Assadi, I.; Nasrallah, N.; Jery, A.E.; Khezami, L.; Assadi, A.A.  
*J. Water Process Eng.* 42, 102089, 2021.
23. Matos, A.  
*Introdução à Fitoquímica Experimental*. 3<sup>a</sup> ed. 2019.
24. Kloss, L.C.; Albino, A.M.; Souza, R.G.; Lima, R.A.  
*Journal of Basic Education, Technical and Technological*. 3(2): 118–128, 2016.
25. Silva, A.I.B.; Sá-Filho, G.F.; Oliveira, L.C.; Guzen, F.P.; Cavalcanti, J.P.; Cavalcante, J.S.  
*Rev. Bras. Multidisciplinar*. 24(1), 2021.
26. U. Aigbe; O. Osibote.  
*Journal of Hazardous Materials Advances* 13 (2024).
27. Boppella, R.; Basak, P.; Manorama, S.V.  
(2012) pp. 1239–1246.
28. M. Rani; U. Shanker.  
*Fundamentals, Fabrications, and Water Resources Applications*. pp. 11–61, 2020.
29. S. Landi; I. Rocha; C. Afonso; O. Lima; E. Costa; J. Carneiro.  
*Physica B* 639, 2022.
30. U. Neugebauer; A. Szeghalmi; M. Schmitt; W. Kiefer; J. Popp; U. Holzgrab.  
*Spectrochim. Acta A* 61 (2005) 1505–1517.
31. S. Garcia-Segura; E. Brillas.  
*Water Res.* 45 (2011) 2975–2984.