

BIOSSÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA APLICAÇÕES EM ELETRODOS: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA
BIOSYNTHESIS OF METALLIC NANOPARTICLES FOR ELECTRODE APPLICATIONS: A SYSTEMATIC REVIEW

Thiago Henrique Mazo – Universidade Estadual de Maringá
Otávio Akira Sakai – Instituto Federal do Paraná
Giselle Giovanna do Couto de Oliveira – Instituto Federal do Paraná
Júlio César Guerreiro – Universidade Estadual de Maringá

RESUMO:

Esta revisão sistemática explorou a síntese verde de nanopartículas metálicas utilizando extratos vegetais e sua aplicação na modificação de eletrodos para sensores eletroquímicos. A utilização do método PRISMA serviu de guia para a escolha dos artigos a serem analisados e, estes, revelaram a versatilidade da síntese verde e o potencial das nanopartículas como modificadores de eletrodos, melhorando a sensibilidade e seletividade de sensores. A utilização de plantas como agentes redutores e estabilizantes oferece uma alternativa mais sustentável e econômica aos métodos tradicionais. Os eletrodos modificados com nanopartículas apresentam aplicações promissoras em diversas áreas, como monitoramento ambiental e diagnóstico médico. A revisão destaca a importância da pesquisa contínua nesse campo para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis.

Palavras-chave: Síntese verde. Nanopartículas metálicas. Sensores eletroquímicos. Eletrodos modificados. PRISMA.

ABSTRACT:

This systematic review investigated the green synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts and their application in modifying electrodes for electrochemical sensing. Employing the PRISMA methodology, the study revealed the versatility of green synthesis and the potential of nanoparticles to enhance the sensitivity and selectivity of electrochemical sensors. By utilizing plant-based reducing and stabilizing agents, this approach offers a sustainable and economical alternative to traditional methods. Modified electrodes with nanoparticles demonstrate promising applications in diverse fields, including environmental monitoring and medical diagnostics. The review underscores the significance of continued research in this domain for advancing more efficient and sustainable technologies.

Keywords: Green synthesis. Metallic nanoparticles. Electrochemical sensors. Modified electrodes. PRISMA.

1. INTRODUÇÃO

Nanopartículas metálicas (NPMs) são materiais considerados de tamanho entre 1 e 100 nm. O estudo da nano tecnologia avançou através do processo de controlar, individualmente, átomos e moléculas em escala nanométrica. Houve uma alta atenção às nanopartículas devido ao fato de se poder combinar esses conhecimentos com diversas áreas, como física, química, biologia, saúde e ciências dos materiais (JAMKHANDE et al., 2019). Há inúmeras vantagens das NPMs, como reduzir o tamanho das partículas para gerar vantagens físicas, químicas, ópticas e eletrônicas, bem como, aumento da superfície de contato (MOMENI; NABIPOUR, 2015). Nanopartículas metálicas como cobre, ouro, prata, ferro, platina e níquel podem adquirir propriedades multifuncionais que podem gerar sua utilização como catalisadores (BHAVANI; ANUSHA; BRAHMAN, 2019), condutores elétricos (SULTAN; MOHAMMAD, 2017), sensores (LI et al., 2019) e antioxidantes e agentes antibactericidas (IKHSAN et al., 2015).

Há mais de um caminho para a síntese de NPMs, porém, em geral utiliza-se métodos físicos ou químicos. Para o método físico é requerido o uso de energia, pressão e temperatura), enquanto para o método de redução química são utilizados compostos tóxicos (como a Hidrazina e a Dimetilformamida) para o homem e vida marinha (AHMED et al., 2016). Devido a todos esses fatores, a síntese de NPMs por esses meios têm sido restritivas, e um novo método se fez necessário para evitar e superar possíveis problemas ambientais e toxicológicos, uma vez que os avanços dos estudos têm permitido a síntese com bactérias, fungos, óleos essenciais, proteínas e enzimas. Neste sentido, a síntese de nanopartículas com extrato de plantas tem sido palco para muitas pesquisas (TURUNC; KAHRAMAN; BINZET, 2021), uma vez que essa síntese proporciona segurança, custo atraente, é *eco-friendly* e, ainda, pode garantir controle do tamanho de partículas (MASHWANI et al., 2016). Por conta destas vantagens, muitas plantas vêm sendo usadas na síntese de nanopartículas de metais

(KAHRAMAN et al., 2018; WANG et al., 2009). Nesse sentido, uma das principais aplicações das NPMs é no campo da eletroquímica, especialmente na modificação de eletrodos.

Eletrodos são feitos, em sua maioria, de materiais metálicos, como ouro e prata, devido a sua alta condutividade elétrica, biocompatibilidade e estabilidade em soluções (VAFAIEE et al., 2024). De modo a melhorar suas capacidades e alterar a superfície dos eletrodos, através da redução da impedância, é possível aumentar a superfície de contato sem alterar sua forma geométrica (CHOI et al., 2021). Eletrodos de pasta de carbono (EPCs) têm se destacado como ferramentas valiosas em diversas áreas da eletroquímica devido à sua fácil preparação, baixo custo e versatilidade. A possibilidade de modificar a composição da pasta, incorporando diferentes materiais, confere aos EPCs uma ampla gama de aplicações, desde a eletroanálise de compostos orgânicos e inorgânicos até o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Além disso, a renovação da superfície dos EPCs é simples e rápida, permitindo a realização de múltiplas medidas em um mesmo eletrodo.

Neste contexto, esta revisão da literatura tem como objetivo fornecer uma visão geral da produção de nanopartículas metálicas através da rota verde e potencialidades das aplicações na modificação de eletrodos. Desta forma, uma breve introdução sobre o assunto foi realizada e, a seguir, foi descrita a metodologia que orientou o desenvolvimento desta revisão. Por fim, serão apresentados os resultados e a discussão sobre o levantamento bibliográfico.

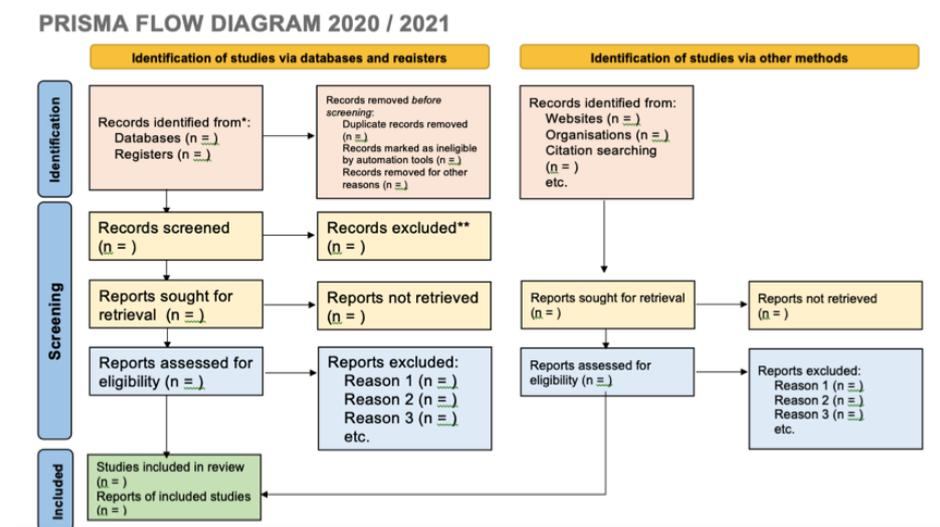
2. MATERIAL E MÉTODO

Este estudo se trata de uma pesquisa descritiva com análise qualitativa, focado no aprofundamento do conhecimento sobre a síntese verde de NPMs e sua aplicação na modificação de eletrodos. Para tanto, foi realizada uma revisão bibliográfica na plataforma digital *ScienceDirect*, utilizando como palavras-chave de pesquisa “*Carbon paste electrode modification*”, “*silver nanoparticles*”, “*biosynthesis*”, “*green synthesis*” e “*plants*”. Para este estudo foram considerados apenas artigos publicados em revistas científicas no período de janeiro de 2015 a dezembro de 2023,

onde foi considerado o método PRISMA (*Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analysis*).

Este método, utilizado para a realização da revisão, é uma versão atualizada das recomendações QUORUM (*Quality of Reporting of Meta-Analyses*). As recomendações PRISMA incluem uma lista de verificação com 27 itens detalhados e exemplificados, além de um diagrama de fluxo dividido em quatro fases (PAGE et al., 2021). Seguindo essas diretrizes, a pesquisa foi estruturada em quatro etapas: identificação, triagem, elegibilidade e inclusão, conforme ilustrado no fluxograma apresentado na figura 01.

Figura 01: Fluxograma PRISMA



Fonte: <https://www.htanalyze.com/wp-content/uploads/2021/04/Untitled.png>

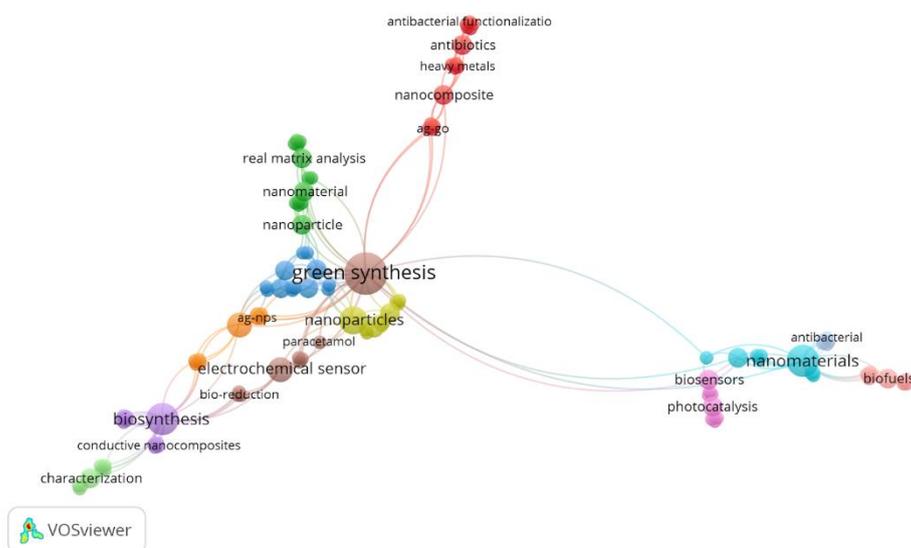
Os títulos de todos esses artigos foram revisados, resultando na seleção de 55 artigos para leitura dos resumos. Os dados bibliométricos coletados foram exportados para o software VOSviewer, onde, por esse ambiente, foram construídas redes bibliométricas que permitiram identificar as principais palavras presentes nos títulos e resumos, além de mapear os autores, suas conexões com outros pesquisadores e o

número de citações que cada um possui. Após essa fase, 23 artigos foram escolhidos para leitura completa. O critério de elegibilidade considerou artigos em português e inglês que oferecessem uma visão abrangente sobre a produção verde de nanopartículas e, também, modificação de eletrodos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a análise inicial das palavras mais frequentes, foi utilizada uma rede de concorrência no software *VOSviewer*. Um agrupamento das palavras é realizado, e pode-se observar a formação de grupos a partir de 227 palavras identificadas algoritmicamente pelo software. Pode-se verificar, também, que as palavras apresentadas em cada grupo estão relacionadas a diferentes áreas de pesquisa e têm uma forte conexão entre si, com um foco forte na síntese verde, sensores eletroquímicos e nanopartículas.

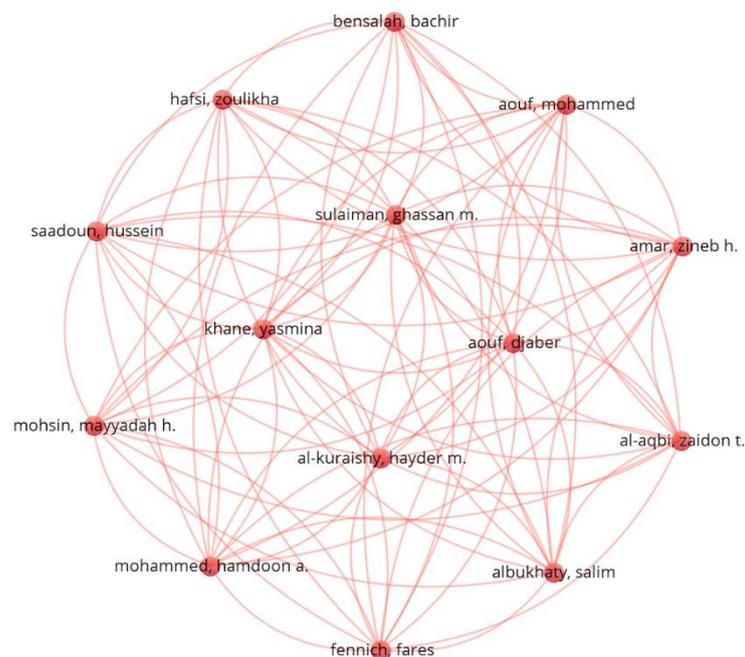
Figura 02: Rede de concorrência de palavras-chave



A Figura 02 apresenta os grupos de palavras com cores aleatórias, apenas para distinção. Cada círculo representa um termo, e o tamanho representa a frequência das palavras utilizadas, porém, alguns deles têm seus nomes exibidos para evitar sobreposições, conforme identificado pelo software. As palavras nos agrupamentos têm uma relação direta entre si, definindo o fator de separação desses grupos. Assim, pode-se observar que as palavras com maior importância são "*green synthesis*", "*biosynthesis*", e "*nanomaterials*". Como palavras de menor importância, podemos observar "*electrochemical sensor*", "*ag-nps*" e "*nanomaterial*".

O software também identificou 317 autores, interligados por 14 autores chave. O tamanho do nome do autor no grupo está relacionado ao número de trabalhos publicados, ao número de citações que esses trabalhos possuem e à força de ligação entre os autores, o que pode ser observado na Figura 03.

Figura 03: Rede de relevância dos autores



Durante a pesquisa avançada na base de dados, os itens mais relevantes estavam no título, no resumo e nas palavras-chave dos artigos. Utilizando o método de seleção empregado neste estudo, foram encontrados 49, que passaram pelos seguintes procedimentos de filtragem e eliminação: remoção de duplicatas; exclusão de trabalhos cujo título, resumo ou palavras-chave não estavam alinhados com o tema pesquisado; e exclusão de trabalhos cujo conteúdo não estava alinhado com os objetivos da pesquisa, seguindo o Protocolo PRISMA. Ao final desse processo, restaram 23 artigos que foram estudados integralmente. Desses, 13 foram incluídos nesta revisão sistemática por estarem dentro do escopo da pesquisa. A análise sistemática dos dados desta revisão revelou percepções valiosas sobre a síntese verde de nanopartículas e, também, foi considerada a sua utilização na alteração de eletrodos. O resumo dos estudos pode ser observado na Tabela 01.

Tabela 01: Síntese de nanopartículas através de diferentes matrizes para a alteração de eletrodos.

Referência	Ano	Matriz	Metal	Eletrodo	Analito identificado
(TURUNC; KAHRAMAN; BINZET, 2021)	2021	Extrato do pólen <i>Cupressus sempervirens L.</i>	Prata	Eletrodo de carbono vítreo	Peróxido de Hidrogênio
(JEBRIL et al., 2021)	2021	Folhas de oliveira	Ouro	Eletrodo sonogel de carbono	Bisfenol A
(DAVARNIA et al., 2020)	2020	Extrato de <i>Peganum harmala</i>	Prata	Eletrodo de pasta de carbono	Quercetina
(ZAMARCHI; VIEIRA, 2021)	2021	<i>Araucaria angustifolia</i>	Prata	Eletrodo de carbono vítreo	Paracetamol (N-acetyl-p-aminophenol)(ZHOU, 2024)
(ZHOU et al., 2024)	2024	Extrato da folha de salsa	Prata	Eletrodo serigrafado	Bisfenol
(KARTHIK et al., 2016)	2016	<i>Cerasus serrulata</i>	Prata	Eletrodo de carbono vítreo	4-Nitrofenol
(GULER; MEYDAN; SECKIN, 2023)	2023	<i>Arum italicum</i>	Prata	Eletrodo de carbono vítreo	Vitamina B2
(TURUNC et al., 2017)	2017	<i>Lithodora hispidula</i> (Sm.) Griseb.	Prata e Paládio	Eletrodo de carbono vítreo	Peróxido de Hidrogênio
(KHALILZADEH ; BORZOO, 2016)	2016	Cebola (<i>Allium cepa L.</i>)	Prata	Eletrodo de pasta de carbono	Ácido ascórbico
(PATEL et al., 2023)	2023	Neem (<i>Azadirachta indica</i>)	Prata	Eletrodo de ouro interdigitado	<i>Escherichia coli</i>
(LALMALSAW MI et al., 2021)	2021	Folhas de abacate	Ouro	Eletrodo de carbono vítreo	Íons de chumbo (Pb ²⁺)
(LIKASARI et al., 2021)	2021	<i>Tagetes erecta L.</i>	Óxido de níquel (NiO)	Eletrodo de pasta de carbono	Glucose
(BATISH; RAJPUT, 2023)	2023	Quercetina (bioflavonoide)	Prata	Quercetina coberta com nanopartículas de prata	Cloranfenicol

Foi comprovado, por meio dos estudos apresentados, a eficiência da utilização do método verde para a síntese das nanopartículas. Utilizando organismos biológicos como bactérias, fungos, algas e plantas, a biossíntese permite a produção de nanopartículas com menor impacto ambiental em comparação aos métodos químicos e físicos tradicionais, que frequentemente envolvem substâncias tóxicas e condições extremas. Em questões ambientais as AgNPs também apresentam vantagens, por não serem tóxicas à humanos e animais, ainda é possível observar um benefício econômico, visto que muitos dos materiais utilizados são provenientes de descarte ou reutilização de recursos. Em relação à sua aplicação como modificador de eletrodos, estas também apresentaram, em sua maioria, bons resultados uma vez que as AgNPs aumentam a área superficial, permitindo que uma maior quantidade de analito possa interagir com a superfície do eletrodo, aumentando a sensibilidade das medidas. Isso permite a detecção de substâncias em concentrações muito baixas e melhora a resistência a interferências de outras espécies presentes na amostra. Essa tecnologia é crucial para monitoramento ambiental e controle de processos industriais, proporcionando resultados mais rápidos, confiáveis e específicos.

A prata possui excelentes propriedades catalíticas e é um excelente condutor de eletricidade, dessa forma as reações eletroquímicas podem ser aceleradas o potencial de oxidação dos analitos diminuído, melhorando a resolução e a sensibilidade dos sinais, além da facilitação a transferência de elétrons entre o eletrodo e a solução, diminuindo a resistência e aumentando a eficiência da medida. Essa modificação expande as possibilidades de aplicação das técnicas eletroquímicas em áreas críticas para a saúde, segurança e sustentabilidade. Eletrodos modificados com nanopartículas representam um avanço significativo na identificação de analitos específicos, devido às propriedades únicas das nanopartículas, como alta razão superfície-volume, condutividade elétrica melhorada e capacidade de funcionalização. A incorporação de nanopartículas na superfície dos eletrodos aumenta a área ativa disponível para interação com os analitos, melhorando a sensibilidade e permitindo a detecção de concentrações extremamente baixas de substâncias. Além disso, as nanopartículas podem ser modificadas quimicamente para conferir seletividade específica aos eletrodos, tornando-os capazes de reconhecer e quantificar com

precisão uma ampla gama de analitos, desde íons metálicos até biomoléculas complexas.

No campo ambiental, eletrodos modificados com nanopartículas facilitam o monitoramento de poluentes, contribuindo para a preservação da qualidade da água e do ar. Dessa forma, o uso de nanopartículas na modificação de eletrodos potencializa a capacidade de detecção e a aplicabilidade das técnicas eletroquímicas, promovendo avanços em diversas áreas científicas e tecnológicas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta revisão buscou realizar análise sobre a literatura disponível a respeito da utilização de técnicas verdes para a produção de nanopartículas e sua utilização para alteração de eletrodos. O método PRISMA (*Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses*) foi utilizado a fim de minimizar viés de interpretação e de modo a garantir uma metodologia de pesquisa e revisão sistemática mais definida e confiável. Para realizar a análise bibliométrica dos resultados foi utilizado o auxílio do software *VOSviewer*.

A identificação de analitos específicos por meio de eletrodos é de vital importância em diversas áreas, incluindo química, biologia, medicina e meio ambiente. Essa técnica permite a detecção e quantificação precisa de substâncias em soluções, possibilitando o monitoramento de parâmetros cruciais como pH, concentrações de íons, entre outros. Os eletrodos, muitas vezes configurados como sensores eletroquímicos, oferecem alta sensibilidade e seletividade, permitindo a análise em tempo real e *in situ*. Isso é particularmente essencial em processos industriais, onde o controle rigoroso de condições químicas é necessário para garantir a qualidade do produto e a segurança operacional. A identificação de analitos específicos não só aprimora a precisão das análises, mas também contribui significativamente para avanços tecnológicos e melhorias na qualidade de vida.

REFERÊNCIAS

- AHMED, S. et al. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. **Journal of Advanced Research**, v. 7, n. 1, p. 17–28, 1 jan. 2016.
- BATISH, S.; RAJPUT, J. K. Quercetin capped silver nanoparticles as an electrochemical sensor for ultrasensitive detection of chloramphenicol in food and water samples. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 122, p. 105421, set. 2023.
- BHAVANI, K. S.; ANUSHA, T.; BRAHMAN, P. K. Fabrication and characterization of gold nanoparticles and fullerene-C60 nanocomposite film at glassy carbon electrode as potential electro-catalyst towards the methanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 47, p. 25863–25873, 4 out. 2019.
- CHOI, J. S. et al. Recent advances in three-dimensional microelectrode array technologies for *in vitro* and *in vivo* cardiac and neuronal interfaces. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 171, p. 112687, 1 jan. 2021.
- DAVARNIA, B. et al. Biosynthesis of Ag Nanoparticle by Peganum Harmala Extract; Antimicrobial Activity and Ability for Fabrication of Quercetin Food Electrochemical Sensor. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 15, n. 3, p. 2549–2560, mar. 2020.
- GULER, M.; MEYDAN, I.; SECKIN, H. Electrochemical characterization of vitamin B2 (riboflavin) at Ag nanoparticles synthesized by green chemistry dispersed on reduced graphene oxide. **Diamond and Related Materials**, v. 135, p. 109875, maio 2023.
- IKHSAN, N. I. et al. Facile synthesis of graphene oxide–silver nanocomposite and its modified electrode for enhanced electrochemical detection of nitrite ions. **Talanta**, v. 144, p. 908–914, nov. 2015.
- JAMKHANDE, P. G. et al. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 53, p. 101174, 1 out. 2019.
- JEBRIL, S. et al. A novel electrochemical sensor modified with green gold sononanoparticles and carbon black nanocomposite for bisphenol A detection. **Materials Science and Engineering: B**, v. 264, p. 114951, fev. 2021.
- KAHRAMAN, O. et al. Synthesis, characterization, antimicrobial and electrochemical activities of zinc oxide nanoparticles obtained from sarcopoterium spinosum (L.) spach leaf extract. **Materials Research Express**, v. 5, n. 11, p. 115017, set. 2018.
- KARTHIK, R. et al. Eco-friendly synthesis of Ag-NPs using Cerasus serrulata plant extract – Its catalytic, electrochemical reduction of 4-NPh and antibacterial activity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 330–339, maio 2016.
- KHALILZADEH, M. A.; BORZOO, M. Green synthesis of silver nanoparticles using onion extract and

their application for the preparation of a modified electrode for determination of ascorbic acid. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 24, n. 4, p. 796–803, out. 2016.

LALMALSAWMI, J. et al. Indigenously synthesized nanocomposite materials: Use of nanocomposite as novel sensing platform for trace detection of Pb²⁺. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 897, p. 115578, set. 2021.

LI, Y. et al. Nanoparticle-based sensors for food contaminants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 113, p. 74–83, 1 abr. 2019.

LIKASARI, I. D. et al. NiO nanoparticles synthesized by using Tagetes erecta L leaf extract and their activities for photocatalysis, electrochemical sensing, and antibacterial features. **Chemical Physics Letters**, v. 780, p. 138914, out. 2021.

MASHWANI, Z.-R. et al. Applications of plant terpenoids in the synthesis of colloidal silver nanoparticles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 234, p. 132–141, 1 ago. 2016.

MOMENI, S.; NABIPOUR, I. A Simple Green Synthesis of Palladium Nanoparticles with Sargassum Alga and Their Electrocatalytic Activities Towards Hydrogen Peroxide. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 176, n. 7, p. 1937–1949, 1 ago. 2015.

PAGE, M. J. et al. The PRISMA 2020 statement: an updated guideline for reporting systematic reviews. **BMJ**, v. 372, p. n71, 29 mar. 2021.

PATEL, R. et al. Green synthesized silver nanoparticles functionalized interdigitated electrodes for bacterial sensing using non-faradaic electrochemical impedance spectroscopy. **Micro and Nano Engineering**, v. 21, p. 100231, dez. 2023.

RAJAN, R. et al. Plant extract synthesized silver nanoparticles: An ongoing source of novel biocompatible materials. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 356–373, 1 ago. 2015.

SULTAN, A.; MOHAMMAD, F. Chemical sensing, thermal stability, electrochemistry and electrical conductivity of silver nanoparticles decorated and polypyrrole enwrapped boron nitride nanocomposite. **Polymer**, v. 113, p. 221–232, 24 mar. 2017.

TURUNC, E. et al. Green synthesis of silver and palladium nanoparticles using *Lithodora hispidula* (Sm.) Griseb. (Boraginaceae) and application to the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 202, p. 310–319, dez. 2017.

TURUNC, E.; KAHRAMAN, O.; BINZET, R. Green synthesis of silver nanoparticles using pollen extract: Characterization, assessment of their electrochemical and antioxidant activities. **Analytical Biochemistry**, v. 621, p. 114123, maio 2021.

VAFIAIEE, M. et al. Gold nanosheet modified electrode with reduced impedance for electrophysiological recordings. **Biosensors and Bioelectronics: X**, v. 18, p. 100485, 1 jun. 2024.

WANG, Y. et al. *Barbated Skullcup* herb extract-mediated biosynthesis of gold nanoparticles and its



primary application in electrochemistry. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 73, n. 1, p. 75–79, 1 out. 2009.

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, mar. 2021.

ZHOU, X. Eco-friendly fabrication of silver nanoparticle-decorated electrodes for aqueous bisphenol A sensing. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 19, n. 7, p. 100624, jul. 2024.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.