

SÍNTESE VERDE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO USANDO SUÇO E CASCA DE LARANJA LIMA

GERLIANE G. MADEIRO^{1*}
CAROLINE B. CAVALHEIRO²
CAROLINE V. DE MORAES³
TIRZHÁ L. P. DANTAS⁴

O aumento da poluição em corpos hídricos vem ocasionando grandes impactos ao meio ambiente, principalmente nos ecossistemas aquáticos. Devido as propriedades recalcitrantes de alguns agentes poluidores como os fármacos, agrotóxicos e corantes, métodos convencionais empregados para o tratamento dos seus resíduos não são capazes de trata totalmente esses efluentes, tornando-se necessário o emprego de tecnologias mais avançadas como a utilização de nanopartículas (NPS). Os nanoestruturados são materiais adsorventes que podem ser utilizados em diversas áreas, no tratamento de poluentes aquáticos de difícil remoção eles podem agir associados ou não com outros processos de degradação, como os processos oxidativos, e podem ser produzidos por rotas mais sustentáveis sendo considerados de baixo custo, sem toxicidade e com alto desempenho. A caracterização do extrato da casca e suco de laranja Lima foi realizada por técnicas de atividade antioxidante pelos métodos DPPH, ABTS e FRAP, flavonoides totais e ressonância magnética nuclear (RMN) que obtiveram resultados semelhantes a literatura e satisfatórios para o processo de síntese verde. A caracterização das NPS foi realizada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado com Detector de Energia Dispersiva (EDS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e o Ponto de Carga Zero (PCZ). Os resultados obtidos comprovam a produção das nanoestruturas adsorventes de dióxido de titânio pelo método de síntese verde.

PALAVRAS-CHAVE: NANOESTRUTURADOS; POLUENTES AQUÁTICOS; SUSTENTÁVEIS; MATERIAIS ADSORVENTES.

¹Mestranda, Departamento de Engenharia Química/Universidade Federal do Paraná

²Graduanda, Departamento de Engenharia Química/Universidade Federal do Paraná

³Graduanda, Departamento de Engenharia Química/Universidade Federal do Paraná

⁴Professora Adjunta, Departamento de Engenharia Química/Universidade Federal do Paraná

*E-mail para correspondência: gerliane.guilherme@ufpr.br

1. INTRODUÇÃO

A utilização de nanopartículas metálicas no tratamento de efluentes visa obter uma melhor eficiência na adsorção e/ou degradação de contaminantes de difícil remoção. Os avanços tecnológicos na área, tornaram possível obter nanoestruturas pela rota verde, a partir de vegetais, plantas, frutas, resíduos orgânicos entre outras matérias-primas que possuam em sua composição agentes redutores e estabilizadores favoráveis a biorredução de metais a óxidos (SINGH et. al, 2020).

A obtenção de nanopartículas pela síntese verde gera um produto sem toxicidade, de baixo custo, com grande versatilidade e alta eficiência de acordo com os estudos produzidos na última década (ABDELGHANY et al., 2018; VANLALVENI et al., 2021). Com base nessas informações o objetivo deste trabalho visa produzir e caracterizar, a partir da síntese verde, nanopartículas de dióxido de titânio utilizando o extrato da casca e o suco da laranja Lima, a fim de, obter um material adsorvente que possa ser utilizado futuramente nos processos de tratamento de água e de afluentes aquáticos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A água destilada, dióxido de titânio (TiO_2) e hidróxido de sódio (NaOH) foram utilizados na produção das nanopartículas. Todos os produtos químicos utilizados possuem Pureza Analítica (P.A.). A laranja Lima foi adquirida de um único fornecedor distribuída por um supermercado local da cidade de Curitiba, estado do Paraná (PR).

2.2 Procedimento experimental

2.2.1 Produção das Nanopartículas

As laranjas Lima foram higienizadas em solução clorada de 100ppm durante 15 minutos depois descascadas. O extrato da casca foi obtido de acordo com a metodologia modificada de Cherra (2016), 100ml de água destilada e 20g de cascas de laranja foi submetida a temperatura de 60°C durante o período de 1h em banho Dubnoff. O suco da laranja foi extraído de forma manual. O armazenamento das soluções foi realizado em recipiente fechado à temperatura de 2°C para posterior utilização.

A síntese verde foi realizada pelo método de coprecipitação, em um becker foram adicionados 40 ml de extrato da casca ou suco da laranja Lima, 3g de dióxido de titânio e realizado o ajuste de pH até 8,0 com Hidróxido de sódio (NaOH 1M) em que é visível a formação de precipitados. Os precipitados foram separados da porção líquida utilizando o filtro Whatman e secos na estufa de convecção forçada (Solab, modelo SL-102) durante 6h e 30 minutos à 70°C . Após o material seco foi macerado de forma manual utilizando o almofariz e pilão.

2.2.2 Caracterização do extrato da casca e suco de laranja Lima

As características da matéria-prima para a produção das nanopartículas se baseou na verificação da composição química presente no extrato e no suco da laranja Lima. As substâncias presentes nessas soluções são responsáveis pela redução de metais a óxidos, processo realizado na síntese verde das nanopartículas (BUAZAR et al., 2016).

A capacidade antioxidante dos extratos foi expressa pela atividade antirradical necessária para eliminar o radical DPPH em 50% (BRAND-WILLIAMS et al., 1995). O ABTS foi baseado na geração de radicais com cátions (ABTS-+) e seus resultados foram obtidos do gráfico em função da concentração de antioxidantes e Trolox para os dados de referência padrão (RE et. al, 1999). A capacidade de redução férrica plasmática (FRAP) foi expressa em mg de Trolox, que é equivalente a 100g da amostra e os resultados foram obtido a partir da curva de calibração contendo diferentes concentrações de solução de Trolox (2,0- 27,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) (BENZIE; STRAIN, 1996). Os flavonóides totais foram expressos em mg de catequina por g da curva de calibração (ARRIOLA, 2014). A identificação de compostos presentes na laranja Lima foi analisada pelo RMN no Avance III espectro de 400 NMR operando a 9,4 Tesla e observando o núcleo de hidrogênio em 400 MHz e o núcleo de carbono-13 a 100 MHz. As amostras foram solubilizadas em água deuterada (D₂O) contendo ácido trimetilsilil propiônico (TMSP). A análise de RMN foi realizada no Laboratório Multiusuário de Ressonância Magnética Nuclear situado no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná em Curitiba.

2.2.3 Caracterização das Nanopartículas

As análises de MEV/EDS (HV: 15.0 kV, VEGA 3 TESCAN) e MET (JOEL, JEM 1200 EX-II) foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná em Curitiba para determinar a forma, tamanho e características superficiais das NPS.

O PCZ foi obtido a partir da análise do comportamento da nanopartícula quando submetida a 11 soluções com valores de pH variando de 1 a 12, com exceção do pH 7,0. As diferentes soluções foram preparadas com 50mg das nanopartículas e 50mL solução com pH determinando e mantidas sob agitação constante em banho Dubnoff pelo período de 24 horas à 25°C. Após foi realizado a leitura do pH das soluções e traçado a curva do pH inicial versus o pH final, a fim de, verificar o seu comportamento. Após uma determinada faixa de pH é possível verificar que os valores permaneceram constante, a média aritmética desse intervalo é considerada como sendo o valor do PCZ (FREITAS, 2015).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Síntese verde de adsorventes nanoestruturados

A alcalinização da solução ocorrida no processo de obtenção das nanopartículas é o primeiro indicador visual da formação dos nanoestruturados. As nanopartículas despostas na Figura 1 apresentam coloração semelhante ao seu metal titânio, porém a sua intensidade é característica do seu material orgânico, a partir do extrato da casca (a) e do suco (b) de laranja Lima.

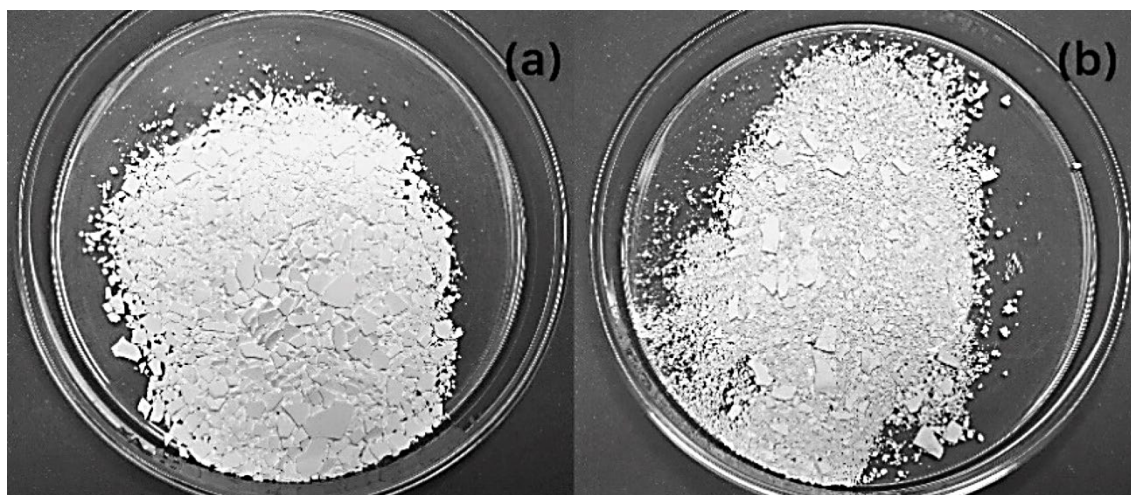


FIGURA 1- NANOPARTÍCULAS DE TITÂNIO

3.2 Caracterização da laranja Lima

A TABELA 1 demonstra a atividade antioxidante média do extrato e suco de casca de laranja realizados em triplicata. A partir da análise, percebe-se que na laranja Lima os antioxidantes são presentes em altas concentrações e com valores semelhantes da literatura (PASSOS, 2019; BARROS et. al, 2012). A atividade antioxidante pelo método FRAP e o teor de flavonóide mostrou maiores concentrações presente no extrato da casca da laranja quando comparado ao suco de laranja, enquanto, os antioxidantes pelos métodos DPPH e ABTS apresentaram concentrações mais elevadas no suco de laranja. Para o método DPPH, os valores encontrados em porcentagem de inibição da capacidade antioxidante foram de 41,35% para o suco e 28,46% para o extrato da casca. A diferença nos valores encontrados pode estar relacionada com às características do plantio da fruta.

TABELA 1 – ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO EXTRATO DA CASCA E DO SUCO DA LARANJA

MÉTODOS	EXTRATO DA CASCA	SUCO
DPPH	10,07 $\mu\text{mol ET/ g amostra}$	13,99 $\mu\text{mol ET/ g amostra}$
ABTS	19,20 $\mu\text{mol ET/ g amostra}$	21,28 $\mu\text{mol ET/ g amostra}$
FRAP	561,50 $\mu\text{mol ET/ g amostra}$	504,80 $\mu\text{mol ET/ g amostra}$

A partir da análise da Figura 2, é perceptível que as amostras geraram espectros de RMN semelhantes para o suco e o extrato da casca da laranja Lima. A identificação dos compostos foi realizada qualitativamente através de estudos presentes na literatura (LIN et. al, 2021), após identificados os compostos foram inseridos na Tabela 2.

O espectro obtido das amostras pode ser dividido em 3 grandes regiões de acordo com o deslocamento químico e os principais grupos de compostos presentes em determinada região. A primeira região compreende o deslocamento químico entre 0,5 e 3,0 ppm com predominância do grupo alifático (aminoácidos, álcoois e ácidos orgânicos) presentes em baixos teores. A segunda região varia de 3,0 a 5,5 ppm e tem os açúcares (sacarose, frutose, glicose) como predominante em quantidades elevadas. Por último, a terceira região compreende os aromáticos (fenilalanina, florina, tirosina) que têm deslocamentos químicos entre 5,5 e 10 ppm.

Os compostos identificados foram semelhantes em ambas as amostras com pequenas diferenças de intensidade. O deslocamento químico entre 6,0 e 9,0 ppm mostrou um maior número de picos presentes no extrato da casca do que no suco da laranja. A presença de compostos antioxidantes quantificados na Tabela 1 foi confirmada pela identificação destes compostos no espectro.

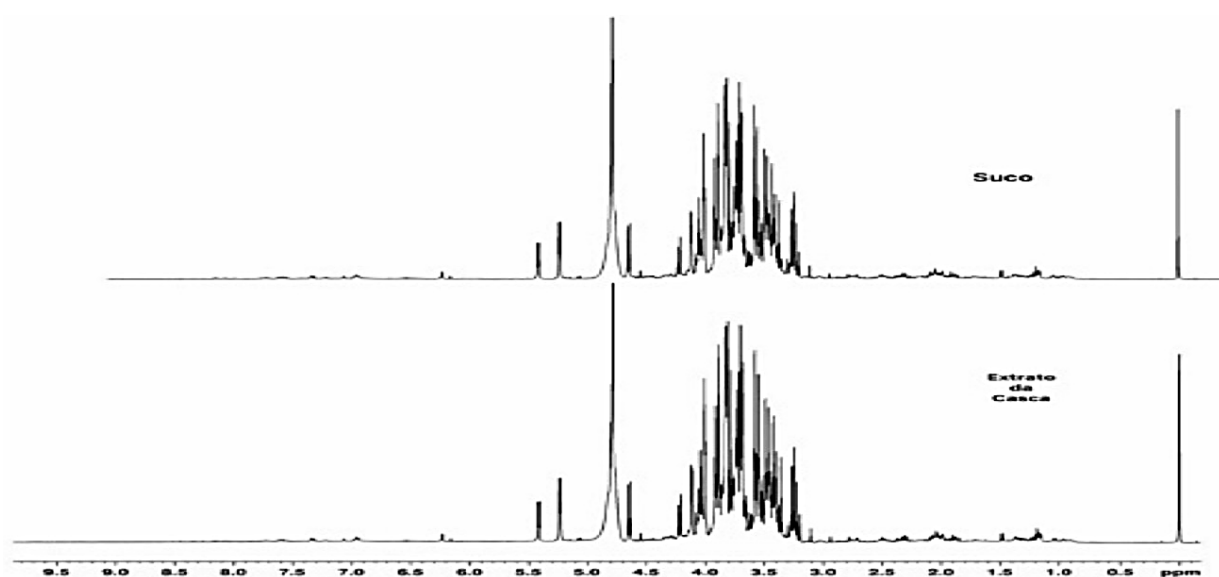


FIGURA 2 – ESPECTROS RMN DO EXTRATO DA CASCA E DO SUCO DA LARANJA LIMA

TABELA 2 – COMPOSTOS PRESENTES NO EXTRATO E NO SUCO DA LARANJA LIMA.

Componentes	Deslocamento químico (ppm)	Multiplicidade
Prolina	2,10; 2,35	m
Arginina	1,90	m
Ácido Cítrico	2,95	d
Ácido Málico	2,89; 4,54	dd
Dimetilprolina (DPM)	3,09; 3,24	s
Ácido ascórbico	4,93	d
Frutose	4,09; 4,11	m
Beta- glicose	4,63	d
Sacarose	3,7; 3,9; 4,20; 5,40	t; t; d; d
Alfa-glicose	5,22	d
Ácido fumárico	6,74	s
Fenilalanina	7,45	m
Tirosina	7,20	m
Florina	6,15; 6,21	m

3.3 Caracterização do adsorvente

A Figura 3 apresenta as análises consequentemente de MET e MEV das NPS produzidas com a casca (a;c) e do suco (b;d) de laranja Lima ao qual podemos verificar estruturas esféricas com tamanhos entre de 13 - 200nm com maiores diâmetros para as NPS obtidas com o suco da laranja e superfícies lisas, porém com pequenas físuras rugosas, apresentando melhor capeamento as NPS produzidas com a casca da laranja, podemos também observada a formação de pequenos aglomerados gerados pela nucleação das partículas menores à maiores, sendo mais presente nas NPS obtidas com o suco da Laranja Lima, fenômeno que pode ser associado a maior concentração de compostos ligantes presente nessa amostra. A análise de EDS para a casca (e) e suco (f) apresentaram resultados semelhantes e indicam que o titânio e o oxigênio apresentam maior composição.

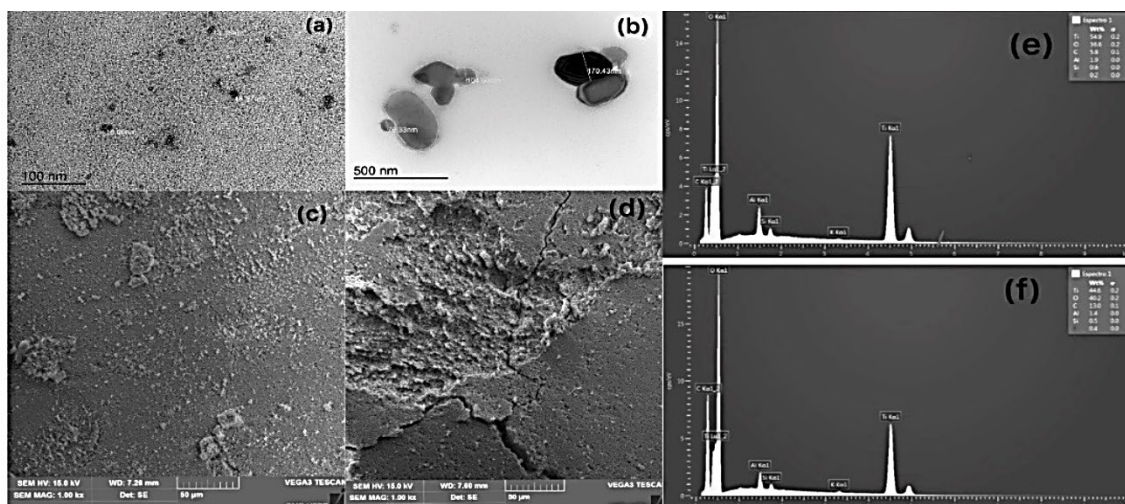


FIGURA 3 – ANÁLISES DE MET (a;b), MEV (c;d) E EDS (e;f) DAS NPS

A Figura 4 mostra o gráfico do pH inicial versus o pH final das amostras submetidas ao experimento, em que, pode-se verificar a constância dos dados para a obtenção do PCZ, as nanopartículas produzidas a partir do extrato da casca obteve o PCZ de 7,50 e as produzidas com o suco da laranja obtiveram PCZ de 7,24, portanto, quando as NPS estiverem presentes em soluções com pH abaixo do seu valor de PCZ, elas apresentarão uma superfície carregada positivamente e estarão mais susceptíveis a adsorverem compostos anionicos e quando submetidas a solução com pH superior ao seu PCZ, sua superfície será carregada negativamente atraindo mais facilmente compostos catiônicos.

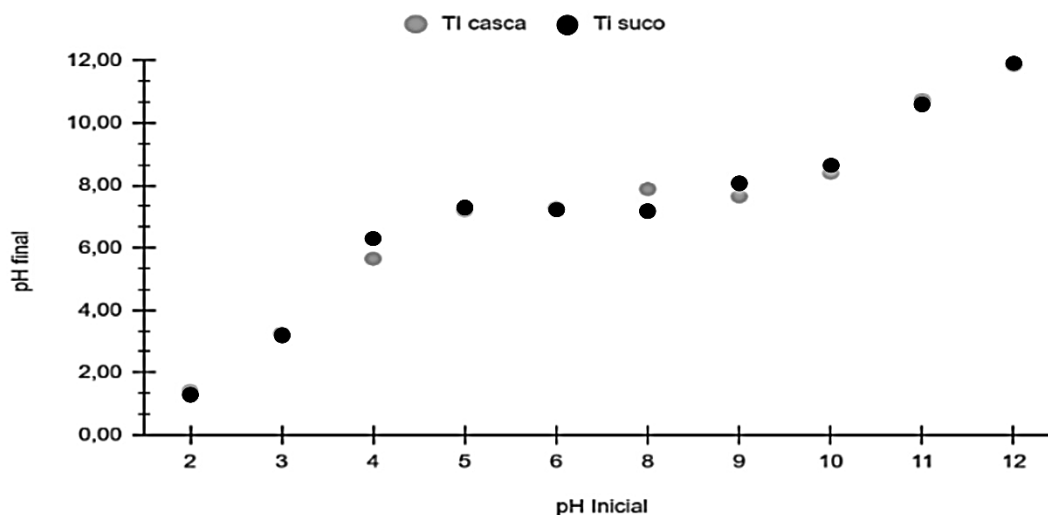


FIGURA 4 – RELAÇÃO ENTRE O pH INICIAL VERSUS O pH FINAL DAS AMOSTRAS

4. CONCLUSÃO

Foi possível verificar a produção de nanopartículas de dióxido de titânio sintetizados através da síntese verde utilizando o extrato da casca e do suco da laranja Lima. Os compostos orgânicos encontrados na casca e no extrato do suco auxiliam na compreensão da importância dos compostos na formação de nanopartículas e as características desses materiais podem ser utilizados em pesquisas futuras sobre a produção de nanopartículas pela rota da síntese verde.

GREEN SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES USING LIME ORANGE JUICE AND PEEL

The increase in pollution in water bodies has caused major impacts on the environment, especially on aquatic ecosystems. Due to the recalcitrant properties of some polluting agents such as pharmaceuticals, agrochemicals and dyes, conventional methods used to treat their waste are not able to fully treat these effluents, making it necessary to use more advanced technologies such as the use of nanoparticles (NPS). Nanostructured materials are adsorbents that can be used in a variety of areas. In the treatment of aquatic pollutants that are difficult to remove, they can act in association or not with other degradation processes, such as oxidative processes, and can be produced by more sustainable routes, being considered low cost, non-toxic and high performance. The characterization of the extract of Lima orange peel and juice was carried out using antioxidant activity techniques using the DPPH, ABTS and FRAP methods, total flavonoids and nuclear magnetic resonance (NMR), which obtained results similar to those in the literature and satisfactory for the green synthesis process. The NPS were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with Energy Dispersive Detector (EDS), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Point of Zero Charge (PCZ). The results obtained prove the production of titanium dioxide adsorbent nanostructures using the green synthesis method.

REFERÊNCIAS

- ABDELGHANY, T.M.; AL-RAJHI, A.M.H.; ABOUD, M.A.A.; ALAWLAQI, M.M.; MAGDAH, A.G.; HELMY, E.A.M.; MABROUK, A.S. Recent Advances in Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Applications: About Future Directions. A Review. **BioNanoScience**, v. 8, p. 5–16, 2018.
- ARRIOLA, N.A.; SANTOS, G.D.; PRUDÊNCIO, E.S.; VITALI, L.; PETRUS, J.C.C.; AMBONI, R.D.M.C. Potential of nanofiltration for the concentration of bioactive compounds from watermelon juice. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 49, n. 9, p. 2052-2060, mar. 2014.
- BARROS, H.R.M.; FERREIRA, T.A.P.C.; GENOVESE, M.I. Antioxidant capacity and mineral content of pulp and peel from commercial cultivars of citrus from Brazil. **Food Chemistry**, v. 134, n. 4, p. 1892-1898, out. 2012.
- BENZIE, I.F.F.; STRAIN, J.J. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of “Antioxidant Power”: the frap assay. **Analytical Biochemistry**, v. 239, n. 1, p. 70-76, jul. 1996.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science And Technology**, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.
- BUAZAR, F.; BAGHLANI-NEJAZD, M.H.; BADRI, M.; KASHISAZ, M.; KHALEDINASAB, A.; KROUSHAWI, F. Facile one-pot photosynthesis of magnetic nanoparticles using potato extract and their catalytic activity. **Starch Journal**, n. 68, p. 796-804, 2016.
- CHEERA, P.; KARLAPUDI, S.; SELLOLA, G.; PONNERI, V. A facile green synthesis of spherical Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and their effect on degradation of methylene blue in aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 993- 998, 2016.
- FREITAS, F.B.A.; CÂMARA, M.Y.F.; FREIRE, M.D.F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. In: **Anais do V Encontro Regional de Química & IV Encontro Nacional de Química** (Blucher Chemistry Proceedings), v. 3, nº12, p. 610-618, 2015.
- LIN, H.; HE, C.; LIU, H.; SHEN, G.; XIA, F.; FENG, J. NMR-based quantitative component analysis and geographical origin identification of China's sweet orange. **Food Control**, v. 130, p. 108292, dez. 2021.
- PASSOS, C.R. Comparação do teor de compostos bioativos e capacidade antioxidante em sucos naturais e integrais, néctares, preparados líquidos e sólidos para refresco. 2019. 90 f. Dissertação (Mestrado) - **Curso de**

Ciências Médicas, Departamento de Clínica Média, Universidade de São Paulo -Usp, Ribeirão Preto, 2019.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PRETOGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free radical biology & medicine**, v. 26, n. 9–10, p.1231–1237, 1999.

SINGH, A.; GAUTAM, P.K.; VERMA, A.; SINGH, V.; SHIVAPRIYA, P.M.; SHIVALKAR, S.; SAHOO, A.K.; SAMANTA, S.K. Green synthesis of metallic nanoparticles as effective alternatives to treat antibiotics resistant bacterial infections: A review. **Biotechnology Reports**, v. 25, e00427, mar. 2020.

VANLALVENI C.; LALLIANRAWNA, S.; BISWAS, A.; SELVARAJ, M.; CHANGMAI, B.; ROKHUMS.L. Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts and their antimicrobial activities: a review of recent literature. **RSC Advances**, v. 11(5), p. 2804-2837, 2021.