



SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA UTILIZANDO EXTRATOS DE *Dizygostemon riparius* (Plantaginaceae)

GREEN SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES USING EXTRACTS OF *Dizygostemon riparius* (Plantaginaceae)

Mirla C. Ferreira^{1,*}; Tomaz R. Araújo²; Clenilma M. Brandão³; Kiany S. B.
Cavalcante^{1,3}; Gilvan P. de Figueredo^{1,3}

1 - Programa de Pós-graduação em Química (Mestrado) - PPGQ, Instituto Federal de Educação,
Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luís, MA, Brasil.

2 - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais - PPGCEM, Universidade
Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN, Brasil.

3 - Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Química Associativo IFMA-UFMA (Doutorado),
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luís, MA, Brasil.

*mirlacristina@acad.ifma.edu.br

RESUMO

A síntese de partículas metais em nanoescala emprega diversos métodos, como os químicos, físicos e de síntese verde. Em geral, os métodos físicos e químicos são eficientes obtendo nanoestruturas estáveis, porém durante o processo de síntese costuma-se resíduos de produtos químicos tóxicos e nocivos. Sendo assim, a síntese de nanopartículas metálicas mediada por extratos de diversas partes das plantas, tem se destacado. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi obter nanopartículas de prata utilizando extratos dos ramos da *Dizygostemon riparius* morfotipo floral lilás como precursores orgânicos naturais. O material vegetal foi coletado às margens do Rio Preto, no Município de São Benedito do Rio Preto. Após a trituração, foram preparados dois extratos dos ramos secos, um extrato aquoso e um hidroalcoólico (70%) em diferentes condições. Em seguida, as nanopartículas de prata foram sintetizadas em pH 8. Tanto as sínteses com extrato hidroalcoólico quanto as sínteses com extrato aquoso nas diferentes condições de extração, apresentam evidências na formação de nanopartículas, sendo as com extrato hidroalcoólico indicada pelos espectros UV-Vis e pelo tamanho de partícula na faixa de 100 nm indicado pelo DLS. Sendo as sínteses do extrato hidroalcoólico apresentaram maior evidência na formação de nanopartículas, quando comparado com as sínteses do extrato aquoso. O potencial zeta médio variou de -17mV e -24,3 mV, o que indica pequenas tendências de aglomeração, sugestionando estabilidade do colóide. Sendo assim, os extratos de *Dizygostemon riparius* demonstraram ser promissoras na síntese de nanopartículas de prata.

Palavras-chave: Síntese biológica; Nanopartículas metálicas; Espécies vegetais.

ABSTRACT

The synthesis of metals particles at the nanoscale employs several methods, such as chemical, physical, and green synthesis. In general, physical and chemical methods are efficient in obtaining stable nanostructures, but during the synthesis process toxic and harmful chemicals

are usually released. Thus, the synthesis of metallic nanoparticles mediated by extracts from various parts of plants has been highlighted. In this sense, the objective of this work was to obtain silver nanoparticles using extracts from the branches of *Dizygostemon riparius* lilac floral morphotype as natural organic precursors. The plant material was collected on the banks of the Rio Preto, in the municipality of São Benedito do Rio Preto. After crushing, two extracts of the dried branches, an aqueous extract and a hydroalcoholic extract (70%) were prepared under different conditions. Then, the silver nanoparticles were synthesized at pH 8. Both the syntheses with hydroalcoholic extract and the syntheses with aqueous extract in the different conditions of extract preparation present evidence in the formation of nanoparticles, and those with hydroalcoholic extract are indicated by the UV-Vis spectra and by the particle size in the range of 100 nm indicated by the particle analyzer. The syntheses of the hydroalcoholic extract showed greater evidence in the formation of nanoparticles, when compared to the syntheses of the aqueous extract. The mean zeta potential ranged from -17 mV to -24.3 mV, which indicates small agglomeration tendencies, suggesting colloid stability. Therefore, *Dizygostemon riparius* extracts have shown promise in the synthesis of silver nanoparticles.

Keywords: Biological synthesis; Metallic nanoparticles; Plant species.

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma ciência que tem avançado e impactado em vários aspectos, os campos industrial e tecnológico, por estudar o controle da matéria possibilitando produzir nanomateriais em escala de dimensão entre 1 e 100 nm [1]. As nanopartículas de metais nobres, como a prata (NPAg) são de particular importância pois elas podem exibir propriedades físicas e químicas aprimoradas devido ao seu tamanho reduzido, extensa área de superfície em relação ao volume, versatilidade, estabilidade térmica, efeito de tamanho quântico e configuração eletrônica [2].

Há um número considerável de estudos voltados à síntese de metais em nanoescala empregando os métodos físicos e químicos, porém existem certos deméritos no uso desses métodos convencionais [3]. A exigência do uso de produtos químicos como agentes estabilizadores das nanopartículas tem impulsionado um número considerável de estudos voltados ao emprego de síntese biológica ou biossíntese [4]. As abordagens ecológicas aliviam essa restrição, proporcionando o emprego de materiais que apresentam baixa toxicidade, sendo considerada uma opção ecológica e mais segura [5].

As espécies vegetais sintetizam metabólitos secundários diversos em resposta aos estresses a que são expostas. O uso das biomoléculas presentes em diferentes partes das plantas possui uma maior vantagem em relação aos métodos químicos, pois além da capacidade de adesão, conferem maior estabilidade da NPAg [6]. Nesse sentido, a síntese verde é considerada uma alternativa viável e ecoeficiente no desenvolvimento das nanopartículas metálicas.

A biodiversidade do Brasil é um importante campo de estudo para descoberta de novas substâncias ativas, como os fitoquímicos dos vegetais para a síntese biológica de nanomateriais. A *Dizygostemon riparius* (Plantaginaceae) é uma nova espécie vegetal recém catalogada, e encontrada às margens do Rio Preto no município de São Benedito do Rio Preto, no leste do Maranhão, Brasil [7]. Pertencente ao gênero *Dizygostemon*, considerado raro e endêmico do Brasil, possui apenas duas espécies, ambas com ocorrência na região Nordeste, a primeira identificada como *Dizygostemon floribundum*, sendo a *Dizygostemon riparius* a segunda [8]

No que diz respeito, aos estudos com a espécie, ressalta-se o trabalho do perfil químico de extratos das folhas do morfotipo lilás da espécie, por revelarem polimetoxiflavonas como um dos principais grupos de compostos, pertencente à um grupo de fitoquímicos com potencial

reduzidor, os polifenóis [9, 10]. Além de triagens fitoquímicas realizadas com os ramos da espécie que revelaram a presença de uma série de metabólitos secundários, indicando o potencial redutor e estabilizador de nanopartículas metálicas da espécie [11,12].

Considerando o exposto, a originalidade deste trabalho está na síntese e caracterização de NPAg, pelo método de síntese verde a partir dos extratos aquoso e hidroalcoólico obtidos dos ramos do morfotipo floral lilás da espécie vegetal *Dizygostemon riparius* (Plantaginaceae).

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparo dos Extratos

As propriedades das nanopartículas de prata estão diretamente relacionadas com as condições adotadas durante a síntese, incluindo a forma de preparo do extrato utilizado. Sendo assim, foram avaliadas as diferentes condições de preparo dos extratos, no primeiro os ramos permaneceram durante 7 diferentes dias em contato com o solvente, sem aquecimento e no segundo, os ramos em contato com o solvente foram postos em um agitador magnético com aquecimento (50°C) durante 30 minutos, em seguida foram utilizados na síntese.

Síntese das Nanopartículas

A síntese de NPAg foi realizada por precipitação, com gotejamento. Foi adicionado 10 mL do extrato aquoso de *D. riparius* em 90 mL de solução do sal precursor, nitrato de prata (AgNO₃), na concentração de 1 mmol/L, ajustando o pH para 8, com agitação constante e temperatura de aproximadamente 50°C por 30 minutos na chapa de aquecimento. Posteriormente, o mesmo processo de síntese será realizado com o extrato hidroalcoólico.

Caracterização Preliminar das Nanopartículas

A biorredução de íons de prata foi analisada com espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis). A solução das amostras foi lida no Espectrofotômetro UV-Vis marca PerkinElmer, modelo Lambda XLS na faixa de comprimento de onda entre 190 à 900 nm. O comportamento de difusão das partículas em intervalos nano e micrômetro em solução, bem como o tamanho da partícula, foi verificado por meio da dispersão dinâmica de luz. A análise utilizou-se um analisador de partículas da marca AntonPaar, modelo Litesizer 500 com três ângulos de medição diferentes, em 15°, 90°, 175°, usando cm PALS, na faixa de 3 nm a 10 µm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta os espectros de UV-Vis das NPAg sintetizadas a partir dos extratos aquoso e hidroalcoólico dos ramos de *D. riparius* preparados sob diferentes condições. Foi possível observar que a síntese utilizando o extrato aquoso (ExtAquo-NPAg) e hidroalcoólico (ExtHidro-NPAg) preparadas com aquecimento durante 30 minutos (Fig. 1a), apresentaram formação de banda plasmônica, sendo observado o máximo de absorção no intervalo de comprimento de onda de 400 a 450 nm, sendo indicativo de formação de nanopartículas esféricas [13]. A banda plasmônica das ExtHidro-NPAg preparadas com o extrato de 7 dias sem aquecimento não apresentou bandas nessa faixa de comprimento, indicando a possível presença de partículas com outras morfologias, devido a condição de preparo do extrato. Tanto as amostras ExtHidro-NPAg quanto ExtAquo-NPAg nas diferentes

condições de preparo de extrato, apresentam evidências na formação de nanopartículas, sendo as amostras ExtHidro-NPAg de morfologias esféricas, indicada pelos espectros UV-Vis. As bandas são o resultado de uma combinação de absorção e espalhamento de luz devido às interações com o campo de plasmon, ou seja, quanto maior o tamanho da partícula, a banda de plasmon torna-se mais larga e atinge bandas de absorção maiores. Os comprimentos de onda máximos e largura da banda dependem do tamanho, da morfologia e da composição, no espectro de absorção no UV-Vis da prata coloidal o comprimento de onda máximo da prata é de 450 nm [13]. Portanto, é possível indicar que os fitoquímicos contidos nos extratos dos ramos reduziram os íons Ag^+ , uma vez que se sabe que a prata coloidal apresenta uma banda de absorção típica na faixa de 400-450 nm devido a SPR dos elétrons condutores do metal

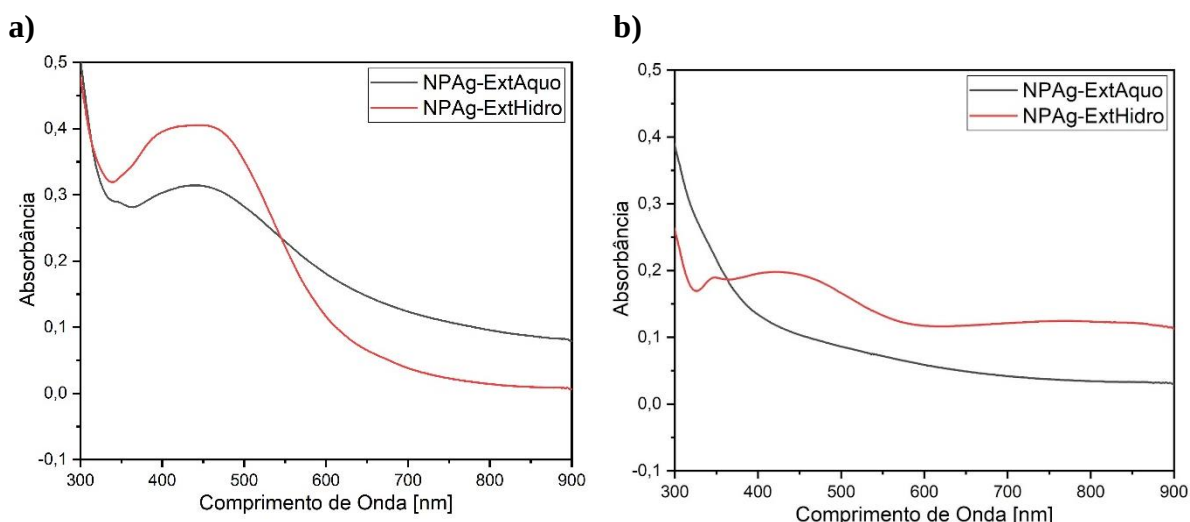


Fig. 1 - Espectros de UV-Vis das sínteses de NPAg preparados em **(a)** 30 minutos **(b)** 7 dias.

A partir da figura 2 é possível observar que as amostras ExtAquo-NPAg e ExtHidro-NPAg apresentaram diferentes tamanhos de partícula. As NPAg preparadas com o extrato de 7 dias sem aquecimento apresentaram banda plasmônica mais acentuada no ExtHidro-NPAg, com tamanho de partícula igual a 102,5 nm. Enquanto, no ExtAquo-NPAg, o tamanho variou entre 13,86 e 225,2 nm. Tanto o ExtHidro-NPAg quanto o ExtAquo-NPAg, apresentam evidências na formação de nanopartículas, pelo tamanho de partícula na faixa de 100 nm. Já nas biossínteses preparadas com o extrato de 30 minutos com aquecimento, a banda plasmônica apresentou-se mais acentuada na amostra ExtHidro-NPAg, com tamanho de partícula igual a 124,41 nm. Por sua vez, na amostra ExtAquo-NPAg, o tamanho variou entre 9,96; 140 e 1260 nm. Sendo assim, o ExtHidro-NPAg apresentou maior evidência de medição na formação de nanopartículas, quando comparado com o ExtAquo-NPAg em ambos os preparos de extrato

O potencial zeta médio, que é um indicador do potencial de carga superficial e da estabilidade das nanopartículas em suspensões aquosas, descrito na tabela 1 variou de -17mV aproximadamente e -25 mV. O potencial negativo pode ser devido ao bloqueio dos possíveis constituintes presentes nos extratos, resultando na força de repulsão entre partículas adjacentes com carga negativa semelhante, que impedem a agregação de nanopartículas [14]. Foi relatado que NPAg obtidas pela redução com extratos de plantas são mais frequentemente carregadas negativamente. Além disso, partículas altamente carregadas negativamente tendem a se repelir, formando assim soluções coloidais estáveis que mostram apenas pequenas tendências de aglomeração, indicando a estabilidade do sistema colóide-NPAg.

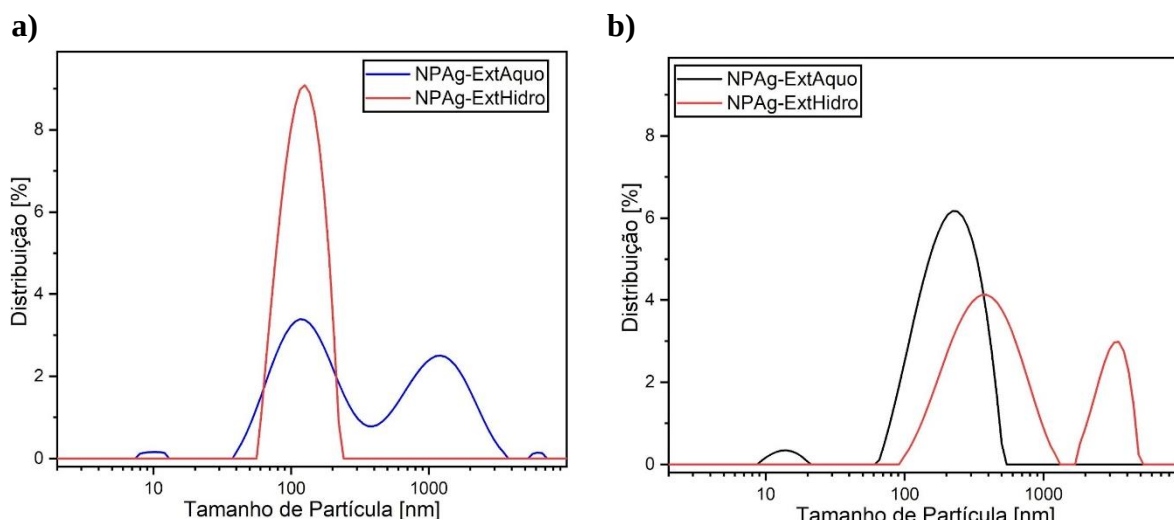


Fig. 2 - Tamanho de partícula das NPAg preparados em **(a)** 30 minutos **(b)** 7 dias.

Tabela 1: Potencial zeta médio das NPAg sintetizadas.

Preparo do Extrato	NPAg	Potencial Zeta
30 minutos com aquecimento	ExtAquo-NPAg	-19,6 mV
	ExtHidro-NPAg	-24,3 mV
7 dias sem aquecimento	ExtAquo-NPAg	-17,0 mV
	ExtHidro-NPAg	-20,8 mV

CONCLUSÕES

Os resultados preliminares de UV-Vis e DLS indicam a formação de nanopartículas de prata (NPAg) através do emprego do extrato aquoso (ExtAquo) e hidroalcoólico (ExtHidro), nas diferentes condições de extração. Os melhores resultados foram obtidos com extrato hidroalcoólico, propondo uma possível morfologia esférica, de acordo com as bandas no UV-Vis. As medidas de potencial Zeta médio variou de -17 mV à -27 mV, o que indica estabilidade do sistema colóide-NPAg. Portanto, é possível obter nanopartículas prata com controle de estabilidade, tamanho e morfologia através do uso de extratos obtidos dos ramos da *Dizygostemon riparius* morfotipo floral lilás como precursores orgânicos naturais.

AGRADECIMENTOS

Ao DAQ-IFMA Monte Castelo pela infraestrutura, a FAPEMA pela bolsa, a CAPES pelo suporte financeiro (Edital Nº 13/2020 do Programa de Apoio ao Desenvolvimento da Pós-graduação na Amazônia Legal), ao IFMA (Edital PRPGI nº 14/2022 Intercâmbio Nacional de pesquisas de natureza científica/Tecnológica) e ao Instituto de Química da UFRN pelas análises de DLS.

REFERÊNCIAS

- [1] SALEM, S. S. et al. A comprehensive review of nanomaterials: types, synthesis, characterization and applications. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, v. 13, n. 1, p. 41, 2022.

- [2] JEEVANANDAM, J. et al. Green approaches for the synthesis of metal and metal oxide nanoparticles using microbial and plant extracts. *Nanoscale*, v. 14, n. 7, p. 2534-2571, 2022.
- [3] HUSTON, M. et al. Green synthesis of nanomaterials. *Nanomaterials*, v. 11, n. 8, p. 2130, 2021.
- [4] SALEM, S. S. et al. Green synthesis of metallic nanoparticles and their prospective biotechnological applications: an overview. *Biological Trace Element Research*, v. 199, n. 1, p. 344-370, 2021.
- [5] YING, S. et al. Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations. *Environmental Technology & Innovation*, v. 26, p. 102336, 2022.
- [6] DIKSHIT, P. K. et al. Green synthesis of metallic nanoparticles: Applications and limitations. *Catalysts*, v. 11, n. 8, p. 902, 2021.
- [7] SCATIGNA, A. V. et al. *Dizygostemon riparius* (Plantaginaceae, Gratioleae), a new species from Maranhão, northeastern Brazil. *Willdenowia*, v. 49, n. 2, p. 177-186, 2019.
- [8] SCATIGNA, A. V.; FRITSCH, P. W.; SOUZA, V. C.; SIMÕES, A. O. Phylogenetic Relationships and Morphological Evolution in the Carnivorous Genus *Philcoxia* (Plantaginaceae, Gratioleae). *American Society of Plant Taxonomists, MM*, v. 43, n. 4, p. 910-919, 2018.
- [9] MARTINS, S. M. A. et al. Chemical profiling of *Dizygostemon riparius* (Plantaginaceae) plant extracts and its application against larvae of *Aedes aegypti* L. (diptera: culicidae). *Acta Tropica*, v. 237, p. 106706, 2023.
- [10] BRANDÃO, C.M. Óleo essencial de *Dizygostemon* sp. (Plantaginaceae): composição química e investigação larvívica contra *Aedes*. 2018. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química.) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Campus São Luís / Monte Castelo, São Luís, 2018.
- [11] FERREIRA, M. C. *Dizygostemon riparius* (Plantaginaceae): Prospecção Fitoquímica e atividade antioxidante dos ramos do morfotipo floral lilás. 38p., 2022. Monografia (Licenciatura em Química) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Campus São Luís / Monte Castelo, São Luís, 2022.
- [12] ADRIANTO, N. et al. Localized surface plasmon resonance properties of green synthesized silver nanoparticles. *Nano-Structures & Nano-Objects*, v. 31, p. 100895, 2022.
- [13] KUMKOON, T.; SRISAISAP, M.; BOONSERM, P. Biosynthesized Silver Nanoparticles Using *Morus alba* (White Mulberry) Leaf Extract as Potential Antibacterial and Anticancer Agents. *Molecules*, v. 28, n. 3, p. 1213, 2023.
- [14] RANI, P. et al. Highly stable AgNPs prepared via a novel green approach for catalytic and photocatalytic removal of biological and non-biological pollutants. *Environment International*, v. 143, p. 105924, 2020.