

Síntese Verde de Material a Base de Zinco Utilizando Extrato de Ora-pro-Nóbis de Flor Branca e Roxa

Gersiane Barp¹, Melissa Longen Panatto¹, Ana Maeli Vieira Miranda¹, Ana Paula de Oliveira Schmitz², Leila Denise Fiorentin-Ferrari¹, Veronice Slusarski-Santana^{*1}

¹Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste, Campus de Toledo. *E-mail: veronice.santana@unioeste.br

²Departamento Acadêmico de Engenharias, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Campus Francisco Beltrão.

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO – A síntese verde utilizando extratos de plantas é uma técnica simples, eficiente, de baixo custo e ecologicamente correta, amplamente empregada na produção de diversos materiais, especialmente partículas metálicas. Materiais à base de zinco podem ser sintetizados com extratos de diferentes plantas, embora suas características variem conforme o tipo de extrato usado. Assim, o objetivo deste estudo foi sintetizar e caracterizar material à base de zinco via síntese verde, empregando extratos aquosos de folhas de dois tipos de Ora-Pro-Nóbis (uma de flor branca e a outra de flor roxa). Dois extratos (EFB e EFR) foram preparados e utilizados na síntese com nitrato de zinco. Os materiais secos (SEFB e SEFR) e calcinados (SEFB/C e SEFR/C) foram caracterizados. A análise estrutural revelou que apenas SEFR e SEFR/C apresentaram estrutura cristalina, sendo o primeiro uma mistura de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, e o segundo, ZnO hexagonal. A maior atividade antimicrobiana contra *S. aureus* foi observada para o SEFR/C. Conclui-se que o extrato de folhas de Ora-Pro-Nóbis de flor roxa possui potencial para aplicação na síntese verde de materiais à base de zinco.

Palavras-chave: Extração aquosa, Atividade Antioxidante, Compostos Fenólicos, Atividade Antimicrobiana.

ABSTRACT - Green synthesis using plant extracts is a simple, efficient, cost-effective, and environmentally friendly technique widely employed in the production of various materials, especially metallic nanoparticles. Zinc-based materials can be synthesized using extracts from different plants, although their properties vary depending on the extract source. The aim of this study was to synthesize and characterize zinc-based materials via green synthesis using aqueous extracts from the leaves of two Ora-Pro-Nóbis species (one with white flowers and the other with purple flowers). Two extracts (EFB and EFR) were prepared and used in the synthesis with zinc nitrate. The dried (SEFB and SEFR) and calcined (SEFB/C and SEFR/C) materials were characterized. Structural analysis revealed that only SEFR and SEFR/C exhibited crystalline structures, with SEFR composed of a mixture of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, and SEFR/C consisting of hexagonal ZnO . The highest antimicrobial activity against *S. aureus* was observed for SEFR/C. In conclusion, the purple-flowered Ora-Pro-Nóbis leaf extract shows potential for application in the green synthesis of zinc-based materials.

Keywords: Aqueous extraction, Antioxidant activity, Phenolic compounds, Antimicrobial activity.

Introdução

A síntese verde é uma técnica amplamente usada na produção de partículas metálicas devido à acessibilidade, baixo custo, simplicidade, não toxicidade, menor geração de resíduos, além ser ecologicamente correta (1,2). Dentre os diferentes métodos de síntese verde, pode-se destacar a biossíntese de partículas utilizando extratos aquosos de plantas. Estes extratos podem ser preparados a partir de diferentes partes de plantas, tais como folhas, flores, frutos, caule e raízes (3).

As folhas das plantas apresentam em sua composição compostos bioativos, principalmente os compostos fenólicos e os antioxidantes, e vários métodos podem ser usados para extrair estes compostos, o mais simples é a extração por infusão/decoção (4). Além do método de extração, o perfil fitoquímico da planta também afeta a composição do extrato, o qual, por sua vez, influencia no

rendimento de síntese. Isto acontece porque os compostos fenólicos e antioxidantes agem como redutor e estabilizador das partículas metálicas (5).

Partículas de ZnO foram sintetizadas via síntese verde utilizando extratos obtidos de diferentes plantas, tais como: *Azadirachta indica* (L.) (6), *G. pentaphyla* (7) e *Costus woodsonii* (8). O extrato de folhas de Ora-Pro-Nóbis de flor branca já foi utilizado na síntese de micropartículas de quitosana-pectina carregadas de ferro, sendo o extrato a fonte de ferro (9). No entanto, os autores desconhecem estudos que utilizaram extratos de folhas de Ora-Pro-Nóbis de flor branca e roxa na síntese de material a base de zinco, mas acreditam que eles tenham potencial para tal aplicação.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar materiais a base de zinco via síntese verde, utilizando extratos aquosos de folhas de dois tipos de Ora-Pro-Nóbis, uma de flor branca e a outra de flor roxa.

Experimental

Folhas de Ora-pro-Nóbis.

Folhas de Ora-pro-Nóbis de flor branca (FB) e de flor roxa (FR), registradas sob o n° UNOP 10803 e 12333, respectivamente, no herbário da Universidade Estadual de Oeste do Paraná, foram coletadas, secas ($40 \pm 2^\circ\text{C}/72\text{ h}$), trituradas e classificadas granulometricamente ($0,207\text{ mm}$ – FB e $0,243\text{ mm}$ – FR). Ambas as folhas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) (Mini flex 600 Bruker, $\text{Cu-K}\alpha = 1,5418\text{ \AA}$, 40 kV e 30 mA) e por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) (Spectrum 100 Perkin Elmer, 32 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} , pastilha de KBr ($0,1\%$), $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$).

Preparação e Caracterização dos Extratos.

Para a preparação dos extratos de FB e FR, pesou-se cada uma das folhas separadamente, adicionou-se em filtros de tecido fino 100% poliéster e colocou-se em água destilada previamente aquecida ($70 \pm 2^\circ\text{C}$), na proporção 1:10, mantendo-se a agitação e o aquecimento por 24 h. Então, os filtros foram retirados, e o extrato foi filtrado à vácuo, obtendo-se, então, o extrato das folhas da Ora-Pro-Nóbis de flor branca (EFB) e o extrato das folhas da Ora-Pro-Nóbis de flor roxa (EFR). Uma alíquota de cada extrato foi coletada e armazenada para posterior análise quanto ao teor de compostos fenólicos (método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, adaptado de Bobo-García et al. (10)) e atividade antioxidante (método DPPH, conforme Li et al. (11)). O restante do extrato foi utilizado imediatamente no processo de síntese.

Síntese Verde e Caracterização do Material.

Numa proporção de 1:2 (v/v), solução de nitrato de zinco (PA, Êxodo) à $0,3\text{ mol/L}$ foi gotejado lentamente (1 h) ao extrato (EFB ou EFR) previamente aquecido ($70 \pm 2^\circ\text{C}$). O meio reacional foi mantido sob agitação e aquecimento por mais 2 h. O material precipitado foi separado por centrifugação ($4000\text{ rpm}/15\text{ min}$), lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa ($70 \pm 2^\circ\text{C}/24\text{ h}$). Parte do material foi submetido à calcinação ($400^\circ\text{C}/4\text{ h}$).

Os materiais sem calcinar (SEFB e SEFR) e os calcinados (SEFB/C e SEFR/C) foram caracterizados por DRX e FTIR, nas mesmas condições descritas para as folhas, e quanto à sua atividade antimicrobiana pelo método de disco-difusão, protocolo M02-A12 (12), usando o patógeno *Staphylococcus aureus*.

Resultados e Discussão

Caracterização das Folhas.

As folhas (FB e FR) foram caracterizadas e os resultados de DRX e FTIR encontram-se na Figura 1. Observou-se que ambos os materiais possuem difratogramas semelhantes, e

estrutura cristalina com picos bem definidos entre 14 e 45° (Figura 1.a). A determinação qualitativa da fase cristalina que compõe os difratogramas desses materiais é complexa, visto que materiais *in natura* possuem constituintes cristalinos naturais presentes em suas estruturas, como exemplo, micro e macronutrientes (polissacarídeos e componentes proteínicos).

Da mesma forma, os espectros de FTIR das folhas (Figura 1.b) também foram semelhantes, com bandas características do estiramento vibracional do grupo $-\text{OH}$ (3422 cm^{-1}), da deformação axial assimétrica e da deformação axial simétrica do CH_2 (2920 e 2850 cm^{-1}), das vibrações de alongamento $-\text{C}=\text{C}-$ (1640 cm^{-1}), da deformação axial $\text{C}-\text{O}$ (1316 cm^{-1}) e do estiramento $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ (1105 e 1071 cm^{-1}) (13,14).

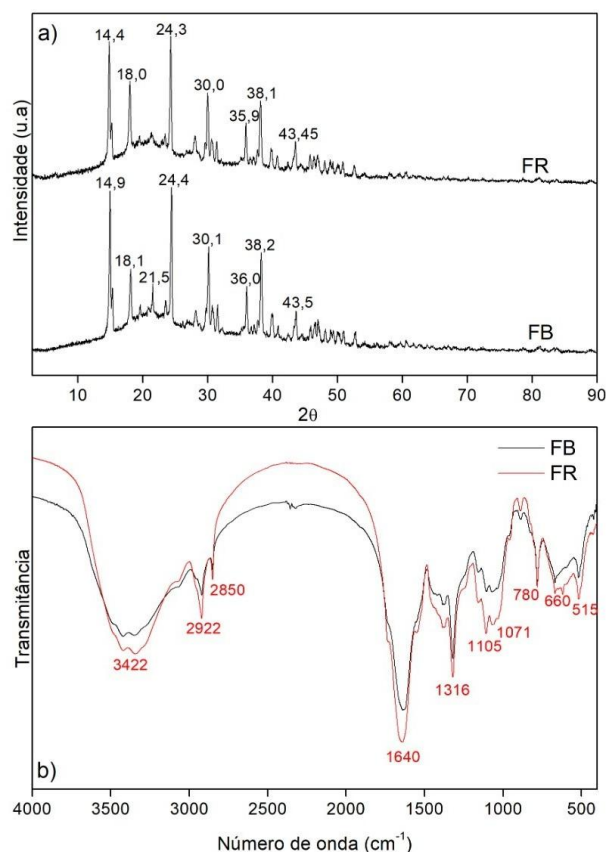


Figura 1. Caracterização das folhas: (a) difratograma e (b) espectro de FTIR.

Caracterização dos Extratos.

A partir da caracterização dos extratos, verificou-se que o EFB apresentou teor de compostos fenólicos ($4,51\text{ mg}_{\text{EAG}}/\text{g}_{\text{extrato}}$) inferior ao do EFR ($7,58\text{ mg}_{\text{EAG}}/\text{g}_{\text{extrato}}$) e atividade antioxidante por DPPH ($29,11 \pm 4,89\text{ mmol}_{\text{Trolox}}/\text{g}_{\text{extrato}}$) praticamente igual ao do EFR ($28,15 \pm 5,15\text{ mmol}_{\text{Trolox}}/\text{g}_{\text{extrato}}$) para a concentração de

0,001 g/mL. Esta diferença no teor de compostos fenólicos pode estar relacionada com a composição das folhas. A Ora-Pro-Nóbis de flor roxa apresenta maior teor de antocianinas e oxalato que a de flor branca (15). Estes valores são menores que os encontrados na literatura, uma vez que a maioria das extrações são realizadas com outro tipo de solvente, principalmente etanol. Sim et al. (16) avaliaram o teor de compostos fenólicos de extratos de Ora-Pro-Nóbis de flor roxa obtidos com diferentes solventes, e encontraram maior teor (45,99 mg_{EAG}/g_{extrato}) no extrato obtido com acetato de etila.

Caracterização dos Materiais Sintetizados.

Todos os materiais sintetizados foram caracterizados por DRX (Figura 2) e FTIR (Figura 3). Observa-se que o SEFR, mas principalmente o SEFR/C, apresentaram uma estrutura cristalina, porém com a presença de fase amorfa, enquanto o SEFB e SEFB/C são completamente amorfos (Figura 2). O maior potencial redutor do EFR pode ser atribuído ao seu maior teor de compostos fenólicos. Ao se comparar os difratogramas com os padrões do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD), observou-se que o SEFR possivelmente é uma mistura de hidróxido de zinco e fostato de zinco hidratado. A presença de fosfato foi atribuída ao elevado teor de fósforo total presente no EFR (621,01 mg_{folhas}/L_{extrato}), comumente presente nas folhas desta espécie de planta. Pimentel et al. (17) encontraram 343,68 mg_{fósforo}/100 g_{folhas desidratadas} de Ora-Pro-Nóbis de flor roxa. Com o processo de calcinação, obteve-se o SEFR/C, o qual possui a estrutura cristalina hexagonal do ZnO. Os autores desconhecem trabalhos que utilizaram extrato de Ora-Pro-Nóbis na síntese de ZnO para realizar a comparação.

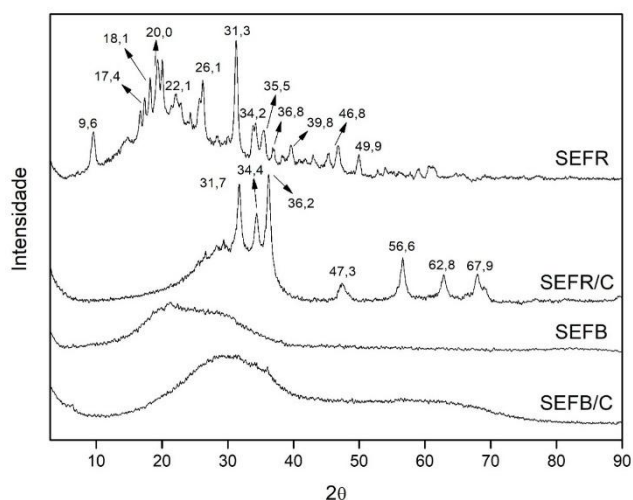


Figura 2. Difratogramas dos materiais sintetizados apenas secos (SEFB e SEFR) e calcinados (SEFB/C e SEFR/C).

Ao se avaliar os espectros de FTIR (Figura 3) do SEFB e SEFR, verificou-se a presença das bandas referentes ao grupo PO_4^{3-} (1111, 1070, 1026, 1007, 947 e 636 cm^{-1}) apenas no SEFR. Ao se calcinar, restaram apenas as bandas referente ao estiramento e deformações de ligações -OH (3450 e 1620 cm^{-1}), às ligações do grupo NO_3^- (1385 cm^{-1}), às ligações do grupo PO_4^{3-} (1038 cm^{-1}) e às vibrações da ligação Zn-O e flexão do Zn-O-H (600-644 cm^{-1}) (9,13).

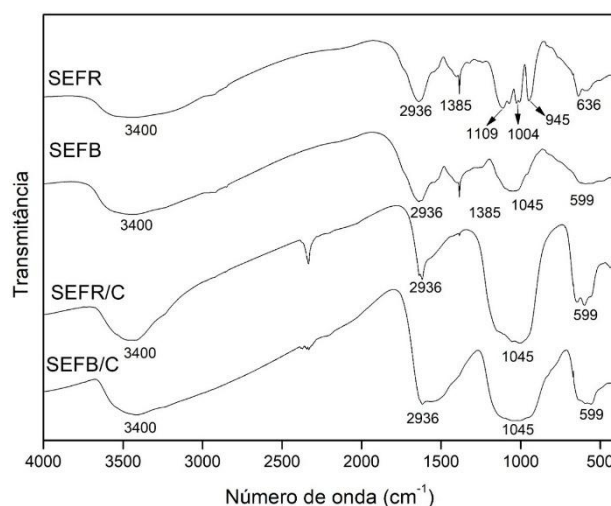


Figura 3. Difratogramas dos materiais sintetizados apenas secos (SEFB e SEFR) e calcinados (SEFB/C e SEFR/C).

Ao se realizar a análise de difusão em disco para avaliar a atividade antimicrobiana dos materiais, verificou-se que SEFR e SEFR/C apresentaram os melhores resultados, com halo de inibição de 0,4 e 0,6 cm, enquanto apenas o SEFB/C apresentou atividade antimicrobiana (0,3 cm^{-1}). A maior atividade antimicrobiana do SEFR/C é atribuída ao ZnO, composto reconhecido por possuir esta característica. Jeyabharathi et al. (18) confirmaram a atividade antimicrobiana de nanopartículas de ZnO sintetizadas com extrato aquoso de *Amaranthus caudatus* contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Kahsay (19) sintetizaram nanopartículas de ZnO com extrato aquoso de *Becium grandiflorum* com elevada atividade antibacteriana contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Rad et al. (20) observaram potencial antimicrobiano em nanopartículas de ZnO sintetizadas com extrato aquoso de folhas de *Mentha pulegium* (L.) contra *E. coli* e *S. aureus*.

Estes resultados indicam que os materiais sintetizados com o EFR apresentam potencial para aplicação no processo de desinfecção, podendo ser utilizados na forma mássica (ação individual) ou como aditivo na funcionalização de membranas poliméricas usadas para filtração de água contaminada.

Conclusões

O objetivo deste estudo foi sintetizar e caracterizar materiais a base de zinco via síntese verde, utilizando extratos aquosos de Ora-Pro-Nóbis de flor branca e roxa. Verificou-se que o EFR possui elevado potencial redutor, produzindo um material (SEFR) constituído de uma mistura de hidróxido de zinco e fosfato de zinco com estrutura cristalina. Este material, após calcinação (SEFR/C), apresentou estrutura cristalina do ZnO. Já o EFB não conseguiu produzir material cristalino, mesmo depois da calcinação. Desta forma, conclui-se que o extrato de folhas de Ora-Pro-Nóbis de flor roxa pode ser uma opção de uso em síntese verde de materiais a base de zinco. No entanto, ainda é necessário melhorar as condições de extração e de síntese, a fim de se aumentar o rendimento do processo.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Ensino, Pesquisa e Extensão para Engenharia Química (LEPEQ) e ao LabMulti e de Prestação de Serviço AgriTech Symbiosis LAB pela estrutura, apoio e análises e à Central de Análises da UTFPR - Campus Pato Branco pela realização das análises DRX.

Referências

1. K.K. Supin; M. Vasundhara, *Mater. Today: Proc.* **2023**, 92(2), 787-795.
2. N. Sedefoglu, *Optik*, **2023**, 288, 171217.
3. P.S. Mali; P. Kumar, *Food Chem. Adv.* **2023**, 3, 100344.
4. X. Lou; X. Guo; K. Wang; C. Wu; Y. Jin; Y. Lin; H. Xu; M. Hanna; L. Yuan, *LWT* **2021**, 135, 110171.
5. M. Bandeira; M. Giovanela; M. Roesch-Ely; D.M. Devine; J.S. Crespo, *Sustain. Chem. Pharm.* **2020**, 15, 100223.
6. K. Elumalai; S. Velmurugan, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 345, 329-336.
7. S. Vijayakumar; C. Krishnakumar; P. Arulmozhi; S. Mahadevan; N. Parameswari, *Microb. Pathog.* **2018**, 116, 44-48.
8. M.M. Khan; N.H. Saadah; M.E. Khan; M.H. Harunsani; A.L. Tan; M.H. Cho, *Mater. Sci. Semicond. Process* **2019**, 91, 194-200.
9. V.B.V. Maciel; R.Q. Bezerra; E.G.L. das Chagas; C.M.P. Yoshida; R.A. de Carvalho, *Braz. J. Food Technol.* **2021**, 24, e2020180.
10. G. Bobo-García; G. Davidov-Pardo; C. Arroqui; P. Vírveda; M.R. Marín-Arroyo; M. Navarro, *J. Sci. Food Agric.* **2015**, 95(1), 204-209.
11. Z. Li; Y. Lan; J. Miao; X. Chen; B. Chen; G. Liu; X. Wu; X. Zhu; Y. Cao, *Food Biosci.* **2021**, 41, 100933.
12. CLSI. 2015. *Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Testing*; – Twelfth Edition. CLSI document M02-A12. Wayne PA: Clinical and Laboratory Standards Institute; 2015.
13. R.M. Silverstein; F.X. Webster, *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2000. 460p.
14. M. M. Poojary; K.A. Vishnumurthy; A.V. Adhikari, *J. Pharm. Anal.* **2015**, 5(3), 182-189.
15. A. Valavanidis; T. Vlachogianni, *Stud. Nat. Prod. Chem.* **2013**, 39, 269-295.
16. K.S. Sim; A.M.S. Nurestri; S.K. Sinniah; K.H. Kim; A.W. Norhanom, *Pharmacogn. Mag.* **2010**, 6(21), 67-70.
17. A.P.A.F. Pimentel; M.A.A. Souza; M.R.L. Moura; A. Vieira, *Estudo anatômico, nutricional e químico de folhas de Rhodocactus grandifolius (Haw.) F.M.Knuth (Pereskia grandifolia Haw.) (CACTACEAE) – Ora-pro-nobis*, in Segurança alimentar e nutricional 2, Taísa Ceratti Treptow, Ed.; Atena, Ponta Grossa-PR, 2022, 203-221.
18. S. Jeyabharathi; K. Kalishwaralal; K. Sundar; A. Muthukumaran, *Mater. Lett.* **2017**, 209, 295-298.
19. M. H. Kahsay, *Appl. Water Sci.* **2021**, 11(2), 1-12.
20. S.S. Rad; A.M. Sani; S. Mohseni, *Microb. Pathog.* **2019**, 131, 239-245.