



UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA- UNEB
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS EXATAS E DA TERRA - DCET - CAMPUS I
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUIMICA APLICADA- PGQA

JOÃO DANIEL SANTOS CASTRO

**SÍNTESE VERDE MEDIADA POR MICRO-ONDAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE ZIRCÔNIO (ZrO_2) EMPREGANDO O EXTRATO AQUOSO DE
Abelmoschus esculentus L. Moench (Quiabo)**

Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens
Orientador

Salvador
Março - 2020

JOÃO DANIEL SANTOS CASTRO

**SÍNTESE VERDE MEDIADA POR MICRO-ONDAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE ZIRCÔNIO (ZrO₂) EMPREGANDO O EXTRATO AQUOSO DE
*Abelmoschus esculentus L. Moench (Quiabo)***

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade do Estado da Bahia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Salvador

Março -2020

FICHA CATALOGRÁFICA
Sistema de Bibliotecas da UNEB
Dados fornecidos pelo autor

S237s

Santos Castro, João Daniel

SÍNTESE VERDE MEDIADA POR MICRO-ONDAS DE
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO (ZrO₂) EMPREGANDO
O EXTRATO AQUOSO DE *Abelmoschus esculentus* L. Moench (Quiabo)
/ João Daniel Santos Castro.-- Salvador, 2020.

95 fls.

Orientador(a): Cesário Francisco das Virgens.

Inclui Referências

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade do Estado da
Bahia. Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Programa de
Pós-Graduação em Química Aplicada - PGQA, Câmpus I. 2020.

1.Síntese Verde. 2.Nanopartículas. 3.Óxido de zircônio.
4.*Abelmoschus esculentus* L. Moench. 5.Micro-ondas.

CDD: 540

JOÃO DANIEL SANTOS CASTRO

**SÍNTESE VERDE MEDIADA POR MICRO-ONDAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE ZIRCÔNIO (ZrO₂) EMPREGANDO O EXTRATO AQUOSO DE
*Abelmoschus esculentus L. Moench***

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade do Estado da Bahia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em ____/____/____.

Banca Examinadora

Orientador
Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens.

Prof. Dr. Walter Nei Lopes dos Santos - UNEB

Prof. Dr. Robert Newton Silva Henriques Magalhães - IFBA

A quatro ou cinco gerações atrás os “meus” ainda não eram livres, foram tirados de seu reinado em África para conviver com a tirania e a ganância do outro lado do atlântico. Hoje, com orgulho, sou Professor de Química da rede pública de ensino, e em breve serei Mestre em Química. Posso garantir que a partir daqui nenhuma liberdade mais será privada, pois, dependendo de mim, usarei do conhecimento acadêmico para libertar pessoas.

Dedico este trabalho a todos e todas que ainda não foram agraciados por esta luz que é o estudo. Dedico na esperança de que um dia possam ser meus alunos, colegas de trabalho, professores ou amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a **Deus**, que me permitiu estar aqui concluindo mais este importante ciclo na minha vida;

A todos da minha **Família** que direta e indiretamente contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui, cada esforço que vocês fizeram na minha formação valeu a pena;

Ao professor **Dr. Cesário Francisco** que desde a iniciação científica me orienta, guia, suporta e apoia todas os meus projetos. Obrigado por acreditar em mim!

A **Luane Patrícia**, minha amada, minha maior fã e meu suporte. Com você pude discutir artigos, pesquisar referenciais, e ser ainda mais feliz;

Aos colegas e amigos do **Grupo de Pesquisa em Materiais e Catálise (GPMC)**: Igor Antunes, Jéssica Ramos, Jéssica Vasconcelos, Mateus Carvalho, Adnaildo Mota, Juraci Nascimento, Suelen Lins, Fernanda Sales, Vanessa Reis e em especial a **Edinilson Camelo**, sem você meu amigo este trabalho não teria esta proporção!

A técnica **Antônia Oliveira** por todas as análises, horas de conversa, companheirismo e amizade;

A toda a equipe da **Plataforma de Microscopia da Fiocruz**, em especial as **técnicas Patrícia e Jaqueline** por todo o suporte;

A equipe do **IFBAIANO – Campus Catu**, pelas análises de difração de raios-x (DRX);

A equipe do **Grupo de Catálise e Pirólise (GCP)** do Instituto de Química da **Universidade Federal da Bahia**, em especial ao colega Lucas Malone pela realização das análises e auxílio na interpretação dos dados;

Aos membros do **Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada**, pelo suporte em todas as atividades;

Aos meus alunos do **Colégio Estadual Américo Simas**, por contribuírem indiretamente por este trabalho, me motivando a ir cada vez mais além para que eles possam ir também;

A **CAPES**, pelo financiamento **PARCIAL** deste trabalho por meio de concessão de bolsa de Pós-Graduação

Aos meus pais....

*Toda energia é pra ser de graça.
Na próxima vida eu quero ser uma
lâmpada de LED, que espalha luz sobre a
face da Terra!*

Edgar em Sonar (Baiana System)

RESUMO

O presente trabalho objetiva a síntese verde de nanopartículas de óxido de zircônio, empregando extrato aquoso das sementes (AES) e polpas (AEP) de *Abelmoschus esculentus* L. Moench (quiabo). As partículas geradas foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios-x (DRX), análise termogravimétrica (TG, DTA e DTG), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta/visível (Uv-Vis DRS), volume de poros e área superficial específica (BET e BJH). Um estudo cinético de termodescomplexação também foi realizado com o intuito de avaliar a evolução térmica e os parâmetros cinéticos de formação de óxido de zircônio. A partir da análise comparativa dos espectros de FTIR das amostras calcinadas e não calcinadas infere-se um possível mecanismo de complexação dos íons Zr^{4+} , sendo este relacionado à ação complexante de polifenóis e compostos taninos provenientes dos extratos vegetais. O estudo cinético de termodescomplexação revela que as forças quelante-íon no complexo AES-Zr são maiores se comparadas ao complexo AEP-Zr (190 kJ frente a 50 kJ). Quanto ao perfil térmico, observa-se que as amostras são distintas, apresentando os principais eventos de evolução térmica em diferentes temperaturas. Pode-se inferir também que os precursores influenciam nas propriedades físico-químicas e morfológicas das nanopartículas geradas. A amostra AEPc -Zr apresenta maior tamanho de cristalito (11 nm) frente à amostra AESc -Zr (6 nm), contudo, observa-se que as duas amostras apresentam majoritariamente a fase tetragonal do óxido de zircônio. Quanto ao *bandgap* das amostras geradas observa-se que não há diferença significativa entre elas ficando estimados em torno de 4,8 eV. Foi observado que o material gerado apresentou atividade catalítica frente a descoloração do corante cristal de violeta, degradando 85% do corante em até 11 minutos na presença do borohidreto de sódio.

Palavras chave: Síntese verde; Nanopartículas; Óxido de Zircônio; *Abelmoschus Esculentus* L. Moench; Micro-ondas

ABSTRACT

The present work aims at the green synthesis of zirconium oxide nanoparticles, using aqueous extract of seeds (AES) and pulps (AEP) of *Abelmoschus esculentus* L. Moench (okra). The generated particles were characterized by the techniques of X-Ray Diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG, DTA and DTG), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), diffuse reflectance spectroscopy in the ultraviolet / visible (UV) region -VIS DRS), pore volume and specific surface area (BET and BJH). A kinetic thermo-complex study was also carried out in order to evaluate the thermal evolution and the kinetic parameters of zirconium oxide formation. From the comparative analysis of the FTIR spectra of calcined and non-calcined samples, a possible mechanism of complexation of Zr^{4+} ions is inferred, which is related to the complexing action of polyphenols and tannin compounds from plant extracts. The kinetic study of thermal decomposition reveals that the ion-chelating forces in the AES-Zr complex are greater when compared to the AEP-Zr complex (190 kJ compared to 50 kJ). As for the thermal profile, it is observed that the samples are distinct, presenting the main events of thermal evolution at different temperatures. It can also be inferred that the precursors influence the physical-chemical and morphological properties of the generated nanoparticles. The AEPc -Zr sample has a larger crystallite size (11 nm) compared to the AESc -Zr sample (6 nm), however, it is observed that the two samples mostly present the tetragonal phase of zirconium oxide. As for the bandgap of the samples generated, it is observed that there is no significant difference between them, being estimated at around 4.8 eV. It was observed that the generated material showed catalytic activity against the discoloration of the violet crystal dye, degrading 85% of the dye in up to 11 minutes in the presence of sodium borohydride.

Key words: Green synthesis; Nanoparticles; Zirconium Oxide; *Abelmoschus Esculentus* L. Moench; Microwave

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. <i>Abelmoschus esculentus</i> L. Moench	33
Figura 2. Sistema empregado para a obtenção dos extratos vegetais.....	34
Figura 3. a) Precursores da síntese (a esquerda extrato vegetal e a direita solução de oxiclreto de zircônio); b) Sistema reacional empregado para as sínteses; c) Precipitado gerado após a irradiação por micro-ondas.....	36
Figura 4. Massa dos sólidos antes (a) e após a calcinação (b).....	36
Figura 5. Espectro de FTIR para o precursor oxiclreto de zircônio octahidratado	44
Figura 6. Espectro de FTIR das amostras AEPc- Zr e AEP – Zr, calcinadas e não calcinadas respectivamente.....	45
Figura 7. Espectro de FTIR das amostras AESc - Zr e AES – Zr, calcinadas e não calcinadas respectivamente.....	47
Figura 8. Mecanismo proposto para a formação das nanopartículas de óxido zircônio	48
Figura 9. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N ₂) para as amostras AEPc- Zr (a) e AESc - Zr (b)	50
Figura 10. Distribuição do volume de poros (BJH) para as amostras AESc-Zr (a) e AEPc - Zr (b).....	51
Figura 11. Difratoograma da amostra AEP-Zr e AES-Zr.....	52
Figura 12. Difratoograma da amostra AEPc -Zr e AESc -Zr após calcinação.....	53
Figura 13. a) Espectro DRS para a amostra AESc- Zr b)Tauc Plot.....	58
Figura 14. a) Espectro DRS para a amostra AEPc- Zr b)Tauc Plot.....	58
Figura 15. Perfis de decomposição térmica das amostras: a) AEP -Zr e b) AES - Zr.....	59
Figura 16ab. Perfil diferencial térmico (DTA) e derivada termogravimétrica (DTG) da amostra AEP - Zr e AES - Zr	60
Figura 17ab. Gráficos relativos à termodecomposição das amostras empregando o método de Ozawa. a) AEP - Zr b) AES - Zr	63
Figura 18. Energia de ativação em função da temperatura para as amostras AES -Zr e AEP - Zr	63
Figura 19. Degradação do corante cristal de violeta (Cloreto de tris (4- (dimetilamino) fenil) metila) na presença dos nanocatalisadores (AESc -Zr e AEPc - Zr) e na presença do borohidreto de sódio (NaBH ₄).....	65
Figura 20. Provável mecanismo de degradação do corante cristal de violeta na presença simultânea de nanopartículas de óxido de zircônio e borohidreto de sódio	69
Figura 21. Mapa de potencial eletrostático para a molécula de Cristal de violeta (Cloreto de tris (4- (dimetilamino) fenil) metila).....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Grupos funcionais presentes nas amostras AEP e AES.....	48
Tabela 2. Grupos funcionais presentes nas amostras AES	48
Tabela 3. Percentual relativo das fases presentes nas amostras AEP- Zr e AES -Zr e as calcinadas AEPc- Zr e AESc -Zr	55
Tabela 4. Aspectos cinéticos da degradação do Cristal de violeta (0,05g/L) empregando 0,5 ml de solução de NaBH ₄ (0,05g/L)	67
Tabela 5. Aspectos cinéticos da degradação do Cristal de violeta (0,05g/L) empregando 1,0 ml de solução de NaBH ₄ (0,05g/L)	68
Tabela 6. Aspectos cinéticos da degradação do Cristal de violeta (0,05g/L) empregando 1,5 ml de solução de NaBH ₄ (0,05g/L).....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEP -Zr	Material gerado a partir do extrato da polpa do quiabo e solução de oxiclreto de zircônio, antes da calcinação
AEP	<i>Abelmoschus esculentus polpa</i>
AEPc -Zr	Material gerado a partir do extrato da polpa do quiabo e solução de oxiclreto de zircônio, após da calcinação
AES -Zr	Material gerado a partir do extrato das sementes do quiabo e solução de oxiclreto de zircônio, antes da calcinação
AES	<i>Abelmoschus esculentus sementes</i>
AESc -Zr	Material gerado a partir do extrato das sementes do quiabo e solução de oxiclreto de zircônio, após da calcinação
ASAP	Área superficial acelerada e porosimetria (Equipamento)
BET	Brunauer – Emmett – Teller (metodologia para avaliação da área superficial específica de materiais)
BJH	Barret - Joyner – Hallenda (metodologia para avaliação da porosidade de materiais)
DRX	Difração de raios-X
DTA	Diferencial Térmica
DTG	Derivada termogravimétrica
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
TGA	Análise termogravimétrica
Uv- Vis DRS	Espectroscopia de refletância difusa na região do espectro eletromagnético do Ultravioleta e do visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1. OBJETIVO GERAL.....	18
2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Síntese verde: Porquê e para quem?.....	20
3.2 Métodos de síntese de óxido de zircônio (ZrO ₂) comumente empregados..	23
3.3 Síntese verde de nanopartículas de óxido de zircônio (ZrO ₂).....	24
3.4 A biomassa – <i>Abelmoschus esculentus</i> L. Moench:.....	27
3.5 Compostos Fenólicos	28
3.6 Estudo cinético de termodescomplexação por termogravimetria e análise diferencial térmica (TG/DTA)	29
3.7 Emprego de nanopartículas na degradação catalítica de poluentes cromóforos	30
4. PARTE EXPERIMENTAL	32
4.1 Materiais, reagentes e vidrarias empregadas	32
4.2 Coleta das amostras do precursor vegetal <i>Abelmoschus esculentus</i> L. Moench (Quiabo)	33
4.3 Preparo dos extratos vegetais e da solução de oxicloreto de zircônio.....	34
4.4 Síntese mediada por micro-ondas	35
4.5 Caracterização das nanopartículas geradas.....	37
4.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	37
4.5.2 Propriedades texturais por BET e BJH (Volume de poros, área superficial específica e tamanho de partícula).....	37
4.5.3 Difração de Raios-x (DRX)	38
4.5.4 Espectroscopia de refletância difusa (UV-Vis DRS)	39
4.5.5 Análise termogravimétrica e diferencial térmica (TG/DTA)	40
4.6 Estudo Cinético da descomplexação térmica de quelato entre espécies de zircônio e compostos fenólicos provenientes da biomassa <i>Abelmoschus esculentus</i> L. Moench (quiabo)	40
4.6.1 As equações empregadas.....	40
4.6.2. Métodos isoconversionais - Método de Ozawa	42
4.7 Degradação rápida de corantes têxteis	43

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 Propriedades físico-químicas dos materiais gerados	44
5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	44
5.1.2 Propriedades texturais por BET e BJH (Volume de poros, área superficial específica e tamanho de partícula)	49
5.2 Difração de Raios-x (DRX)	52
5.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa (UV-Vis DRS)	57
5.4 Análise térmica	59
5.4.1 Análise termogravimétrica, diferencial térmica e termogravimétrica derivada (TG, DTA e DTG)	59
5.5 Estudo Cinético da descomplexação térmica de quelato entre espécies de zircônio e compostos fenólicos provenientes da biomassa <i>Abelmoschus esculentus</i> L. Moench (quiabo)	62
5.7 Degradação rápida de corantes têxteis	65
5.7.1 Degradação do corante Cristal de violeta na presença de nanopartículas de óxido de zircônio (AESc-Zr e AEPc-Zr)	65
6.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
7.0 PERSPECTIVAS	74
8.0 REFERÊNCIAS	75
APÊNDICES	92
Resumos publicados em congressos nacionais e internacionais	92
ANEXOS	96

1. INTRODUÇÃO

Por definição a nanotecnologia é o ramo da ciência que manipula estruturas, sejam elas moléculas, átomos ou partículas em escala nanométrica as quais devem possuir dimensões entre 1nm e 100nm (SINGH et al., 2012). Para a comissão europeia a nanotecnologia estuda qualquer material natural, incidental ou fabricado, composto por partículas que formem um agregado, aglomerado ou apresentem-se desagregadamente, a qual 50% ou mais das partículas apresentam tamanhos compreendidos entre 1nm e 100nm (UNIÃO EUROPEIA, 2017).

As nanopartículas apresentam-se no cotidiano como aditivos para concreto (RECHES, 2018), formulações cosméticas (MELO et al., 2015), e até mesmo curativos funcionalizados (LU et al., 2017; MORENO-VILLOSLADA et al., 2015). A gama de aplicações das nanopartículas se dá devido suas propriedades intrínsecas, como a elevada área superficial e distribuição de poros, permitindo uma rápida e eficiente interação com solventes, reagentes e membranas celulares (BERA; BELHAJ, 2016).

Dentre os métodos empregados para a síntese de nanopartículas destacam-se métodos físicos e químicos como: sol-gel, microemulsão, hidrotérmico, pirólise a laser, eletrospray etc (DHAND et al., 2015). Contudo, tais métodos apresentam a utilização de reagentes com alto grau de toxicidade, deste forma, a partir de princípios de química verde, vem se apresentando como tendência a síntese “verde” de nanopartículas (DUAN; WANG; LI, 2015). A síntese verde é caracterizada pela utilização de micro-organismos, enzimas ou extratos de plantas e vegetais como agentes redutores/oxidantes ou quelantes de precursores, sendo utilizada principalmente na síntese de nanopartículas de óxidos e metais (CHAKRABORTY et al., 2015; RANA et al., 2014).

Apresenta como principal vantagem a minimização dos resíduos gerados, bem como a baixa toxicidade dos reagentes empregados, apresentando-se como uma alternativa *eco-friendly* aos métodos físicos e químicos empregados.

Neste viés, com o advento da Lei n. 12.305 de 2010 (BRASIL, 2010), que institui a política nacional de resíduos sólidos, o reaproveitamento destes resíduos, em especial os provenientes de biomassa, na fabricação de materiais de alto valor agregado, passa a ser incentivado no Brasil, no intuito de minimizar custos de produção e os impactos ambientais relacionados à sua produção destes materiais, tornando-se foco em universidades e centros de pesquisa. Dentre um dos resíduos mais produzidos no Brasil podemos citar os associados a cadeia econômica do quiabo (*Abelmoschus esculentus* L. Moench).

O quiabo é um vegetal perecível e com curto ciclo pós colheita e muito produzido no Brasil, tendo alcançado produção média estimada em 116 mil toneladas, segundo o censo agropecuário mais recente (FINGER et al., 2006), associado a isto, já no consumidor final é submetido a um processo de separação entre vegetais maduros e imaturos, sendo os vegetais maduros descartados, acumulando-se em aterros e lixões.

Desta forma, o presente trabalho visa a utilização dos resíduos de *Abelmoschus esculentus* L. Moench (quiabo), como agente “verde” na síntese de nanopartículas de óxido de zircônio, com enfoque em sua ação catalítica na degradação de corantes têxteis.

1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar por rota verde mediada por micro-ondas nanopartículas de óxido de zircônio (ZrO_2) empregando extrato aquoso de *Abelmoschus esculentus* L. Moench (Quiabo)

2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Desenvolver metodologia verde baseada na utilização de extrato vegetal de *Abelmoschus esculentus* L. Moench (Quiabo) para a síntese mediada por micro-ondas de nanopartículas de óxido de zircônio (ZrO_2);
- ✓ Avaliar a influência dos diferentes extratos dos precursores vegetais (extrato da polpa vs. extrato das sementes) nas propriedades físico-químicas das partículas geradas;
- ✓ Propor um possível mecanismo de formação das nanopartículas através da síntese verde por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- ✓ Caracterizar os materiais gerados por meio das técnicas de Difração de Raios-x (DRX), Espectroscopia de Refletância Difusa na região do ultravioleta/visível (Uv-Vis DRS), área superficial específica, volume de poros (BET e BJH) e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e MET);

- ✓ Analisar a cinética de termodescomplexação dos precursores das nanopartículas, associando os parâmetros cinéticos às propriedades morfológicas, tamanho de partículas e o extrato fonte de agentes complexantes;
- ✓ Estudar os aspectos cinéticos envolvidos durante as etapas de desidratação, cristalização e conversão de fase.
- ✓ Avaliar o desempenho das nanopartículas de óxido de zircônio como catalisador mássico na degradação do corante cristal de violeta, na presença de borohidreto de sódio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Síntese verde: Porquê e para quem?

A síntese verde de nanopartículas metálicas tem seus primeiros estudos amplamente divulgados por Gardea-Torresdey e colaboradores (GARDEA-TORRESDEY et al., 2003) no qual investigam o crescimento de nanopartículas de prata no tecido vegetal de *Medicago sativa* (alfalfa). Esta rota de síntese prioriza a minimização dos impactos relacionados à utilização de reagentes de elevada toxicidade, enfatizando também em um aumento na biocompatibilidade dos materiais gerados por estas rotas de síntese (MITTAL; CHISTI; BANERJEE, 2013).

Inúmeros trabalhos relacionados à síntese de nanopartículas de metais nobres como ouro e prata vem sendo desenvolvidos, bem como as suas aplicações vem sendo ampliadas a exemplo da avaliação da: atividade antidiabética (GOVINDAPPA et al., 2018; PANNEERSELVAM et al., 2011), antimicrobiana (BATAGLION et al., 2016; VIJAYA KUMAR; MARY JELASTIN KALA; PRAKASH, 2019), anticancer (BALAJI et al., 2017; RANA et al., 2014), degradação catalítica de corantes (SAI SARASWATHI; SANTHAKUMAR, 2017; SCHRÖFEL et al., 2014), adsorção de metais pesados (YI et al., 2019) e na catálise de reações de termo decomposição (CHANDRABABU; CHERIYAN; RAGHAVAN, 2020). Esta vasta aplicação é atribuída às suas propriedades intrínsecas como tamanho de partículas e elevada área superficial específica.

Olhar a síntese verde em uma perspectiva cunhada pelos princípios da química verde é de fundamental importância, contudo, não deve-se levar em consideração somente os aspectos ambientais envolvidos em tais processos, a aplicabilidade e as propriedades melhoradas dos materiais gerados por estas rotas, bem como o iminente aumento na escala das sínteses (laboratorial – industrial) também devem ser avaliados (ANASTAS; EGHBALI, 2010; DUAN; WANG; LI, 2015).

Nanopartículas metálicas vem sendo empregadas como fármacos, por exemplo, na medicina tradicional indiana (Ayurveda) (AHMED et al., 2016; BHOWMICK et al., 2009) desde muito antes do desenvolvimento de estratégias de síntese verde, desenvolvimento de equipamentos para a caracterização de nanopartículas e até mesmo do termo “química verde” ter sido cunhado. O exemplo indiano de emprego de nanopartículas metálicas e de valorização dos saberes populares pode ser extrapolado para o Brasil facilmente.

Para Xavier e Flôr saberes populares podem ser definidos como:

[...] um conjunto de conhecimentos elaborados por pequenos grupos (famílias, comunidades), fundamentados em experiências ou em crenças e superstições, e transmitidos de um indivíduo para outro, principalmente por meio da linguagem oral e dos gestos.

(XAVIER; FLÔR, 2015, p. 310)

Utilizar-se dos saberes populares pode propiciar uma aproximação ou até mesmo uma popularização das ciências (química, neste caso mais especificamente). Associado a isto, o desenvolvimento de práticas experimentais associando aspectos oriundos dos saberes populares e da ciência pode levar os estudantes à uma aprendizagem dos conceitos químicos de forma mais significativa.

Nascibem e Viveiro destacam que:

[...] É preciso dar espaço para os saberes e a cultura dos indivíduos, articulando saberes populares e científicos no ensino de ciências. Não se trata de reduzir o status do conhecimento científico, mas elevar o de outras formas de conhecimento, fazendo relações entre saberes, apresentando, explorando e discutindo diferentes visões de mundo...

(NASCIBEM; VIVEIRO, 2016, p. 288)

A experimentação pode ser uma estratégia eficaz para a desenvolvimento e resolução de problemas (muitas vezes associados à realidade dos estudantes), propiciando um ambiente contextualizado e de discussão bem como o levantamento de questões acerca do fenômeno estudado. Contudo, Guimarães (GUIMARÃES, 2009) salienta que

esta aproximação deve respeitar as particularidades de cada espaço de ensino-aprendizagem, ao afirmar que:

[...] Ensinar ciência na escola é completamente diferente de fazer ciência no campo científico. O que ensinado na escola são conceitos construídos em outro ambiente: o da ciência. Entretanto, não podemos dizer que aquilo que é ensinado na escola é mera cópia da ciência. O conhecimento escolar tem uma epistemologia própria...

Desta forma, em uma perspectiva de popularização das ciências é possível também se trabalhar a questão da síntese verde de nanopartículas metálicas, tanto em no nível superior quanto em nível médio, respeitando as singularidades de cada espaço. Isto já é evidenciado em algumas produções encontradas no periódico *Journal of Chemical education* (COOKE; HEBERT; KELLY, 2015; METZ et al., 2014; SHARMA et al., 2019; SHARMA; GULATI; MEHTA, 2012).

Não obstante a esta aproximação proporcionada pela síntese verde devemos também alertar e conscientizar os estudantes (em nível médio ou de graduação) acerca também das desvantagens associadas ao emprego de nanopartículas, principalmente no tocante ao seu descarte inadequado, propiciando também o desenvolvimento de um senso crítico também acerca de questões como poluição ambiental e contaminantes emergentes.

Para Santos:

A educação científica que se tem defendido para popularizar a química significa engajarmos os cidadãos em discussões críticas sobre ela. Toda a história da humanidade tem mostrado que não basta o conhecimento técnico específico para que se possa construir um novo modelo de vida social. Se nos limitarmos a celebrarmos os benefícios da química, sem uma análise crítica de suas implicações sociais, certamente pouco contribuiremos para a formação de cidadãos informados que façam com que a química transforme o contexto global de dominação da sociedade moderna.

(SANTOS, 2011)

Esta discussão se faz necessária uma vez que estudos recentes acerca do impacto ambiental de contaminantes emergentes revelam que nanopartículas, sejam elas metálicas ou derivadas de carbono impactam significativamente na biota e em ecossistemas, especialmente aquáticos (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014), sendo ainda um desafio para os pesquisadores a sua detecção (STUART; COMPTON, 2015).

Estes materiais não podem ser filtrados como as partículas comuns (em estações de tratamento de água), devido ao seu tamanho reduzido, e podem ser ingeridas, por exemplo na água potável (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014). Suas intrínsecas características (elevada porosidade e área superficial específica associadas a um tamanho nanométrico) podem carrear para dentro de organismos vivos e ecossistemas outros contaminantes, poluentes e afins de elevado grau de toxicidade. Contudo, ainda pouco se sabe acerca dos mecanismos de ação e como estes materiais poderão impactar as gerações futuras.

3.2 Métodos de síntese de óxido de zircônio (ZrO_2) comumente empregados

Dentre os métodos reportados na literatura para a síntese de nanopartículas de óxido de zircônio, tem-se: métodos hidrotérmicos (BEHBAHANI; ROWSHANZAMIR; ESMAEILIFAR, 2012); por micro-ondas (GOHARSHADI; HADADIAN, 2012); condensação de vapor químico/ deposição de vapor químico (SKANDAN, 1995; SRDIĆ; WINTERER, 2006); deposição de vapor químico induzido por plasma (NAWALE et al., 2012) entre outros. Esses métodos podem ser classificadas em dois tipos: de dentro para cima (*bottom-up*), que preconiza a organização das partículas, desde o início da síntese, empregando reagentes químicos ou biológicos, promovendo a nucleação e crescimento em escala nanométrica (AHMED et al., 2016). Já o método 2 - do tipo de cima para baixo (*top-down*), prioriza a síntese de um material mássico (*bulk*), o qual, na sequência da síntese deverá ser particionado em fragmentos nanométricos (AMBROSI et al., 2012; ROSTAMI-VARTOONI et al., 2019).

O método Sol-Gel e o método de Pechini¹ são métodos do tipo *bottom-up* e tem sido amplamente empregados na síntese de óxidos de zircônio devido a obtenção de materiais nanoparticulados e com elevada área superficial específica, associado à estabilização da fase tetragonal (DAS VIRGENS; CARMO RANGELA, 2005; SILVA et al., 2019). Tem se apresentado como tendência (mesmo que ainda com poucas publicações relacionadas à síntese de óxidos de zircônio) à modificação das rotas de Sol-Gel e Pechini, substituindo os agentes estabilizadores e precipitantes por extratos vegetais, fúngicos ou microbianos (ROSTAMI-VARTOONI et al., 2019), que apresenta como principal vantagem frente aos métodos supracitados a redução nos custos do processo de síntese, possível aumento da biocompatibilidade dos materiais gerados e ampliação do espectro de utilização dos produtos de síntese.

3.3 Síntese verde de nanopartículas de óxido de zircônio (ZrO₂)

Dentre as fontes consultadas são reportados apenas onze artigos relatando a síntese verde de nanopartículas de óxido de zircônio nos últimos seis anos, sendo estas, em sua totalidade, empregando precursores de origem vegetal. Todas as sínteses reportadas estão resumidas no Quadro 1, observando-se a tendência de formação de nanopartículas sendo a fase predominante tetragonal (60%).

No intuito de maximizar a produção da fase tetragonal do óxido de zircônio, que apresenta uma maior atividade catalítica frente às demais fases, Da Silva e colaboradores (DA SILVA et al., 2019) empregam um planejamento experimental multivariado, no qual são avaliadas a concentração do extrato vegetal, do precursor metálico e a temperatura de calcinação e a sua influência nas propriedades físicas e químicas do produto gerado. Uma vez que a pureza os percentuais relativos das fases de óxido de zircônio tendem a influenciar, por exemplo na atividade catalítica do material gerado (LI et al., 2008; SILVA et al., 2019).

¹ Apesar do método de Pechini ser uma variação do método de Sol-Gel, aqui estes são colocados separadamente, com o intuito de enfatizar a ampla aplicação do método de Pechini.

A fase tetragonal, devido a seu caráter anfotérico e propriedades redox apresenta inúmeras aplicações catalíticas (DAVAR; HASSANKHANI; LOGHMAN-ESTARKI, 2013), principalmente na área de catalise orgânica (LI et al., 2008) e reações de transesterificação (SILVA et al., 2019).

Quadro 1. Resumo das sínteses verde de óxido de zircônio (ZrO₂) reportadas na literatura (até fevereiro de 2020)

Precursor de Zircônio	Precursor	Fase predominante	Formato das nanopartículas	Tempo de síntese	Referência
ZrOCl ₂ .8H ₂ O	Mel de abelha	Tetragonal	Fibras	5h	(BUKHARI et al., 2018)
K ₂ ZrF ₆	<i>Curcuma Longa</i>	Romboédrica; monoclínica	<i>Nano-chains</i>	72h	(SATHISHKUMAR; SNEHA; YUN, 2013)
ZrOCl ₂ .8H ₂ O	<i>Eucalyptus globulus</i>	Tetragonal	Esféricas	6h	(BALAJI et al., 2017)
Não especificado	<i>Capsicum annum</i> ; <i>Allium cepa</i> ; <i>Lycopersicon esculentum</i> ;	Baddeleyite	Não especificado	5-6h	(JALILL; JAWAD; ABD, 2017)
Zr(NO ₃) ₄	<i>Lagerstroemia speciosa</i>	Tetragonal	Tetragonal	3h	(SAI SARASWATHI; SANTHAKUMAR, 2017)
ZrOCl ₂ .8H ₂ O	<i>Aloe Vera</i>	Tetragonal	Esféricas	28h	(GOWRI; RAJIV GANDHI; SUNDRARAJAN, 2014)
Zr(C ₂ H ₃ O ₂) ₄ · 4 · H ₂ O	<i>Citrus aurantifolia</i>	Cúbica	Não especificado	5h	(MAJEDI; ABBASI; DAVAR, 2016)
ZrOCl ₂ .8H ₂ O	<i>Euclea natalenses</i>	Tetragonal	Esféricas	27 h	(DA SILVA et al., 2019)
ZrO(NO ₃) ₂ · xH ₂ O	Seaweed <i>Sargassum wightii</i>	Tetragonal	Esféricas	5h	(KUMARESAN et al., 2018)
K ₂ ZrF ₆	Fungo <i>Fusarium oxysporum</i>	Monoclínica; tetragonal	<i>Quase-esférica</i>	24h	(BANSAL et al., 2004)
ZrOCl ₂ .8H ₂ O	<i>Acalypha indica</i>	Monoclínica	Cubos	Não especificado (2h + tempo indeterminado)	(SHANTHI; THARANI, 2016)

3.4 A biomassa – *Abelmoschus esculentus L. Moench*:

O *Abelmoschus esculentus L. Moench* (quiabo) é um vegetal da família *Malvaceae*, nativo da África tropical e muito cultivado no Brasil (JAIN et al., 2012). Este, encontra no Brasil condições excelentes para o seu cultivo, principalmente no que diz respeito ao clima, sendo popularmente cultivado nas regiões Nordeste e Sudeste, apresentando algumas características desejáveis como ciclo rápido, custo de produção economicamente viável, resistência a pragas e alto valor alimentício e nutritivo (FINGER et al., 2006).

É muito consumido na culinária brasileira em especial na Bahia, em pratos regionais como quiabada, cozido e caruru. Apresenta minerais e vitaminas essenciais como cálcio, manganês, magnésio, potássio, vitaminas K, E, A, B6, C que podem colaborar na minimização dos riscos associados a diabetes, hipertensão, doenças coronárias, níveis elevados de colesterol e desordens gastrointestinais (BAWA; BADRIE, 2016; FEKADU GEMEDE, 2015; PANNEERSELVAM et al., 2011). Estudos apontam também a alta concentração de compostos fenólicos e polifenólicos, como derivados do ácido hidrocínâmico, da quercertina e da catequina, procianidina B1, B2, e rutina (ARAPITSAS, 2008; KHOMSUG et al., 2010) na polpa e sementes deste vegetal, bem como a elevada atividade antioxidante dos extratos de *Abelmoschus esculentus L. Moench* (Quiabo) (YUAN et al., 2012), podendo os efeitos fitoquímicos apresentados nos estudos estarem relacionados a composição funcional, em especial a de compostos fenólicos, deste vegetal.

Em função das propriedades dos compostos fenólicos e taninos presentes no *Abelmoschus esculentus L. Moench* (Quiabo), os extratos provenientes da polpa deste vegetal também podem ser empregados síntese de nanopartículas de ouro e prata (CHAKRABORTY et al., 2015; RANA et al., 2014), uma vez que estes compostos são os principais responsáveis pela estabilização e controle do tamanho e da morfologia das nanopartículas no meio reacional (GOWRI; RAJIV GANDHI; SUNDRARAJAN, 2014), implicando também em efeitos sinérgicos ao produto final, colaborando para a atividade antimicrobiana e anticâncer, por exemplo.

O quiabo e conseqüentemente os seus resíduos (cascas, sementes, flores etc.) além de propriedades relacionadas ao seus compostos bioativos, por se tratar de um vegetal fibroso e do tipo lignocelulósico (constituído essencialmente de hemicelulose, celulose e lignina) apresenta também aplicabilidade para a remoção de corantes têxteis e metais pesados de efluentes aquáticos (SINGHA; GULERIA, 2015; ÜNER et al., 2017); agente coagulante/floculante para tratamento da água (FREITAS et al., 2015; SILVA et al., 2014) e até mesmo reforço polimérico e de materiais de construção (KONAK; KAYAHAN, 2016; SANTULLI et al., 2010); atendendo assim aos dispostos na Lei 12.305 (BRASIL, 2010), no tocante ao destino e reaproveitamento de resíduos sólidos, tornando-se material de alto valor agregado.

3.5 Compostos Fenólicos

Compostos fenólicos são considerados também como os principais agentes estabilizadores de nanopartículas, juntamente com as antocianinas, saponinas e taninos, formando complexos com os metais de interesse impedindo a sua recombinação (AHMED et al., 2016; DO REGO et al., 2018). A identificação bem como a determinação das propriedades desses compostos é crucial para a síntese eficaz de nanopartículas.

Flavonoides, taninos e ácidos fenólicos são os principais componentes de frutas, cereais e vegetais, estando correlacionados à suas propriedades antioxidantes bem como aos benefícios a saúde (DA SILVA SAUTHIER et al., 2019; KADIRI, 2017). Estes compostos também agem como agentes redutores, doadores de hidrogênio, supressores de radicais e são excelentes antioxidantes devido à presença de aproximadamente 30-40 grupos dihidroxi no anel B e de éster galoil no anel C dos flavonoides, apresentando importante papel na formação de quelatos com íons e outras espécies metálicas em solução (KADIRI et al., 2017).

3.6 Estudo cinético de termodescomplexação por termogravimetria e análise diferencial térmica (TG/DTA)

Compostos fenólicos e polifenólicos são considerados como os principais agentes estabilizadores de nanopartículas, juntamente com as antocianinas, saponinas e taninos, formando complexos com os metais de interesse impedindo a sua recombinação (AHMED et al., 2016; DO REGO et al., 2018). A identificação bem como a determinação das propriedades desses compostos é crucial para a síntese eficaz de nanopartículas.

Flavonoides, taninos e ácidos fenólicos são os principais componentes de frutas, cereais e vegetais, estando correlacionados à suas propriedades antioxidantes bem como aos benefícios à saúde (DA SILVA SAUTHIER et al., 2019; KADIRI, 2017). Estes compostos também agem como agentes redutores, doadores de hidrogênio, supressores de radicais e são excelentes antioxidantes devido à presença de aproximadamente 30-40 grupos dihidroxi no anel B e de éster galoil no anel C dos flavonoides, apresentando importante papel na formação de quelatos com íons e outras espécies metálicas em solução (KADIRI et al., 2017).

Dentro do referencial trabalhado, quando se trata de síntese verde, observa-se que na literatura são reportados poucos trabalhos elucidando as etapas de decomposição térmica do complexo gerado entre compostos bioativos de vegetais, fungos e demais microrganismos e espécies metálicas por análise termogravimétrica e diferencial térmica e a consequente formação de nanopartículas. A avaliação das etapas de decomposição térmica dos precursores é de suma importância, pois permite elucidar as etapas de formação dos produtos bem como a influência direta de parâmetros como temperatura de calcinação e as propriedades físico-químicas dos precursores no material gerado.

Na literatura, no tocante análise térmica de precursores empregados para a síntese verde de nanopartículas são reportadas apenas às etapas relacionadas a decomposição de precursores de nanopartículas de zinco (MATINISE et al., 2017) e de nanopartículas de ferro (CHANDRABABU; CHERIYAN; RAGHAVAN, 2020). Ao se investigar as etapas de evolução térmica associadas à síntese de óxido de zircônio (ZrO_2), as revistas

especializadas em técnicas termo analíticas (*Journal of thermal analysis and calorimetry* e *Thermochimica Acta*) reportam apenas a evolução ou comportamento térmico dos géis de zircônio obtidos de diversos precursores (ALI; ZAKI, 1999; EGGER et al., 2005; GEORGE; SEENA, 2012; MAČEK; MARINŠEK; NOVOSEL, 1997; ONG et al., 2005; PAN et al., 2001; PICQUART et al., 2004), relegando os aspectos cinéticos envolvidos durante as etapas de desidratação, cristalização e conversão de fase.

A elucidação dos parâmetros cinéticos (energia de ativação, fator pré-exponencial e constante de velocidade específica) e dos mecanismos associados aos processos de descomplexação térmica permite o destino e aplicação adequado das nanopartículas geradas bem como um esclarecimento quanto as interações existentes entre biomoléculas metal de interesse (no complexo), por meio da análise da energia de ativação do processo e da estabilidade das espécies geradas (MEHTA; KAUR; SINGH, 2012).

3.7 Emprego de nanopartículas na degradação catalítica de poluentes cromóforos

Poluentes cromóforos são aqueles que apresentam grupo insaturado, definido como cromóforo, que absorve radiação e a reflete em um comprimento de onda específico, de determinada coloração, sendo também subdivididos em função do tipo de grupo associado ao corante (CHAKRABORTY, 2014). São muito empregados na indústria têxtil para o tingimento de tecidos como o jeans e o cotton, sendo o Brasil um dos dez maiores mercados da indústria têxtil, sendo o segundo maior produtor de índigo e o terceiro maior fabricante de tecidos (DO AMARAL et al., 2018).

O acelerado crescimento industrial vem associado a impactos ao meio ambiente, em função da falta de políticas públicas adequadas ou, quando há políticas específicas, a falta de fiscalização. As atividades industriais têxteis são também responsáveis por uma grande quantidade de efluentes provenientes da fixação incompleta dos tingimentos nos tecidos, sendo uma das fontes responsáveis pela poluição de ambientes aquáticos (FERREIRA et

al., 2018). A cor proveniente dos corantes têxteis, quando em ecossistemas aquáticos, influencia na absorção da radiação solar e conseqüentemente no crescimento de espécies fotossintetizantes, afetando assim toda a cadeia alimentar (MEENAKUMARI; PHILIP, 2015). Inúmeros métodos vem sendo investigados com o intuito de remover ou minimizar os impactos associados à este descarte indevido, sendo estes: adsorção empregando materiais lignocelulósicos (ZHOU; ZHANG; CHENG, 2015); nanotubos de carbono (RAJABI; MAHANPOOR; MORADI, 2017); dendrímeros (SAJID et al., 2018); nanoadsorventes (KYZAS; MATIS, 2015); fotocatalise (BORA; MEWADA, 2017; NARAGINTI et al., 2015); degradação catalítica na presença de nanopartículas (ROSTAMI-VARTOONI et al., 2019; VIDHU; PHILIP, 2014) entre outras.

Nanopartículas metálicas são comumente empregadas em reações catalíticas modelo, como a redução do 4-nitrofenol e do hexaferro cianato (HERVÉS et al., 2012); contudo, a diversidade de corantes e poluentes orgânicos que podem ser degradados vem sendo cada vez mais explorada. Reduções químicas empregando agentes como o borohidreto tem se mostrado como uma estratégia eficaz na minimização dos impactos relacionados ao despejo de corantes e poluentes orgânicos (VIDHU; PHILIP, 2014), porém, mesmo a redução química proporcionada pela reação entre borohidreto e corantes sendo termodinamicamente favorável acaba não sendo favorecida cineticamente (MEENAKUMARI; PHILIP, 2015).

As nanopartículas atuam na interface dos processos de redução química, devido as suas propriedades intrínsecas como elevada área superficial específica e porosidade, adsorvendo a espécie doadora de elétrons (proveniente do íon borohidreto) e a molécula alvo (neste caso os corantes têxteis), reduzindo assim a energia de ativação destes processos e conseqüentemente o tempo de degradação (ZAINAL ABIDIN et al., 2017). São reportados na literatura inúmeros trabalhos associando nanopartículas de ouro e prata à ação do borohidreto para a redução de corantes orgânicos (CHAIRAM; KONKAMDEE; PARAKHUN, 2017; FAIRUZI et al., 2018; MARYAMI et al., 2016; MEENAKUMARI; PHILIP, 2015; WADHWANI et al., 2018), entretanto, encontramos dentro do referencial de pesquisa somente um artigo tratando da utilização de nanopartículas de óxido de zircônio como

catalisador na redução de corantes têxteis na presença do íon borohidreto (ROSTAMI-VARTOONI et al., 2019).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais, reagentes e vidrarias empregadas

- Água ultrapura
- Borohidreto de sódio (NaBH_4) (Sigma-Aldrich)
- Cristal de Violeta (VETEC)
- Oxidoreto de zircônio octahidratado (VETEC) [$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]
- Agitador magnético
- Balança analítica
- Balão de fundo redondo de 125 mL
- Béquer de 1000 ml
- Cella de quartzo de dimensões: 45 x 12,5 x 12,5 mm
- Condensador de bolas
- Espátula em material inoxidável
- Funil de Vidro
- Liofilizador LIOTOP K-202
- Mufla de microondas MFL - 1000
- Papel de filtro (Whatman nº 40).
- pHmetro
- Placa de aquecimento
- Reator de microondas CEM Discovery
- Termômetro

4.2 Coleta das amostras do precursor vegetal *Abelmoschus esculentus* L. Moench (Quiabo)

A biomassa empregada neste estudo foi o *Abelmoschus esculentus* L. Moench, o quiabo (*Erro! Fonte de referência não encontrada.*), em sua forma maturada, o qual seria descartado por ser considerado impróprio para o consumo humano.

Figura 1. *Abelmoschus esculentus* L. Moench



Os vegetais foram coletados na feira da Sete Portas (12°58'10.0"S 38°29'58.7"W), localizada na cidade de Salvador, Bahia. A seleção dos vegetais preconizou o disposto nas normas da USDA (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos) para a seleção de quiabos tenros (duros, impróprios ao consumo humano) (USDA, 1966). Optou-se pela norma americana (USDA) devido à ausência de regulamentação neste quesito no Brasil.

Após a coleta, os vegetais foram lavados individualmente em água corrente, no intuito de remover impurezas associadas à transporte e armazenamento. Em seguida os vegetais foram seccionados, utilizando uma faca de aço inoxidável previamente descontaminada da seguinte forma: os quiabos são abertos longitudinalmente e então as sementes são separadas da polpa e tratadas separadamente. Este material é então posto em um banho contendo água ultrapura por 1h. A água é então drenada e as amostras são secas em estufa com circulação de ar a 120°C por 24h; o material gerado é pulverizado e

acondicionado em recipiente plástico vedado, para posterior utilização. As amostras são codificadas como apresentado no quadro 2:

Quadro 2. Simbologia Código das amostras geradas

Código	Procedência
AEP	Polpa do quiabo (<i>Abelmoschus esculentus</i> L. Moench)
AES	Sementes do quiabo (<i>Abelmoschus esculentus</i> L. Moench)

4.3 Preparo dos extratos vegetais e da solução de oxicloreto de zircônio

Em um béquer foi adicionado 1 litro de água ultrapura (Milli-Q) e esta foi aquecida empregando uma placa de aquecimento (Fisatom Mod. 501) até a temperatura de 80°C. A temperatura é monitorada com o auxílio de um termômetro (Figura 2).

Figura 2. Sistema empregado para a obtenção dos extratos vegetais



Após alcançada a temperatura as amostras sólidas (AEP e/ou AES) são adicionadas ao sistema, na proporção 10g/100mL permanecendo nesse aquecimento por 2h. Esta proporção fora adotada com base no reportado na literatura em sínteses e extrações similares (BALAJI et al., 2017).

Após resfriamento as fases (sólida e líquida) foram separadas empregando papel de filtro (Whatman nº 40) e funil de vidro. O extrato obtido foi acondicionado em frasco âmbar para minimizar os efeitos da luminosidade/radiação solar sob os extratos vegetais, e então reservados na geladeira para sequência das etapas de síntese

Primeiramente em uma balança analítica fora aferida a massa de 0,3222g do precursor oxiclreto de zircônio octahidratado (VETEC) $[ZrOCl_2 \cdot 8H_2O]$ e em seguida adicionado à um balão volumétrico de 1000 ml, contendo água ultrapura, culminando em uma solução de concentração = 0,001molL.

4.4 Síntese mediada por micro-ondas

Em balão de fundo redondo de 125 mL adicionou-se 50mL de extrato aquoso (AEP e/ou AES) e em quantidade equivalente 50mL da solução precursora de oxiclreto de zircônio octahidratado (VETEC) $[ZrOCl_2 \cdot 8H_2O] = 0,001molL$, desta forma espera-se obter como produto final aproximadamente 0,001 mol de óxido de zircônio por síntese.

A proveta da esquerda, com solução de cor amarronzada refere-se ao precursor oriundo do extrato do quiabo e a proveta da direita, com solução de cor límpida indica a solução do oxiclreto de zircônio (Figura 3a). Esta mistura é então conduzida para o reator de micro-ondas (CEM- Discovery), com sistema de refluxo acoplado (Figura 3b) seguindo o programa Tempo-Potência, nas seguintes especificações: 5 minutos e potência 300W. Após os 5 minutos de reação ocorre à formação de um precipitado de cor amarela, como apresentado na Figura 3c. O pH das soluções precursoras foram aferidos antes da síntese e o pH da solução final também fora aferido (após resfriamento), estando em torno de 5.

Na sequência todo o volume obtido foi conduzido para liofilização por 24h, empregando Liofilizador K-202, LIOTOP nas condições de -45°C e $200\ \mu\text{m Hg}$. Ao final as amostras são calcinadas a 500°C por 2h em mufla por micro-ondas (MFL 1000, Provecto Analítica), em ar atmosférico recebendo novas simbologias AEPc-Zr e AESc -Zr em referência a Polpa e as Sementes do quiabo (*Abelmoschus esculentus* L. Moench) (Figura 4).

Figura 3. a) Precursores da síntese (a esquerda extrato vegetal e a direita solução de oxiclreto de zircônio); b) Sistema reacional empregado para as sínteses; c) Precipitado gerado após a irradiação por micro-ondas

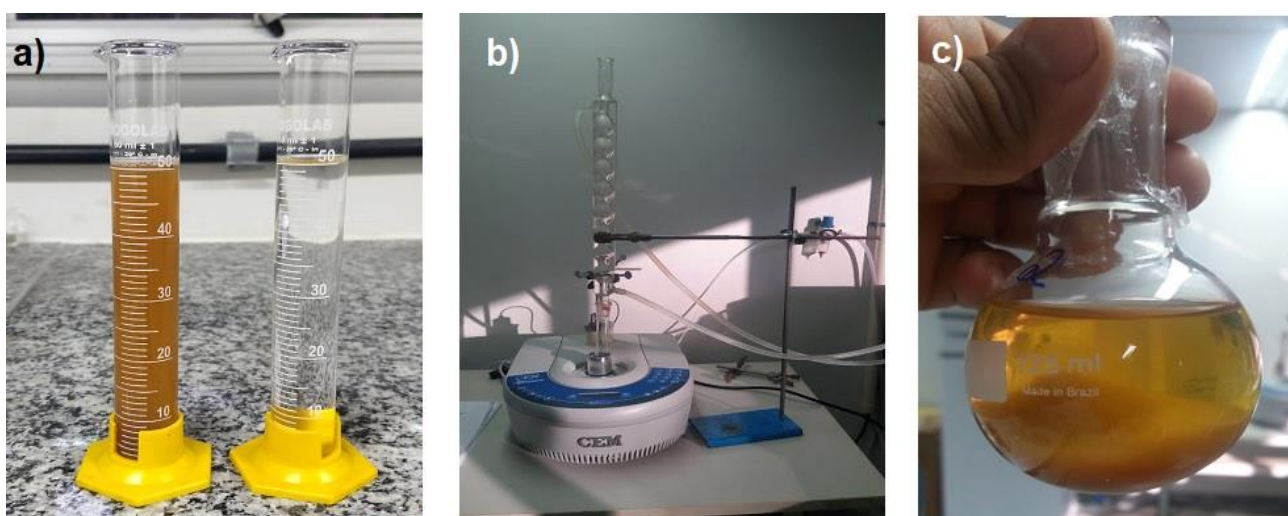
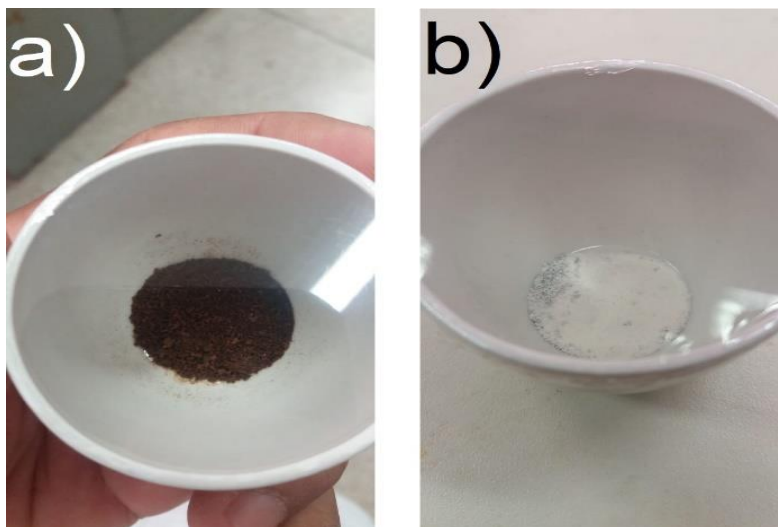


Figura 4. Massa dos sólidos antes (a) e após a calcinação (b)



4.5 Caracterização das nanopartículas geradas

4.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) objetiva a identificação de grupos funcionais no material a ser analisado. É de suma importância uma vez que estes grupos funcionais estão relacionados a propriedades como solubilidade, ponto de fusão e ebulição bem a reatividade do material de interesse.

As análises dos materiais por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em equipamento PERKIN ELMER modelo Spectrum100-FT-IR, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilhas diluídas em brometo de potássio, na proporção de 10: 1 e uma acumulo de 32 varreduras.

4.5.2 Propriedades texturais por BET e BJH (Volume de poros, área superficial específica e tamanho de partícula)

A avaliação das propriedades texturais como o volume de poros, tamanho de partícula e área superficial específica de materiais permite a elucidação de fenômenos associados à disposição dos sítios ativos bem como avaliar a densidade de defeitos no material,

características essas que podem influenciar a atividade catalítica e ou outras propriedades relacionadas à disposição dos átomos na superfície e no interior do material.

A determinação da área superficial específica e volume de poros foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia no Grupo De Catálise e Pirólise (GCP) por adsorção de nitrogênio gasoso (N_2) em equipamento ASAP 2020 plus (Micromeritics) seguindo a metodologia descrita a seguir:

Uma massa de 0,5 g das amostras é submetida a etapa de pré-tratamento antes da análise. A amostra é pré-tratada a 350°C sendo: Aquecida até 100°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, mantendo neste estágio por 10 minutos; Em seguida é aquecido até 350°C com taxa de aquecimento de 10°C/min até se observar a pressão constante, a pressão ficou constante em torno de 10 μ mHg

4.5.3 Difração de Raios-x (DRX)

A difração de raios-X objetiva a identificação das fases cristalinas ou halo amorfas de materiais com base no espalhamento de raios-x sob o material de interesse. Sua importância reside no fato da identificação das fases mais ativas ou fases cristalinas desejadas de determinados óxidos, uma vez que a fase tende a influenciar diretamente nas propriedades destes materiais.

A análise de Difração de Raios-x foi realizada em equipamentos XRD 6000 (SHIMADZU, Japão), utilizando radiação, $K\alpha_1$ do Cu $\lambda = 1,5420 \text{ \AA}$, com filtro de níquel para $K\alpha_2$. Os experimentos foram realizados com 40kV e 30 mA realizados em uma faixa de 2° entre 10 e 80° , com uma velocidade de goniômetro de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. As análises de DRX foram realizados no Instituto Federal Baiano (IFBaiano – Campus Catu).

O refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1969) foi realizado empregando o software X'pert HighScore Plus. O princípio do refinamento de Rietveld visa comparar o padrão experimental com um padrão cristalográfico simulado (que consta nas bases

cristalográficas ICDD ou JCPDS), com base nas quantidades presumidas, parâmetros cristalinos e de equipamento de uma mistura conhecida de fases. Todos esses parâmetros são ajustados com a finalidade de minimizar as diferenças entre os dados experimentais e os dados simulados. O tamanho do cristalito foi calculado utilizando a equação 1 (PATTERSON, 1939):

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

Onde

λ corresponde ao comprimento de onda (1,542);

θ o ângulo de Bragg (em radianos) e

B é a largura a meia altura do pico cristalográfico.

4.5.4 Espectroscopia de refletância difusa (UV-Vis DRS)

A espectroscopia de absorção Uv-Vis envolve a absorção de radiação ultravioleta/visível na faixa de 200 a 800nm, promovendo no material a ser analisado uma promoção eletrônica do estado fundamental para um estado excitado. O espectro é obtido pela irradiação da luz através da amostra sólida e o espectro de absorção é dado pela razão da intensidade da radiação que passa pelo padrão (também sólido) (SKOOG et al., 2013) .

O perfil de absorção de radiação UV-Vis e o Band Gap das amostras sintetizadas foi avaliado por análise do espectro de reflectância difusa utilizando o aparelho UV-2450 da Shimadzu, com varredura de 200 a 800 nm. O material de referência utilizado foi o Sulfato de bário anidro.

O cálculo do Band Gap foi realizado empregando a equação de Kubelka-Munk (KUBELKA; MUNK, 1931):

$$\alpha(h\nu) \approx B(h\nu - E_g)^n$$

Onde α é o fator de extinção, que é diretamente proporcional à reflectância do material;

h é a constante de Planck (J.s);

ν a frequência da radiação (s^{-1});

B a constante de absorção;

Eg o Band Gap (eV);

n está relacionado às transições eletrônicas possíveis.

4.5.5 Análise termogravimétrica e diferencial térmica (TG/DTA)

O emprego da análise térmica (TG, DTA e DTG) tem por objetivo avaliar a decomposição térmica do material em função da temperatura em atmosfera controlada. Esta análise fornece informações como mudança de fases em materiais cristalinos, entalpia de cristalização ou fusão bem como a temperatura para a calcinação de materiais (principalmente óxidos metálicos).

As curvas de análise térmica (TGA), termogravimetria diferencial (DTG) e diferencial térmica (DTA) foram obtidas em uma termobalança DTG 60 (SHIMADZU, Japão). Nos experimentos utilizou-se cerca de 8.000 mg \pm 0.001 da amostra, na faixa de temperatura de 25°C a 1000°C e taxa de aquecimento de 5/10/15 e 20°C.min⁻¹, foi utilizado ar sintético comprimido (White Martins, Brasil) com vazão constante de 50 mL.min⁻¹.

4.6 Estudo Cinético da descomplexação térmica de quelato entre espécies de zircônio e compostos fenólicos provenientes da biomassa *Abelmoschus esculentus* L. Moench (quiabo)

Todo o estudo cinético apresentado neste trabalho será realizado com base nos dados obtidos das curvas termogravimétricas para as espécies de zircônio complexadas com os compostos bioativos.

4.6.1 As equações empregadas

A equação fundamental que descreve a cinética de reações de estado sólido é descrita por Sánchez - Jimenez et al (SÁNCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2010a):

$$\frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

Onde

A é o fator pré-exponencial do Arrhenius,

R é a constante universal dos gases,

Ea é a energia de ativação,

α o fator de conversão, o fator de conversão está relacionado ao processar da reação, mede o estágio no qual a descomplexação está ocorrendo, em função da temperatura;

T é a temperatura envolvida no processo e

$f(\alpha)$ a relação de dependência entre o fator de conversão e a temperatura.

$f(\alpha)$ é uma equação algébrica que pode estar associada aos modelos físicos que comumente representam a cinética das reações de estado sólido, conforme descrito na Tabela 1 presente nos anexos.

α (fator de conversão) pode ser definido neste trabalho como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (3)$$

Onde

m_0 é a massa inicial do sistema (medida no início da análise),

m_t é a massa do sistema no momento t

e m_f é a massa final do sistema após a análise.

A equação 2 define uma base para métodos cinéticos diferenciais (PÉREZ-MAQUEDA et al., 2011). Para reações em condições não isotérmicas com taxa de aquecimento (β), a equação 2 é reorganizada da seguinte forma:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

4.6.2. Métodos isoconversionais - Método de Ozawa

Métodos isoconversionais, ou métodos isentos de modelos (*model-free*), são empregados para estimar os parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial) em função do fator de conversão (α), sem qualquer conhecimento do modelo cinético de reação. O método de Ozawa é derivado da aproximação de Doyle para a equação de Arrhenius (DOYLE, 1962). Neste trabalho, os dados obtidos a partir da análise termogravimétrica foram empregados para obter os parâmetros cinéticos da descomplexação térmica de quelatos de zircônio e compostos fenólicos provenientes da biomassa *Abelmoschus esculentus* L. Moench. A equação 5 pode ser escrita em sua forma logarítmica da seguinte forma:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AEa}{g(\alpha)R}\right) - 2,315 - \left(0,4567 \cdot \frac{Ea}{RT}\right) \quad (5)$$

Onde

β é a taxa de aquecimento (em K.min⁻¹);

A o fator pré-exponencial;

R a constante universal dos gases;

Ea a energia de ativação (em kJ.mol⁻¹);

T a temperatura em Kelvin

Os parâmetros da equação de Arrhenius podem ser determinados por artifício gráfico, com energia de ativação e o fator pré-exponencial relacionado à inclinação da reta encontrada e ao coeficiente linear, respectivamente, quando se plota um gráfico de $\ln\beta$ vs. $1/T$.

4.7 Degradação rápida de corantes têxteis

Para o teste catalítico foi utilizado uma cela de quartzo de dimensões: 45 x 12,5 x 12,5 mm; caminho ótico de 10 mm e volume 3,5 mL. A esta cela foi adicionado 0,005g de nanopartículas de óxido de zircônio e em seguida foi adicionado 1,5 mL de solução de Cristal de Violeta (0,05g/L) e solução de NaBH_4 (0,05g/L).

Neste trabalho fora avaliado também a influência do borohidreto de sódio na reação (volume adicionado ao sistema reacional 0,5 / 1,0 e 1,5 ml) e a cinética da reação catalisada e não catalisada. As leituras espectrofotométricas foram realizadas em espectrofotômetro FEMTO 600s no comprimento de onda de 590 nm. A determinação do comprimento de onda empregada neste estudo foi obtida ao se realizar a análise espectrofotométrica por varredura, sendo o comprimento de onda de 590 nm o de máxima absorção para este corante.

A avaliação catalítica é resumida na Figura 5

Figura 5. Avaliação catalítica das nanopartículas AEsc - Zr e AEPc - Zr



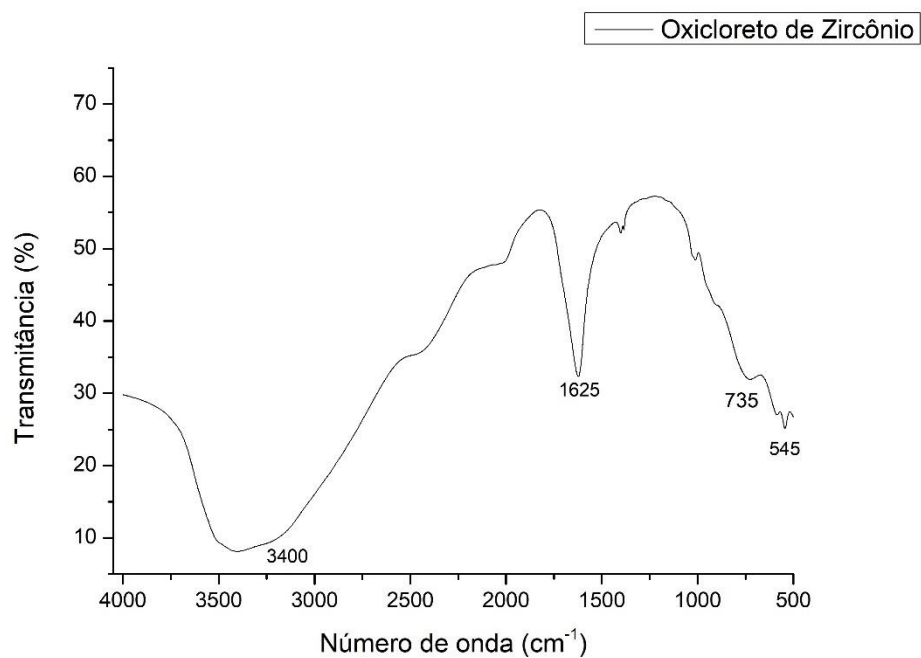
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Propriedades físico-químicas dos materiais gerados

5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Inicialmente serão avaliados a presença dos grupos funcionais nos precursores, tanto os de origem vegetal (AEP e AES) quanto o precursor metálico (oxicloreto de zircônio) e assim a partir da análise destes espectros propor um possível mecanismo de complexação das espécies de zircônio e da formação das nanopartículas em solução, em função dos bioativos provenientes do extrato.

Figura 5. Espectro de FTIR para o precursor oxicloreto de zircônio octahidratado

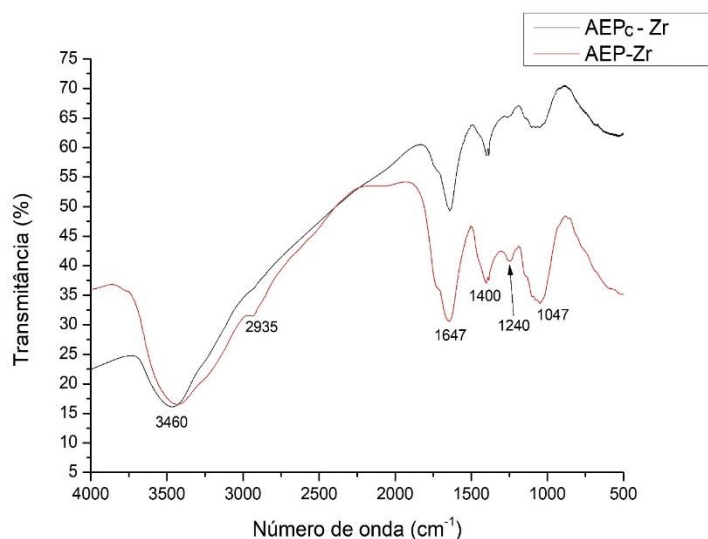


O espectro do precursor oxiclreto de zircônio octahidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (Figura 5) evidencia quatro bandas de absorção principais: em 3400 cm^{-1} e 1625 cm^{-1} ; provenientes de estiramento OH das moléculas de água, em 735 cm^{-1} associada à presença do cloreto e em 545 cm^{-1} está relacionada à ligações $\text{Zr} = \text{O}$ (CUI; CHEN; LIU, 2016). A análise do precursor metálico poderá corroborar para o desenvolvimento do mecanismo de formação das nanopartículas uma vez que as bandas associadas a este serão comparadas com as presentes nos materiais gerados na síntese (calcinados e não calcinados), relacionando também as regiões e pontos de interação química entre o precursor metálico e os extratos vegetais.

A

Figura 6 evidencia as principais bandas observada nas nanopartículas geradas, antes e após a calcinação. A banda localizada em 2935 cm^{-1} , presente nas amostras do tipo AEP, está associada à presença de grupos metil provenientes de compostos alifáticos; 1647 cm^{-1} a grupos alcenos; 1420 e 1240 cm^{-1} C-O de ácidos carboxílicos; 1047 cm^{-1} C-C de grupos taninos (RICCI et al., 2015). Observa-se que para a amostra AEPc-Zr os principais pontos de coordenação para a formação dos complexos de zircônio são as regiões provedoras de elétrons (ligações duplas de alquenos) e o oxigênio de grupos carboxílicos.

Figura 6. Espectro de FTIR das amostras AEPc- Zr e AEP – Zr, calcinadas e não calcinadas respectivamente



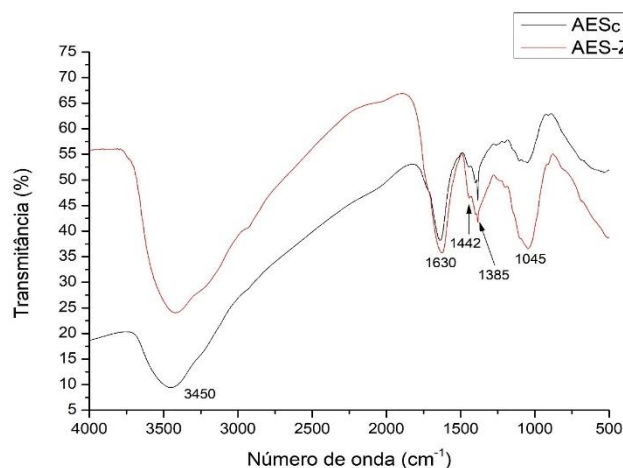
Compostos contendo grupos carboxila, como os presentes em extratos vegetais, apresentam características quelantes, ou seja podem formar complexos no meio reacional, sendo que quanto maior a sua disponibilidade mais insolúvel poderá ser o complexo gerado (MCDONALD; MILA; SCALBERT, 1996), uma vez que apresentarão afinidade maior pela espécie metálica em solução, formando agregados, diminuindo assim a solubilidade destas espécies.

A banda localizada entre 3450 e 3460 cm^{-1} , presente nas duas sínteses, está relacionada à presença de interações intermoleculares de grupamentos -OH (CARVALHO; VIRGENS, 2018). É conhecido que moléculas de água são facilmente quimissorvidas na superfície do óxido de zircônio (ZrO_2) quando este é exposto ao ar (SELVAM et al., 2013).

Mesmo após a calcinação a 500°C ainda se observa a presença de grupamentos orgânicos na superfície do material gerado, que podem estar associados à força de interação entre estes compostos e a superfície metálica.

A Figura 7 representa os espectros de infravermelho para as amostras AESc- Zr e AES – Zr (sem calcinar), os possíveis pontos de complexação também podem ser avaliados com base no aumento da transmitância das bandas no infravermelho.

Figura 7. Espectro de FTIR das amostras AESc - Zr e AES - Zr, calcinadas e não calcinadas respectivamente



A banda localizada em 1630 cm^{-1} está relacionada à existência de ligações $\text{C} = \text{C}$, proveniente de anéis aromáticos, como indicando a presença de taninos e outros polifenóis (RICCI et al., 2015). Em 1442 cm^{-1} localiza-se uma banda relacionada a deformação angular de CH_2 , enquanto em 1385 cm^{-1} há deformação angular de C-H (DOREDDULA et al., 2014). 1045 cm^{-1} refere-se a ligações do tipo $\text{C} - \text{C}$ de compostos taninos.

A análise de FTIR para a amostra AES-Zr, antes e após a calcinação nos revela que a complexação pode ocorrer entre grupos aromáticos (taninos), polifenóis as espécies de zircônio, corroborando com o proposto por Shinde (SHINDE et al., 2018). Tal constatação se dá devido ao aumento da transmitância das bandas nestas regiões, que anteriormente formavam o complexo de zircônio.

As tabelas Tabela 1 e Tabela 2 resumem as bandas de absorção no infravermelho para as amostras AES-Zr e AEP-Zr.

A Figura 8 resume esquematicamente o mecanismo de formação das nanopartículas, em consonância com os espectros de FTIR e o modelo proposto na literatura (BUKHARI et al., 2018; RAFIQ; SIDDIQUI; AL-WASSIL, 2012). Após a complexação das espécies de zircônio no meio reacional podem ser formadas nanopartículas de óxido de zircônio (ZrO_2), também em solução, em função da quebra dos quelatos formados em função do calor

fornevido no processo de irradiação por micro-ondas. Tal fato corrobora com o previamente apresentado na literatura (AGARWAL; VENKAT KUMAR; RAJESHKUMAR, 2017; DUAN; WANG; LI, 2015; MITTAL; CHISTI; BANERJEE, 2013) e pode ser confirmado através da análise de Difração de Raios-x das amostras antes da calcinação.

Figura 8. Mecanismo proposto para a formação das nanopartículas de óxido zircônio

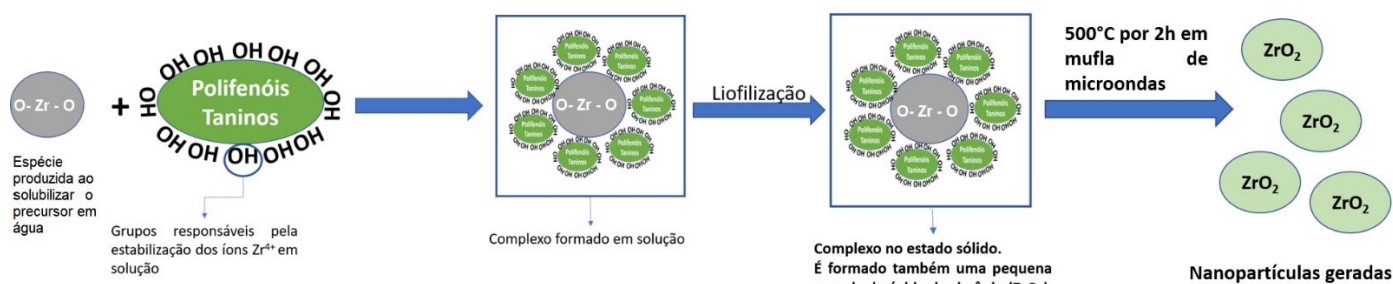


Tabela 1. Grupos funcionais presentes nas amostras AEP e AES

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3460	O-H
2935	CH_3 e CH_2 de carbonos alifáticos
1647	C=C de alquenos
1240	C - O de ácidos carboxílicos
1047	C - C de grupos taninos

Tabela 2. Grupos funcionais presentes nas amostras AES

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3450	O-H
1630	C = C de grupos aromáticos
1442	Deformação

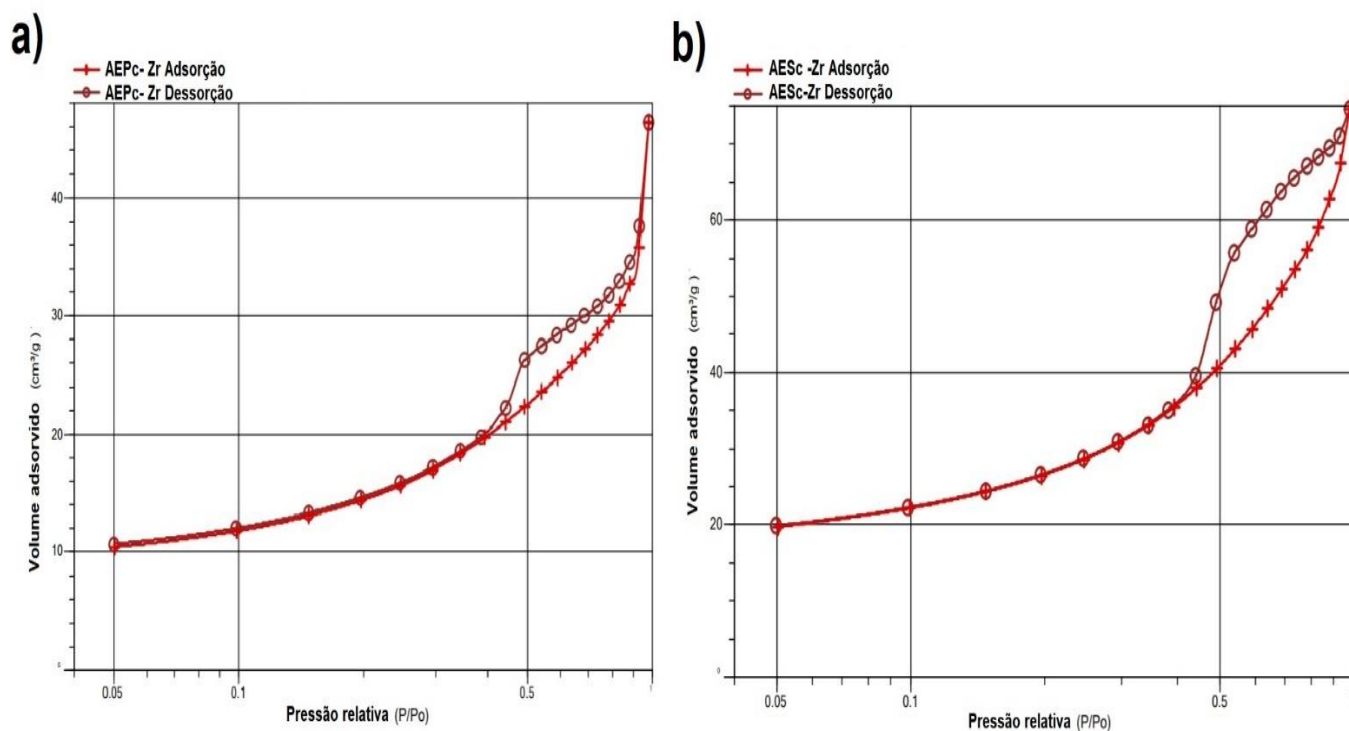
	angular de CH ₂
1385	Deformação angular de C-H
1045	C – C de grupos taninos

Comparando os espectros das amostras geradas pode ser observado a presença de uma banda na região entre 500 e 530 cm⁻¹, associada a vibração de ligações do tipo Zr -O, provenientes do óxido de zircônio (ZrO₂) e também do precursor metálico (ABU EL-FADL et al., 2019; CUI; CHEN; LIU, 2016; GOWRI; RAJIV GANDHI; SUNDRARAJAN, 2014; SELVAM et al., 2013). Estes espectros também revelam que a amostra AES-Zr (Figura 7) é a que apresenta maior força de interação entre os quelantes e as espécies de zircônio, uma vez que observa-se pouca alteração nas transmitâncias das regiões identificadas como pontos de coordenação, se comparado ao espectro da amostra AEP-Zr (Figura 6).

Diferentemente do discutido por Balaji (BALAJI et al., 2017), observa-se, com base nos espectros apresentados nas figuras 6 e 7 que a temperatura de calcinação empregada na síntese, não degrada na sua totalidade os composto orgânicos provenientes dos extratos vegetais.

5.1.2 Propriedades texturais por BET e BJH (Volume de poros, área superficial específica e tamanho de partícula)

Figura 9. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) para as amostras AEPc-Zr (a) e AESc - Zr (b)



A Figura 9 representa as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2) para as amostras AEPc-Zr e AESc-Zr obtidas por metodologia BET (Brunauer-Emmett-Teller) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Observa-se uma isoterma do tipo IV com histerese em regiões de altas pressões, assim como reportado em outros trabalhos com óxido de zircônio (SIGWADI et al., 2019; SILVA et al., 2019; TADOKORO; MUCCILLO, 2000).

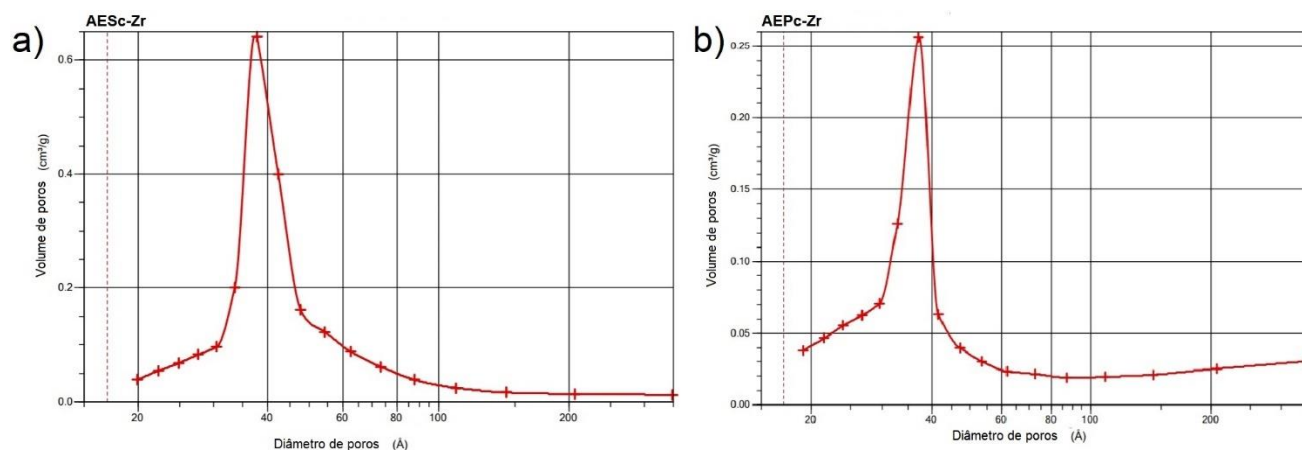
A isoterma do tipo IV é caracterizada por um ciclo de histerese em regiões de altas pressões, associado a condensação capilar nos mesoporos da amostra (SING, 1982). O loop de histerese é frequentemente obtido de conglomerados de partículas esféricas e com tamanho e número de coordenação entre partículas uniformes (TADOKORO; MUCCILLO, 2000). Observa-se que a amostra AEPc-Zr apresenta um perfil de histerese diferente do apresentado pela amostra AESc-Zr, se assemelhando à uma isoterma do tipo II; esta

diferença está associada aos caminhos preferenciais diferentes que podem existir nos dois materiais.

O intenso ciclo de histerese observado para a amostra AEsc-Zr (Figura 9) revela que há boa dispersão do tamanho dos poros pelo material, mesmo que singela, se comparada a amostra AEPc-Zr, sendo evidenciado na Figura 10. A determinação da área superficial específica por BET forneceu valor de $96 \text{ m}^2/\text{g}$ e $53 \text{ m}^2/\text{g}$ para as amostras AEsc-Zr e AEPc-Zr, respectivamente.

Na literatura (Quadro 1) não são reportados dados de área superficial específica, volume de poros ou diâmetro de poros para nanopartículas de óxido de zircônio sintetizadas por “via verde”, dificultando assim a comparação dos dados deste estudo com os demais. Contudo, os dados obtidos apresentam-se em consonância com outras sínteses reportadas na literatura (DAS VIRGENS; DO CARMO RANGEL, 2005; SILVA et al., 2019; TADOKORO; MUCCILLO, 2000).

Figura 10. Distribuição do volume de poros (BJH) para as amostras AEsc-Zr (a) e AEPc-Zr (b)



A distribuição apresentada na Figura 10 revela a existência de mesoporos de aproximadamente 4 nanômetros de diâmetro, segundo classificação da IUPAC (SING, 1982) com volume de poros de 0,12 cm³/g e 0,06 cm³/g para as amostras AEsc -Zr e AEPc -Zr, respectivamente. Considerando a densidade do óxido de zircônio (ZrO₂) como 5,6 g/cm³ e assumindo que as partículas são esféricas pode-se estimar o tamanho médio destas com base nos dados obtidos por meio das isotermas de BET e empregando a equação:

$$D = 6 / (ASE \times d) \quad (6)$$

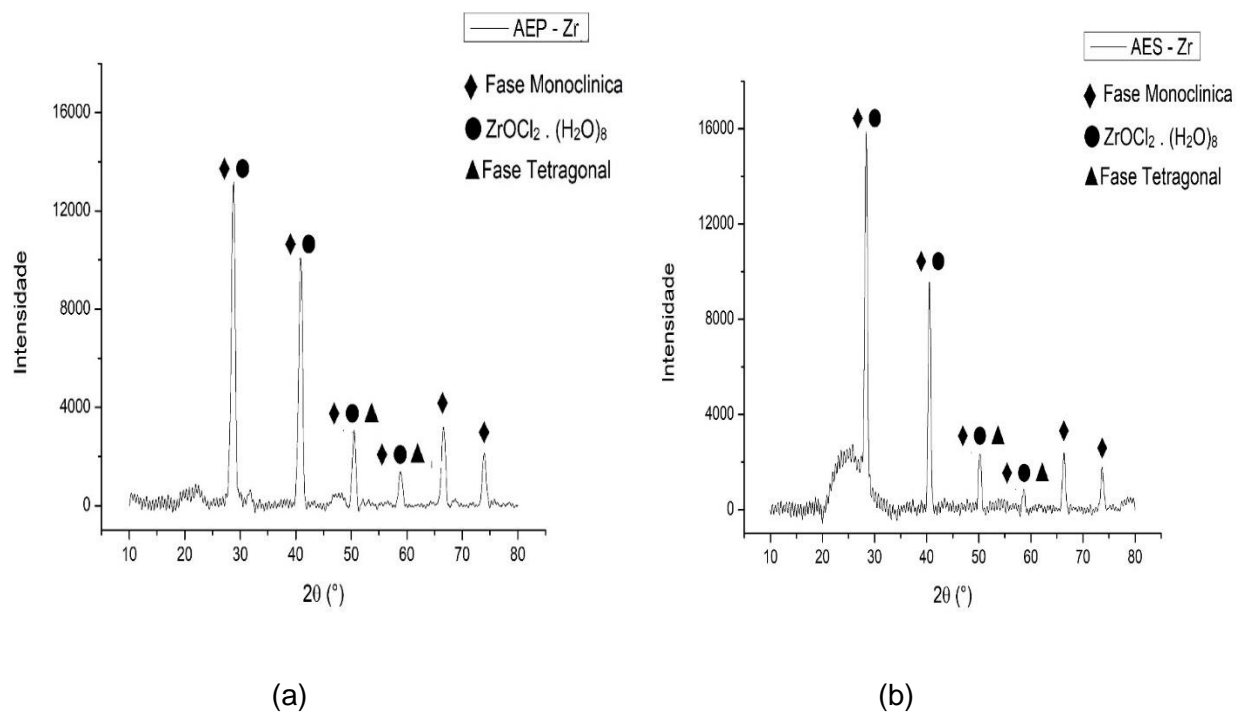
Onde D é o diâmetro das partículas; ASE a área superficial específica obtida pelo método BET e da densidade do material. Os valores obtidos foram de 10,9 e 19,6 nanômetros para as amostras AEsc -Zr e AEPc -Zr, respectivamente.

5.2 Difração de Raios-x (DRX)

A

Figura 11 representa o difratogramas das amostras não calcinadas e pode-se observar a coexistência do precursor oxiclreto de zircônio (ZrOCl₂. (H₂O)₈) e das fases tetragonal e monoclinica do óxido de zircônio (ZrO₂). A lista de picos cristalográficos pode ser avaliada nos anexos (Anexo 1 Anexo 4).

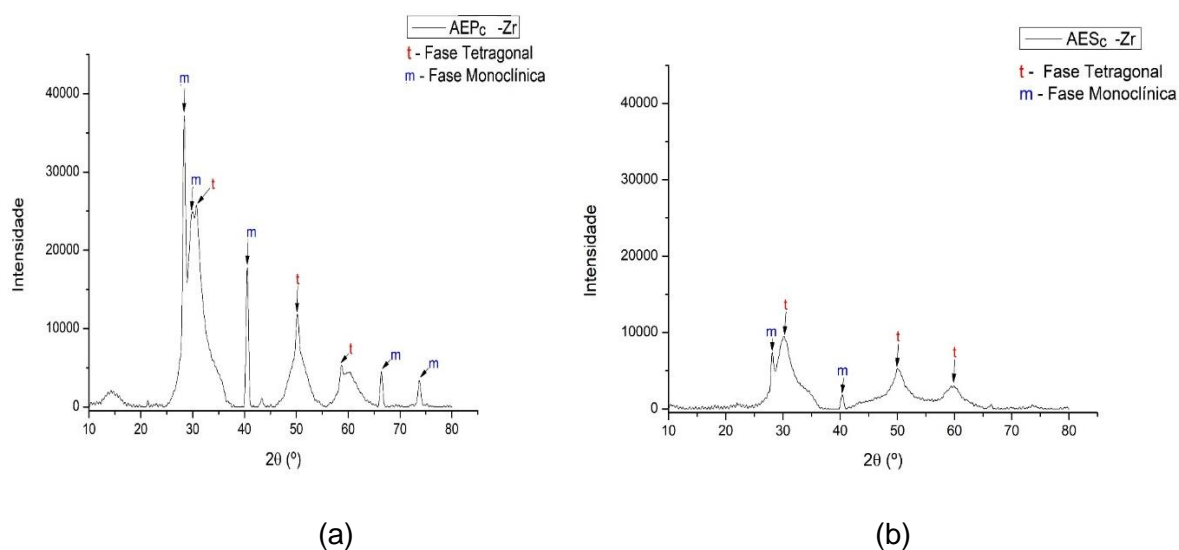
Figura 11. Difratograma da amostra AEP-Zr e AES-Zr



As Figuras 12a,b, que representam os difratogramas das amostras após a calcinação, indicam a formação de óxido de zircônio (ZrO_2), corroborando com o que fora previamente discutido na análise de infravermelho (FTIR), ao se revelar uma banda de absorção em aproximadamente 535 cm^{-1} , associado à presença de ligações Zr-O.

As amostras AEPc-Zr e AESc -Zr apresentam-se como uma mistura das fases monoclinica e tetragonal, sendo que o percentual relativo de cada fase é diferente para as duas.

Figura 12. Difratograma da amostra AEPc -Zr e AESc -Zr após calcinação



As amostras AEPc-Zr e AESc-Zr apresentam uma redução na cristalinidade, se comparadas com as amostras não calcinadas (AEP-Zr e AES-Zr) (

Figura 11) e tal fato pode estar associado à desorganização do material, que antes estava na forma de complexos ordenados e agora apresentasse desordenadamente, diminuindo a cristalinidade, associado também a um provável aumento da entropia do material induzido pela calcinação por microndas.

Sabe-se, que o aumento da temperatura de calcinação favorece um aumento da cristalinidade do óxido de zircônio (MAMOTT et al., 1991), e associado à calcinação há o ordenamento da estrutura cristalina do material.

A partir da análise quantitativa obtida por meio do refinamento de Rietveld aplicado aos difratogramas da amostra (RIETVELD, 1969) constata-se que as amostras calcinadas são majoritariamente constituídas de óxido de zircônio em sua fase tetragonal (

Tabela 3). O maior teor de óxido de zircônio tetragonal presente na amostra AES-Zr, está relacionado à existência de um maior teor de fase tetragonal nas amostras antes da calcinação, aliado à um maior teor da fase monoclinica, que pôde ter sido convertida à fase tetragonal durante o processo de calcinação. Vale salientar que este trabalho não priorizou a síntese de uma fase específica, e sim a síntese do óxido de zircônio.

Tabela 3. Percentual relativo das fases presentes nas amostras AEP- Zr e AES -Zr e as calcinadas AEPc- Zr e AESc -Zr

Fase	AEP- Zr (%)	AES – Zr (%)	AEPc -Zr (%)	AESc -Zr (%)
ZrOCl ₂ . (H ₂ O) ₈	52	46	-	-
ZrO ₂ - Tetragonal	7	8	65	69
ZrO ₂ - Monoclínica	41	47	35	31

Os percentuais relativos referente as fases do óxido de zircônio, obtidos por meio do refinamento de Rietveld e apresentados na

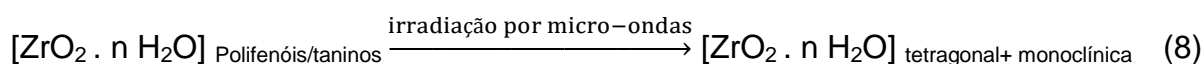
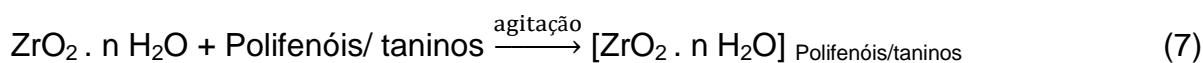
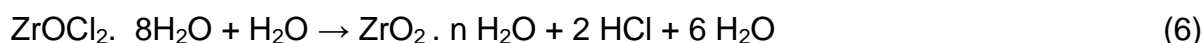
Tabela 3, corroboram também com os resultados obtidos em estudo realizado por Ouyang (OUYANG et al., 2016), que avalia o percentual relativo de cada fase de óxido de zircônio obtido em função do pH da síntese. O pH das sínteses fora monitorado antes e após a irradiação por micro-ondas, permanecendo entre 5 e 6, o que corresponde a aproximadamente 60% de obtenção da fase tetragonal (Anexo 5).

É reportado na literatura que a síntese verde de nanopartículas de óxido de zircônio conduz, à formação de nanopartículas com sistema cristalino do tipo tetragonal (BALAJI et al., 2017; GOWRI; RAJIV GANDHI; SUNDRARAJAN, 2014; KUMARESAN et al., 2018; SHINDE et al., 2018), misturas de fase (tetragonal/monoclínica) (SHINDE et al., 2018), formação de fase baddeleyíta (cúbica) (JALILL; JAWAD; ABD, 2017), misturas das fases romboédrica e monoclínica (SATHISHKUMAR; SNEHA; YUN, 2013) entre outras (NIKAM et al., 2019) (Quadro 1).

Na síntese, a existência da fase monoclínica antes da calcinação pode ser explicada com base no estudo realizado por Xie (XIE; IGLESIA; BELL, 2000), que avalia a conversão da

fase tetragonal do ZrO_2 e dos seus precursores a óxido de zircônio na fase monoclinica, em função da presença de vapor d'água no meio reacional. Este fenômeno pode ocorrer à temperatura ambiente, e no caso específico da síntese pode estar ocorrendo durante a etapa de resfriamento a temperatura ambiente no momento da formação do precipitado (Figura 3c). Isto pode ser explicado também em função da termodinâmica envolvida na transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica, uma vez que a diminuição preferencial da energia livre de Gibbs superficial para a fase monoclinica, em detrimento da fase tetragonal é alcançado pela adsorção de água pelo material (FIGUEIREDO et al., 2007).

Bukhari (BUKHARI et al., 2018) ainda demonstra que somente à ação da irradiação por micro-ondas já promove a transformação do precursor ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) em uma mistura das fases tetragonal e monoclinica do óxido de zircônio (ZrO_2), como já representado na Figura 12. Difratoograma da amostra AEPc -Zr e AESc -Zr após calcinação e agora, pelas equações 6-8 adaptado de (BUKHARI et al., 2018).



Para Garvie (GARVIE, 1978) a tendência de formação da fase cristalina está diretamente relacionada a dois fatores: temperatura de calcinação e tamanho do cristalito. Em temperaturas acima de 900°C , no caso da calcinação dos precursores do óxido de zircônio, o fenômeno da sinterização prevalece, aumentando assim o tamanho do cristalito, conduzindo a formação também da fase monoclinica. Garvie também aponta que há tamanho crítico de cristalito para que haja a formação da fase tetragonal, sendo este compreendido em torno de 10 nanômetros, contudo outros fatores também podem ser levados em consideração, como estresses hidrostáticos no meio reacional, o que pode

causar desvios neste valor crítico. Já para Ouyang (OUYANG et al., 2016) este tamanho crítico de cristalito está em torno de 30 nanômetros.

Em estudo recente, aplicando a técnica de Difração de Raios-x de alta temperatura (da sigla em inglês *HT-DRX*), Meireles e colaboradores (MEIRELES et al., 2020) observam que a formação da fase monoclínica do óxido de zircônio se dá essencialmente na etapa de resfriamento da amostra após a calcinação, entre 400° e 500°C.

A partir da análise de Difração de Raios-x (DRX) também foi possível estimar o tamanho médio do cristalito, empregando a equação proposta por Scherrer (PATTERSON, 1939), das amostras AEsc-Zr e AEPc-Zr que apresentaram tamanho médio de 6,68 nm e 10,98 nm respectivamente. Os dados de tamanho de cristalito e os picos utilizados para os cálculos estão resumidos nos Anexos 7 e 8.

Esta diferença de tamanho das partículas pode ser explicada com base nos espectros de FTIR (Figura 6 e Figura 7) e no provável mecanismo de formação das nanopartículas (Figura 8). Observa-se que com base nos espectros de FTIR que as amostras do tipo AES, mesmo após a etapa de calcinação, mantém os compostos quelantes unidos às partículas, evidenciando assim a maior força de ligação destes compostos (provenientes do extrato das sementes) com as espécies de zircônio, favorecendo um crescimento controlado dos núcleos, culminando em um menor tamanho de partícula, se comparada com as amostras AEP.

A diferença dos valores de tamanho de partícula obtidos (BET x Scherrer) se dá devido as irregularidades na superfície do material que podem influenciar nas medidas de área superficial específica (WEIBEL et al., 2005).

5.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa (UV-Vis DRS)

A partir da análise dos espectros de DRS para as duas amostras AEsc - Zr e AEPc - Zr (Figura 13a e Figura 14a) pode-se constatar que as nanopartículas de óxido de zircônio ZrO_2 absorvem radiação na região do ultravioleta, entre 200 e 220 nanômetros. Esta

absorção está relacionada às transições entre a banda de valência e a banda de condução e condiz com o reportado na literatura para nanopartículas de óxido de zircônio (GOWRI; RAJIV GANDHI; SUNDRARAJAN, 2014).

Figura 13. a) Espectro DRS para a amostra AESc- Zr b)Tauc Plot

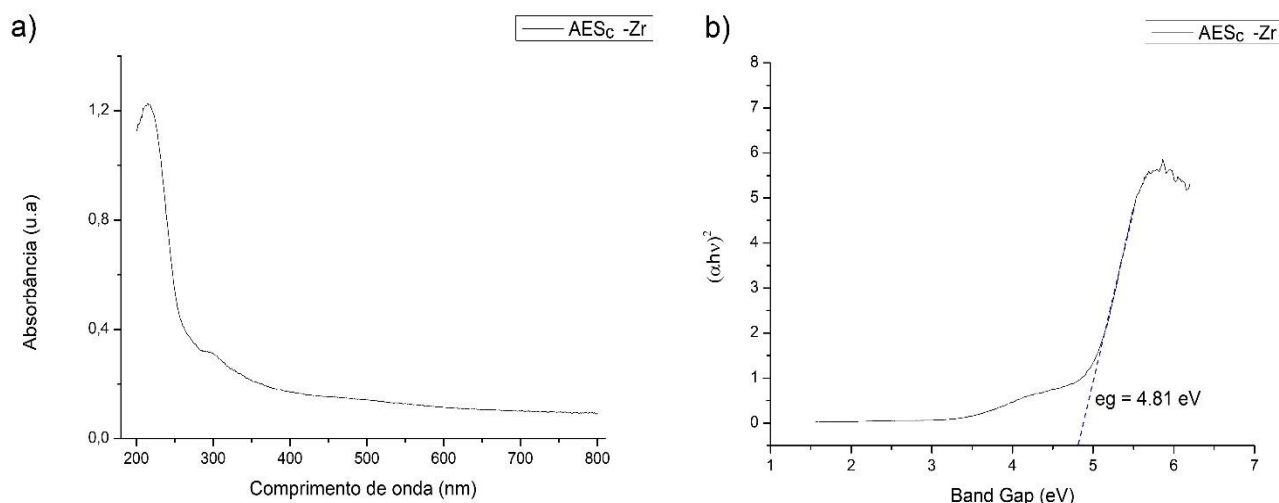
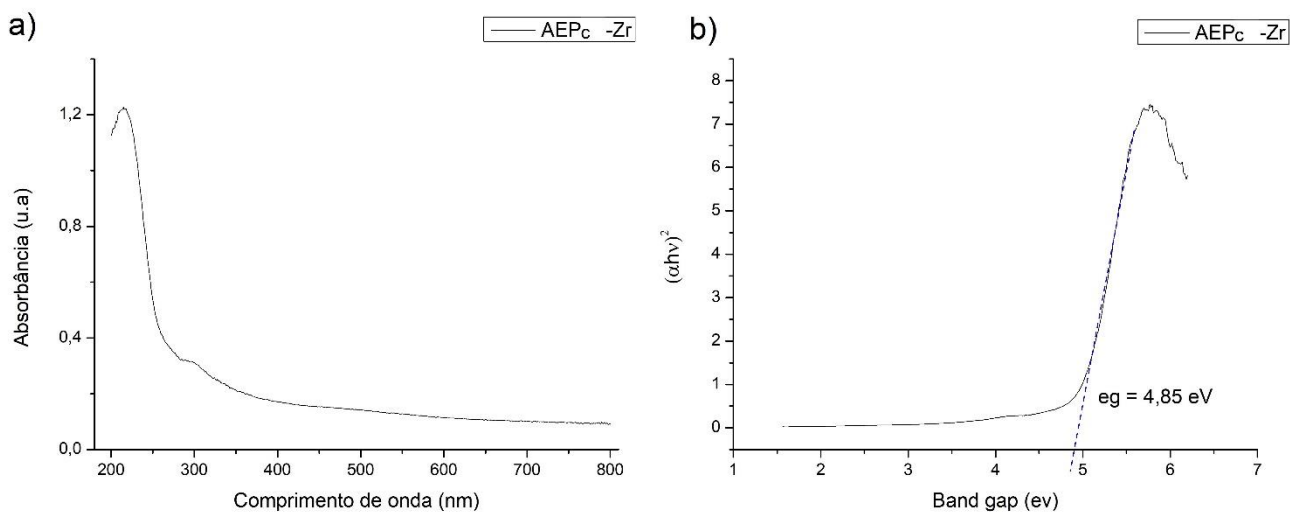


Figura 14. a) Espectro DRS para a amostra AEPc- Zr b)Tauc Plot



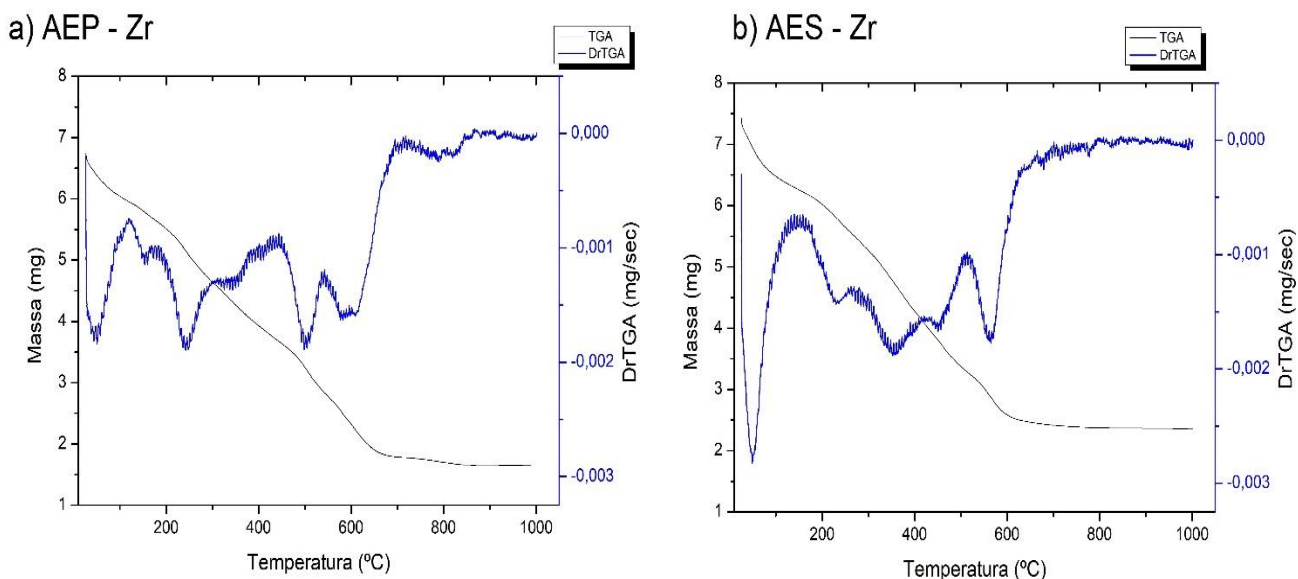
O *band-gap* observado (entre 4,81 e 4,85 eV) bem como a absorção de energia na faixa do ultravioleta faz com que os resultados observados sejam dispares se comparados aos reportados anteriormente na literatura, isto se dá devido a densidade de defeitos que podem estar presentes na superfície das partículas de óxido de zircônio em função dos precursores e que podem ter surgido durante as etapas de secagem (liofilização e calcinação); estes defeitos tendem a preponderar em nanopartículas, devido à sua elevada área superficial específica (KUMARESAN et al., 2018).

5.4 Análise térmica

5.4.1 Análise termogravimétrica, diferencial térmica e termogravimétrica derivada (TG, DTA e DTG)

A análise térmica (TG, DTA e DTG) discutida nesta seção refere-se **exclusivamente ao material obtido após liofilização**.

Figura 15. Perfis de decomposição térmica das amostras: a) AEP -Zr e b) AES - Zr

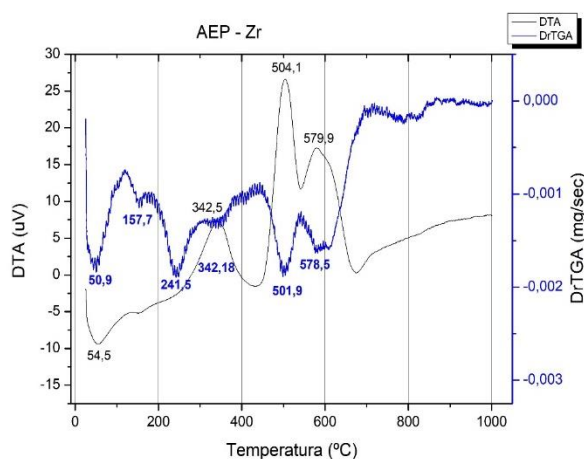


A análise dos perfis de decomposição térmica das amostras AEP – Zr e AES – Zr

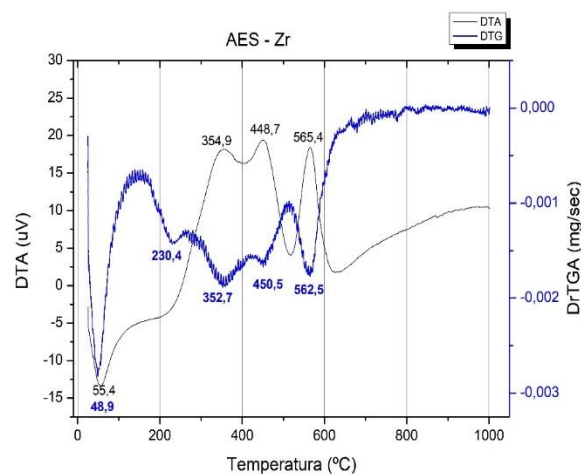
A análise térmica (TG, DTA e DTG) discutida nesta seção refere-se **exclusivamente ao material obtido após liofilização**.

Figura 15) nos permite inferir que as diferentes rotas de sínteses culminam em produtos distintos . A amostra AEP-Zr apresenta seis eventos de perda de massa frente à cinco eventos evidenciados na amostra AES–Zr. Contudo, como trata-se da conversão de complexos de espécies de zircônio em óxido de zircônio (ZrO_2) por via térmica, a análise somente dos termogramas e das curvas diferenciais termogravimétricas não nos permite elucidar com clareza as etapas de conversão. Desta forma, opta-se por avaliar simultaneamente o perfil de diferencial térmico (DTA) e diferencial termogravimétrica (DTG).

Figura 16ab. Perfil diferencial térmico (DTA) e derivada termogravimétrica (DTG) da amostra AEP - Zr e AES - Zr



(a)



(b)

A partir da análise das curvas de DTG e DTA (Figura 16a,b) observa-se que os complexos obtidos são distintos, culminando em diferentes processos à formação do ZrO_2 . A amostra AEP-Zr apresenta 6 estágios principais de perda de massa em: 50,9; 157,7; 241,5; 342,18; 501,9 e 578,5 °C. Os dois primeiros estágios estão relacionados à perda de compostos voláteis e à água oclusa (CHANDRABABU; CHERIYAN; RAGHAVAN, 2020; PICQUART et al., 2004); o estágio em 241,5°C está degradação oxidativa dos quelantes. Já em 342,18°C ocorre uma singela perda de massa, porém associada à um evento exotérmico (DTA), indicando que se inicia à formação de ZrO_2 . As perdas em 501 e 578°C também estão associadas à dois picos exotérmicos, o primeiro associado ao processo de cristalização do óxido de zircônio tetragonal e o segundo em uma possível transformação de fase (tetragonal – monoclínica)/ cristalização em *bulk* (PICQUART et al., 2004), ambas precedidas de degradação de compostos orgânicos provenientes da síntese (SANTOS et al., 2008).

A amostra AES-Zr apresenta 5 estágios principais de perda de massa em: 48,9; 230,4; 352,7; 450,5 e 562,5°C. O primeiro estágio relacionado à desidratação e perda de compostos voláteis; já o segundo estágio está relacionado a degradação oxidativa dos quelantes. Em 352 e 450,5 °C ocorre a cristalização do óxido de zircônio (PICQUART et al., 2004), já em 562,5°C, uma possível transformação de fase (de tetragonal a monoclínica) (ONG et al., 2005).

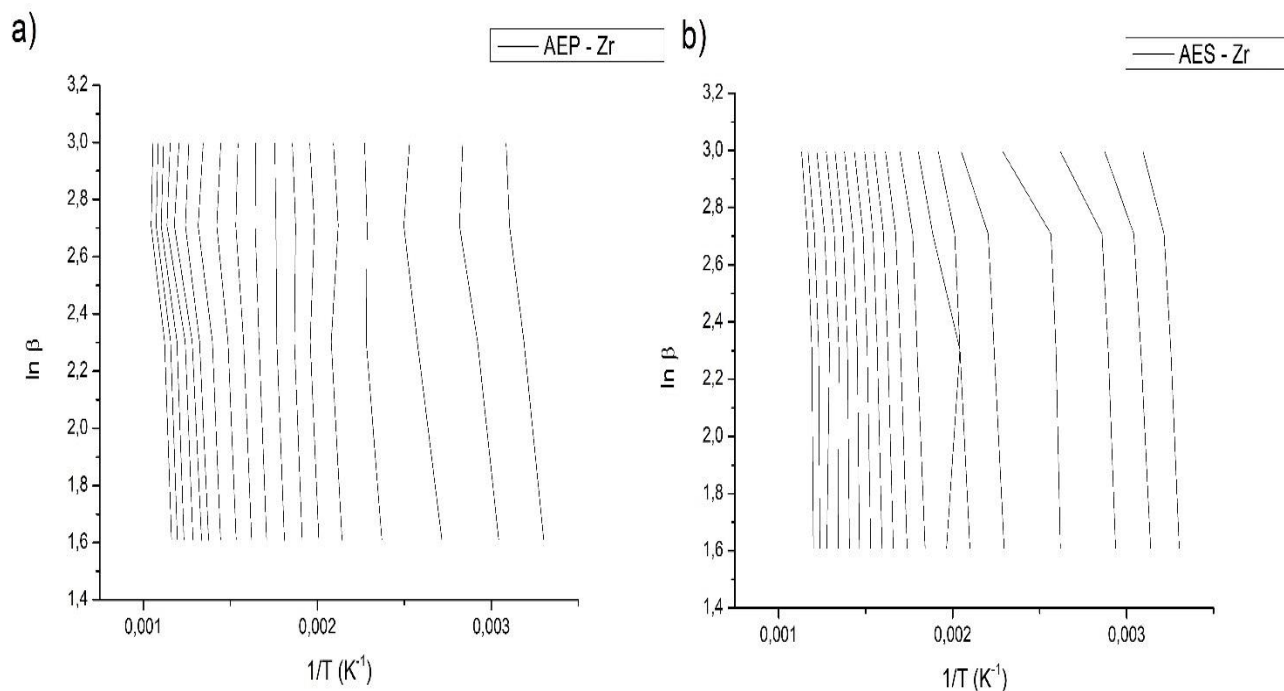
Os termogramas para as amostras não calcinadas, evidenciados corroboram indicando que a cristalização em *bulk* (cristalização desordenada) (Anexo 6) para as amostras AEP-Zr e AES-Zr ocorrem em 504,1 e 448,7°C. Uma vez que a temperatura de calcinação empregada neste estudo é de 500°C, a diferença entre as cristalinidades entre as amostras calcinadas (AEPc-Zr > AESc-Zr) pode ser explicado pelo efeito supracitado. Já as diferenças entre as amostras não calcinadas (AEP-Zr e AES-Zr) e calcinadas (AEPc-Zr e AESc-Zr) se dão devido ao efeito complexação, uma vez que as amostras não calcinadas apresentam-se como um complexo de zircônio e compostos fenólicos (Figura 8), o que favorece o crescimento e nucleação ordenadamente, aumentando assim a cristalinidade destes materiais.

5.5 Estudo Cinético da descomplexação térmica de quelato entre espécies de zircônio e compostos fenólicos provenientes da biomassa *Abelmoschus esculentus* L. Moench (quiabo)

Na .

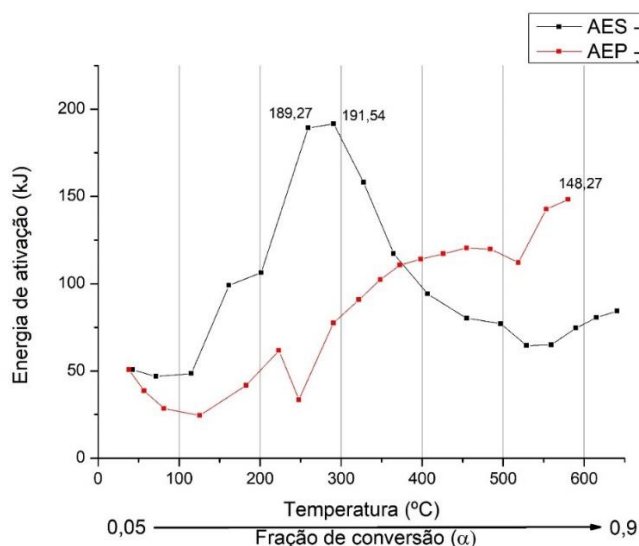
Figura 17ab pode-se observar a relação linear entre o $\ln\beta$ (ln da taxa de aquecimento) e $1/T$ (inverso da temperatura absoluta) para as amostras AEP – Zr e AES – Zr, nas quais os parâmetros cinéticos são obtidos empregando a equação 5. Os parâmetros cinéticos, energia de ativação e fator pré-exponencial estão relacionados respectivamente à inclinação e ao coeficiente linear das retas observadas na figura 17ab. Fica evidente ao se analisar a figura o grau de paralelismo entre as retas, revelando que o método de Ozawa foi capaz de ajustar o conjunto de dados.

Figura 17ab. Gráficos relativos à termodecomposição das amostras empregando o método de Ozawa. a) AEP - Zr b) AES - Zr



Já na Figura 18 evidenciamos a energia de ativação para estes processos em função da temperatura. A análise dos parâmetros cinéticos nos permite também avaliar quais quelantes, em função da origem destes (extrato da polpa (AEP) ou das sementes (AES), ligam-se mais fortemente as espécies de Zircônio, traçando assim um perfil relacionado à influência do método de síntese nas propriedades químicas, físicas e texturais destes materiais gerados.

Figura 18. Energia de ativação em função da temperatura para as amostras AES -Zr e AEP - Zr



A partir do estudo cinético, observa-se que entre 200 e 300°C estão os processos com maior energia de ativação para a amostra AES-Zr (189,27 e 191,54 kJ), associados aos fenômenos de degradação oxidativa dos quelantes e a cristalização do ZrO_2 , respectivamente. Já para a amostra AEP-Zr o evento com maior energia de ativação (148,27 kJ) encontra-se entre 500 e 600°C e é associado a possível conversão de fase e cristalização do ZrO_2 , sendo a energia, neste processo, inferior à da síntese AES-Zr.

Estas diferenças observadas entre as amostras podem estar associadas à natureza das sínteses, uma vez que precursores vegetais (de composições distintas) são empregados. Stefanic (ŠTEFANIĆ; MUSIĆ, 2002) revela que os processos de cristalização, quando associados à precursores amorfos apresentam energias de ativação inferiores a aqueles nos quais os precursores já apresentam estrutura cristalina. A energia de ligação entre quelatos e as espécies presentes no meio também podem estar associados a esta diferença na energia de ativação dos processos de termodescomplexação.

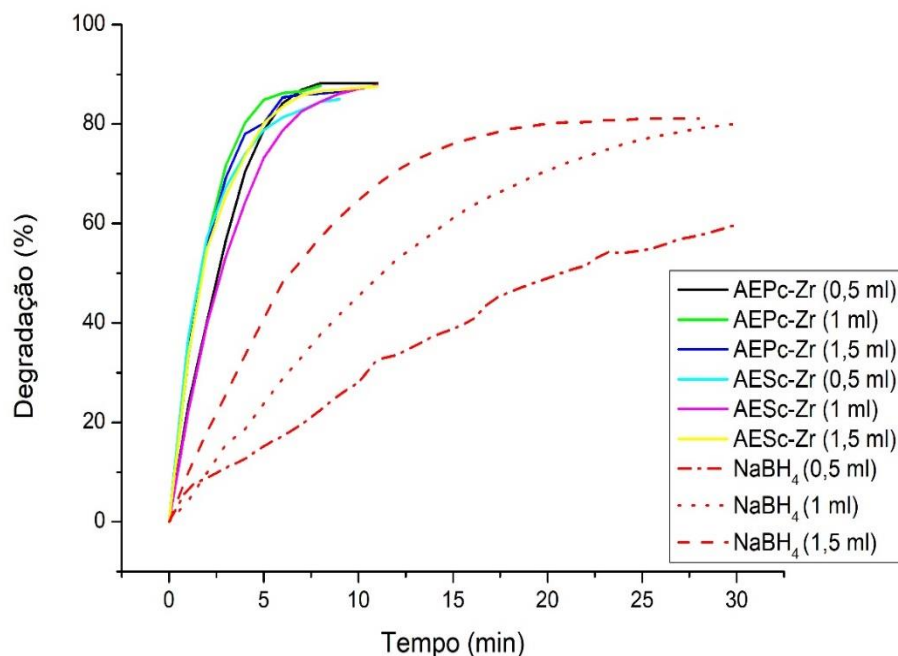
Pode-se atribuir que a energia de ativação mais elevada para a amostra AES-Zr demonstra uma maior força de ligação quelante - espécies de zircônio, acarretando em um menor tamanho de partícula. Uma vez que para que haja a conversão dos quelatos em óxido de zircônio será necessário uma maior quantidade de calor, retardando a liberação dos átomos ou estruturas de zircônio para interagirem entre si.

Quando não há o capeamento eficaz das estruturas de zircônio em função das fracas interações quelante-zircônio ou em função da temperatura o efeito observado é um maior tamanho de partículas, favorecendo o processo de amadurecimento de Ostwald, que consiste na deposição de partículas menores em partículas maiores, com a intenção de minimizar os efeitos em decorrência da sua elevada energia livre de Gibbs (OSTWALD RIPENING, 2008) e uma maior conversão das fases tetragonal em monoclinica, como observado para a amostra AEPc-Zr, corroborando com as discussões de FTIR, DRX e BET apresentadas anteriormente e com o estudo realizado por Bukhari e colaboradores (BUKHARI et al., 2018). As diferentes forças de ligação quelante-íon influenciam diretamente no processo de quelação, modificando até mesmo o tamanho das partículas sintetizadas. Varma (VARMA et al., 2009) demonstra em seu trabalho a influência da força do agente quelante em propriedades como estabilidade térmica e tamanho de partículas, revelando que, fortes ligações do tipo quelante-íon culminam em partículas de tamanho reduzido.

5.7 Degradação rápida de corantes têxteis

5.7.1 Degradação do corante Cristal de violeta na presença de nanopartículas de óxido de zircônio (AeSc-Zr e AEPc-Zr)

Figura 19. Degradação do corante cristal de violeta (Cloreto de tris (4- (dimetilamino) fenil) metila) na presença dos nanocatalisadores (AeSc -Zr e AEPc - Zr) e na presença do borohidreto de sódio (NaBH_4)



A escolha pelas amostras calcinadas para a condução deste estudo reside no fato de que os complexos de zircônio (amostras não calcinadas) quando em solução liberam uma coloração amarronzada, influenciando assim na percepção da mudança de cor/degradação do corante estudado.

A Figura 19 evidencia um perfil comparativo para a degradação do corante cristal de violeta na presença dos nanocatalisadores e da solução de borohidreto de sódio. A presença dos catalisadores reduz drasticamente o tempo de degradação do corante independentemente da quantidade de NaBH₄ (em número de mols) degradando mais de 80% do corante em até onze minutos. As diferenças (mesmo que pouco significantes) entre os percentuais de degradação para as duas amostras (AEPc -Zr e AEsc -Zr) podem estar relacionadas a características morfológicas de cada uma, como a disponibilidade dos átomos de zircônio na superfície das partículas bem como o tamanho.

É sabido que uma diminuição no tamanho médio das partículas acarreta em um aumento na atividade catalítica (PIELLA et al., 2017), contudo, tal efeito não se observa; tendo as partículas de maior tamanho (AEPc -Zr) apresentado maior atividade catalítica. Isto pode

ser atribuído aos átomos de zircônio estarem coordenados na superfície do material, permitindo um melhor arranjo dos sítios ativos e vacâncias móveis na rede cristalina se comparada com a amostra AEsc-Zr (GARVIE, 1978), podendo também estar associado às diferenças proporcionais de fase (tetragonal/monoclínica)

Naseem e colaboradores (NASEEM et al., 2018) ao avaliar a atividade catalítica de nanopartículas metálicas para a degradação/descoloração de corantes na presença de borohidreto de sódio (NaBH_4) observa uma proporcionalidade direta com a área superficial específica. Apesar de não se observar diferenças percentuais significativas para a atividade catalítica (em torno de 87%, sendo AEPc-Zr > AEsc-Zr), as velocidades específicas (k) apresentam valores significativamente distintos (AEsc-Zr < AEPc-Zr) que podem estar associados à área superficial específica de cada amostra.

Em proporções Cristal de violeta- NaBH_4 menores é possível se observar os efeitos relativos à área superficial específica (AEsc-Zr > AEPc-Zr) contudo em proporções maiores outros efeitos prevalecem, como disposição e arranjo de sítios ativos.

A partir da análise cinética da degradação do corante cristal de violeta, presente nas Tabelas 4-6 é possível constatar a eficácia das nanopartículas na catálise da reação entre o NaBH_4 e o corante, aumentando em até oito vezes a velocidade específica (k) e diminuindo, conseqüentemente o tempo de degradação. O modelo cinético de segunda ordem foi o que melhor se adequou às reações estudadas.

Tabela 4. Aspectos cinéticos da degradação do Cristal de violeta (0,05g/L) empregando 0,5 ml de solução de NaBH_4 (0,05g/L)

Amostra	Tempo (min)	Degradação (%)	k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	R^2
NaBH_4	50	67,12	0,0307	0,9851
AEPc-Zr	11	88,20	0,5342	0,9360
AEsc-Zr	11	87,78	0,4117	0,9843

Tabela 5. Aspectos cinéticos da degradação do Cristal de violeta (0,05g/L) empregando 1,0 ml de solução de NaBH₄ (0,05g/L)

Amostra	Tempo (min)	Degradação (%)	k (mol ⁻¹ . s ¹)	R ²
NaBH ₄	38	83,44	0,1154	0,9912
AEPc- Zr	8	87,70	0,8549	0,9686
AESc- Zr	11	87,55	0,4979	0,9580

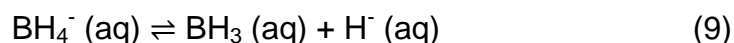
Tabela 6. Aspectos cinéticos da degradação do Cristal de violeta (0,05g/L) empregando 1,5 ml de solução de NaBH₄ (0,05g/L)

Amostra	Tempo (min)	Degradação (%)	k (mol ⁻¹ . s ¹)	R ²
NaBH ₄	28	81,05	0,1597	0,9542
AEPc - Zr	10	87,05	0,5782	0,9462
AESc - Zr	9	84,97	0,5196	0,9892

O provável mecanismo catalítico está representado na

Figura 20. É reportado na literatura que as nanopartículas dispersas no meio atuam como aceptores temporários de elétrons, recebendo-os do íon borohidreto e liberando para a espécie eletrofílica, no caso a molécula de cristal de violeta; sendo que todo este processo ocorre, geralmente, na superfície da nanopartícula (GANAPURAM et al., 2015; NASEEM et al., 2018; PIELLA et al., 2017; VIDHU; PHILIP, 2014; ZAINAL ABIDIN et al., 2017).

A presença dos catalisadores no meio reacional permite que haja uma maior liberação dos elétrons, sendo que tal liberação ocorre segundo às equações abaixo (ZAINAL ABIDIN et al., 2017):



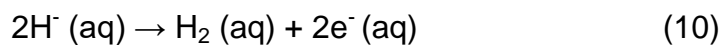
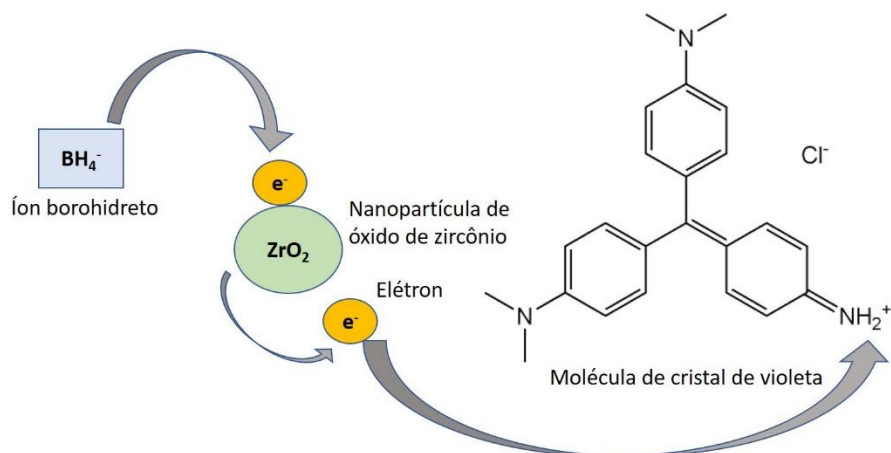
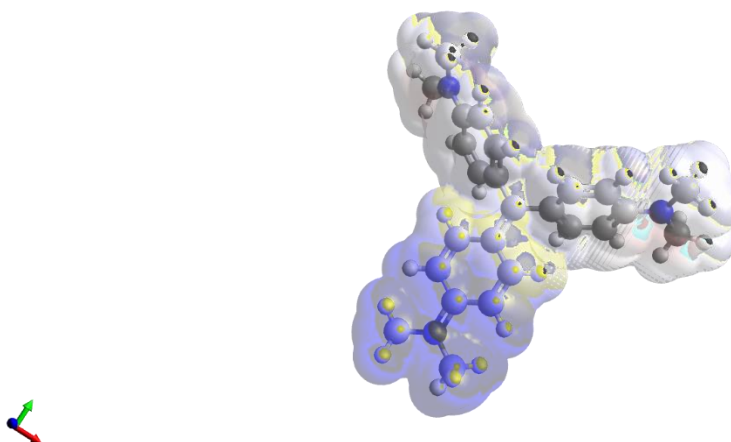


Figura 20. Provável mecanismo de degradação do corante cristal de violeta na presença simultânea de nanopartículas de óxido de zircônio e borohidreto de sódio



O mecanismo proposto pode ser validado ao realizar a modelagem computacional da molécula de cristal de violeta (Cloreto de tris (4- (dimetilamino) fenil) metila).

Figura 21. Mapa de potencial eletrostático para a molécula de Cristal de violeta (Cloreto de tris (4- (dimetilamino) fenil) metila)



A modelagem foi realizada empregando o *software* de licença livre Avogadro (v. 1.2.0) (disponível em avogadro.cc). A avaliação da superfície eletrostática da molécula (Figura 21) nos permite inferir quais são os sítios eletrofílicos e assim, descobrir as regiões desta molécula que poderão ser atacadas pelos elétrons liberados pelo íon borohidreto no meio reacional. Os sítios eletrofílicos estão representados em azul no mapa.

Vale ressaltar que as nanopartículas não alteram nem deslocam o equilíbrio da reação, atuam apenas como aceptores intermediários dos elétrons, aumentando assim a velocidade com a qual a reação se processa. Ao se aumentar a proporção molar entre NaBH_4 e cristal de violeta observa-se claramente um aumento na velocidade da reação (evidenciado pelas constantes de velocidade presente nas Tabelas 4-6), contudo, o percentual de corante degradado não se altera significativamente (em torno de 85%).

Pode-se inferir também que há uma proporção limite (em número de mols) uma vez que, como apresentado na Tabela 6 há uma redução na velocidade específica ao seu aumentar a proporção (Cristal de violeta: NaBH_4). Estas proporções são: 1:3, 1:7 e 1:11 para os testes de 0,5 ml, 1 ml e 1,5 ml de borohidreto de sódio, respectivamente. A proporção ideal Cristal de violeta - NaBH_4 é de 1:7 para a amostra AEsc-Zr e 1:11 para a amostra AEPc-Zr, mantendo fixos à concentração de cristal de violeta e a quantidade (em massa) de catalisador.

6.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- ✓ A metodologia desenvolvida neste trabalho mostrou-se eficiente para a síntese de nanopartículas de óxido de zircônio.
- ✓ Com base nos espectros de infravermelho (FTIR) observa-se que há prevalência de mais compostos orgânicos quelantes na superfície da amostra AEPc -Zr frente à amostra AEsc -Zr, contudo, a força destas ligações é menor (com base no estudo cinético realizado), fazendo com que a etapa de crescimento dos cristais e conversão de fases (tetragonal → monoclínica) fosse favorecida durante o processo de calcinação, se comparada com a etapa de nucleação (formação de novos cristais);
- ✓ Os difratogramas evidenciaram que já na primeira etapa da síntese (liofilização do gel) pode-se identificar a formação das fases tetragonal e monoclínica do óxido de zircônio (ZrO_2) bem como prevalência do precursor oxiclreto de zircônio octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) em maior quantidade; sendo a presença das fases monoclínica e tetragonal em decorrência da ação das micro-ondas no processo de

- síntese. Após a calcinação observa-se a coexistência das fases tetragonal e monoclinica, sendo a fase tetragonal a majoritária, variando entre 65 e 69%.
- ✓ Foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos, sendo 6,7 nm para a amostra AES–Zr e 11 nm para a amostra AEP–Zr; podendo assim, estas amostras serem classificadas como nanopartículas; O refinamento Rietveld, aplicado aos difratogramas, evidencia a diferença entre as amostras AEP–Zr e AES–Zr revelando que a amostra com maior quantidade percentual de fases cristalinas de óxido de zircônio detém maior energia de ativação (E_a) associado ao processo de cristalização, corroborando também com o estudo cinético apresentado;
 - ✓ Na análise comparativa dos sólidos gerados pode-se concluir também que a mediação por micro-ondas conduz a formação do óxido de zircônio (ZrO_2) na amostra AEPc-Zr em temperaturas inferiores que a amostra AESc – Zr, contudo com um teor de fase tetragonal inferior e tamanho médio de partícula maior frente a síntese AES.
 - ✓ Os valores de *bandgap* encontrados por meio da análise do espectro de absorção de Uv-Vis com reflectância difusa (DRS), indicam que o emprego de diferentes precursores influencia nas propriedades físico-químicas das amostras AES-Zr e AEP-Zr (4,81 e 4,85 eV). A atividade catalítica em ambas as amostras se demonstrou satisfatória, tendo degradado aproximadamente 85% do corante em 11 minutos, aumentando a velocidade específica das reações em até 8 vezes. Não se observa influência direta da área superficial específica na atividade catalítica dos materiais gerados, uma vez que a amostra com maior área (AESc -Zr) não apresenta os maiores e melhores resultados de degradação e velocidade específica;
 - ✓ A escolha da melhor rota de síntese, com base na origem dos precursores vegetais depende da finalidade para a qual os materiais gerados serão aplicados. Se observarmos as sínteses de um ponto de vista energético, a síntese AEP–Zr apresentasse como mais vantajosa, por apresentar energia de ativação para os processos de conversão complexo-óxido inferior se comparada à síntese AES-Zr.

Porém deve-se levar em consideração também outros aspectos como a possível aplicabilidade do material gerado (influência do tamanho das partículas e área superficial específica) bem como percentual de fase desejado. Assim, apesar de ambas as rotas apresentarem potencialidades, pode-se elencar alguns aspectos:

- (i) A amostra AES-Zr apresenta menor tamanho de partícula e apresenta maior área superficial específica. Associado a isto, esta amostra apresenta maior teor de fase tetragonal;
- (ii) A amostra AEP-Zr apresenta maior tamanho de partícula, podendo assim ser empregada em sistemas de pré-concentração em coluna, evitando o empacotamento. Esta amostra também apresenta menores valores de energia de ativação na conversão complexo-óxido, requerendo uma menor quantidade de calor para a formação do óxido.

7.0 PERSPECTIVAS

Uma vez avaliadas as potencialidades das nanopartículas geradas, as investigações serão ampliadas no sentido de:

- Aprimorar as metodologias de extração de bioativos, preconizando a utilização de solventes de baixa toxicidade, quando não for empregado a água;
- Realizar um planejamento experimental com o intuito de maximizar o percentual da fase tetragonal para o óxido de zircônio (ZrO_2);
- Avaliar a ação antimicrobiana das nanopartículas geradas; através da interação com o grupo de química dos produtos naturais (UNEB), com a intenção de ampliar a gama de aplicações dos materiais gerados;
- Propor, através da interação com o grupo de química analítica (GPDQA-UNEB) , por meio de análises cromatográficas (HPLC/UPLC) e espectrofotométricas dos constituintes majoritários da biomassa (fenólicos e flavonoides totais) um mecanismo de formação das nanopartículas com o intuito de corroborar/expandir o mecanismo previamente proposto;
- Testar a aplicabilidade do presente material também como fotocatalisador e/ou sonocatalisador, no intuito de avaliar e comparar com os resultados obtidos na degradação de corantes na presença de borohidreto de sódio;

8.0 REFERÊNCIAS

ABU EL-FADL, A. et al. Fabrication and analysis of the structural phase transition of ZrO₂ nanoparticles using modified facile sol–gel route. **Phase Transitions**, [s. l.], v. 92, n. 1, p. 36–51, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/01411594.2018.1545904>>

AGARWAL, Happy; VENKAT KUMAR, S.; RAJESHKUMAR, S. A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles – An eco-friendly approach. **Resource-Efficient Technologies**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 406–413, 2017.

AHMED, Shakeel et al. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. **Journal of Advanced Research**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 17–28, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2015.02.007>>

ALI, A. A. M.; ZAKI, M. I. Thermal and spectroscopic studies of polymorphic transitions of zirconia during calcination of sulfated and phosphated Zr(OH)₄ precursors of solid acid catalysts. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 336, n. 1–2, p. 17–25, 1999.

AMBROSI, Moira et al. Bottom-up/top-down synthesis of stable zirconium hydroxide nanophases. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 22, n. 44, p. 23497–23505, 2012.

ANASTAS, Paul; EGHBALI, Nicolas. Green chemistry: Principles and practice. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 39, n. 1, p. 301–312, 2010.

ARAPITSAS, Panagiotis. Identification and quantification of polyphenolic compounds from okra seeds and skins. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 110, n. 4, p. 1041–1045, 2008.

BALAJI, Siripireddy et al. Nano-zirconia – Evaluation of its antioxidant and anticancer activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, [s. l.], v. 170, n. January, p. 125–133, 2017.

BANSAL, Vipul et al. Biosynthesis of zirconia nanoparticles using the fungus *Fusarium oxysporum*. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 14, n. 22, p. 3303–3305, 2004.

BATAGLION, Giovana Anceski et al. Phytochemical Analysis and Antifungal Activity of Extracts from Leaves and Fruit Residues of Brazilian Savanna Plants Aiming Its Use as

Safe Fungicides. **Natural Products and Bioprospecting**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 195–204, 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s13659-016-0101-y>>

BAWA, Sa'eed Halilu; BADRIE, Neela. **Nutrient profile, bioactive components, and functional properties of okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench)**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-802972-5.00018-4>>

BEHBAHANI, A.; ROWSHANZAMIR, S.; ESMAEILIFAR, A. Hydrothermal synthesis of zirconia nanoparticles from commercial zirconia. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 42, p. 908–917, 2012.

BERA, Achinta; BELHAJ, Hadi. Application of nanotechnology by means of nanoparticles and nanodispersions in oil recovery - A comprehensive review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [s. l.], v. 34, p. 1284–1309, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2016.08.023>>

BHOWMICK, Tridib Kumar et al. Physicochemical characterization of an Indian traditional medicine, Jasada Bhasma: Detection of nanoparticles containing non-stoichiometric zinc oxide. **Journal of Nanoparticle Research**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 655–664, 2009.

BORA, Leena V.; MEWADA, Rajubhai K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 76, n. January, p. 1393–1421, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.130>>

BRASIL. **Lei 12.305/2010 Lei 12.305/2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS** Brasília Brasil., , 2010. Disponível em: <<http://medcontent.metapress.com/index/A65RM03P4874243N.pdf>>

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, Paul Hugh; TELLER, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BUKHARI, Bushra S. et al. Honey mediated microwave assisted sol–gel synthesis of stabilized zirconia nanofibers. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [s. l.], v. 87,

- n. 3, p. 554–567, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10971-018-4749-0>>
- CARVALHO, M. S.; VIRGENS, C. F. Effect of alkaline treatment on the fruit peel of *Pachira aquatica* Aubl.: Physico-chemical evaluation and characterization. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 143, n. August, p. 410–415, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.021>>
- CHAIRAM, Sanoë; KONKAMDEE, Wipawee; PARAKHUN, Ramita. Starch-supported gold nanoparticles and their use in 4-nitrophenol reduction Starch-supported gold nanoparticles in 4-nitrophenol reduction. **Journal of Saudi Chemical Society**, [s. l.], v. 21, n. 6, p. 656–663, 2017.
- CHAKRABORTY, J. N. **Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles**. [s.l.] : Woodhead Publishing India, 2014.
- CHAKRABORTY, Mukut et al. Studies on green synthesized silver nanoparticles using *Abelmoschus esculentus* (L.) pulp extract having anticancer (in vitro) and antimicrobial applications. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535215001355>>
- CHANDRABABU, Parvathy; CHERIYAN, Suchithra; RAGHAVAN, Rajeev. Aloe vera leaf extract-assisted facile green synthesis of amorphous Fe₂O₃ for catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 139, n. 1, p. 89–99, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10973-019-08376-5>>
- COOKE, Jason; HEBERT, Dominique; KELLY, Joel A. Sweet nanochemistry: A fast, reliable alternative synthesis of yellow colloidal silver nanoparticles using benign reagents. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 92, n. 2, p. 345–349, 2015.
- CUI, Yanyan; CHEN, Zhikang; LIU, Xiaoxuan. Preparation of UV-curing polymer-ZrO₂ hybrid nanocomposites via auto-hydrolysis sol-gel process using zirconium oxychloride octahydrate coordinated with organic amine. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 100, p. 178–187, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.03.028>>

DA SILVA, Anderson Felipe Viana et al. Green synthesis of zirconia nanoparticles based on *Euclea natalensis* plant extract: Optimization of reaction conditions and evaluation of adsorptive properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 583, n. June, p. 123915, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123915>>

DA SILVA SAUTHIER, Maria Celeste et al. Screening of *Mangifera indica* L. functional content using PCA and neural networks (ANN). **Food Chemistry**, [s. l.], v. 273, n. July 2017, p. 115–123, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.129>>

DAS VIRGENS, Cesário Francisco; CARMO RANGELA, Maria Do. Influence of the preparation method on the textural properties of zirconia. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, [s. l.], v. 84, n. 1, p. 183–188, 2005. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11144-005-0024-9>>

DAS VIRGENS, Cesário Francisco; DO CARMO RANGEL, Maria. Influence of the preparation method on the textural properties of zirconia. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, [s. l.], v. 84, n. 1, p. 183–188, 2005. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11144-005-0207-4>>

DAVAR, Fatemeh; HASSANKHANI, Asadollah; LOGHMAN-ESTARKI, Mohammad Reza. Controllable synthesis of metastable tetragonal zirconia nanocrystals using citric acid assisted sol-gel method. **Ceramics International**, [s. l.], v. 39, n. 3, p. 2933–2941, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.067>>

DHAND, Chetna et al. Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: A comprehensive overview. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 127, p. 105003–105037, 2015.

DO AMARAL, Mariana Correa et al. Industrial textile recycling and reuse in Brazil: Case study and considerations concerning the circular economy. **Gestao e Producao**, [s. l.], v. 25, n. 3, p. 431–443, 2018.

DO REGO, Ana et al. Effect of Phenolic Compounds on the Synthesis of Gold

Nanoparticles and its Catalytic Activity in the Reduction of Nitro Compounds.

Nanomaterials, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 320, 2018. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2079-4991/8/5/320>>

DORREDDULA, Sathish Kumar et al. Nootropic Activities of Aqueous and Methanolic Seed Extracts of Ladies Finger (*Abelmoschus esculentus* L .) in Mice. **The Scientific World Journal**, [s. l.], v. 2014, p. 14, 2014.

DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 6, n. 24, p. 639–642, 1962.

DUAN, Haohong; WANG, Dingsheng; LI, Yadong. Green chemistry for nanoparticle synthesis. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 44, n. 16, p. 5778–5792, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00363B>>

EGGER, P. et al. Pyrolysis study of sol-gel derived zirconia by TG-GC-MS. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 81, n. 2, p. 407–415, 2005.

FAIRUZI, A. A. et al. Degradation of methylene blue using silver nanoparticles synthesized from *imperata cylindrica* aqueous extract. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, [s. l.], v. 105, n. 1, 2018.

FEKADU GEMEDE, Habtamu. Nutritional Quality and Health Benefits of “Okra” (*Abelmoschus esculentus*): A Review. **International Journal of Nutrition and Food Sciences**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 208, 2015.

FERREIRA, Wendel Menezes et al. Corantes: Uma Abordagem com Enfoque Ciência, Tecnologia e Sociedade (CTS) Usando Processos Oxidativos Avançados. **Química Nova na Escola**, [s. l.], v. 40, p. 249–257, 2018.

FIGUEIREDO, José Luis et al. **Catálise heterogênea**. [s.l: s.n.].

FINGER, Fernando Luiz et al. Caracterização físico-química de frutos de quatro cultivares de quiabo. **Horticultura Brasileira**, [s. l.], v. 23, n. 3, p. 722–725, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-05362005000300006&lng=pt&tlng=pt>

FREITAS, T. K. F. S. et al. Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant.

Industrial Crops and Products, [s. l.], v. 76, p. 538–544, 2015. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.027>>

GANAPURAM, Bhagavanth Reddy et al. Catalytic reduction of methylene blue and Congo red dyes using green synthesized gold nanoparticles capped by salmalia malabarica gum.

International Nano Letters, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 215–222, 2015.

GARDEA-TORRESDEY, Jorge L. et al. Alfalfa sprouts: A natural source for the synthesis of silver nanoparticles. **Langmuir**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 1357–1361, 2003.

GARVIE, R. C. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. **Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 82, n. 2, p. 218–224, 1978.

GEORGE, Abraham; SEENA, P. T. Thermal studies on zirconium hydroxide gel formed by aqueous gelation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 110, n. 3, p. 1037–1041, 2012.

GOHARSHADI, Elaheh K.; HADADIAN, Mahboobeh. Effect of calcination temperature on structural, vibrational, optical, and rheological properties of zirconia nanoparticles.

Ceramics International, [s. l.], v. 38, n. 3, p. 1771–1777, 2012. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.09.063>>

GOVINDAPPA, M. et al. Characterization, antibacterial, antioxidant, antidiabetic, anti-inflammatory and antityrosinase activity of green synthesized silver nanoparticles using *Calophyllum tomentosum* leaves extract. **Results in Physics**, [s. l.], v. 9, p. 400–408, 2018.

GOWRI, S.; RAJIV GANDHI, R.; SUNDRARAJAN, M. Structural, optical, antibacterial and antifungal properties of zirconia nanoparticles by biobased protocol. **Journal of Materials Science and Technology**, [s. l.], v. 30, n. 8, p. 782–790, 2014. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2014.03.002>>

GUIMARÃES, Cleidson Carneiro. Experimentação no ensino de química: caminhos e descaminhos rumo à aprendizagem significativa. **Química Nova na Escola**, [s. l.], v. 31, n.

3, p. 198–202, 2009.

HERVÉS, Pablo et al. Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: Model reactions. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 41, n. 17, p. 5577–5587, 2012.

JAIN, Nilesh et al. a Review on : *Abelmoschus Esculentus* 1 1 1 1. **Pharmacia**, [s. l.], v. 1, n. 3, p. 84–89, 2012. Disponível em:

<https://pharmacia.ipsgwalior.org/artical/vol1_issue3_2.pdf>

JALILL, Raghad DH Abdul; JAWAD, Maryam M. H. M.; ABD, Ahmed N. Plants extracts as green synthesis of zirconium oxide nanoparticles Plants extracts as green synthesis of zirconium oxide nanoparticles. **J. Genet. Environ. Resour. Conserv.**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 6–23, 2017.

KADIRI, Oseni. A review on the status of the phenolic compounds and antioxidant capacity of the flour: Effects of cereal processing. **International Journal of Food Properties**, [s. l.], v. 20, n. April, p. S798–S809, 2017.

KADIRI, Oseni et al. Characterization and antioxidant evaluation of phenolic compounds extracted from the protein concentrate and protein isolate produced from pawpaw (*Carica papaya* Linn.) seeds. **International Journal of Food Properties**, [s. l.], v. 20, n. 11, p. 2423–2436, 2017.

KHOMSUG, Panadda et al. **Antioxidative Activities and Phenolic Content of Extracts from Okra (*Abelmoschus esculentus* L.)** **Research Journal of Biological Sciences**, 2010. Disponível em: <<http://docsdrive.com/pdfs/medwelljournals/rjbsci/2010/310-313.pdf>>

KONAK, Sema; KAYAHAN, Enfal. Characterization , modification and use of biomass : okra fibers. [s. l.], v. 5, p. 85–95, 2016.

KUBELKA, Paul; MUNK, Franz. An article on optics of paint layers. **Z. Tech. Phys**, [s. l.], v. 12, n. 593–601, p. 259–274, 1931.

KUMARESAN, M. et al. Seaweed *Sargassum wightii* mediated preparation of zirconia (ZrO₂) nanoparticles and their antibacterial activity against gram positive and gram negative bacteria. **Microbial Pathogenesis**, [s. l.], v. 124, n. August, p. 311–315, 2018.

KYZAS, George Z.; MATIS, Kostas A. Nanoadsorbents for pollutants removal: A review. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 203, n. 2014, p. 159–168, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.004>>

LEE, S. Effect of operating conditions on CaSO₄ scale formation mechanism in nanofiltration for water softening. **Water Research**, [s. l.], v. 34, n. 15, p. 3854–3866, 2000. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135400001421>>

LI, Weizhen et al. Facile synthesis of pure monoclinic and tetragonal zirconia nanoparticles and their phase effects on the behavior of supported molybdena catalysts for methanol-selective oxidation. **Langmuir**, [s. l.], v. 24, n. 15, p. 8358–8366, 2008.

LU, Hao et al. Development of chitosan-sodium phytate nanoparticles as a potent antibacterial agent. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 178, n. 7, p. 311–321, 2017.

Disponível em:

<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29050599><http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29050599>>

MAČEK, J.; MARINŠEK, M.; NOVOSEL, B. Study of the drying zirconia gel-precipitates using thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis**, [s. l.], v. 48, n. 3, p. 675–682, 1997.

MAJEDI, Ali; ABBASI, Alireza; DAVAR, Fatemeh. Green synthesis of zirconia nanoparticles using the modified Pechini method and characterization of its optical and electrical properties. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [s. l.], v. 77, n. 3, p. 542–552, 2016.

MAMOTT, G. T. et al. Dynamic studies of zirconia crystallization. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 26, n. 15, p. 4054–4061, 1991. Disponível em:

<<http://link.springer.com/10.1007/BF00553488>>

MARYAMI, Mahboobe et al. Preparation of the Ag/RGO nanocomposite by use of *Abutilon hirtum* leaf extract: A recoverable catalyst for the reduction of organic dyes in aqueous medium at room temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 41, n. 46, p. 21236–21245, 2016. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.130>>

MATINISE, N. et al. ZnO nanoparticles via *Moringa oleifera* green synthesis: Physical properties & mechanism of formation. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 406, p. 339–347, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.219>>

MCDONALD, Mark; MILA, Isabelle; SCALBERT, Augustin. Precipitation of metal ions by plant polyphenols: Optimal conditions and origin of precipitation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 44, n. 2, p. 599–606, 1996.

MEENAKUMARI, M.; PHILIP, Daizy. Degradation of environment pollutant dyes using phytosynthesized metal nanocatalysts. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 135, p. 632–638, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.07.037>>

MEHTA, S. K.; KAUR, Ravneet; SINGH, Sukhjinder. Thermogravimetric evaluation of decomposition kinetics of metal surfactant complexes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 107, n. 1, p. 69–75, 2012.

MEIRELES, Alex et al. Undoped tetragonal - ZrO₂ obtained by the Pechini method : thermal evaluation of tetragonal – monoclinic phase transition and application as catalyst for biodiesel synthesis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], n. 0123456789, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09286-7>>

MELO, Adriana et al. The role of nanomaterials in cosmetics: National and international legislative aspects. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 38, n. 4, p. 599–603, 2015.

METZ, Kevin M. et al. Uptake and impact of silver nanoparticles on *Brassica rapa*: An environmental nanoscience laboratory sequence for a nonmajors course. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 91, n. 2, p. 264–268, 2014.

MITTAL, Amit Kumar; CHISTI, Yusuf; BANERJEE, Uttam Chand. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. **Biotechnology Advances**, [s. l.], v. 31, n. 2, p. 346–356, 2013.

MORENO-VILLOSLADA, Ignacio et al. Nanoparticles for the Treatment of Wounds. **Current Pharmaceutical Design**, [s. l.], v. 21, n. 29, p. 4329–4341, 2015. Disponível em:

<<http://www.eurekaselect.com/openurl/content.php?genre=article&issn=1381-6128&volume=21&issue=29&spage=4329>>

NARAGINTI, Saraschandra et al. Zirconium and silver co-doped TiO₂ nanoparticles as visible light catalyst for reduction of 4-nitrophenol, degradation of methyl orange and methylene blue. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 135, p. 814–819, 2015. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.07.070>>

NASCIBEM, Fábio Gabriel; VIVEIRO, Alessandra Aparecida. Para além do conhecimento científico: a importância dos saberes populares para o ensino de ciências. **Interacções**, [s. l.], v. 11, n. 39, p. 285–295, 2016.

NASEEM, Khalida et al. Removal of Congo red dye from aqueous medium by its catalytic reduction using sodium borohydride in the presence of various inorganic nano-catalysts: A review. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 187, p. 296–307, 2018.

NAWALE, Ashok B. et al. Influence of crystalline phase and defects in the ZrO₂ nanoparticles synthesized by thermal plasma route on its photocatalytic properties. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 47, n. 11, p. 3432–3439, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.07.010>>

NIKAM, Amol et al. A Review on Plant Extract Mediated Green Synthesis of Zirconia Nanoparticles and Their Miscellaneous Applications. **Journal of Chemical Reviews**, [s. l.], v. 1, n. 3, p. 154–163, 2019.

ONG, Chiau Ling et al. Effects of Chemical Species on the Crystallization Behavior of a Sol-Derived Zirconia Precursor. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 81, n. 10, p. 2624–2628, 2005.

Ostwald ripening. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**, [s. l.], v. 1801, p. 4348, 2008.

OUYANG, Haibo et al. Effect of pH on crystallization of nanocrystalline zirconia in a microwave-hydrothermal process. **Journal Wuhan University of Technology, Materials**

Science Edition, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 68–73, 2016.

PAN, Mei et al. Preparation of zirconia xerogels and ceramics by sol-gel method and the analysis of their thermal behavior. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 376, n. 1, p. 77–82, 2001.

PANNEERSELVAM, K. et al. Antidiabetic and antihyperlipidemic potential of *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench. in streptozotocin-induced diabetic rats. **Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 397, 2011. Disponível em:

<<http://www.jpbonline.org/text.asp?2011/3/3/397/84447>>

PATTERSON, A. L. The scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical Review**, [s. l.], v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939.

PÉREZ-MAQUEDA, Luis A. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 520, n. 1–2, p. 1–19, 2011.

PICQUART, M. et al. Dehydration and crystallization process in sol-gel zirconia. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 76, n. 3, p. 755–761, 2004.

PIELLA, Jordi et al. Probing the surface reactivity of nanocrystals by the catalytic degradation of organic dyes: The effect of size, surface chemistry and composition. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 5, n. 23, p. 11917–11929, 2017.

RAFIQ, Mohammed; SIDDIQUI, Hussain; AL-WASSIL, Abdulaziz Ibrahim. Effects of Precursor on the Morphology and Size of ZrO₂ Nanoparticles , Synthesized by Sol-gel Method in Non-aqueous Medium 3 . Results and Discussion. [s. l.], v. 15, n. 6, p. 986–989, 2012.

RAJABI, M.; MAHANPOOR, K.; MORADI, O. Removal of dye molecules from aqueous solution by carbon nanotubes and carbon nanotube functional groups: Critical review. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 74, p. 47083–47090, 2017. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1039/C7RA09377B>>

RANA, Dipak et al. Anticancer (in vitro) and antimicrobial effect of gold nanoparticles synthesized using *Abelmoschus esculentus* (L.) pulp extract via a green route. **RSC**

Advances, [s. l.], v. 4, n. 71, p. 37838, 2014. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1039/C4RA07285E>>

RECHES, Yonathan. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives.

Construction and Building Materials, [s. l.], v. 175, p. 483–495, 2018. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214>>

RICCI, Arianna et al. Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of tannins. **Applied Spectroscopy Reviews**, [s. l.], v. 50, n. 5, p. 407–442, 2015.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

ROSTAMI-VARTOONI, Akbar et al. Green synthesis of Ag/Fe₃O₄/ZrO₂ nanocomposite using aqueous *Centaurea cyanus* flower extract and its catalytic application for reduction of organic pollutants. **Iranian Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 27–35, 2019.

Disponível em: <<https://www.sid.ir/en/journal/ViewPaper.aspx?ID=687972>>

SAI SARASWATHI, V.; SANTHAKUMAR, K. Photocatalytic activity against azo dye and cytotoxicity on MCF-7 cell lines of zirconium oxide nanoparticle mediated using leaves of *Lagerstroemia speciosa*. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, [s. l.], v. 169, p. 47–55, 2017. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.02.023>>

SAJID, Muhammad et al. Removal of heavy metals and organic pollutants from water using dendritic polymers based adsorbents: A critical review. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 191, p. 400–423, 2018. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.011>>

SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, Pedro E. et al. Generalized kinetic master plots for the thermal degradation of polymers following a random scission mechanism. **Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 114, n. 30, p. 7868–7876, 2010. a.

SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, Pedro E. et al. A new model for the kinetic analysis of thermal

degradation of polymers driven by random scission. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 95, n. 5, p. 733–739, 2010. b.

SANTOS, V. et al. Correlation between thermal treatment and tetragonal/monoclinic nanostructured zirconia powder obtained by sol-gel process. **Reviews on Advanced Materials Science**, [s. l.], v. 17, n. 1–2, p. 62–70, 2008.

SANTULLI, Carlo et al. Effect of chemical treatments on the mechanical and thermal behaviour of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 71, n. 2, p. 246–254, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.11.023>>

SATHISHKUMAR, M.; SNEHA, K.; YUN, Y. S. Green fabrication of zirconia nano-chains using novel *Curcuma longa* tuber extract. **Materials Letters**, [s. l.], v. 98, p. 242–245, 2013.

SAUVÉ, Sébastien; DESROSIERS, Mélanie. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 15, 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X13000507>>

SCHRÖFEL, Adam et al. Applications of biosynthesized metallic nanoparticles - A review. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 10, n. 10, p. 4023–4042, 2014.

SELVAM, N. Clament Sagaya et al. Comparative investigation of zirconium oxide (ZrO₂) nano and microstructures for structural, optical and photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 389, n. 1, p. 91–98, 2013.

SHANTHI, S.; THARANI, S. Sri Nisha. Green Synthesis of Zirconium Dioxide (ZrO₂) Nano Particles Using *Acalypha Indica* Leaf Extract. **International Journal of Engineering and Applied Sciences**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 23–25, 2016.

SHARMA, R. K. et al. Synthesis of Magnetic Nanoparticles Using Potato Extract for Dye Degradation: A Green Chemistry Experiment. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 96, n. 12, p. 3038–3044, 2019.

SHARMA, R. K.; GULATI, Shikha; MEHTA, Shilpa. Preparation of gold nanoparticles using tea: A green chemistry experiment. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 89, n. 10, p.

1316–1318, 2012.

SHINDE, H. M. et al. Biosynthesis of ZrO₂ nanoparticles from *Ficus benghalensis* leaf extract for photocatalytic activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 29, n. 16, p. 14055–14064, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-018-9537-7>>

SIGWADI, Rudzani et al. Preparation of a high surface area zirconium oxide for fuel cell application. **International Journal of Mechanical and Materials Engineering**, [s. l.], v. 14, n. 1, 2019.

SILVA, André Carlos et al. Uso Do Quiabo (*Abelmoschus Esculentus*) Como Floculante Na Desestabilização De Emulsões Óleo/Água. **Holos**, [s. l.], v. 3, p. 256, 2014.

SILVA, Ulisses Alberto Rodrigues Da et al. Estudo da influência de diferentes métodos de síntese e agentes precipitantes na geração de nanopartículas de óxido de zircônio. **Brazilian Journal of Development**, [s. l.], v. 5, n. 6, p. 6232–6252, 2019.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/pac.1982.54.issue-11/pac198254112201/pac198254112201.xml>>

SINGH, Himani et al. Host tissue response to subcutaneously implanted native and acellular scaffold in a rabbit model. **Trends in Biomaterials and Artificial Organs**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 37–42, 2012. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/pac.2012.84.issue-2/pac-rec-10-12-04/pac-rec-10-12-04.xml>>

SINGHA, Amar Singh; GULERIA, Ashish. Utility of chemically modified agricultural waste okra biomass for removal of toxic heavy metal ions from aqueous solution. **Engineering in Agriculture, Environment and Food**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 52–60, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eaef.2014.08.001>>

SKANDAN, G. Processing of Nanostructured. **Science**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 111–126, 1995.

SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentals of analytical chemistry**. [s.l.] : Nelson Education, 2013.

SRDIĆ, Vladimir V.; WINTERER, Markus. Comparison of nanosized zirconia synthesized by gas and liquid phase methods. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 26, n. 15, p. 3145–3151, 2006.

ŠTEFANIĆ, Goran; MUSIĆ, Svetozar. Factors influencing the stability of low temperature tetragonal ZrO₂. **Croatica Chemica Acta**, [s. l.], v. 75, n. 3, p. 727–767, 2002.

STUART, Emma J. E.; COMPTON, Richard G. Nanoparticles-Emerging Contaminants. [s. l.], p. 855–878, 2015.

TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, E. N. S. Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: síntese e caracterização. **Cerâmica**, [s. l.], v. 46, n. 300, p. 230–237, 2000.

ÜNER, Osman et al. Adsorptive Removal of Rhodamine B with Activated Carbon Obtained from Okra Wastes. **Chemical Engineering Communications**, [s. l.], v. 204, n. 7, p. 772–783, 2017.

UNIÃO EUROPEIA. Recomendações sobre a definição de nanomaterial. **Jornal Oficial da União Europeia**, [s. l.], n. 2005, p. 2010–2012, 2017. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011H0696&from=EN>>

USDA. Okra for Processing Inspection Instructions. [s. l.], n. June, 1966.

VARMA, P. C. Rajat. et al. Effect of organic chelates on the performance of hybrid sol-gel coated AA 2024-T3 aluminium alloys. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 66, n. 4, p. 406–411, 2009.

VIDHU, V. K.; PHILIP, Daizy. Catalytic degradation of organic dyes using biosynthesized silver nanoparticles. **Micron**, [s. l.], v. 56, p. 54–62, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micron.2013.10.006>>

VIJAYA KUMAR, P.; MARY JELASTIN KALA, S.; PRAKASH, K. S. Green synthesis of gold nanoparticles using Croton Caudatus Geisel leaf extract and their biological studies. **Materials Letters**, [s. l.], v. 236, p. 19–22, 2019. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.025>>

WADHWANI, Sweety A. et al. Decolorization of textile dyes by combination of gold nanocatalysts obtained from *Acinetobacter* sp. SW30 and NaBH₄. **Environmental Technology and Innovation**, [s. l.], v. 9, p. 186–197, 2018.

WEIBEL, A. et al. The big problem of small particles: A comparison of methods for determination of particle size in nanocrystalline anatase powders. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 17, n. 9, p. 2378–2385, 2005.

XAVIER, Patrícia Maria Azevedo; FLÔR, Cristhiane Carneiro Cunha. Saberes Populares E Educação Científica: Um Olhar a Partir Da Literatura Na Área De Ensino De Ciências. **Ensaio Pesquisa em Educação em Ciências (Belo Horizonte)**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 308–328, 2015.

XIE, Shuibo; IGLESIA, Enrique; BELL, Alexis T. Water-assisted tetragonal-to-monoclinic phase transformation of ZrO₂ at low temperatures. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 12, n. 8, p. 2442–2447, 2000.

YI, Yunqiang et al. Green synthesis of iron-based nanoparticles from extracts of *Nephrolepis auriculata* and applications for Cr(VI) removal. **Materials Letters**, [s. l.], v. 234, p. 388–391, 2019.

YUAN, Ke et al. Analysis and comparison of the active components and antioxidant activities of extracts from *Abelmoschus esculentus* L. **Pharmacognosy Magazine**, [s. l.], v. 8, n. 30, p. 156, 2012. Disponível em:

<<http://www.phcog.com/text.asp?2012/8/30/156/96570>>

ZAINAL ABIDIN, A. et al. Rapid Degradation of Methyl Orange by Ag Doped Zeolite X in the Presence of Borohydride. **Journal of Taibah University for Science**, [s. l.], v. 11, n. 6, p. 1070–1079, 2017.

ZHOU, Yong; ZHANG, Lei; CHENG, Zhengjun. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 212, p. 739–762, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.10.023>>

APÊNDICES

Resumos publicados em congressos nacionais e internacionais



Fitosíntese de nanopartículas de óxido zircônio mediada por micro-ondas empregando extrato aquoso de *Abelmoschus esculentus* L. Moench: Avaliação da atividade catalítica.

Edinilson Ramos Camelo¹, João Daniel Santos Castro², Cesário Francisco das Virgens^{1,2*}.

1. Universidade do Estado da Bahia, Campus I, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Curso de Licenciatura em Química, Salvador, BA, Brasil
2. Universidade do Estado da Bahia, Campus I, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, Salvador, BA, Brasil

*cvirgens@uneb.br

Resumo-Abstract

RESUMO – A fitosíntese de nanopartículas prioriza a utilização de extratos vegetais em substituição aos reagentes comumente empregados para a redução dos precursores em solução e exerce influência significativa nas propriedades dos materiais, como atividade catalítica; no presente trabalho são avaliados dois extratos oriundos da biomassa *Abelmoschus esculentus* L. Moench. É possível constatar a formação de nanopartículas de tamanho médio entre 6 e 11nm, podendo estes materiais serem aplicados como catalisador de reações de degradação de corantes, envolvendo a reação NaBH₄-Corante, aumentando em até 17,4 vezes a velocidade desta reação.

Palavras-chave: Síntese verde, Óxido de zircônio, Nanopartículas, *Abelmoschus esculentus* L. Moench

ABSTRACT - Nanoparticle phytosynthesis prioritizes the use of plant extracts in substitution of the commonly used reagents for the reduction of the precursors in solution and exerts a significant influence on the properties of the materials, as a catalytic activity; in the present work two extracts from the biomass *Abelmoschus esculentus* L. Moench are evaluated. It is possible to verify the formation of nanoparticles of medium size between 6 and 11nm, and these materials can be applied as catalysts of reactions of dye degradation, involving the reaction NaBH₄-Dye, increasing up to 17.4 times the speed of this reaction.

Keywords: Green synthesis, Zirconium oxide, Nanoparticles, *Abelmoschus esculentus* L. Moench

Introdução

Por definição a nanotecnologia é o ramo da ciência que manipula estruturas, sejam elas moléculas, átomos ou partículas em escala nanométrica as quais devem possuir dimensões entre 1nm e 100nm, possuindo amplo emprego em setores como a fabricação de aditivos para concreto, formulações cosméticas, e até mesmo curativos funcionalizados. O emprego de nanopartículas na degradação de corantes têxteis também vem recebendo destaque devido as suas propriedades estruturais como elevada área superficial e porosidade que propiciam a sua utilização como catalisadores.

Dentre os métodos empregados para a síntese de nanopartículas vem recebendo destaque, a partir de princípios da química verde, a fitossíntese de nanopartículas, que visa a minimização no emprego de agentes redutores tóxicos, substituindo-os por extratos, essencialmente, de origem vegetal. Desta forma, o presente trabalho visa o emprego dos resíduos de *Abelmoschus esculentus L. Moench*, como agente “verde” na síntese de nanopartículas de óxido de zircônio e o emprego destas na degradação catalítica de solução de corante cristal de violeta.

Experimental

Fitossíntese da nanopartículas

Para síntese das nanopartículas empregou-se dois extratos aquosos do vegetal *Abelmoschus esculentus L. Moench*, sendo um extrato oriundo das cascas e polpa (AEP) e outro extrato das sementes (AES). Os extratos foram obtidos por extração a quente (80°C) por 2h, empregando como solvente água ultrapura (Milli-Q).

Em um balão de fundo redondo de 125 mL adicionou-se 50mL de extrato aquoso (AEP ou AES) e foi acrescentado juntamente a este extrato 50mL do precursor $[ZrOCl_2 \cdot 8H_2O] = 0,001 \text{ mol/L}$. Para o processo de Fitossíntese esta mistura foi colocada em reator de micro-ondas (CEM- Discovery), com sistema de refluxo acoplado seguindo os

programas previamente cadastrados: 5 minutos e Potência 300W. Após os 5 minutos no reator de micro-ondas é observada à formação de um precipitado de cor amarela e esta solução contendo o precipitado é então liofilizada (Liofilizador K-202, LIOTOP) por 24h e calcinada a 500°C por 2h em mufla de micro-ondas (MFL 1000, Provecto Analítica).

Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas empregando as técnicas de Difração de Raios-x (SHIMADZU XRD 7000) e espectroscopia de reflectância difusa (UV-Vis DRS SHIMADZU UV 2600). Foram empregadas nestes dados para a obtenção do bandgap e tamanho do cristalito a equação de Scherrer e a de Kubelka-Munk, respectivamente.

Teste catalítico

Para o teste catalítico foi utilizado uma cela de quartzo de dimensões: 45 x 12,5 x 12,5; caminho ótico de 10 mm e volume 3,5 mL. A esta cela foi adicionado 0,005g de nanopartículas de óxido de zircônio e em seguida foi adicionado 1,5 mL de solução de Cristal de Violeta (0,05g/L) e solução de $NaBH_4$ (0,05g/L). Neste trabalho foram avaliados também a influência do boro hidreto de sódio na reação (o volume adicionado ao sistema reacional variou de 0,5 ml a 1,5 ml) e a cinética da reação catalisada e não catalisada. As leituras espectrofotométricas foram realizadas em espectrofotômetro FEMTO 600s no comprimento de onda de 590 nm.

Resultados e Discussão

A avaliação dos difratogramas presentes na figura 1 permitiu a confirmação da obtenção das nanopartículas de óxido zircônio. Com base na equação de Scherrer foi possível estimar o tamanho médio das partículas, sendo estas classificadas como nano, de tamanho médio 6,68 nm (AES-Zr) e 10,98 nm (AEP -Zr). O bandgap dos catalisadores, para as amostras AEP-Zr e AES-Zr, 4,75 eV e 4,9 eV, respectivamente, sendo estes valores compreendidos na faixa do UV-C.

A diferença entre os bandgap das amostras corrobora com os dados obtidos na equação de Scherrer para o cálculo do tamanho do cristalito. Quanto menor o tamanho das partículas maior será o bandgap, uma vez que a sobreposição entre os orbitais será menos eficiente e os elétrons encontram-se confinados em um espaço reduzido, aumentando assim a lacuna energética entre a banda de condução e a banda de valência, através de um fenômeno denominado *Quantum size effect* (1).

A partir da análise cinética da degradação do corante cristal de violeta, presente nas Tabelas 1-3 é possível constatar a eficácia das nanopartículas na catálise da reação entre o NaBH₄ e o corante, aumentando em até oito vezes a velocidade específica (k) e diminuindo, conseqüentemente o tempo de degradação. O modelo cinético de segunda ordem foi o que melhor se adequou às reações estudadas.

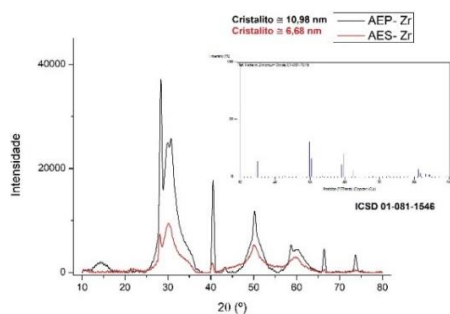


Figura 1. Difratograma das amostras AEP-Zr e AES-Zr

Tabela 1. Aspectos cinéticos da degradação do Cristal de violeta (0,05g/L) empregando 0,5 ml de solução de NaBH₄

Amostr a	Temp o (min)	Degradaçã o (%)	k (mol ⁻¹ · s ⁻¹)	R ²
NaBH ₄	50	67,12	0,030 7	0,985 1
AEP- Zr	11	88,20	0,534 2	0,936 0
AES- Zr	11	87,78	0,411 7	0,984 3

Tabela 2. Aspectos cinéticos da degradação do Cristal de violeta (0,05g/L) empregando 1,0 ml de solução de NaBH₄

Amostr a	Temp o (min)	Degradaçã o (%)	k (mol ⁻¹ · s ⁻¹)	R ²
NaBH ₄	38	83,44	0,115 4	0,991 2
AEP- Zr	8	87,70	0,854 9	0,968 6
AES- Zr	11	87,55	0,497 9	0,958 0

Tabela 3. Aspectos cinéticos da degradação do Cristal de violeta (0,05g/L) empregando 1,5 ml de solução de NaBH₄

Amostr a	Temp o (min)	Degradaçã o (%)	k (mol ⁻¹ · s ⁻¹)	R ²
NaBH ₄	28	81,05	0,159 7	0,954 2
AEP- Zr	10	87,05	0,578 2	0,946 2
AES- Zr	9	84,97	0,519 6	0,989 2

Conclusões

Portanto, conclui-se que a fitossíntese de partículas de óxido de zircônio empregando extrato aquoso de *Abelmoschus esculentus* L. Moench é viável conduzindo a formação de nanopartículas de tamanho médio entre 6 e 11nm e bandgap entre 4,75 e 4,9 eV, para as amostras AES-Zr e AEP-Zr, respectivamente. As amostras também se mostraram eficazes na catálise da reação entre NaBH₄ e cristal de violeta, com destaque para a amostra AEP-Zr por propiciar um aumento significativo na velocidade específica e uma maior redução no tempo médio de reação.

Agradecimentos

A FAPESB/CAPES pela concessão das bolsas e IFBaiano (Catu) pelas análises de DRX.

Referências

1. WANG, Ying; HERRON, N. *J. Phys Chem*, **1991**, 95, 2, 525-532

AVALIAÇÃO TERMOCINÉTICA DE COMPLEXOS ZIRCÔNIO E EXTRATO VEGETAL DE *ABELMOSCHUS ESCULENTUS* L. MOENCH OBTIDOS POR SÍNTESE VERDE.

Edinilson Ramos Camelo¹, João Daniel S. Castro², Cesário Francisco das Virgens^{1,2}

1. Curso de Licenciatura em Química, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Campus I, Universidade do Estado da Bahia.
2. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Campus I Universidade do Estado da Bahia.

O *Abelmoschus esculentus* L. Moench (quiabo), é o muito apreciado na culinária baiana, contudo, a seleção destes vegetais para o consumo humano acarreta em um grande acúmulo de biomassa, uma vez que a pré-seleção deste visa a escolha apenas de vegetais não-maduros, sendo os demais descartados. Neste sentido, o presente trabalho objetiva o reaproveitamento desta biomassa que seria descartada, empregando-a como agente capeador/estabilizante na síntese verde de nanopartículas de óxido de zircônio. Para a síntese empregou-se dois extratos aquosos de *Abelmoschus esculentus* L. Moench oriundo das cascas e polpa (AEP) e outro obtido a partir das sementes (AES). As sínteses foram realizadas em um reator de micro-ondas, no qual em um balão de fundo redondo foram adicionados 50 mL de extrato vegetal (AEP, AES) e 50 mL do precursor $[ZrOCl_2 \cdot 8H_2O] = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$, seguindo o programa tempo-potência (5 min/300W). Observa-se à formação de um precipitado que é então liofilizado por 24h. Nesta etapa obtem-se uma mistura de complexos de Zr^{4+} , compostos fenólicos e precursores, sendo estes (AEP – Zr S.C e AES – Zr S.C) caracterizados por DRX. A fim de se avaliar o comportamento termocinético destes materiais, utilizou-se um DTG 60-H (Shimadzu) e em atmosfera de ar sintético foram realizadas 4 análises, de TG-DTG-DTA, nas taxas de 5, 10, 15 e 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sendo os parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Ozawa. A partir da análise das curvas de DTG e DTA observa-se que os complexos obtidos são distintos, culminando em diferentes processos para a formação do ZrO_2 . A amostra AEP-Zr (S.C) apresenta 6 estágios principais de perda de massa em: 50,9; 157,7; 241,5; 342,18; 501,9 e 578,5 $^{\circ}\text{C}$. Os dois primeiros estágios relacionados à perda de compostos voláteis e à água oclusa; o estágio em 241,5 $^{\circ}\text{C}$ está relacionado à conversão do complexo em hidróxido de zircônio. Já em 342,18 $^{\circ}\text{C}$ ocorre uma singela perda de massa, porém associada à um evento exotérmico (DTA), indicando que se inicia à formação de ZrO_2 . As perdas em 501 e 578 $^{\circ}\text{C}$ também estão associadas à dois picos exotérmicos, o primeiro associado ao processo de cristalização do óxido de zircônio tetragonal e o segundo em uma possível transformação de fase (tetragonal – monoclinica), ambas precedidas de degradação de compostos orgânicos provenientes da síntese. A amostra AES – Zr (S.C) apresenta 5 estágios principais de perda de massa em: 48,9; 230,4; 352,7; 450,5; 562,5 $^{\circ}\text{C}$. O primeiro estágio relacionado à desidratação e perda de compostos voláteis; já o segundo estágio está relacionado a conversão dos complexos em hidróxido de zircônio. Em 352 e 450,5 $^{\circ}\text{C}$, a cristalização do óxido de zircônio, já em 562,5 $^{\circ}\text{C}$, uma possível transformação de fase. A partir do estudo cinético, observa-se que entre 200 e 300 $^{\circ}\text{C}$ estão os processos com maior energia de ativação (189,27 e 191,54 kJ), associados aos fenômenos de transformação do hidróxido e a cristalização do ZrO_2 . Já para a amostra AEP-Zr (S.C) o evento com maior energia de ativação (148, 27 kJ) encontra-se entre 500 e 600 $^{\circ}\text{C}$ e é associado à possível conversão de fase e cristalização do ZrO_2 , sendo a energia, neste processo, inferior a da síntese AES – Zr (S.C). De um ponto de vista energético, a síntese AEP – Zr apresentasse como mais vantajosa, por apresentar energia de ativação para os processos de conversão complexo-óxido inferior, se comparada à síntese AES-Zr. Contudo, a síntese AES-Zr, conduz a formação de nanopartículas de tamanho médio em torno de 6 nm (frente à 11nm da síntese AEP), associado à maior rendimento na produção da fase tetragonal. Assim, ambas as sínteses conduzem a formação de óxido de zircônio nanoparticulado, tendo que ser em consideração somente a aplicação destes materiais para a escolha da melhor rota.

Palavras-Chaves: óxido de zircônio, síntese verde, cinética, Ozawa

ANEXOS

2θ (°)	hkl	Fase
28,77	(431); (-111)	ZrOCl ₂ . (H ₂ O) ₈ ; monoclínica
40,92	(403); (102)	ZrOCl ₂ . (H ₂ O) ₈ ; monoclínica
50,53	(833); (220); (200)	ZrOCl ₂ . (H ₂ O) ₈ ; monoclínica; tetragonal
58,89	(624); (-222); (103)	ZrOCl ₂ . (H ₂ O) ₈ ; monoclínica; tetragonal
66,62	(320)	Monoclínica
73,92	(040)	Monoclínica

Anexo 1. Lista de picos e planos associados às fases presentes na amostra AEP-Zr.

2θ (°)	hkl	Fase
28,40	(431); (-111)	ZrOCl ₂ . (H ₂ O) ₈ ; monoclínica
40,55	(721); (102)	ZrOCl ₂ . (H ₂ O) ₈ ; monoclínica
50,20	(314); (220); (220)	ZrOCl ₂ . (H ₂ O) ₈ ; monoclínica; tetragonal
58,77	(871); (-222); (311)	ZrOCl ₂ . (H ₂ O) ₈ ; monoclínica; tetragonal
66,35	(320)	Monoclínica
73,70	(-313)	Monoclínica

Anexo 2. Lista de picos e planos associados às fases presentes na amostra AES-Zr.

2θ (°)	hkl	Fase
28,14	(-111)	Monoclínica
30,20	(101)	Tetragonal
40,43	(-211)	Monoclínica
50,07	(200)	Tetragonal
59,37	(211)	Tetragonal

Anexo 3. Lista de picos e planos associados às fases presentes na amostra AESc-Zr

2θ (°)	hkl	Fase
28,37	(-111)	Monoclínica
29,98	(111)	Monoclínica
30,71	(101)	Tetragonal
40,52	(102)	Monoclínica
50,21	(112)	Tetragonal
58,7	(103)	Tetragonal
66,41	(-231)	Monoclínica
73,71	(-313)	Monoclínica

Anexo 4. Lista de picos e planos associados às fases presentes na amostra AEPc-Zr

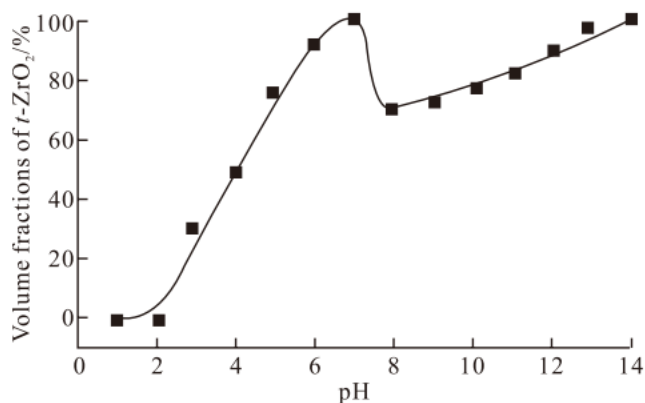


Fig.2 Change in *t*-ZrO₂ volume fractions dependent on solution pH

Anexo 5. Gráfico extraído do trabalho OUYANG, Haibo et al. Effect of pH on crystallization of nanocrystalline zirconia in a microwave-hydrothermal process. Journal Wuhan University of

Technology, Materials Science Edition, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 68–73, 2016. referente ao percentual da fase tetragonal do óxido de zircônio em função do pH

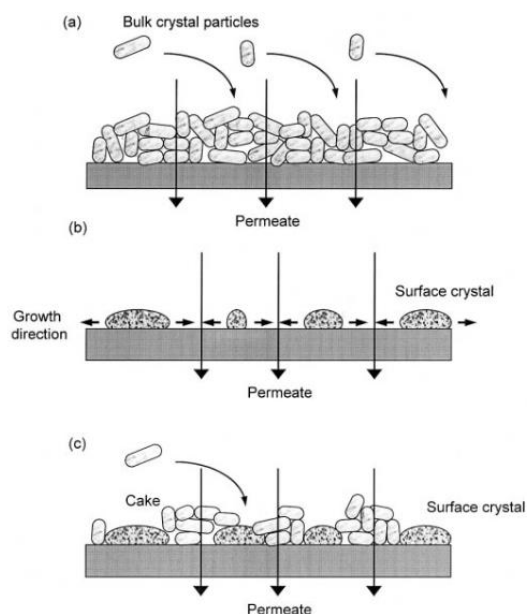


Fig. 1. Scale formation mechanisms in NF. (a) Cake formation by bulk crystallization. (b) Surface blockage by surface crystallization. (c) Both mechanisms.

Anexo 6. Representação esquemática da cristalização em bulk extraído de (LEE, 2000).

Pico cristalográfico 2θ (°)	Largura total na altura máxima (°)	Tamanho de cristalito (nm)	Tamanho médio de cristalito (nm)
28,1412	0,84792	10,10	6,68
30,2048	3,26496	2,63	
40,3226	0,59923	14,76	
50,0708	3,04997	3,00	
59,8036	3,30397	2,90	

Anexo 7. Dados empregados na equação de Scherrer para o cálculo do tamanho médio de cristalito para a amostra AESc-Zr

Pico cristalográfico 2θ (°)	Largura total na altura máxima (°)	Tamanho de cristalito (nm)	Tamanho médio de cristalito (nm)
28,3722	0,74577	11,48	10,98
29,9892	1,4322	6,00	
30,7130	1,65702	5,20	
40,5228	0,56051	15,79	
50,2094	1,83469	5,00	
66,4102	0,57198	17,35	
73,7098	0,64843	16,00	

Anexo 8. Dados empregados na equação de Scherrer para o cálculo do tamanho médio de cristalito para a amostra AEpc-Zr

Mechanism – Solid State Process	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
A ₂ – Nucleation and growth (Avrami Eq. 1)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$2(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
A ₃ – Nucleation and growth (Avrami Eq. 2)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	$3(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
A ₄ – Nucleation and growth (Avrami Eq. 3)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	$4(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{3/4}$
R ₁ – Phase boundary-controlled reaction (one-dimensional movement)	α	1
R ₂ – Phase boundary-controlled reaction (contracting area)	$[1 - (1 - \alpha)]^{1/2}$	$2(1 - \alpha)^{1/2}$
R ₃ – Phase boundary-controlled reaction (contracting volume)	$[1 - (1 - \alpha)]^{1/3}$	$3(1 - \alpha)^{2/3}$
D ₁ – One-dimensional diffusion	α^2	$(1/2)\alpha$
D ₂ – Two-dimensional diffusion (Valensi equation)	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$
D ₃ – Three-dimensional diffusion (Jander equation)	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2) [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1} (1 - \alpha)^{2/3}$
D ₄ – Three-dimensional diffusion (Ginstling-Brounshtein equation)	$[1 - (2/3)\alpha] - (1 - \alpha)^{2/3}$	$(3/2) [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$
F ₁ – Random nucleation with one nucleus on the individual particle	$-\ln(1 - \alpha)$	$1 - \alpha$
F ₂ – Random nucleation with two nuclei on the individual particle	$1/(1 - \alpha)$	$(1 - \alpha)^2$
F ₃ – Random nucleation with three nuclei on the individual particle	$1/(1 - \alpha)^2$	$(1/2)(1 - \alpha)^3$
L ₂ – Random Scission L = 2 (SÁNCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2010b)	$2(\alpha^{1/2} - \alpha)$	$-2\ln(\alpha^{1/2} - 1)$

Tabela 1 – Mecanismos empregados para a determinação dos parâmetros cinéticos