



Síntese verde de nanopartículas de Sulfeto de Zinco via rota de co-precipitação usando extrato de folhas de *Theobroma grandiflorum*.

Ricardo Cruz S. Filho¹, Leandro C. C. Pinto¹, Dra. Glenda Q. Ramos², Dr. Henrique D. F. Filho¹.

¹ Universidade Federal do Amazonas, Laboratório de Desenvolvimento e Aplicações de Nanomateriais da Amazônia, Av. Rodrigo Otávio Jordão Ramos, 6200, Coroado I, 69080-900, Manaus AM, Brasil.

² Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos da Universidade do Estado do Amazonas (CMABio-UEA), Universidade do Estado do Amazonas, Manaus 69.065-001, Amazonas, Brazil.

Palavras-Chave: Nanopartículas; Síntese verde; Sulfeto de zinco; Coprecipitação; Extrato de cupuaçu

Introdução

A nanociência é uma área em constante expansão da pesquisa científica e tecnológica, dedicada ao estudo e manipulação de materiais em escala nanométrica, geralmente entre 1 e 100 nm. Nessa dimensão, os materiais apresentam propriedades únicas, como elevada razão superfície-volume, efeitos quânticos e comportamento óptico diferenciado, que os tornam promissores em aplicações avançadas. Essas características tornam as nanopartículas (NPs) particularmente interessantes em diversos campos, incluindo catálise, sensores, optoeletrônica e aplicações biomédicas.^{1,2} Dentre os semicondutores nanocristalinos, o sulfeto de zinco (ZnS) tem recebido atenção considerável devido à sua ampla banda proibida (~3,6 eV), elevada estabilidade química e forte luminescência, o que o torna útil em dispositivos optoeletrônicos, células solares, bioimagem e fotocatalise.^{3,4} Contudo, os métodos convencionais de síntese de ZnS muitas vezes envolvem reagentes tóxicos e rotas energeticamente intensivas, o que gera impactos ambientais indesejados. Nesse contexto, a **síntese verde** surge como uma alternativa sustentável, utilizando agentes naturais como redutores, estabilizantes e *capping agents*. O extrato da folha de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), rico em compostos fenólicos, flavonoides e outros metabólitos secundários, apresenta grande potencial como agente redutor e estabilizador na síntese de nanopartículas. Além de agregar valor a um recurso natural abundante na região amazônica, sua utilização contribui para processos mais ecológicos e de baixo custo⁵. Portanto, este estudo tem como objetivo obter nanopartículas de ZnS por meio de síntese verde via co-precipitação e caracterizá-las por meio das técnicas de Difração de Raio-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando extrato da folha de cupuaçu como agente estabilizador, explorando uma rota alternativa mais sustentável para a produção desse material de interesse tecnológico.

Material e Métodos

Para a síntese verde das nanopartículas de ZnS, utilizamos folhas secas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) como fonte natural de compostos fenólicos com ação estabilizadora. O extrato vegetal foi preparado a partir da infusão das folhas em água destilada previamente aquecida, seguido de filtragem, resfriamento e armazenamento em baixa temperatura até o uso. As soluções precursoras, de nitrato de zinco (solução I) e sulfeto de sódio (solução II) foram

estequiometricamente preparadas separadamente em meio aquoso e, para a etapa de síntese, o extrato vegetal foi aquecido a 80 °C, sob agitação. Em seguida, a solução I foi adicionada ao extrato, seguida pela adição lenta da solução II, mantendo-se a agitação até a formação do precipitado de ZnS, perceptível pela mudança de cor da solução. Após a reação, o sistema foi deixado em repouso para decantação, o sobrenadante foi descartado e o sólido resultante lavado com água destilada, filtrado e seco em estufa. Por fim, o pó obtido foi submetido a um tratamento térmico (calcinação) em alta temperatura a fim de alcançar sua cristalinidade, resultando nas nanopartículas de ZnS.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X do material obtido pelo método de co-precipitação submetido a tratamentos térmicos a 500, 600 e 700 °C são apresentados na Figura 1.

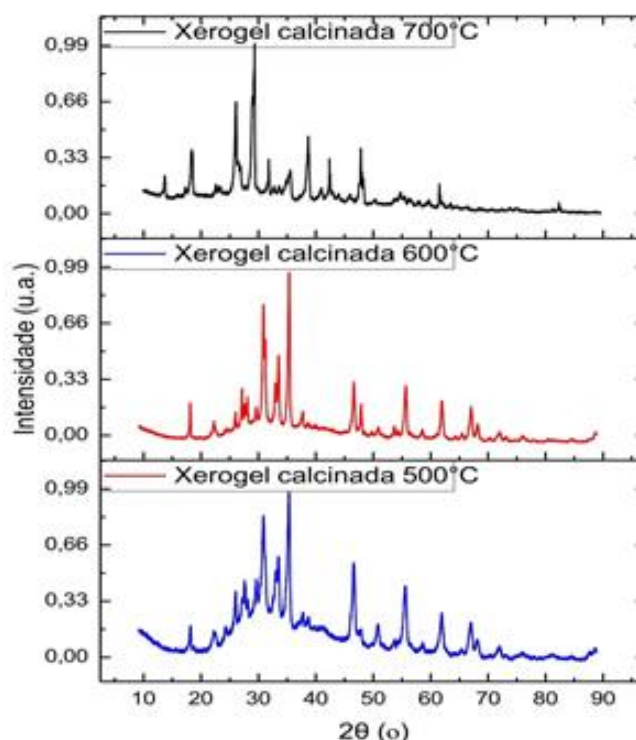


Figura 1: Difratogramas de DRX para amostras calcinadas nas temperaturas 500°C, 600°C e 700°C.

Observa-se que, à medida que a temperatura de calcinação aumenta, os picos tornam-se mais intensos e estreitos, indicando um processo de reorganização estrutural associado ao aumento do grau de cristalinidade do material. Nas amostras calcinadas a 500 °C, os picos apresentam-se relativamente largos e de baixa intensidade, o que está relacionado à presença de cristalitos de dimensões nanométricas e ao predomínio de regiões amorfas. Em contrapartida, nas amostras tratadas a 600 °C e, sobretudo, a 700 °C, ocorre um aumento significativo na intensidade dos picos de difração, acompanhado da redução da largura à meia altura, evidenciando a evolução para uma rede cristalina mais ordenada.

As micrografias de MEV das amostras calcinadas (Fig. 2a–d) revelam uma clara evolução morfológica em função do aumento da temperatura. Para 400 °C (Fig. 2a), observa-se a presença predominante de partículas aciculares em forma de *nanorods*, organizadas em feixes abertos característicos de um crescimento anisotrópico inicial e ainda pouco afetado pela sinterização (WANG et al, 2008). Com o aumento da temperatura para 500 °C (Fig. 2b), a morfologia perde gradualmente o caráter acicular e passa a apresentar aglomerados lamelares mais compactos, evidenciando o início do processo de sinterização e a eliminação parcial dos resíduos orgânicos (BANERJEE et al, 2016).

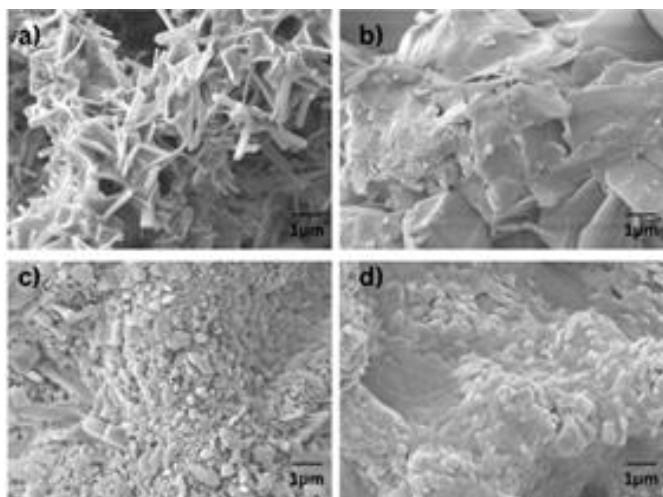


Figura 2: Imagens de MEV das amostras calcinadas a (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C e (d) 700 °C.

Na amostra calcinada a 600 °C (Fig. 2c), a superfície se mostra recoberta por partículas nanométricas aglomeradas, ainda com vestígios da morfologia em agulhas, observadas em temperaturas mais baixas. Essa transição sugere intensificação dos mecanismos de coalescência e o início do processo de Ostwald ripening, em que partículas menores se dissolvem em favor de maiores. Esse comportamento está em concordância com os resultados de DRX, que mostram reflexões mais intensas e estreitas, associadas ao aumento da cristalinidade e ao crescimento dos cristalitos. Para 700 °C (Fig. 2d), observa-se uma estrutura densa e compacta, formada por grãos arredondados e estáveis, caracterizando a predominância do regime de sinterização e a atuação plena do Ostwald ripening, indicando a completa perda da morfologia acicular inicial e a predominância de um regime de crescimento controlado pela sinterização, em concordância com observações descritas por (LI et al, 2010). Essa microestrutura consolidada coincide com os resultados de DRX, nos quais os picos apresentam maior intensidade e definição, confirmando elevado grau de cristalinidade e a formação de fases cristalinas de ZnS. Dessa forma, os resultados de MEV corroboram as evidências fornecidas por DRX, demonstrando

que o aumento da temperatura de calcinação promove não apenas a eliminação de ligantes orgânicos, mas também a transição para uma rede cristalina mais ordenada e morfológicamente estável.

Conclusões

A síntese verde de nanopartículas de ZnS por coprecipitação assistida pelo extrato de folhas de cupuaçu demonstrou resultados significativos quanto às propriedades estruturais e morfológicas do material obtido. Os difratogramas de DRX confirmaram a formação da fase cristalina de ZnS, com picos característicos bem definidos, evidenciando que a rota empregada foi eficaz na obtenção do semicondutor. Além disso, as análises de MEV revelaram partículas predominantemente esféricas, bem distribuídas e com dimensões na faixa nanométrica, indicando que os metabólitos presentes no extrato vegetal atuaram de forma eficiente como agentes estabilizadores. Em conjunto, os resultados confirmam o potencial da rota de co-precipitação verde utilizando extrato de cupuaçu como alternativa sustentável para a síntese de ZnS, abrindo caminho para ajustes futuros que possam otimizar a pureza e a uniformidade morfológica do material.

Agradecimentos

CNPQ e FAPEAM pelo suporte financeiro

Referências

- [1] V. Chandrakala, V. Aruna, and G. Angajala. Review on metal nanoparticles as nanocarriers: current challenges and perspectives in drug delivery systems. *Emergent Materials*, 5:1593–1615, 2022.
- [2] A. Alnehia, A.-B. Al-Odayni, A. Al-Sharabi, A. Al-Hammadi, and W. S. Saeed. Pomegranate peel extract-mediated green synthesis of ZnO-NPs: extract concentration-dependent structure, optical, and antibacterial activity. *Journal of Chemistry*, 2022:1–12, 2022.
- [3] F. Grasseta, N. Saito, D. Li, D. Park, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, T. Roisnel, S. Mornet, and E. Duguet. *Journal of Alloys and Compounds*, 360:298–311, 2003.
- [4] A. N. Banerjee. Effect of calcination temperature on the structural and morphological properties of zinc sulphide nanomaterials. *Materials Research Bulletin*, 79:218–225, 2016.
- [5] J. Wang, et al. A size-dependent structural evolution of ZnS nanoparticles. *Nanotechnology*, 20:112–120, 2015.
- [6] X. Li, Y. Wu, X. Zhou, and Y. Zhang. Self-assembled ZnS nanowire arrays: synthesis, in situ Cu doping and field emission. *Nanotechnology*, 21(37):375601, 2010. DOI: 10.1088/0957-4484/21/37/375601.