



SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA MEDIADA POR EXTRATO AQUOSO DE FOLHAS DE JAMELÃO (*Syzygium cumini*): OTIMIZAÇÃO POR PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E TEOR DE FENÓLICOS TOTAIS

Cristiane P. C. Ferreira¹; Jane S. de Medeiros¹; Ana J. B. Dias¹; Luana P. da Silva¹; João G. A. Botti¹; Cristina M. dos S. Sad¹

¹Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas (CCE), Av. Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, Vitória – ES, 29075-910
[cristiane.ferreira@ufes.br]

Palavras-Chave: Plasmônica de superfície, capacidade redutora, estabilidade coloidal.

Introdução

A síntese verde de nanopartículas de prata (AgNPs) constitui alternativa sustentável às rotas convencionais, substituindo agentes redutores e estabilizantes sintéticos por extratos vegetais ricos em metabólitos como compostos fenólicos, flavonoides e taninos [1,2]. As folhas de *Syzygium cumini* (Myrtaceae), o jamelão, destacam-se pelo elevado teor de polifenóis, que atuam simultaneamente na redução de Ag^+ a Ag^0 e no capeamento das partículas, conferindo estabilidade coloidal. Além do apelo ambiental da matéria-prima renovável, o emprego de AgNO_3 obtido a partir de prata recuperada de resíduos de titulações argentométricas alinha o processo aos princípios da Química Verde e da economia circular [3,4].

As AgNPs apresentam ressonância plasmônica de superfície (RPS) característica na região de 400–450 nm, cuja posição ($\lambda_{\text{máx}}$), intensidade e largura de banda a meia altura (FWHM) refletem o tamanho, a concentração e a dispersão das partículas, permitindo monitoramento simples por espectrofotometria UV-Vis. Contudo, a reprodutibilidade da biossíntese depende criticamente de variáveis como temperatura, pH, concentração do precursor e razão extrato:precursor, o que justifica a otimização multivariada por planejamento de experimentos.

Em trabalho anterior (49^a RASBQ, 2026) [5] demonstrou-se o efeito da temperatura sobre a cinética de formação das AgNPs mediadas por extrato de *S. cumini*, com o aquecimento acelerando a formação da banda de RPS. O presente trabalho amplia essa investigação com a otimização sistemática por planejamentos compostos centrais (temperatura $\times$ pH e $[\text{AgNO}_3] \times$ razão extrato:reagente), a caracterização coloidal por espalhamento dinâmico de luz (DLS) e a avaliação da capacidade redutora do extrato pela quantificação de fenólicos totais (Folin-Ciocalteu) e pelo ensaio de Poder Antioxidante de Redução Férrica (FRAP) [6-8]. Objetiva-se estabelecer as condições que maximizem a formação e a estabilidade das AgNPs e correlacionar a reatividade do extrato ao seu conteúdo antioxidante, visando a futuras aplicações em sensores eletroquímicos.

Material e Métodos

Preparo do extrato: folhas de *S. cumini* foram lavadas, secas (50 °C, 72 h), trituradas e extraídas em água destilada (5 g/50 mL, 80 °C, 30 min). O extrato foi filtrado, armazenado a 4 °C e utilizado em até 24 h.



Síntese das AgNPs: AgNO_3 preparado a partir de prata recuperada de resíduos laboratoriais (95 % m/m) foi empregado como precursor. Aliquotas do extrato foram adicionadas à solução de AgNO_3 , com ajuste de pH, e a formação das AgNPs foi acompanhada por UV-Vis a cada 15 min, até 60 min, registrando-se $\lambda_{\text{máx}}$, absorbância máxima e FWHM da banda de RPS.

Otimização: conduziram-se dois planejamentos compostos centrais (DCCR; $2^2 + 4$ axiais + 5 centrais; 13 ensaios cada). O CCD 1 avaliou temperatura (40–80 °C) e pH (6,0–10,0), com razão extrato:precursor 1:9, $[\text{AgNO}_3] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e 60 min. O CCD 2 avaliou $[\text{AgNO}_3]$ (1–5 mmol L^{-1}) e a razão extrato:reagente (0,05–0,25). As respostas foram tratadas por metodologia de superfície de resposta, com significância dos efeitos avaliada a $p = 0,05$.

Caracterização coloidal: diâmetro hidrodinâmico (DH), índice de polidispersão (PDI) e potencial zeta por DLS, em triplicata. **Fenólicos totais:** método de Folin-Ciocalteu (765 nm), curva de calibração de ácido gálico (0–113,0 mg EAG L^{-1} , seis níveis em triplicata); resultados em mg equivalentes de ácido gálico (EAG) por grama de folha (base seca), $n = 3$ extrações independentes por lote. **Capacidade redutora:** ensaio FRAP (redução do complexo Fe^{3+} -TPTZ, 595 nm), curva de calibração com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0–832,4 $\mu\text{mol Fe}^{2+} \text{L}^{-1}$), expressa em $\mu\text{mol Fe}^{2+}$ equivalente por grama de folha (b.s.). LD e LQ foram estimados pelo método simplificado (LD = 3,3s/b; LQ = 10s/b; DOQ-CGCRE-008, INMETRO).

Resultados e Discussão

Formação das AgNPs. A mudança de coloração do meio para castanho-escuro e o surgimento da banda de RPS em 400–430 nm confirmaram a redução de Ag^+ e a formação das nanopartículas (Figura 1). Em consonância com o observado na 49ª RASBQ [5], o aquecimento acelerou a cinética de formação da banda de RPS.

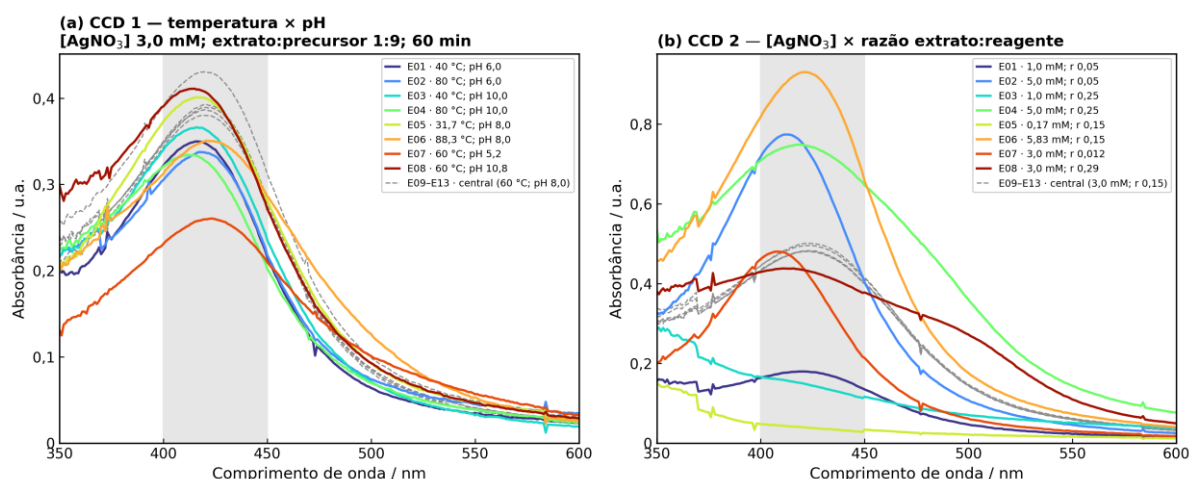


Figura 1. Espectros de absorção UV-Vis (banda de RPS) das AgNPs sintetizadas com extrato aquoso de folhas de *Syzygium cumini*: (a) CCD 1 (temperatura × pH); (b) CCD 2 (jul/2026; $[\text{AgNO}_3] \times$ razão extrato:reagente). Faixa sombreada: 400–450 nm; curvas tracejadas: pontos centrais (E09–E13).

Otimização por CCD. No CCD 1 (temperatura × pH; $R^2 = 0,78$), a metodologia de superfície de resposta apontou como efeitos significativos a curvatura do pH e o termo linear da temperatura ($p < 0,05$): a absorbância é máxima em pH intermediário (~8,5) e em temperaturas mais brandas, com ótimo previsto em torno de 39 °C e pH 8,5 (Figura 2a,b). Os pontos centrais

(60 °C, pH 8,0) mostraram boa reprodutibilidade (absorbância $\approx 0,27$; $\lambda_{\text{máx}} \approx 419\text{--}421$ nm; FWHM $\approx 81\text{--}86$ nm) e desempenho próximo ao ótimo, indicando região robusta; condições extremas reduziram a resposta e alargaram a banda (pH 5,2: absorbância $\approx 0,18$ e FWHM ≈ 102 nm; 88,3 °C: FWHM ≈ 97 nm). No CCD 2 ($[\text{AgNO}_3] \times \text{razão}$; $R^2 = 0,996$), a concentração do precursor foi o fator dominante (efeito linear positivo), seguida da razão extrato:reagente (efeito negativo), com interação e curvaturas também significativas: a absorbância cresce acentuadamente com $[\text{AgNO}_3]$, com ótimo previsto em $\sim 5,7$ mmol L⁻¹ e razão $\sim 0,11$ (Figura 2c,d). Concentrações muito baixas ($\approx 0,17$ mmol L⁻¹) não geraram banda de RPS definida ($\lambda_{\text{máx}} \sim 356$ nm), indicando formação incipiente.

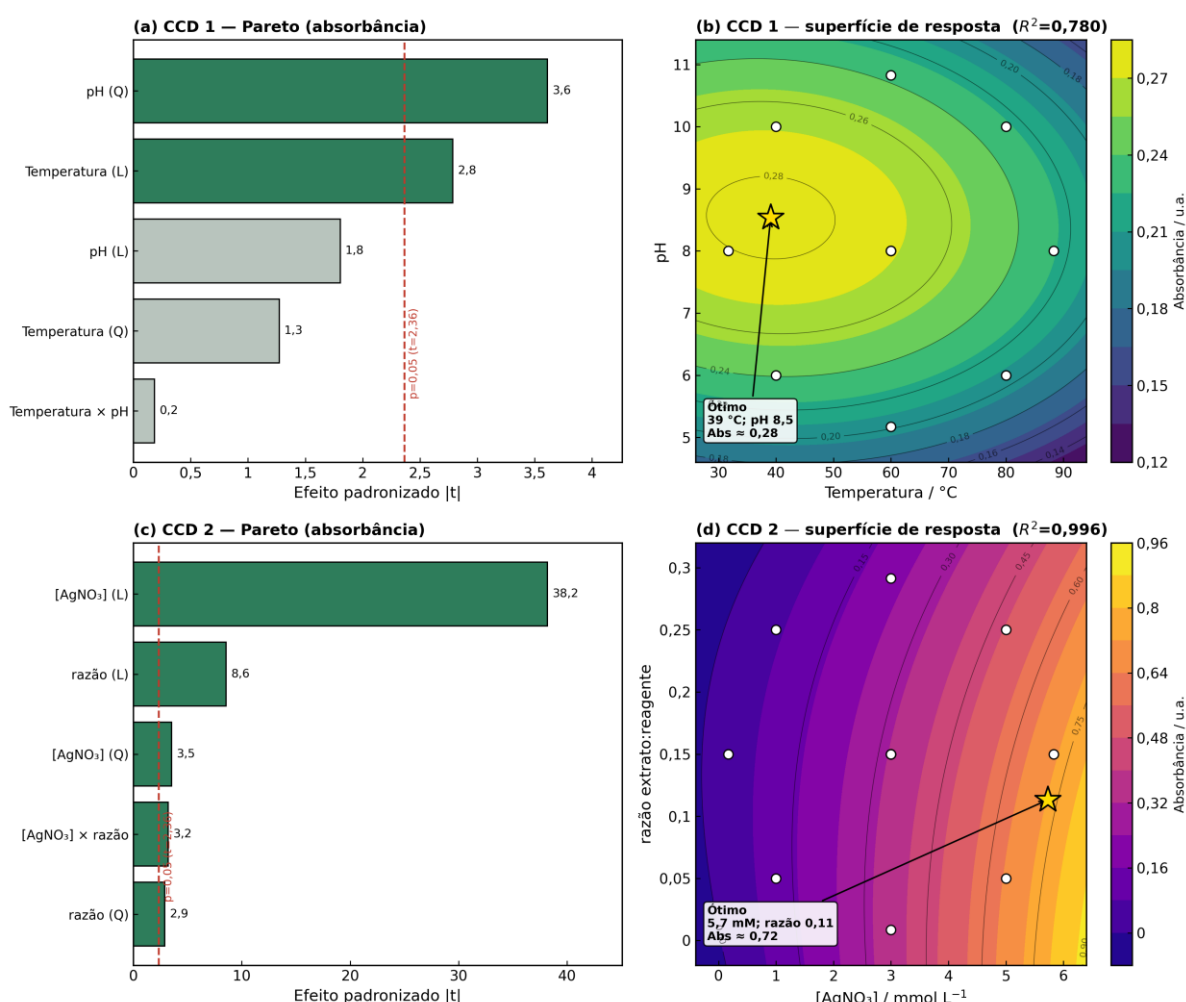


Figura 2. Superfície de resposta para a absorbância da banda de RPS: (a, c) gráficos de Pareto dos efeitos padronizados (linha tracejada: $p = 0,05$); (b, d) superfícies em unidades reais (círculos: ensaios; estrela: ótimo previsto). CCD 1: ótimo ~ 39 °C e pH 8,5; CCD 2: ótimo $\sim 5,7$ mmol L⁻¹ e razão 0,11. L: linear; Q: quadrático.

Caracterização por DLS. Os ensaios do CCD 2 apresentaram diâmetro hidrodinâmico predominantemente entre 32 e 89 nm, com potencial zeta atingindo -30 mV (razão elevada e maior $[\text{AgNO}_3]$), compatível com boa estabilidade coloidal por repulsão eletrostática. Os valores de PDI (25–46 %) apontam polidispersão moderada, sinalizando oportunidade de

refinamento. Coloides com potencial zeta próximo de zero coincidiram com bandas de RPS mais fracas, reforçando a associação entre estabilização e eficiência de síntese (Figura 3 e Tabela 1).

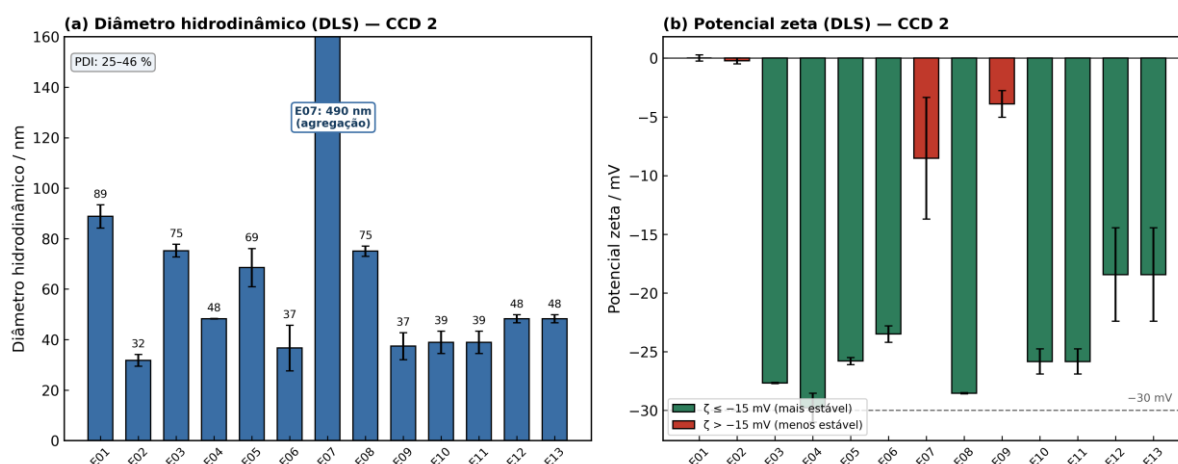


Figura 3. Caracterização coloidal por DLS (CCD 2): (a) diâmetro hidrodinâmico médio (n = 3; E07 fora de escala, agregação ~490 nm; PDI 25-46 %); (b) potencial zeta médio (n = 3; linha em -30 mV; verde: $\zeta \leq -15$ mV, coloides mais estáveis).

Tabela 1. Respostas representativas do CCD 2 (síntese de AgNPs) e caracterização por DLS.

Ensaio	[AgNO ₃] (mmol L ⁻¹)	Razão	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Abs.	FWHM (nm)	DH (nm)	PDI (%)	Zeta (mV)
E05 (axial inf.)	0,17	0,15	356	0,05	23	68,5	44,0	-26
Ponto central	3,0	0,15	423	0,33	93	38,9	41,7	-26
E04	5,0	0,25	428	0,48	114	48,2	41,4	-30
E06 (axial sup.)	5,83	0,15	418	0,72	87	36,7	38,6	-23

Teor de fenólicos totais. A curva de calibração de ácido gálico apresentou excelente linearidade ($\text{Abs} = 0,004799 \cdot C - 0,01195$; $R^2 = 0,9895$), com LD = 0,79 e LQ = 2,41 mg EAG L⁻¹. O extrato de folhas de jamelão exibiu elevado teor de polifenóis: $51,5 \pm 7,0$ mg EAG g⁻¹ (base seca; n = 3 extrações independentes; IC95%) no lote A1 (mais recente) e $41,4 \pm 5,9$ mg EAG g⁻¹ no lote A2 (lote antigo), diferença de 24,5 % (teste t de Welch: $t = 4,79$; $p = 0,0094$) (Figura 4a,b).

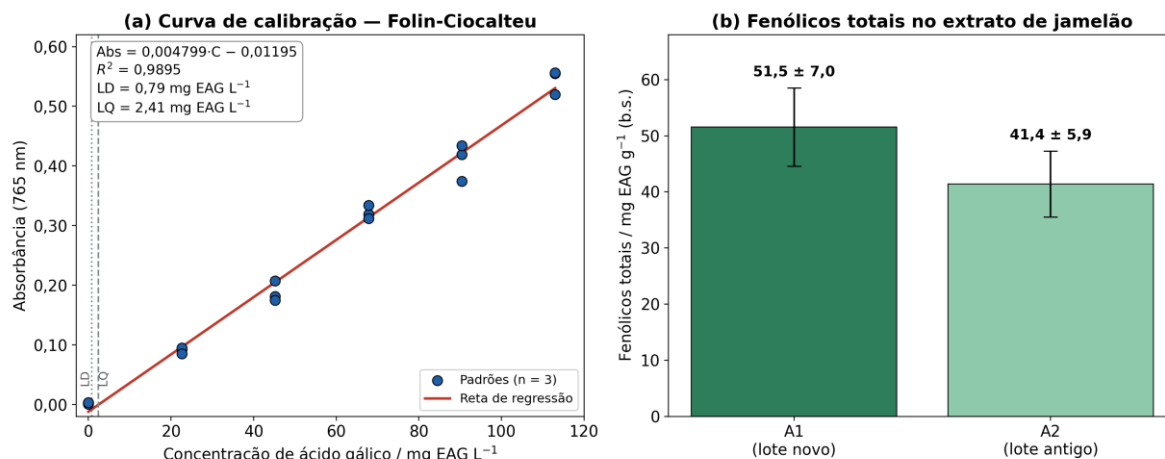


Figura 4. Determinação de fenólicos totais por Folin-Ciocalteu (765 nm): (a) curva de calibração do ácido gálico (0–113,0 mg EAG L⁻¹; Abs = 0,004799·C - 0,01195; $R^2 = 0,9895$; LD = 0,79 e LQ = 2,41 mg EAG L⁻¹; n = 3 por nível); (b) teor nos lotes A1 (novo) e A2 (antigo) do extrato, em mg EAG g⁻¹ (base seca); média ± IC95% (n = 3 extrações independentes).

Capacidade redutora (FRAP). A curva de calibração com FeSO₄·7H₂O (0–832,4 μmol Fe²⁺ L⁻¹) apresentou excelente linearidade (Abs = 0,000629·C + 0,13721; $R^2 = 0,9981$), com LD = 9,09 e LQ = 27,54 μmol Fe²⁺ L⁻¹. O poder redutor férrico acompanhou a tendência dos fenólicos totais: 1060,9 ± 111,4 μmol Fe²⁺ eq. g⁻¹ (b.s.) no lote A1 e 952,0 ± 67,7 μmol Fe²⁺ eq. g⁻¹ no lote A2, diferença de 11,4 % (teste *t* de Welch: *t* = 3,60; *p* = 0,0315) (Figura 5a,b). A concordância qualitativa entre FRAP e Folin-Ciocalteu (A1 > A2 em ambos os ensaios) corrobora o papel dos polifenóis como agentes redutores na formação das AgNPs.

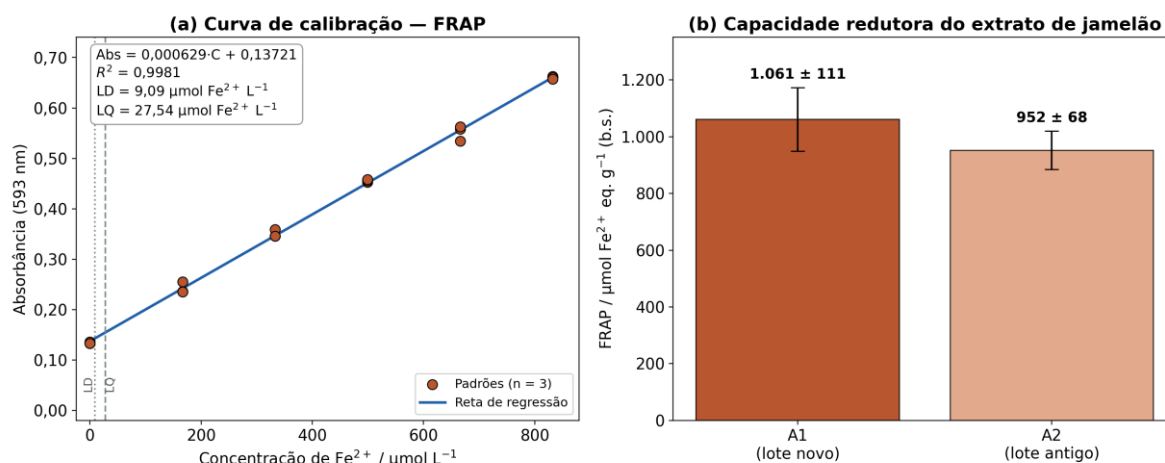


Figura 5. Determinação da capacidade redutora por FRAP (593 nm): (a) curva de calibração com FeSO₄·7H₂O (0–832,4 μmol Fe²⁺ L⁻¹; Abs = 0,000629·C + 0,13721; $R^2 = 0,9981$; LD = 9,09 e LQ = 27,54 μmol Fe²⁺ L⁻¹; n = 3 por nível); (b) capacidade redutora nos lotes A1 (novo) e A2 (antigo) do extrato, em μmol Fe²⁺ eq. g⁻¹ (base seca); média ± IC95% (n = 3 extrações independentes).

Conclusões

A rota verde mediada por extrato aquoso de folhas de *S. cumini* mostrou-se eficaz para a síntese de AgNPs a partir de AgNO₃ recuperado, unindo desempenho de síntese e sustentabilidade. A



metodologia de superfície de resposta identificou o pH e a temperatura (CCD 1) e, sobretudo, a concentração de AgNO_3 (CCD 2) como fatores determinantes da intensidade da banda de RPS, com ótimos previstos em $\sim 39^\circ\text{C}$ e pH 8,5 e em $\sim 5,7\text{ mmol L}^{-1}$ e razão $\sim 0,11$. O DLS indicou colóides nanométricos (32–89 nm) e potencial zeta de até -30 mV , compatível com boa estabilidade, ainda que com polidispersão moderada. O elevado teor de fenólicos totais ($41,4\text{--}51,5\text{ mg EAG g}^{-1}\text{ b.s.}$) e a capacidade redutora determinada por FRAP ($952,0\text{--}1060,9\text{ }\mu\text{mol Fe}^{2+}\text{ eq. g}^{-1}\text{ b.s.}$), com o lote A1 superando o lote A2 em ambos os ensaios, sustentam o papel dos polifenóis como agentes redutores e estabilizantes e explicam a variabilidade entre lotes. Como perspectiva, um novo planejamento composto central, com ajuste fino da concentração de AgNO_3 e da razão extrato:reagente, será conduzido para minimizar FWHM e PDI e maximizar a RPS, visando à aplicação das AgNPs em sensores eletroquímicos e como sonda colorimétrica/espectrofotométrica.

Agradecimentos

Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo – FAPES (Mulheres na Ciência – Edital 21/2023, T.O.: 731/2024); DQ/CCE/UFES; LDX/CCE/UFES; LNF/CCS/UFES; Conselho Federal de Química – Concurso Prêmio Talentos CFQ 2026.

Referências

- [1] SEKHAR, E. C.; RAO, K. S. V. K.; RAO, K. M.; ALISHA, S. B. Green synthesis of silver nanoparticles using *Syzygium cumini* and its antioxidant activity. **J. Appl. Pharm. Sci.**, v. 8, n. 1, p. 73–79, 2018.
- [2] HOMBALIMATH, V. S. et al. Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using *Syzygium cumini* leaf extract. **Asian J. Pharm.**, v. 19, n. 3, 2025.
- [3] GANESH, K. N.; ZHANG, D.; MILLER, S. J.; ROSSEN, K.; CHIRIK, P. J.; KOZLOWSKI, M. C.; ZIMMERMAN, J. B.; BROOKS, B. W.; SAVAGE, P. E.; ALLEN, D. T. Green Chemistry: A Framework for a Sustainable Future. **Environ. Sci. Technol.**, v. 55, n. 13, p. 8459–8463, 2021.
- [4] GEISSDOERFER, M.; SAVAGET, P.; BOCKEN, N. M. P.; HULTINK, E. J. The circular economy – A new sustainability paradigm? **J. Clean. Prod.**, v. 143, p. 757–768, fev. 2017.
- [5] DIAS, A. J. B.; SILVA, L. P.; BOTTI, J. G. A.; MEDEIROS, J. S.; FERREIRA, C. P. C.; SAD, C. M. S. Green synthesis of silver nanoparticles using *Syzygium cumini* leaf extract and AgNO_3 from recovered silver: temperature effect. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 49., 2026, Campinas. **Anais da 49ª RASBQ: Química para a Soberania Nacional**. Campinas: Aptor Software, 2026. PDF. ISBN 978-85-63273-86-4.
- [6] SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **Am. J. Enol. Vitic.**, v. 16, p. 144–158, 1965.
- [7] VEBER, J.; PETRINI, L. A.; ANDRADE, L. B.; SIVIERO, J. Determinação dos compostos fenólicos e da capacidade antioxidante de extratos aquosos e etanólicos de Jambolão (*Syzygium cumini* L.). **Rev. Bras. Pl. Med.**, Campinas, v. 17, n. 2, p. 267–273, 2015.
- [8] BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. **Anal. Biochem.**, v. 239, n. 1, p. 70–76, 1996.