



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

João Pedro Zardo Gonçalves

**SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE MANGANÊS:  
AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO E APLICAÇÃO NO  
TRATAMENTO DE SEMENTES DE MILHO**

Florianópolis  
2021

João Pedro Zardo Gonçalves

**SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE MANGANÊS:  
AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO E APLICAÇÃO NO  
TRATAMENTO DE SEMENTES DE MILHO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientadores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares

Prof. Dr. Natan Padoin

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Gonçalves, João Pedro Zardo

SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE MANGANÊS: AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO E APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE SEMENTES DE MILHO / João Pedro Zardo Gonçalves;

orientador, Humberto Gracher Riella, coorientadora, Cíntia Soares, coorientador, Natan Padoin, 2021.

130 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Nanotecnologia. 3. Síntese verde. 4. Agronegócio. 5. Manganês. I. Riella, Humberto Gracher. II. Soares, Cíntia. III. Padoin, Natan IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

João Pedro Zardo Gonçalves

**SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE MANGANÊS:  
AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO E APLICAÇÃO NO  
TRATAMENTO DE SEMENTES DE MILHO**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lizandra Maria Zimmermann,  
Universidade Regional de Blumenau (FURB)

Prof. Dr. Marcos Marcelino Mazzucco  
Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Débora de Oliveria  
Coordenadora do Programa

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Orientador(a)

Florianópolis, 2021.

Este trabalho é dedicado à minha companheira Janaina, à minha mãe Viviane, ao meu pai José e aos irmãos Marina e Vinícius.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao Criador, pela existência e por possibilitar o presente estudo.

À espiritualidade amiga, pelo suporte e amparo no enfrentamento dos obstáculos e por todo o aprendizado.

À Janaina, minha companheira e amiga, por sempre estar ao meu lado e pelo grande auxílio na vida profissional e pessoal.

À minha família, especialmente aos meus pais José e Viviane, e aos meus irmãos, Marina e Vinícius por todo o apoio emocional e por me incentivarem.

Ao meu amigo e colega Lusitâneo, por todas as discussões, trocas de experiências e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores orientadores Dr. Humberto Gracher Riella, Dra. Cíntia Soares e Dr. Natan Padoin pelas orientações do presente trabalho, questionamentos e pela permissão para inovar, abraçando a ideia do desenvolvimento de novas tecnologias para o agronegócio

À minha cunhada Jaíne pelas orientações e suporte nos ensaios de aplicação na agricultura.

Aos meus colegas e amigos do Laboratório de Materiais e Computação Científica (LabMAC) pelo convívio durante esta caminhada e contribuição para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) e, especialmente, ao Laboratório de Materiais e Computação Científica (LabMAC) pelo suporte e fornecimento de toda infraestrutura necessária à realização deste trabalho.

Ao Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN-UFSC), Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), Laboratório de Controle de Processos (LCP) e à Central de análises do EQA, bem como aos seus técnicos, pela disposição e prontidão na utilização dos equipamentos e realização de análises pertinentes ao presente trabalho.

Às empresas Nortagro Agrícola e Produfol pela disponibilização das sementes e apoio técnico para a realização da aplicação na agricultura.

Por fim, agradeço ao povo brasileiro que através do pagamento de impostos financiou o presente estudo e também à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), responsável pela concessão da bolsa durante o período de mestrado.

## RESUMO

Neste século, um dos grandes desafios da humanidade é garantir a segurança e a disponibilidade alimentar global, fornecendo de maneira sustentável alimentos e energia. Para isso, torna-se necessário o desenvolvimento de uma agricultura inteligente e mais sustentável, a fim de alcançar as metas futuras e garantir a segurança alimentar. A nanotecnologia ainda é um tema em ascensão para o agronegócio, mas já apresenta sua importância desde o início das cadeias produtivas, acarretando no aumento da produtividade das lavouras e na redução dos impactos ambientais sem perder eficiência. O presente trabalho teve o objetivo de desenvolver uma metodologia de síntese verde de nanocompósitos de manganês, a partir de dois extratos vegetais de espécies diferentes de eucalipto, *Eucalyptus robusta* e *Corymbia citriodora*, e avaliar a sua eficiência como nanofertilizante no tratamento de sementes de milho (*Zea mays*). Para isso, foi aplicado um planejamento fatorial  $2^2$  com três pontos centrais, variando os parâmetros de processo tempo e concentração de extrato. As nanopartículas foram caracterizadas com MEV, FEG, EDS, MET, FTIR, TGA e DRX. As amostras apresentaram diferentes composições resultantes da variação da espécie de eucalipto utilizada, sendo  $Mn_2O_3$  e  $K_{1,33}Mn_8O_{16}$  para o eucalipto robusta, e  $MnO_2$ , potássio e  $MnCO_3$  para eucalipto citriodora, verificadas através do espectro DRX e confirmadas através do refinamento de Rietveld, definindo o percentual de cada componente. Através do DRX e da Equação de Scherrer, foi determinado o tamanho do cristalito, sendo de 14,14 a 26,18 nm para as nanopartículas sintetizadas com o extrato de eucalipto citriodora, e 23,77 a 28,69 nm, com o eucalipto robusta. O planejamento fatorial demonstrou que para o eucalipto robusta a maior concentração de extrato favoreceu a redução no tamanho cristalito, enquanto para o eucalipto citriodora, os menores diâmetros ocorreram na menor concentração de extrato e maior tempo, sendo o extrato e o fator de segunda ordem significativo. Na análise FTIR, as bandas características apresentadas colaboraram com os resultados DRX, apresentando bandas de ligação O-Mn-O em 526 a 544  $cm^{-1}$ . Através do MET, foi possível verificar a morfologia das nanopartículas, onde o produto da síntese com eucalipto citriodora apresentou-se na forma de nanobastões com diâmetros variando entre 21,77 e 28,63 nm, enquanto para o eucalipto robusta apresentaram forma arredondada com diâmetros de 16,61 a 23,68 nm. O rendimento da síntese também foi avaliado através do planejamento experimental, sendo somente a variação da concentração de extrato significativo para ambos os eucaliptos. Para avaliar o desempenho das nanopartículas como fertilizantes, foi utilizado dois compostos comerciais e um controle para comparação. A análise de germinação não apresentou diferenças estatísticas, porém ao avaliar a qualidade do sistema radicular e foliar, as nanopartículas apresentaram-se estatisticamente superiores ao controle. O melhor resultado no crescimento do sistema radicular foi a nanopartícula sintetizada com 40  $g.L^{-1}$  do extrato de eucalipto robusta na concentração de 0,25  $mg.mL^{-1}$ , inclusive com média superior aos compostos comerciais.

**Palavras-chave:** Nanotecnologia. Manganês. Síntese verde. Eucalipto. Caracterização. Agronegócio.

## ABSTRACT

In this century, one of humanity's greatest challenges is guarantee the global food security and the availability, providing sustainable food and energy. For this, it is necessary to develop smart and more sustainable agriculture in order to achieve future goals and ensure food security. Nanotechnology is still an emerging topic for agribusiness, but it has already shown its importance since the beginning of the production chains, resulting in increased crop productivity and reduced environmental impacts without losing efficiency. The goal of this study was to develop a methodology for green synthesis of manganese nanocomposites, from two plant extracts of different species: *Eucalyptus robusta* and *Corymbia citriodora*; and to evaluate its efficiency as a nanofertilizer in the treatment of corn seeds (*Zea mays*). For this, a factorial design  $2^2$  with three central points was applied, varying the process parameters: time and extract concentration. The nanoparticles were characterized with SEM, FEG, EDS, TEM, FTIR, TGA and XRD. The composition of the samples was influenced by the species of eucalyptus, with the eucalyptus robusta extract was obtained nanocomposites of  $Mn_2O_3$  and  $K_{1.33}Mn_8O_{16}$ , and with eucalyptus citriodora extract, was obtained  $MnO_2$ , potassium and  $MnCO_3$ , these composites were checked by the XRD spectrum, and confirmed by the Rietveld refinement, estimating the percentage of each component. The size of the crystallite was determined by the XRD spectrum and the Scherrer Equation, with a diameter ranging from 14.14 to 26.18 nm, for the eucalyptus citriodora samples, and 23.77 to 28.69 nm, for the eucalyptus robusta samples. The factorial design showed that the robusta eucalyptus extract in the highest concentration favored the reduction in the crystallite size, while for the eucalyptus citriodora samples, the smaller diameters occurred in the lowest concentration of extract and the longest process time. In the FTIR analysis, the characteristic bands presented collaborated with the XRD results, showing O-Mn-O binding bands at 526 to 544  $cm^{-1}$ . Through the TEM, it was possible to verify the morphology of the nanoparticles, revealing nanoneedles for the eucalyptus citriodora samples and rounded shape nanoparticles for the robusta samples. For the eucalyptus robusta samples the average diameter ranged from 16.61 to 23.68 nm and for the citriodora 21.77 to 28.63 nm. The yield of the synthesis was also evaluated through factorial design, showing only the variation of the extract concentration was significant for both eucalyptuses. To evaluate the performance of nanoparticles as fertilizers, two commercial compounds and a control group for comparison were used. The germination analysis did not show statistical differences, however when evaluating the quality of the root and leaf system, the nanoparticles were statistically superior to the control group. The best result in the growth of the root system was the nanoparticle synthesized with 40  $g.L^{-1}$  of the robust eucalyptus extract at a concentration of 0.25  $mg.mL^{-1}$ , furthermore this sample showed a higher average than the commercial compounds.

**Keywords:** Nanotechnology. Manganese. Green synthesis. Eucalyptus. Characterization. Agribusiness.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Escala nanométrica referente ao tamanho de um átomo até moeda de R\$ 1,00. ....	20
Figura 2 – Processos <i>top down</i> e <i>bottom up</i> . .....	22
Figura 3 – Esquematização da repulsão eletrostática e impedimento estérico. ....	23
Figura 4 – Principais métodos de síntese de nanomateriais. ....	24
Figura 5 – Moinhos de alta energia utilizados para síntese de nanopartículas. ....	24
Figura 6 – Autoclave em aço inoxidável utilizado para sínteses hidrotermais ou solvotermiais. ....	25
Figura 7 – Recursos biológicos utilizados na síntese verde. ....	29
Figura 8 – Alguns dos compostos já identificados no extrato das folhas de eucalipto. ....	33
Figura 9 – Principais compostos presentes no óleo essencial do eucalipto robusta. ....	34
Figura 10 – Principais compostos presentes no óleo essencial do eucalipto citriodora. ....	35
Figura 11 – Aplicações da nanotecnologia no agronegócio. ....	40
Figura 12 – Eucalipto robusta (R) e Eucalipto citriodora (C). ....	44
Figura 13 – Fluxograma do processo de obtenção do extrato de eucalipto. ....	47
Figura 14 – Síntese verde das nanopartículas com adição gota-a-gota dos extratos de eucalipto. ....	48
Figura 15 – Fluxograma da etapa de obtenção de nanopartículas de manganês. ....	48
Figura 16 – Gráfico de pareto do rendimento mássico das nanopartículas sintetizadas através do extrato de eucalipto robusta. ....	57
Figura 17 – Superfície de resposta para a interação entre a concentração de extrato de eucalipto robusta e o tempo de reação com relação ao rendimento mássico. ....	57
Figura 18 – Gráfico de pareto do rendimento mássico das nanopartículas sintetizadas através do extrato de eucalipto citriodora. ....	59
Figura 19 – Superfície de resposta para a interação entre a concentração de extrato de eucalipto citriodora e o tempo de reação com relação ao rendimento mássico. ....	59
Figura 20 – Gráfico de pareto do percentual de cinzas das nanopartículas sintetizadas através do extrato de eucalipto robusta. ....	61
Figura 21 – Superfície de resposta para a interação entre a concentração de extrato de eucalipto robusta e o tempo de reação com relação ao percentual de cinzas. ....	61
Figura 22 – Difratoograma das amostras das nanopartículas com manganês sintetizadas com o extrato de eucalipto robusta. ....	63

Figura 23 – Difratoograma das amostras das nanopartículas de manganês sintetizadas com o extrato de eucalipto citriodora. ....	64
Figura 24 – Gráfico de pareto do tamanho de cristalito das nanopartículas sintetizadas através do extrato de eucalipto robusta. ....	67
Figura 25 – Superfície de resposta para a interação entre a concentração de extrato de eucalipto robusta e o tempo de reação com relação ao tamanho do cristalito. ....	67
Figura 26 – Gráfico de pareto do tamanho de cristalito das nanopartículas sintetizadas através do extrato de eucalipto citriodora. ....	69
Figura 27 – Superfície de resposta para a interação entre a concentração de extrato de eucalipto citriodora e o tempo de reação com relação ao tamanho do cristalito. ....	69
Figura 28 – Refinamento de Rietveld realizado para o ensaio 6, condição central do planejamento fatorial utilizando o extrato de eucalipto robusta. ....	71
Figura 29 – Refinamento de Rietveld realizado para o ensaio 13, condição central do planejamento fatorial utilizando o extrato de eucalipto citriodora. ....	71
Figura 30 – Gráficos de pareto do porcentual da fase cristalina das nanopartículas sintetizadas através do extrato de eucalipto citriodora. ....	76
Figura 31 – Superfícies de respostas para a interação entre a concentração de extrato de eucalipto citriodora e o tempo de reação com relação à composição das fases cristalinas. ....	77
Figura 32 – Imagens de microscopia de varredura eletrônica da amostra n.º 1. ....	78
Figura 33 – Imagens de microscopia de varredura eletrônica da amostra n.º 9. ....	78
Figura 34 – Imagens de FEG da amostra n.º 1 sem etapa de calcinação. ....	79
Figura 35 – Imagens de FEG da amostra n.º 9 sem etapa de calcinação. ....	80
Figura 36 – Imagens de FEG da amostra n.º 1 com etapa de calcinação. ....	81
Figura 37 – Imagens de FEG da amostra n.º 9 com etapa de calcinação. ....	82
Figura 38 – EDS da amostra 1 antes e após a calcinação. ....	84
Figura 39 – EDS da amostra 9 antes e após a calcinação. ....	85
Figura 40 – Imagens da microscopia eletrônica de transmissão e distribuição de frequência do tamanho das partículas sintetizadas com o extrato de eucalipto robusta. ....	86
Figura 41 – Imagens da microscopia eletrônica de transmissão e distribuição de frequência do tamanho das partículas sintetizadas com o extrato de eucalipto citriodora. ....	88
Figura 42 – Gráfico de pareto do tamanho das nanopartículas sintetizadas através do extrato de eucalipto robusta. ....	93

Figura 43 – Superfície de resposta para a interação entre a concentração de extrato de eucalipto robusta e o tempo de reação com relação ao tamanho das partículas.....	94
Figura 44 – Gráfico de pareto do tamanho das nanopartículas sintetizadas através do extrato de eucalipto citriodora.....	95
Figura 45 – Superfície de resposta para a interação entre a concentração de extrato de eucalipto citriodora e o tempo de reação com relação ao tamanho das partículas.....	96
Figura 46 – Imagens MET das amostras não calcinadas.....	97
Figura 47 – Espectro de FTIR do extrato de eucalipto robusta e da amostra 1 antes e após a calcinação.....	98
Figura 48 – Espectro de FTIR do extrato de eucalipto citriodora e da amostra 9 antes e após a calcinação.....	99
Figura 49 – Espectro de FTIR das amostras 1 a 7 após a calcinação sintetizadas com o extrato de eucalipto robusta.....	101
Figura 50– Espectro de FTIR das amostras 8 a 14 após a calcinação sintetizadas com o extrato de eucalipto citriodora.....	102
Figura 51 – TG e DTG da amostra 1 sintetizada com o extrato de eucalipto robusta.....	103
Figura 52 – TG e DTG da amostra 2 sintetizada com o extrato de eucalipto robusta.....	103
Figura 53 – TG e DTG da amostra 8 sintetizada com o extrato de eucalipto citriodora.....	104
Figura 54 – TG e DTG da amostra 9 sintetizada com o extrato de eucalipto citriodora.....	104
Figura 55 – Resultado da taxa de germinação das sementes de milho tratadas com manganês.....	106
Figura 56 – Comprimento do sistema radicular das plântulas.....	107
Figura 57 – Massa fresca média do sistema radicular das plântulas.....	108
Figura 58 – Massa seca média do sistema radicular das plântulas.....	109
Figura 59 – Comprimento do sistema foliar das plântulas.....	110
Figura 60 – Massa fresca média do sistema foliar das plântulas.....	111
Figura 61 – Massa seca média do sistema foliar das plântulas.....	112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Trabalhos recentes de biossíntese de nanopartículas.....	30
Tabela 2 – Diferentes espécies de eucalipto utilizadas para a biossíntese de nanopartículas. .	32
Tabela 3 – Composição fitoquímica do extrato aquoso obtido através da fervura das folhas dos eucaliptos citriodora e robusta.....	36
Tabela 4 – Compostos fenólicos e sua abundância relativa presentes nas folhas dos eucaliptos robusta e citriodora. ....	36
Tabela 5 – Trabalhos desenvolvidos para a síntese verde de MnNP, aplicações e equipamentos utilizados na caracterização.....	38
Tabela 6 – Parâmetros variados e seus respectivos níveis do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> utilizado na síntese de MnNP através do extrato de eucalipto. ....	46
Tabela 7 – Condições de síntese dos dois planejamentos fatoriais 2 <sup>2</sup> com triplicata no ponto central para as espécies robusta (experimento 1 ao 7) e citriodora (8 ao 14).....	46
Tabela 8 – Rendimento mássico do processo de síntese de nanopartículas de manganês. ....	55
Tabela 9 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental para o rendimento mássico da espécie robusta. ....	56
Tabela 10 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental para o rendimento mássico da espécie citriodora. ....	58
Tabela 11 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental do porcentual de cinzas da síntese através do extrato de eucalipto da espécie robusta. ....	60
Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental do porcentual de cinzas da síntese através do extrato de eucalipto da espécie citriodora.....	62
Tabela 13 – Tamanho do cristalito calculado a partir da equação de Scherrer. ....	66
Tabela 14 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental do tamanho de cristalito através da síntese com extrato da espécie robusta.....	66
Tabela 15 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental do tamanho de cristalito através da síntese com extrato da espécie citriodora. ....	68
Tabela 16 – Composição da fase cristalina, R Bragg e $\chi^2$ das nanopartículas de manganês obtidas através da síntese verde com extrato de eucalipto robusta. ....	72
Tabela 17 – Composição da fase cristalina, R Bragg e $\chi^2$ das nanopartículas de manganês obtidas através da síntese verde com extrato de eucalipto citriodora.....	72

Tabela 18 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial para a o porcentual de $Mn_2O_3$ na composição da fase cristalina da síntese utilizando a espécie robusta. ....	74
Tabela 19 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial para o porcentual de $MnO_2$ na composição da fase cristalina da síntese utilizando a espécie citriodora. ....	74
Tabela 20 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial para o porcentual de K na composição da fase cristalina da síntese utilizando a espécie citriodora. ....	75
Tabela 21 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial para o porcentual de $MnCO_3$ na composição da fase cristalina da síntese utilizando a espécie citriodora. ....	75
Tabela 22 – Diâmetro médio das partículas ( $D_p$ ) obtido a partir das imagens MET e tamanho de cristalito obtidos a partir do DRX. ....	92
Tabela 23 – Comparação do tamanho do cristalito com o diâmetro das partículas encontrados através de microscopia na literatura. ....	92
Tabela 24 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial para a o tamanho das nanopartículas sintetizadas através da espécie robusta. ....	93
Tabela 25 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial para a o tamanho das nanopartículas sintetizadas através da espécie citriodora. ....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de variância

B – Boro

BET – Método de avaliação da área superficial da teoria de Brunner-Emmet-Teller

Cl – Cloro

MnCO<sub>3</sub> – Carbonato de manganês

CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono

Cu – Cobre

DLS – Espalhamento dinâmico da luz, do inglês *dynamic light scattering*

Dp – Diâmetro da partícula

DRX – Difração de Raios X

EAA – Equivalente de ácido ascórbico

EAG – Equivalente ácido gálico

EDS – Espectrometria por dispersão de energia, do inglês *energy dispersive X-ray spectroscopy*

EQ – Equivalente de quercetina

Fe – Ferro

FEG – Microscopia de Varredura Eletrônica com canhão de emissão de campo, do inglês *field-emission gun scanning*

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*

GC-MS – Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas

K<sub>1,33</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> – Criptomelana

KMnO<sub>4</sub> – Permanganato de potássio

K – Potássio

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MET – Microscópio Eletrônico de Transmissão

Mn – Manganês

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de manganês (III)

MnCl<sub>2</sub> – Cloreto de manganês

MnNP – Nanopartícula com manganês

MnO<sub>2</sub> – Dióxido de manganês ou óxido de manganês (IV)

MnSO<sub>4</sub> – Sulfato de manganês

Mo – Molibdênio

Ni – Níquel

nm – nanômetro

Np – Nanopartícula

Raman – Espectroscopia Raman

SAED – Difração de Elétrons em Área Seleccionada

TGA – Análise Termogravimétrica

UV-Vis – UV/visível

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Zn - Zinco

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1	OBJETIVOS .....	19
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo Geral.....</b>	<b>19</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
2.1	NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA.....	20
2.2	SÍNTESE DE NANOMATERIAIS.....	21
<b>2.2.1</b>	<b>Estabilidade de Sistemas Coloidais .....</b>	<b>22</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Principais Rotas Sintéticas.....</b>	<b>23</b>
2.2.2.1	<i>Moagem de alta energia .....</i>	24
2.2.2.2	<i>Hidrotermal e solvotermal.....</i>	25
2.2.2.3	<i>Sol-gel.....</i>	26
2.2.2.4	<i>Poliol.....</i>	26
2.2.2.5	<i>Coprecipitação .....</i>	27
2.2.2.6	<i>Sonoquímico .....</i>	28
2.2.2.7	<i>Síntese verde .....</i>	28
2.3	Eucalipto .....	31
<b>2.3.1</b>	<b>Compostos Envolvidos na Síntese Verde.....</b>	<b>33</b>
2.4	Nanopartículas ÓXIDO de manganês .....	37
2.5	Nanopartículas na agricultura .....	39
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>44</b>
3.1	MATERIAIS.....	44
3.2	Síntese das nanopartículas de manganês .....	45
<b>3.2.1</b>	<b>Planejamento Experimental .....</b>	<b>45</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Preparação dos extratos de eucalipto .....</b>	<b>47</b>

3.2.3	<b>Síntese Verde</b> .....	47
3.2.4	<b>Rendimento</b> .....	49
3.2.5	<b>Resíduo por Incineração - Cinzas</b> .....	49
3.3	<b>Caracterização</b> .....	49
3.3.1	<b>Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV, FEG e EDS)</b> .....	49
3.3.2	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</b> .....	50
3.3.3	<b>Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</b> 50	
3.3.4	<b>Análise Termogravimétrica (TGA)</b> .....	50
3.3.5	<b>Difração de Raios X (DRX)</b> .....	51
3.3.5.1	<i>Tamanho do cristalito</i> .....	51
3.3.5.2	<i>Refinamento de Rietveld</i> .....	51
3.4	<b>Aplicação</b> .....	52
3.4.1	<b>Tratamento de sementes</b> .....	52
3.4.2	<b>Germinação</b> .....	53
3.4.3	<b>Comprimento das Plântulas</b> .....	54
3.4.4	<b>Determinação da Massa Fresca da Parte Aérea e Raiz</b> .....	54
3.4.5	<b>Determinação da Massa Seca da Parte Aérea e Raiz</b> .....	54
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	55
4.1	<b>RENDIMENTO MÁSSICO E CINZAS</b> .....	55
4.1.1	<b>Análise Estatística do Rendimento Mássico</b> .....	56
4.1.2	<b>Análise Estatística da Porcentagem de Cinzas</b> .....	60
4.2	<b>DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)</b> .....	62
4.2.1	<b>Tamanho do Cristalito</b> .....	65
4.2.2	<b>Refinamento de Rietveld</b> .....	70
4.2.3	<b>Análise da Composição das Fases Cristalinas</b> .....	73
4.3	<b>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV, FEG e EDS)</b> .....	78

4.3.1	<b>Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).....</b>	<b>84</b>
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) .....	86
4.4.1	<b>Comparação Diâmetro Médio das Partículas com o Tamanho do Cristalito</b>	<b>91</b>
4.4.2	<b>Análise da Microscopia Eletrônica de Transmissão Antes da Calcinação .....</b>	<b>96</b>
4.5	FTIR.....	97
4.6	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	102
4.7	APLICAÇÃO NA AGRICULTURA .....	105
4.7.1	<b>Avaliação da Germinação .....</b>	<b>105</b>
4.7.2	<b>Avaliação do Sistema Radicular.....</b>	<b>106</b>
4.7.3	<b>Avaliação do Sistema Foliar .....</b>	<b>110</b>
5	<b>CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>114</b>
5.1	CONCLUSÃO .....	114
5.2	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS .....	115
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>116</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios da humanidade neste século é garantir a segurança e a disponibilidade alimentar global, fornecendo de maneira sustentável alimentos e energia. O histórico de crescimento da população mundial, somado ao cenário atual de mudanças climáticas, da crescente escassez dos recursos naturais, dos níveis decrescentes da produtividade agrícola em alguns países e a limitação das terras agricultáveis, despertam a necessidade do desenvolvimento de novas soluções (ILBOUDO NÉBIÉ; BA; GIANNINI, 2021; SCHNEIDER et al., 2011). As projeções indicam que para suprir as demandas de 2050, a produção agrícola precisará aumentar ao menos 70%. Para isso, torna-se necessário o desenvolvimento de uma agricultura inteligente e mais sustentável a fim de alcançar as metas futuras e garantir a segurança alimentar global (MASSRUHÁ et al., 2020).

Neste contexto, a quarta revolução industrial traz novas frentes tecnológicas que buscam a solução das problemáticas apresentadas. Denominada como Agro 4.0, essa renovação engloba a agricultura e a pecuária de precisão, técnicas de *big data*, automação, robótica, sensores e o desenvolvimento de novos materiais através da nanotecnologia. Todas essas tecnologias citadas estão contribuindo para elevar a produtividade do agronegócio, aumentar a qualidade e a segurança do trabalho no interior, aumentar a eficiência dos insumos agrícolas, bem como reduzir os impactos ambientais (RIBEIRO; MARINHO; ESPINOSA, 2018).

A descoberta da nanociência pode ser considerada um dos últimos saltos tecnológicos da humanidade e seu emprego destaca-se tanto na indústria 4.0 quanto na agricultura. Esta ciência é responsável pelo estudo das nanopartículas, que são sistemas nos quais a matéria se encontra com, no mínimo, uma dimensão em escala nanométrica, ou seja, entre 1 e 100 nanômetros (SERAGLIO; GONÇALVES; PEREIRA, 2016). Estes sistemas geralmente exibem propriedades diferenciadas em relação aos outros materiais, demonstrando-se eficientes em aplicações nos mais diversos campos da ciência, como tecnologia de alimentos, saúde, indústria espacial, farmacêutica, têxtil, cosméticos, eletroquímica, agroindústria, biomedicina, mecânica, ótica, catálise, sensores, entre outros (COSTA et al., 2021; DENG et al., 2021; NAZAR et al., 2020; TA et al., 2021; UMAVATHI et al., 2021; ZAMARCHI; VIEIRA, 2021).

Entre os materiais com potencial de aplicação na agricultura, destacam-se os nanocompósitos de manganês, que apresentam, de maneira geral, baixa toxicidade, alta compatibilidade ambiental e baixo custo de produção. A importância desse material na agricultura se deve por ser um micronutriente essencial para a vida, sendo necessário para o

metabolismo humano, dos animais e das plantas. Ele atua em vários processos metabólicos desempenhando funções primordiais nas plantas, estando diretamente ligado com a fotossíntese, síntese de proteínas, transporte de elétrons, entre outros (DAWADI et al., 2020; HOSEINPOUR; GHAEMI, 2018; MINGOTTE et al., 2011)

Em algumas regiões do Brasil o manganês tem se apresentado com níveis insuficientes. A deficiência desse elemento pode ocorrer nos mais diversos cultivares e, mesmo de forma leve, compromete principalmente o processo de fotossíntese e a evolução do oxigênio, podendo ocasionar clorose das folhas, redução no crescimento de raízes e, conseqüentemente, redução na produtividade (PUGA et al., 2012; RIBEIRO; SANTOS, 1993).

Entre os cultivares, o milho tem uma importância global, visto que é o terceiro cereal mais cultivado no mundo, ficando atrás apenas do arroz e do trigo. Este grão tem grande destaque na economia brasileira, sendo cultivado em quase todas as propriedades agrícolas, envolvendo significativa mão de obra rural em seu processo produtivo, tornando-se alvo de estudo para o aumento de sua produtividade com as tecnologias 4.0 (FERREIRA, 2012).

As metodologias de síntese de novos nanomateriais tem se tornado recentemente foco de alguns estudos devido sua importância na indústria 4.0 (GANDHI; ROY, 2019; SUN et al., 2021; ZHANG et al., 2020). Diferentemente das tecnologias tradicionais, onde a obtenção de nanopartículas compreende a utilização de reagentes e solventes tóxicos que podem causar impactos negativos, a síntese verde surge com o objetivo de minimizar os impactos ambientais, através de rotas que não empregam reagentes tóxicos (HOSEINPOUR; GHAEMI, 2018).

Neste sentido, o emprego de extrato de plantas vem sendo amplamente estudado na síntese de nanopartículas. É possível destacar, entre as plantas estudadas, o eucalipto devido a sua grande disponibilidade e potencial de redução e estabilização das nanopartículas formadas (KIRAN et al., 2020; VITTA et al., 2020; XU et al., 2020). O extrato das folhas de eucalipto apresenta diversos compostos de interesse para esta síntese, como taninos, polifenóis, tri-terpenos, terpenóides, flavonoides e monoterpênicos (CHAUHAN; KATARIA; GARG, 2020).

A proposta da síntese de nanocompósitos de manganês através de uma rota com menor impacto ambiental e a avaliação de sua aplicação na agricultura é o diferencial do presente estudo. Além disso, a síntese de nanopartículas de manganês através do extrato de eucalipto é inovadora, não sendo encontrados trabalhos na literatura que avaliaram esta matéria-prima amplamente disponível na síntese desses compostos. Dessa forma, o presente estudo vem a

colaborar com o desenvolvimento de novos nanomateriais, além de estar alinhado com a urgência da busca por soluções ao agronegócio.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver uma metodologia de obtenção de nanocompósitos de manganês a partir de extrato vegetal de eucalipto e avaliar a sua aplicação como nanofertilizante.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

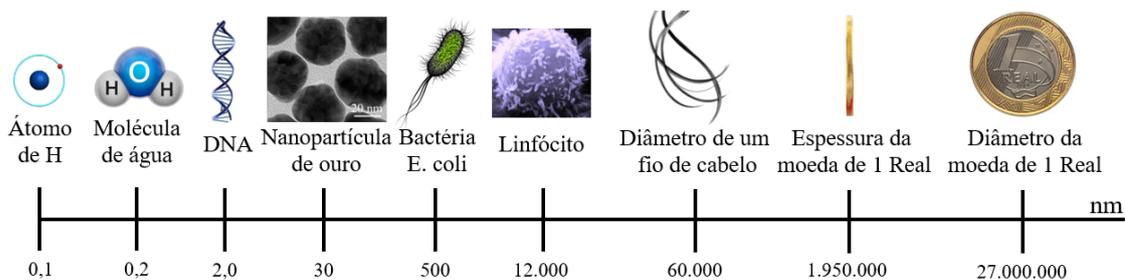
- a) Propor a síntese verde de nanocompósitos de manganês através dos extratos das folhas de *Eucalyptus robusta* e *Corymbia citriodora*;
- b) Estudar o efeito do tempo de reação e a concentração do extrato de eucalipto na obtenção das nanopartículas;
- c) Avaliar as nanopartículas sintetizadas como nanofertilizantes no tratamento de sementes de milho e comparar com compostos comerciais quanto a taxa de germinação e qualidade dos sistemas foliar e radicular.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

A nanociência é o estudo de fenômenos e manipulação de materiais em escala nanométrica, ou seja, entre 1 e 100 nanômetros, equivalente a bilionésima parte do metro. São considerados nanomateriais aqueles que apresentam ao menos uma de suas dimensões menor que 100 nm. Nessa escala, os materiais têm propriedades diferentes de escala maiores, apresentando novas possibilidades e aplicações eficientes em diversas áreas. A Figura 1 traz um esclarecimento da dimensão nano (SERAGLIO; GONÇALVES; PEREIRA, 2016).

Figura 1 – Escala nanométrica referente ao tamanho de um átomo até moeda de R\$ 1,00.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A nanotecnologia engloba um largo espectro de técnicas de síntese, ferramentas de caracterização e aplicações em potencial das partículas nanométricas, a fim de, a partir do controle da forma e tamanho das nanopartículas, criar novas características e propriedades convenientes e que não são observadas em escala macro (CALIPINAR; ULAS, 2019).

Esta ciência pode ser dividida em duas etapas temporais, a antiga e a recente. A antiga é marcada principalmente pela técnica utilizada pelos romanos na Idade Média na fabricação de vitrais de coloração avermelhada para as igrejas. Através da reação de cloreto de ouro com vidro derretido, havia a formação de nanopartículas de ouro que refletiam a luz de modo distinto. As antigas criações que utilizavam nanopartículas foram fundamentais para o entendimento do comportamento da matéria, mesmo que na época não houvesse o conhecimento da existência das nanopartículas (AHMAD et al., 2017).

O conceito de nanotecnologia foi mencionado pela primeira vez somente em 1867, por James Clerk Maxwell, que descreveu a possibilidade de construir um nano dispositivo de

dimensões atômicas que seria capaz de aprisionar moléculas à medida em que caminhasse numa direção específica (SERRELI et al., 2007).

O termo “nanotecnologia” veio a ser cunhado somente em 1974 pelo Professor Norio Taniguchi, descrevendo-a como “a transformação, separação, consolidação, e deformação dos materiais por um átomo ou por uma molécula” (STIRLING, 2018).

O início da história recente da nanotecnologia teve seu marco pelo desenvolvimento do microscópio de varredura por tunelamento. O equipamento foi desenvolvido em 1981 por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer do laboratório de pesquisas da IBM Zurich Research Lab, possibilitando mensurações e manipulações de átomos ou moléculas que em microscópios anteriores era possível apenas observar. Ambos cientistas receberam o Prêmio Nobel de Física pela invenção (MOLDOVAN et al., 2019).

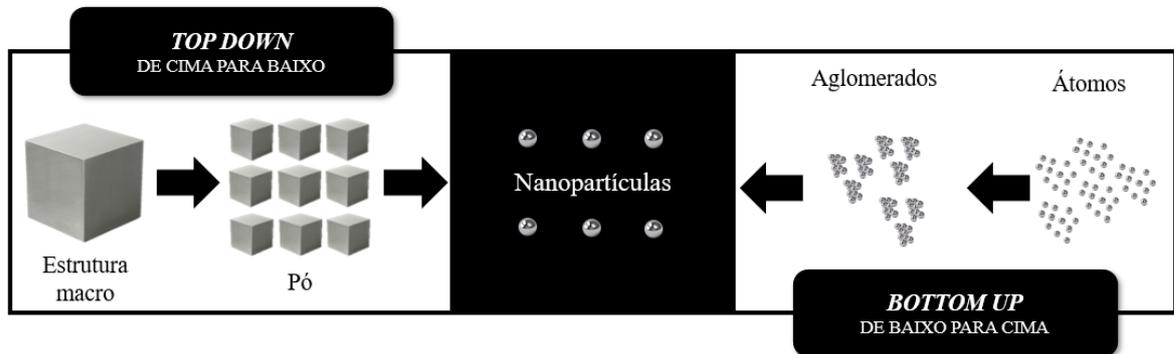
O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é conhecido por ser um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. Foi primeiramente descrito por Knoll em 1935 e, posteriormente, von Ardenne, em 1938, reportou a construção do primeiro microscópio eletrônico de varredura e transmissão, adaptando bobinas de varredura em um microscópio eletrônico de transmissão (WOLPERS, 1991).

A utilização do MEV depende do objetivo da observação. Para estudos que requerem maiores resoluções, é recomendado o uso de um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). Porém, a preparação da amostra é mais complexa, a qual deve ser ultrafina, o que pode impedir a análise de determinados materiais (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O avanço das técnicas de caracterização tornou possível o aprofundamento nos estudos dessas estruturas nos processos de síntese, o que vem permitindo um crescimento exponencial das pesquisas sobre nanotecnologia.

## 2.2 SÍNTESE DE NANOMATERIAIS

A síntese de nanopartículas é dividida em duas classificações: *bottom up* e *top down*. Na abordagem *bottom up* (de baixo para cima), os átomos e as moléculas são organizados de modo a ter nanomateriais do tamanho e forma necessários através da deposição controlada ou devido aos parâmetros de reação. Na abordagem *top down* (de cima para baixo), ocorre o inverso, consistindo na quebra e fracionamento do material macroscópico até a obtenção das nanoestruturas desejadas, conforme observado na Figura 2 (BORISENKO; OSSICINI, 2012).

Figura 2 – Processos *top down* e *bottom up*.

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Ao lidar com síntese de nanopartículas metálicas, alguns fatores devem ser considerados. Primeiramente, o método a ser escolhido deve ser simples, economicamente viável, sustentável e que apresente impacto ambiental reduzido. Além disso, é necessário ter um controle rígido sobre o tamanho, morfologia e uniformidade, pois estas características influenciam diretamente na eficiência da aplicação. Outro ponto a ser observado é que essas partículas, naturalmente, são cineticamente e termodinamicamente instáveis, ou seja, necessitam ser estabilizados contra a agregação em partículas maiores (RAO; MUKHERJEE; REDDY, 2017).

### 2.2.1 Estabilidade de Sistemas Coloidais

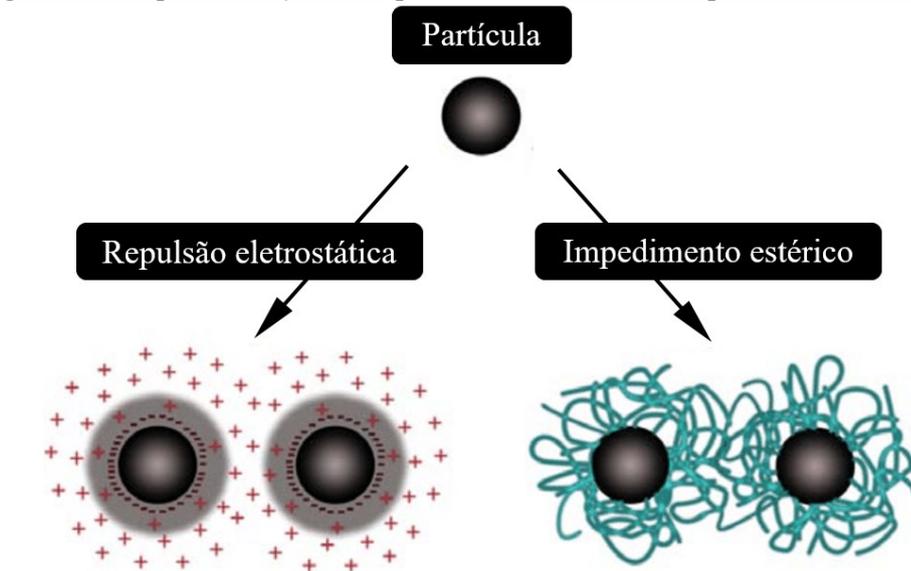
Pode-se estabilizar os sistemas coloidais através de estabilização eletrostática e estérica, sendo que esses dois mecanismos também podem atuar em conjunto.

No caso da estabilização eletrostática, na superfície das partículas há cargas elétricas, que podem advir da partícula, do surfactante, ou de outro estabilizante. A presença dessas cargas na superfície da partícula atrai os contra-íons da solução, formando, assim, uma dupla camada de elétrons. Essa dupla camada é responsável pelo surgimento de um potencial elétrico de repulsão entre as partículas que previne que elas coalesçam (TCHALALA; ANJUM; CHAIEB, 2016).

A repulsão estérica é originada através da adsorção de moléculas de polímero ou de surfactante na superfície da partícula. Essas moléculas promovem a formação de caudas na superfície da partícula, que agem protegendo as partículas da agregação através do impedimento estérico, prevenindo que se toquem e coalesçam. Quando as partículas se

aproximam até as caudas se tocar, há a formação de uma região com elevada concentração de segmentos de polímeros, ocasionado um gradiente de concentração, fazendo com que a fase contínua migre para essa região de maior concentração de polímero, formando um fluxo de solvente que afasta novamente as partículas. A Figura 3 apresenta as duas formas de estabilização discutidas (LÓPEZ et al., 2020).

Figura 3 – Esquematização da repulsão eletrostática e impedimento estérico.



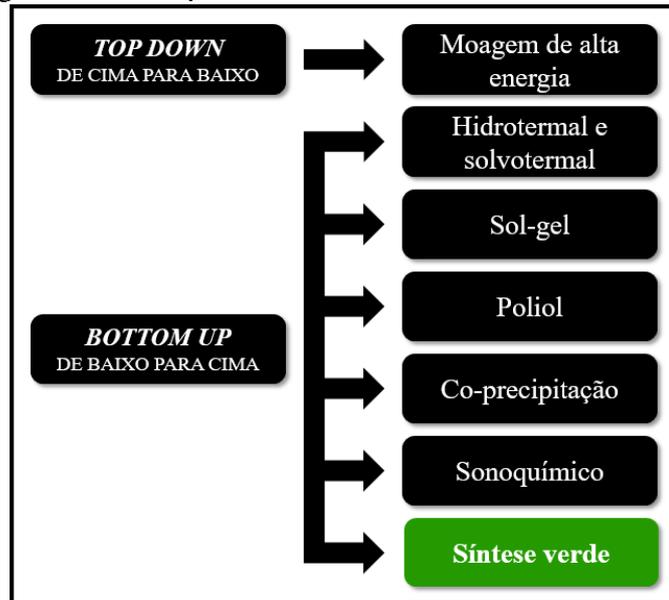
Fonte: adaptado de Tchalala, Ajum e Chaieb (2016).

Quando é verificada a presença de ambos os fenômenos, a estabilização coloidal é denominada eletrostérica, onde há a formação da dupla camada de elétrons juntamente com a formação de caudas na superfície da partícula polimérica (LÓPEZ et al., 2020).

### 2.2.2 Principais Rotas Sintéticas

Há diversos métodos disponíveis na literatura para a síntese dos mais variados tipos de materiais nanoestruturados. Novas publicações, além de trazerem novos métodos, também trazem otimizações das técnicas convencionais, possibilitando a obtenção de novos nanomateriais. Neste capítulo serão abordados os principais métodos apresentados na literatura, os quais estão organizados na Figura 4.

Figura 4 – Principais métodos de síntese de nanomateriais.

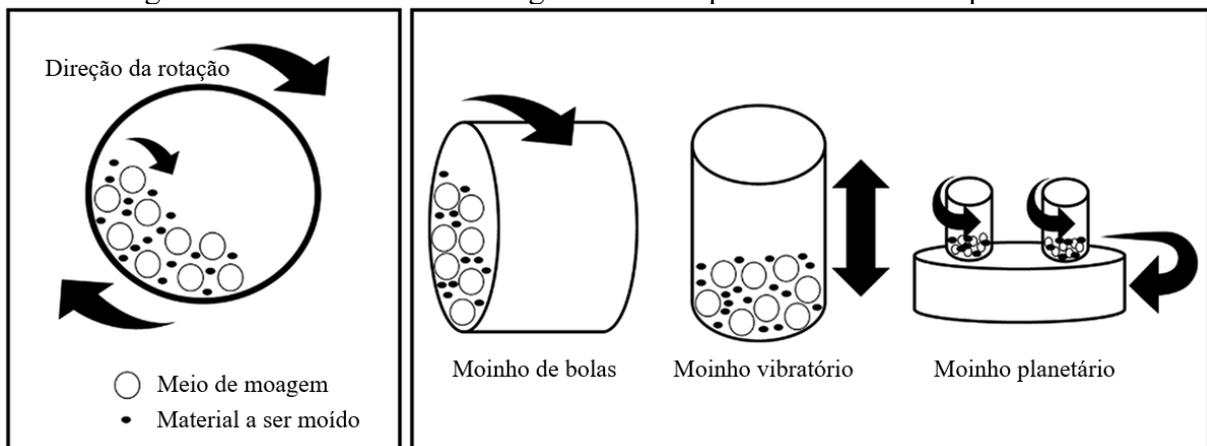


Fonte: elaborado pelo autor (2021).

### 2.2.2.1 Moagem de alta energia

A moagem de alta energia consiste de um processo *top down* mecânico, onde a união das forças de impacto, cisalhamento, atrito e compressão resultam na quebra das partículas. Essa técnica pode ser realizada em diferentes tipos de moinho, como: moinhos cilíndricos, vibratórios, de bolas, planetários, entre outros. Na Figura 5 é possível observar os tipos de moinho e o princípio de funcionamento (SAEPURAHMAN; HASHAIKEH, 2018).

Figura 5 – Moinhos de alta energia utilizados para síntese de nanopartículas.



Fonte: adaptado de Piras, Fernández-Prieto e De Borggraeve (2019).

Estes equipamentos permitem a obtenção de nanopartículas de forma simples e com baixo impacto ambiental, mas costuma fornecer um material com elevadas imperfeições estruturais, sendo necessário, muitas vezes, o processamento posterior do material. Outro ponto a ser destacado é que, à medida que o tamanho da partícula diminui, aumenta significativamente a sua resistência mecânica, de forma que as partículas tendem a se deformar mais plasticamente. Além disso, devido à baixa estabilidade, há uma maior tendência à aglomeração das partículas (COLOMBO et al., 2018; PIRAS; FERNÁNDEZ-PRIETO; DE BORGGRAEVE, 2019).

A soma desses fenômenos torna a moagem um processo de elevado consumo energético. A lei de Rittinger é válida nesses casos, a qual propõe que o consumo de energia na moagem é proporcional à área superficial das partículas geradas (FAHAMI et al., 2017).

#### 2.2.2.2 *Hidrotermal e solvotermal*

Os processos hidrotérmicos para a síntese de nanopartículas envolvem sistemas aquosos com altas temperaturas e pressões, enquanto os solvotermiais substituem o meio aquoso por outro solvente. Nessas técnicas, são utilizados reatores especiais, os quais devem ser selados, a prova de vazamentos nas condições de trabalho e revestidos internamente, de forma que seja inerte à agentes oxidantes, ácidos e bases. O processo possibilita a dissolução e recristalização de materiais, que podem ser relativamente insolúveis em condições ambientes, possibilitando o controle eficiente das etapas de nucleação, crescimento e aumento de cristalinidade, garantindo que as características do produto sejam modeladas de acordo com o interesse. A Figura 6 apresenta uma autoclave para a síntese de nanopartículas (DE SOUSA FILHO; SERRA, 2015).

Figura 6 – Autoclave em aço inoxidável utilizado para sínteses hidrotermais ou solvotermiais.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Este método é amplamente utilizado para sintetizar materiais cristalinos, principalmente zeólitas, mas também possibilita a produção de nanopartículas metálicas revestidas de carbono. As principais variáveis do processo que são estudadas são: temperatura, pressão, tempo de reação e concentração dos reagentes. Este processo apresenta certa dificuldade de operação devido a elevada pressão de operação e a viabilidade econômica fica prejudicada devido a elevada energia necessária para o aquecimento e manutenção da temperatura do reator durante a reação (LIMA et al., 2017; ROMAN et al., 2017).

### 2.2.2.3 *Sol-gel*

Como o nome da técnica sugere, ela é denominada dessa forma devido a ocorrência, em determinada etapa da reação, da transição do sistema sol para um sistema gel. Este processo, diferentemente do hidrotermal, utiliza condições amenas de operação, ou seja, isso significa menos consumo de energia e menores impactos ambientais (KULKARNI, 2015).

“Sol” são partículas sólidas em um líquido, podendo ser denominadas coloides. Por outro lado, “gel” significa uma rede tridimensional contínua de partículas com poros cheios de líquido. O processo sol-gel envolve a formação de coloides dentro de um líquido, como a hidrólise de sais inorgânicos em meio aquoso e, posteriormente, essas partículas se unem formando uma rede. Ao evaporar ou tratar termicamente esse produto é possível obter pós, filmes finos ou mesmo aglomerados (LÓPEZ et al., 2020).

A síntese de nanopartículas de  $Mn_3O_4$  foi investigada por Nâamoune et al. (2012) envolvendo uma adaptação da técnica sol-gel. Além do precursor metálico, os pesquisadores adicionaram um precursor polimérico para facilitar a formação da rede de partículas sólidas. Essa adaptação é denominada de processo de Pechini.

### 2.2.2.4 *Poliol*

O método polioliol apresenta simplicidade, versatilidade e também pode ser considerado uma opção de impacto ambiental reduzido. Diferente de outros já apresentados, não utiliza equipamentos complexos e várias etapas de processamento. É baseado na precipitação direta de óxidos metálicos devido à presença de um poliálcool (polioliol) de alto ponto de ebulição, cujas propriedades redutoras são responsáveis pela reação (GUSATTI et al., 2014).

Neste processo, o poliálcool, além de atuar como agente redutor, também atua como um agente de cobertura superficial, conferindo estabilidade coloidal às nanopartículas. Por este motivo, a rota do poliálcool permite um controle rigoroso do tamanho das partículas, se destacando como uma rota eficiente para produzir nanopartículas monodispersas e não aglomeradas em comparação com outras rotas (RAO; MUKHERJEE; REDDY, 2017).

A temperatura e a concentração de precursores são condições experimentais que podem ser ajustadas para o controle de tamanho e forma dos nanomateriais. Em 2012, Gunay e pesquisadores investigaram a síntese de nanopartículas de  $Mn_3O_4$  com a utilização de polietilenoglicol, obtendo partículas com diâmetro de cristalito inferior a 20 nm (GUNAY; SOZERI; BAYKAL, 2012).

#### 2.2.2.5 Coprecipitação

O método de coprecipitação se divide em duas etapas principais, nucleação e crescimento, onde inicialmente ocorre a formação de cristais induzidos pela supersaturação de íons na solução e posterior crescimento das partículas. Esses núcleos tendem a se agrupar rapidamente no intuito de formar cristais maiores e termodinamicamente estáveis. Desta forma, a morfologia das partículas fica dependente dos parâmetros do processo, como temperatura de reação, base utilizada, pH da reação, agitação, etc. (GAUTAM; CHATTOPADHYAYA, 2016).

Trata-se de um método simples e reprodutível, podendo ser utilizado em produções em maior escala. Além disso, o produto resultante geralmente é hidrofílico e biocompatível. Porém, se as partículas não estiverem estabilizadas corretamente poderá ocorrer a coalescência (agregação de partículas), aumentando o tamanho e podendo sair da escala nanométrica. Outro problema é a amadurecimento de Ostwald. Este processo é movido pela diferença de pressão entre as partículas de diferentes diâmetros, no qual, se o sistema não for monodisperso, haverá a difusão das partículas menores para as maiores (KAEWSANEHA et al., 2013).

Em 2012, Giovannelli e colaboradores utilizaram o método de coprecipitação em temperatura ambiente na preparação de nanopartículas de manganês (MnNP). Eles obtiveram nanopartículas entre 50 e 120 nm, representando um avanço para as tecnologias com baixo impacto ambiental (GIOVANNELLI et al., 2012).

#### 2.2.2.6 *Sonoquímico*

Esta técnica baseia-se na utilização de ultrassom de alta intensidade que induzem condições de transição diferentes das rotas sintéticas convencionais, como o método de coprecipitação e hidrotermal. Neste processo, a reatividade dos precursores é melhorada devido a elevada energia que é liberada. As ondas ultrassônicas ao atravessar o meio líquido, criam pequenas bolhas que crescem até atingirem um tamanho crítico e depois explodirem. Essa explosão libera uma energia tão alta que, localmente, a temperatura pode atingir 5.000 °C e uma pressão de centena de vezes a pressão atmosférica (KULKARNI, 2015; RAO; MUKHERJEE; REDDY, 2017).

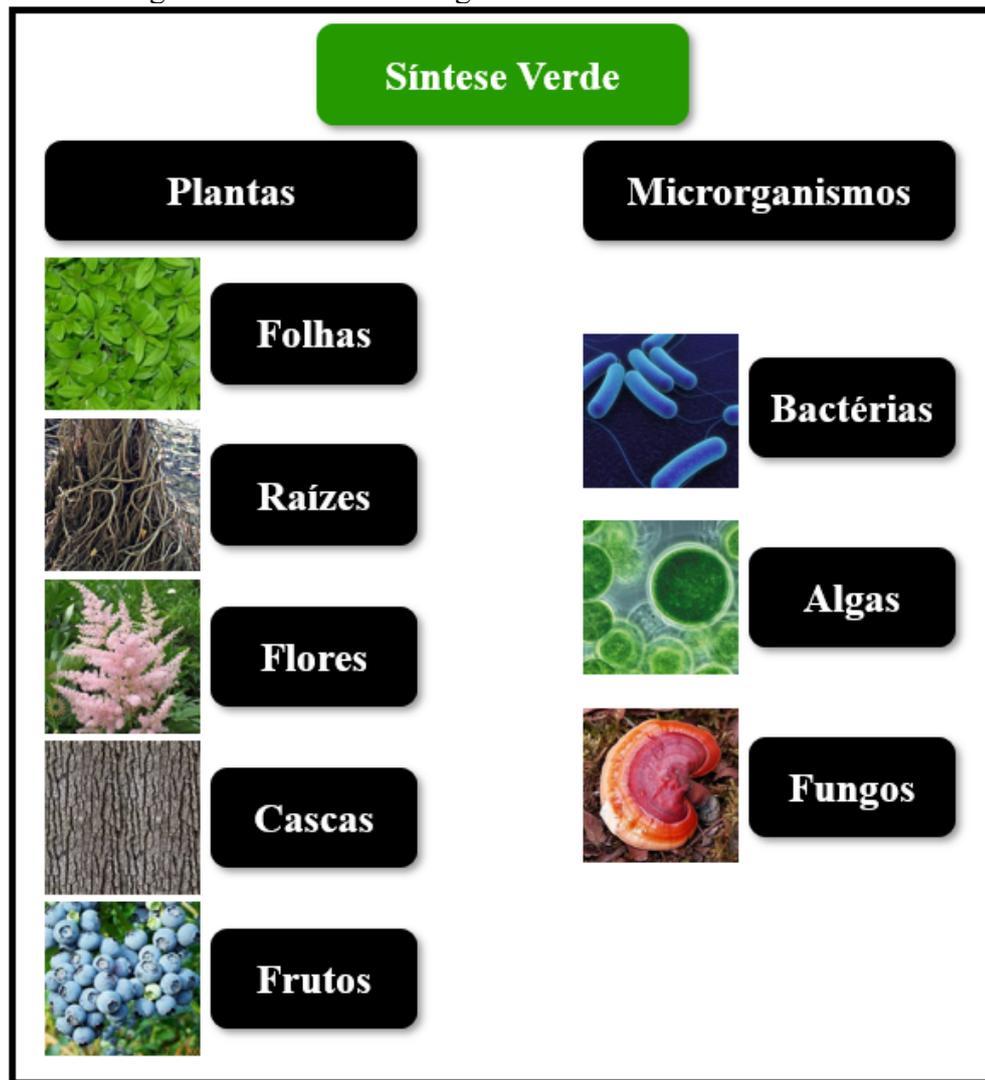
Bastami e Entezari (2012) utilizaram a rota sintética sonoquímica para obtenção de MnNP em meio neutro. Eles observaram a produção de nanopartículas de 16 a 64 nm nas condições em que utilizaram somente o banho ultrassônico durante 24 h.

#### 2.2.2.7 *Síntese verde*

Diferentemente das tecnologias de síntese tradicionais, onde a obtenção de nanopartículas metálicas compreende a utilização de reagentes e solventes tóxicos que podem causar impactos negativos, a síntese verde surge com o objetivo de minimizar os impactos ambientais, bem como na saúde humana, através de rotas que não empregam reagentes tóxicos. Essa alternativa, baseada nos conceitos de química verde, traz segurança aos processos de síntese através de métodos de produção sustentáveis com reagentes renováveis (HOSEINPOUR; GHAEMI, 2018).

Nessa metodologia, utiliza-se um recurso biológico, podendo ser oriundo de plantas ou microrganismos, conforme demonstrado na Figura 7, além do reagente precursor. Esse recurso natural será responsável pela redução e também pela estabilização das nanopartículas formadas (IRAVANI, 2011).

Figura 7 – Recursos biológicos utilizados na síntese verde.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Nesse processo, o recurso biológico é misturado com a solução de sal metálico (precursor) à temperatura ambiente ou superior e a reação é concluída após agitação por um certo período. A redução de metal é atribuída aos diferentes compostos presentes no material biológico, como proteínas, polissacarídeos, terpenóides, flavonas, fenólicos, entre outros. Trata-se de uma abordagem mais simples, barata e ecológica com uma série de vantagens, incluindo escalabilidade e maior biocompatibilidade (SINGH et al., 2018).

A biossíntese de nanopartículas é alvo de estudos recentes. A Tabela 1 apresenta diversos trabalhos usando diferentes tipos de recursos biológicos e metais.

Tabela 1 – Trabalhos recentes de biossíntese de nanopartículas.

<b>Recurso biológico</b>	<b>Extrato</b>	<b>Np</b>	<b>Dp (nm) /forma</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
Alga ( <i>Halymenia dilatata</i> )	-	Au	16 / esférica e triangular	Atividade antimicrobiana e antitumoral	(VINOSHA et al., 2019)
Bactéria ( <i>Escherichia sp</i> )	-	Cu	22-39 / esférica	Atividade fotocatalítica e tratamento de água	(NOMAN et al., 2020)
Fungo ( <i>Aspergillus niger</i> )	-	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20-40 / flocos	Tratamento de água	(CHATTERJEE et al., 2020)
Fungo ( <i>Cochliobolus geniculatus</i> )	-	ZnO	2-6 / semi-esférico	Micossíntese	(KADAM; ETTIYAPPAN; BALAKRISHNAN, 2019)
Fungo ( <i>Fusarium solani</i> )	-	Au	40-45 / bastões e flores	Atividade antitumoral	(CLARANCE et al., 2020)
Planta ( <i>Juglans regia</i> )	Cascas	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6 / cúbica	Baixa citotoxicidade e propriedades magnéticas	(IZADIYAN et al., 2020)
Planta ( <i>Tamarindus indica</i> )	Cascas do fruto	Ag	20-52 / esférica	Atividade antitumoral	(GOMATHI et al., 2020a)
Planta ( <i>Cassia auriculata</i> )	Flor	Ag	10-35 / esférica e triangular	Tratamento de água	(MUTHU; PRIYA, 2017)
Planta ( <i>Hibiscus sabdariffa</i> )	Flor	ZnO	8-30 / Semicircular	Atividade fotocatalítica	(SOTO-ROBLES et al., 2019)
Planta ( <i>Gymnema sylvestre</i> )	Folhas	Ag	20-30 / esférica	Atividade antimicrobiana	(GOMATHI et al., 2020b)
Planta ( <i>Nauclea latifolia</i> )	Fruto	Ag	12 / irregular	Atividades antimicrobianas e antioxidantes	(ODENIYI et al., 2020)
Planta ( <i>Rhuscoriaria L.</i> )	Fruto	Cu	22-27 / semi-esférico	Atividade antimicrobiana	(ISMAIL, 2020)
Planta ( <i>Withania coagulans</i> )	Fruto	FeO	16 / bastão	Atividade antimicrobiana e degradação de corante	(QASIM et al., 2020)
Planta ( <i>Euclea natalensis</i> )	Raízes	ZrO <sub>2</sub>	5-42 / esférica	Adsorção de contaminantes	(DA SILVA et al., 2019)

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A partir dos dados expostos é possível perceber que a síntese verde engloba diversos recursos biológicos e está sendo amplamente estudada pelos pesquisadores. Desse modo, a seleção do extrato para a síntese se baseia na presença dos compostos anteriormente citados, mas também na disponibilidade, por isso o eucalipto pode se tornar uma fonte desse material.

### 2.3 EUCALIPTO

Eucalipto é o nome genérico dado a várias espécies vegetais do gênero *Eucalyptus*, englobando mais de 700 espécies reconhecidas botanicamente. Estas árvores, pertencentes à família Myrtaceae e à subfamília Leptospermoideae, diferem-se em suas propriedades físicas e químicas, tornando-se útil para as mais diversas aplicações, como: carvão vegetal, lenha, estacas, papel e celulose, chapas de fibras, movelaria, geração de energia, medicamentos, aromaterapia, entre outros. Porém, apenas cerca de 1% dessa quantidade de espécies tem sido utilizada com propósitos industriais (VITAL, 2007).

Nativas da Austrália, Tasmânia e outras ilhas da Oceania, as árvores de eucalipto são reconhecidas pela sua alta taxa de crescimento, produtividade de madeira, menores custos para plantio, maiores taxas de retorno do investimento, ampla plasticidade de adaptação e dispersão mundial, crescendo satisfatoriamente em climas diferentes da região de origem. Devido a essas características, sua implantação no Brasil ocorreu ainda no século XIX, por iniciativa do político Joaquim Francisco de Assis Brasil (DOS SANTOS et al., 2014).

O seu plantio tem grande importância comercial na economia nacional. Segundo a Indústria Brasileira de Árvores, em 2018 foram 5,67 milhões de hectares plantados deste gênero, com uma produtividade média de  $36 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$ , apresentando-se como a maior produtividade do mundo (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2019).

Na colheita dessas florestas, extrai-se somente a parte de interesse comercial, ou seja, a parte lenhosa que vai da base da tora até um diâmetro mínimo pré-estabelecido. O material restante da colheita, como galhos, tocos, cascas e folhas, é geralmente tratado como resíduo, sendo deixado na área. Esses resíduos representam 17% de toda biomassa da floresta plantada, ou seja, cerca de  $8,2 \text{ ton} \cdot \text{ha}^{-1}$  ou 4,9 kg por árvore. Desse total de resíduos, as folhas representam cerca de 25% (PINCELLI; DE MOURA; BRITO, 2017).

O material descartado pode ter várias utilidades, como a nutrição do solo, geração de energia e até o uso medicinal. Porém, ainda há agricultores que realizam a queima desses materiais no local após a colheita. De fato, as folhas de eucalipto, por exemplo, são utilizadas

tradicionalmente para o tratamento de diversas doenças, como tuberculose pulmonar, infecções fúngicas, diabetes e influenza (BOULEKBACHE-MAKHLOUF; SLIMANI; MADANI, 2013).

Além das aplicações medicinais, o eucalipto tem sido estudado como agente redutor e estabilizante de reações de síntese verde para a produção de nanomateriais de diversos metais, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Diferentes espécies de eucalipto utilizadas para a biossíntese de nanopartículas.

Espécie	Metal	Dp/forma	Aplicação	Referência
<i>Corymbia citriodora</i>	ZnO	21 / poliedro	Degradação de corante	(ZHENG et al., 2015)
<i>Eucalyptus globulus</i>	ZnO	11 / esférico	Atividade fotocatalítica e antimicrobiana	(SIRIPIREDDY; MANDAL, 2017)
<i>Eucalyptus globulus</i>	NiO	10-20 / irregular	Atividade antimicrobiana	(SALEEM et al., 2017)
<i>Eucalyptus oleosa</i>	Ag	21 / esférico	Otimização da síntese (tempo, temperatura, concentração de extrato/reagente)	(POURMORTAZAVI et al., 2015)
<i>Eucalyptus robusta</i>	Fe	8-70 / esférico	Antioxidante e atividade antimicrobiana	(VITTA et al., 2020)
<i>Eucalyptus spp.</i>	Fe/Ni	20-50 / irregular	Degradação de corante	(WENG et al., 2017)
<i>Eucalyptus spp.</i>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20-80 / semi-esférico	Remoção de nitrato de efluentes	(WANG et al., 2014)
<i>Eucalyptus spp.</i>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60 / esférico	Remoção de amônia e fosfato de efluente	(XU et al., 2020)
<i>Eucalyptus spp.</i>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20-80 / esférico	Remoção de cobre e cromo de efluentes	(WENG et al., 2016)
<i>Eucalyptus tereticornis</i>	Ag	24-54 / esférico	Atividade antimicrobiana e antioxidante	(KIRAN et al., 2020)

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

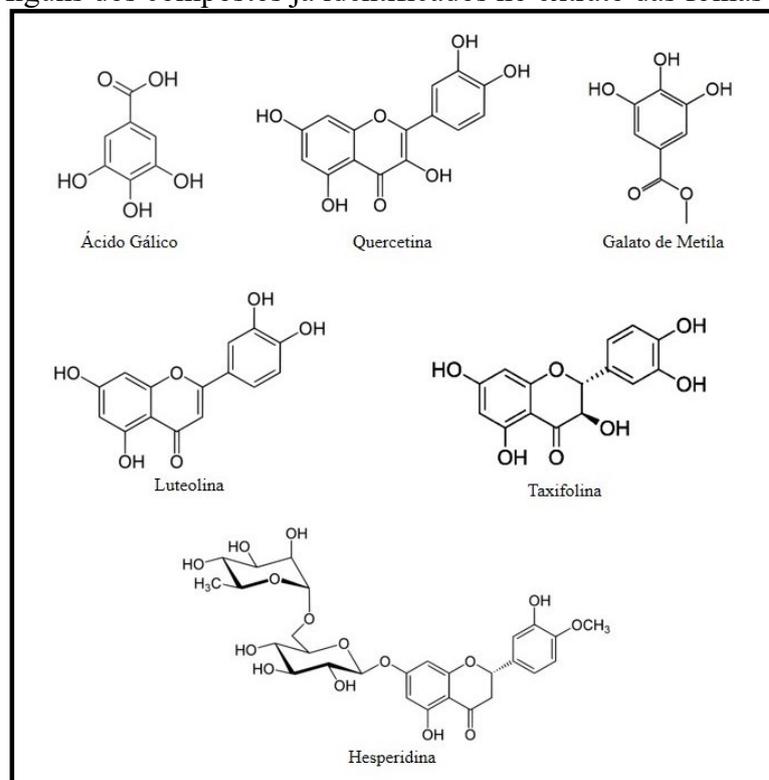
### 2.3.1 Compostos Envolvidos na Síntese Verde

O emprego do eucalipto na síntese verde se deve a presença de diversos compostos presentes no extrato da folha que promovem a reação de redução dos precursores, bem como a estabilização das nanopartículas formadas. O extrato das folhas de eucalipto apresentam elevados teores de taninos, polifenóis, tri-terpenos, terpenóides, flavonoides e monoterpênos (CHAUHAN; KATARIA; GARG, 2020).

Pereira et al. (2018) realizaram a análise fitoquímica do extrato aquoso das folhas de eucalipto secas a fim de determinar os metabólitos secundários presentes. A maior ocorrência verificada foi de compostos fenólicos, seguido de antraquinonas, saponinas, tri-terpenos, taninos, heterosídeos cardioativos, esteroides, açúcares redutores e, por último, flavonoides.

Ghareeb et al. (2018) utilizaram o extrato das folhas de eucaliptos para avaliar a atividade larvicida. Através de diferentes solventes utilizados nas extrações, identificaram o melhor resultado e procederam com a análise dos componentes através de cromatografia. Identificaram que no extrato havia seis componentes de interesse, sendo o ácido gálico, taxifolina, galato de metila, quercetina, luteolina e hesperidina, apresentados na Figura 8.

Figura 8 – Alguns dos compostos já identificados no extrato das folhas de eucalipto.



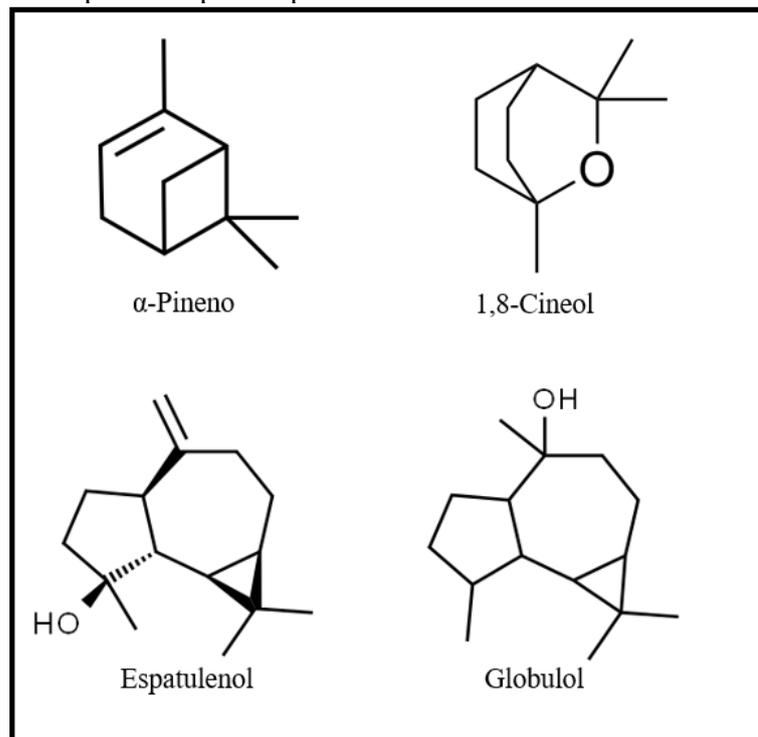
Fonte: adaptado de Ghareeb et al. (2018).

A capacidade de formação de nanopartículas na presença do ácido gálico já foi reportado por Li et al. (2015). Os pesquisadores utilizaram ácido gálico no processo de síntese verde de nanopartículas de prata, obtendo partículas com tamanho médio de 17 nm, com formato esférico e praticamente monodisperso. Além disso, verificaram elevada atividade antimicrobiana e baixa citotoxicidade em células humanas normais.

Outros pesquisadores também reportaram que os grupos funcionais como  $-C=O$ ,  $-OH$ ,  $CHO$ ,  $COOH$  e  $-C-O-C$  dos flavonoides e terpenóides de eucalipto, bem como de outras plantas, são utilizados na redução e estabilização das nanopartículas (HUSSAIN et al., 2019).

Além dos grupos funcionais e compostos apresentados, o eucalipto robusta apresenta uma série de substâncias em seu óleo essencial, presente nas folhas, que podem estar envolvidos na síntese de nanopartículas, destacando-se o  $\alpha$ -pineno (28,74%), 1,8-cineol (27,18%), espatulenol (6,63%) e o globulol (6,53%) que estão apresentados na Figura 9 (LIU et al., 2011).

Figura 9 – Principais compostos presentes no óleo essencial do eucalipto robusta.

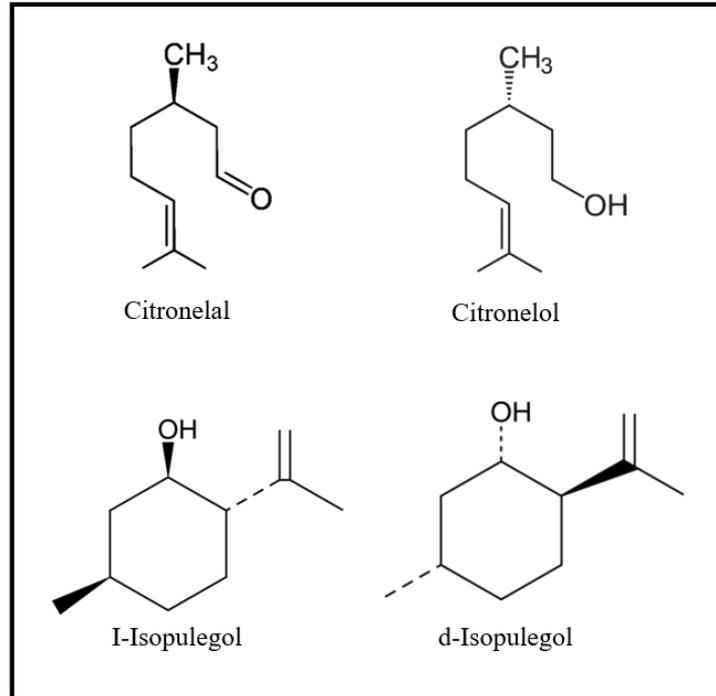


Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Por outro lado, apesar de ser do mesmo gênero, o eucalipto citriodora apresenta em seu óleo essencial uma composição diferente da encontrada nas folhas do eucalipto robusta. Neste eucalipto destaca-se a presença de citrionelal (48,33%), citrionelol (21,87%), I-isopulegol

(12,69%) e d-isopulegol (5,81%) em suas folhas. Estes compostos estão apresentados na Figura 10 (BATISH et al., 2006).

Figura 10 – Principais compostos presentes no óleo essencial do eucalipto citriodora.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Esta composição diferente entre os eucaliptos apresentados acarreta em diferentes aplicações de seu óleo essencial. As folhas do eucalipto robusta, cujo nome científico é *Eucalyptus robusta*, são utilizadas amplamente na medicina tradicional para febre, doenças de pele, disenteria, malária e doenças bacterianas (BHUYAN et al., 2015).

O óleo essencial de eucalipto citriodora, também denominado *Corymbia citriodora*, é o mais importante, globalmente, em termos de volume comercial devido a sua composição. A atividade pesticida desses óleos essenciais tem sido atribuída principalmente aos compostos apresentados na Figura 10. Além da ação repelente a insetos, essas substâncias também apresentam atividades antimicrobiana, antifúngica e antisséptica (CHAGAS et al., 2014).

Ambas as espécies de eucalipto, citriodora e robusta, já foram alvo de amplos estudos acadêmicos. Seus dados fitoquímicos, bem como a caracterização de seus compostos, encontram-se disponíveis na literatura. Nasr et al. (2019) realizaram uma ampla pesquisa sobre os componentes presentes nas folhas de eucalipto de 5 espécies diferentes: *E. maidenii*, *E. robusta*, *C. citriodora*, *E. tereticornis* e *E. camaldulensis*. Os pesquisadores avaliaram os

componentes extraídos com diferentes métodos de extração: com solvente, sendo diferentes concentrações de acetona, e com água, sendo extração ultrassônica, por fervura e por encharcamento. Desta forma, os constituintes extraídos através da fervura das folhas do eucalipto citriodora e do eucalipto robusta, por ser um processo similar ao empregado no presente trabalho, estão apresentados na Tabela 3, enquanto os compostos fenólicos, caracterizados através de cromatografia gasosa (GC-MS), estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 3 – Composição fitoquímica do extrato aquoso obtido através da fervura das folhas dos eucaliptos citriodora e robusta.

Composição	<i>E. citriodora</i>	<i>E. robusta</i>
Carboidratos (% massa seca)	36,98 ± 5,00	40,07 ± 2,37
Proteínas (% massa seca)	11,94 ± 2,13	31,91 ± 0,79
Compostos fenólicos (mg EAG/g planta seca)	28,23 ± 0,09	17,78 ± 2,25
Taninos (mg EAG/g planta seca)	20,58 ± 0,07	15,67 ± 0,31
Flavonoides (mg EQ/g planta seca)	4,46 ± 0,05	2,17 ± 0,05
Atividade antioxidante (mg EAA/g planta seca)	9,24 ± 0,23	Não detectado
Poder de redução (mg EAA/g planta seca)	116,75 ± 0,08	118,52 ± 0,47

Fonte: adaptado de Nasr et al. (2019).

Tabela 4 – Compostos fenólicos e sua abundância relativa presentes nas folhas dos eucaliptos robusta e citriodora.

Componente fenólico	<i>E. citriodora</i> (abundância relativa)	<i>E. robusta</i> (abundância relativa)
Ácido chiquímico	61,46	632,18
Ácido gálico	630,19	334,86
Ácido quinico	103,15	483,82
Epigallocatequina	178,62	4,75
Tricetina	121,58	116,91
Ascorbato	59,54	9,16
Epicatequina	10,99	0,00
Taxifolina	10,02	3,85
Ácido ferúlico	7,78	0,00
Catequina	7,34	0,66
Resorcinol	2,52	0,00
Hidroquinona	2,42	0,00
Ácido clorogênico	1,56	2,37
Epigallocatequina-3-galato	2,35	0,00
Ácido p-hidroxibenzoico	2,17	2,13
Ácido protocatecuico	1,02	0,00
Pirogalol	0,96	0,00
Naringenina	0,00	0,69
Ácido salicílico	0,24	0,00

Fonte: adaptado de Nasr et al. (2019).

A Tabela 4 apresenta os compostos dos eucaliptos citriodora e robusta em ordem de abundância relativa presente no extrato aquoso das folhas, independente da espécie, sendo os 6 primeiros compostos da tabela os compostos em maior concentração para ambos eucaliptos.

Pelos motivos apresentados, o extrato de eucalipto se torna uma excelente matéria-prima com grande disponibilidade e potencial de redução e estabilização das nanopartículas formadas. Além disso, verifica-se que até o momento não foram realizadas pesquisas que envolvem todas as nanopartículas de interesse. Neste caso, a produção de nanopartículas de manganês (MnNP) através da síntese verde com o extrato de eucalipto apresenta-se como inovador.

## 2.4 NANOPARTÍCULAS ÓXIDO DE MANGANÊS

O manganês é um micronutriente essencial para a vida, sendo necessário para o metabolismo humano, dos animais e das plantas. Ele é o décimo segundo elemento mais abundante no planeta e o terceiro elemento de transição mais comum depois do ferro e do titânio. Entre os diferentes óxidos de metais de transição, os óxidos de Mn adquiriram interesse específico devido às diferentes formas estruturais que pode apresentar, como  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $MnO$ ,  $Mn_3O_4$ , entre outros (ALI et al., 2021).

As nanopartículas de óxido de manganês, de maneira geral, apresentam baixa toxicidade, alta compatibilidade ambiental, elevada capacitância específica e baixo custo de produção. Desta forma, através de suas propriedades físico-químicas privilegiadas, este material possui diversas aplicações, como em células solares, baterias, catalisadores, no tratamento e purificação de água, em biossensores, na capacidade de produzir imagens de contraste por ressonância magnética e em peneiras moleculares (HOSEINPOUR; GHAEMI, 2018).

Na Tabela 5 é possível verificar os trabalhos desenvolvidos nos últimos anos com o objetivo de sintetizar MnNPs através da síntese verde, bem como suas diferentes aplicações.

Apesar dos trabalhos desenvolvidos na síntese verde de MnNP, conforme comentado no item 2.3.1, verifica-se que até o momento não foram realizadas pesquisas que envolvem a síntese deste composto utilizando o extrato de eucalipto.

Tabela 5 – Trabalhos desenvolvidos para a síntese verde de MnNP, aplicações e equipamentos utilizados na caracterização.

Extrato vegetal	Aplicação	DP (nm)	Caracterização	Referência
Chá verde e preto ( <i>Camellia sinensis</i> )	Armazenamento de energia (eletroquímica)	4-8	TGA, DRX, MEV/MET, BET, Raman	(ABUZEID et al., 2018)
Açoro ( <i>Acorus calamus</i> )	Atividade antimicrobiana e larvicida e fotocatalítica	20	DRX, MEV, MET	(ARASU et al., 2019)
Abacaxi ( <i>Ananas comosus</i> )	Nutrição de camarão	40	MEV, EDS, DLS, Potencial Zeta, FTIR	(ASAIKKUTTI et al., 2016)
Limão ( <i>Citrus limonum</i> )	Armazenamento de energia (eletroquímica)	<10	DRX, TGA, MEV, MET	(HASHEM et al., 2018)
<i>Yucca gloriosa</i>	Degradação de corante	50-150	UV-VIS, FTIR, DRX, MEV	(HOSEINPOUR; SOURI; GHAEMI, 2018)
<i>Sapindus mukorossi</i>	Interação com aminas aromáticas e catalisador em polimerização	22~65	DRX, MEV, EDS, MET, FTIR	(JASSAL et al., 2016)
Curcumina e Limão ( <i>Citrus limonum</i> )	Antimicrobiano	50	UV-VIS, FTIR, MEV, MET	(JAYANDRAN; MUHAMED HANEEFA; BALASUBRAMANIAN, 2015)
Canela ( <i>Cinnamomum verum</i> )	Fotocatálise e antibacteriano	50-100	MEV, MET, DRX, FTIR	(KAMRAN et al., 2019)
Cravo da Índia ( <i>Syzygium aromaticum</i> )	Eletroquímica	1,8-3,5	UV-VIS, DLS, TGA, DRX, MEV	(KUMAR et al., 2017)
<i>Gardenia resinifera</i>	Antibacteriano	20-30	Fotoluminescência, DRX, DLS, FTIR, TEM, MEV	(MANJULA et al., 2019)
<i>Kalopanax pictus</i>	Degradação de corante	19	UV-VIS, EDS, XPS, MET, FTIR, SAED	(MOON et al., 2015)
<i>Justicia adhatoda</i>	Não aplicou	44-66	DRX, TGA, UV-VIS	(PRASAD, 2017)
Quebra-pedra ( <i>Phyllanthus amarus</i> )	Não aplicou	40-50	UV-VIS, FTIR, TGA, XPS, MET, MEV	(PRASAD; PATRA, 2017)
Nim ( <i>Azadirachta indica</i> )	Degradação de corante	20-30	DRX, FTIR, MEV, MET, Raman	(SHARMA et al., 2016)
<i>Dittrichia graveolens</i> (L.)	Fotocatálise	38	UV-VIS, FTIR, MEV, MET	(SOURI et al., 2018)

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

## 2.5 NANOPARTÍCULAS NA AGRICULTURA

Neste século, um dos grandes desafios da humanidade é garantir a segurança e a disponibilidade alimentar global, fornecendo de maneira sustentável alimentos e energia. Nos últimos 50 anos a população global dobrou e a previsão para 2050 é que a população mundial alcance a marca de 9 bilhões de habitantes. Somado a isso, o cenário atual é agravado pelas mudanças climáticas, crescente escassez dos recursos naturais, pelos níveis decrescentes da produtividade agrícola em alguns países e a limitação das terras agricultáveis. Dessa forma, as projeções indicam que para suprir as demandas de 2050, a produção agrícola precisará aumentar ao menos 70%. Para isso, torna-se necessário o desenvolvimento de uma agricultura inteligente e mais sustentável para alcançar as metas futuras e garantir a segurança alimentar (MASSRUHÁ et al., 2020).

Neste contexto, surge o Agro 4.0, que, muito similar com o termo indústria 4.0, faz o uso de métodos e tecnologias similares. Essa nova frente tecnológica engloba a agricultura e a pecuária de precisão, técnicas de *big data*, automação, robótica, sensores e o desenvolvimento de novos materiais. Todas essas tecnologias citadas estão contribuindo para elevar a produtividade do agronegócio, reduzir os custos com mão de obra, aumentar a qualidade e a segurança do trabalho no interior, aumentar a eficiência dos insumos agrícolas, bem como reduzir os impactos ambientais (RIBEIRO; MARINHO; ESPINOSA, 2018).

A nanotecnologia ainda é um tópico emergente para o agronegócio, mas já apresenta sua importância desde o início das cadeias produtivas. Devido as suas propriedades, as nanopartículas não apenas provocam uma diminuição na necessidade da quantidade de fertilizantes, herbicidas e inseticidas utilizados na agricultura, mas também podem melhorar o desempenho dos mesmos, acarretando no aumento da produtividade das lavouras e na redução dos impactos ambientais sem perder eficiência (MATTOSO; MEDEIROS; MARTIN NETO, 2005).

A Figura 11 apresenta algumas das aplicações das nanopartículas que estão sendo estudadas para aplicação na agricultura.

Figura 11 – Aplicações da nanotecnologia no agronegócio.



Fonte: adaptado de DUHAN et al. (2017).

Dentre as aplicações citadas, destaca-se o fornecimento de micronutrientes, os quais abrangem B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn. Apesar das plantas requererem esses minerais em concentrações muito baixas, eles são fundamentais para o seu adequado crescimento e reprodução, possuindo a mesma importância dos macronutrientes para a nutrição. A deficiência desses micronutrientes provoca uma série de sintomas nas plantas que reduzem a produtividade das lavouras, como a má formação das folhas, grãos leves, pouca formação de sementes, baixo vigor, amarelecimento e até a necrose das folhas. Somado a isso, há também o fator de disponibilidade do nutriente à planta, pois mesmo havendo o elemento no solo pode haver a deficiência devido aos fatores como pH, disponibilidade espacial, solubilidade, afinidade, entre outros processos de mobilização dentro da planta (KIRKBY; RÖMHELD, 2007).

O manganês é um micronutriente que atua em vários processos metabólicos nas plantas desempenhando funções primordiais, como, por exemplo, na ativação de enzimas na rota do ácido chiquímico, auxiliando na biossíntese de proteínas e outros produtos secundários necessários para a sobrevivência da planta, como tirosina, lignina e flavonoides. Ele também é responsável pela reação de quebra da molécula da água nas plantas verdes (reação de Hill). Esta reação ocorre nos cloroplastos através das enzimas com manganês em sua composição, onde os elétrons liberados pela fotólise são transferidos para o fotossistema II. Por isso, a deficiência

desse elemento, mesmo de forma leve, compromete, principalmente, o processo de fotossíntese e a evolução do oxigênio. Além disso, outras rotas são prejudicadas em caso de deficiência, como: o transporte de elétrons dentro da planta, a fotofosforilação, a redução de CO<sub>2</sub>, de nitrito e de sulfito (MINGOTTE et al., 2011).

Em algumas regiões do Brasil, o manganês tem se apresentado com níveis insuficientes, abaixo do nível crítico de 5 mg·kg de solo<sup>-1</sup>. Além disso, é muito comum a aplicação de calcário nos solos brasileiros de maneira incorreta, onde altas doses elevam o pH do solo e reduzem a disponibilidade de manganês. Constatou-se que cerca de 40% dos solos do Mato Grosso e Goiás são deficientes nesse micronutriente, sendo necessária sua suplementação via solo, na planta (foliar) ou diretamente na semente (tratamento de sementes). No caso do tratamento de sementes, este permite a melhor uniformidade de aplicação e aproveitamento do nutriente pela planta, além de reduzir custos e eventuais desperdícios (PUGA et al., 2012; RIBEIRO; SANTOS, 1993).

As MnNPs surgem nesse contexto com alguns estudos recentes já publicados. Dimkpa et al. (2018), avaliaram o uso das MnNPs para o tratamento via solo e via foliar de trigo (*Triticum aestivum* L) e observaram que não houve efeito de toxicidade quando comparado com outras fontes de manganês analisadas. No entanto, apesar de reduzir levemente a aquisição de alguns outros minerais, houve aumento do rendimento de grãos.

Liu, Zhang e Lal (2016), avaliaram os efeitos das MnNPs na germinação de sementes de alface (*Lactuca sativa*) em meio aquoso. Eles observaram que as nanopartículas de óxido de manganês aumentaram o alongamento da raiz de mudas de alface em mais de 50%, revelando, desta forma, que elas podem ser utilizadas como intensificadores de crescimento de plantas, melhorando as produções agrônômicas. Além disso, as NPs tiveram pouca ou nenhuma fitotoxicidade em concentrações <50 ppm.

O objetivo do estudo de Pradhan et al. (2014), foi observar os efeitos das nanopartículas de manganês aplicados no solo no cultivo de feijão mungu (*Vigna radiata*), com relação a captação, assimilação e metabolismo de nitrato, comparando com o sulfato de manganês usado comercialmente. Eles observaram que as nanopartículas apresentaram os melhores efeitos quando utilizadas na dose de 0,05 mg·L<sup>-1</sup>, tanto na absorção do nitrogênio, na sua assimilação e metabolismo.

Em outro estudo, Pradhan et al. (2013), ainda avaliando os efeitos da MnNP no cultivo de feijão mungu (*Vigna radiata*), analisaram os cloroplastos das folhas quanto ao seu nível de fotofosforilação e evolução de oxigênio. Novamente os melhores efeitos foram notados na

dosagem de  $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de MnNP. Eles observaram que os cloroplastos tratados com MnNP apresentaram maior fotofosforilação e maior evolução de oxigênio em relação aos cloroplastos de controle e tratados com  $\text{MnSO}_4$  (sal de manganês comercial). Além disso, observaram efeitos positivos na raiz e no alongamento do caule.

Não obstante as literaturas citadas, no Brasil, o milho (*Zea mays* L.) tem grande destaque na participação da economia e deve ser alvo de estudo para o aumento de sua produtividade. Nota-se que até o momento, há poucas pesquisas envolvendo o uso de nanopartículas de manganês neste cultivar, bem como a avaliação de seus efeitos.

O milho tem uma importância global, é o terceiro cereal mais cultivado no mundo, ficando atrás apenas do arroz e do trigo. Oriundo do México, é uma gramínea tropical, cultivado em todos os estados brasileiros e em quase todas as propriedades agrícolas, tanto nas grandes fazendas voltadas à exportação quanto na agricultura familiar, movimentando o mercado, a economia, bem como uma significativa mão de obra rural em seu processo produtivo (FERREIRA, 2012).

Apesar de não haver muitos estudos com MnNPs, o milho é amplamente estudado com dosagens de manganês e outros micronutrientes de maneira comercial, como sais de manganês. Radoviciu, Tomulescu e Merca (2009), avaliaram a germinação de sementes de milho com o tratamento de sais de cobre, zinco e manganês nas concentrações de 3 ppm, 30 ppm e 300 ppm para cada um dos micronutrientes. Eles observaram que nas concentrações de 3 ppm e 30 ppm o manganês apresentou taxa de germinação superior ao grupo de controle, enquanto aos outros nutrientes apenas na concentração de 3 ppm apresentaram superior. Ao elevar a concentração os três nutrientes demonstraram redução nas taxas de germinação. Os pesquisadores concluíram que o manganês não apresentou efeitos tóxicos na germinação, diferentemente dos outros dois nutrientes.

Outro estudo em destaque é o de Oliveira, Prado e Guedes (2020), cujo trabalho objetivou avaliar os efeitos de Mn e de Si fornecidos pela pulverização foliar na nutrição de milho e sorgo sob deficiência de Mn. Os pesquisadores observaram que a pulverização associada dos dois elementos aumentou o acúmulo de micronutrientes, aumentou o índice relativo de clorofila, a eficiência quântica do fotossistema II e refletiu na produção de massa seca em ambas as plantas estudadas.

Avaliando os tópicos apresentados nesta revisão bibliográfica, é possível notar que ainda há muitas lacunas a serem preenchidas tanto nos processos de obtenção de nanopartículas

através de rotas verdes, quanto na aplicação dessas inovações tecnológicas no agronegócio. Desta forma, a síntese verde de nanopartículas de manganês através do extrato de eucalipto, uma matéria-prima que pode ser facilmente encontrada, vem a colaborar com o desenvolvimento de novos nanomateriais, além de estar alinhado com a urgência na busca por soluções ao agronegócio.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

As folhas de eucalipto foram coletas em Florianópolis/SC no Parque Ecológico do Córrego Grande. Para o estudo da síntese foram utilizadas duas espécies de eucalipto, o eucalipto robusta (*Eucalyptus robusta*) localizado nas coordenadas latitude -27.5957357 e longitude -48.5089362 (27°35'44.7"S 48°30'32.2"W) e o eucalipto limão ou citriodora (*Corymbia citriodora*), localizado nas coordenadas latitude -27.5937354 e longitude -48.5097335 (27°35'37.5"S 48°30'35.0"W), doravante denominadas como “R” e “C”, respectivamente, conforme apresentadas na Figura 12.

Figura 12 – Eucalipto robusta (R) e Eucalipto citriodora (C).



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

As espécies foram identificadas com o auxílio do software EUCLID, uma ampla base de dados com mais de 900 espécies de eucaliptos, a partir dos dados do tronco, da casca, das folhas adultas e juvenis (posição, tamanho do pecíolo, comprimento, largura, forma da folha, da base e do ápice), da forma da seção transversal do pedúnculo, do número de botões ou flores,

dos frutos (comprimento do pedicelo, tamanho do fruto, formato) e da forma do opérculo e do botão das flores.

Foram utilizados dois reagentes analíticos, sendo o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) fornecido pela empresa Dinâmica e o segundo, cloreto de manganês ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) fornecido pela empresa Química Moderna. O permanganato de potássio foi utilizado para a síntese de nanopartículas com manganês. O cloreto de manganês e as nanopartículas foram utilizados para avaliação na agricultura.

Para a aplicação na agricultura, foram utilizadas sementes do híbrido de milho B2702VYHR da marca Brevant Sementes<sup>®</sup>, lote 03T4412857, com pré-tratamento de Dermacor<sup>®</sup> e Poncho<sup>®</sup> nas dosagens de 48 mL e 70 mL, respectivamente, a cada 60.000 sementes.

## 3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE MANGANÊS

### 3.2.1 Planejamento Experimental

Para o estabelecimento das condições de síntese das nanopartículas os parâmetros físico-químicos, bem como os de operação que poderiam interferir nos resultados, como tamanho da nanopartícula e rendimento, foram determinados.

Dessa forma, com base na revisão da literatura apresentada na Tabela 5, verificou-se que as seguintes variáveis de processo podem influenciar nos resultados: tipo de precursor (sal metálico), planta, tempo de síntese, temperatura de síntese, pH, formato da mistura (adição por gotejamento ou mistura direta), forma e velocidade de agitação, pré-secagem do material, concentração de precursor, concentração de extrato, forma de lavagem das nanopartículas e calcinação.

A partir destes dados, fixou-se alguns dos parâmetros citados e, através de um planejamento fatorial  $2^2$  com triplicata no ponto central, avaliou-se os efeitos do tempo de síntese e concentração do extrato de eucalipto nas respostas, conforme exposto na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros variados e seus respectivos níveis do planejamento fatorial  $2^2$  utilizado na síntese de MnNP através do extrato de eucalipto.

Parâmetros	Níveis		
	-1	0	1
Concentração do extrato (g/L)	20	30	40
Tempo de reação (h)	24	36	48

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Sabe-se que a concentração de extrato interfere diretamente na proporção das moléculas de precursor por moléculas de extrato disponíveis para possibilitar a redução e, conseqüentemente, na formação e estabilização das nanopartículas. Por este motivo, apenas a variação do extrato pode ser o suficiente para avaliar as diferentes razões entre extrato e precursor.

Como foram utilizadas duas espécies de eucaliptos, e “espécie” se trata de uma variável qualitativa, foi realizado um planejamento fatorial, apresentado na Tabela 6, para cada uma das espécies (R e C), visando averiguar as possíveis influências dos diferentes compostos de cada uma das espécies. Sendo assim, a Tabela 7 apresenta os experimentos realizados no presente trabalho. Os experimentos 1 ao 7 representam o planejamento fatorial  $2^2$  realizado para a espécie robusta, enquanto os experimentos 8 ao 14 representam o planejamento fatorial para a espécie citriodora.

Tabela 7 – Condições de síntese dos dois planejamentos fatoriais  $2^2$  com triplicata no ponto central para as espécies robusta (experimento 1 ao 7) e citriodora (8 ao 14).

Experimento	Espécie	Condições do planejamento	
		Concentração de extrato (g/L)	Tempo de reação (h)
1	Robusta	20	24
2	Robusta	40	24
3	Robusta	20	48
4	Robusta	40	48
5	Robusta	30	36
6	Robusta	30	36
7	Robusta	30	36
8	Citriodora	20	24
9	Citriodora	40	24
10	Citriodora	20	48
11	Citriodora	40	48
12	Citriodora	30	36
13	Citriodora	30	36
14	Citriodora	30	36

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

### 3.2.2 Preparação dos extratos de eucalipto

Após a colheita, as folhas das duas espécies de eucalipto foram lavadas e higienizadas com água destilada e, posteriormente, secas em estufa a 60 °C por 48 h, até peso constante, conforme descrito por Pedersen et al. (2020) . Em seguida, as folhas foram trituradas em um moinho de facas DeLeo, modelo EDB-5.

As folhas trituradas das duas espécies foram acondicionadas separadamente e armazenadas em um local seco à temperatura ambiente. A cada síntese, pesou-se a quantidade correspondente do pó das folhas para o ensaio correspondente, 3 g, 6 g ou 4,5 g, e misturou-se com 150 mL de água destilada. Essa mistura foi aquecida a 80 °C e mantida por 30 min com agitação magnética. Após o resfriamento do extrato até temperatura ambiente, realizou-se a filtração, deixando-o pronto para ser utilizado no processo de síntese, conforme apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Fluxograma do processo de obtenção do extrato de eucalipto.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

### 3.2.3 Síntese Verde

Durante a síntese das nanopartículas de óxido de manganês, preparou-se uma solução precursora de permanganato de potássio a 0,2 mol.L<sup>-1</sup>, sendo utilizado 50 mL dessa solução para cada experimento, ou seja, 0,01 mol de KMnO<sub>4</sub> por experimento. A solução foi mantida em temperatura ambiente e sob agitação com barra magnética a 300 rpm em um agitador magnético da marca Dist, com capacidade para 6 reações simultâneas. Para o início da reação, adicionou-se gota-a-gota o extrato de eucalipto de 150 mL, com o auxílio de uma bureta, mantendo-se uma alimentação média de 2 mL/min, conforme Figura 14.

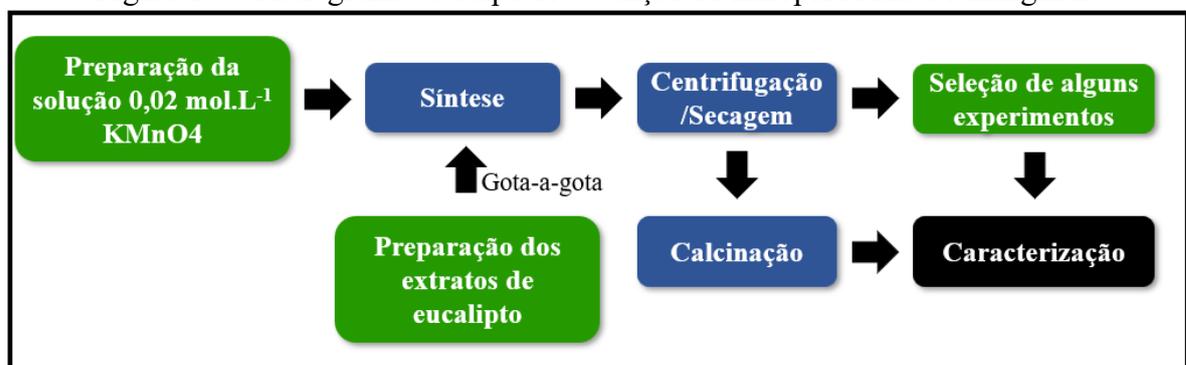
Figura 14 – Síntese verde das nanopartículas com adição gota-a-gota dos extratos de eucalipto.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Após o tempo de reação, a solução final foi centrifugada a 10.000 rpm e a 10 °C em uma centrífuga refrigerada Eppendorf 5804R, sendo lavada com água destilada e colocada novamente para centrifugar por três vezes. O precipitado foi seco em estufa a 60 °C por 48 h até obter massa constante e após foi triturado em almofariz, sendo uma parte separado para a caracterização enquanto outra parte foi calcinado em mufla a 600 °C por 3 h. O pó calcinado foi pesado e acondicionado em frascos do tipo microtubo para posterior caracterização. A Figura 15 apresenta o fluxograma da etapa de síntese das nanopartículas de manganês.

Figura 15 – Fluxograma da etapa de obtenção de nanopartículas de manganês.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

### 3.2.4 Rendimento

Todos os experimentos do planejamento experimental foram realizados com a mesma massa de precursor  $\text{KMnO}_4$ . Dessa forma, o rendimento em massa de nanopartículas de manganês foi avaliado a partir da pesagem do produto obtido após a etapa de secagem e antes da etapa de calcinação.

### 3.2.5 Resíduo por Incineração - Cinzas

O teor de cinzas foi avaliado com base na Norma 018/IV. A porcentagem de cinzas foi verificada através da razão entre a massa do produto antes e após a etapa de calcinação através da Equação (1) (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008):

$$\%Cinzas = \frac{\text{massa após a calcinação}}{\text{massa após a secagem}} * 100 \quad (1)$$

## 3.3 CARACTERIZAÇÃO

### 3.3.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV, FEG e EDS)

As amostras dos ensaios 1 e 9, sem sofrerem a etapa de calcinação, foram caracterizadas via Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) em um microscópio da marca JEOL, modelo JSM-6390LV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As amostras foram fixadas com fita dupla face em um stub e recobertas com ouro.

Além desta análise, as amostras 1 e 9, com e sem a etapa de calcinação, foram caracterizadas via Microscopia de Varredura Eletrônica com canhão de emissão de campo (FEG), em um microscópio da marca JEOL, modelo JEOL JSM-6701F do mesmo laboratório citado, no intuito de obter imagens com maior resolução. As amostras foram fixadas com fita dupla face em um stub e recobertas com ouro para a análise. Além das imagens, realizou-se uma análise de raios-X (EDS), através do sistema de espectroscopia por dispersão de energia, para a quantificação dos elementos químicos presentes na amostra.

### **3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Para a caracterização via Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), as amostras dos ensaios 1, 2, 8 e 9 sem a etapa de calcinação e as amostras de todos os ensaios com a etapa de calcinação, foram preparadas através da solubilização em etanol e mantidas em banho ultrassônico por 10 min. Após este procedimento, a solução de cada ensaio foi gotejada em um grid de cobre que permaneceu a temperatura ambiente para secagem e posterior análise no microscópio.

As amostras foram caracterizadas em um microscópio da marca JEOL, modelo JEM-1011 TEM, de 100 kV, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

O diâmetro médio das partículas foi obtido através do software ImageJ<sup>®</sup> pela medida de 50 partículas, com exceção de dois experimentos, onde utilizou-se a média de 25 partículas devido a elevada dispersão apresentada.

### **3.3.3 Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Todas as amostras calcinadas e as amostras dos extratos de eucalipto secos foram analisadas utilizando um espectrofotômetro da marca AGILENT TECHNOLOGIES, modelo Cary 600 com transformada de Fourier, da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da UFSC. As amostras foram preparadas através da técnica de pastilhas de KBr para identificação dos grupos funcionais e analisadas na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)**

As curvas termogravimétricas dos ensaios 1, 2, 8 e 9 foram obtidas em equipamento STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) em uma faixa de temperatura de 30 a 1.000 °C, com razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob vazão de nitrogênio 10 mL.min<sup>-1</sup>.

### 3.3.5 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos usando o difratômetro da marca Rigaku, modelo MiniFlex600 DRX, do Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN-metro) da UFSC, operando com radiação CuK  $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), na faixa de varredura de  $3^\circ$  a  $90^\circ$ , percorrida com velocidade de  $0,05^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### 3.3.5.1 Tamanho do cristalito

Os difratogramas foram analisados utilizando o software OriginPRO 8 e com a Equação de Scherrer (2) determinou-se o tamanho médio dos cristalitos, baseando-se nos picos de maior intensidade observados para cada experimento (LANGFORD; WILSON, 1978):

$$Dp = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

onde  $Dp$  é o diâmetro médio dos cristalitos,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação eletromagnética, neste caso, CuK  $\alpha = 0,154056 \text{ nm}$ ,  $K$  a constante que depende da forma das partículas (igual a 0,88, segundo ABUZEID et al., 2018),  $\theta$  o ângulo de difração do pico e  $\beta$  a largura na metade da altura do pico de difração.

#### 3.3.5.2 Refinamento de Rietveld

O refinamento de Rietveld foi conduzido através do software Match!3<sup>®</sup> combinado com o software FullProf Suite<sup>®</sup>. A identificação das fases cristalinas dos difratogramas de modo qualitativo foi realizada no Match!3<sup>®</sup>. Para a confirmação das fases encontradas e para a quantificação de cada fase cristalina no produto realizou-se o refinamento no FullProf Suite, com a otimização de variáveis e iterações com o uso do fator de Bragg e  $\chi^2$ , com a finalidade de convergência do modelo (GKANAS et al., 2019).

## 3.4 APLICAÇÃO

### 3.4.1 Tratamento de sementes

Os experimentos em destaque nos resultados da síntese verde, levando-se em consideração, principalmente, o rendimento obtido e o tempo de síntese, foram selecionados para a aplicação. Desta forma, os ensaios 1 e 9 calcinados, bem como os ensaios 1, 2, 8 e 9 foram utilizados nesta etapa. Além disso, foram realizados o ensaio controle e dois comerciais, utilizando o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e o cloreto de manganês ( $\text{MnCl}_2$ ), totalizando 9 experimentos com 3 diferentes dosagens.

Este último é amplamente utilizado nas formulações de produtos para o fornecimento de micronutrientes para sementes, podendo ser observado nos seguintes produtos disponíveis no mercado: GLYTREL MnP® da empresa YaraVita®, Start-uP MAXX® da Ilex Envirosciences® e BIOCROP 10® da Microquímica®. Estes produtos comerciais geralmente apresentam outros nutrientes somados ao cloreto de manganês. Por esse motivo, optou-se por utilizar o reagente padrão analítico para facilitar a comparação. Além disso, o permanganato de potássio foi utilizado por ser o precursor na síntese das nanopartículas do presente trabalho e apresentar em sua composição o potássio.

O tratamento de sementes foi conduzido conforme descrito por Baseggio et al. (2019). Foram separadas 150 sementes de milho (*Zea mays*) para cada ensaio, sendo divididas igualmente em três placas de Petry. Adicionou-se, em cada placa, 10 mL de solução contendo  $0,25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  e  $2,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  de manganês, sendo repetido para todos os experimentos. As sementes permaneceram em contato com o fertilizante ou com a água destilada, no caso do controle, por 15 min e depois foram encaminhadas para os ensaios de germinação.

Os ensaios com permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) estão abreviados como “KMn” e os ensaios com cloreto de manganês ( $\text{MnCl}_2$ ) como “MnC”. Os ensaios utilizando nanopartículas estão denominadas inicialmente pelo extrato utilizado na síntese “R” para o eucalipto robusta e “C” para o citriodora, antecedido pelo número “1” ou “2” representando a concentração de extrato utilizado no ensaio, ou seja, 1C representa a amostra 8, sintetizada a partir do eucalipto citriodora com a menor concentração de extrato no planejamento fatorial, enquanto “2C” representa a amostra 9, maior concentração de extrato. As amostras que foram

submetidas a etapa de calcinação recebem “m”, por exemplo, “2Cm”. Seguida da nomenclatura, está representado a concentração utilizada:  $0,25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  e  $2,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

As dispersões das análises 1, 2, 8 e 9, sem a etapa de calcinação, bem como as soluções dos reagentes comerciais, foram preparadas no dia anterior ao tratamento de sementes e foram aplicadas diretamente sem a etapa de centrifugação, ou seja, conhecendo-se a massa inicial de manganês. Já as soluções com as nanopartículas calcinadas foram preparadas no mesmo dia utilizando o ultrassom por 30 min para promover a dispersão. A quantidade de manganês desta última havia sido determinada através do EDS realizado juntamente com a análise FEG.

Os resultados foram comparados através do teste de Tukey com auxílio do software Statistica 13<sup>®</sup> a fim de comparar todos os pares de experimentos realizados, tanto para a taxa de germinação, o comprimento da parte aérea e da raiz das plântulas, bem como a massa seca e fresca da parte aérea e da raiz.

### 3.4.2 Germinação

Os ensaios foram realizados com 10 sementes e 5 repetições, conforme Liu, Zhang, Lal (2016), utilizando as 50 sementes de cada ensaio previamente preparadas na etapa de tratamento.

O procedimento experimental seguiu as normas padrões estabelecidos por Brasil (2009), sendo as sementes distribuídas uniformemente em papel toalha, previamente esterilizadas em estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  por duas horas, umedecidas com água destilada na quantidade de 2,5 vezes a massa seca do papel, embrulhadas em forma de rolo e depois colocadas no germinador em posição vertical.

Os rolos foram separados em béqueres de modo a uniformizar o contato com a luz do germinador. Adotou-se o fotoperíodo de 16 h de luz disponível, através de iluminação artificial led de 12 W com 1018 lúmen, e 8 h sem luz, conforme Cassán et al. (2009). Ambas as condições foram mantidas temperatura constante de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os grãos foram regados diariamente devido à baixa umidade e, após 7 dias, a contagem das plântulas normais, anormais e mortas foi realizada. A porcentagem de germinação foi determinada através da Equação 3 (BRASIL, 2009):

$$\%Germinação = \frac{Plântulas\ normais}{Total\ de\ sementes} \quad (3)$$

### **3.4.3 Comprimento das Plântulas**

Após o ensaio de germinação, todas as plântulas normais foram cortadas com uma tesoura, separando-se a parte aérea da raiz. Ambas as partes foram mensuradas com o auxílio de um paquímetro. O comprimento médio da parte aérea e da raiz foi obtido somando-se as medidas de cada repetição por tratamento e dividindo-se pelo número de plântulas normais. Os resultados foram apresentados em centímetros (BASEGGIO et al., 2019).

### **3.4.4 Determinação da Massa Fresca da Parte Aérea e Raiz**

A parte aérea e a raiz de cada ensaio foi acondicionada em placas de Petry e levadas à balança para a pesagem. A massa fresca de cada repetição foi anotada. Para a determinação da massa fresca, utilizou-se a massa fresca total dividida pelo número de plântulas normais (DA CUNHA et al., 2012).

### **3.4.5 Determinação da Massa Seca da Parte Aérea e Raiz**

As placas de Petry da etapa anterior foram levadas à estufa a 60 °C por 48 h até a obtenção da massa constante. Dessa forma, a massa de cada replicata de cada experimento foi anotada. Para a determinação da massa seca, utilizou-se a massa seca total dividida pelo número de plântulas normais (BRASIL et al., 2007).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 RENDIMENTO MÁSSICO E CINZAS

A partir das massas obtidas no processo de secagem após a síntese de nanopartículas com manganês e a massa obtida após o processo de calcinação, elaborou-se a Tabela 8.

Tabela 8 – Rendimento mássico do processo de síntese de nanopartículas de manganês.

Ensaio	Espécie	Condições do planejamento		Rendimento mássico (g)	Cinzas (%)
		Conc. extrato (g/L)	Tempo (h)		
1	Robusta	20	24	1,0836	26,60
2	Robusta	40	24	0,6250	50,00
3	Robusta	20	48	1,0533	20,80
4	Robusta	40	48	0,3684	36,48
5	Robusta	30	36	0,8543	30,45
6	Robusta	30	36	0,8410	33,54
7	Robusta	30	36	0,9438	31,72
8	Citriodora	20	24	0,3795	20,14
9	Citriodora	40	24	1,1871	18,06
10	Citriodora	20	48	0,5904	15,85
11	Citriodora	40	48	1,2004	18,91
12	Citriodora	30	36	1,0096	15,43
13	Citriodora	30	36	1,0270	12,45
14	Citriodora	30	36	1,0437	13,92

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Analisando os dados na perspectiva do rendimento mássico, é possível verificar que o maior rendimento obtido foi no experimento 11 com a espécie citriodora, em um maior tempo de reação e concentração de extrato, o oposto ocorreu com a espécie robusta, onde o maior rendimento foi demonstrado com o menor tempo e menor concentração de extrato. Além disso, o menor rendimento foi verificado na espécie robusta, no maior tempo e maior concentração de extrato, ocorrendo o inverso com a espécie citriodora, sendo o menor rendimento no menor tempo e menor concentração. Dessa forma, é possível avaliar que o rendimento mássico ocorre de maneira inversa para cada espécie.

O aumento do rendimento mássico notado com o aumento da concentração do eucalipto citriodora pode estar atrelado a presença das moléculas de seu óleo essencial, como o  $\alpha$ -pineno e o 1,8-cineol, bem como dos compostos fenólicos que se apresentam em concentração superior ao do eucalipto robusta, principalmente ao ácido gálico, também justificando o rendimento superior quando comparado com este último eucalipto. Estes

compostos, são reconhecidos por ocasionar a redução dos íons metálicos e possibilitar a obtenção das nanopartículas através do processo *bottom up* (LI et al., 2015).

O impacto negativo notado no rendimento, quando a concentração de eucalipto robusta é aumentada, pode estar associado a maior concentração de proteínas. Estas proteínas podem estar formando complexos com os íons de manganês e, dessa forma, aumentando sua estabilidade, dificultando os processos de redução para formar o óxido e sua separação através da etapa de centrifugação, permanecendo na fase contínua após este processo (NAJAFPOUR, 2017; ROMANO et al., 2017).

Quanto a porcentagem de cinzas, o maior resultado foi encontrado na espécie robusta, com a maior concentração de extrato e menor tempo, enquanto o menor resultado para essa espécie ocorreu no experimento 3 com a menor concentração de extrato e maior tempo. A espécie citriodora apresentou uma média da porcentagem de cinzas menor do que o eucalipto robusta, sendo que seu maior resultado ficou 0,66% menor do que o menor dos resultados do eucalipto robusta. A porcentagem de cinzas indica o quanto de material orgânico oriundo dos extratos ficou adsorvido nas MnNPs. A partir disso, é possível avaliar que o eucalipto robusta apresentou maior capacidade de se ligar com as nanopartículas, permanecendo mesmo após os processos de lavagem e secagem. Este fato pode estar ligado, principalmente, devido a maior concentração de proteínas presentes no extrato da espécie robusta, onde o percentual de nanopartículas que conseguiu ser separado da fase contínua, contém estas proteínas adsorvidas às nanopartículas mesmo após a etapa de centrifugação.

#### 4.1.1 Análise Estatística do Rendimento Mássico

A análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial do eucalipto robusta sobre o rendimento mássico está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental para o rendimento mássico da espécie robusta.

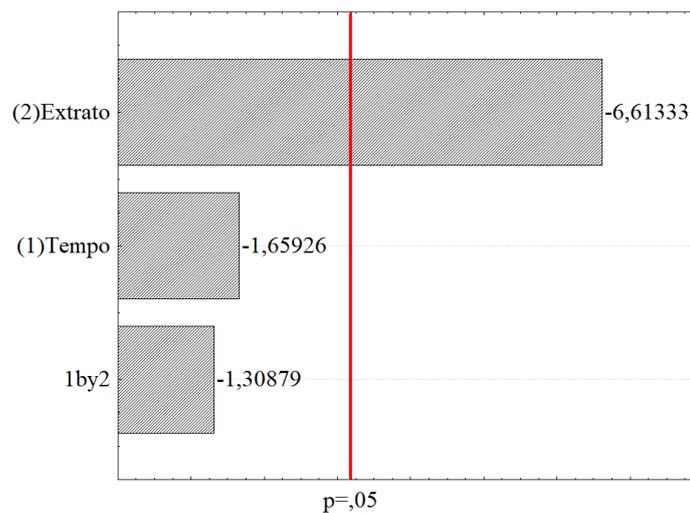
ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F	p
(1) Tempo	0,0206	1	0,0206	2,75	0,1956
(2) Extrato	0,3269	1	0,3269	43,74	0,0070
1*2	0,0128	1	0,0128	1,71	0,2818
Erro	0,0224	3	0,0075		
Total	0,3827	6			

$$R^2 = 0,94$$

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

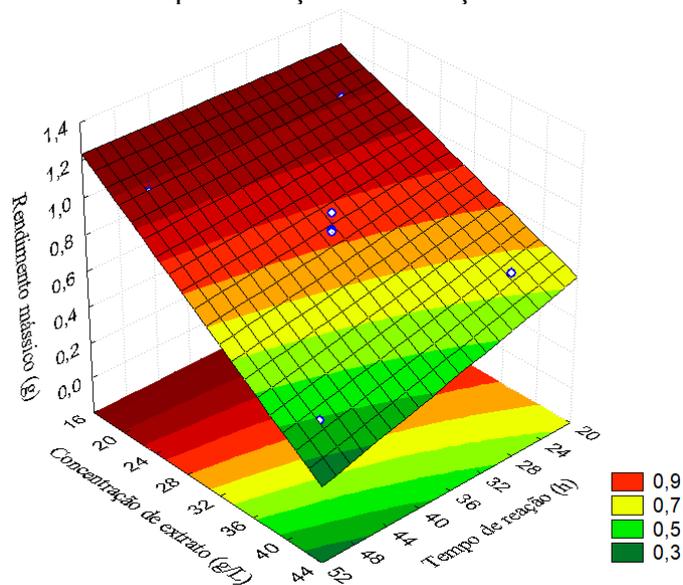
A análise de variância (ANOVA) indicou uma porcentagem de variação explicada de 94%, onde apenas a concentração de extrato obteve um efeito significativo no processo ( $p < 0,05$ ). A Figura 16 apresenta o gráfico de pareto com relação ao rendimento mássico obtido na síntese verde com o uso do extrato de eucalipto robusta, enquanto a Figura 17 apresenta o gráfico de superfície de resposta para facilitar a visualização dos parâmetros variados e seu efeito no rendimento das nanopartículas.

Figura 16 – Gráfico de pareto do rendimento mássico das nanopartículas sintetizadas através do extrato de eucalipto robusta



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 17 – Superfície de resposta para a interação entre a concentração de extrato de eucalipto robusta e o tempo de reação com relação ao rendimento mássico



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Através das Figuras 16 e 17 é possível observar que o aumento da concentração de extrato de eucalipto robusta, estatisticamente, afetou negativamente o rendimento de nanopartículas. Apesar de inicialmente o tempo parecer que afetava negativamente o rendimento, a análise provou que a variação do tempo não é estatisticamente relevante neste caso. Desta forma, a melhor resposta para o rendimento é a menor concentração de extrato aliado ao menor tempo de reação, pois quanto maior o tempo de reação, maiores são os custos de operação.

A análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial do eucalipto citriodora sobre o rendimento mássico está apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental para o rendimento mássico da espécie citriodora.

ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F	p
(1) Tempo	0,0126	1	0,0126	0,62	0,4885
(2) Extrato	0,5024	1	0,5024	24,79	<b>0,0155</b>
1*2	0,0098	1	0,0098	0,48	0,5376
Erro	0,0608	3	0,0203		
Total	0,5855	6			

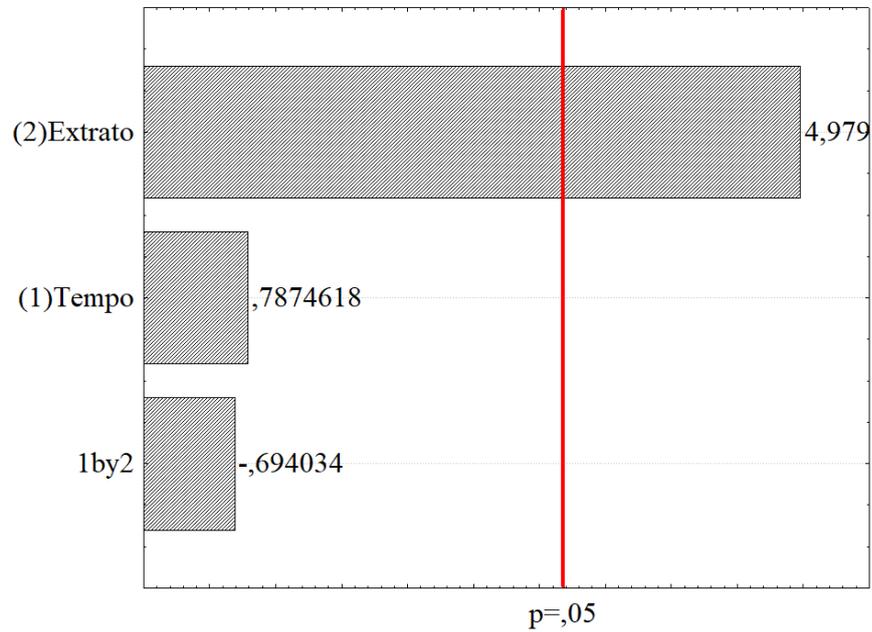
$R^2 = 0,90$

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A análise de variância (ANOVA) indicou uma porcentagem de variação explicada de 90%, onde, novamente, apenas a concentração de extrato obteve um efeito significativo no processo ( $p < 0,05$ ). A Figura 18 apresenta o gráfico de pareto com relação ao rendimento mássico obtido na síntese verde com o uso do extrato de eucalipto citriodora, enquanto a Figura 19 apresenta o gráfico de superfície de resposta para facilitar a visualização dos parâmetros variados e seu efeito no rendimento de nanopartículas.

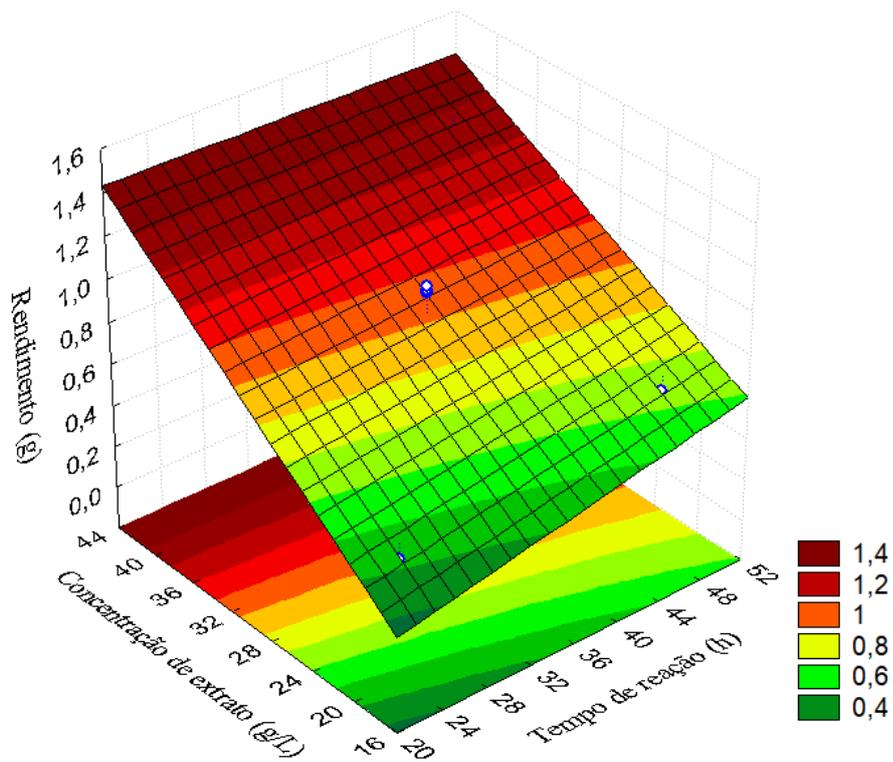
A partir das Figuras 18 e 19, é possível analisar que o aumento da concentração de extrato de eucalipto citriodora, estatisticamente, afetou positivamente o rendimento de nanopartículas. Quanto ao tempo de reação, que inicialmente parecia afetar positivamente o rendimento, após a análise estatística, essa variação demonstrou não ser relevante. Desta forma, a melhor resposta em rendimento para a síntese de nanopartículas com manganês é a maior concentração de extrato e menor tempo, levando em consideração que quanto maior o tempo de uma reação, maiores são seus custos operacionais.

Figura 18 – Gráfico de pareto do rendimento mássico das nanopartículas sintetizadas através do extrato de eucalipto citriodora.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 19 – Superfície de resposta para a interação entre a concentração de extrato de eucalipto citriodora e o tempo de reação com relação ao rendimento mássico.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Através de todos os dados apresentados neste capítulo, é possível observar que a variação na concentração do extrato influencia diretamente, de forma positiva ou negativa, no rendimento mássico das nanopartículas. Por este motivo, em processos industriais ou de maior escala, estes parâmetros devem ser alvo de estudo a fim de reduzir os custos de produção.

#### 4.1.2 Análise Estatística da Porcentagem de Cinzas

A análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial do eucalipto robusta sobre a porcentagem de cinzas está apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental do percentual de cinzas da síntese através do extrato de eucalipto da espécie robusta.

ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F	p
(1) Tempo	93,32	1	93,31	31,03	0,0114
(2) Extrato	382,00	1	382,00	127,04	0,0015
1*2	14,89	1	14,89	4,95	0,1124
Erro	9,02	3	3,01		
Total	499,23	6			

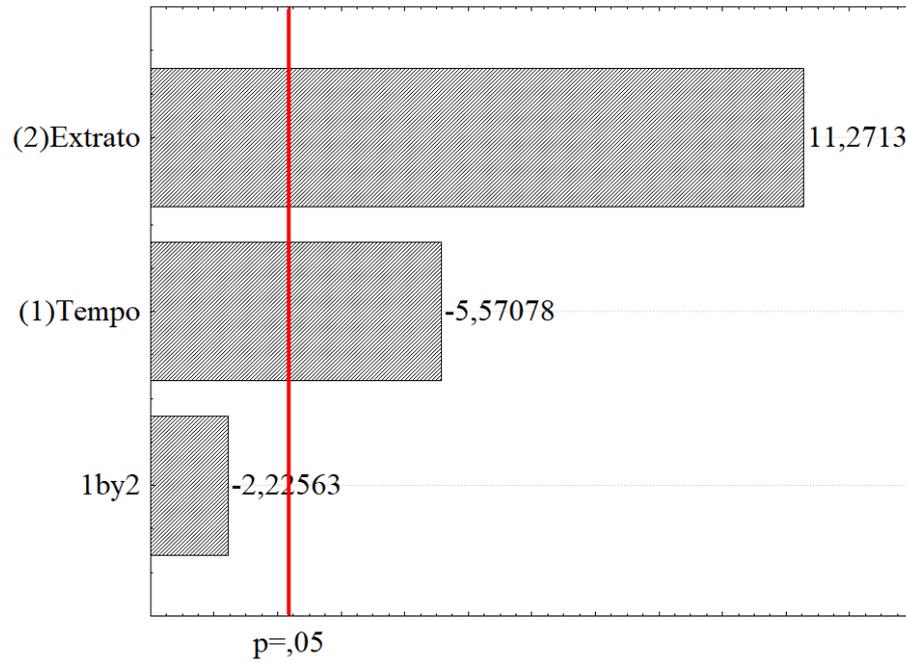
$R^2 = 0,98$

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A análise de variância (ANOVA) indicou uma porcentagem de variação explicada de 98%, onde a concentração de extrato e o tempo de reação obtiveram um efeito significativo no processo ( $p < 0,05$ ). A Figura 20 apresenta o gráfico de pareto com relação à porcentagem de cinzas obtida na síntese verde com o uso do extrato de eucalipto robusta, enquanto a Figura 21 apresenta o gráfico de superfície de resposta para facilitar a visualização dos parâmetros variados e seu efeito na porcentagem de cinzas.

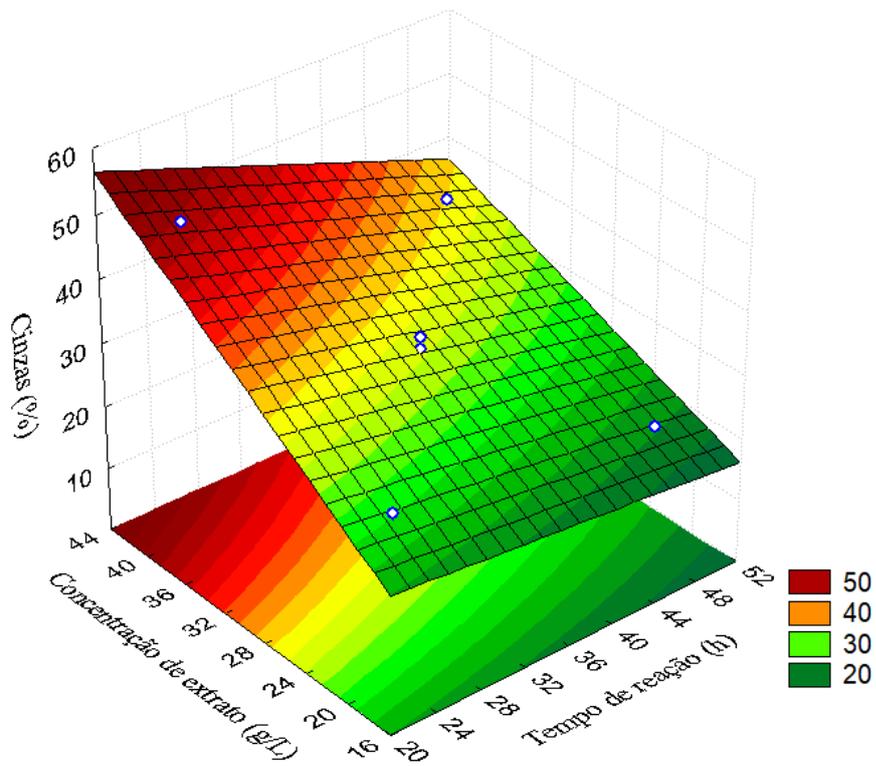
Nas Figuras 20 e 21 é possível observar que o aumento da concentração de extrato de eucalipto robusta, estatisticamente, afetou positivamente o percentual de cinzas, revelando que quanto mais moléculas de extrato presentes no meio, maior é a porcentagem de minerais presentes na formação das nanopartículas. Quanto ao tempo de reação, esse mostrou-se influenciar negativamente o percentual de cinzas, revelando que quanto maior o tempo de reação, a razão de partículas orgânicas por minerais aumenta.

Figura 20 – Gráfico de pareto do percentual de cinzas das nanopartículas sintetizadas através do extrato de eucalipto robusta.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 21 – Superfície de resposta para a interação entre a concentração de extrato de eucalipto robusta e o tempo de reação com relação ao percentual de cinzas.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial do eucalipto citriodora sobre a porcentagem de cinzas está apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental do percentual de cinzas da síntese através do extrato de eucalipto da espécie citriodora.

ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F	p
(1) Tempo	2,97	1	2,97	0,25	0,65
(2) Extrato	0,24	1	0,24	0,02	0,90
1*2	6,62	1	6,62	0,55	0,51
Erro	36,24	3	12,08		
Total	46,06	6			

$R^2 = 0,21$

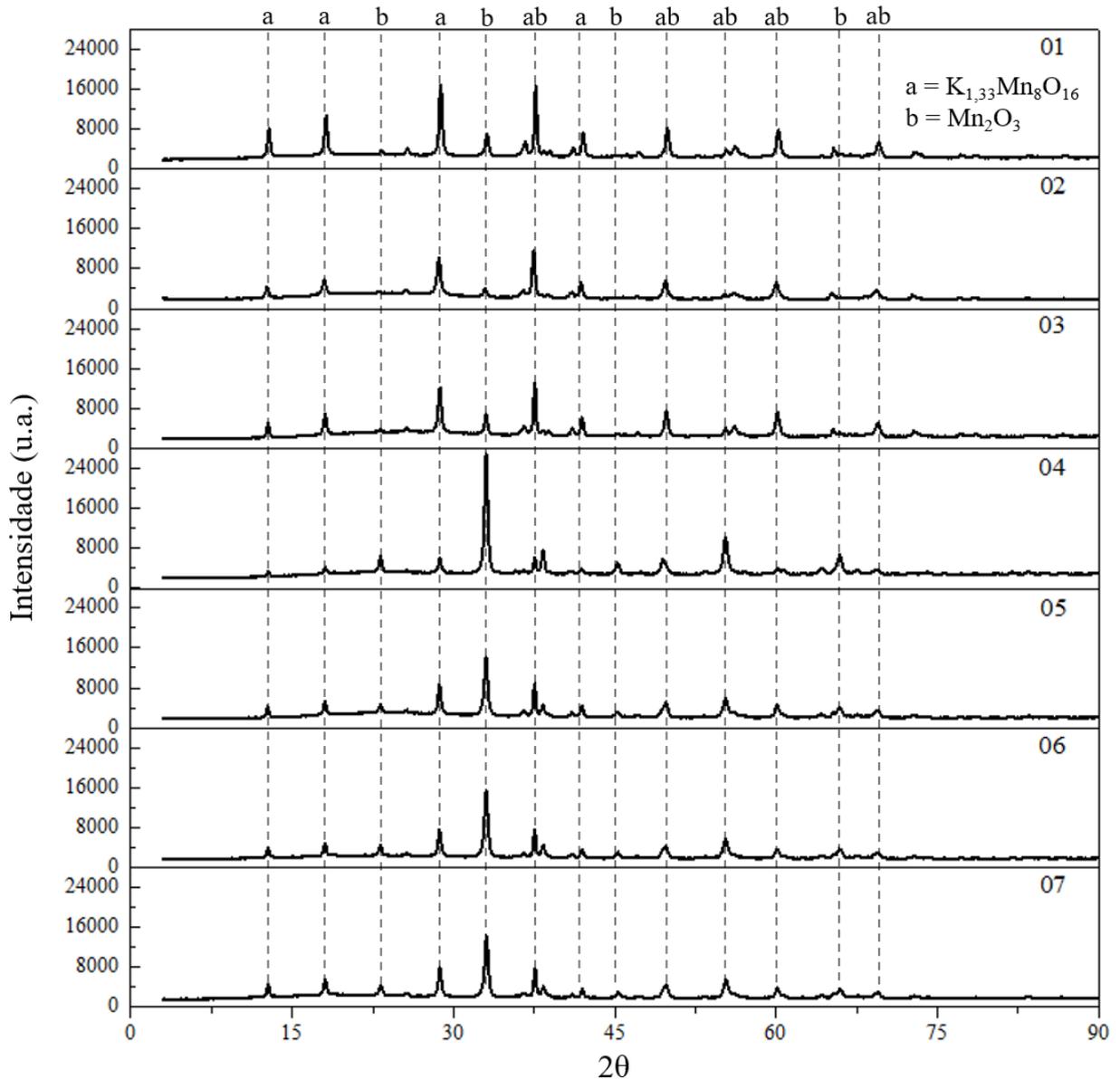
Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A análise de variância (ANOVA) indicou uma porcentagem de variação explicada de 21%. Neste caso, o valor é muito baixo para possibilitar previsões com o modelo de planejamento fatorial realizado no presente estudo. Por este motivo, não serão apresentados o gráfico de pareto, bem como a superfície de resposta. Entretanto, ainda é possível avaliar que as variáveis tempo e extrato não representaram variações estatisticamente relevantes no percentual de cinzas. Este efeito pode ter sido observado devido a interação entre as variáveis e a resposta não serem lineares, onde apenas o estudo com um número maior de experimentos pode averiguar essa relação entre extrato de eucalipto citriodora e tempo de reação com o percentual de cinzas.

#### 4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada com o intuito de identificar a composição do material resultante do processo de síntese verde de cada experimento, através do software Match!3<sup>®</sup>, bem como o tamanho do cristalito a partir da equação de Scherrer com base na largura da meia altura dos picos de maior intensidade, com o apoio do software OriginPRO 8<sup>®</sup>. As Figuras 22 e 23 apresentam os difratogramas obtidos das amostras sintetizadas.

Figura 22 – Difratoograma das amostras das nanopartículas com manganês sintetizadas com o extrato de eucalipto robusta.



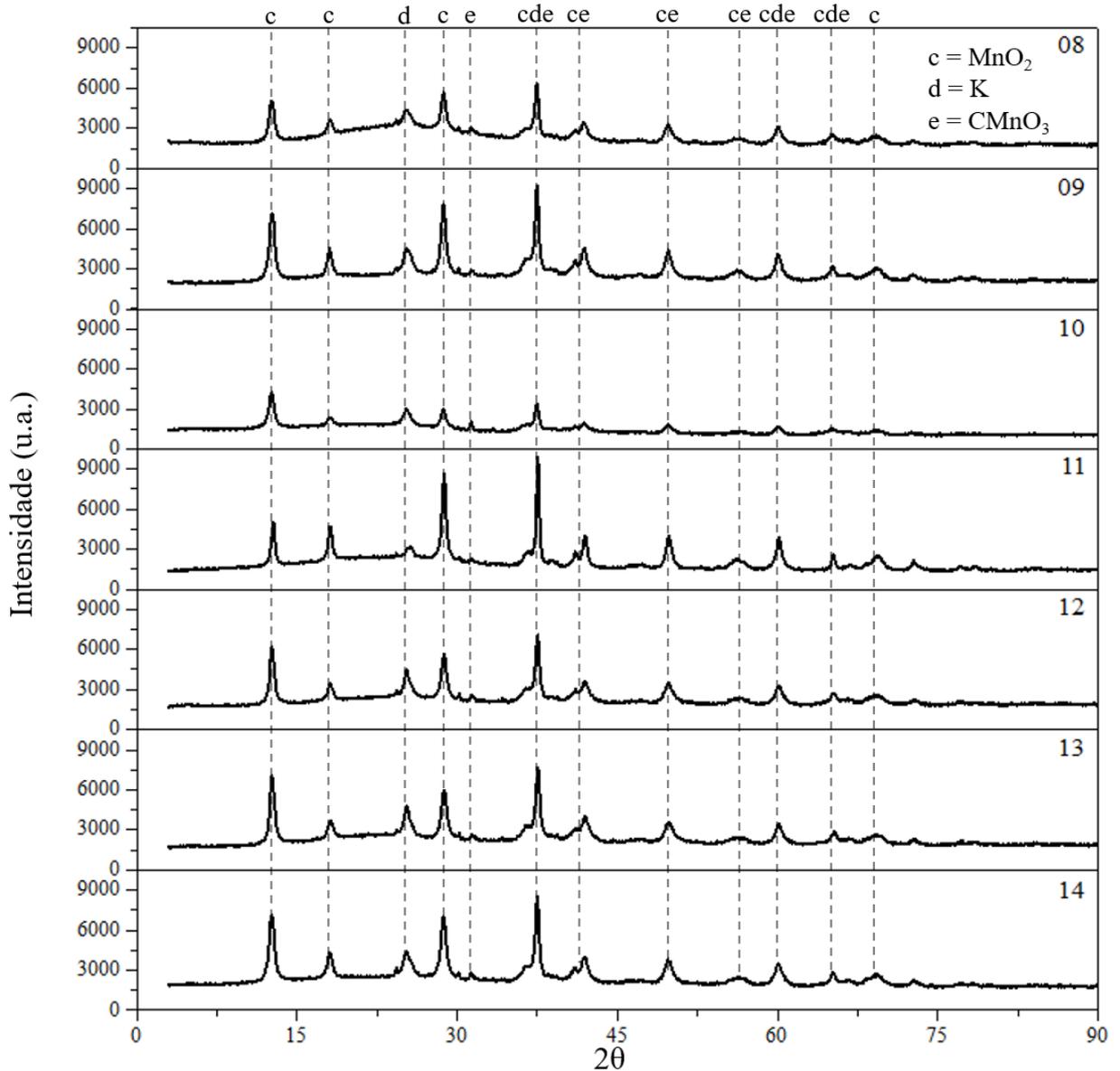
Fonte: elaborado pelo autor (2021).

O resultado revelou que o composto sintetizado a partir do extrato de eucalipto robusta apresentou picos característicos de duas fases cristalinas. As curvas obtida foram comparadas com os padrões disponibilizados pela Crystallography Open Database, através do software Match!3, identificando-se uma fase tetragonal composta por K<sub>1,33</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> (COD card No 96-100-8323) e outra cúbica composta por Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (COD card No 96-201-9466) (KLEIN; DAVID, 2011; VAITKUS; MERKYS; GRAŽULIS, 2021; VICAT et al., 1986).

Observa-se que todos os ensaios apresentaram os mesmos picos, com uma pequena variação na intensidade de alguns, o que pode ser observado no pico 33 que está diretamente

ligado a presença de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , indicando que nos três primeiros experimentos a concentração desse composto foi menor do que nos outros quatro experimentos. Da mesma forma, o pico 29, que está diretamente ligado com a concentração de  $\text{K}_{1,33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ , indica que a concentração deste composto é superior nos três primeiros experimentos.

Figura 23 – Difratoograma das amostras das nanopartículas de manganês sintetizadas com o extrato de eucalipto citriodora.



Para o composto sintetizado a partir do extrato de eucalipto citriodora, os difratogramas (Figura 23) revelaram picos característicos de três fases cristalinas distintas, sendo uma fase tetragonal composta por  $\text{MnO}_2$  (COD card No 96-901-6668), outra fase cúbica

composta por K (COD card 96-901-1973), que pode estar contido juntamente com outra estrutura de manganês, e uma fase trigonal composta por  $\text{MnCO}_3$  (COD card No 96-154-8823) (KONDRASHEV; ZASLAVSKII, 1951; LIU, 1986; ZHAO; KULIK, 2018).

Essa grande diferença da composição entre as fases cristalinas envolvendo os extratos pode ser explicada pela diferença da composição dos extratos, que, apesar de serem do mesmo gênero, apresentam composição química diferente, sendo o eucalipto citriodora com uma concentração maior de flavonoides e o eucalipto robusta caracterizado pela maior concentração de proteínas. Dessa forma, é possível avaliar que na síntese verde é possível haver variações estruturais das nanopartículas dependendo da composição do extrato vegetal, onde seus constituintes são responsáveis pela redução e estabilidade.

YANG et al. (2015) sintetizaram nanopartículas de óxido de manganês através do processo hidrotermal, obtendo nanobastões com diâmetro entre 30 e 100 nm. Através de uma análise DRX, observaram a coexistência de duas fases cristalinas  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{MnO}_2$ , da mesma forma como ocorreu a formação de duas fases quando do uso do extrato de eucalipto robusta.

JASSAL et al. (2016) sintetizaram nanopartículas de manganês com diferentes estruturas via síntese verde com *Sapindus mukorossi*. Eles obtiveram  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  através de variações no processo de síntese, como mudança no precursor e adição de diferentes produtos, como hidróxido de sódio e metanol. Neste caso, é possível avaliar que a composição química do meio reacional interfere diretamente na estrutura cristalina das nanopartículas, conforme foi observado no presente trabalho.

#### 4.2.1 Tamanho do Cristalito

O tamanho do cristalito calculado a partir da equação de Scherrer dos experimentos realizados encontram-se na Tabela 13.

O resultado do tamanho do cristalito foi utilizado como resposta para o planejamento fatorial proposto. Dessa forma, é possível avaliar quais fatores foram significantes para a redução do tamanho dos cristalitos. A análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial do eucalipto robusta sobre o tamanho do cristalito está apresentada na Tabela 14.

Tabela 13 – Tamanho do cristalito calculado a partir da equação de Scherrer.

Ensaio	Espécie	Condições do planejamento		Tamanho do cristalito (nm)
		Conc. extrato (g/L)	Tempo (h)	
1	Robusta	20	24	28,69
2	Robusta	40	24	24,50
3	Robusta	20	48	27,36
4	Robusta	40	48	23,77
5	Robusta	30	36	26,95
6	Robusta	30	36	27,12
7	Robusta	30	36	26,40
8	Citriodora	20	24	19,44
9	Citriodora	40	24	20,08
10	Citriodora	20	48	14,14
11	Citriodora	40	48	26,18
12	Citriodora	30	36	18,59
13	Citriodora	30	36	18,46
14	Citriodora	30	36	20,15

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Tabela 14 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental do tamanho de cristalito através da síntese com extrato da espécie robusta.

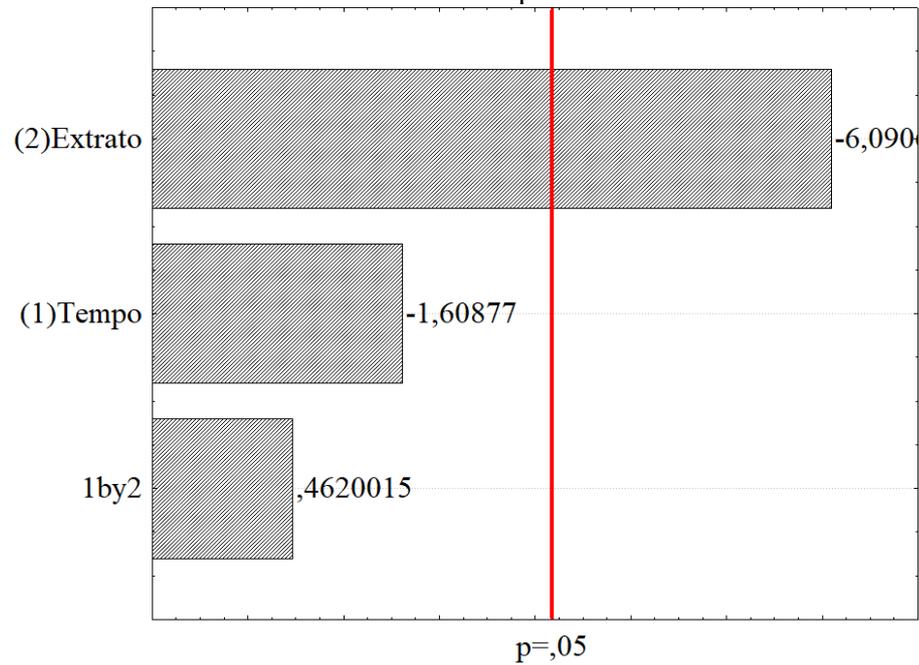
ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F	p
(1) Tempo	1,06	1	1,06	2,59	0,210
(2) Extrato	15,16	1	15,16	37,10	0,009
1*2	0,09	1	0,09	0,21	0,676
Erro	1,23	3	0,41		
Total	17,53	6			

 $R^2 = 0,93$ 

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

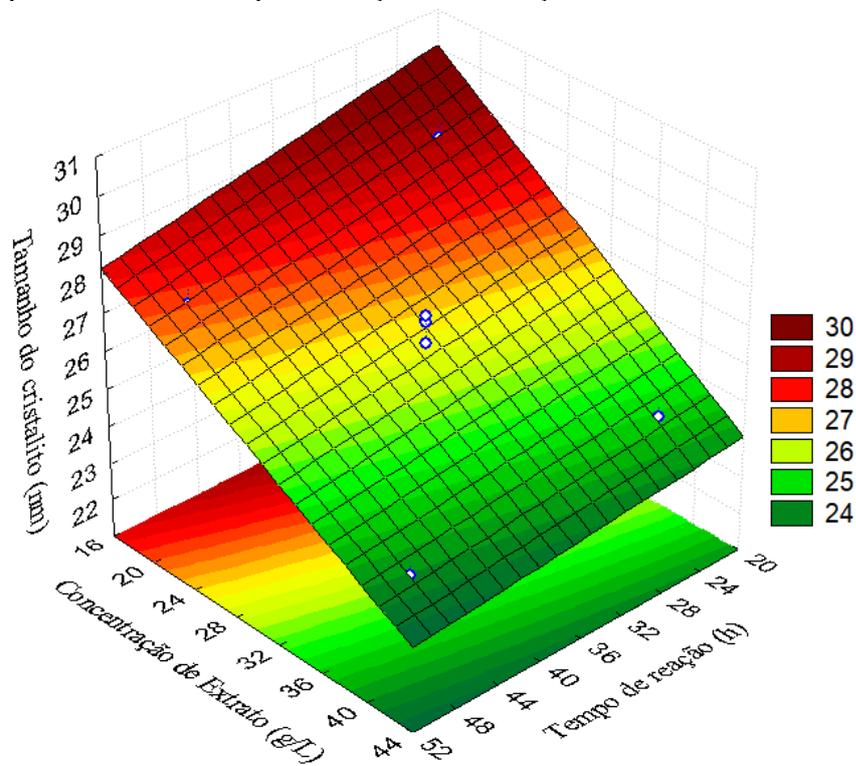
A análise de variância (ANOVA) indicou uma porcentagem de variação explicada de 93%, onde apenas a concentração de extrato obteve um efeito significativo ( $p < 0,05$ ). A Figura 24 apresenta o gráfico de pareto com relação ao tamanho de cristalito obtido na síntese verde com o uso do extrato de eucalipto robusta, enquanto a Figura 25 apresenta o gráfico de superfície de resposta para facilitar a visualização dos parâmetros variados e seu efeito no tamanho de cristalito.

Figura 24 – Gráfico de pareto do tamanho de cristalito das nanopartículas sintetizadas através do extrato de eucalipto robusta.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 25 – Superfície de resposta para a interação entre a concentração de extrato de eucalipto robusta e o tempo de reação com relação ao tamanho do cristalito.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Nas Figuras 24 e 25 é possível observar que somente a variação da concentração do extrato de eucalipto robusta influenciou o tamanho do cristalito estatisticamente. Observa-se que quanto maior a concentração de extrato, menor o tamanho do cristalito. Isso pode ocorrer devido ao fato do extrato atuar como agente estabilizante, impedindo o aumento do tamanho do cristalito mesmo após a etapa de calcinação. Quanto ao tempo de reação, apesar de apresentar os menores valores para o tamanho do cristalito, o planejamento fatorial sinalizou que o mesmo não é estatisticamente relevante para o processo. Dessa forma, a melhor condição é a maior concentração de extrato combinado com o menor tempo de reação.

A análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial do eucalipto citriodora sobre o tamanho de cristalito está apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental do tamanho de cristalito através da síntese com extrato da espécie citriodora.

ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F	p
(1) Tempo	0,16	1	0,16	0,15	0,722
(2) Extrato	40,19	1	40,19	38,41	0,008
1*2	32,49	1	32,49	31,05	0,011
Erro	3,14	3	1,05		
Total	75,98	6			

$R^2 = 0,96$

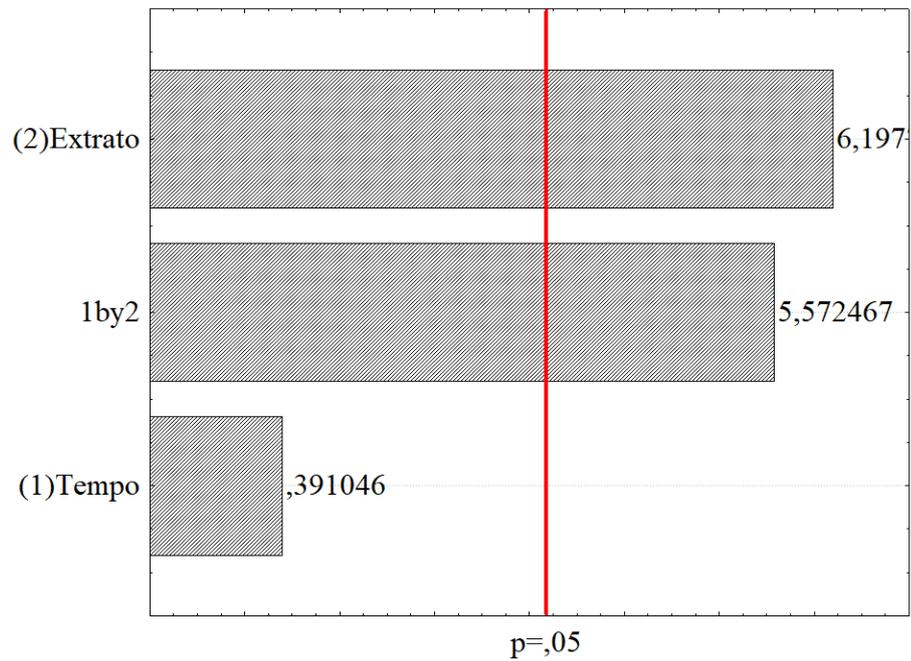
Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A análise de variância (ANOVA) indicou uma porcentagem de variação explicada de 96%, onde a concentração de extrato e a interação extrato\*tempo obtiveram efeitos significativos ( $p < 0,05$ ). A Figura 26 apresenta o gráfico de pareto com relação ao tamanho do cristalito obtido na síntese verde com o uso do extrato de eucalipto citriodora, enquanto a Figura 27 apresenta o gráfico de superfície de resposta para facilitar a visualização dos parâmetros variados e seu efeito no tamanho de cristalito.

Nas Figuras 26 e 27 é possível analisar que o aumento da concentração de extrato de eucalipto citriodora resultou, estatisticamente, em um aumento do tamanho do cristalito.

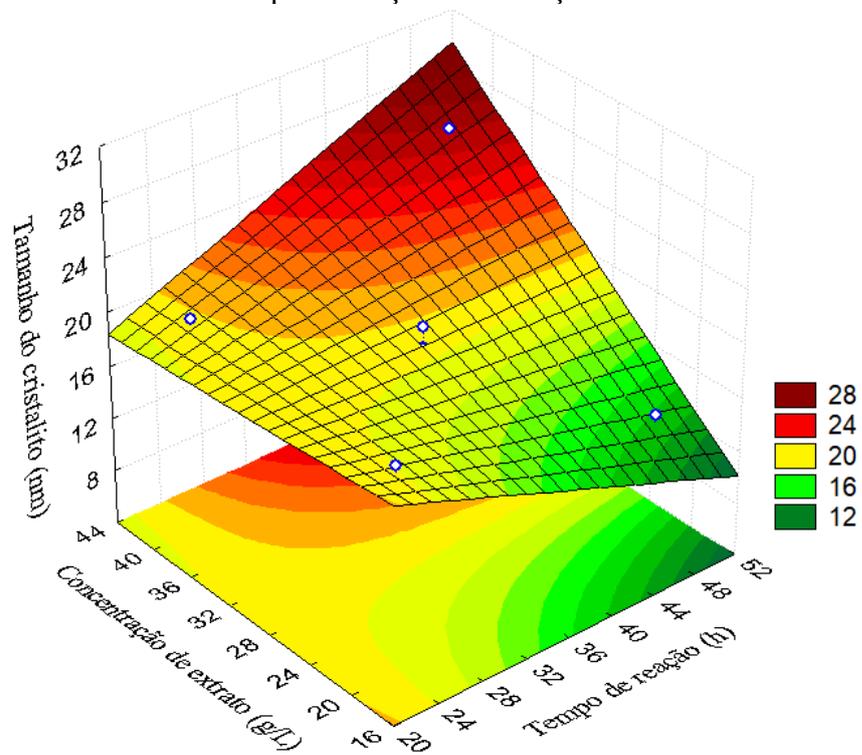
Quanto ao tempo, a variação única deste fator não promoveu em diferenças estatísticas, porém, quando aliado, à variação do fator concentração de extrato, diferentemente dos resultados apresentados até o momento, o mesmo se demonstrou relevante. É possível notar que o menor tamanho de cristalito obtido ocorre no maior tempo e menor concentração do extrato.

Figura 26 – Gráfico de pareto do tamanho de cristalito das nanopartículas sintetizadas através do extrato de eucalipto citriodora.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 27 – Superfície de resposta para a interação entre a concentração de extrato de eucalipto citriodora e o tempo de reação com relação ao tamanho do cristalito.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Outros pesquisadores obtiveram nanopartículas com tamanho de cristalito similares às encontradas no presente trabalho. Sharma et al. (2016), sintetizaram nanopartículas de  $Mn_3O_4$  através da síntese verde com folhas de neem, obtendo um tamanho de cristalito de 18,2 nm, que também foi calculado com a equação de Scherrer. Resultado similar foi encontrado neste trabalho com as reações de síntese utilizando o eucalipto citriodora.

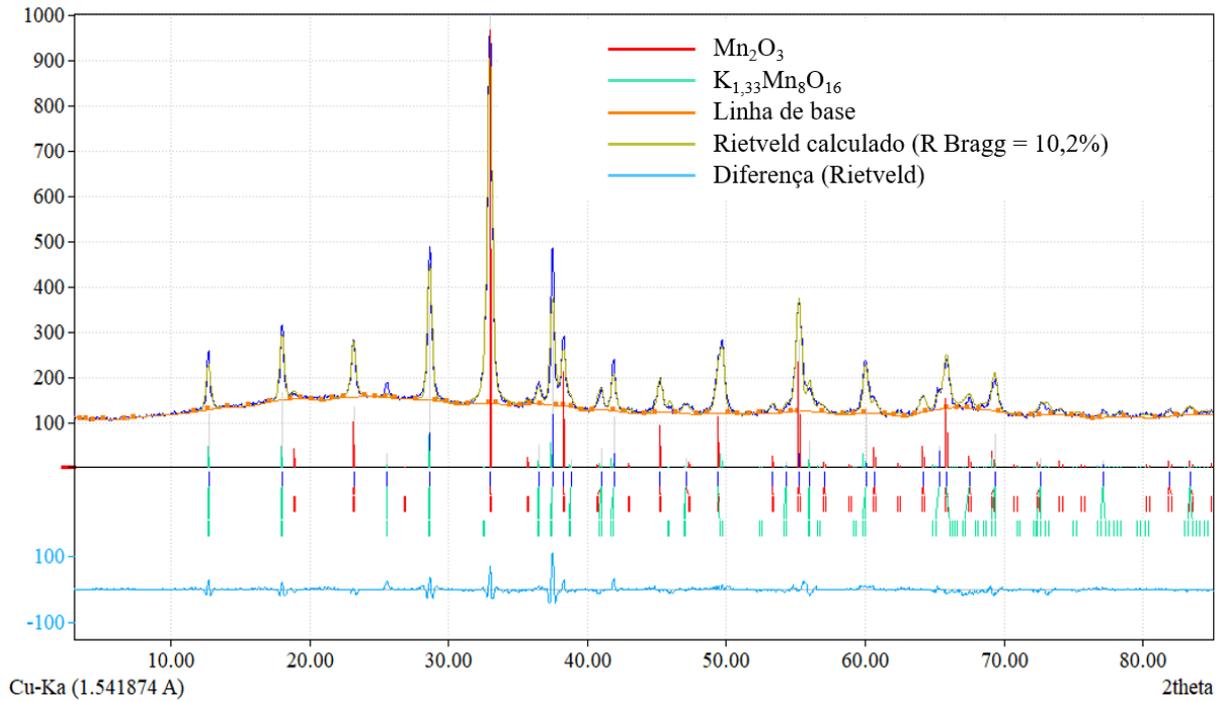
Abuzeid et al. (2018) alcançaram tamanhos de cristalito menores que o presente estudo (8 nm e 4 nm) para o extrato de chá verde e chá preto, respectivamente. Os extratos nesse caso são oriundos da mesma planta, visto que tanto o chá verde quanto o chá preto são obtidos da *Camellia sinensis*, apenas diferem-se na forma de extração, ao qual as folhas passam por uma etapa de fermentação para se tornarem o chá preto. Como manteve-se constante os demais parâmetros de processo, com exceção do extrato, é possível analisar que os compostos, mesmo sendo da mesma planta, produziram efeitos no tamanho do cristalito, da mesma forma como ocorreu no presente estudo.

O tamanho de cristalito está diretamente relacionado à largura da meia altura e ao ângulo do pico, ou dos picos, de maior intensidade. Por sua vez, estes parâmetros são influenciados diretamente pela composição química e conformação das moléculas das nanoestruturas (UNGÁR, 2004). Como a estrutura química das nanopartículas obtidas através dos dois extratos apresentaram-se diferentes, é possível afirmar que este fator está influenciando no tamanho do cristalito. Desta forma, a principal diferença notada entre os planejamentos fatoriais, que pode estar ocasionando esta diferença no tamanho do cristalito, é a presença de um composto de manganês trigonal nas MnNP sintetizadas com eucalipto citriodora, enquanto que nas sintetizadas com eucalipto robusta, apresentam uma estrutura cúbica.

#### **4.2.2 Refinamento de Rietveld**

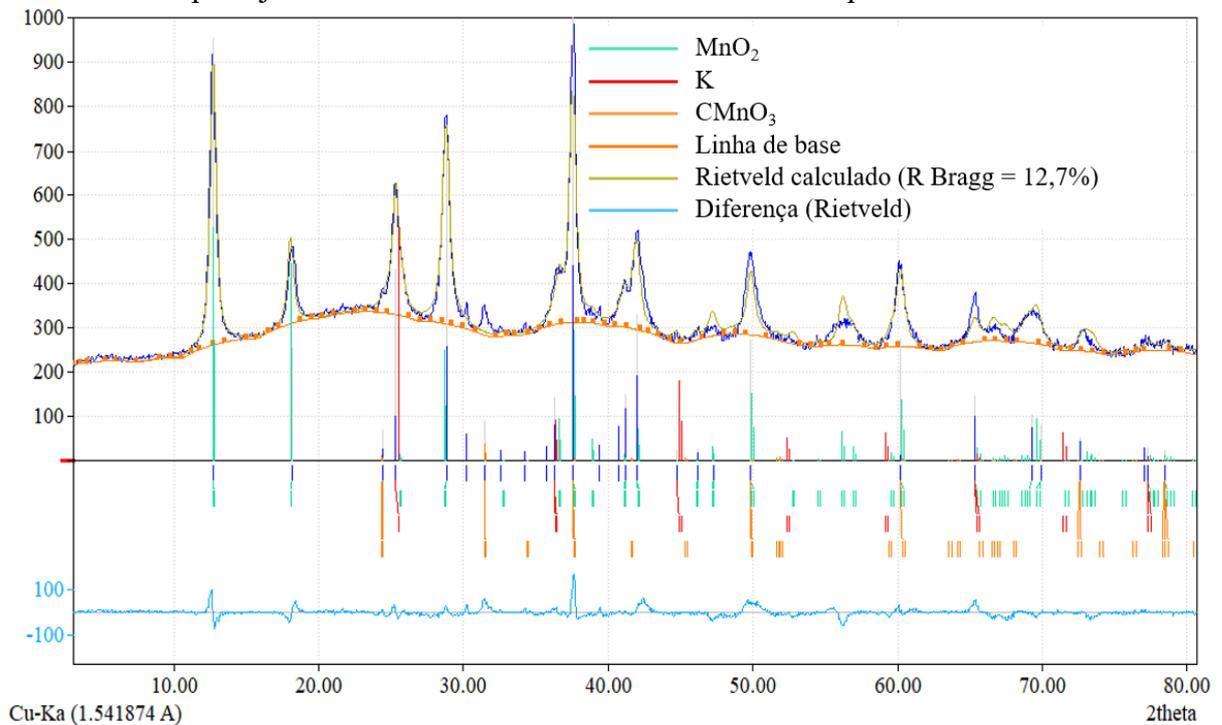
O refinamento de Rietveld foi realizado a fim de confirmar as fases cristalinas encontradas e estimar o percentual de cada uma delas. Utilizando o software Match!3<sup>®</sup> aliado ao software FullProf Suite<sup>®</sup>, obteve-se a Figura 28, referente ao ensaio 6, e a Figura 29, referente ao ensaio 13.

Figura 28 – Refinamento de Rietveld realizado para o ensaio 6, condição central do planejamento fatorial utilizando o extrato de eucalipto robusta.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 29 – Refinamento de Rietveld realizado para o ensaio 13, condição central do planejamento fatorial utilizando o extrato de eucalipto citriodora.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A partir da observação das Figuras 28 e 29, é possível notar que o refinamento de Rietveld aproximou satisfatoriamente a curva ideal da curva experimental, com um bom valor de R de Bragg, apesar da complexidade de unir duas fases cristalinas na primeira imagem e três fases na segunda. Deste modo, torna-se possível avaliar o percentual de composição das nanopartículas resultantes de cada processo com maior precisão.

Além disso, é possível avaliar que todos os picos dos difratogramas foram atendidos pelos padrões utilizados, reafirmando a existência de duas fases cristalinas no experimento utilizando extrato de eucalipto robusta e três fases cristalinas no experimento usando extrato de eucalipto citriodora.

Os resultados de R de Bragg,  $\chi^2$  e composição das fases cristalinas de todos os experimentos são apresentados nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16 – Composição da fase cristalina, R Bragg e  $\chi^2$  das nanopartículas de manganês obtidas através da síntese verde com extrato de eucalipto robusta.

Ensaio	Composição das fases cristalinas		R Bragg	Chi <sup>2</sup>
	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	K <sub>1,33</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> (%)		
1	36,6	63,4	10,8	6,5
2	30,6	69,4	13,2	6,3
3	39,9	60,1	3,3	11,9
4	93,2	6,8	7,4	2,5
5	72,7	27,3	11,4	5,0
6	76,7	23,3	12,8	5,7
7	76,7	23,3	12,0	5,1

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Tabela 17 – Composição da fase cristalina, R Bragg e  $\chi^2$  das nanopartículas de manganês obtidas através da síntese verde com extrato de eucalipto citriodora.

Ensaio	Composição das fases cristalinas			R Bragg	Chi <sup>2</sup>
	MnO <sub>2</sub> (%)	K (%)	MnCO <sub>3</sub> (%)		
8	61,3	13,6	25,1	14,2	4,0
9	53,4	39,6	7,0	13,4	7,2
10	54,7	42,5	2,8	15,4	3,1
11	95,7	1,1	3,2	17,1	10,6
12	63,6	31,1	5,2	13,0	6,9
13	66,6	28,5	4,9	12,7	5,5
14	68,7	24,4	6,9	11,0	6,7

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Nas Figuras 28 e 29 é possível avaliar que, apesar do fator R Bragg estar em faixas maiores de 10%, o ajuste realizado através do refinamento de Rietveld foi satisfatório, quando

analisamos as diferenças da curva experimental e a calculada. O mesmo ocorre para os demais experimentos apresentados nas Tabelas 16 e 17, onde o fator de Bragg encontra-se em torno de 10 a 15%, com algumas exceções, e o valor de  $\chi^2$  estabeleceu-se numa média de 5.

Mandal et al. (2020), através do refinamento de Rietveld para a determinação das fases de um material cerâmico composto por  $ZrB_2-B_4C$ , encontraram valores para o fator R Bragg elevados, na ordem de 30 a 80, porém com valor de  $\chi^2$  de 8,67, muito similar aos encontrados no presente trabalho. A partir destas informações, bem como nas pequenas diferenças encontradas na curva experimental e a curva calculada através do refinamento de Rietveld, os pesquisadores concluíram que o refinamento foi satisfatório.

Hashem et al. (2018), que obtiveram nanopartículas de óxido de manganês ( $MnO_2$ ) a partir da síntese verde utilizando suco e extrato da casca de limão, também realizaram o refinamento de Rietveld para avaliar a fase cristalina formada na síntese, obtendo um valor de  $\chi^2$  de 5,41, muito próximo aos encontrados no presente trabalho.

Sumara et al. (2020), ao analisarem as fases de um material cerâmico contendo manganês em sua composição ( $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ ) que havia sido calcinado a diferentes temperaturas, encontraram valores de R Bragg similares, variando de 6,65 a 29,8. Pradhani et al. (2020), ao analisarem um composto contendo manganês ( $Bi_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,8}Mn_{0,2}O_3$ ), obtiveram também o fator R Bragg igual a 11,79 através do refinamento de Rietveld utilizando o software MAUD<sup>®</sup>. Ambas as pesquisas mencionadas consideraram os resultados obtidos satisfatórios para determinar a composição, pois estes fatores (R Bragg e  $\chi^2$ ) devem ser analisados em conjunto com a curva experimental e a calculada durante o refinamento.

As variações ocorridas no presente trabalho podem ter sido ocasionadas pelo ruído, pela quantidade de material amorfo presente na amostra, bem como pela interferência de outros elementos, pois como foi utilizado um extrato vegetal para a obtenção nas nanopartículas, neste pode haver outros elementos metálicos influenciando no espectro DRX (TOBY, 2006).

#### **4.2.3 Análise da Composição das Fases Cristalinas**

Através do planejamento fatorial foi possível analisar os dados referentes a composição das fases como respostas. Através dos dados apresentados nas Tabelas 16 e 17, realizou-se a análise de variância (ANOVA) para o percentual de  $Mn_2O_3$  na composição da fase cristalina do processo de síntese utilizando a espécie robusta (Tabela 18). Como neste caso são apenas duas fases cristalinas, a análise de variância é idêntica para ambas.

Tabela 18 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial para a o percentual de  $Mn_2O_3$  na composição da fase cristalina da síntese utilizando a espécie robusta.

ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F	p
(1) Tempo	1085,7	1	1085,7	2,94	0,18
(2) Extrato	559,3	1	559,3	1,52	0,31
1*2	879,1	1	879,1	2,38	0,22
Erro	1107,2	3	369,1		
Total	3631,4	6			

$R^2 = 0,70$

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A análise de variância (ANOVA) indicou uma porcentagem de variação explicada de 70%, podendo ser considerada uma correlação moderada. Porém, nenhum dos efeitos avaliados foi significativo na variação da composição da fase cristalina ( $p < 0,05$ ). Isso pode ser justificado pelos efeitos da variação dos fatores não reproduzirem uma resposta linear na composição da fase cristalina, que automaticamente assume-se ao utilizar o planejamento fatorial  $2^2$ . Analisando numericamente os resultados, é possível notar que a triplicata no ponto central apresenta baixa variação, indicando que não há aleatoriedade dos resultados neste ponto. Observa-se também que o maior tempo de reação somado à maior concentração de extrato produziram a maior quantidade de  $Mn_2O_3$  na fase cristalina, enquanto a menor quantidade foi produzida com o menor tempo e maior quantidade de extrato.

A análise de variância do planejamento fatorial do eucalipto citriodora sobre a composição de  $MnO_2$ , K e  $MnCO_3$  está apresentada nas Tabelas 19, 20 e 21, respectivamente.

Tabela 19 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial para o percentual de  $MnO_2$  na composição da fase cristalina da síntese utilizando a espécie citriodora.

ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F	p
(1) Tempo	318,6	1	318,6	72,74	0,0034
(2) Extrato	273,9	1	273,9	62,53	0,0042
1*2	597,8	1	597,8	136,47	0,0013
Erro	13,1	3	4,4		
Total	1203,5	6			

$R^2 = 0,99$

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Tabela 20 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial para o percentual de K na composição da fase cristalina da síntese utilizando a espécie citriodora.

ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F	p
(1) Tempo	23,0	1	23,0	1,45	0,314
(2) Extrato	59,3	1	59,3	3,74	0,149
1*2	1135,7	1	1135,7	71,62	0,003
Erro	47,6	3	15,8		
Total	1265,6	6			

$R^2 = 0,96$

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Tabela 21 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial para o percentual de  $MnCO_3$  na composição da fase cristalina da síntese utilizando a espécie citriodora.

ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F	p
(1) Tempo	170,3	1	170,3	18,35	0,023
(2) Extrato	78,3	1	78,3	8,44	0,062
1*2	85,6	1	85,6	9,22	0,056
Erro	27,8	3	9,3		
Total	362,0	6			

$R^2 = 0,92$

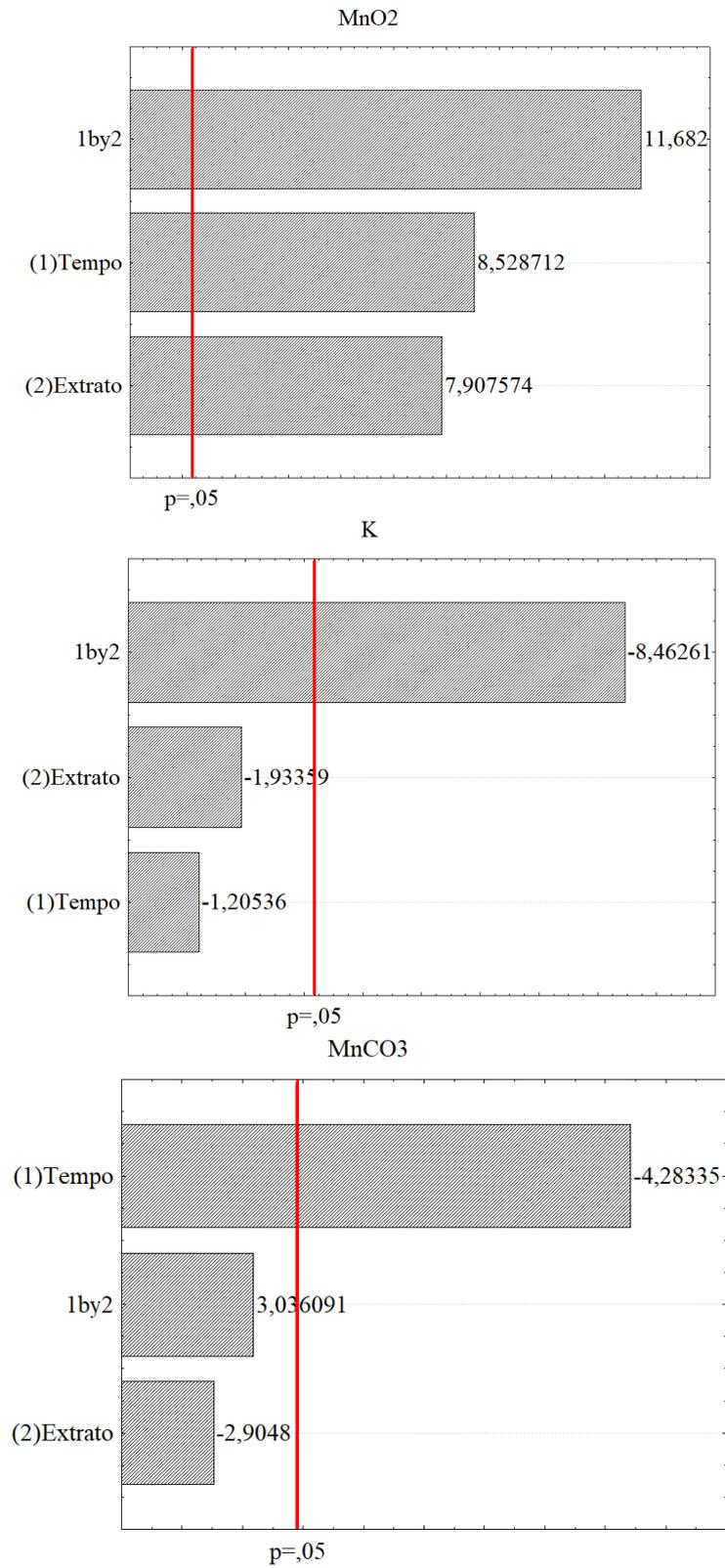
Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A análise de variância (ANOVA) indicou uma porcentagem de variação explicada de 99%, 96% e 92% para as fases cristalinas  $MnO_2$ , K e  $MnCO_3$  respectivamente.

A Figura 30 apresenta os gráficos de pareto com relação ao percentual das fases cristalinas obtido na síntese verde com o uso do extrato de eucalipto citriodora, enquanto a Figura 31 apresenta os gráficos de superfície de resposta para facilitar a visualização dos parâmetros variados e seu efeito na composição da fase cristalina.

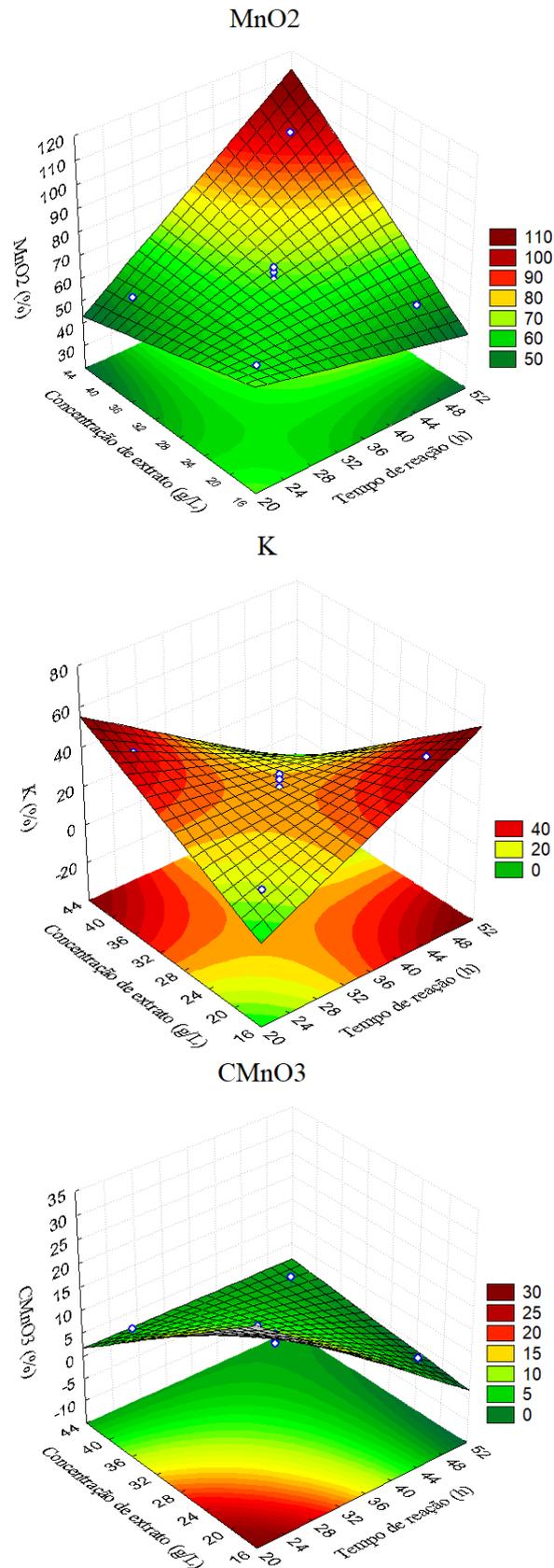
Nas Figuras 30 e 31 é possível concluir que o aumento da concentração de extrato de eucalipto citriodora, o tempo de reação e a interação entre os fatores, estatisticamente, resultou em um aumento do percentual de  $MnO_2$  na fase cristalina. O aumento dos dois fatores, através do efeito da interação, provoca a redução do percentual de potássio na fase cristalina. O percentual de  $MnCO_3$ , estatisticamente, só é influenciado pelo tempo de reação, onde, quanto maior o tempo menor seu percentual na fase cristalina. Dessa forma, a concentração máxima de  $MnO_2$  ocorre com o maior tempo de reação e concentração de extrato, enquanto que para o  $MnCO_3$  ocorre na situação oposta e para o potássio depende da interação.

Figura 30 – Gráficos de pareto do percentual da fase cristalina das nanopartículas sintetizadas através do extrato de eucalipto citriodora.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 31 – Superfícies de respostas para a interação entre a concentração de extrato de eucalipto citriodora e o tempo de reação com relação à composição das fases cristalinas.

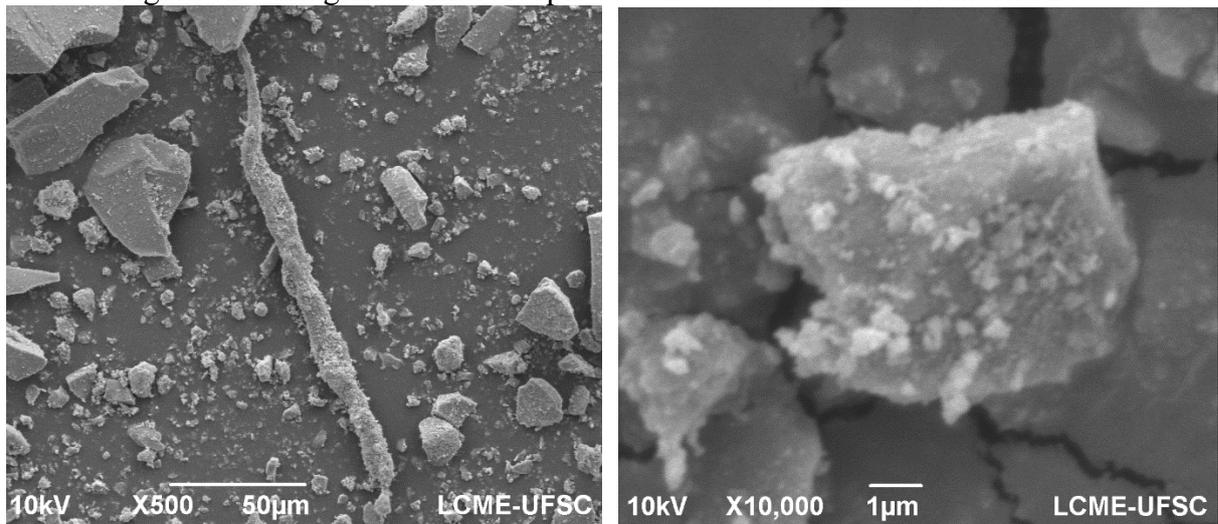


Fonte: elaborado pelo autor (2021).

#### 4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV, FEG E EDS)

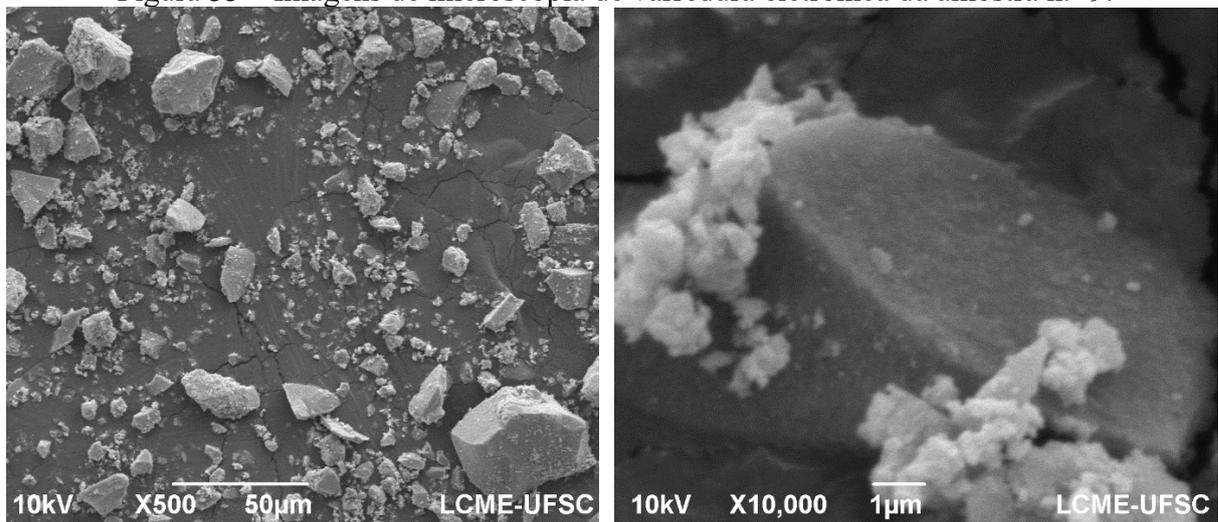
As amostras 1 e 9, cujos resultados indicaram o maior rendimento mássico estatisticamente, foram analisadas através de um microscópio de varredura eletrônica (Figuras 32 e 33)

Figura 32 – Imagens de microscopia de varredura eletrônica da amostra n.º 1.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 33 – Imagens de microscopia de varredura eletrônica da amostra n.º 9.

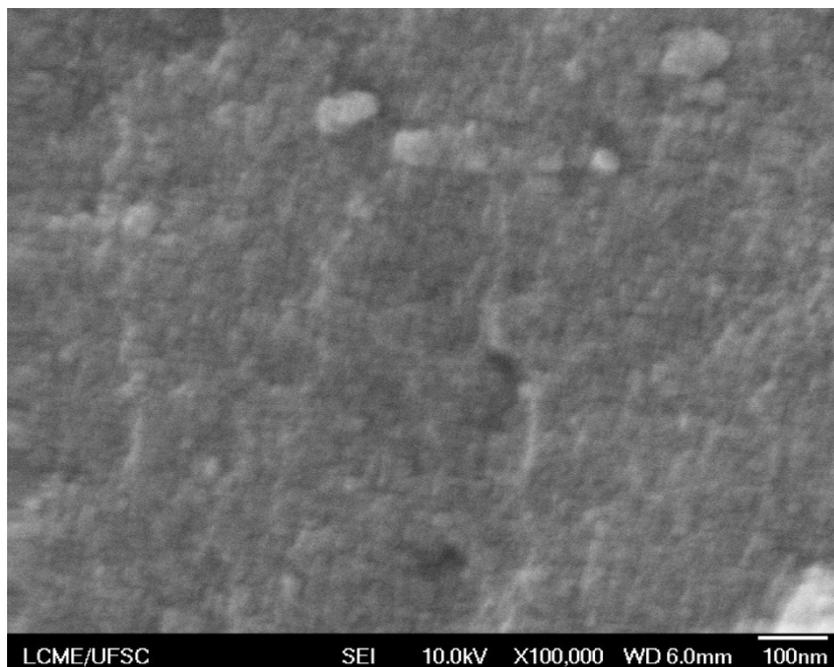
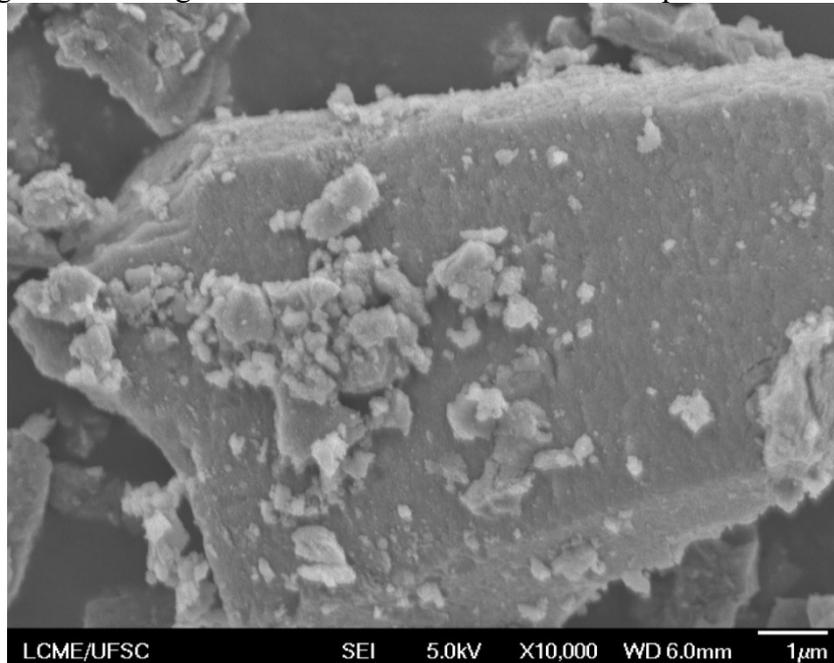


Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Analisando as imagens é possível verificar somente macroestruturas devido as limitações do equipamento. Ao ampliar a imagem para 10.000 vezes é possível notar a perda de resolução da imagem, dificultando a análise. Por esse motivo, as amostras foram analisadas

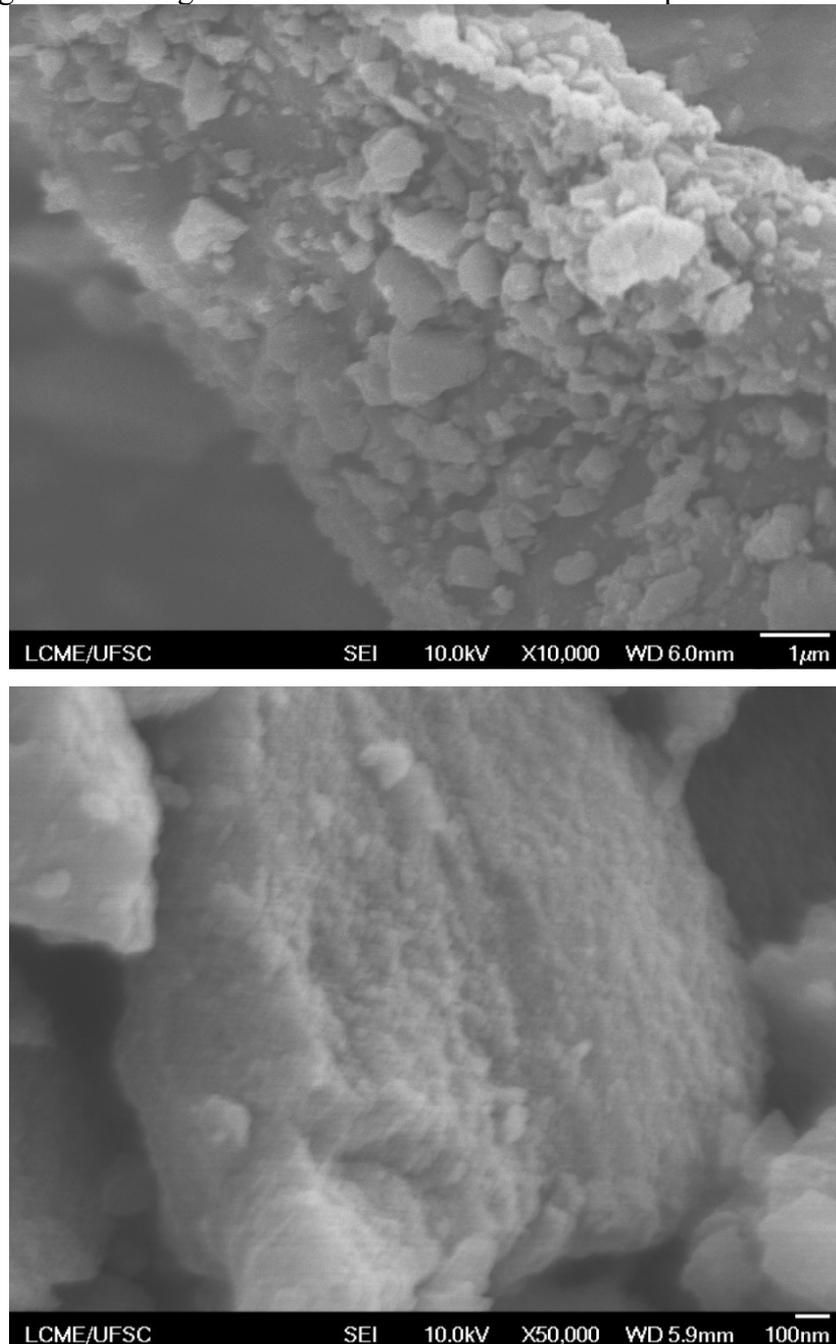
em um microscópio eletrônico de varredura acoplado com canhão de emissão de campo (FEG). As imagens para as amostras n.º 1 e n.º 9 são apresentadas nas Figuras 34 e 35.

Figura 34 – Imagens de FEG da amostra n.º 1 sem etapa de calcinação.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 35 – Imagens de FEG da amostra n.º 9 sem etapa de calcinação.

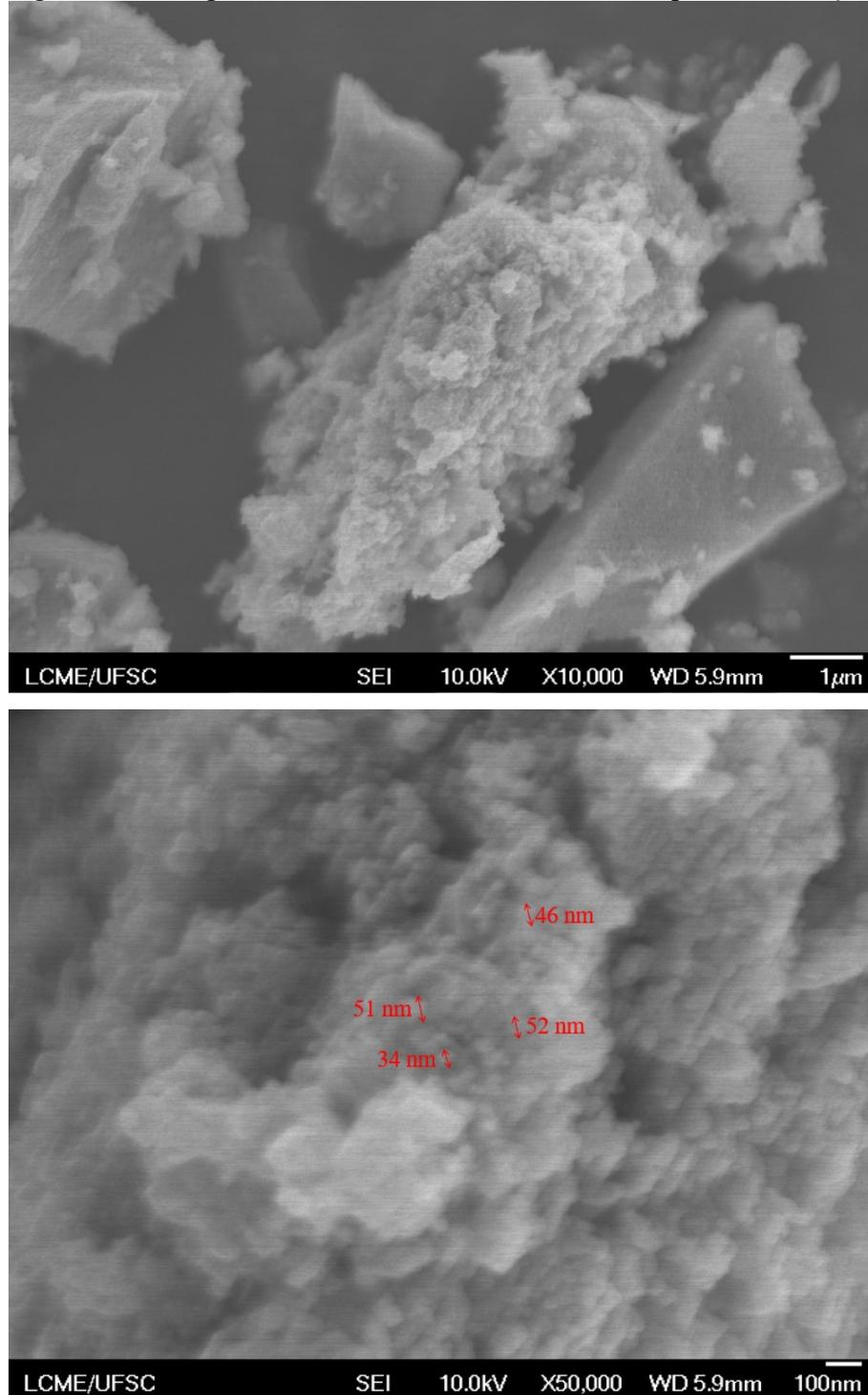


Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Analisando as Figuras 34 e 35, é possível verificar a existência de nanoestruturas aglomeradas em macroestruturas. Isso pode estar ocorrendo devido a presença das moléculas orgânicas oriundas do extrato de eucalipto que, além de ser o responsável pela redução do sal metálico, também é responsável pela estabilização dessas nanopartículas. As Figuras 36 e 37

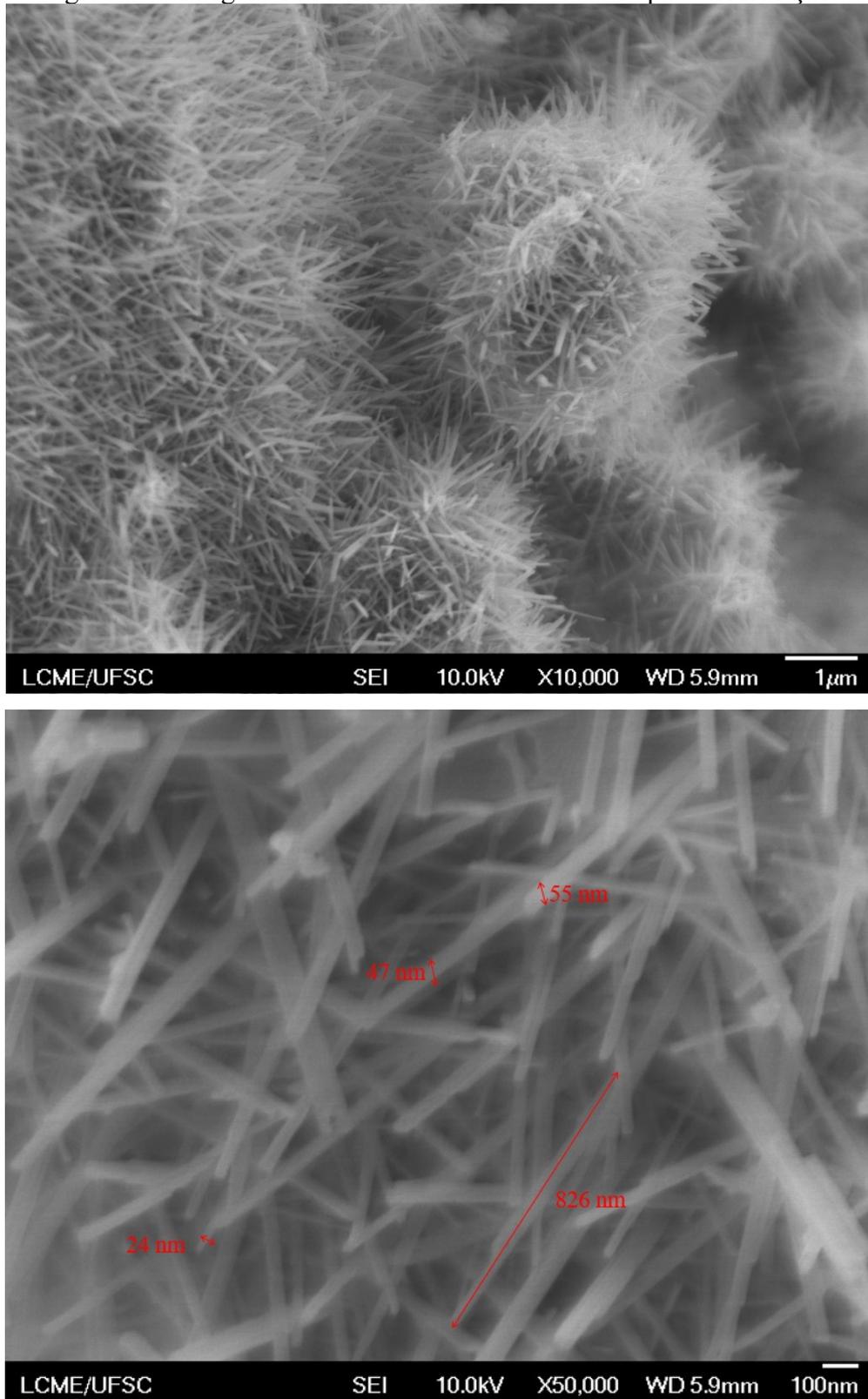
apresentam as imagens obtidas após a calcinação e tratadas com o software ImageJ® para a estimativa do tamanho de algumas partículas.

Figura 36 – Imagens de FEG da amostra n.º 1 com etapa de calcinação.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 37 – Imagens de FEG da amostra n.º 9 com etapa de calcinação.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Apesar das imagens das nanopartículas oriundas das sínteses com ambos os extratos apresentaram semelhanças antes da calcinação, observou-se, após esta etapa, uma grande diferença na morfologia das nanopartículas. Para a síntese utilizando extrato com eucalipto robusta houve a formação de nanopartículas arredondadas, enquanto para a síntese com o eucalipto citriodora houve a formação de nanofios/nanobastões com manganês.

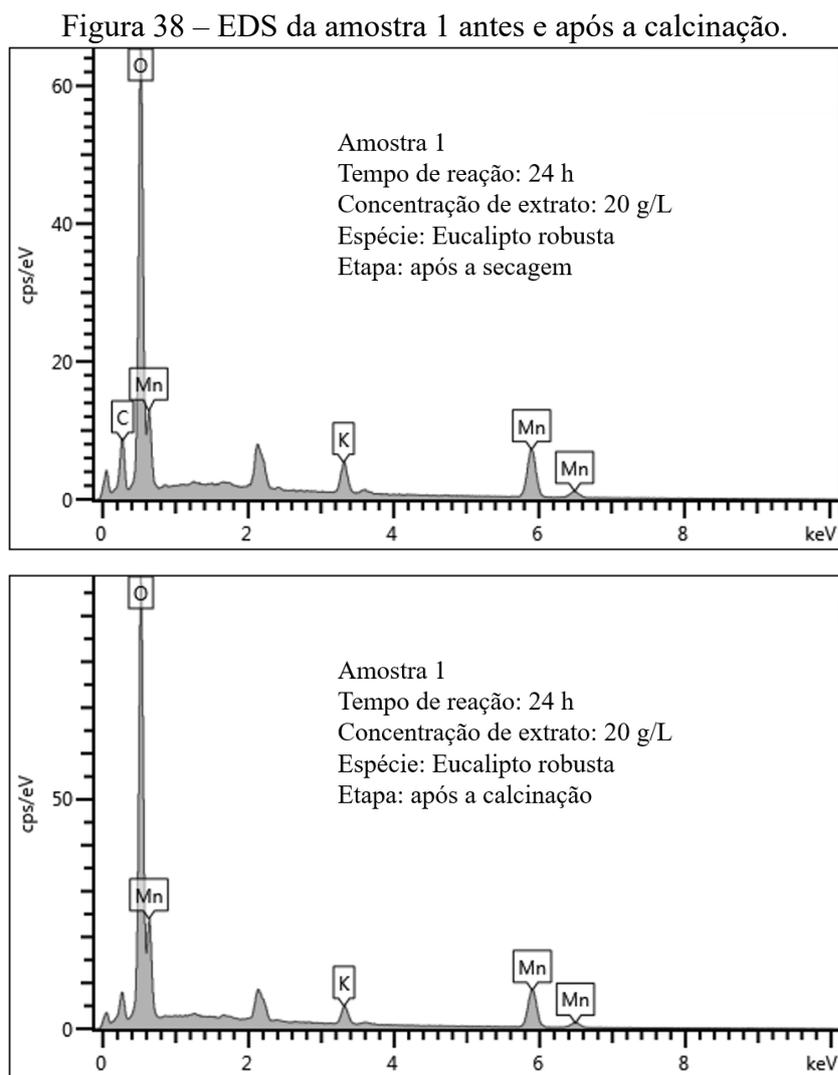
Nota-se que, em ambas as figuras, ao se aproximar o microscópio a 50.000 vezes, há a redução da resolução da imagem, dificultando a visualização correta das dimensões das nanopartículas. Por este motivo, a utilização de um microscópio eletrônico de transmissão (MET) se faz necessário. Apesar disso, é possível verificar a presença de nanopartículas esféricas em torno de 30 a 60 nm na Figura 36, enquanto que na Figura 37, os nanobastões de manganês apresentam diâmetros variados de 20 a 60 nm e comprimentos com mais de 800 nanômetros.

Abuzeid et al. (2018), também analisaram as nanopartículas de manganês obtidas através da síntese verde com MEV e MET. Através do MEV, os autores não conseguiram visualizar a morfologia das nanopartículas formadas, porém, através do microscópio eletrônico de transmissão, conseguiram verificar que havia partículas esféricas submicrométricas de 400 nm e nano agulhas interconectadas com diâmetro de 5 nm e comprimento de 100 nm, obtendo morfologia similar com a do presente trabalho.

Kamram et al. (2019) também obtiveram nanopartículas de manganês através da síntese verde. Os pesquisadores analisaram o produto com o MEV e concluíram que havia formação de nanopartículas esféricas com tendência a aglomerar. Porém, ao analisarem em um MET, conseguiram mensurar o tamanho das nanopartículas, as quais apresentaram diâmetros que variavam de 50 a 100 nm. Além disso, os pesquisadores concluíram que as MnNPs estavam na forma de aglomerados devido ao processo de formação. As nanopartículas foram geradas a partir da redução dos íons de Mn presentes na solução e revestidas pelas biomoléculas do extrato na superfície, revelando um mecanismo de redução seguido pelo capeamento por biomoléculas de forma similar ao encontrado, principalmente nas Figuras 34 e 35 deste trabalho, sem a etapa de calcinação.

### 4.3.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

Juntamente com a análise FEG foram realizadas as análises EDS das amostras 1 e 9 após a etapa de secagem e também após a calcinação. A Figura 38 apresenta o EDS obtido para a amostra 1.

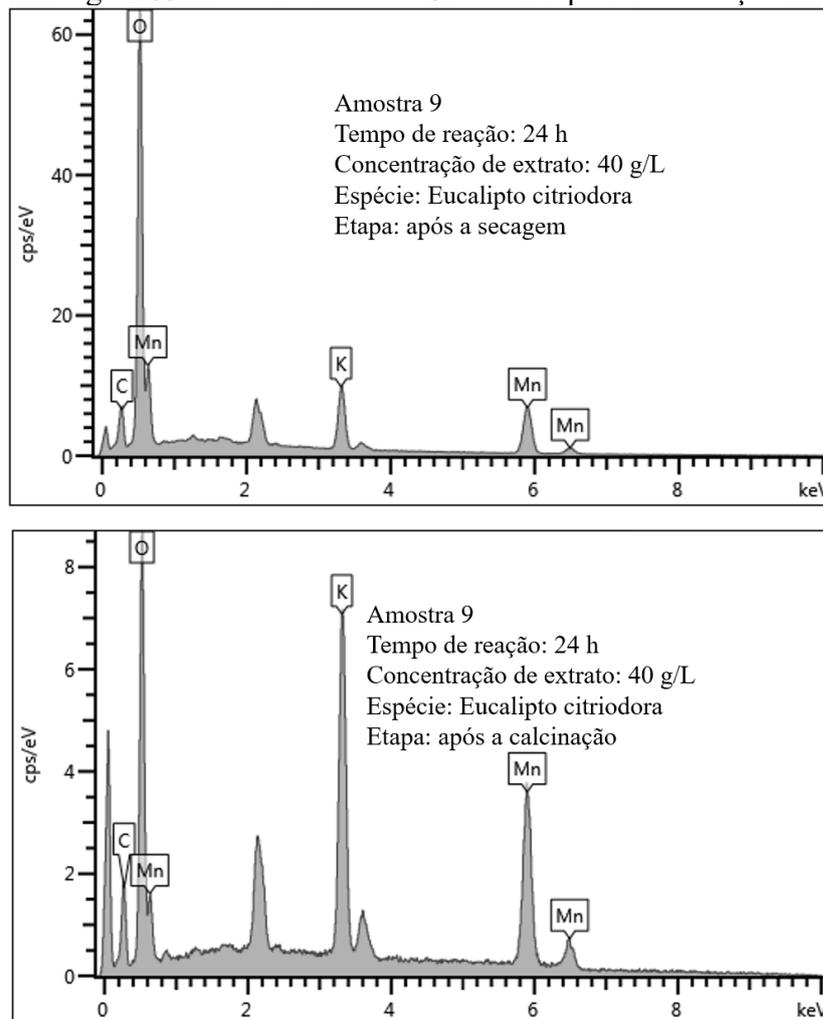


Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Avaliando a Figura 38, é possível verificar a presença de carbono na amostra antes e após o processo de calcinação, além disso, foi possível identificar átomos de manganês, oxigênio e potássio. A composição obtida no EDS é similar a encontrada no DRX, havendo os elementos dos compostos  $Mn_2O_3$  e  $K_{1,33}Mn_8O_{16}$ .

A Figura 39 apresenta o EDS obtido para a amostra 9.

Figura 39 – EDS da amostra 9 antes e após a calcinação.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A Figura 39 revela uma forte redução nos átomos de oxigênio presentes na amostra, o que não ocorre tanto para o carbono. Isso pode estar ocorrendo devido a mudança nas estruturas dos compostos durante a etapa de calcinação, bem como a degradação das biomoléculas do extrato vegetal. A composição apresentada após a calcinação confere com os dados obtidos através do DRX, apresentando os elementos dos compostos  $MnO_2$ , K e  $MnCO_3$ .

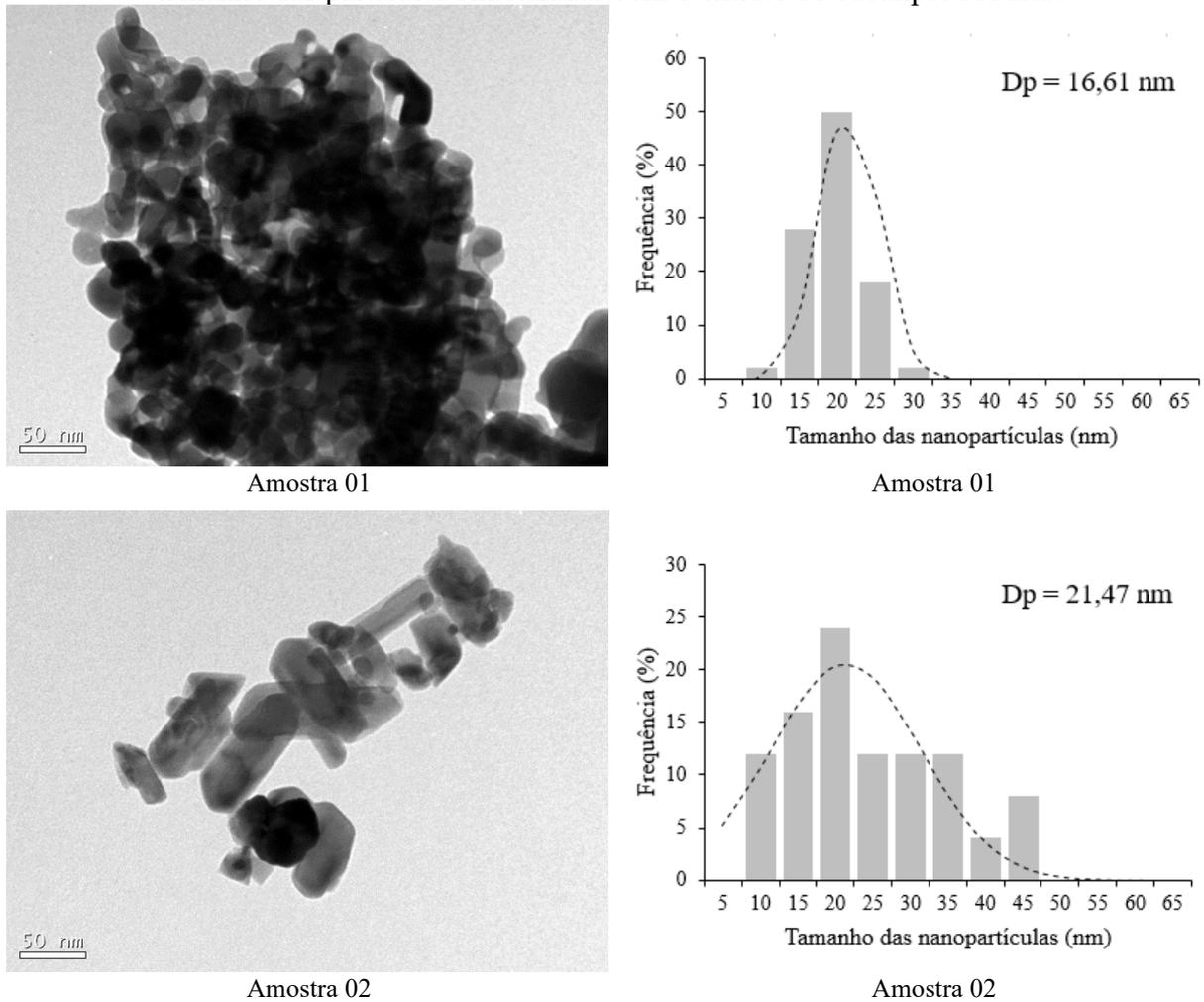
Asaikkutti et al. (2016) analisaram as nanopartículas de manganês obtidas através da síntese verde com casca de abacaxi por meio de MEV e EDS. No MEV visualizaram nanopartículas esféricas de 40 a 50 nm e o EDS apresentou apenas os elementos manganês e oxigênio, com pequenos traços de outros elementos. A principal diferença entre o presente trabalho, além da escolha do extrato, está no processo de lavagem das nanopartículas, onde os pesquisadores realizaram a lavagem com etanol diversas vezes, o qual não foi realizado no

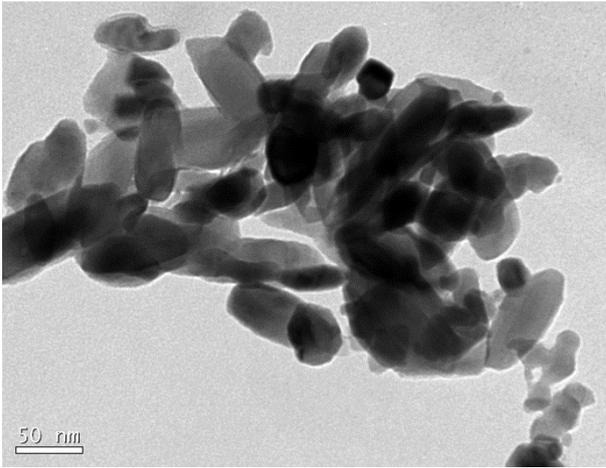
presente trabalho visando reduzir etapas de processo, bem como os custos de obtenção das nanopartículas.

#### 4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

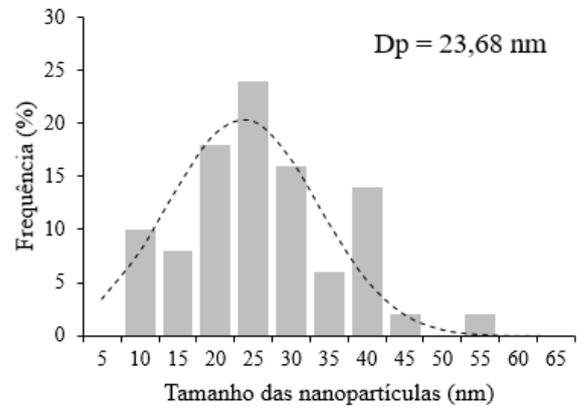
As Figuras 40 e 41 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de transmissão para as amostras 1 a 7 e 8 a 14, respectivamente, do planejamento fatorial, bem como a distribuição de frequência com os tamanhos médios obtidos a partir das medidas geradas no software ImageJ<sup>®</sup>.

Figura 40 – Imagens da microscopia eletrônica de transmissão e distribuição de frequência do tamanho das partículas sintetizadas com o extrato de eucalipto robusta.

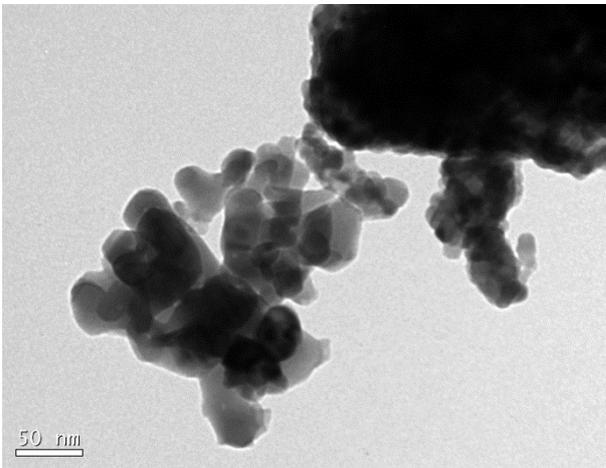




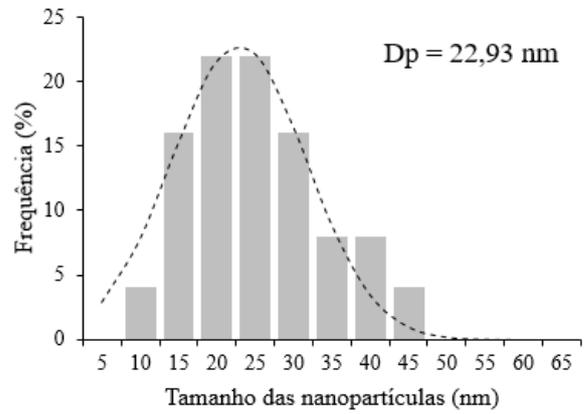
Amostra 03



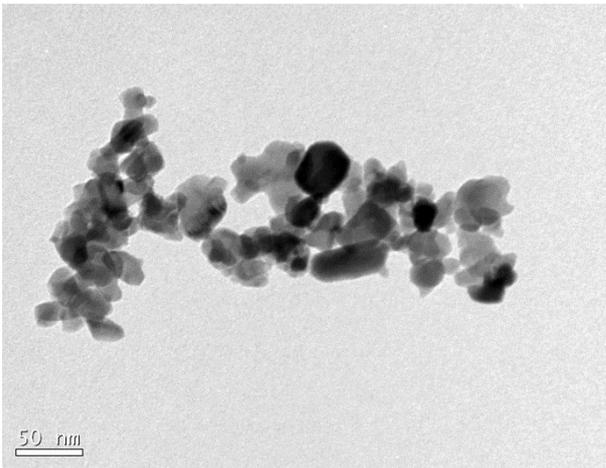
Amostra 03



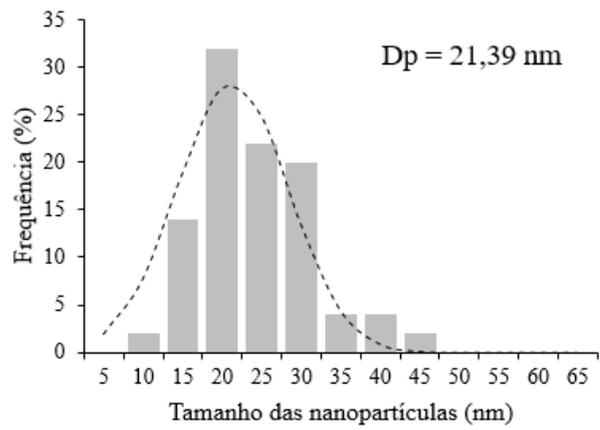
Amostra 04



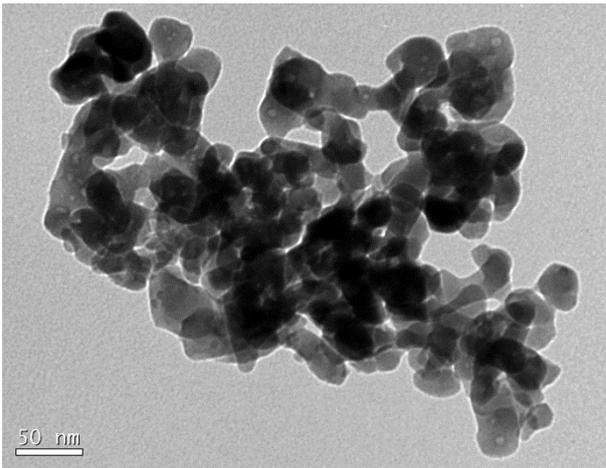
Amostra 04



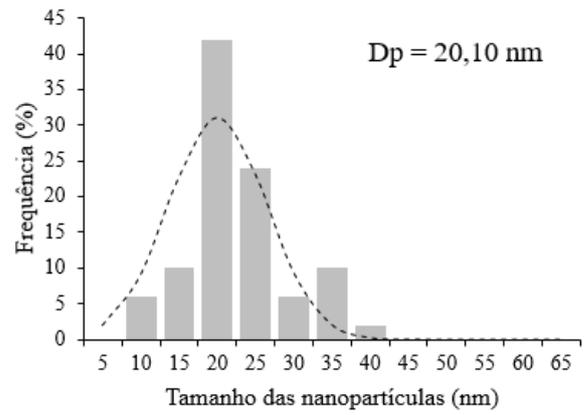
Amostra 05



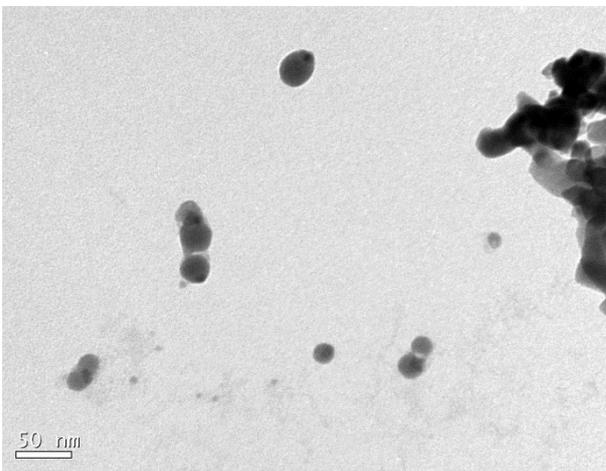
Amostra 05



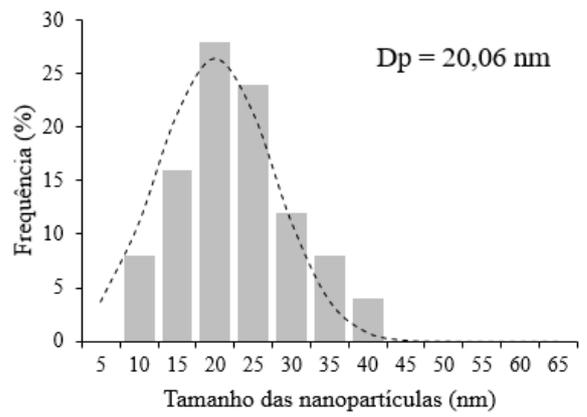
Amostra 06



Amostra 06



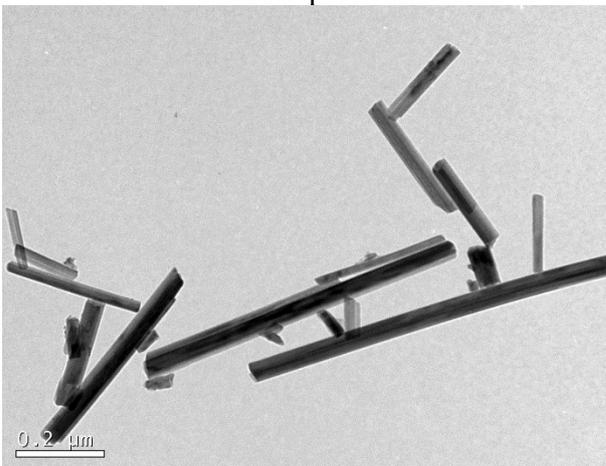
Amostra 07



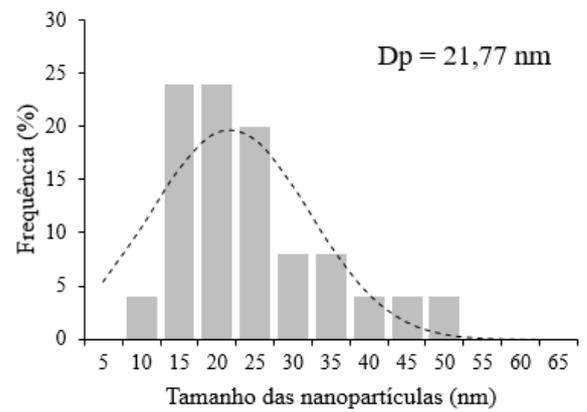
Amostra 07

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

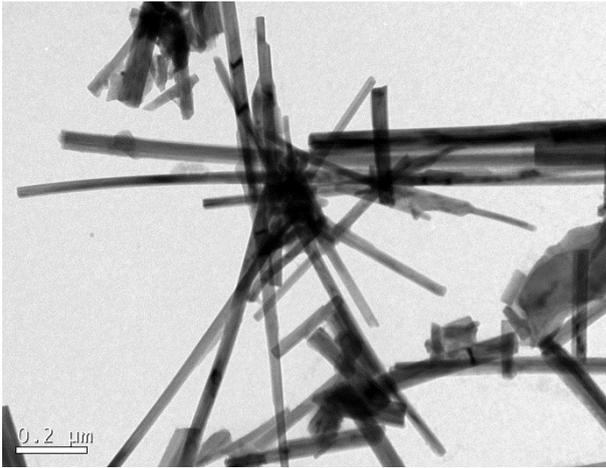
Figura 41 – Imagens da microscopia eletrônica de transmissão e distribuição de frequência do tamanho das partículas sintetizadas com o extrato de eucalipto citriodora.



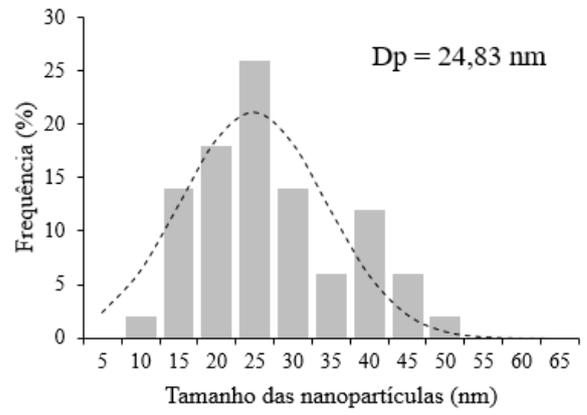
Amostra 08



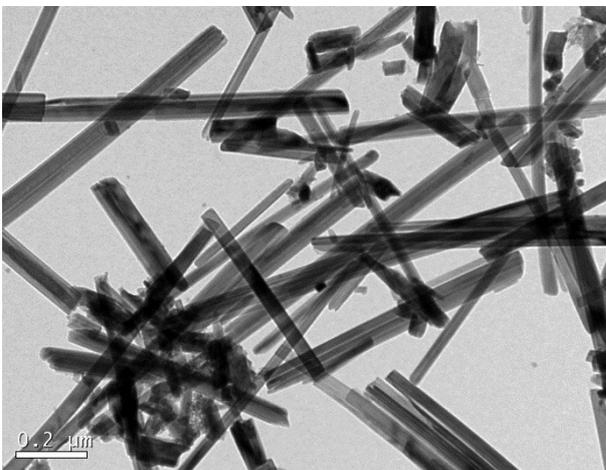
Amostra 08



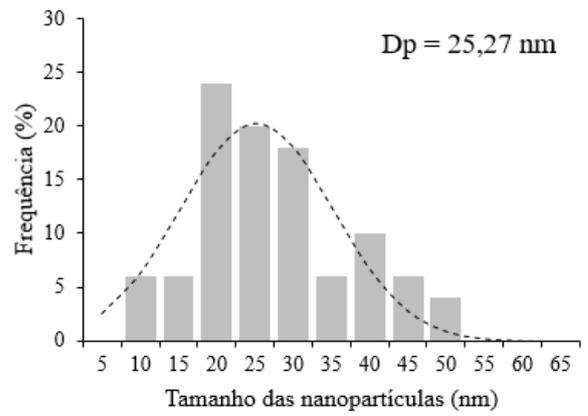
Amostra 09



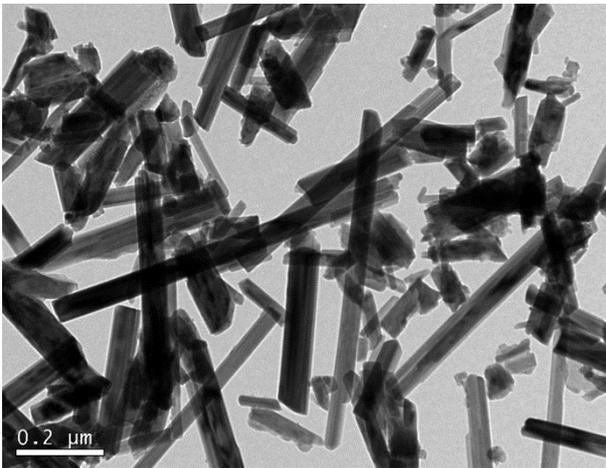
Amostra 09



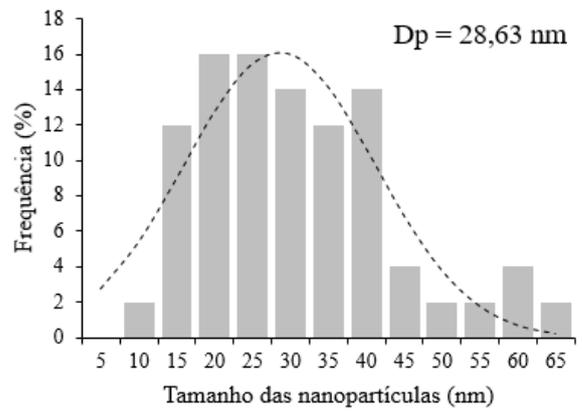
Amostra 10



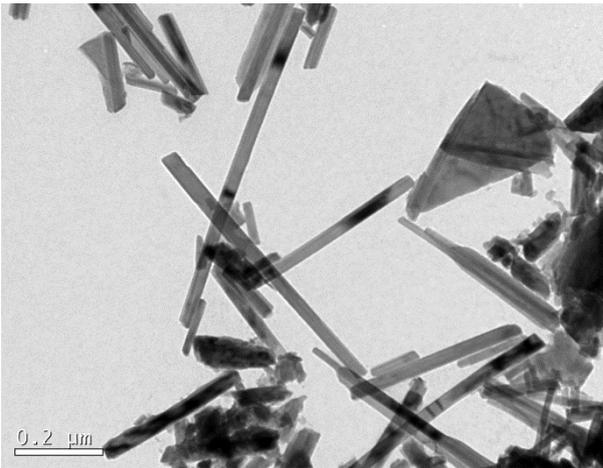
Amostra 10



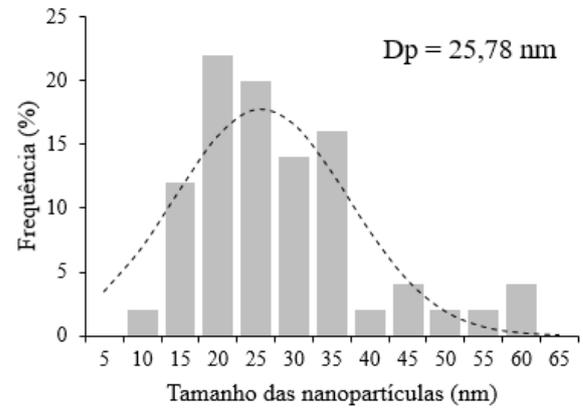
Amostra 11



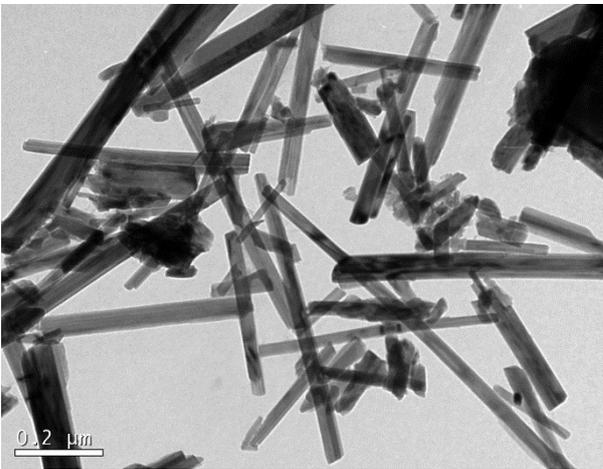
Amostra 11



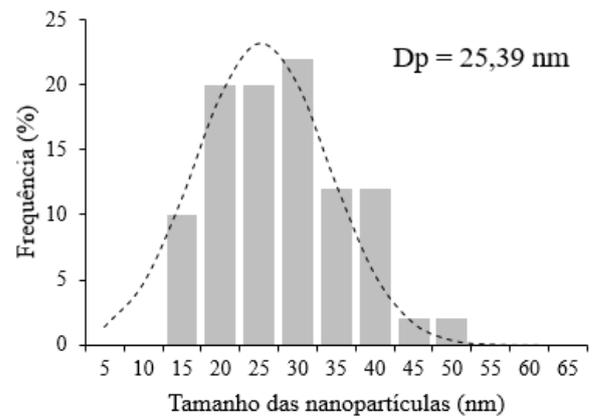
Amostra 12



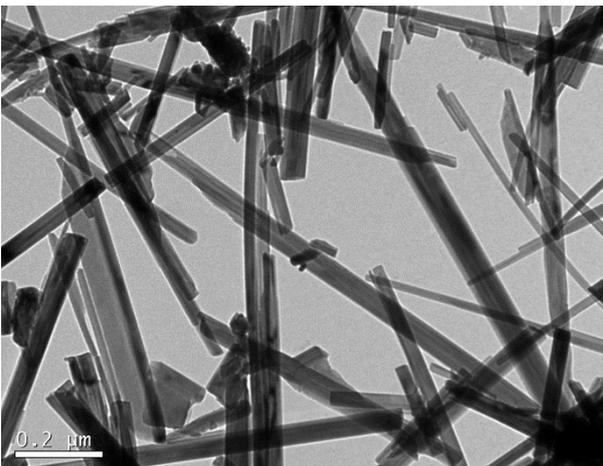
Amostra 12



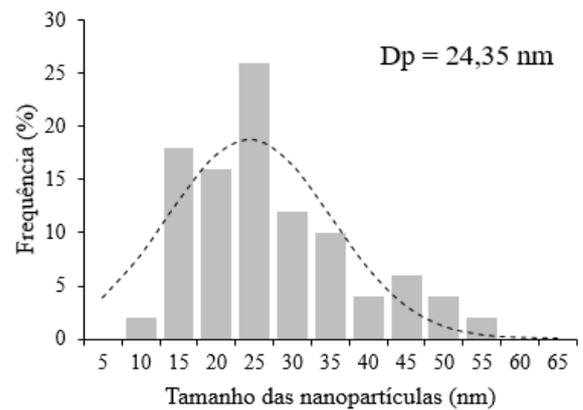
Amostra 13



Amostra 13



Amostra 14



Amostra 14

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Conforme discutido no item 4.3, as imagens MET reafirmam as imagens visualizadas através do FEG, comprovando as diferenças na morfologia das nanopartículas a partir da variação do extrato vegetal. Os experimentos que utilizaram o extrato de eucalipto robusta

tenderam a formar morfologia arredondada, enquanto os que utilizaram o extrato de eucalipto citriodora formaram nanobastões. Todos os experimentos apresentaram tendência a se aglomerar, característica comum das nanopartículas.

Analisando a Figura 40, nota-se que a distribuição mais homogênea ocorreu na condição de menor tempo e menor concentração de extrato de eucalipto robusta, que coincide com o menor diâmetro médio de nanopartícula encontrado. Por outro lado, o terceiro experimento, com a menor concentração de extrato e maior tempo de reação, apresentou uma maior variação na distribuição, que coincide com o maior diâmetro de partícula encontrado.

Avaliando a Figura 41, é possível verificar que o menor diâmetro de partícula foi verificado na menor concentração de extrato de eucalipto citriodora e menor tempo de reação, igualmente como ocorreu com a síntese utilizando o extrato de eucalipto robusta. Dessa forma, é possível notar que o tempo e a concentração exercem influência no tamanho das partículas, isso pode estar ocorrendo devido à natureza do processo *bottom up*, onde os íons de manganês presentes no meio são reduzidos pelos compostos oriundos do extrato e posteriormente são aglomerados em partículas na escala nanométrica. Ou seja, quanto menor o tempo, menor será o contato com os compostos redutores e menor serão os aglomerados, de maneira análoga ocorre com a concentração de extrato.

#### **4.4.1 Comparação Diâmetro Médio das Partículas com o Tamanho do Cristalito**

Com o objetivo de determinar o tamanho médio das nanopartículas, bem como a distribuição desses tamanhos, realizou-se medições com o apoio do software ImageJ® e plotou-se em um gráfico de histogramas juntamente com a curva de distribuição normal. Por meio dos histogramas, é possível analisar que apresentaram uma baixa dispersão, indicando uma homogeneidade entre o tamanho das partículas encontradas. Em algumas imagens foram contabilizadas apenas 25 partículas, como no caso das amostras 2, 7 e 8, devido a elevada dispersão durante a análise no MET, dificultando a concentração de um maior número de partículas em uma mesma imagem. Já para as demais amostras, foram contabilizadas 50 partículas.

A Tabela 22 apresenta os diâmetros médios encontrados através da microscopia eletrônica de transmissão, bem como os tamanhos de cristalito encontrados com o DRX.

Tabela 22 – Diâmetro médio das partículas (Dp) obtido a partir das imagens MET e tamanho de cristalito obtidos a partir do DRX.

Amostra	Dp MET (nm)	Tamanho do cristalito DRX (nm)
01	16,61	28,69
02	21,47	24,50
03	23,68	27,36
04	22,93	23,77
05	21,39	26,95
06	20,10	27,12
07	20,06	26,40
08	21,77	19,44
09	24,83	20,08
10	25,27	14,14
11	28,63	26,18
12	25,78	18,59
13	25,39	18,46
14	24,35	20,15

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A Tabela 22 apresenta os diâmetros das nanopartículas médios obtidos em cada um dos ensaios. É possível observar pequenas variações entre os tamanhos observados nas imagens MET com o tamanho do cristalito obtido através da equação de Scherrer. De modo geral, os valores não divergiram, revelando que o tamanho do cristalito se aproxima do tamanho real.

Os resultados na literatura também confirmam a similaridade entre os tamanhos de cristalito e aqueles encontrados através de microscopia de MnNPs sintetizadas a partir de rotas verdes. Estes tamanhos encontram-se na Tabela 23.

Tabela 23 – Comparação do tamanho do cristalito com o diâmetro das partículas encontrados através de microscopia na literatura.

Referência	Dp microscopia (nm)	Tamanho do cristalito DRX (nm)
(ABUZEID et al., 2018)	Nano agulhas com 5 nm de diâmetro	8,0
(KUMAR et al., 2017)	3,5	1,8
(SHARMA et al., 2016)	20-30	18,2

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

O resultado do tamanho médio das partículas foi utilizado como resposta para o planejamento fatorial proposto, tornando possível avaliar quais fatores foram significantes para a redução do tamanho das nanopartículas. A análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial do eucalipto robusta sobre o tamanho da partícula está apresentada na Tabela 24.

Tabela 24 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial para a o tamanho das nanopartículas sintetizadas através da espécie robusta.

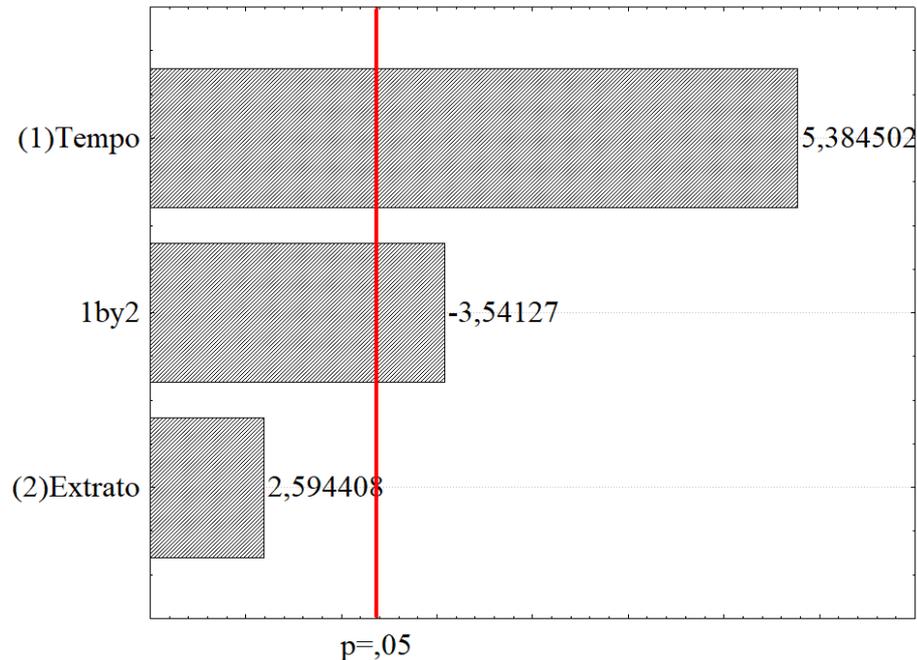
ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F	p
(1) Tempo	18,19	1	18,19	28,99	0,012
(2) Extrato	4,22	1	4,22	6,73	0,081
1*2	7,87	1	7,87	12,54	0,038
Erro	1,88	3	0,63		
Total	32,16	6			

$R^2 = 0,94$

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

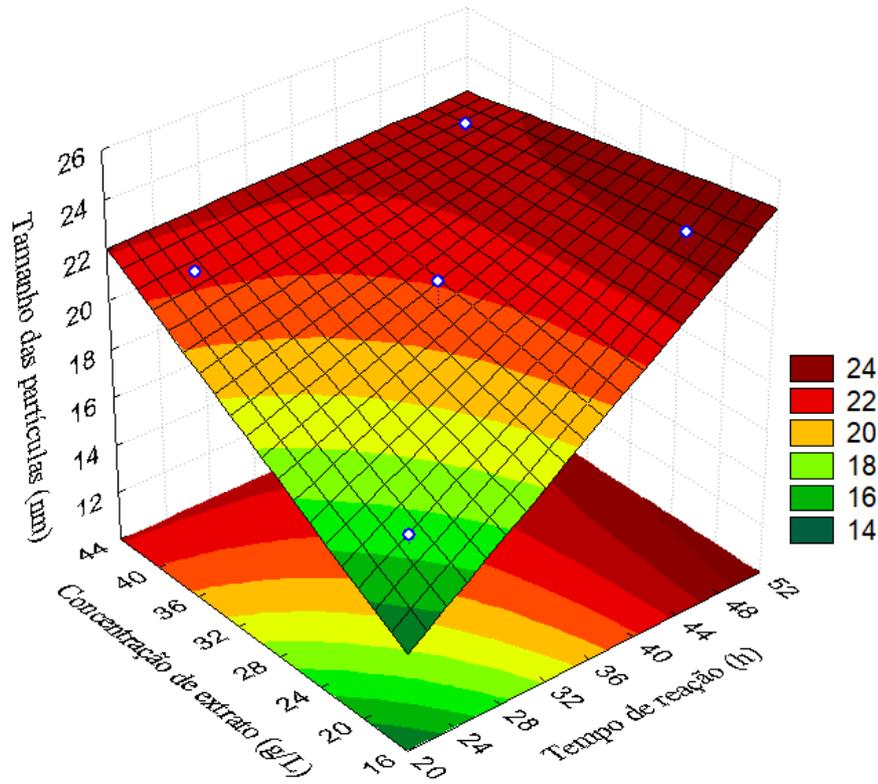
A análise de variância (ANOVA) indicou uma porcentagem de variação explicada de 94%, onde o tempo de reação e a interação entre os dois fatores produziram efeitos significativos ( $p < 0,05$ ). A Figura 42 apresenta o gráfico de pareto com relação ao tamanho da nanopartícula obtido na síntese verde com o uso do extrato de eucalipto robusta, enquanto a Figura 43 apresenta o gráfico de superfície de resposta para facilitar a visualização dos parâmetros variados e seu efeito no diâmetro médio das partículas.

Figura 42 – Gráfico de pareto do tamanho das nanopartículas sintetizadas através do extrato de eucalipto robusta.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 43 – Superfície de resposta para a interação entre a concentração de extrato de eucalipto robusta e o tempo de reação com relação ao tamanho das partículas.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Nas Figuras 42 e 43 é possível observar que a variação do tempo e a interação entre os dois fatores, estatisticamente, influenciou o tamanho do cristalito. É possível notar que quanto menor a concentração de extrato, aliado ao menor tempo, menor será o diâmetro das nanopartículas, diferentemente do que ocorreu com o tamanho do cristalito. De certa forma, o aumento da concentração de extrato favorece a redução do tamanho do cristalito, mas ao se analisar o diâmetro médio da partícula, verifica-se que este aumenta. O tamanho do cristalito consiste no tamanho dos cristais formados, sendo diferente do tamanho da nanopartícula, pois esta pode apresentar-se em um conjunto de cristalitos aglomerados. Por esse motivo, o extrato vegetal pode estar impedindo o processo de cristalização. Porém, ao se analisar no MET, as partículas encontram-se aglomeradas, resultando em tamanhos maiores.

A análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial do eucalipto citriodora sobre o tamanho médio das nanopartículas está apresentada na Tabela 25.

Tabela 25 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial para a o tamanho das nanopartículas sintetizadas através da espécie citriodora.

ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F	p
(1) Tempo	13,32	1	13,32	36,44	0,009
(2) Extrato	10,30	1	10,30	28,18	0,013
1*2	0,02	1	0,02	0,062	0,820
Erro	1,10	3	0,36		
Total	24,74	6			

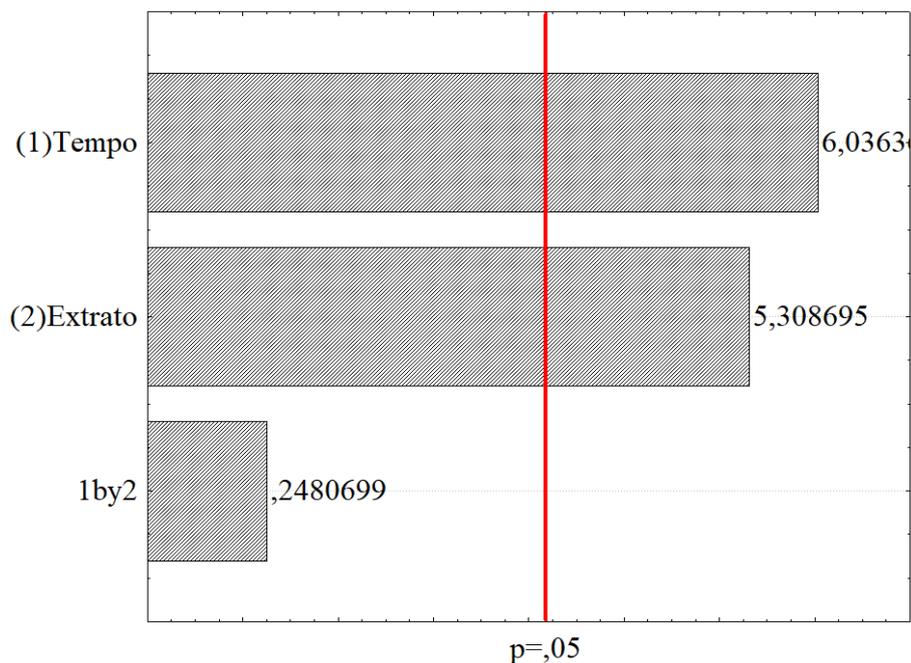
$R^2 = 0,96$

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A análise de variância (ANOVA) indicou uma porcentagem de variação explicada de 96%, onde ambos os fatores produziram efeitos significativos ( $p < 0,05$ ).

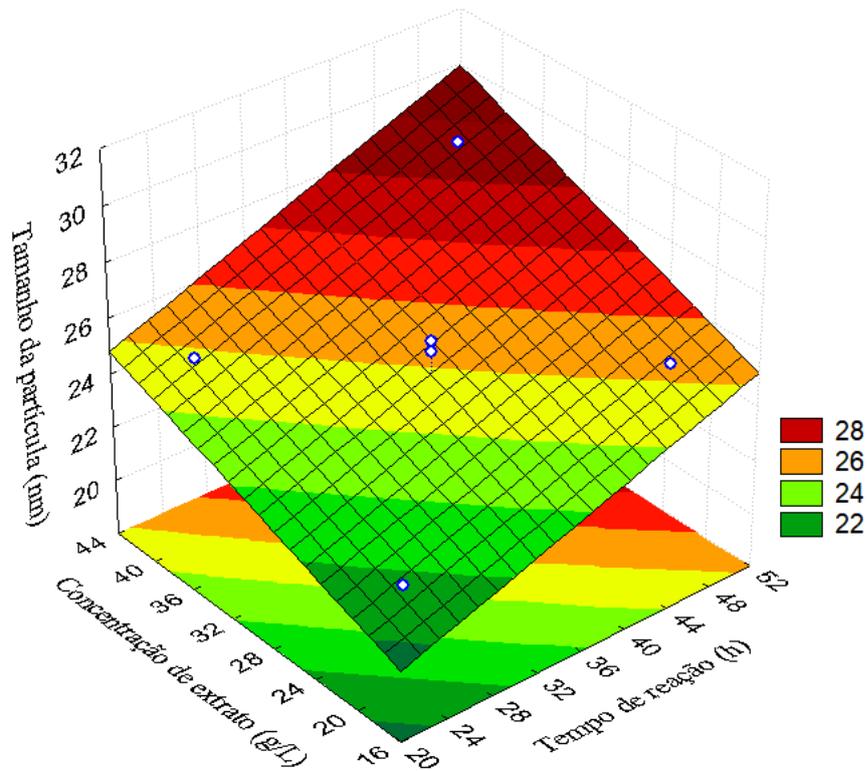
A Figura 44 apresenta o gráfico de pareto com relação ao tamanho da nanopartícula obtido na síntese verde com o uso do extrato de eucalipto citriodora, enquanto a Figura 45 apresenta o gráfico de superfície de resposta para facilitar a visualização dos parâmetros variados e seu efeito no diâmetro médio das partículas.

Figura 44 – Gráfico de pareto do tamanho das nanopartículas sintetizadas através do extrato de eucalipto citriodora.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 45 – Superfície de resposta para a interação entre a concentração de extrato de eucalipto citriodora e o tempo de reação com relação ao tamanho das partículas.



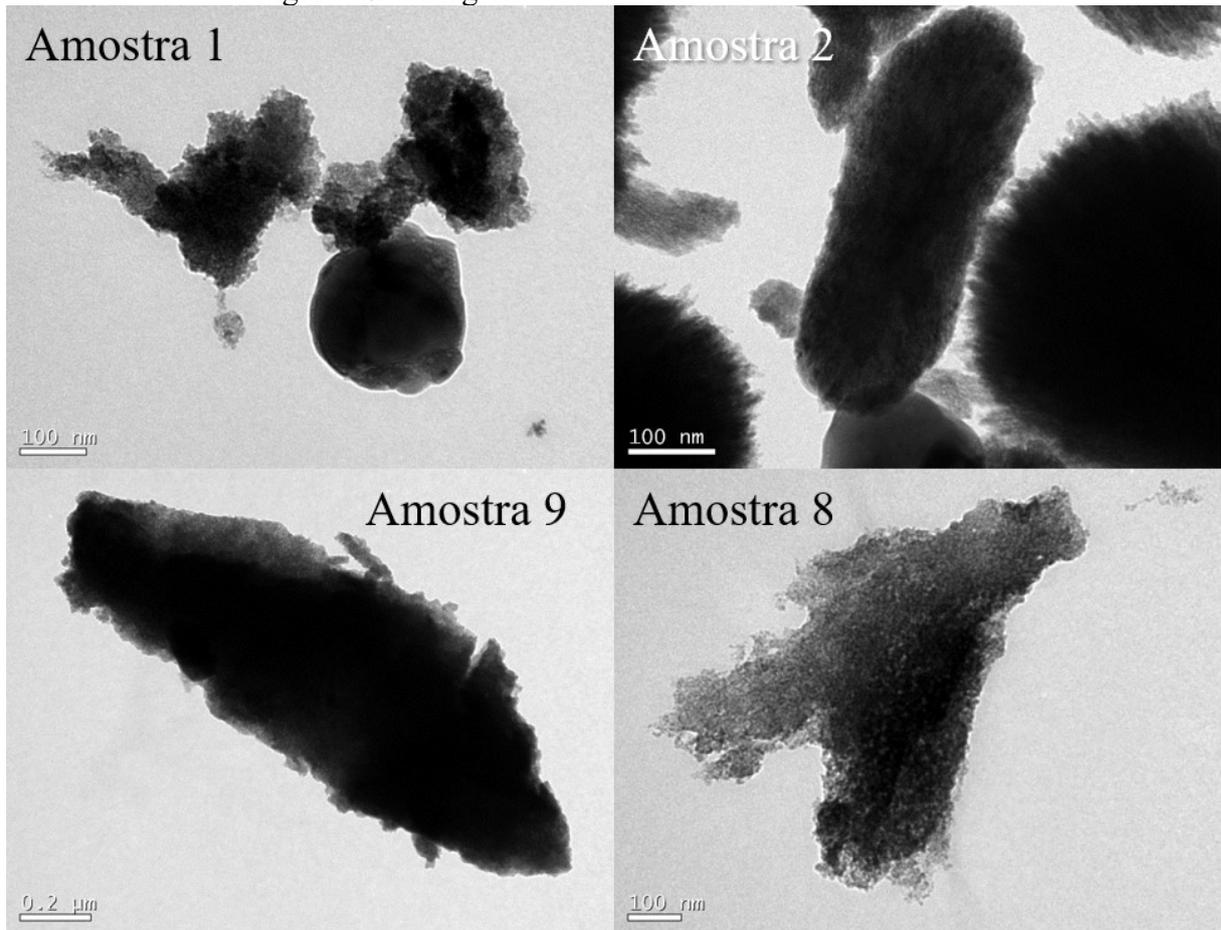
Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Nas Figuras 45 e 46 é possível verificar que houve um efeito muito similar ao apresentado pela síntese utilizando a outra espécie de eucalipto, onde o aumento de extrato e tempo da reação resultaram em um aumento do diâmetro médio das nanopartículas. Porém, ao se comparar com os dados obtidos do tamanho de cristalito através do DRX, é possível analisar que o tamanho do cristalito acompanhou o tamanho da nanopartícula, revelando que o extrato de citriodora interfere menos no processo de cristalização do que o extrato de eucalipto robusta.

#### 4.4.2 Análise da Microscopia Eletrônica de Transmissão Antes da Calcinação

As amostras 1 e 2, do processo de síntese com o extrato de eucalipto robusta, e as amostras 8 e 9, sintetizadas com o extrato de eucalipto citriodora, também foram analisadas no MET antes do processo de calcinação. As imagens estão apresentadas na Figura 46.

Figura 46 – Imagens MET das amostras não calcinadas.



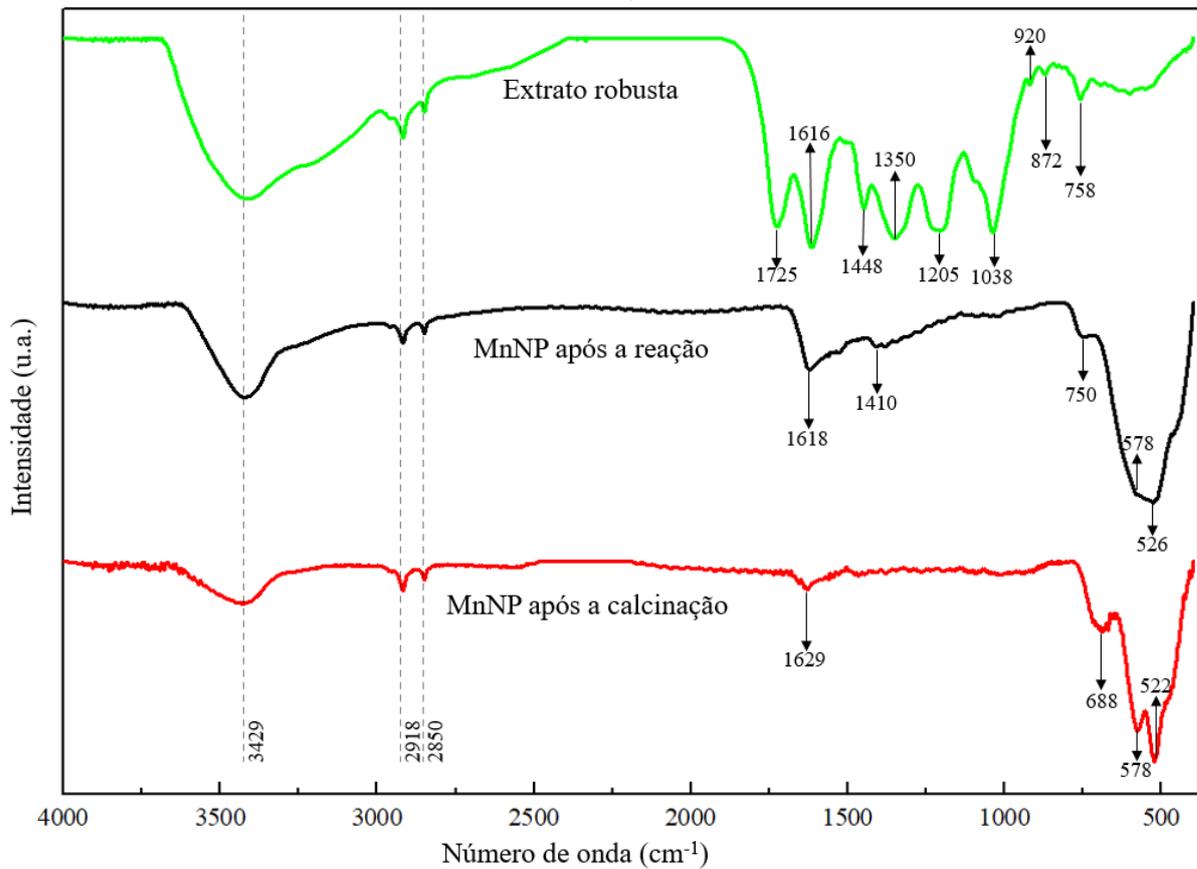
Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Na Figura 46 é possível analisar a formação de nanopartículas aglomeradas com morfologias similares entre as espécies de eucalipto. Conforme já foi apresentado na seção 4.3, as imagens de FEG também revelaram que, apesar de inicialmente as amostras de ambos os experimentos apresentarem características similares, após a etapa de calcinação há a formação de diferentes morfologias.

#### 4.5 FTIR

Os espectros de FTIR dos extratos de eucalipto robusta e citriodora, bem como as nanopartículas de manganês obtidas antes e após a calcinação com cada um dos extratos (amostras 1 e 9) encontram-se nas Figuras 47 e 48, respectivamente.

Figura 47 – Espectro de FTIR do extrato de eucalipto robusta e da amostra 1 antes e após a calcinação.

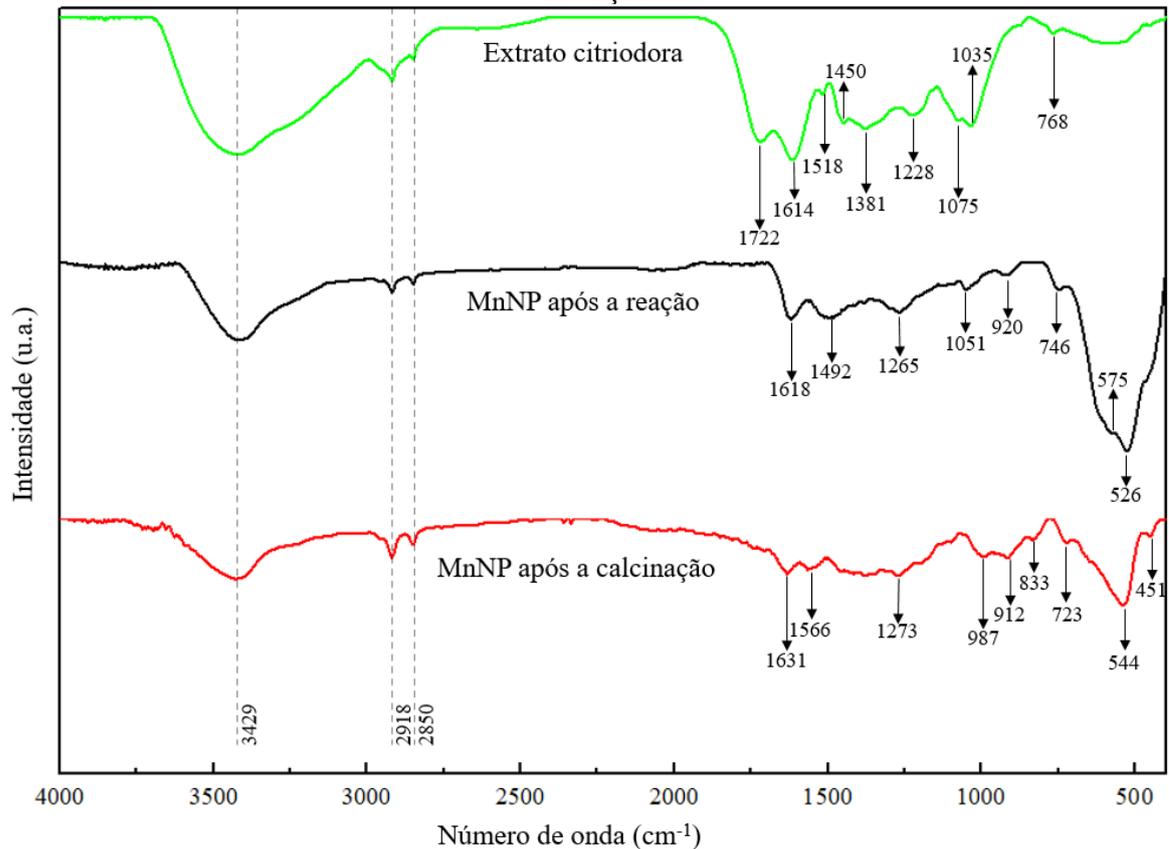


Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Em ambas as figuras é possível notar a existência das bandas  $3429\text{ cm}^{-1}$ ,  $2918\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ . A banda  $3429\text{ cm}^{-1}$ , equivalente ao estiramento do grupo OH, pode estar associada principalmente à presença de álcoois e fenóis no extrato, enquanto, após a síntese, pode estar também associada a presença de água residual nas amostras ou adsorvida do ambiente (KULKARNI; SURYAWANSHI; KULKARNI, 2015).

As bandas  $2918\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  podem se referir ao estiramento de ligações C-H de alcanos, como também foi observado por Manjula et al. (2019), na síntese de MnNP através de rota verde e também por Ali et al. (2015), na síntese verde de nanopartículas de prata utilizando eucalipto. Estes compostos estão presentes no extrato e persistiram nas amostras mesmo após a etapa de calcinação.

Figura 48 – Espectro de FTIR do extrato de eucalipto citriodora e da amostra 9 antes e após a calcinação.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Os extratos de eucalipto de ambas as espécies apresentam bandas características muito similares. A banda em torno de  $1725 \text{ cm}^{-1}$  pode indicar a presença do estiramento de ligações  $\text{C}=\text{O}$ , como de carbonilas, aldeídos, ésteres e cetonas. A banda  $1616 \text{ cm}^{-1}$  pode referir-se à presença de dobramento da ligação  $\text{N-H}$  de amins primárias e estiramento de  $\text{C-C}$  de compostos aromáticos. A banda  $1518 \text{ cm}^{-1}$  pode indicar a presença de estiramento de ligações  $\text{N-O}$  de nitro compostos e  $\text{C-C}$  de aromáticos. A banda em torno de  $1448 \text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento de  $\text{C-N}$  de agrupamentos amino aromáticos. As bandas em torno de  $1350 \text{ cm}^{-1}$  acusam a existência de estiramento de ligações  $\text{N-O}$  de nitro compostos e dobramento de  $\text{C-H}$  de alcanos. Já as bandas em torno de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  e  $1040 \text{ cm}^{-1}$  comprovam a presença de estiramento de ligações  $\text{C-N}$  de amins alifáticas e  $\text{C-O}$  de ésteres, éteres, álcoois e ácidos carboxílicos, estruturas presentes entre os compostos apresentados na seção 2.3.1 (CRUZ; GALLIO; GATTO, 2020; KULKARNI; SURYAWANSHI; KULKARNI, 2015; MO et al., 2015).

A diferença entre as bandas do extrato e após a síntese das MnNPs indica que os compostos podem ter participado da reação de redução do manganês. Enquanto isso, a presença remanescente de compostos do extrato no espectro das nanopartículas indica que estes compostos orgânicos podem estar estabilizando as nanopartículas (CRUZ; GALLIO; GATTO, 2020).

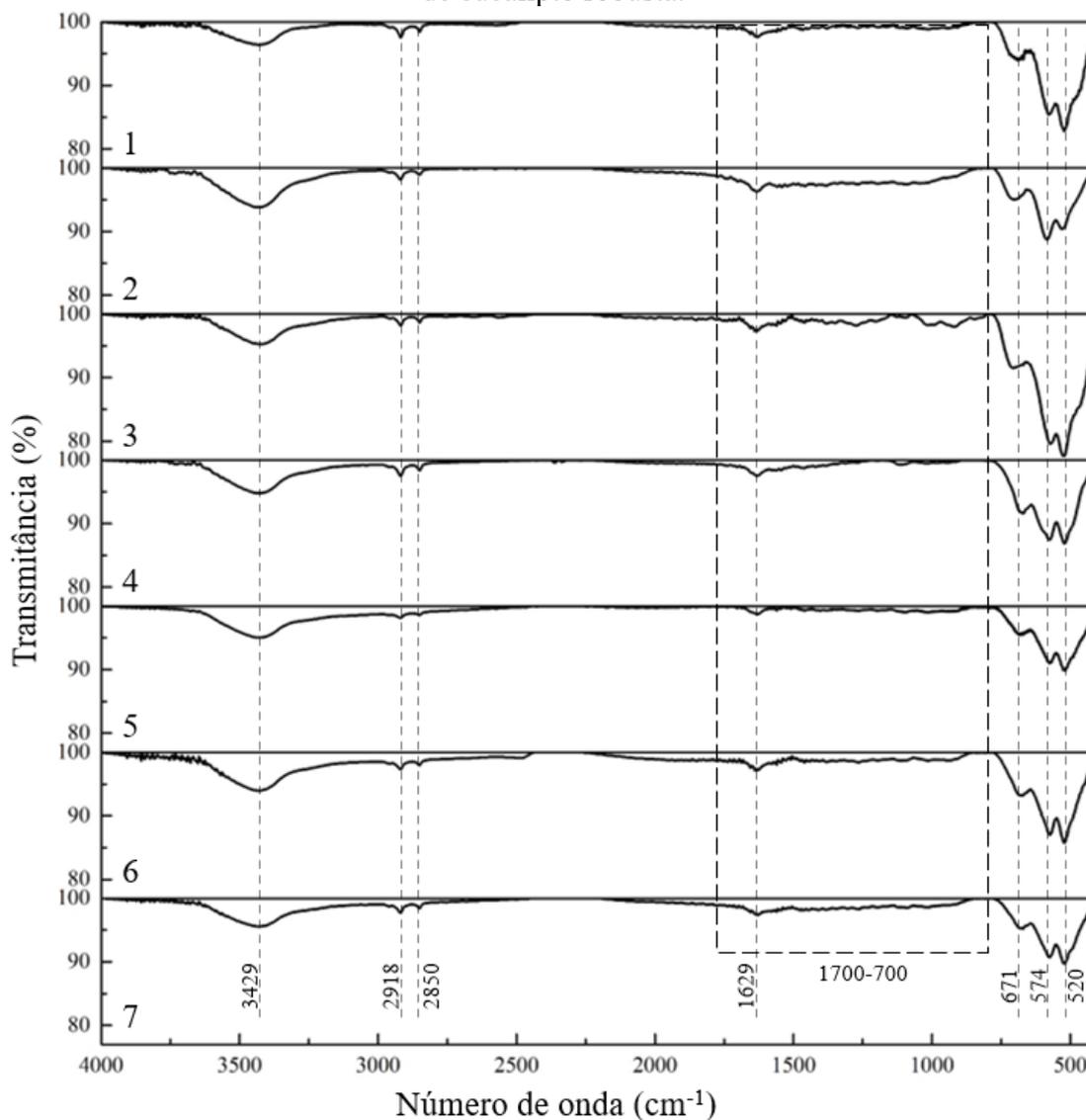
A banda em torno de  $1620\text{ cm}^{-1}$ , após o processo de síntese e também notado após o processo de calcinação das MnNPs, pode referir-se à deformação angular nas ligações OH combinadas com átomos de manganês (JASSAL et al., 2016).

Analisando o espectro de FTIR das nanopartículas sintetizadas com os dois extratos, antes e após a etapa de calcinação, notam-se bandas características nos quatro experimentos. A banda em torno de  $526\text{ cm}^{-1}$  a  $544\text{ cm}^{-1}$  pode estar associada ao estiramento das ligações O-Mn-O, indicando a formação de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  na síntese com o eucalipto citriodora, e também representa as ligações existentes nas nanopartículas de  $\text{K}_{1,33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ , sintetizadas com o extrato de eucalipto robusta. Além disso, em ambas as figuras é possível notar bandas entre  $688\text{ cm}^{-1}$  e  $750\text{ cm}^{-1}$ , que ocorrem também devido a presença de ligações O-Mn-O (JAYANDRAN; MUHAMED HANEEFA; BALASUBRAMANIAN, 2015; MOON et al., 2015).

A banda  $578\text{ cm}^{-1}$  apresentada na Figura 47, está relacionada à vibração de distorção da ligação Mn-O em um ambiente octaédrico, que pode estar interligado com a presença de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  no composto, conforme observado também por Jassal et al. (2016). Já a banda apresentada somente na Figura 48, em  $451\text{ cm}^{-1}$ , ocorre devido a presença da vibração de manganês ( $\text{Mn}^{+3}$ ) em um ambiente octaédrico, conforme observado também por Asaikkutti et al. (2016).

Os espectros de FTIR para as demais amostras calcinadas estão apresentados nas Figuras 49 e 50 para a síntese com o extrato de eucalipto robusta e citriodora, respectivamente.

Figura 49 – Espectro de FTIR das amostras 1 a 7 após a calcinação sintetizadas com o extrato de eucalipto robusta.



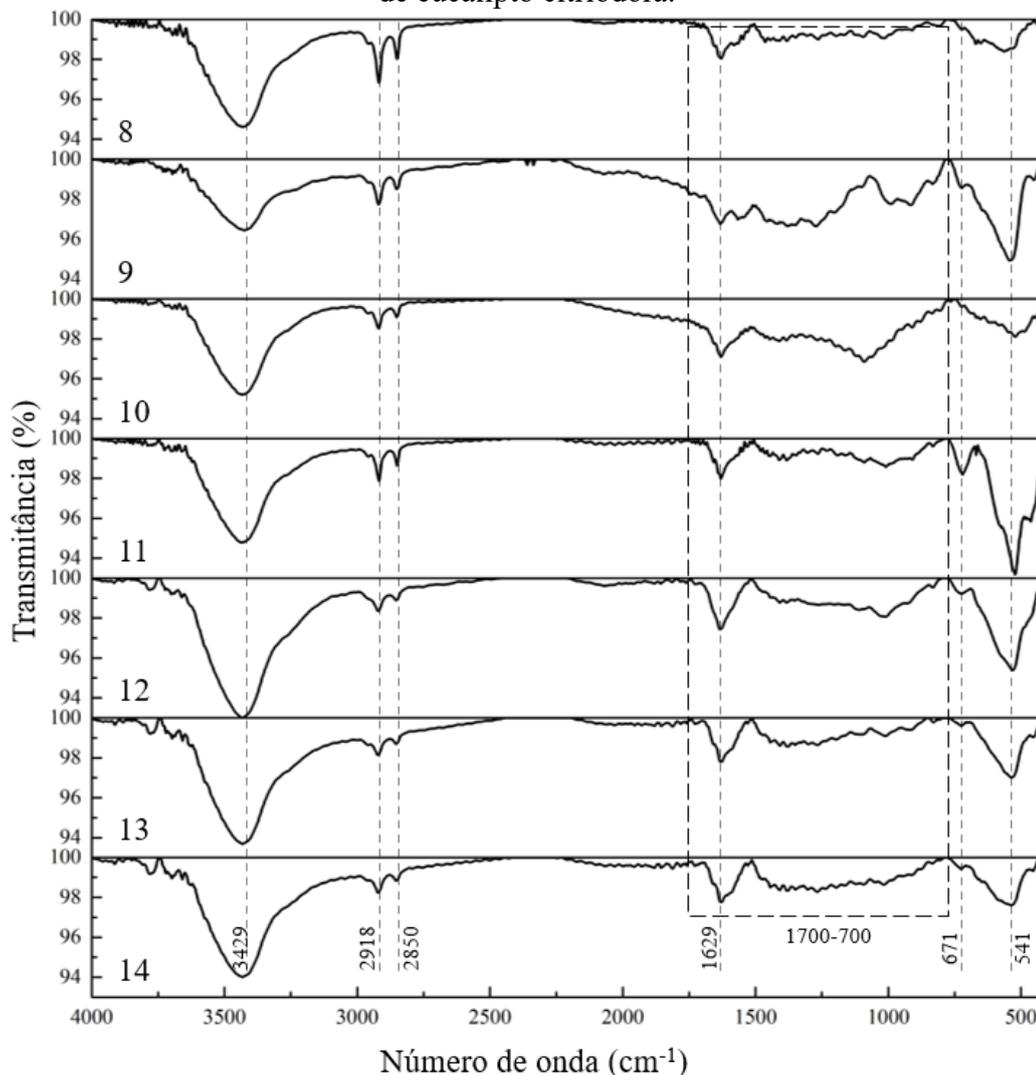
Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Analisando as Figuras 49 e 50, é possível verificar que as bandas encontradas nas amostras calcinadas das Figuras 47 e 48 se assemelham. Pequenas alterações na intensidade dos picos são observadas devido às diferenças na composição das nanopartículas formadas, conforme verificado nos espectros de difração de raios X.

Além disso, é notada a diferença da intensidade dos picos entre as duas Figuras (49 e 50) na faixa de 700 a 1700 cm<sup>-1</sup>. Isso está relacionado, principalmente, a persistência dos compostos orgânicos dos extratos de eucalipto mesmo após a etapa de calcinação, no qual o eucalipto citriodora se destaca. Dessa forma, é possível observar que tal efeito pode promover a redução do diâmetro médio das nanopartículas formadas com o extrato de eucalipto citriodora

devido a estabilização, conforme foi observado tanto no tamanho de cristalito, através do DRX, e do tamanho da partícula, através do MET.

Figura 50– Espectro de FTIR das amostras 8 a 14 após a calcinação sintetizadas com o extrato de eucalipto citriodora.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

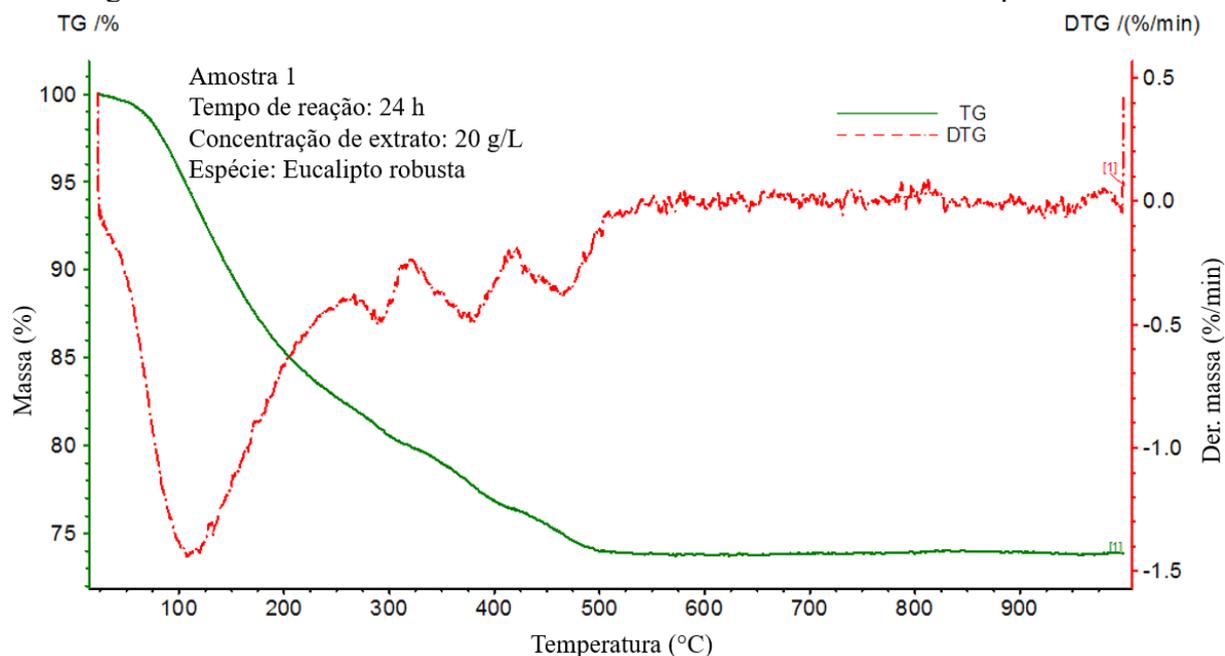
#### 4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Após a etapa de secagem, as amostras 1, 2, 8 e 9 foram submetidas à análise termogravimétrica. Os resultados obtidos por análise térmica (TG e DTG) estão apresentados nas Figuras 51, 52, 53 e 54, respectivamente.

Analisando as figuras é possível verificar a coexistência dos picos em torno de 100 a 120 °C na linha representada pela DTG. Isso também foi verificado por Hashem et al. (2018),

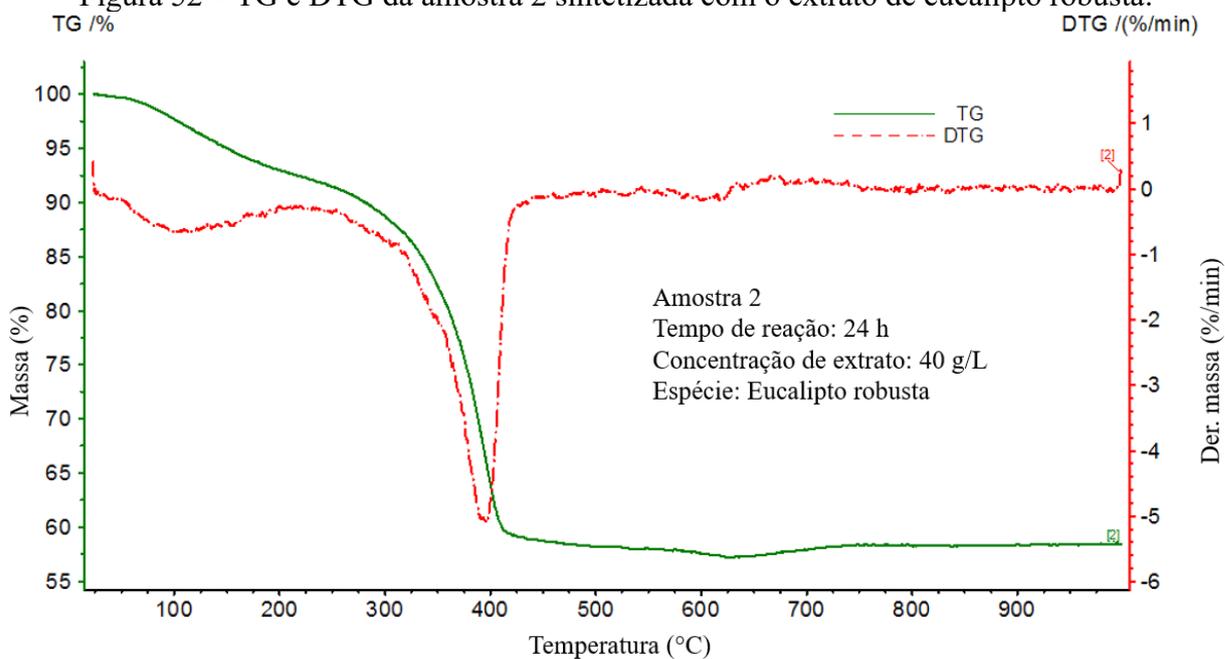
onde as perdas ocorridas entre 25 a 250 °C são justificadas pela perda de água adsorvida e fracamente ligada, bem como a perda dos compostos voláteis do extrato, confirmando a existência desses compostos atuando como biossurfactantes das nanopartículas.

Figura 51 – TG e DTG da amostra 1 sintetizada com o extrato de eucalipto robusta.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 52 – TG e DTG da amostra 2 sintetizada com o extrato de eucalipto robusta.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 53 – TG e DTG da amostra 8 sintetizada com o extrato de eucalipto citriodora.

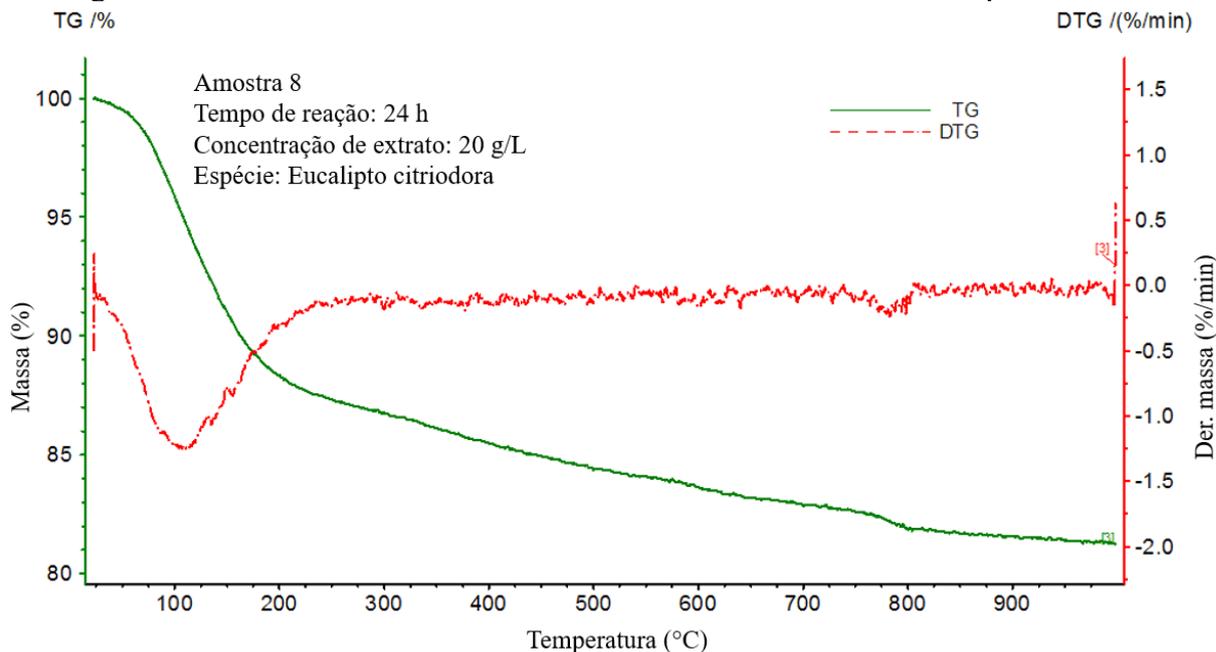
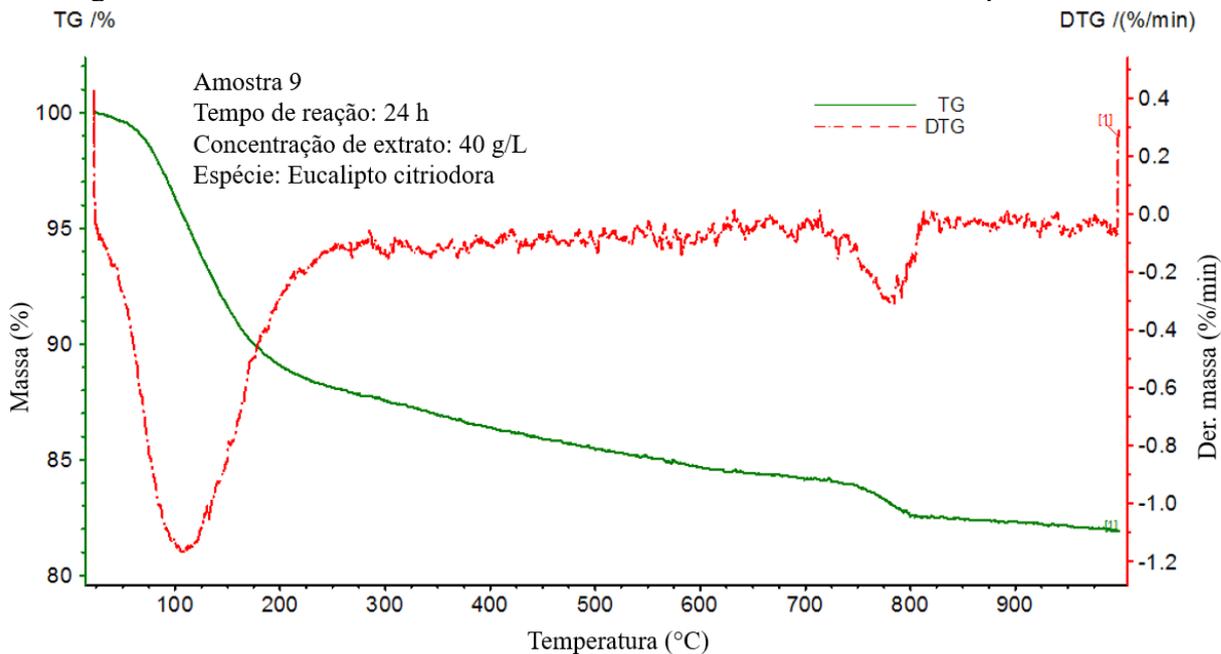


Figura 54 – TG e DTG da amostra 9 sintetizada com o extrato de eucalipto citriodora.



Analisando os resultados TG e DTG dos quatro experimentos, é possível notar a contínua perda de massa a partir de 250 °C. Segundo Prasad (2017), as perdas a partir desta temperatura até em torno de 330 °C se devem geralmente à eliminação de compostos do grupo de carbono presentes na amostra. Dessa forma, é possível reafirmar a existência de compostos

com carbono impedindo o agrupamento das moléculas de manganês que, a partir da queima destes compostos ocasiona a aglomeração das nanopartículas, conforme averiguado nas imagens de MET.

A partir da temperatura de 330 °C, a perda contínua da massa pode ser justificada pela transição da fase cristalina da amostra. Segundo Prasad (2017), o aparecimento de quaisquer picos na região de 330 °C a 700 °C é atribuído às transformações de fase na estrutura cristalina da amostra, onde há perdas de átomos de oxigênio.

Somado a isso, Hashem et al. (2018), encontraram picos nesta região devido a conversão de  $MnO_2$  para  $Mn_2O_3$  entre 530 a 600 °C, e a transformação de  $Mn_2O_3$  para  $Mn_3O_4$  em torno de 900 °C. Analisando os presentes dados, é possível notar que são similares. Os picos a partir de 380 °C a 600 °C se devem a primeira transformação, que foi identificada nas amostras calcinadas através do espectro DRX, e o pico proeminente em torno de 800 °C nas amostras sintetizadas com eucalipto citriodora se deve a última transformação em  $Mn_3O_4$ . Dessa forma, é possível verificar que o tratamento térmico das amostras pode controlar o estado oxidativo do nanocompósito de manganês.

## 4.7 APLICAÇÃO NA AGRICULTURA

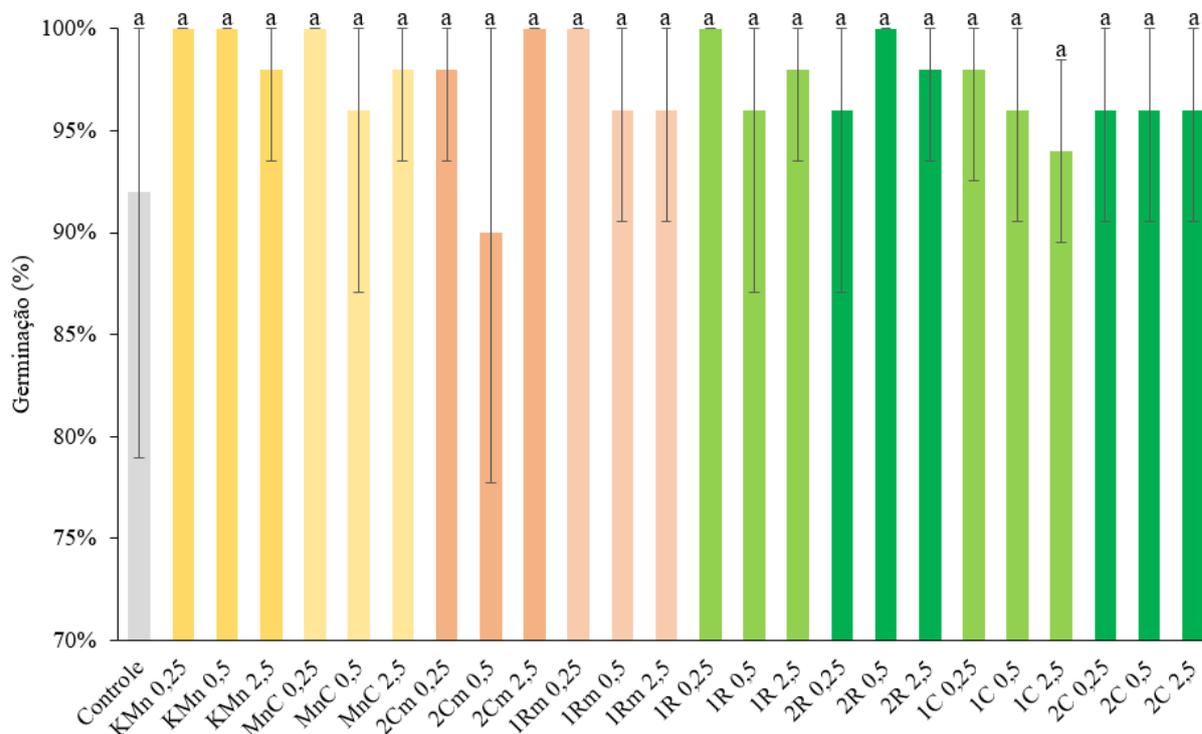
### 4.7.1 Avaliação da Germinação

Os resultados da taxa de germinação média das sementes de milho de cada ensaio estão apresentados na Figura 55, e foram analisados com o teste Tukey, porém não apresentaram diferença significativa entre elas a um nível de significância de 0,05.

Analisando a Figura 55 e através da informação de não haver diferença estatística entre os resultados, é possível aferir que as nanopartículas de manganês não são tóxicas para as sementes de milho.

Bettencourt et al. (2020), encontraram resultados similares ao utilizarem nanopartículas de ferro e manganês na germinação de milho, onde a maioria dos experimentos utilizando nanopartículas apresentaram 100% na taxa de germinação média, enquanto o grupo controle apresentou 90%, porém, como no presente trabalho, sem diferença estatística.

Figura 55 – Resultado da taxa de germinação das sementes de milho tratadas com manganês.



\*Amostras identificadas com a mesma letra não apresentam diferença significativa entre elas através do teste de Tukey com nível de significância  $p \leq 0,05$ .

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

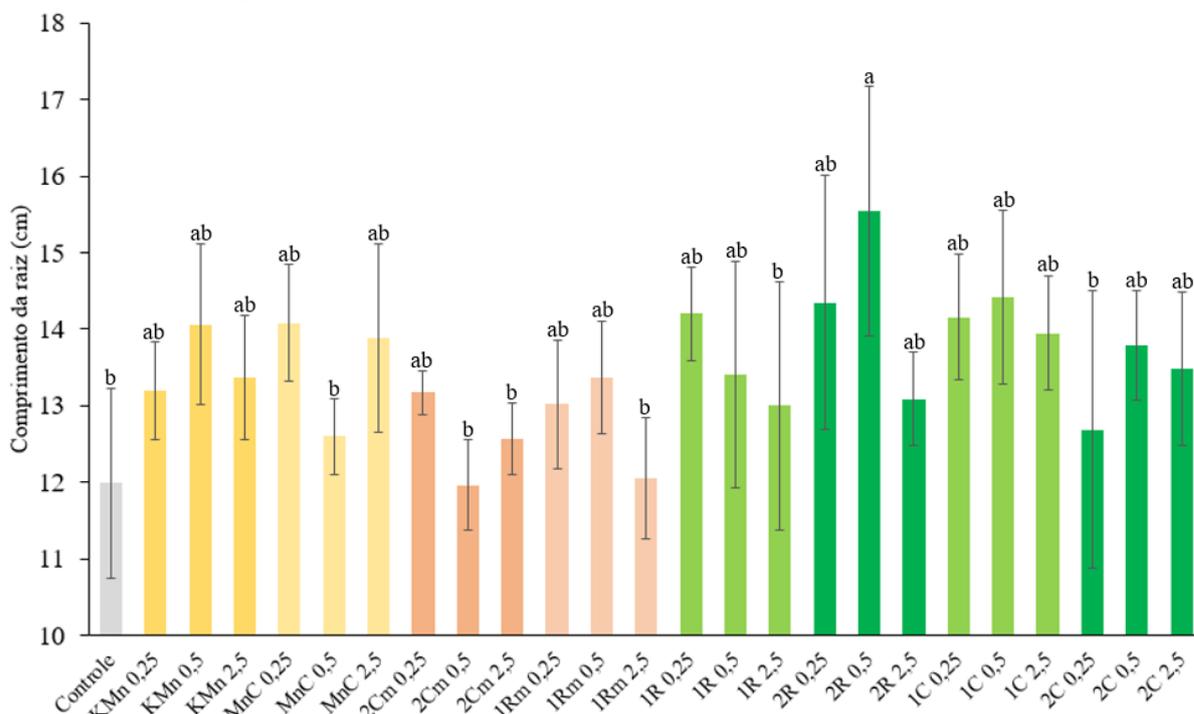
Liu, Zhang e Lal (2016) analisaram os efeitos do uso das nanopartículas de manganês na germinação de alface nas dosagens de 0,25 ppm, 0,5 ppm e 5 ppm. Da mesma forma como foi verificado no presente trabalho, a taxa de germinação não foi estatisticamente representativa, embora alguns experimentos tenham apresentado a média da taxa de germinação superior ao controle.

#### 4.7.2 Avaliação do Sistema Radicular

O sistema radicular das plântulas foi avaliado através do comprimento da maior raiz e da massa seca e fresca de cada plântula germinada. Quanto mais for desenvolvido tal sistema, maior será a eficiência da planta na absorção de nutrientes e de água do solo, influenciado, assim, na produtividade (RAMOS; LIMA; CARVALHO, 1982).

Os resultados do comprimento das raízes estão apresentados na Figura 56.

Figura 56 – Comprimento do sistema radicular das plântulas.



\*Amostras identificadas com a mesma letra não apresentam diferença significativa entre elas através do teste de Tukey com nível de significância  $p \leq 0,05$ .

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Na Figura 56 é possível notar que o melhor resultado, com a maior média do comprimento do sistema radicular, é o “2R0,5”, ou seja, é o experimento que utilizou as nanopartículas de manganês sintetizadas a partir do eucalipto robusta, com a maior concentração de extrato, sinalizando o potencial da aplicação das nanopartículas no tratamento de sementes.

Resultados similares foram encontrados por Bettencourt et al. (2020), que, ao analisarem o comprimento das raízes de milho tratadas com nanopartículas de ferro e manganês, também notaram um aumento estatisticamente relevante quando comparado com o controle. Outro estudo recente realizado por Jafarirad et al. (2021), também identificou que as nanopartículas de manganês sintetizadas a partir de uma rosta verde utilizando erva-de-são-joão proporcionaram um excelente aumento na taxa de crescimento do sistema radicular da mesma planta.

Liu, Zhang e Lal (2016), analisaram o crescimento do sistema radicular de plântulas de alface tratadas com manganês de uma forma muito similar com o presente estudo. Eles utilizaram o manganês em três formas: iônica (comercial), nanopartícula (sem secagem) e nanopartículas sólidas (após a secagem). Eles observaram que as MnNPs sem a etapa de

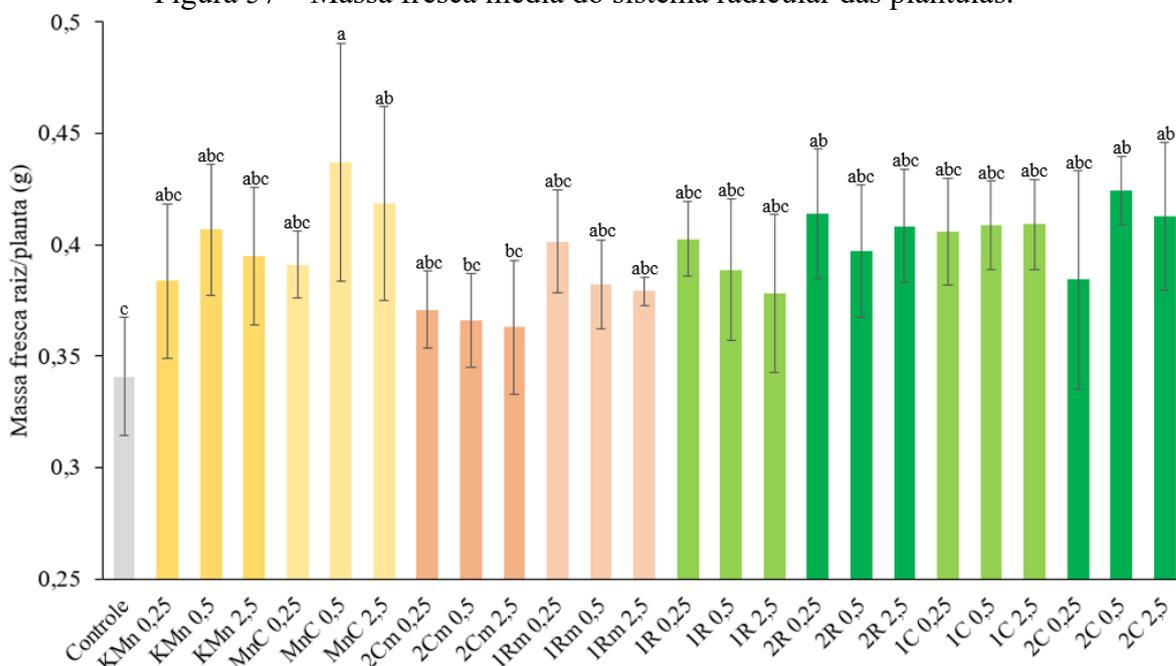
secagem apresentaram os melhores resultados no comprimento das raízes, com destaque na dosagem 50 ppm, sendo estatisticamente superior ao controle, às nanopartículas após a etapa de secagem e também à maioria das concentrações do manganês em solução (iônico).

A maioria dos ensaios utilizando nanopartículas sem a etapa de calcinação destacaram-se quando comparados com os demais experimentos. Isso pode estar associado a uma sinergia entre o extrato de eucalipto e as nanopartículas.

Analisando exclusivamente os ensaios com eucalipto robusta, é possível verificar que ao se aumentar a concentração de manganês nos ensaios “1R”, há um decréscimo no comprimento médio das raízes. Nos ensaios “2R” é verificado que a maior média encontra-se na dosagem intermediária, 0,5 mg·mL<sup>-1</sup>. Comportamento similar ocorreu com as nanopartículas sintetizadas com o eucalipto citriodora, havendo um ponto ótimo central. Entretanto, para a amostra calcinada, o ponto central representou o pior resultado. É possível analisar também que o tipo do extrato não influenciou estatisticamente no comprimento das raízes.

Os resultados da massa fresca e seca do sistema radicular das plântulas estão apresentados nas Figuras 57 e 58, respectivamente.

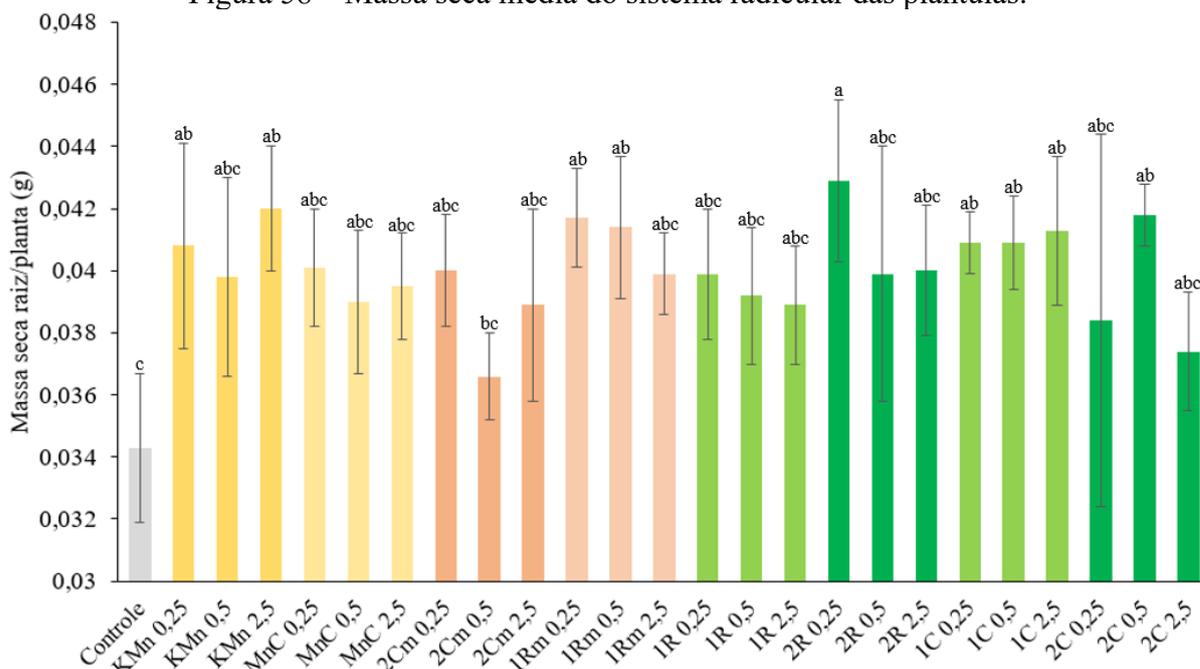
Figura 57 – Massa fresca média do sistema radicular das plântulas.



\*Amostras identificadas com a mesma letra não apresentam diferença significativa entre elas através do teste de Tukey com nível de significância  $p \leq 0,05$ .

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 58 – Massa seca média do sistema radicular das plântulas.



\*Amostras identificadas com a mesma letra não apresentam diferença significativa entre elas através do teste de Tukey com nível de significância  $p \leq 0,05$ .

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Analisando a Figura 57, é possível analisar que a maior média ocorreu com o produto comercial cloreto de manganês na concentração de  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Entretanto, após a secagem, o mesmo experimento apresentou uma média inferior a outros experimentos (Figura 58). Isso pode ter ocorrido devido a maior presença de água no momento da pesagem, uma vez que a umidade da maioria dos experimentos analisados é maior que 80%. Dessa forma, a melhor forma de avaliar o resultado mássico do sistema radicular das plântulas germinadas é através da massa seca.

Sendo assim, o resultado que apresentou a maior média foi o “2R0,25”, cuja amostra foi sintetizada com a maior concentração de extrato de eucalipto robusta, da mesma forma que no experimento que avaliou o comprimento, porém com menor dosagem. Essa diferença entre os experimentos ocorre devido a mensuração da maior raiz, enquanto que ao se avaliar a massa seca, considera-se toda a massa da estrutura do sistema radicular.

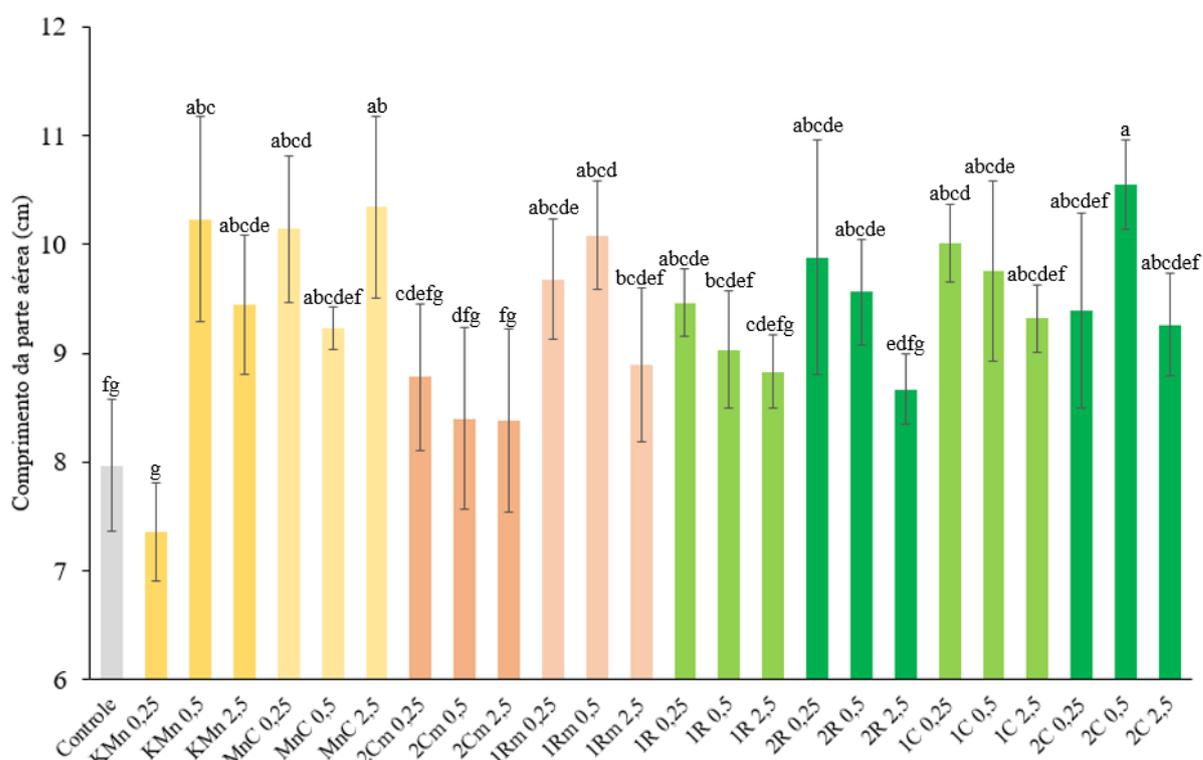
Nota-se que não há diferenças significativas entre os ensaios que utilizaram nanopartículas e produtos comerciais. Porém, quando estas são comparadas com o controle é possível perceber essa diferença. Em outros estudos utilizando manganês, Jafarirad et al. (2021), concluíram que a dosagem de  $0,25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  de nanoperlita aumentou a massa seca e

fresca das plântulas de erva-de-são-joão, porém, as nanopartículas de perlita associado com manganês não obtiveram resultados estatisticamente significativos.

#### 4.7.3 Avaliação do Sistema Foliar

O sistema foliar das plântulas foi avaliado também através da medida do comprimento da maior folha e da massa seca e fresca de cada plântula germinada. Os resultados do comprimento das folhas estão apresentados na Figura 59.

Figura 59 – Comprimento do sistema foliar das plântulas.



\*Amostras identificadas com a mesma letra não apresentam diferença significativa entre elas através do teste de Tukey com nível de significância  $p \leq 0,05$ .

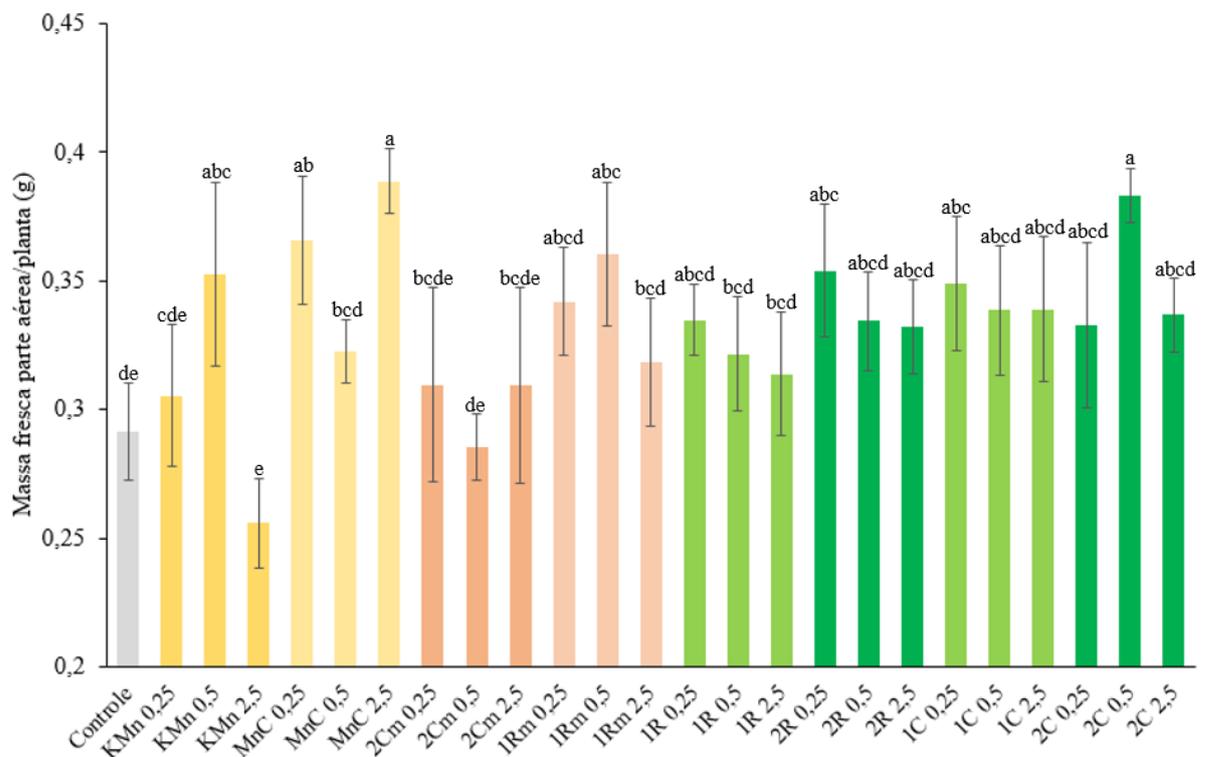
Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Diferentemente dos ensaios do sistema radicular, ao se analisar a Figura 59 é possível notar que a maior média ocorreu para o ensaio que utilizou as nanopartículas sintetizadas com extrato de eucalipto citriodora “2C0,5”. Além disso, todos os ensaios, com exceção do “2Cm” que utilizou as nanopartículas calcinadas, demonstraram ao menos uma dosagem com resultado significativamente superior ao controle.

Bettencourt et al. (2020), também observaram um aumento do comprimento do sistema foliar de plântulas de milho tratadas com nanopartículas de ferro e manganês. Eles não encontraram diferenças estatísticas com o grupo controle, diferentemente do presente estudo. Isso também foi observado por Jafarirad et al. (2021), onde as plântulas de erva-de-são-joão tratadas com nanoperlita e manganês apresentaram-se com médias superiores ao controle, mas sem relevância estatística. A diferença nos resultados desses estudos com o presente trabalho pode estar associada a presença de potássio nas nanopartículas, bem como aos compostos presentes no óleo essencial do extrato de eucalipto. Nesse sentido, Chrysargyris et al. (2020) avaliaram a utilização de óleo essencial de eucalipto e de alecrim na produção de tomate, sendo ambos óleos essenciais ricos em 1,8-cineol. Os pesquisadores verificaram que a utilização desses compostos naturais promoveu o crescimento das plantas e o aumento do rendimento do fruto, concluindo que podem ser utilizados como bioestimulantes.

Os resultados da massa fresca e seca das folhas estão expostos nas Figuras 60 e 61.

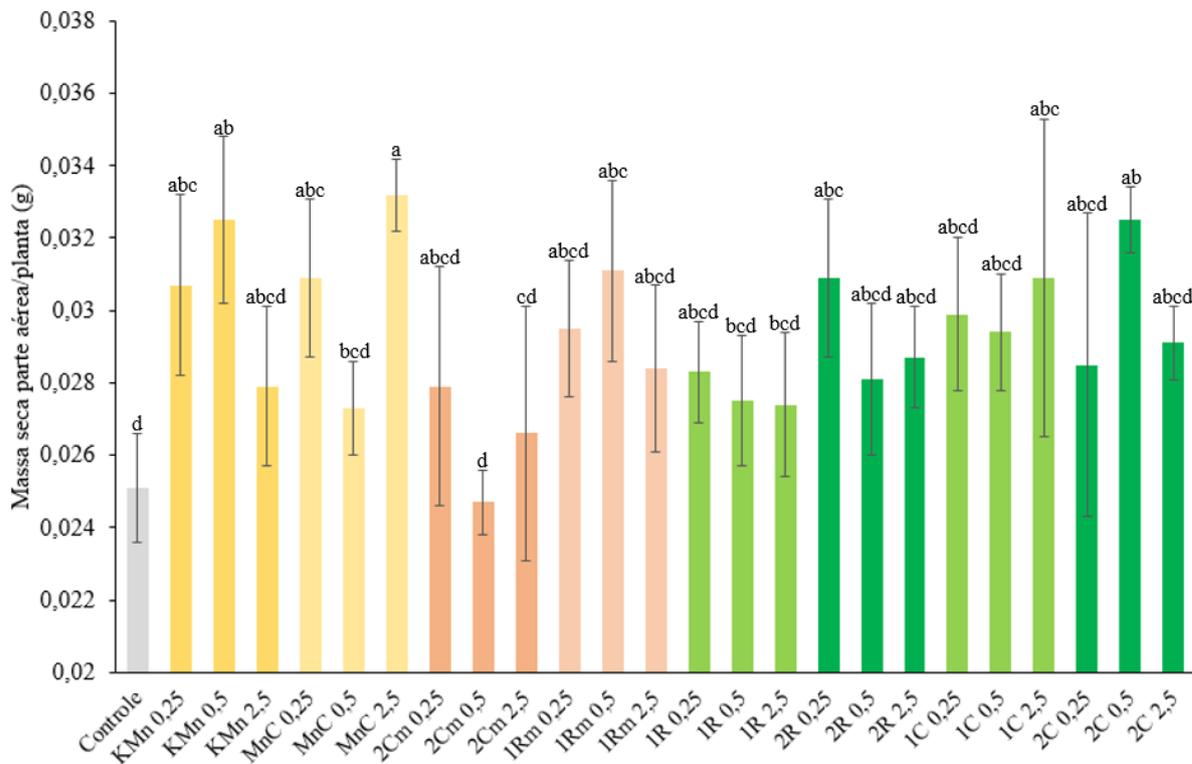
Figura 60 – Massa fresca média do sistema foliar das plântulas.



\*Amostras identificadas com a mesma letra não apresentam diferença significativa entre elas através do teste de Tukey com nível de significância  $p \leq 0,05$ .

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 61 – Massa seca média do sistema foliar das plântulas.



\*Amostras identificadas com a mesma letra não apresentam diferença significativa entre elas através do teste de Tukey com nível de significância  $p \leq 0,05$ .

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Analisando as Figuras 60 e 61, é possível identificar que a maior média ocorreu no experimento “MnC2,5”, entretanto, este experimento com produto comercial não apresentou diferença estatística com as plântulas de milho tratadas com as nanopartículas de manganês sintetizadas no presente trabalho.

Da mesma forma que nos experimentos anteriores, a maioria dos ensaios se demonstrou relevantemente superior do que o controle, apresentando ao menos um resultado entre as diferentes dosagem com significância estatística. Jafarirad et al. (2021), ao analisarem a massa seca e fresca das plântulas de erva-de-são-joão, concluíram que houve um aumento somente com a dosagem de  $0,25 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  de nanoperlita; porém, as nanopartículas de perlita associadas com manganês não obtiveram resultados estatisticamente significativos, embora com médias superiores ao controle.

Analisando as nanopartículas calcinadas, é possível observar que aquelas sintetizadas com extrato de eucalipto citriodora apresentaram a massa do sistema foliar menor que a maioria dos demais experimentos. Esta observação também aconteceu na avaliação da massa do sistema

radicular. Isso pode estar ocorrendo devido a baixa solubilidade das nanopartículas calcinadas em água, pois a calcinação promove a degradação das biomoléculas surfactantes oriundas do eucalipto, dificultando a dissolução e posterior absorção no tratamento das sementes de milho.

Sendo assim, é possível afirmar que as nanopartículas de manganês podem ser utilizadas no tratamento de sementes de milho, não apresentando toxicidade e promovendo o crescimento do sistema foliar e radicular.

## 5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

### 5.1 CONCLUSÃO

Neste estudo foi desenvolvido um planejamento fatorial para a síntese verde de nanocompósitos de manganês utilizando duas espécies diferentes de eucalipto (citriodora e robusta) variando-se o tempo de síntese e a concentração do extrato.

A metodologia proposta foi efetiva, apresentando nanopartículas com diâmetro de cristalito de 14,14 nm a 26,18 nm utilizando o extrato de eucalipto citriodora, e 23,77 nm a 28,69 nm com o eucalipto robusta. O planejamento fatorial demonstrou que para o eucalipto robusta a maior concentração de extrato favoreceu a redução no tamanho cristalito, enquanto que para o eucalipto citriodora, os menores diâmetros ocorreram na menor concentração de extrato e maior tempo, sendo o extrato e o fator de segunda ordem significativos.

O refinamento de Rietveld dos espectros de difração de raios X determinou a composição das nanopartículas de manganês, sendo que na síntese utilizando o eucalipto robusta obteve-se  $Mn_2O_3$  e  $K_{1,33}Mn_8O_{16}$ , já com o eucalipto citriodora obteve-se  $MnO_2$ , potássio e  $MnCO_3$ . Na análise dos espectros de infravermelho (FTIR), as bandas características apresentadas corroboram com os resultados do DRX, apresentando bandas de ligação O-Mn-O características.

A análise TGA reafirmou a existência de material orgânico que possivelmente atua como biossurfactante nas nanopartículas e também apresentou as transformações de fase na estrutura cristalina que ocorrem a temperaturas acima de 300 °C.

Através das imagens obtidas por MET foi possível verificar a morfologia e o tamanho das nanopartículas e verificar a similaridade com o diâmetro do cristalito. Para o eucalipto robusta o tamanho médio variou de 16,61 nm a 23,68 nm com formato arredondado e para o citriodora de 21,77 nm a 28,63 nm com formato de nanobastões. Através do planejamento experimental verificou-se que o tempo e o fator de segunda ordem foram significativos para o eucalipto robusta, enquanto o tempo e a concentração de extrato foram significativos com o citriodora.

O rendimento da síntese também foi avaliado através do planejamento experimental, sendo somente a variação da concentração de extrato significativo para ambos os eucaliptos.

Para a síntese utilizando eucalipto robusta, quanto menor a concentração de extrato maior é o rendimento, sendo o oposto na síntese através do extrato de eucalipto citriodora.

Com relação a aplicação na agricultura, os testes de germinação não apresentaram diferenças estatísticas. Porém ao se analisar a qualidade do sistema radicular, tanto no comprimento das raízes quanto na massa seca, o resultado que apresentou a maior média foi com a nanopartícula sintetizada com  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  do extrato de eucalipto robusta na concentração de  $0,25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , sendo que a maioria dos experimentos utilizando nanopartículas demonstraram-se estatisticamente relevantes quando comparados com o controle. Tal efeito também foi verificado na qualidade do sistema foliar, onde os resultados utilizando nanopartículas com manganês se equipararam aos resultados utilizando os produtos comerciais, elevando o comprimento médio das folhas bem como a massa fresca e seca.

Por fim, o presente trabalho possibilitou sintetizar e analisar os parâmetros reacionais, bem como sua influência na composição e diâmetro dos nanocompósitos de manganês obtidos, revelando que estes materiais são promissores no tratamento de sementes de milho.

## 5.2 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Com base na elaboração do presente trabalho e nos resultados promissores encontrados surgem novos questionamentos que poderão ser o propósito de novas pesquisas científicas. Dessa forma, sugere-se:

- avaliar o uso de outros micronutrientes na síntese de nanopartículas de interesse para as plantas, como zinco, ferro, cobre, molibdênio, entre outros;
- avaliar a influência de outras variáveis de processo no tamanho das nanopartículas, composição e rendimento, como pH, temperatura, tipo de precursor, velocidade de agitação, forma de lavagem das nanopartículas e tipo do material vegetal;
- estudar o mecanismo de formação das nanopartículas de manganês a partir dos compostos de eucalipto e avaliar qual composto exerce maior influência na síntese;
- realizar a continuação do estudo na agricultura até a aferição do rendimento dos grãos de milho e desenvolvimento da planta, de forma que possibilite o cálculo de viabilidade econômica na produção das nanopartículas e substituição dos atuais fertilizantes convencionais.

## REFERÊNCIAS

ABUZEID, H. M. et al. Electrochemical performance of nanosized MnO<sub>2</sub> synthesized by redox route using biological reducing agents. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 746, p. 227–237, 2018.

AHMAD, B. et al. Phytofabricated gold nanoparticles and their biomedical applications. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, v. 89, p. 414–425, 2017.

ALI, H. E. et al. Control the nanostructured growth of manganese oxide using starch: Electrical and optical analysis. **Optik**, v. 227, n. April 2020, p. 165969, 2021.

ALI, K. et al. Microwave accelerated green synthesis of stable silver nanoparticles with Eucalyptus globulus leaf extract and their antibacterial and antibiofilm activity on clinical isolates. **PLoS ONE**, v. 10, n. 7, p. 1–20, 2015.

ARASU, M. V. et al. One step green synthesis of larvicidal, and azo dye degrading antibacterial nanoparticles by response surface methodology. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 190, n. November 2018, p. 154–162, 2019.

ASAIKKUTTI, A. et al. Dietary supplementation of green synthesized manganese-oxide nanoparticles and its effect on growth performance, muscle composition and digestive enzyme activities of the giant freshwater prawn *Macrobrachium rosenbergii*. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 35, p. 7–17, 2016.

BASEGGIO, E. R. et al. ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DE EXTRATOS VEGETAIS NO CONTROLE DE PATÓGENOS E TRATAMENTO DE SEMENTES DE TRIGO. **Revista Científica Rural**, v. 21, n. 1, p. 22–33, 20 mar. 2019.

BASTAMI, T. R.; ENTEZARI, M. H. Synthesis of manganese oxide nanocrystal by ultrasonic bath: Effect of external magnetic field. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 4, p. 830–840, 2012.

BATISH, D. R. et al. Chemical composition and phytotoxicity of volatile essential oil from intact and fallen leaves of *Eucalyptus citriodora*. **Zeitschrift fur Naturforschung - Section C Journal of Biosciences**, v. 61, n. 7–8, p. 465–471, 2006.

BETTENCOURT, G. M. DE F. et al. Green biosynthesis of single and bimetallic nanoparticles of iron and manganese using bacterial auxin complex to act as plant bio-fertilizer. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 30, n. January, p. 101822, nov. 2020.

BHUYAN, D. J. et al. Microwave-assisted extraction of *Eucalyptus robusta* leaf for

the optimal yield of total phenolic compounds. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 290–299, 2015.

BORISENKO, V. E.; OSSICINI, S. **What is What in the Nanoworld, A Handbook on Nanoscience and Nanotechnology**. 3. ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2012.

BOULEKBACHE-MAKHLOUF, L.; SLIMANI, S.; MADANI, K. Total phenolic content, antioxidant and antibacterial activities of fruits of *Eucalyptus globulus* cultivated in Algeria. **Industrial Crops and Products**, v. 41, n. 1, p. 85–89, 2013.

BRASIL. **Regras para análise de sementes**. 1. ed. Brasília: DF: Mapa/ACS, 2009.

BRASIL, E. C. et al. Matéria seca e acúmulo de nutrientes em genótipos de milho contrastantes quanto a aquisição de fósforo. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 3, p. 704–712, 2007.

CALIPINAR, H.; ULAS, D. Development of Nanotechnology in the World and Nanotechnology Standards in Turkey. **Procedia Computer Science**, v. 158, p. 1011–1018, 2019.

CASSÁN, F. et al. *Azospirillum brasilense* Az39 and *Bradyrhizobium japonicum* E109, inoculated singly or in combination, promote seed germination and early seedling growth in corn (*Zea mays* L.) and soybean (*Glycine max* L.). **European Journal of Soil Biology**, v. 45, n. 1, p. 28–35, 2009.

CHAGAS, A. C. S. et al. In vitro and in vivo acaricide action of juvenoid analogs produced from the chemical modification of *Cymbopogon* spp. and *Corymbia citriodora* essential oil on the cattle tick *Rhipicephalus (Boophilus) microplus*. **Veterinary Parasitology**, v. 205, n. 1–2, p. 277–284, 2014.

CHATTERJEE, S. et al. Biofabrication of iron oxide nanoparticles using manglicolous fungus *Aspergillus niger* BSC-1 and removal of Cr(VI) from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 385, n. November 2019, p. 123790, 2020.

CHAUHAN, A. K.; KATARIA, N.; GARG, V. K. Green fabrication of ZnO nanoparticles using *Eucalyptus* spp. leaves extract and their application in wastewater remediation. **Chemosphere**, v. 247, p. 125803, 2020.

CHRYSARGYRIS, A. et al. Assessing the biostimulant effects of a novel plant-based formulation on tomato crop. **Sustainability (Switzerland)**, v. 12, n. 20, p. 1–15, 2020.

CLARANCE, P. et al. Green synthesis and characterization of gold nanoparticles using endophytic fungi *Fusarium solani* and its in-vitro anticancer and biomedical applications. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 27, n. 2, p. 706–712, 2020.

COLOMBO, M. et al. Preparation of amorphous indomethacin nanoparticles by aqueous wet bead milling and in situ measurement of their increased saturation solubility. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 125, n. December 2017, p. 159–168, 2018.

COSTA, E. M. et al. Textile dyes loaded chitosan nanoparticles: Characterization, biocompatibility and staining capacity. **Carbohydrate Polymers**, v. 251, n. August 2020, p. 117120, 2021.

CRUZ, N. D.; GALLIO, E.; GATTO, D. A. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles | Síntese verde de nanopartículas de óxido de zinco. **Revista Materia**, v. 25, n. 1, 2020.

DA CUNHA, A. C. M. C. M. et al. Growth and nutrient uptake of coffee seedlings cultivated in nutrient solution with and without silicon addition. **Revista Ceres**, v. 59, n. 3, p. 392–398, 2012.

DA SILVA, A. F. V. 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**, v. 583, n. June, p. 123915, dez. 2019.

DAWADI, S. et al. Manganese dioxide nanoparticles: synthesis, application and challenges. **Bulletin of Materials Science**, v. 43, n. 1, 2020.

DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de Terras Raras. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 679–696, 2015.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DENG, J. et al. Biosafety risk assessment of nanoparticles: Evidence from food case studies. **Environmental Pollution**, v. 275, 2021.

DIMKPA, C. O. et al. Effects of manganese nanoparticle exposure on nutrient acquisition in wheat (*Triticum aestivum* L.). **Agronomy**, v. 8, n. 9, p. 1–16, 2018.

DOS SANTOS, Á. F. et al. **Transferência de Tecnologia Florestal: Cultivo de eucalipto em propriedades rurais, diversificação da produção e renda**. 1. ed. Brasília: EMBRAPA, 2014.

DUHAN, J. S. et al. Nanotechnology: The new perspective in precision agriculture. **Biotechnology Reports**, v. 15, n. May, p. 11–23, 2017.

FAHAMI, A. et al. Structural insights of mechanically induced aluminum-doped hydroxyapatite nanoparticles by Rietveld refinement. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 2, p. 238–247, 2017.

FERREIRA, M. M. M. Sintomas de deficiência de macro e micronutrientes de plantas de milho híbrido BRS 1010. **Revista Agro@ambiente On-line**, v. 6, n. 1, p. 74–83, 2012.

GANDHI, S.; ROY, I. Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles, and its interaction with bovine serum albumin: A spectroscopic and molecular docking approach. **Journal of Molecular Liquids**, v. 296, p. 111871, 2019.

GAUTAM, R. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Functionalized Magnetic Nanoparticles: Adsorbents and Applications. In: GAUTAM, R. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C. (Eds.). . **Nanomaterials for Wastewater Remediation**. 1. ed. Cambridge: Elsevier Inc., 2016. p. 139–159.

GHAREEB, M. A. et al. Phytochemical analysis of Eucalyptus camaldulensis leaves extracts and testing its antimicrobial and schistosomicidal activities. **Bulletin of the National Research Centre**, v. 42, n. 1, p. 1–9, 2018.

GIOVANNELLI, F. et al. Synthesis of manganese spinel nanoparticles at room temperature by coprecipitation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 192, p. 109–112, 2012.

GKANAS, E. I. et al. Synthesis, characterisation and hydrogen sorption properties of mechanically alloyed  $Mg(Ni_{1-x}Mn_x)_2$ . **Materials Today Energy**, v. 13, p. 186–194, 2019.

GOMATHI, A. C. et al. Anticancer activity of silver nanoparticles synthesized using aqueous fruit shell extract of Tamarindus indica on MCF-7 human breast cancer cell line. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 55, n. October 2019, p. 101376, 2020a.

GOMATHI, M. et al. Green synthesis of silver nanoparticles using Gymnema sylvestre leaf extract and evaluation of its antibacterial activity. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. November 2019, p. 1–4, 2020b.

GUNAY, M.; SOZERI, H.; BAYKAL, A. Polyol approach for the synthesis of water soluble  $Mn_3O_4$  nanoparticles using PEG. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 25, n. 6, p. 1929–1935, 2012.

GUSATTI, M. et al. Chemical processes for the synthesis of nanostructured materials. In: AHMED, W.; ALI, N. (Eds.). . **Manufacturing Nanostructures**. 1. ed. Cheshire: One Central Press, 2014. p. 50–78.

HASHEM, A. M. et al. Green synthesis of nanosized manganese dioxide as positive electrode for lithium-ion batteries using lemon juice and citrus peel. **Electrochimica Acta**, v. 262, p. 74–81, 2018.

HOSEINPOUR, V.; GHAEMI, N. Green synthesis of manganese nanoparticles: Applications and future perspective—A review. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 189, n. August, p. 234–243, 2018.

HOSEINPOUR, V.; SOURI, M.; GHAEMI, N. Green synthesis, characterisation, and photocatalytic activity of manganese dioxide nanoparticles. **Micro and Nano Letters**, v. 13, n. 11, p. 1560–1563, 2018.

HUSSAIN, M. et al. **Applications of Plant Flavonoids in the Green Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticles and Impacts on Human Health** Iranian Journal of Science and Technology, Transaction A: Science Springer International Publishing, , 2019.

ILBOUDO NÉBIÉ, E. K.; BA, D.; GIANNINI, A. Food security and climate shocks in Senegal: Who and where are the most vulnerable households? **Global Food Security**, v. 29, 2021.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório 2019**. 1. ed. Brasília: IBA, 2019.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físicos-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

IRAVANI, S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. **Green Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2638–2650, 2011.

ISMAIL, M. I. M. Green synthesis and characterizations of copper nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 240, p. 122283, 2020.

IZADIYAN, Z. et al. Cytotoxicity assay of plant-mediated synthesized iron oxide nanoparticles using Juglans regia green husk extract. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 2011–2023, 2020.

JAFARIRAD, S. et al. Impacts of manganese bio-based nanocomposites on phytochemical classification, growth and physiological responses of Hypericum perforatum L. shoot cultures. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 209, n. November 2020, p. 111841, 2021.

JASSAL, V. et al. Sapindus mukorossi mediated green synthesis of some manganese oxide nanoparticles interaction with aromatic amines. **Applied Physics A: Materials Science**

**and Processing**, v. 122, n. 4, p. 1–12, 2016.

JAYANDRAN, M.; MUHAMED HANEEFA, M.; BALASUBRAMANIAN, V. Green synthesis and characterization of Manganese nanoparticles using natural plant extracts and its evaluation of antimicrobial activity. **Journal of Applied Pharmaceutical Science**, v. 5, n. 12, p. 105–110, 2015.

KADAM, V. V.; ETTIYAPPAN, J. P.; BALAKRISHNAN, R. M. Mechanistic insight into the endophytic fungus mediated synthesis of protein capped ZnO nanoparticles. **Materials Science and Engineering: B**, v. 243, n. April, p. 214–221, abr. 2019.

KAEWSANEHA, C. et al. Facile method for preparation of anisotropic submicron magnetic Janus particles using miniemulsion. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 409, p. 66–71, 2013.

KAMRAN, U. et al. Biogenic synthesis, characterization and investigation of photocatalytic and antimicrobial activity of manganese nanoparticles synthesized from *Cinnamomum verum* bark extract. **Journal of Molecular Structure**, v. 1179, p. 532–539, 2019.

KIRAN, M. S. et al. In-Vitro Antibacterial, Antioxidant and Cytotoxic Potential of Silver Nanoparticles Synthesized Using Novel *Eucalyptus tereticornis* Leaves Extract. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, n. 8, p. 2916–2925, 2020.

KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. Micronutrientes na fisiologia de plantas- Funções, Absorção e Mobilidade. **Informações agronômicas**, v. 118, n. 2, p. 1–24, 2007.

KLEIN, H.; DAVID, J. The quality of precession electron diffraction data is higher than necessary for structure solution of unknown crystalline phases. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, v. 67, n. 3, p. 297–302, 2011.

KONDRASHEV, Y. D.; ZASLAVSKII, A. I. The structure of the modifications of manganese oxide. **Izvestiya Akademii Nauk SSSR**, v. 15, p. 179–186, 1951.

KULKARNI, S. K. **Nanotechnology: Principles and Practices**. [s.l: s.n.].

KULKARNI, V.; SURYAWANSHI, S.; KULKARNI, P. Biosynthesis of copper nanoparticles using aqueous extract of *Eucalyptus* sp. plant leaves. **Current Science**, v. 109, n. 2, p. 255–257, 2015.

KUMAR, V. et al. Green synthesis of manganese oxide nanoparticles for the electrochemical sensing of p-nitrophenol. **International Nano Letters**, v. 7, n. 2, p. 123–131, 2017.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some

new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1 abr. 1978.

LI, D. et al. Green synthesis of gallic acid-coated silver nanoparticles with high antimicrobial activity and low cytotoxicity to normal cells. **Process Biochemistry**, v. 50, n. 3, p. 357–366, 2015.

LIMA, M. M. et al. Iron-carbon core-shell nanoparticles obtained with different conditions of synthesis. **Materials Science Forum**, v. 899 MSF, n. 2010, p. 221–226, 2017.

LIU, L. Compression and polymorphism of potassium to 400 Kbar Locality: synthetic Sample: bcc at P = 1.2 GPa. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 47, p. 1067–1072, 1986.

LIU, R.; ZHANG, H.; LAL, R. Effects of Stabilized Nanoparticles of Copper, Zinc, Manganese, and Iron Oxides in Low Concentrations on Lettuce (*Lactuca sativa*) Seed Germination: Nanotoxicants or Nanonutrients? **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 1, 2016.

LIU, Z. L. et al. Repellent activity of eight essential oils of chinese medicinal herbs to *Blattella germanica* L. **Records of Natural Products**, v. 5, n. 3, p. 176–183, 2011.

LÓPEZ, I. et al. Colloidal core-shell metal, metal oxide nanocrystals, and their applications. In: THOMAS, S.; SUNNY, A. T.; VELAYUDHAN, P. (Eds.). . **Colloidal Metal Oxide Nanoparticles**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Inc., 2020. p. 125–181.

MANDAL, S. et al. Phase determination of ZrB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C ceramic composite material using XRD and rietveld refinement analysis. **Materials Today: Proceedings**, v. 33, p. 5664–5666, 2020.

MANJULA, R. et al. Green synthesis and characterization of manganese oxide nanoparticles from *Gardenia resinifera* leaves. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, p. 7–11, 2019.

MASSRUHÁ, S. M. F. S. et al. A Transformação Digital no Campo Rumo à Agricultura Sustentável e Inteligente. **Agricultura Digital: Pesquisa, desenvolvimento e inovação nas cadeias produtivas**, v. 1, p. 20–45, 2020.

MATTOSO, L. H. C.; MEDEIROS, E. S.; MARTIN NETO, L. A revolução nanotecnológica e o potencial para o agronegócio. **Política Agrícola**, v. 14, n. 4, p. 38–46, 2005.

MINGOTTE, F. L. C. et al. Manganês Na Nutrição E Na Produção De Massa Seca Do

Capim-Mombaça Manganese in the Nutrition and Dry Mass Production of the Mombaça Grass. **Bioscience Journal**, v. 27, n. 6, p. 879–887, 2011.

MO, Y. Y. et al. Green synthesis of silver nanoparticles using eucalyptus leaf extract. **Materials Letters**, v. 144, p. 165–167, 2015.

MOLDOVAN, A. et al. Scanning probe techniques for nanoscale imaging and patterning. In: DINCA, V.; SUCHEA, M. P. (Eds.). . **Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications**. 1. ed. Amsterdam: Matthew Deans, 2019. v. 2016p. 97–112.

MOON, S. A. et al. Biological synthesis of manganese dioxide nanoparticles by *Kalopanax pictus* plant extract. **IET Nanobiotechnology**, v. 9, n. 4, p. 220–225, 2015.

MUTHU, K.; PRIYA, S. Green synthesis, characterization and catalytic activity of silver nanoparticles using *Cassia auriculata* flower extract separated fraction. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 179, p. 66–72, 2017.

NÂAMOUNE, F. et al. A new sol-gel synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxide and its electrochemical behavior in alkaline medium. **Ionics**, v. 18, n. 4, p. 365–370, 2012.

NAJAFPOUR, M. M. From manganese complexes to nano-sized manganese oxides as water-oxidizing catalysts for artificial photosynthetic systems: Insights from the Zanzan team. **Comptes Rendus Chimie**, v. 20, n. 3, p. 243–260, 2017.

NASR, A. et al. Comparison Among Five Eucalyptus Species Based on Their Leaf Contents of Some Primary and Secondary Metabolites. **Current Pharmaceutical Biotechnology**, v. 20, n. 7, p. 573–587, 2019.

NAZAR, D. A. M. et al. Boron nitride nanotubes decorated with magnetite nanoparticles for application as a multifunctional system in cancer treatment. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 24, p. 100616, 2020.

NOMAN, M. et al. Use of biogenic copper nanoparticles synthesized from a native *Escherichia* sp. as photocatalysts for azo dye degradation and treatment of textile effluents. **Environmental Pollution**, v. 257, p. 113514, 2020.

ODENIYI, M. A. et al. Green synthesis and cream formulations of silver nanoparticles of *Nauclea latifolia* (African peach) fruit extracts and evaluation of antimicrobial and antioxidant activities. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 15, n. November 2019, p. 100197, 2020.

OLIVEIRA, K. S.; PRADO, R. DE M.; GUEDES, V. H. DE F. Leaf Spraying of Manganese with Silicon Addition Is Agronomically Viable for Corn and Sorghum Plants.

**Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 20, n. 3, p. 872–880, 2020.

PEDERSEN, I. F. et al. Data on initial leaf P concentrations and final dry matter yields of silage maize in response to row-injected cattle slurry. **Data in Brief**, v. 30, 2020.

PEREIRA, S. R. et al. Phytochemistry and allelopathic potential of *Torelliodora eucalyptus* leaves on germination and initial growth of mutambo. **Planta Daninha**, v. 36, p. 1–13, 2018.

PINCELLI, A. L. S. M.; DE MOURA, L. F.; BRITO, J. O. Quantificação dos resíduos da colheita em florestas de *Eucalyptus grandis* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, v. 45, n. 115, p. 519–526, 2017.

PIRAS, C. C.; FERNÁNDEZ-PRIETO, S.; DE BORGGRAEVE, W. M. Ball milling: A green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 3, p. 937–947, 2019.

POURMORTAZAVI, S. M. et al. Procedure optimization for green synthesis of silver nanoparticles by aqueous extract of *Eucalyptus oleosa*. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, n. PC, p. 1249–1254, 2015.

PRADHAN, S. et al. Photochemical modulation of biosafe manganese nanoparticles on *Vigna radiata*: A detailed molecular, biochemical, and biophysical study. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 22, p. 13122–13131, 2013.

PRADHAN, S. et al. Manganese nanoparticles: Impact on non-nodulated plant as a potent enhancer in nitrogen metabolism and toxicity study both in vivo and in vitro. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 35, p. 8777–8785, 2014.

PRADHANI, N. et al. Structural, dielectric and electrical characteristics of manganese modified Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ceramic. **Physica B: Condensed Matter**, v. 580, n. October 2019, p. 411719, 2020.

PRASAD, A. S. Green synthesis of nanocrystalline manganese (II, III) oxide. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 71, n. August, p. 342–347, 2017.

PRASAD, K. S.; PATRA, A. Green synthesis of MnO<sub>2</sub> nanorods using *Phyllanthus amarus* plant extract and their fluorescence studies. **Green Processing and Synthesis**, v. 6, n. 6, p. 549–554, 2017.

PUGA, A. P. et al. Efeitos da aplicação de manganês no crescimento, na nutrição e na produção de matéria seca de plantas de *Brachiaria brizantha* (cv. MG4) em condições de casa de vegetação. **Revista Ceres**, v. 59, n. 6, p. 811–816, 2012.

QASIM, S. et al. Green synthesis of iron oxide nanorods using *Withania coagulans* extract improved photocatalytic degradation and antimicrobial activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 204, n. January, p. 111784, 2020.

RADOVICIU, E. M.; TOMULESCU, I. M.; MERCA, V. V. Effects Induced Following the Treatments With Copper , Manganese and Zinc on Corn Seeds Germination ( Carrera , Turda 200 and Hd-160 ). **Analele Universitatii din Oradea, Fascicula Biologie**, v. XVI, n. 1, p. 105–107, 2009.

RAMOS, L. C. DA S.; LIMA, M. M. A. DE; CARVALHO, A. Crescimento do sistema radicular e da parte aérea em plantas jovens de cafeeiros. **Bragantia**, v. 41, n. 1, p. 93–99, 1982.

RAO, B. G.; MUKHERJEE, D.; REDDY, B. M. Nanostructures for novel therapy novel approaches for preparation of nanoparticles. In: FICAI, D.; GRUMEZESCU, A. (Eds.). **Nanostructures for Novel Therapy**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Inc., 2017. p. 1–36.

RIBEIRO, J. G.; MARINHO, D. Y.; ESPINOSA, J. W. M. Agricultura 4.0: Desafios À Produção De Alimentos E Inovações Tecnológicas. **Simpósio De Engenharia De Produção - Sienpro**, p. 1–7, 2018.

RIBEIRO, N. D.; SANTOS, O. S. DOS. Germinação de Sementes de Milho Tratadas com Manganês e Cobre. **Ciência Rural**, v. 23, n. 1, p. 99–100, 1993.

ROMAN, R. L. et al. Iron nanoparticles coated with nanostructured carbon: Synthesis and application in glucose biosensors. **Materials Science Forum**, v. 899 MSF, p. 216–220, 2017.

ROMANO, C. A. et al. Biogenic manganese oxide nanoparticle formation by a multimeric multicopper oxidase Mnx. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 1–8, 2017.

SAEPURAHMAN; HASHAIKEH, R. Insight into ball milling for size reduction and nanoparticles production of H-Y zeolite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 220, n. August, p. 322–330, 2018.

SALEEM, S. et al. Inhibition of growth and biofilm formation of clinical bacterial isolates by NiO nanoparticles synthesized from *Eucalyptus globulus* plants. **Microbial Pathogenesis**, v. 111, p. 375–387, 2017.

SCHNEIDER, U. A. et al. Impacts of population growth, economic development, and technical change on global food production and consumption. **Agricultural Systems**, v. 104, n. 2, p. 204–215, 2011.

SERAGLIO, J.; GONÇALVES, J. P. Z.; PEREIRA, R. A história da nanotecnologia: principais acontecimentos na busca da manipulação da matéria em nível subatômico. In:

PEREIRA, R.; WINCKLER, S.; TEIXEIRA, M. M. (Eds.). . **Cidadania e controle social na governança da nanotecnologia**. São Leopoldo: Editora Karywa, 2016.

SERRELI, V. et al. A molecular information ratchet. **Nature**, v. 445, n. 7127, p. 523–527, 2007.

SHARMA, J. K. et al. Azadirachta indica plant-assisted green synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Excellent thermal catalytic performance and chemical sensing behavior. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 472, p. 220–228, 2016.

SINGH, J. et al. “Green” synthesis of metals and their oxide nanoparticles: Applications for environmental remediation. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 16, n. 1, p. 1–24, 2018.

SIRIPIREDDY, B.; MANDAL, B. K. Facile green synthesis of zinc oxide nanoparticles by Eucalyptus globulus and their photocatalytic and antioxidant activity. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 3, p. 785–797, 2017.

SOTO-ROBLES, C. A. et al. Study on the effect of the concentration of Hibiscus sabdariffa extract on the green synthesis of ZnO nanoparticles. **Results in Physics**, v. 15, n. November, 2019.

SOURI, M. et al. Optimisation of green synthesis of MnO nanoparticles via utilising response surface methodology. **IET Nanobiotechnology**, v. 12, n. 6, p. 822–827, 2018.

STIRLING, D. A. **The Nanotechnology Revolution: A Global Bibliographic Perspective**. Singapura: Pan Stanford Publishing Pte, 2018. v. 53

SUMARA, I. I. et al. Influence of sintering temperature on the structural, electrical transport and magnetic behaviour of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> prepared through co-precipitation technique. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, p. 3–9, 2020.

SUN, R. M. et al. One-step pyrolysis synthesis of nitrogen, manganese-codoped porous carbon encapsulated cobalt-iron nanoparticles with superior catalytic activity for oxygen reduction reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 592, p. 405–415, 2021.

TA, Q. et al. Chitosan nanoparticles for enhancing drugs and cosmetic components penetration through the skin. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 160, n. February, p. 105765, 2021.

TCHALALA, M. R.; ANJUM, D. H.; CHAIEB, S. Effect of Ionic Liquid (emim BF<sub>4</sub>) on the Dispersion of Gold Nanoparticles. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 758, n. 1, 2016.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? . **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.

UMAVATHI, S. et al. Green synthesis of ZnO nanoparticles for antimicrobial and vegetative growth applications: A novel approach for advancing efficient high quality health care to human wellbeing. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 28, n. 3, p. 1808–1815, 2021.

UNGÁR, T. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. **Scripta Materialia**, v. 51, n. 8 SPEC. ISS., p. 777–781, 2004.

VAITKUS, A.; MERKYS, A.; GRAŽULIS, S. Validation of the Crystallography Open Database using the Crystallographic Information Framework. **Journal of Applied Crystallography**, v. 54, n. 2, 1 abr. 2021.

VICAT, J. et al. The structure of  $K_{1.33}Mn_8O_{16}$  and cation ordering in hollandite-type structures. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 42, n. 2, p. 162–167, 1 abr. 1986.

VINOSHA, M. et al. Biogenic synthesis of gold nanoparticles from *Halymenia dilatata* for pharmaceutical applications: Antioxidant, anti-cancer and antibacterial activities. **Process Biochemistry**, v. 85, n. April, p. 219–229, 2019.

VITAL, M. H. F. Impacto Ambiental de Florestas de Eucalipto. **Revista Do Bndes**, v. 14, n. 28, p. 235–276, 2007.

VITTA, Y. et al. Synthesis of iron nanoparticles from aqueous extract of *Eucalyptus robusta* Sm and evaluation of antioxidant and antimicrobial activity. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 97–103, 2020.

WANG, T. et al. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 83, p. 413–419, 2014.

WENG, X. et al. Removal of mixed contaminants Cr(VI) and Cu(II) by green synthesized iron based nanoparticles. **Ecological Engineering**, v. 97, p. 32–39, 2016.

WENG, X. et al. One-step green synthesis of bimetallic Fe/Ni nanoparticles by eucalyptus leaf extract: Biomolecules identification, characterization and catalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 904–911, 2017.

WOLPERS, C. Electron Microscopy in Berlin 1928–1945. **Advances in Electronics and Electron Physics**, v. 81, n. C, p. 211–229, 1991.

XU, Q. et al. Simultaneous removal of ammonia and phosphate using green

synthesized iron oxide nanoparticles dispersed onto zeolite. **Science of the Total Environment**, v. 703, p. 1–8, 2020.

YANG, R. et al. Green synthesis of bi-component  $Mn_3O_4$ - $MnO_2$  nanorods and enhanced catalytic properties. **Catalysis Communications**, v. 60, p. 96–99, 2015.

ZAMARCHI, F.; VIEIRA, I. C. Determination of paracetamol using a sensor based on green synthesis of silver nanoparticles in plant extract. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 196, p. 113912, 2021.

ZHANG, J. et al. Facile synthesis of ultra-small hollow manganese silicate nanoparticles as pH/GSH-responsive T1-MRI contrast agents. **Ceramics International**, v. 46, n. 11, p. 18632–18638, 2020.

ZHAO, Q.; KULIK, H. J. Where Does the Density Localize in the Solid State? Divergent Behavior for Hybrids and DFT+U. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 14, n. 2, p. 670–683, 2018.

ZHENG, Y. et al. Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using *Corymbia citriodora* leaf extract and their photocatalytic activity. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 8, n. 2, p. 59–63, 3 abr. 2015.