



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



LUANA MALAQUIAS BERTOLETI

**SÍNTESE VERDE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
FERRO VALÊNCIA ZERO UTILIZANDO DIFERENTES EXTRATOS DE
PLANTAS**

Pato Branco

2023

LUANA MALAQUIAS BERTOLETI

**SÍNTESE VERDE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO
VALÊNCIA ZERO UTILIZANDO DIFERENTES EXTRATOS DE PLANTAS**

**GREEN SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZERO VALENCE IRON
NANOPARTICLES USING DIFFERENT PLANT EXTRACTS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos”

Professor Orientador: Dr. Marcio Barreto Rodrigues.

Pato Branco

2023



[4.0 internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho licenciado para fins não comerciais, desde que atribuam ao autor o devido crédito. Os usuários não têm que licenciar os trabalhos derivados sob os mesmos termos estabelecidos pelo autor do trabalho original.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Pato Branco



LUANA MALAQUIAS BERTOLETI

SÍNTESE VERDE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO VALÊNCIA ZERO UTILIZANDO DIFERENTES EXTRATOS DE PLANTAS

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos.

Data de aprovação: 25 de Setembro de 2023

Dr. Marcio Barreto Rodrigues, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Camila Diedrich, Doutorado - University Of Texas Southwestern Medical Center

Dr. Rodrigo Brackmann, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 26/10/2023.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Angelica Malaquias e Antonio Luiz Bertoleti por sempre me incentivarem a sonhar e principalmente por nunca medirem esforços para tornar meus sonhos em realidade, por inúmeras vezes abrir mão do seu conforto e bem-estar para fornecer a mim e minhas irmãs o melhor que poderiam oferecer.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial ao meu noivo Marcelo Luis Kuhn Marchioro, por tantos momentos que em meio ao desespero e agonia, encontrei em seus braços um lugar seguro. Por conhecer e aceitar minhas fragilidades, falhas e defeitos. Por durante todo o mestrado me dizer: “Amor calma, vai dar tudo certo!”

Agradeço as minhas irmãs Mikeli, Josieli e Graziela e ao meu cunhado e amigo Leonardo Miguel Montegutti por estarem sempre na primeira fila me apoiando e incentivando a cada nova etapa da minha vida.

Aos meus amigos Edenes Schroll Loss e Bruno Henrique Fontoura pela parceria, apoio, incentivo, risos e por escutarem minhas reclamações.

Agradeço ao meu orientador Marcio Barreto Rodrigues pelos ensinamentos durante essa jornada.

Agradeço ao Laboratórios de Solos e Central de Análises da UTFPR, campus Pato Branco, e ao LabCA, campus Dois Vizinhos, pelas análises realizadas e equipamentos cedidos.

Agradeço a Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa (processo: 88881.709927/2022-01) concedida durante o período de execução do projeto.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

RESUMO

A água é um recurso natural vital para plantas, animais e seres humanos, mas apenas 2,5% da água na terra é doce. O crescimento populacional e o desenvolvimento industrial estão causando poluição ambiental e ameaçando a saúde humana. Nanopartículas estão sendo usadas com eficácia para remover impurezas da água devido às suas propriedades específicas. No entanto, a produção convencional de nanopartículas enfrenta desafios, como aglomeração, geração de resíduos e custos elevados. A síntese verde de nanopartículas, que é mais sustentável e ecologicamente correta, é apresentada como uma solução para essas limitações. O objetivo deste trabalho foi produzir nanopartículas de ferro valência zero utilizando extratos de plantas, bem como avaliar sua potencialidade para a descoloração do corante azul reativo 19. Dezoito extratos de plantas foram testados e seis foram selecionados com base em seu rendimento. As amostras de nanopartículas produzidas foram caracterizadas por meio difratometria de raios-X; microscopia eletrônica de varredura; espectroscopia de energia dispersiva e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. As análises demonstraram que os 6 extratos produziram nanopartículas com perfil semelhantes, apresentando características de nanopartículas de ferro valência zero. Os difratogramas de raios X apresentaram pico característico de ferro valência zero em 44° em 2θ . Os espectros de infravermelho apresentaram bandas de absorção na região de 815 e 550 cm^{-1} comumente atribuídas a nanopartículas de ferro. A microscopia eletrônica de varredura demonstrou perfil de partículas de variados tamanhos e formas. A análise de espectroscopia de energia dispersiva mostrou que a composição elementar majoritária foi de carbono, seguida por oxigênio e ferro. O estudo de eficiência de descoloração do corante azul reativo 19 foi realizado adicionando nanopartículas de ferro zero valente na solução de corante agitada em agitador orbital, para avaliação da eficiência de degradação mensurada a partir de leitura espectrofotométricas ao λ máximo do corante. Após o estudo prévio de reatividade das 6 amostras de nanopartículas, foi realizado planejamento fatorial completo para avaliar a influência das variáveis pH e concentração de nanopartículas no processo de descoloração. Além disso, este estudo foi utilizado como base para seleção da melhor condição para estudo da cinética de descoloração e obtenção de modelo de predição. As nanopartículas produzidas a partir do extrato de moringa apresentaram maior capacidade de descoloração (40%) do corante azul reativo 19. As condições ideais para reatividade foram obtidas com uma concentração de nanopartículas de 1,5 g/L e pH 8. De maneira geral, os resultados indicaram que as nanopartículas obtidas através de síntese verde apresentaram estrutura e morfologia típica na forma de aglomerados, com exposição de partículas irregulares na superfície e reatividade para degradação do corante azul reativo 19.

Palavras-chave: Águas residuárias. Nanopartícula verde. Tratamento de efluente.

ABSTRACT

Water is a vital natural resource for plants, animals, and humans, but only 2.5% of the water on earth is fresh. Population growth and industrial development are causing environmental pollution and threatening human health. Nanoparticles are being used effectively to remove impurities from water due to their specific properties. However, the conventional production of nanoparticles faces challenges such as agglomeration, waste generation, and high costs. Green synthesis of nanoparticles, which is more sustainable and environmentally friendly, is presented as a solution to these limitations. The objective of this work was to produce zero-valent iron nanoparticles from plant extracts, as well as to evaluate their potential for discoloration of the reactive blue dye 19. Eighteen plant extracts were tested and six were selected based on their yield. The nanoparticle samples produced were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy. Both analyses demonstrated that the 6 extracts produced nanoparticles with a similar profile, presenting characteristics of zero valence iron nanoparticles. X-ray diffractograms showed a characteristic peak of zero valence iron at 44° in 2θ . The infrared spectra showed absorption bands in the 815 and 550 cm^{-1} regions commonly attributed to iron nanoparticles. Scanning electron microscopy showed the profile of particles of different sizes and shapes. The energy dispersive spectroscopy analysis showed that the majority of elemental composition was carbon, followed by oxygen and iron. The study of the efficiency of decolorization of the reactive blue dye 19 was carried out by adding nanoparticles of zero-valent iron in the dye solution stirred in an orbital shaker, to evaluate the efficiency of degradation measured from spectrophotometric readings at the maximum λ of the dye. After the previous study of the reactivity of the 6 samples of nanoparticles, a complete factorial design was carried out to evaluate the influence of the variable's pH and concentration of nanoparticles in the discoloration process. Furthermore, this study was used to select the best condition for studying the discoloration kinetics and obtaining a prediction model. The nanoparticles produced from moringa extract showed a greater capacity for discoloration (40%) than the reactive blue dye 19. The ideal conditions for reactivity were obtained with a concentration of nanoparticles of 1.5 g/L and pH 8. In general, the results indicated that the nanoparticles obtained through green synthesis presented a typical structure and morphology in the form of agglomerates, with exposure of irregular particles on the surface and reactivity for degradation of the reactive blue dye 19.

Keywords: Wastewater. Green nanoparticle. Effluent treatment.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Planejamento experimental fatorial completo 2 ²	40
Tabela 2 - Composição elementar estimada das amostras de NFZVs.	52
Tabela 3 - Resultados da composição de carbono do corante antes e após tratamento com as NFZVs.....	56
Tabela 4 - Respostas de descoloração do corante reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa.....	57
Tabela 5 - ANOVA e efeitos principais estimados para a descoloração do corante reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa.	57
Tabela 6 - Valor predito e experimental para descoloração do corante azul reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa após 60 minutos de reação.	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da molécula do corante azul reativo 19.....	20
Figura 2 - Esquema de obtenção de nanopartículas através de síntese verde.....	28
Figura 3 - Fluxograma da metodologia.....	35
Figura 4 - Preparo das plantas: a) Lavagem, b) secagem e c) folhas após a secagem.	36
Figura 5 - a) Folha de planta moída, b) processo de extração em <i>shaker</i> e c) rotaevaporação dos extratos hidroalcoólicos.	36
Figura 6 - Processo de produção das NFZV: a) síntese, b) centrifugação e c) NFZVs secas.....	37
Figura 7 - Teste de reatividade: a) corante azul reativo 19, b) agitação em <i>shaker</i> e c) e corante azul reativo 19 filtrado.	39
Figura 8 - Representação da reação de formação das NFZVs: a) solução de cloreto férico, b) extrato de planta e c) solução após reação do cloreto férrico com o extrato.	41
Figura 9 - Gráfico de rendimento de nanopartículas de ferro valência zero.	42
Figura 10 - Difratogramas de raio-x das nanopartículas obtidas por síntese verde utilizando extrato A) aquoso de eucalipto; B) etanólico de eucalipto; aquoso de C) moringa; D) morango; E) abacate e F) uva-Japão.	43
Figura 11 - Espectros de infravermelho das nanopartículas obtidas por síntese verde utilizando extrato A) aquoso de eucalipto; B) etanólico de eucalipto; aquoso de C) moringa; D) morango; E) abacate e F) uva-Japão.	45
Figura 12 - Micrografias das amostras de nanopartículas de ferro zero valente.	48
Figura 13 - Imagem de elétrons, imagem em camadas, mapa de composição e espectro EDS da amostra de NFZV produzida com extrato aquoso de abacate.	49
Figura 14 - Imagem de elétrons, imagem em camadas, mapa de composição e espectro EDS da amostra de NFZV produzida com extrato alcoólico de eucalipto...	49
Figura 15 - Imagem de elétrons, imagem em camadas, mapa de composição e espectro EDS da amostra de NFZV produzida com extrato aquoso de eucalipto.	50
Figura 16 - Imagem de elétrons, imagem em camadas, mapa de composição e espectro EDS da amostra de NFZV produzida com extrato aquoso de morango.	50
Figura 17 - Imagem de elétrons, imagem em camadas, mapa de composição e espectro EDS da amostra de NFZV produzida com extrato aquoso de moringa.	51

Figura 18 -Imagem de elétrons, imagem em camadas, mapa de composição e espectro EDS da amostra de NFZV produzida com extrato aquoso de Uva-Japão..	51
Figura 19 - Espectro de absorção na região do visível antes de depois o tratamento com as NFZV.	54
Figura 20 - Percentual de descoloração do corante azul reativo 19 utilizando as NFZV.	55
Figura 21 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados da descoloração do corante azul reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa.	58
Figura 22 – Superfície de resposta para a descoloração do corante azul reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa.	59
Figura 23 - Perfil de descoloração do corante azul reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa durante 120 minutos de reação.	60

LISTA DE ACRÔNIMOS

°C – Graus Celsius

µm – Microlitro

AR19 - Corante azul reativo 19

cm – Centímetros

COT – Carbono orgânico total

DRX - Difractometria de raios-X

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

gL⁻¹ – Gramas por litro

K-2G - Corante vermelho brilhante

KN-R - Corante reativo azul brilhante

L – Litros

MEV-EDS - Espectroscopia de energia dispersiva;

ml – Mililitros

mm² – Milímetros quadrados

mmol.L⁻¹ – Milimol por litro

molL⁻¹ – Mol por litro

NaBH₄ - Borohidreto de sódio

NaOH - Hidróxido de sódio

NFZV – Nanopartícula de ferro zero valente

nm – Nanômetro

NPs – Nanopartículas

POAs - Processos oxidativos avançados

rpm – Rotações por minuto

UV-Vis - Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível

v/v – Volume por volume

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 ASPECTOS AMBIENTAIS DA INDÚSTRIA TÊXTIL	18
3.1.1 Corantes	19
3.1.2 Processos de Tratamento Convencionais	21
3.1.3 Processos Oxidativos Avançados	23
3.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOCATALISADORES DE FERRO	24
3.2.1 Métodos de Síntese Química	25
3.2.2 Síntese Química com NaBH ₄	25
3.2.3 Métodos Mecânicos	26
3.2.4 Síntese Verde	27
3.3 APLICAÇÕES DE NANOCATALISADORES DE FERRO	30
3.3.1 Tratamento de Efluentes	31
3.3.2 Tratamento de Solos	32
3.3.3 Remediação de Lençóis Freáticos	32
3.3.4 Aplicação na Degradação de Corantes	33
4. MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1 SELEÇÃO E PREPARO DOS EXTRATOS DE FOLHAS	35
4.1.1 Coleta e Armazenagem das Folhas	35
4.1.2 Preparo dos Extratos para Seleção das Plantas	36
4.2 SÍNTESE DE NANOPARTICULAS DE FERRO VALENCIA ZERO A PARTIR DE EXTRATO DE FOLHA	37
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTICULAS DE FERRO VALENCIA ZERO	
37	
4.3.1 Difractometria de Raios-X (DRX)	37
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)	38
4.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	38

4.4	ESTUDO DA REATIVIDADE DAS NFZV	38
4.4.1	Degradação do Corante Azul Reativo 19	38
4.4.2	Planejamento Experimental Fatorial Completo 2 ² e Perfil de Degradação pelo Tempo 39	
4.4.3	Quantificação de Carbono Orgânico Total	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	SELEÇÃO DE EXTRATOS PARA A SÍNTESE VERDE DE NFZV	41
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS NFZV	42
5.2.1	Difratometria de Raio-X (DRX).....	42
5.2.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR).....	44
5.2.3	Microscopia eletrônica de varredura	47
5.2.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	48
5.3	ESTUDO DE REATIVIDADE DAS NFZV PRODUZIDAS.....	53
5.3.1	Degradação do Corante Azul Reativo 19	53
5.3.2	Otimização Experimental e Validação do Modelo	56
6.	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS.....	62

1. INTRODUÇÃO

Um dos recursos naturais mais importantes para a sobrevivência de plantas, animais e seres humanos é a água. A água está presente em 70% da superfície terrestre, porém apenas 2,5% é de água doce, sendo esta dividida entre geleiras, rios, lagos e depósitos subterrâneos.

O constante crescimento populacional e o desenvolvimento social geram alta intensidade nas atividades industriais, que por vezes causam contaminações nos solos, ar e águas. O aumento de materiais tóxicos no meio ambiente representa ameaça ecológica e para a saúde humana. Aproximadamente um bilhão de pessoas não têm acesso à água potável e cerca de 80% das infecções no mundo em desenvolvimento são causadas pela água (KAUR *et al.*, 2018; RAVIKUMAR *et al.*, 2016).

As nanopartículas vêm se demonstrando eficientes na remoção de ampla variedade de contaminantes, como metais pesados, compostos orgânicos clorados, nitratos, antibióticos, brometos e corantes, sendo essa eficiência atribuída às atividades interfaciais, à grande área de superfície e às propriedades magnéticas pertencentes às nanopartículas. Por outro lado, a produção de nanopartículas, especificamente as de ferro, enfrenta algumas dificuldades, como a formação de aglomerados devido à força magnética das partículas e reação com o ar resultando em perda significativa de reatividade. Além disso, as sínteses convencionais geralmente possuem alto custo e utilizam produtos químicos tóxicos como agentes redutores (por exemplo, borohidreto de sódio) ou de cobertura e necessitam de instrumentos e condições específicas (atmosfera inerte, secagem a vácuo), sendo estas limitações responsáveis pela redução do espectro de aplicação destas partículas.

A síntese verde contempla um conjunto de princípios que visam a produção de diferentes produtos químicos de maneira mais sustentável, ecologicamente correta para redução do impacto à saúde humana e ao meio ambiente pela utilização de quantidades mínimas de substâncias perigosas. Com isso a síntese verde de nanopartículas se apresenta como uma alternativa para superar as limitações e desvantagens impostas pelos procedimentos convencionais (CHEN *et al.*, 2022; KSHTRIYA; KOSHTI; GOUR, 2021; LUO *et al.*, 2016; NAIR; SAJINI; MATHEW, 2022;

WANG *et al.*, 2017). Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo a produção e caracterização de nanopartículas de ferro valência zero obtidas por meio de síntese verde utilizando extratos de plantas, e sua aplicação na descoloração do corante azul reativo 19, sendo está uma alternativa econômica, simplificada e de reduzido impacto ambiental.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Síntese verde de nanopartículas de ferro valência zero a partir de extratos aquosos e hidroalcoólicos de plantas e aplicação para descoloração do corante azul reativo 19.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de ferro valência zero utilizando os extratos selecionados;
- Caracterizar as nanopartículas obtidas utilizando microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS);
- Caracterizar as nanopartículas obtidas utilizando difratometria de raio X (DRX);
- Caracterizar as nanopartículas obtidas utilizando espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Aplicar as nanopartículas de ferro valência zero sintetizadas na degradação do efluente sintético;
- Definir as melhores condições de reatividade das nanopartículas usando metodologia de planejamento experimental;
- Obter perfil de degradação do efluente sintético com relação ao tempo;
- Caracterizar o efluente tratado por meio da técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e carbono orgânico total.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ASPECTOS AMBIENTAIS DA INDÚSTRIA TÊXTIL

Têxteis e vestuário estão entre as necessidades da humanidade, caracterizando, portanto, uma das indústrias mais antigas do mundo, possuindo alta geração de renda para os países em desenvolvimento com a capacidade de fortalecer os vínculos locais e internacionais, que, por sua vez, podem melhorar o desempenho industrial e econômico do país. O mercado têxtil global é uma indústria de trilhões de dólares, que se amplia com o aumento da população. Em 2018, o setor foi avaliado em US\$ 920 bilhões e possuía taxa de crescimento anual composta projetada de 4,4%, estimando atingir o valor de US\$ 1.230 bilhões até 2024. a maior parte da produção deste segmento estão na América do Norte, América Latina, União Europeia, Ásia-Pacífico e China, e Oriente Médio e África, sendo a China o maior produtor (RAHMAN; SIDDIQUA; CHERIAN, 2022; RANASINGHE; JAYASOORIYA, 2021)

No Brasil, a indústria têxtil opera a há aproximadamente 200 anos, representando um importante setor para o país e possuindo a maior cadeia completa do ocidente, englobando todas as etapas de produção, desde o cultivo do algodão até a produção de tecidos, acabamento e costura. A fabricação baseia-se na preparação das fibras, que são transformadas em fios, seguida da produção do tecido, beneficiamento úmido e fabricação das peças (RAMOS *et al.*, 2021a).

A indústria têxtil é uma das maiores poluidoras do mundo, sendo o segundo maior poluidor industrial. É atribuída a ela 10% da emissão global de carbono e também representa o segundo maior consumidor de água, consumindo 200 L de água por kg de tecido, tornando-a responsável por 20% das águas residuais globais. Os resíduos têxteis gerados durante os processos de produção são compostos principalmente de resíduos fibrosos, uma variedade de corantes e produtos químicos lavados. O resíduo fibroso sólido é composto por materiais poliméricos naturais e sintéticos, como algodão, nylon, poliéster, polipropileno. Cada usina utiliza matéria-prima e etapas distintas, gerando uma grande quantidade de efluentes com diferentes características, podendo ser subdivididos em indústria têxtil em geral, que inclui todas as etapas do processo de produção e a lavanderia têxtil industrial, que tem como foco

o acabamento das peças (GAI *et al.*, 2022; RAHMAN; SIDDIQUA; CHERIAN, 2022; RAMOS *et al.*, 2021b; RANASINGHE; JAYASOORIYA, 2021).

A indústria têxtil apresenta um dos padrões de produção mais ameaçadores em termos de impacto ambiental global, sendo o efluente gerado responsável por uma alta demanda bioquímica de oxigênio e subprodutos tóxicos clorados são produzidos durante o processo de desengomagem e branqueamento. A mercerização libera uma grande quantidade de hidróxido de sódio (NaOH), enquanto o processo de tingimento, por meio do qual cerca de 15% do corante é eliminado no efluente, introduz substâncias químicas nocivas, como metais pesados, sais, surfactantes, sulfito e formaldeído, prejudicando a passagem da luz nos corpos hídricos receptores e, conseqüentemente, dificultando a fotossíntese dos organismos aquáticos, além de os compostos poderem ser tóxicos, carcinogênicos, teratogênicos e/ou mutagênicos (JANAINA *et al.*, 2020; RAHMAN; SIDDIQUA; CHERIAN, 2022; RAMOS *et al.*, 2021b).

3.1.1 Corantes

Nos últimos anos, mais de 10.000 corantes vêm sendo usados em várias indústrias, como farmacêutica, alimentícia, cosmética, plástico, papel, pesticidas, couro e petroquímica, sendo sua maior aplicação nas indústrias têxteis. Estima-se que aproximadamente 15% do total de corantes usados na indústria têxtil sejam despejados no meio ambiente como efluentes, sendo que, por vezes, esses corantes são tóxicos, acarretando a contaminação direta ou indireta das águas. A maior parte destes corantes adentram nosso ciclo de vida por meio da água e dos animais, provocando irritação na pele, doenças respiratórias, podendo inclusive resultar no desenvolvimento de câncer (BHUIYAN *et al.*, 2020; IMRAN *et al.*, 2016; KAMRANIFAR *et al.*, 2018; KHAN *et al.*, 2014; SHUBHA *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2021).

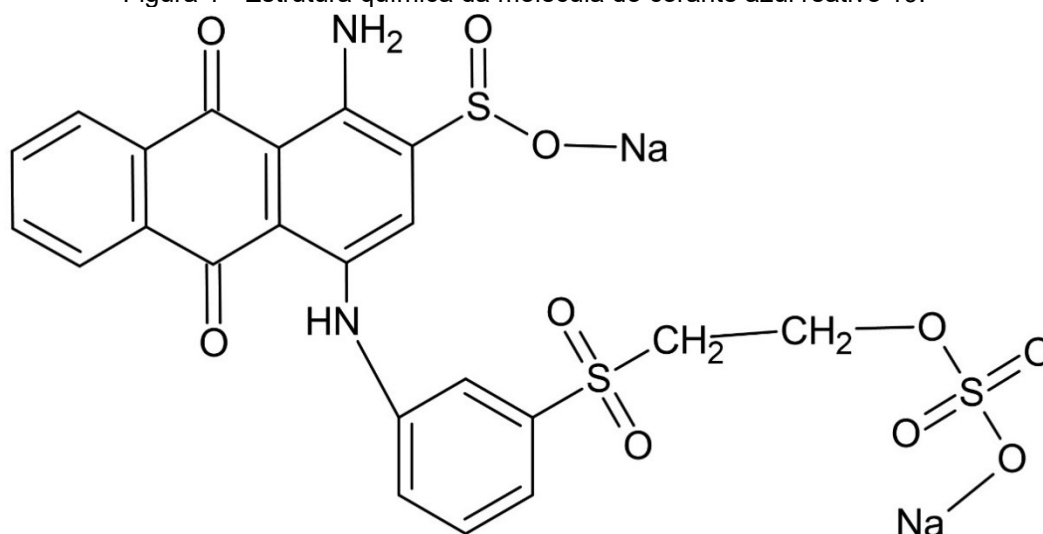
Os efluentes da indústria têxtil têm alta complexidade, em consequência da utilização de vários corantes, múltiplos íons, tensoativos, das matérias primas utilizadas e do processo de fabricação. Os efluentes da indústria têxtil compreendem principalmente duas classes de corantes, os corantes catiônicos (por exemplo, corantes azo) e corantes aniônicos (por exemplo, laranja de metila). Os corantes sintéticos também podem ser classificados por suas estruturas químicas. Os grupos de átomos que determinam as cores dos corantes são chamados de cromóforos e

auxocromos. Os cromóforos incluem grupo azo (-N=N-), carbonil (-C=O), nitro (-NO₂), metina (-CH=) e grupos quinóides. Os auxocromos comuns contêm amina (-NH₂), hidroxila (-OH), carboxila (-COOH) e sulfonato (-SO₃H). (YADAV *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2021).

Entre os 10.000 diferentes corantes utilizados em todo o mundo, os compostos azo compreendem cerca de 60 - 70% do total, representando um grupo diversificado de produtos químicos sintéticos caracterizados pela presença de um ou mais grupos azo (-N=N-), ligados a núcleos aromáticos, em sua maioria substituídos por sulfonatos, haletos ou outros grupos funcionais. Essas complexas estruturas aromáticas substituídas formam o sistema conjugado e são responsáveis pela cor intensa, maior solubilidade em água e recalcitrância em condições naturais. Os corantes azo são frequentemente usados para as cores laranja (como Orange G, Reactive Orange 16 e Orange I), vermelho (como Methyl Red, Acid Red 18, Acid Red 151 e Sudan I-IV) e amarelo (como Acid Yellow 117 e Amarelo Reativo 3) (ABIDI *et al.*, 2019; CONSTAPEL *et al.*, 2009; IMRAN *et al.*, 2016; KAMRANIFAR *et al.*, 2018; KHAN *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2021).

O corante azul reativo 19 (AR19), também conhecido como Remazol azul brilhante, possui o grupo antraquinona em sua estrutura (Figura 1), um anel aromático extremamente estabilizado por ressonância, o que torna sua estrutura resistente a oxidação química (LIZAMA *et al.*, 2002)

Figura 1 - Estrutura química da molécula do corante azul reativo 19.



Fonte: Autoria própria (2023).

O AR19 é um corante solúvel em água, amplamente utilizado na indústria têxtil, usado para dar tonalidades de azul marinho aos tecidos de algodão. Este composto tem excelente estabilidade à luz, mas baixa eficiência de fixação (75-80%). Isso ocorre porque o AR19 pode se hidrolisar em duas formas, uma das quais não se fixa na fibra. A forma reativa do AR19 tem um grupo vinil sulfona que pode reagir com os grupos hidroxilas da fibra de celulose formando ligações covalentes entre o corante e a fibra, resistente à lavagem. A forma hidrolisada do AR19 apresenta o grupo 2-hidroxietil-sulfona que não se liga na fibra celulósica, essa forma do corante é facilmente lavada da fibra, o que resulta em uma baixa eficiência de fixação. Uma vez lavado da fibra, o corante torna-se um problema ambiental devido a sua difícil decomposição na natureza, o qual possui uma meia-vida de 46 anos em pH 7,25 (FENG *et al.*, 2021; KHAN *et al.*, 2015; SIDDIQUE *et al.*, 2011; VASCONCELOS *et al.*, 2016).

Os corantes azo são altamente estáveis à luz e dificilmente degradados por microrganismos, o que os torna um problema nas estações de tratamento de água e efluentes. O tratamento e descarte inadequados de azo corantes e seus subprodutos com toxicidade, mutagenicidade e persistência podem levar a sérios problemas ambientais. Vários tipos de toxicidade foram relatados, como teratogenicidade em embriões de rãs, toxicidade de metabólitos de degradação enzimática, genotoxicidade, carcinogenicidade e fitotoxicidade. Portanto, o tratamento de águas residuais com corante azo é necessário antes da descarga final no meio ambiente (BHUIYAN *et al.*, 2020; IMRAN *et al.*, 2016; KAMRANIFAR *et al.*, 2018; KHAN *et al.*, 2014; SUN; MO; ZHANG, 2022).

3.1.2 Processos de Tratamento Convencionais

Os efluentes das indústrias têxteis passam por diversos tratamentos físico-químicos como floculação, coagulação, ozonização, tratamento biológico para remoção de nitrogênio, orgânicos, fósforo e remoção de metais. Os processos físico-químicos possuem desvantagens como a formação de lodo e a necessidade de grandes espaços para a realização dos tratamentos. Além disso, os tratamentos biológicos também apresentam desvantagens uma vez que, a presença de metais pesados tóxicos no efluente afeta o crescimento dos microrganismos. Da mesma forma há a natureza não biodegradável da grande maioria dos corantes e o longo

tempo necessário para o tratamento dos efluentes. O tratamento de efluentes têxteis contempla três níveis de tratamento, sendo eles, primário, secundário e terciário (ANANTHASHANKAR; GHALY, 2013). A primeira etapa no tratamento de efluentes têxteis consiste na remoção de sólidos em suspensão, quantidades excessivas de óleo e graxa e materiais arenosos, sendo o efluente peneirado para remoção de materiais suspensos grosseiros, como fios, fiapos, pedaços de tecidos, fibras e trapos usando barras e telas finas. Após ser peneirado, o efluente passa pela decantação, com a finalidade de remoção das partículas suspensas, que são removidas por sistemas de raspagem mecânica, seguida da neutralização para redução da acidez do efluente. O ácido sulfúrico e os gases de combustão da caldeira são os produtos químicos mais usados para alterar o pH do efluente, sendo considerado pH de 5-9 o valor ideal para o processo de tratamento (ANANTHASHANKAR; GHALY, 2013).

Durante o tratamento biológico, utilizando lagoas de estabilização, os processos de lodo ativado ou o uso de reatores com biofilmes, microrganismos aeróbicos ou anaeróbicos eliminam grande parte da matéria orgânica dissolvida ou suspensa ainda presente nos efluentes. Esta etapa está principalmente associada à redução do conteúdo de cor, matéria orgânica biodegradável, substâncias gordurosas e fenóis no efluente. Entre os tratamentos biológicos para efluentes têxteis, o lodo ativado é um dos mais empregados, consistindo na aeração dos efluentes para que os microrganismos aeróbicos metabolizem grande parte da matéria orgânica. Contudo, apesar de ser um tratamento muito utilizado, o sistema de lodos ativados possui desvantagens, tais como a sensibilidade em relação à composição do efluente, principalmente pela presença de metais pesados, responsáveis pela redução do crescimento microbiano. Outro problema é a produção de grande volume de lodo, que se torna crítico devido ao seu alto teor de corantes adsorvidos, semelhante ao lodo da coagulação-floculação, o que dificulta qualquer possibilidade de reaproveitamento desses resíduos sólidos (ANANTHASHANKAR; GHALY, 2013; RAMOS *et al.*, 2021).

O tratamento terciário é responsável pela redução de compostos orgânicos de cor e remoção de contaminantes específicos, sendo os métodos mais empregados a precipitação eletrolítica, tecnologia de membranas, processos eletroquímicos, troca iônica, degradação fotocatalítica, adsorção e evaporação térmica (SENTHIL KUMAR; SARAVANAN, 2017).

Vale ressaltar que o lodo formado como resultado de tratamentos primários e secundários e até mesmo de polimento representam um grande problema devido ao

grande volume gerado, além de exigir tratamento e disposição final adequados. Em vista disso, os processos oxidativos avançados (POAs) são uma alternativa promissora, pois possuem alta eficiência para degradação de diversos compostos orgânicos, não possuindo seletividade (RANANTHASHANKAR, 2013; RAMOS *et al.*, 2021).

3.1.3 Processos Oxidativos Avançados

Os POAs são processos altamente competitivos quando se trata da remoção de poluentes orgânicos resistentes aos tratamentos convencionais devido a sua alta estabilidade química. Dentre os POAs, pode-se citar os processos de fenton, foto-fenton, oxidação úmida, fotocatalise e ozonização, sendo que esses processos se diferem na forma com que o radical hidroxila é obtido. Entre os métodos mais utilizados se destacam a fotólise do peróxido de hidrogênio, no qual a radiação UV possui papel de catalisar o processo de reação de duas formas: uma é promover a excitação do poluente elevando sua reatividade ao oxidante e a segunda é promover a homólise do peróxido de hidrogênio formando o radical hidroxila (RUEDA-MÁRQUEZ *et al.*, 2015).

Vem sendo reportada na literatura uma tecnologia de remediação promissora para a remoção de corantes os POAs baseados no método de ozonização, que envolve a clivagem oxidativa da molécula do corante orgânico por via de oxidação direta e radical. Esse método tem como vantagens a decomposição do ozônio residual em oxigênio, não geração de lodo, cor e redução orgânica em uma única etapa, necessidade de menos espaço e instalação no local, sendo a principal fonte de ozonização o ar (MUNIYASAMY *et al.*, 2020).

Um dos POAs mais conhecidos, consiste na degradação catalítica do peróxido de hidrogênio por íons Fe^{2+} em meio ácido, denominada reação de Fenton. Recentemente em pesquisas de redução de cor e de matéria orgânica de efluentes têxteis, os processos Fenton demonstraram ser superiores a outras técnicas, sendo que os tratamentos baseados nesta reação têm potencial para degradar diversos poluentes orgânicos, gerando produtos de baixa massa molecular ou CO_2 e H_2O em caso de mineralização completa. Os tratamentos à base de Fenton têm como finalidade a redução da concentração de matéria orgânica, dos compostos tóxicos e recalcitrantes, fazendo com que os efluentes se tornem mais suscetíveis a

tratamentos biológicos subsequentes, além de poder ser utilizado como polimento final (RAMOS *et al.*, 2021).

3.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOCATALISADORES DE FERRO

As nanopartículas de ferro têm ganhado considerável atenção mundial devido às características catalíticas, ópticas, eletrônicas e antibacterianas únicas (HARSHINY; ISWARYA; MATHESWARAN, 2015). Em comparação com os adsorventes tradicionais, possuem vantagens como maior área de superfície específica e também podem oxidar e reduzir vários poluentes. Devido a essas características, as nanopartículas de ferro têm ampla aplicação, sendo empregadas na remediação ambiental, cosméticos, biomedicina, clínico, materiais e engenharia, agricultura, biotecnologia, química, comunicações, bens de consumo, eletrônica, energia, indústrias pesadas, medicina, microbiologia, óptica, entre outros (HARSHINY; ISWARYA; MATHESWARAN, 2015; HUANG *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2022).

Vários métodos físicos, químicos e biológicos, com ou sem incorporação de ingredientes para agregar funcionalidades, características e atributos específicos são utilizados para a obtenção de nanopartículas de ferro (HUANG *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2022). Esses métodos ainda enfrentam vários desafios, como subprodutos perigosos produzidos por precursores e solventes, baixas taxas de produção, utilização de instrumentos caros, alta energia, cultura de células e purificações, utilização de substâncias químicas solventes orgânicos, agentes estabilizantes e dispersantes que são tóxicos e de alto custo (HARSHINY; ISWARYA; MATHESWARAN, 2015; HUANG *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2022).

Nos últimos anos, a química verde tem sido extensivamente estudada a como uma rota eficiente para a síntese de nanopartículas, sendo utilizadas diferentes fontes vegetais, microrganismos e vários reagentes verdes biocompatíveis, como biopolímeros, celulose, hemoglobina e glicose. Essa tecnologia vem se mostrando promissora, ajudando a superar as barreiras relatadas até agora, tendo como vantagens em relação aos métodos convencionais a simplicidade, alta eficiência, sendo uma alternativa ecológica, geralmente não empregando reagentes tóxicos, relativamente barata e segura, além disso não requer agentes estabilizantes (BENSY *et al.*, 2022; LIU; JIN; CHEN, 2018; MONDAL; ANWESHAN; PURKAIT, 2020).

3.2.1 Métodos de Síntese Química

Vários métodos estão disponíveis para a síntese de nanopartículas. Os métodos por síntese química podem ser divididos em redução química, reações eletroquímicas, reações químicas assistidas por irradiação e métodos de pirólise, entre outros. Para a síntese química é necessário um precursor metálico e um agente redutor e capeador, sendo os agentes redutores mais utilizados o ácido ascórbico, álcool, borohidreto de sódio, citrato de sódio e reagentes químicos do tipo hidrazina. Esse método permite um maior controle das condições de síntese em comparação com os métodos físicos, possibilitando a manipulação das propriedades das partículas produzidas, como tamanho de partícula, área superficial e morfologia (ELJAMAL *et al.*, 2018; KSHTRIYA; KOSHTI; GOUR, 2021).

Os métodos químicos podem ser divididos em dois grupos em relação ao meio reacional, sendo eles orgânicos ou aquosos. Os métodos orgânicos estão baseados na decomposição térmica de precursores organometálicos em solventes de alto ponto de ebulição. Esse método utiliza o procedimento sintético de crescimento produzido em duas etapas, o que favorece a formação de nanopartículas com alto grau de desordem, além de possuírem um revestimento surfactante, o que afeta sua biocompatibilidade. O método de síntese aquoso para obtenção de nanopartículas (como as de óxido de ferro, por exemplo), utiliza reagentes atóxicos em temperaturas de até 100 °C, sendo que esse método tem como principais desvantagens a ampla distribuição granulométrica e a baixa repetibilidade das propriedades das nanopartículas (SMOLKOVA *et al.*, 2015).

A tecnologia baseada em nanopartículas tem diversas vantagens, o que é evidenciado em vários estudos. Porém, a fabricação convencional em larga escala utiliza redutores corrosivos e perigosos, entre eles hidrazina, dimetilformamida e borohidreto de sódio, que geram subprodutos tóxicos, consomem muita energia, possuem tendência à aglomeração e requerem condições relativamente estreitas, operações exigentes e etapas sintéticas fastidiosas (RANA *et al.*, 2018).

3.2.2 Síntese Química com NaBH₄

Borohidreto de sódio (NaBH₄) é um agente redutor versátil usado em vários processos industriais, dentre os quais estão a sínteses orgânicas e farmacêuticas, tratamento de águas residuais e branqueamento de polpa de papel. Além disso, o NaBH₄ pode ser usado para reduzir diferentes íons de metais de transição, incluindo Fe (II), sendo esse um método clássico de formação de nanopartículas. Este tipo de síntese de nanopartículas de ferro de valência zero, consiste na redução química de íons Fe (II) ou Fe (III) em soluções aquosas por meio de NaBH₄ como agente redutor. A reação pode ser descrita da seguinte forma: (MA *et al.*, 2016; MOKETE; ELJAMAL; SUGIHARA, 2020; VILARDI; VERDONE; BUBBICO, 2021)



Este processo normalmente utiliza excesso de NaBH₄, para acelerar a síntese de nanopartículas de ferro e para garantir a formação de partículas uniformes com características adequadas para diferentes usos industriais e ambientais. Nanopartículas de ferro preparadas com NaBH₄ são geralmente esféricas e formam aglomerados em forma de cadeia revestidos com uma casca de Fe aparentemente amorfo (VILARDI; VERDONE; BUBBICO, 2021; XU *et al.*, 2022).

No entanto, o processo de síntese de nanopartículas a partir de NaBH₄ exige processos de lavagem e secagem para remoção do excesso de produtos químicos nas superfícies das nanopartículas e para prevenir a oxidação gradual e o envelhecimento por água residual nas superfícies das mesmas. Essas lavagens podem afetar as propriedades da superfície, cor, tamanho e forma das partículas. Esse método possui ainda outras desvantagens, como geração de gás hidrogênio explosivo e alto custo, o que dificulta sua utilização em larga escala (MA *et al.*, 2016; WENG *et al.*, 2017; WOO *et al.*, 2014).

3.2.3 Métodos Mecânicos

Os métodos mecânicos (ou físicos) baseiam-se em processos relativamente mais simples, sendo preferidos para a produção em larga escala de nanopartículas. Estes métodos incluem moagem de bolas, ablação a laser, deposição de feixe de elétrons, crepitação, pirólise de aerossol entre outros (BOMMAKANTI *et al.*, 2022;

KSHTRIYA; KOSHTI; GOUR, 2021; NICULESCU; CHIRCOV; GRUMEZESCU, 2022; OROPEZA *et al.*, 2012; TORRES *et al.*, 2022).

A moagem de bolas, também conhecida como liga mecânica, atrito ou moagem ultrafina, é um método de redução de tamanho mecânico em estado sólido que converte precursores de ferro em nanopartículas dentro de uma câmara rotativa com granalha de aço. Esse método tem como desvantagens a geração de partículas deformadas e aglomeradas com estrutura irregular devido à influência da granalha de aço, a contaminação do pó das esferas de aço, a alta energia necessária e o extenso tempo de moagem (BOMMAKANTI *et al.*, 2022; ELJAMAL *et al.*, 2018; NICULESCU; CHIRCOV; GRUMEZESCU, 2022; TORRES *et al.*, 2022).

A pirólise por spray aerossol é um método onde os precursores de nanopartículas são entregues em um reator quente como pequenas gotículas na forma de vapor. as nanopartículas produzidas possuem morfologia esférica, distribuição de tamanho de partícula estreita e livre de aglomeração. Porém, nesta técnica é difícil controlar a estrutura interna da partícula e a formação de tamanhos de poros homogêneos (BOMMAKANTI *et al.*, 2022; NICULESCU; CHIRCOV; GRUMEZESCU, 2022).

Os métodos físicos possuem vantagens quando comparados com os métodos químicos pelo menor impacto ambiental envolvido. No entanto, os métodos físicos não são sustentáveis, necessitando de grandes quantidades de energia. Adicionalmente, esses métodos possuem também outras desvantagens, como grande variação no tamanho das partículas obtidas, além do elevado tempo necessário (KSHTRIYA; KOSHTI; GOUR, 2021; NICULESCU; CHIRCOV; GRUMEZESCU, 2022).

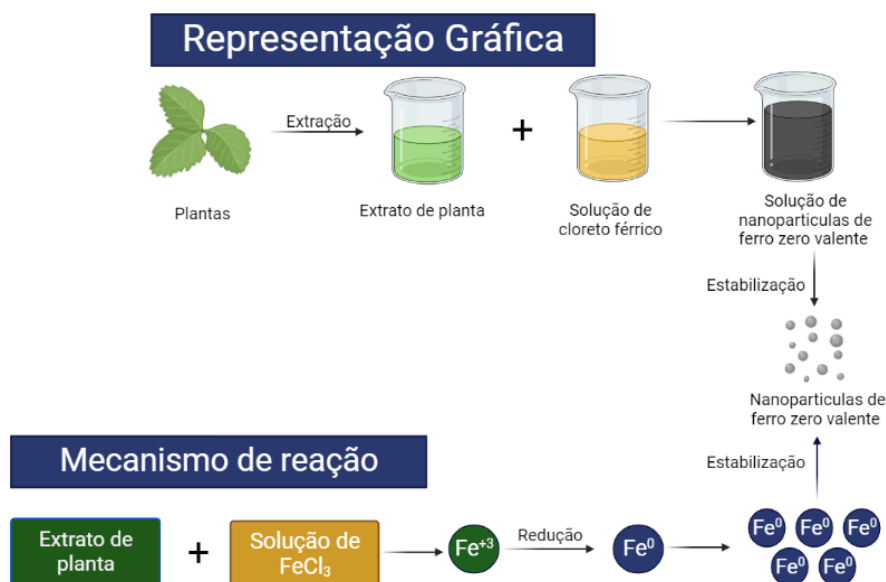
3.2.4 Síntese Verde

Segundo os princípios da química verde, uma metodologia eficiente e ecologicamente correta para a síntese de nanopartículas deve usar energia renovável, minimizar a produção de resíduos e otimizar o consumo de energia. Ainda, o processo de síntese deve utilizar plantas, microrganismos e biopolímeros, além de condições de processos com baixos requisitos de energia e solventes ecológicos ou solventes menos tóxicos. Neste sentido, a síntese verde de nanopartículas é frequentemente realizada utilizando-se água como solvente, e extratos vegetais produzidos a partir de diferentes partes da planta como por exemplo, raízes, sementes, caules, folhas, flores,

látex, goma ou até mesmo o fruto. Os extratos vegetais são misturas complexas de substâncias químicas, sendo difícil a identificação de todas as substâncias, que contemplam fenóis, terpenos, alcaloides, saponinas, além de grupos funcionais orgânicos como cetonas, aldeídos, flavonas, amidas, ácido carboxílicos, terpenóides, entre outros constituintes aos quais são atribuídas propriedades de estabilizantes e redutores de íon metálico, o que torna os extratos vegetais precursores ideais para a síntese verde de nanopartículas (CHEN *et al.*, 2022; KSHTRIYA; KOSHTI; GOUR, 2021; MONDAL; ANWESHAN; PURKAIT, 2020; NAIR; SAJINI; MATHEW, 2022; PANIKAR *et al.*, 2022).

A síntese verde pode ser dividida em três etapas (Figura 2), sendo a primeira a fase de ativação, etapa em que os extratos vegetais reduzem os íons metálicos para o estado de valência zero. Na segunda etapa, mais íons metálicos participam do processo e são reduzidos adquirindo uma morfologia definida. Na terceira e última etapa, há a estabilização das nanopartículas (KSHTRIYA; KOSHTI; GOUR, 2021).

Figura 2 - Esquema de obtenção de nanopartículas através de síntese verde.



Fonte: adaptado de Bhardwaj *et al.*, (2020).

Aspectos como natureza dos materiais usados, concentração do extrato da planta, concentração de sal metálico, temperatura, pH da mistura reacional, entres outros fatores usados para sintetizar as nanopartículas influenciam a forma, tamanho,

estrutura e morfologia dessas nanopartículas (CHEN *et al.*, 2022; KSHTRIYA; KOSHTI; GOUR, 2021; PUTHUKKARA P; JOSE T; S, 2021).

Diferentes trabalhos na literatura reportam a síntese verde de nanopartículas através de diferentes extratos. Bhuiyan *et al.* (2020) reportaram a utilização de extratos de folhas de *Carica papaya* para a síntese verde de nanopartículas de óxido de ferro e sua aplicação na remoção de corante amarelo de remazol.

Hassan; Al-Kindi; Ghanim (2020) estudaram a síntese de nanopartículas de ferro valência zero a partir de chá verde e também de chá verde suportado em bentonita. Já Rana *et al.* (2018) relatam a síntese, caracterização e potencial oxidante de arsenito mediado por extrato de folhas de *Eucalipto globulus*, *Mangifera indica*, *Syzygium cumini* e *Psidium guajava*.

Prabhakar; Samadder; Jyotsana (2017) sintetizaram nanopartículas de Fe usando extratos de ervas daninhas aquáticas e terrestres (*Eichhornia crassipes*, *Lantana câmara* e *Mimosa pudica*) e sua aplicação no tratamento de efluentes eutróficos para a remoção de nitratos e fosfatos.

Xiao *et al.* (2016) selecionaram 15 plantas cultivadas amplamente no sudeste da China (*A. moluccana* (L.) Willd; *C. camphora* (L.) Presl.; *P. orientalis* (L.) Franco; *B. variegata* L.; *Oolong tea*; Chá preto; *A. carambola* L.; *E. citriodora*; *S. aromaticum*; *S. jambos* (L.) Alston; *D. longan* Lour.; *N. indicum*; *G. robusta*; *D. regia*; *L. speciosa* Pers.) para produção de nanopartículas de ferro. os autores estudaram a composição química das quatro principais biomoléculas ativas nos 15 extratos com o intuito de identificar o componente chave intimamente relacionado à capacidade redutora.

Luo *et al.* (2016) relatam a composição e morfologia de nanopartículas de Fe/Pd sintetizadas usando extrato aquoso de folhas de uva. Já Huang *et al.* (2014) sintetizaram nanopartículas de ferro usando extratos de chá verde, chá oolong e chá preto para degradar o corante verde malaquita.

Wang *et al.* (2014) estudaram a utilização de extratos de folhas de eucalipto para a síntese de nanopartículas de ferro. Já Machado *et al.* (2013) estudaram vinte e seis extratos diferentes de planta (maçã, damasco, abacate, cereja, eucalipto, kiwi, limão, tangerina, nêspera, amoreira, carvalho, azeitona, laranja, maracujá, pêssego, pêra, pinho, romã, ameixa, marmelo, framboesa, morango, chá-preto, chá-verde, videira e noqueira) para a obtenção de nanopartículas de ferro valência zero.

Mohan Kumar *et al.* (2013) estudaram a utilização do fruto de *Terminalia chebula* para síntese de nanopartículas de paládio e ferro. Já Lukman *et al.* (2011)

estudaram a viabilidade e a eficácia da síntese de nanopartículas de prata usando extratos de semente de *M. sativa*.

Nadagouda; Varma, (2008) relatam a produção de nanopartículas de prata e paládio usando extratos de café em pó e chá em pó (NADAGOUDA; VARMA, 2008).

3.3 APLICAÇÕES DE NANOCATALISADORES DE FERRO

O aumento crescente da poluição ambiental tornou-se objeto de preocupação generalizada em todo o mundo. A circulação contínua de poluentes entre a água, o ar e o solo criam um sistema com fonte e sumidouro de poluentes, compostos fenólicos, cloretos e antibióticos entre outros, sendo considerados poluentes comuns, provenientes de indústrias de petróleo, corantes, medicamentos ou pesticidas, esses poluentes não são biodegradáveis e podem causar diversas doenças. Estudos apontam que cerca de 70% das águas residuais das indústrias são lançadas sem tratamento adequado nos corpos d'água (SINGH; SINGH; RAI, 2021; XU *et al.*, 2022).

Atualmente, a nanotecnologia vem se mostrando uma importante ferramenta para o tratamento ou remediação de poluição, tendo em vista que os nanomateriais apresentam propriedades de adsorção de substâncias orgânicas e metais, demonstrando ser uma tecnologia promissora e econômica no tratamento de efluentes, águas e solos contaminados com corantes, fármacos, pesticidas, substâncias orgânicas, metais pesados, entre outros poluentes perigosos (ARAGAW; BOGALE; ARAGAW, 2021; LAKSHMANAN *et al.*, 2013; MANFRON *et al.*, 2020).

As tecnologias que envolvem nanopartículas na remediação podem ser divididas em dois grupos de acordo com a reação química envolvida. O primeiro grupo corresponde à tecnologia redutiva, na qual as nanopartículas são utilizadas como doadoras de elétrons com propósito de transformar o contaminante em um composto menos tóxico. O segundo grupo é o da tecnologia de estabilização e sorção, usando nanopartículas como um agente sorbente, coprecipitante ou imobilizante do contaminante (MANFRON *et al.*, 2020).

Neste contexto, as nanopartículas de ferro zero valente vem atraindo a atenção de pesquisadores para a remediação de solos e águas contaminadas por poluentes orgânicos e inorgânicos, devido a sua alta reatividade em função da sua grande superfície de contato. As nanopartículas de ferro zero valente vem sendo amplamente aplicadas na degradação ou remoção de vários poluentes, como

compostos orgânicos halogenados, antibióticos, compostos nitrogenados, explosivos, pesticidas e metais pesados, servindo como agente redutor e, devido ao tamanho de suas partículas, facilitando o acesso às substâncias poluentes (MANFRON *et al.*, 2020; PUTHUKKARA P; JOSE T; S, 2021; WANG *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2018).

3.3.1 Tratamento de Efluentes

Os principais contaminantes encontrados nas águas residuais são substâncias químicas não biodegradáveis, que se bioacumulam o que as tornam um risco não só à saúde humana, mas também para todo o ecossistema. O tratamento de efluentes envolve processos de coagulação-floculação, adsorção com carvão ativado, processos de ozonização e oxidação avançada, processos de membrana, entre outros. Esses métodos são eficientes no tratamento de partículas, mas são incapazes de remover outros contaminantes presentes. Neste contexto, as nanopartículas, em especial as de ferro valência zero, são uma alternativa. Na literatura, é possível encontrar vários estudos que comprovam sua eficiência na remoção de contaminantes como compostos nitroaromáticos, ânions inorgânicos, fosfatos, radioelementos, nitratos, fenóis, corantes orgânicos e compostos orgânicos halogenados (SINGH *et al.*, 2019).

Srivastava *et al.*, (2021) estudaram o tratamento de águas residuais de destilaria utilizando nanopartículas de ferro valência zero obtidas a partir da síntese com borohidreto de sódio. Já Chen; Zhang; Wang, (2020) aplicaram nanopartículas de ferro valência zero para o tratamento de efluentes com bactérias fotossintéticas.

Prabhakar; Samadder; Jyotsana, (2017) avaliaram a utilização de nanopartículas de ferro valência zero sintetizadas a partir de plantas daninhas aquáticas e terrestres (*Eichhornia crassipes*, *Lantana câmara* e *Mimosa pudicapara*) para o tratamento de águas residuais de laticínios.

Li *et al.*, (2014) avaliaram o tratamento de águas residuais de fundição da indústria de metais não ferrosos usando nanopartículas de ferro de valência zero. Já Wang *et al.*, (2014) avaliaram o tratamento de águas residuárias de suinocultura através de nanopartículas de ferro sintetizadas através de uma rota biossintética usando extratos de folhas de eucalipto.

3.3.2 Tratamento de Solos

Uma alternativa promissora para a remediação de solos é a aplicação de nanopartículas metálicas, como nanopartículas de ferro de valência zero. no entanto, por ser um processo novo, sua eficácia e potencial ecotoxicidade devem ser melhor investigadas (LACALLE *et al.*, 2018).

Neste contexto, Galdames *et al.* (2017) aplicaram nanopartículas de ferro zero valente na remediação de solos contaminados com As e Cr, obtendo resultados que comprovam a sua eficácia. Machado *et al.* (2013) estudaram a aplicação de nanopartículas verdes de ferro zero valente na remoção de ibuprofeno de solo contaminado.

Ji *et al.* (2022) estudaram a aplicação de nanopartículas de ferro zero valente na remediação de solo poluído por minas. Hidalgo *et al.* (2022) estudaram a remediação de solo contaminado utilizando nanopartículas de ferro zero valente em associação à planta *Brassica napus*.

3.3.3 Remediação de Lençóis Freáticos

As análises sobre a qualidade da água geralmente se concentram em poluentes microbianos, metais pesados e poluentes prioritários, no entanto, pesquisas recentes demonstram uma grande quantidade de contaminantes orgânicos, como fármacos, pesticidas e hormônios. Neste sentido, as nanopartículas de ferro zero valente vêm sendo um dos materiais mais estudados no tratamento de águas subterrâneas. Sua popularidade se deve a sua alta eficiência na desativação de substâncias perigosas, tanto orgânicas quanto inorgânicas, estabilidade prolongada, reciclabilidade e área de superfície aprimorada (DOMINGUEZ; NÚÑEZ-DELGADO; GARCÍA-RODRÍGUEZ, 2021; PANDEY; SHARMA; SAHA, 2022).

Neste contexto, Crampon *et al.* (2021) aplicaram nanopartículas de ferro zero valente na presença de biofilmes bacterianos naturais em águas subterrâneas para a degradação de tetracloroetileno. Já Peng *et al.* (2015), utilizaram nanopartículas de ferro zero valente para desnitrificação microbiana em lençóis freáticos.

Hou *et al.* (2022) estudaram a Influência do comportamento de agregação e sedimentação de nanopartículas de ferro zero valente na remoção de Cr (VI) sob várias condições químicas de águas subterrâneas. Gibert *et al.* (2022) investigaram a

remoção de nitrato e pesticidas das águas subterrâneas por pulsos de injeção de ferro nano-valente. Wang *et al.* (2021) demonstraram a eficiência na adsorção e imobilização de urânio VI utilizando nanopartículas de ferro zero valente suportadas em MXene alcalinizado.

3.3.4 Aplicação na Degradação de Corantes

Os corantes têxteis exibem propriedades de anti-oxidação e anti-fotodecomposição, apresentam alta demanda química de oxigênio e conferem cor às águas residuais, o que torna a descoloração das águas residuais de tingimento uma tarefa árdua, levando a um impacto ambiental considerável. Nas últimas décadas, a utilização de nanopartículas de ferro valência zero na degradação de corantes surgiu como uma tecnologia inovadora no tratamento e remediação ambiental, o que é demonstrado pelo aumento constante de estudos que utilizam nanopartículas nos tratamentos ambientais (MAO *et al.*, 2015).

Neste sentido, Hassan; Al-Kindi; Ghanim (2020) estudaram a descoloração do corante reativo azul 238 através de nanopartículas de ferro valência zero sintetizadas a partir de extratos de folhas de chá verde e extratos de chá verde suportado por bentonita. O trabalho teve como resultado alta eficiência de descoloração do corante 96,2% ao usar as nanopartículas sintetizadas para catalisar a oxidação do tipo Fenton.

Radini *et al.* (2018) estudaram a degradação do corante laranja de metila através de nanopartículas de ferro valência zero obtidas a partir de extratos de semente de *Trigonella foenum-graecum*. As nanopartículas de Fe sintetizadas foram aplicadas com sucesso como fotocatalisadores para degradação de corante laranja de metila sob irradiação de luz UV.

Gao *et al.* (2016) estudaram a eficiência de descoloração do azo corante vermelho brilhante K-2G e do corante reativo azul brilhante KN-R, através de nanopartículas de ferro sintetizadas a partir de extratos de sementes de uva como agente estabilizador com borohidreto de potássio. O estudo teve como resultado eficiência de descoloração de 96,08%.

Mao *et al.* (2015) estudaram a cinética de degradação do corante azul 36 e do corante reativo amarelo, usando nanopartículas de ferro valência zero combinadas com radiação de micro-ondas. Obtiveram como resultado remoção rápida e eficaz de corantes chegando a aproximadamente 60% de descoloração na melhor condição.

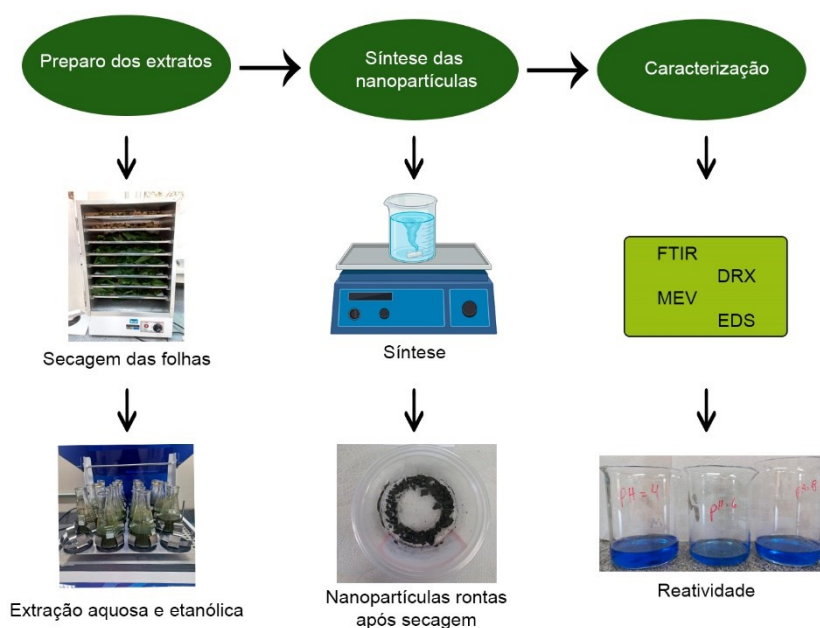
Prema *et al.*, (2011) estudaram a eficiência de descoloração dos corantes vermelho de fenol, laranja de acridina, violeta de metila, azo carmina e verde claro, utilizando nanopartículas de ferro valência zero sintetizadas pelo método de redução química usando borohidreto de sódio. Os dados obtidos neste estudo indicaram que o maior percentual de descoloração foi com o corante laranja de acridina com concentração de $0,05 \text{ gL}^{-1}$ de nanopartículas.

Shu *et al.*, (2007) estudaram a remoção de cor e constituintes orgânicos do azo corante ácido preto 24, através de nanopartículas de ferro valência zero sintetizadas quimicamente. Neste estudo, a redução do corante em solução aquosa adicionando partículas de ferro valência zero em nanoescala promoveu a remoção de 97% de corante.

4. MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 3 descreve, de forma resumida, as etapas que foram desenvolvidas neste trabalho.

Figura 3 - Fluxograma da metodologia.



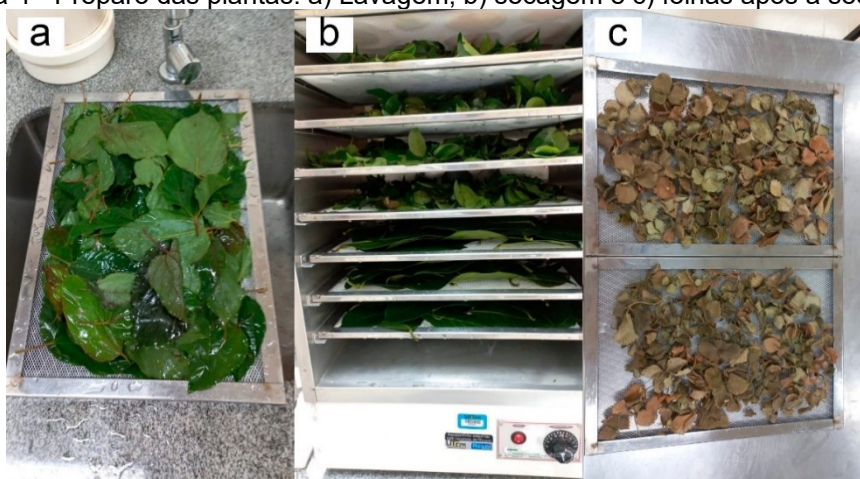
Fonte: Autoria própria (2022).

4.1 SELEÇÃO E PREPARO DOS EXTRATOS DE FOLHAS

4.1.1 Coleta e Armazenagem das Folhas

Folhas de abacateiro (*Persea americana*), manga (*Mangifera indica*), jaqueira (*Artocarpus heterophyllus*), jaboticabeira (*Plinia cauliflora*), morangueiro (*Fragaria daltoniana*), pitangueira (*Eugenia uniflora*), moringa (*Moringa oleífera*) e uva-do-Japão (*Hovenia dulcis*), eucalipto (*Eucalyptus Globulus*) foram coletadas em diversas localidades do sudoeste do Paraná, lavadas com água deionizada (Figura 4a) e secas em estufa com circulação de ar a 40 ° (Figura 4b). As folhas secas (Figura 4c) foram trituradas em moinho de facas tipo Willey, utilizando peneira de 0,841 mm (20 Mesh), posteriormente armazenadas em geladeira a 5 °C ao abrigo da luz.

Figura 4 - Preparo das plantas: a) Lavagem, b) secagem e c) folhas após a secagem.

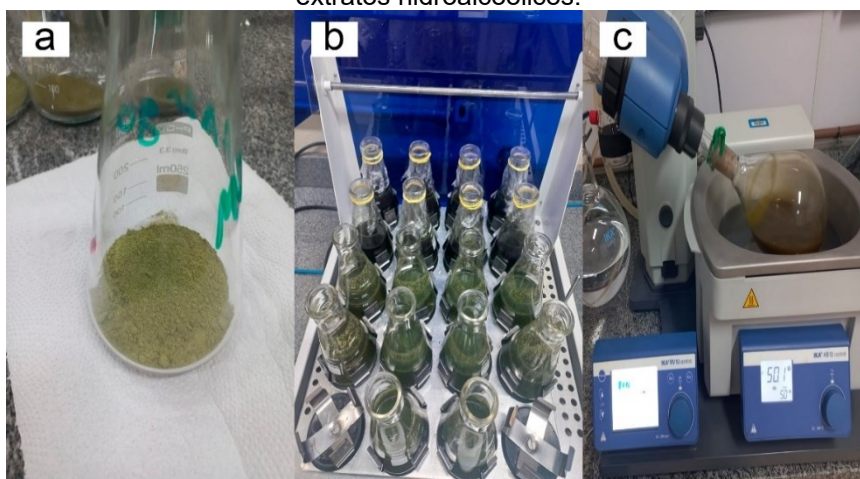


Fonte: Autoria própria (2023).

4.1.2 Preparo dos Extratos para Seleção das Plantas

Os extratos foram preparados seguindo metodologia adaptada de Rana *et al.* (2018). Foram produzidos 18 extratos, sendo 9 aquosos e 9 alcoólicos. Para a produção dos extratos aquosos foram adicionados 9 g de folhas secas e trituradas (Figura 5a) em 150 ml de água destilada (concentração de folhas de 60 gL^{-1}), levadas a agitador orbital (shaker) (Figura 5b), com $50 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura durante 1 hora e 150 rpm de rotação. A solução foi filtrada e armazenada a $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Para os extratos hidroalcoólicos a água destilada foi substituída por solução etanólica com concentração 70% v/v. Os extratos hidroalcoólicos foram rotaevaporados (Figura 5c), com objetivo de retirar o etanol da solução, e posteriormente avolumados ao volume inicial com água destilada.

Figura 5 - a) Folha de planta moída, b) processo de extração em *shaker* e c) rotaevaporação dos extratos hidroalcoólicos.

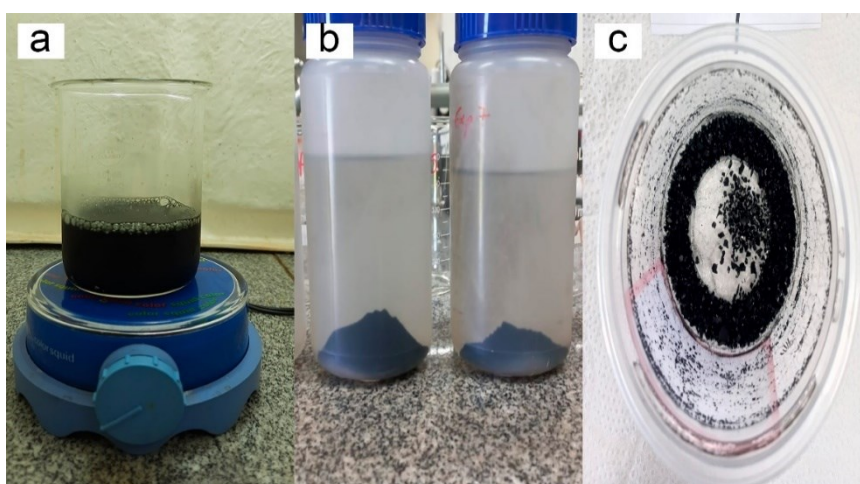


Fonte: Autoria própria (2023).

4.2 SÍNTESE DE NANOPARTICULAS DE FERRO VALENCIA ZERO A PARTIR DE EXTRATO DE FOLHA

Foram realizados ensaios de produção de nanopartículas utilizando cada um dos 18 extratos de plantas, com o objetivo de avaliar o rendimento de nanopartículas de ferro zero valente (NFZV). Foi preparado solução de cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na concentração de $0,05 \text{ molL}^{-1}$ ($\text{Fe} = 2,79 \text{ gL}^{-1}$). Foi adicionado gota a gota (4 mLmin^{-1}) de extrato na solução de cloreto férrico sob agitação constante em agitador magnético, na proporção 2:1 (Figura 6a). A solução foi centrifugada e o precipitado recuperado (Figura 6b) e lavado três vezes com água destilada, e após secas (Figura 6c) em estufa com circulação de ar a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (RANA *et al.*, 2018).

Figura 6 - Processo de produção das NFZV: a) síntese, b) centrifugação e c) NFZVs secas.



Fonte: Autoria própria (2023).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTICULAS DE FERRO VALENCIA ZERO

Após o teste de rendimento, foram selecionados os 6 extratos com maior rendimento de nanopartículas para posterior caracterização e avaliação da reatividade das mesmas.

4.3.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

Os padrões de DRX foram obtidos na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco, utilizando um equipamento da

marca Rigaku®, modelo Mini flex 600, com radiação de cobre, comprimento de onda de 1,54 Å, velocidade de 2° por minuto, análise de 2θ de 10° a 90°.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)

As amostras de nanopartículas de ferro valência zero foram submetidas a análise de MEV-EDS a fim de avaliar a distribuição espacial dos elementos, morfologia e a composição química elementar qualitativa. As análises foram conduzidas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, utilizando um equipamento MEV-FEG Tescan VEGA3 LMU, sistema de análise química tipo EDS (Oxford) com software AZ Tech (Advanced) com detetor tipo SDD de 80 mm²., com tensão 15 Kv.

4.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco, utilizando espectrômetro de Infravermelho na região do médio com transformada de Fourier, modelo Frontier, da Perkin Elmer. As amostras de nanopartículas de ferro valência zero foram preparadas em pastilhas de KBr. Os espectros foram registrados entre 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹, com 64 varreduras por amostra e resolução de 0,5 cm⁻¹.

4.4 ESTUDO DA REATIVIDADE DAS NFZV

4.4.1 Degradação do Corante Azul Reativo 19

O estudo de eficiência de descoloração do corante azul reativo 19 foi realizado seguindo metodologia adaptada de HUANG et.al, (2014) onde amostras de nanopartículas de ferro zero valente na concentração de 0,5 g L⁻¹ foram adicionadas a 50 ml de solução de corante na concentração de 0,025 mmol.L⁻¹ (Figura 7a). A solução foi agitada em agitador orbital (shaker) durante 1 hora 150 rpm (Figura 7b). Logo após, a solução foi filtrada (Figura 7c) em filtros para seringa de 0,45 µm, leituras espectrofotométricas foram obtidas do sobrenadante a 592 nm para determinação da

concentração de corante. A eficiência de degradação do corante utilizando nanopartículas de ferro zero valente foi calculada utilizando a seguinte equação (FILHO *et al.*, 2020; HUANG *et al.*, 2014):

$$\eta = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100\%$$

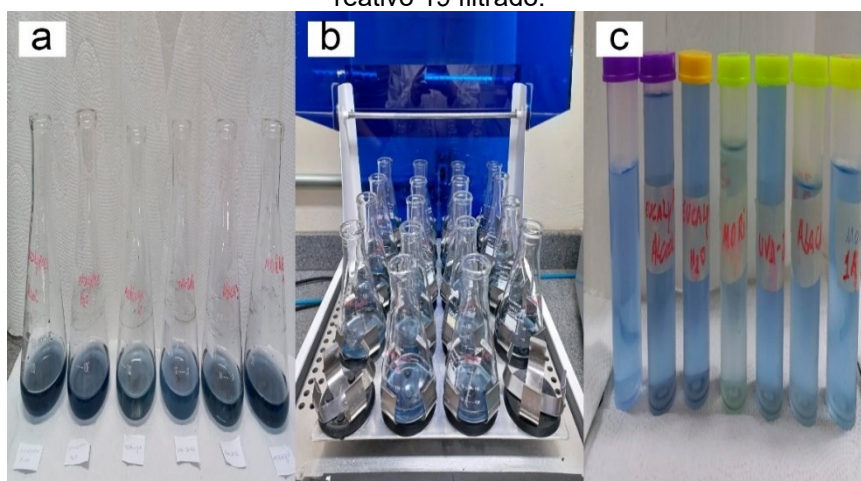
Onde:

η = percentual de remoção do corante azul reativo 19;

C_0 = Concentração inicial de corante;

C_f = Concentração de corante azul reativo 19 após estudo de remoção.

Figura 7 - Teste de reatividade: a) corante azul reativo 19, b) agitação em *shaker* e c) corante azul reativo 19 filtrado.



Fonte: Autoria própria (2023).

4.4.2 Planejamento Experimental Fatorial Completo 2² e Perfil de Degradação pelo Tempo

Após o estudo prévio de reatividade das 6 amostras de nanopartículas perante o corante azul reativo 19, o planejamento fatorial completo 2² (Tabela 1) foi aplicado à nanopartícula que obteve melhor resultado quanto a descoloração do corante, para avaliar a influência das variáveis pH e concentração de nanopartículas.

Após a execução dos experimentos propostos pelo planejamento fatorial, foi utilizada a melhor condição predita pelo modelo e feito um estudo de descoloração pelo tempo, onde alíquotas da solução de corante com nanopartículas foram retiradas

durante 120 min e realizadas leituras a 592 nm, a fim de obter um perfil de descoloração e validar o modelo de predição.

Tabela 1 - Planejamento experimental fatorial completo 2².

Experimentos	Variáveis independentes*		
	X ₁	X ₂	
1	-1	-1	
2	1	-1	
3	-1	1	
4	1	1	
5	0	0	
6	0	0	
7	0	0	

Variáveis		Níveis (valores reais)		
		-1	0	1
Concentração NFZV (g L ⁻¹)	X ₁	0,5	1,0	1,5
pH	X ₂	4	6	8

*Valores codificados.

4.4.3 Quantificação de Carbono Orgânico Total

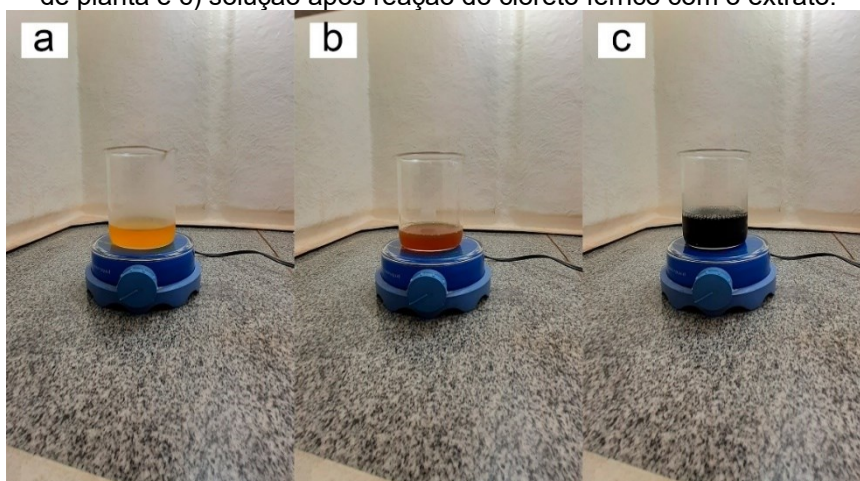
O carbono orgânico total nas amostras de corante azul reativo 19 tratadas com NFZV foi quantificado na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Dois Vizinhos utilizando Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC-L CSH e CSN Shimadzu) em amostras líquida, com 3 injeções por amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SELEÇÃO DE EXTRATOS PARA A SÍNTESE VERDE DE NFZV

Como indicador para a seleção dos extratos, foi utilizado um ensaio de rendimento de nanopartículas em relação ao volume de cloreto férrico utilizado, dentre os quais os seis extratos com maior rendimento foram selecionados para caracterização físico-química e de reatividade. A redução de Fe^{3+} ao ferro elementar é confirmado pela mudança de cor visível na mistura da reação (Figura 8), onde o meio fica com coloração preta servindo como indicativo de formação das NFZV, o que pode ser observado em todos os experimentos.

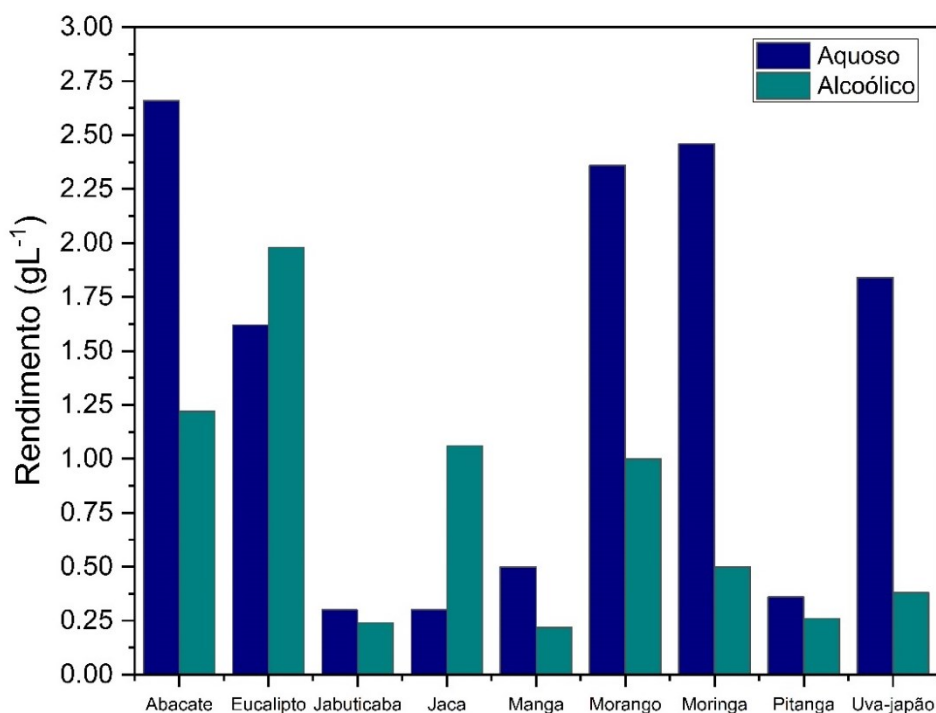
Figura 8 - Representação da reação de formação das NFZVs: a) solução de cloreto férrico, b) extrato de planta e c) solução após reação do cloreto férrico com o extrato.



Fonte: Autoria própria (2023).

Dentre os 18 extratos estudados (Figura 9), os que apresentaram maior rendimento foram o extrato aquoso de abacate ($2,66 \text{ gL}^{-1}$), extrato aquoso de moringa ($2,46 \text{ gL}^{-1}$), extrato aquoso de morango ($2,36 \text{ gL}^{-1}$), extrato alcoólico de eucalipto ($1,98 \text{ gL}^{-1}$), extrato aquoso de Uva-Japão ($1,84 \text{ gL}^{-1}$) e extrato de aquoso de eucalipto ($1,62 \text{ gL}^{-1}$).

Figura 9 - Gráfico de rendimento de nanopartículas de ferro valência zero.



Rendimento em gramas de NFZV por litro de cloreto férrico.

Fonte: Autoria própria (2023).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NFZV

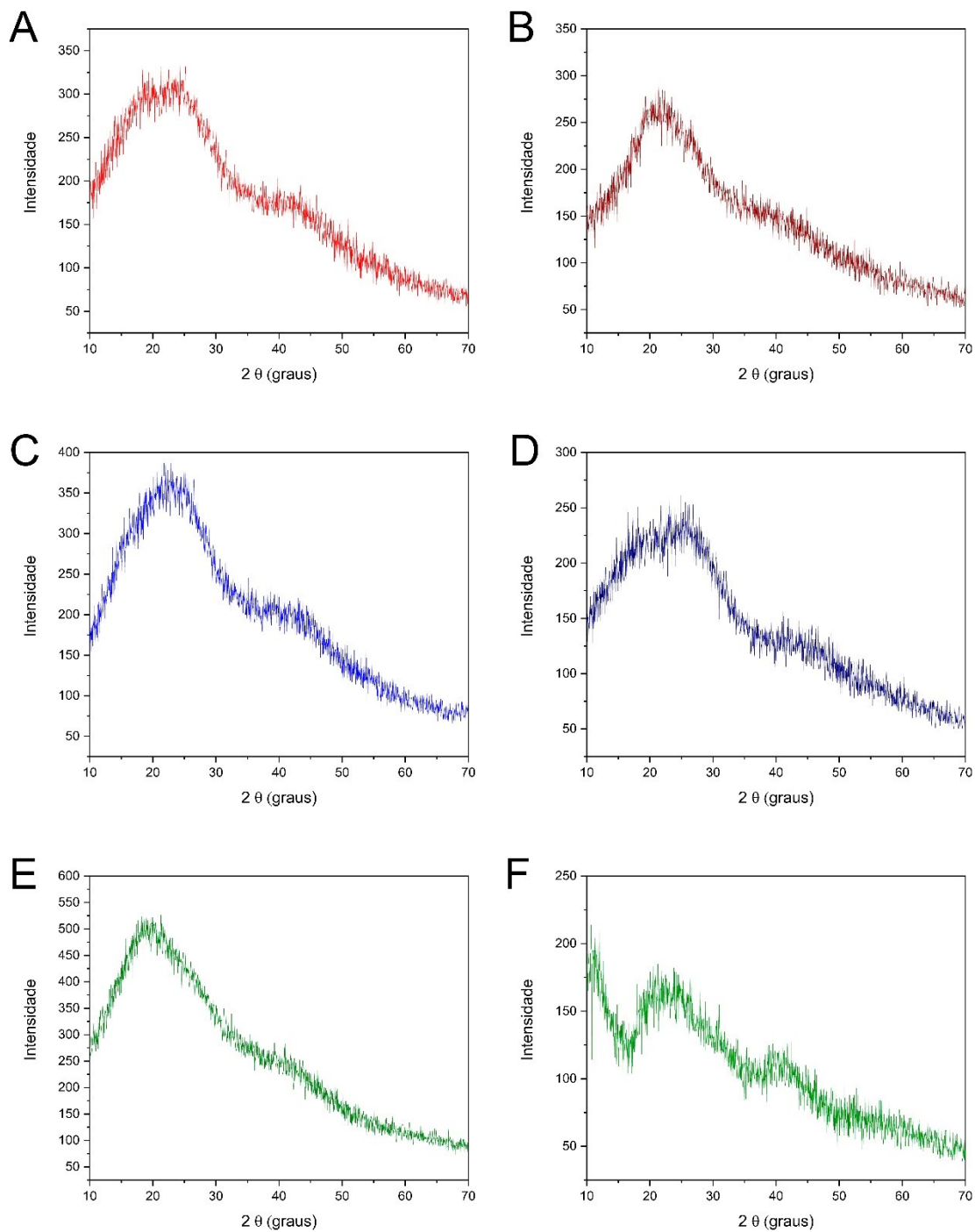
5.2.1 Difratometria de Raio-X (DRX)

Os padrões de DRX das NFZV sintetizadas são apresentados na Figura 10. Os padrões revelam que há pouca diferença entre os perfis difratométricos, onde ambos demonstram que há deficiências nos picos de difração distintos, indicando que as NFZV sintetizadas com extratos de plantas eram principalmente de natureza amorfa. Observa-se que as nanopartículas sintetizadas a partir do extrato aquoso de eucalipto (Figura 10A), extrato etanólico de eucalipto (Figura 10B), extrato aquoso de moringa (Figura 10C), morango (Figura 10D), abacate (Figura 10E) apresentam dois picos, em 25° e outro em 44,9° em 2θ (HUANG *et al.*, 2014; RANA *et al.*, 2018; XIAO *et al.*, 2016).

Todas as amostras apresentaram um pico de menor intensidade em torno de 44,9° em 2θ, característico do ferro de valência zero (α -Fe). O pico de maior intensidade em torno de 2θ = 25° pode ser identificado como componentes orgânicos que atuam como agentes de capeamento e/ou estabilizantes encontrados em extratos de folhas, o que pode mascarar e, portanto, dificultar a detecção de Fe⁰, resultados

semelhantes foram observados em outros estudos (Rana, *et al.*, 2018; Machado *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2014)

Figura 10 - Difratoformas de raio-x das nanopartículas obtidas por síntese verde utilizando extrato A) aquoso de eucalipto; B) etanólico de eucalipto; aquoso de C) moringa; D) morango; E) abacate e F) uva-Japão.



Fonte: Autoria própria (2023).

No perfil difratométrico da NFZV sintetizadas a partir de extrato aquoso de uva-Japão (Figura 10F), podem ser observados picos de maior intensidade o que demonstra que esta possui maior organização cristalina em relação as outras NFZV, mas ainda assim se trata de um material de natureza amorfa.

Resultados semelhantes foram encontrados por Liu, Jin e Chen (2018) no estudo de produção de nanopartículas de ferro a partir de extratos aquosos de folha de eucalipto as quais posteriormente foram usadas para remoção de Cr (VI). Wang *et al.* (2017), em seu trabalho de descoloração do verde malaquita e azul de metileno através de nanopartículas de ferro valência zero a partir de chá de polifenóis obteve perfis difratométricos semelhantes.

Xiao *et al.* (2016) em seu trabalho utilizando 15 extratos diferentes para obtenção de nanopartículas de ferro para remoção de Cr (VI) apresentou picos em 25 °, o mesmo padrão foi observado no trabalho de Mohan Kumar *et al.* (2013) onde é relatada síntese de nanopartículas de paládio e ferro, utilizando extrato aquoso de *Terminalia chebulafruta*.

5.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 11 podem ser observados os espectros de infravermelho das nanopartículas de ferro zero valente produzidas através de síntese verde, os quais apresentaram perfis semelhantes a trabalhos encontrados na literatura.

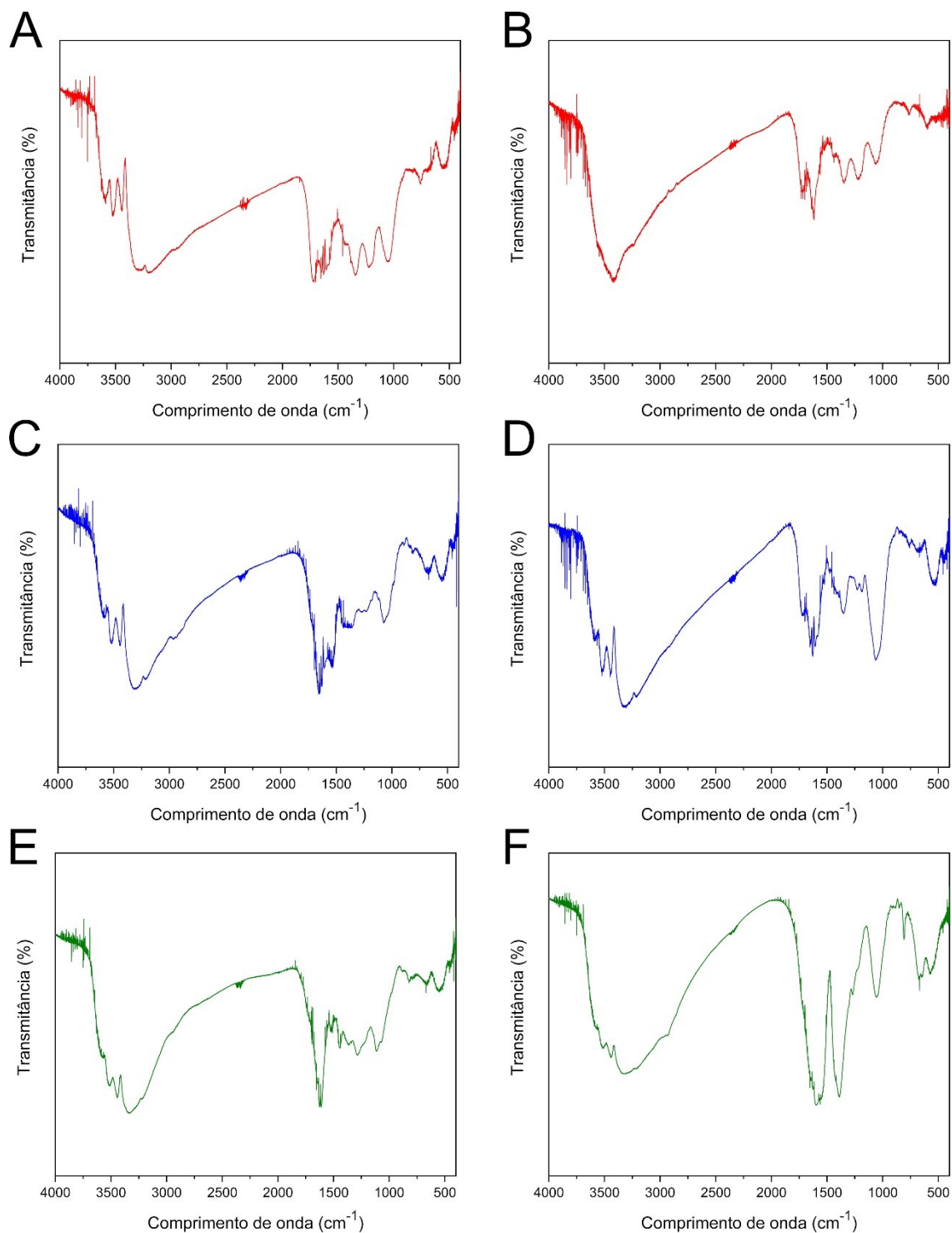
Pode ser observado nos seis espectros (Figura 11) uma banda de absorção na região dos 3400-3200 cm^{-1} (Figura 11A – 3275 cm^{-1} ; Figura 11B - 3420 cm^{-1} ; Figura 11C - 3310 cm^{-1} ; Figura 11D - 3320 cm^{-1} ; Figura 11E - 3335 cm^{-1} ; Figura 11F - 3320 cm^{-1}), tal banda é atribuída ao estiramento do grupo -OH, este grupo pode estar relacionado a presença de compostos polifenóis (FAZLZADEH *et al.*, 2017).

Na região de 2900 cm^{-1} é observada uma banda de baixa intensidade que é atribuído a vibração do C-H e C-H₂ presente em hidrocarbonetos alifáticos. No espectro correspondente a nanopartícula de ferro zero valência produzida a partir de extrato de morango (Figura 11D), a banda não foi observada (FAZLZADEH *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2014).

Nos espectros correspondentes as NFZV produzidas com extratos aquosos de eucalipto (Figura 11A) e morango (Figura 11D) e hidroalcolico de eucalipto (Figura

11B), foram identificadas bandas na região de 1720 cm^{-1} , correspondente a grupos $\text{C}=\text{O}$ pertencentes a ácidos alifáticos saturados dimerizados (WANG *et al.*, 2014).

Figura 11 - Espectros de infravermelho das nanopartículas obtidas por síntese verde utilizando extrato A) aquoso de eucalipto; B) etanólico de eucalipto; aquoso de C) moringa; D) morango; E) abacate e F) uva-Japão.



Fonte: Autoria própria (2023).

Nas NFZV produzidas a partir dos extratos aquosos de eucalipto (Figura 11A), moringa (Figura 11C) e morango (Figura 11D), foi observada uma banda na região de 1650 cm^{-1} , sendo está atribuída ao estiramento do C=O (ZHU *et al.*, 2018). Na região de 1630 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} , bandas características da vibração do estiramento do C=C foram observadas nos seis espectros de infravermelho, tais bandas podem estar relacionadas a presença de compostos polifenólicos (WEI *et al.*, 2017).

As bandas observadas na região de 1550 cm^{-1} nos espectros referentes as NFZV de extrato aquoso de eucalipto, moringa e abacate são atribuídas ao grupo amida (ZHU *et al.*, 2018). A banda em 1440 cm^{-1} observada nas NFZV produzidas com extrato alcoólico de eucalipto e aquoso de abacate, é referente a vibração da deformação em tesoura do CH_2 (BENSY *et al.*, 2022). Nas NFZV produzidas com moringa e uva-Japão foi observada uma banda em 1400 cm^{-1} , a qual foi atribuída vibração de alongamento C=C do anel aromático do polifenol (ZHU *et al.*, 2018).

Bandas na região de 1360 cm^{-1} a 1320 cm^{-1} foram identificadas nas NFZV produzidas a partir do extrato aquoso de eucalipto, morango e abacate e extrato etanólico de eucalipto, tais bandas são atribuídas a vibração do estiramento do C-N de amins aromáticas (JAYASEELAN *et al.*, 2013). A banda observada na região de 1212 cm^{-1} nas NFZV produzidas com extrato aquoso de eucalipto e morango, e etanólico de eucalipto são atribuídas a deformação do OH-fenólico (BENSY *et al.*, 2022).

Outra banda presente em todos os espectros obtidos das NFZV foi na região de 1060 cm^{-1} , característica do estiramento do C-OH presente em álcoois secundários (JAYASEELAN *et al.*, 2013).

O espectro das NFZV produzidas a partir do extrato de abacate apresentou uma banda em 878 cm^{-1} , que é atribuída ao dobramento C-H (BENSY *et al.*, 2022). Além das NFZV produzidas com extrato de abacate, as produzidas com extrato de aquoso de moringa, morango e uva-Japão apresentaram uma banda na região de 600 cm^{-1} , a qual foi atribuída ao alongamento C-C aromático (WENG *et al.*, 2017).

Bandas características da vibração do estiramento do Fe-O e Fe_2O_3 , foram observadas na região de 815 cm^{-1} e 550 cm^{-1} respectivamente, tais bandas são comumente observadas em espectros de nanopartículas de ferro valência zero produzidas através de síntese verde (BENSY *et al.*, 2022).

Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de Bensy *et al.*, (2022) o qual produziu nanopartículas de ferro utilizando extrato de *Ulva lactuca* para

avaliar atividade bactericida contra enteropatógenos, neste trabalho obteve bandas em 3229 cm^{-1} ; 3039 cm^{-1} ; 3000 cm^{-1} ; 1700 cm^{-1} ; 325 cm^{-1} e 275 cm^{-1} .

O trabalho de Chen *et al.*, (2022) avaliou o extrato aquoso *Ziziphora clinopodioides* para a biossíntese de nanopartículas de ferro, e seu potencial anti-hemolítico de anemia, neste trabalho foi observado bandas em 3371 cm^{-1} ; 2939 cm^{-1} ; 1749 cm^{-1} ; 1421 cm^{-1} ; 1261 cm^{-1} ; 1081 cm^{-1} ; 700 cm^{-1} ; 524 cm^{-1} ; 638 cm^{-1} ; 457 cm^{-1} e 400 cm^{-1} sendo estes resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho.

O trabalho de Rana *et al.*, (2018) relata a síntese, caracterização e potencial oxidante de arsenito de ferro zero-valente em nanoescala verde mediado por extrato de folhas usando folhas de eucalipto (*Eucalipto globulus*), manga (*Mangifera indica*), jamelão (*Syzygium cumini*) e goiaba (*Psidium guajava*), onde foram relatadas bandas em 3433 cm^{-1} ; 3395 cm^{-1} ; 3447 cm^{-1} ; 3436 cm^{-1} ; 1642 cm^{-1} ; 1400 cm^{-1} ; 1040 cm^{-1} ; 1048 cm^{-1} e 600 cm^{-1} sendo essas semelhantes às encontradas neste trabalho.

Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de (ZHU *et al.*, 2018) no qual foi utilizado síntese verde para obtenção de ferro nanovalente zero/Cu pelo chá verde para remover cromo hexavalente de águas subterrâneas, tal trabalho obteve bandas em 1658 cm^{-1} ; 1099 cm^{-1} ; 546 cm^{-1} e 639 cm^{-1} .

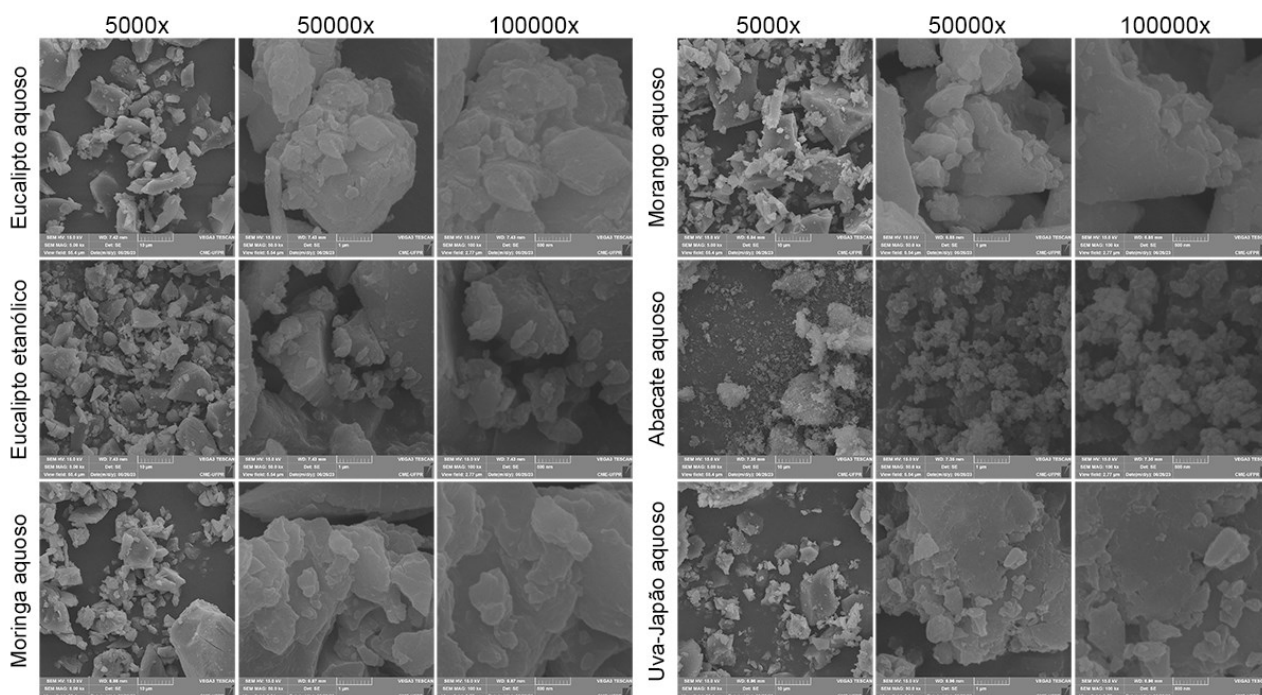
5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 12 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram obtidas imagens das NFZV produzidas com os seis extratos selecionados, com ampliações de 5000, 50000 e 100000 vezes.

Através das micrografias podemos observar uma morfologia semelhante entre as NFZV produzidas com os diferentes extratos. As imagens demonstram partículas em forma de poliedros irregulares com variados tamanhos. Nas imagens aproximadas é possível ver a formação de aglomerados, que podem estar ligados a interações magnéticas das nanopartículas preparadas (AFSHEEN *et al.*, 2018).

O trabalho de Jain *et al.*, (2021) descreve a Síntese verde de nanopartículas de ferro usando extrato de casca de *Artocarpus heterophyllus* (jaca) e sua aplicação como um catalisador tipo Fenton heterogêneo para a degradação do corante fucsina básica. O trabalho mencionado relata a morfologia das nanopartículas como sendo de aglomerados e com tendência a formação de partículas esféricas irregulares na superfície, sendo essas semelhantes a encontradas neste trabalho

Figura 12 - Micrografias das amostras de nanopartículas de ferro zero valente.



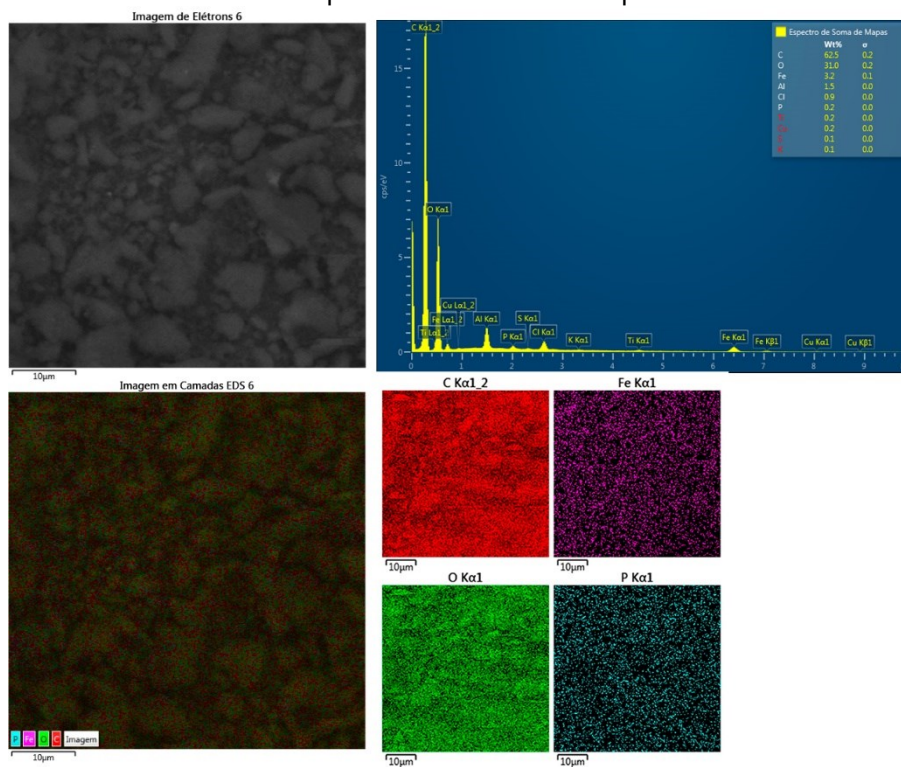
Fonte: Autoria própria (2023).

Resultados semelhantes também foram encontrados no trabalho de Devatha; Thalla; Katte, (2016) descreve a síntese verde de nanopartículas de ferro utilizando diferentes extratos de folhas para tratamento de águas residuais domésticas, neste estudo foi encontrado partículas de tamanhos variados com tendência a aglomeração.

5.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

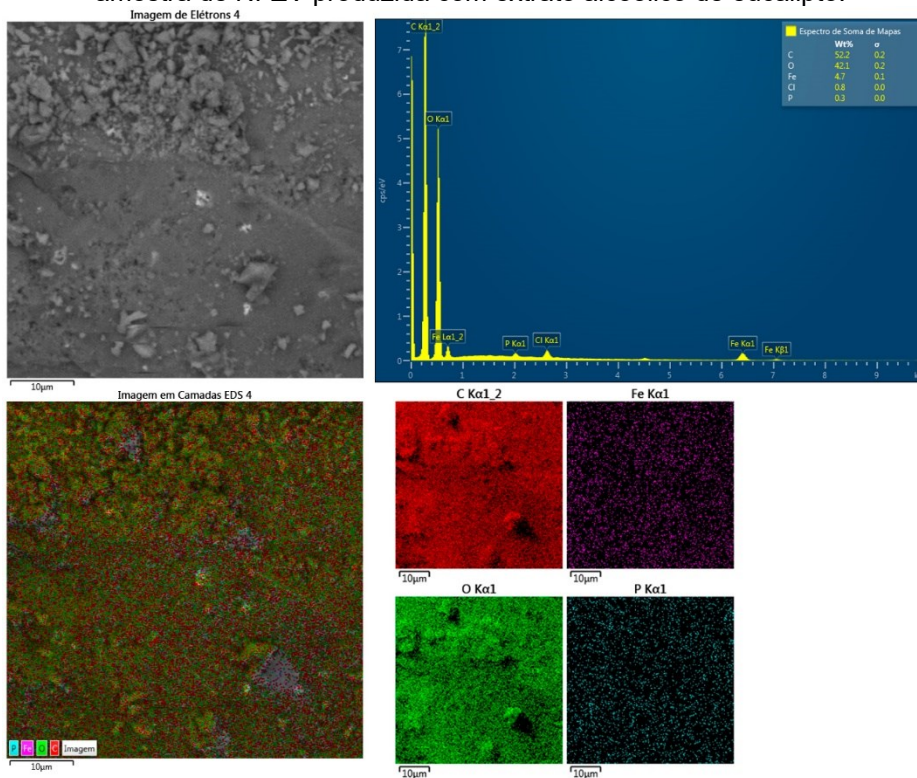
Através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foi possível estimar a composição e a distribuição espacial dos elementos das amostras de NFZV. Nas Figuras 13 (abacate), 14 (extrato alcoólico de eucalipto), 15 (extrato aquoso de eucalipto), 16 (morango), 17 (moringa) e 18 (uva-Japão), estão apresentados espectros de EDS, a imagem de elétrons, a imagem em camadas e a distribuição por elementos na superfície da amostra. Na Tabela 2 estão descritas as composições percentuais dos principais elementos encontrados nas NFZV.

Figura 13 - Imagem de elétrons, imagem em camadas, mapa de composição e espectro EDS da amostra de NFZV produzida com extrato aquoso de abacate.



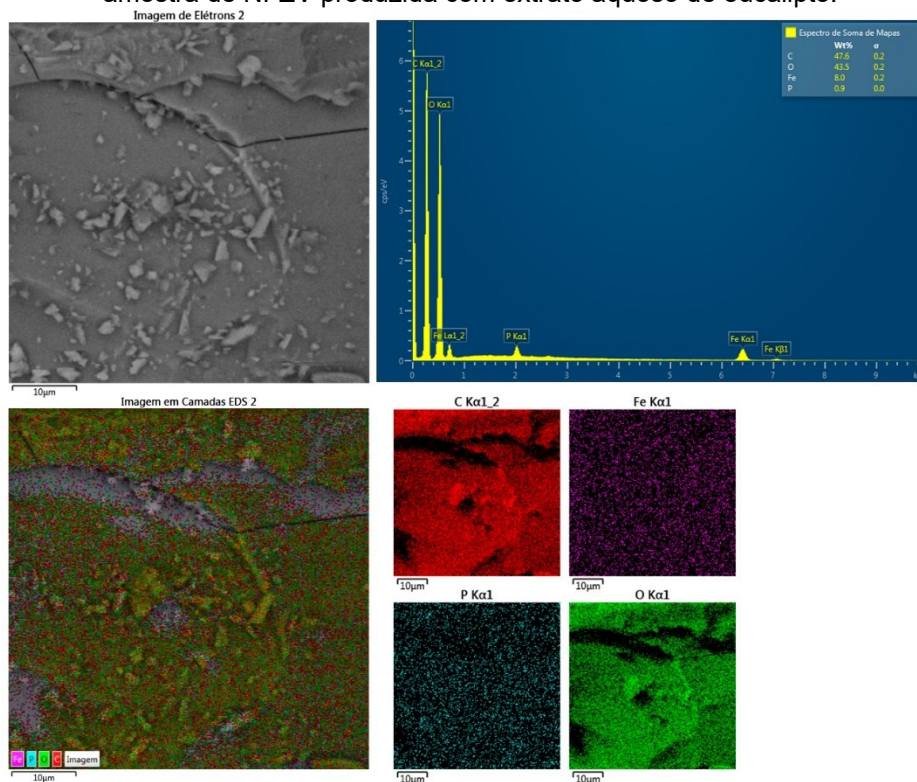
Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 14 - Imagem de elétrons, imagem em camadas, mapa de composição e espectro EDS da amostra de NFZV produzida com extrato alcoólico de eucalipto.



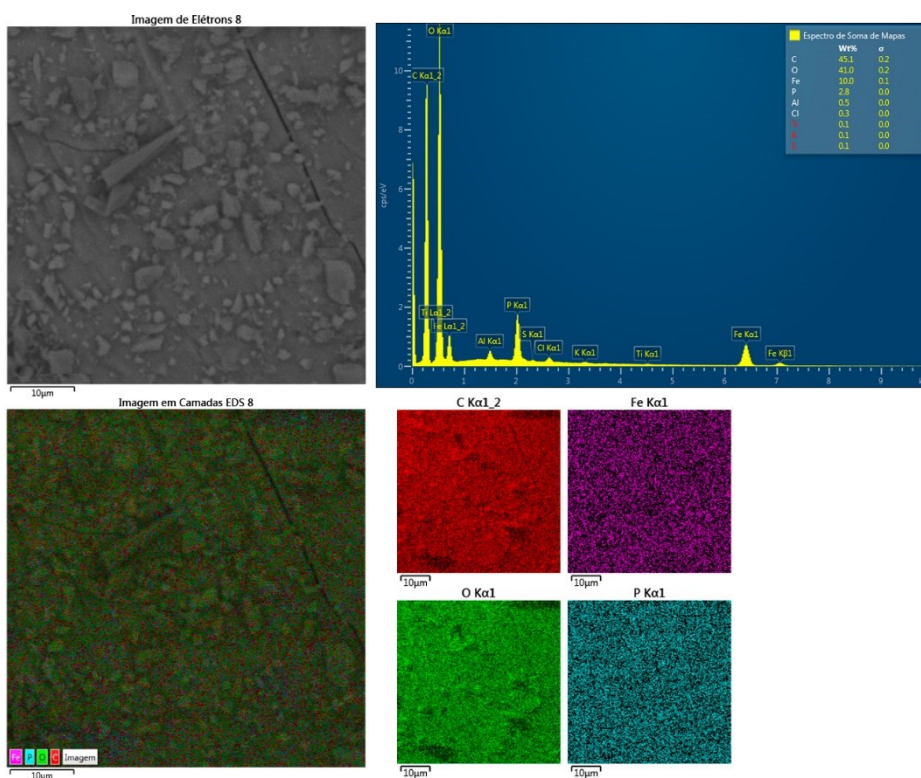
Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 15 - Imagem de elétrons, imagem em camadas, mapa de composição e espectro EDS da amostra de NFZV produzida com extrato aquoso de eucalipto.



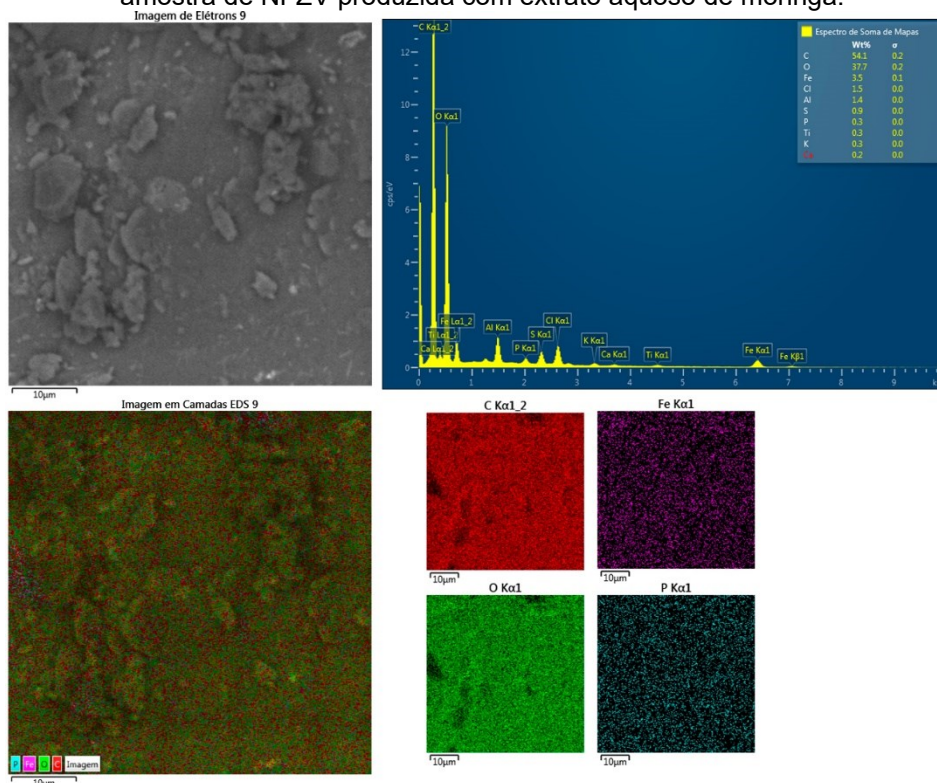
Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 16 - Imagem de elétrons, imagem em camadas, mapa de composição e espectro EDS da amostra de NFZV produzida com extrato aquoso de morango.



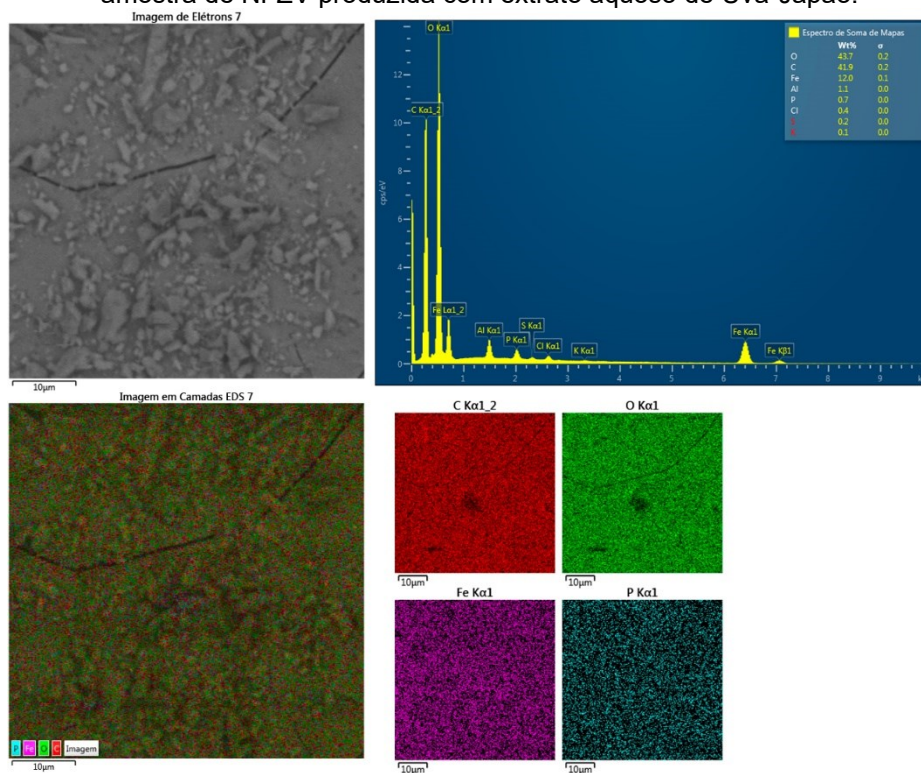
Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 17 - Imagem de elétrons, imagem em camadas, mapa de composição e espectro EDS da amostra de NFZV produzida com extrato aquoso de moringa.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 18 - Imagem de elétrons, imagem em camadas, mapa de composição e espectro EDS da amostra de NFZV produzida com extrato aquoso de Uva-Japão.



Fonte: Autoria própria (2023).

Tabela 2 - Composição elementar estimada das amostras de NFZVs.

Extrato	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Ferro (%)
Abacate	62,5	31,0	3,2
Eucalipto Aquoso	47,6	43,5	8,0
Eucalipto alcoólico	52,2	42,1	4,7
Morango	45,1	41,0	10,0
Moringa	54,1	37,7	3,5
Uva-Japão	43,7	41,9	12,0

Fonte: Autoria própria (2023).

A partir das micrografias, é evidente que todos as NFZV mediados por extratos de plantas são misturas homogêneas de partículas de formato irregular. Essas características provavelmente estão relacionadas à presença de biomoléculas como polifenóis ou antioxidantes em extratos vegetais. Essas biomoléculas podem desempenhar um papel crucial na prevenção da agregação do NFZV, atuando como agentes estabilizadores ou revestindo as nanopartículas. Outra explicação possível seria que o pH ácido da solução esteja promovendo uma supernucleação, impedindo assim a aglomeração das partículas (RANA *et al.*, 2018; WEI *et al.*, 2017).

Maiores concentrações de C, O e Fe são evidentes a partir dos espectros EDS para todas as NFZV. Conforme demonstrado na Tabela 2, a porcentagem de C em peso é alta para todas as NFZV, tal condição é atribuídos a grupos polifenóis e outras moléculas orgânicas contendo carbono presentes em extratos de folhas, sugerindo que biomoléculas podem ter capeado NFZV. Além disso, é evidente a partir Tabela 2 que as folhas de abacate exibiram maior quantidade de C em peso percentual seguidos por moringa, eucalipto alcoólico, eucalipto aquoso, morango e Uva-Japão (RANA *et al.*, 2018).

Concentrações elevadas de O referem-se principalmente à formação de óxido/hidróxido de ferro, mas também podem ser derivados de COO-grupo de ácido poliacrílico, grupos polifenóis ou outras moléculas contendo elementos C e O. A composição em peso de O sintetizados a partir de extratos das folhas foi 43,5% Fe para eucalipto aquoso, seguido por eucalipto alcoólico com 42,1%, uva-Japão com 41,9%, morango com 41,0%, moringa e abacate exibindo 37,7 e 31,0% respectivamente (RANA *et al.*, 2018).

A composição em peso de Fe sintetizado a partir de extratos de folhas foi de 12% para uva-Japão, seguido por 10% para morango, 8% para eucalipto aquoso,

4,7% para eucalipto alcoólico, 3,5% para moringa e 3,2% para abacate (RANA *et al.*, 2018).

Resultados semelhantes foram encontrados por Jain *et al.*, (2021), em seu trabalho Síntese verde de nanopartículas de ferro utilizando extrato de casca de *Artocarpus heterophyllus* e sua aplicação como catalisador heterogêneo do tipo Fenton para a degradação do corante Fucsina Básica, onde a maior concentração encontrada foi de carbono, seguido por oxigênio e ferro.

Em contraste com os resultados encontrados neste trabalho, Barreto-rodrigues *et al.*, (2017) reportou a Síntese, caracterização e aplicação de ferro de valência zero em nanoescala na degradação do corante azo Vermelho Disperso 1, utilizando cloreto ferroso e borohidreto de sódio como agente redutor, encontraram maior concentração de ferro, sendo esta de 93,36%, seguida por oxigênio com 6,27% e cloro com 0,37%. Isso confirma que a síntese verde por extratos de plantas acarretam em capeamento das nanopartículas com substâncias orgânicas presentes nos extratos.

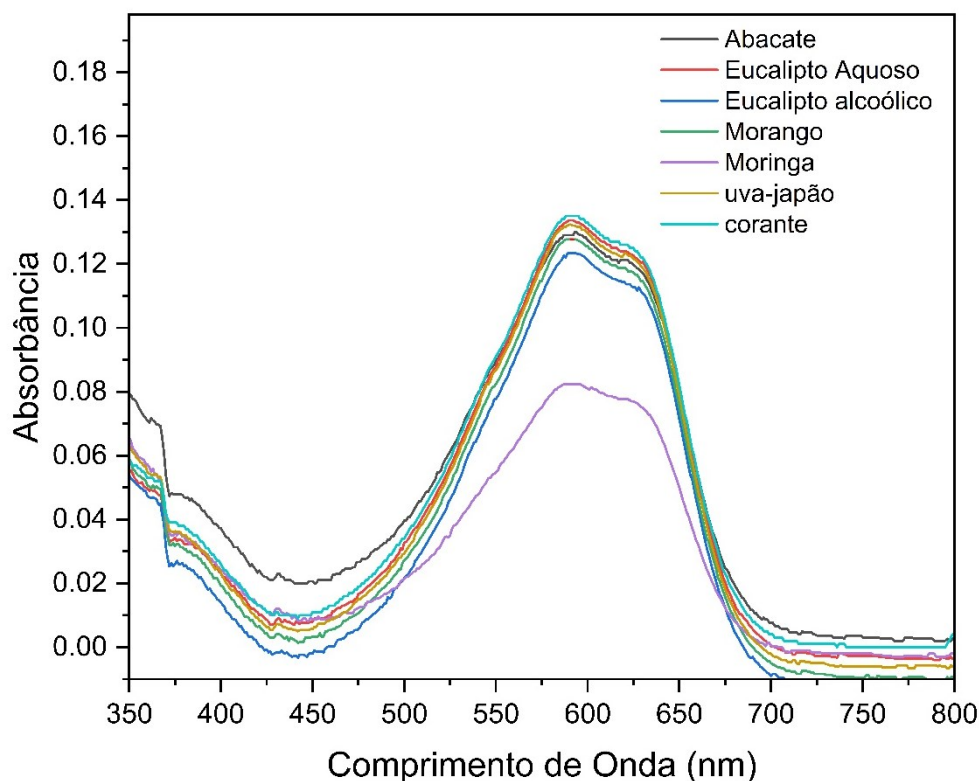
Wang *et al.* (2014), em seu trabalho utilizando extrato de folhas de eucalipto para produção de nanopartículas de ferro reportou valores de composição elementar próximos aos aqui apresentados, tendo 47,37 % de carbono, 36.46% de oxigênio e 16.17% de ferro em peso.

5.3 ESTUDO DE REATIVIDADE DAS NFZV PRODUZIDAS

5.3.1 Degradação do Corante Azul Reativo 19

Ensaio de reatividade foram usados para determinar a eficiência na remoção do corante azul reativo 19 de solução aquosa quando expostos a NPs de Fe. Na Figura 19, onde estão representados os espectros de absorção do corante, é possível visualizar o comprimento de onda de máxima absorção que ocorre em 592 nm.

Figura 19 - Espectro de absorção na região do visível antes de depois o tratamento com as NFZV.

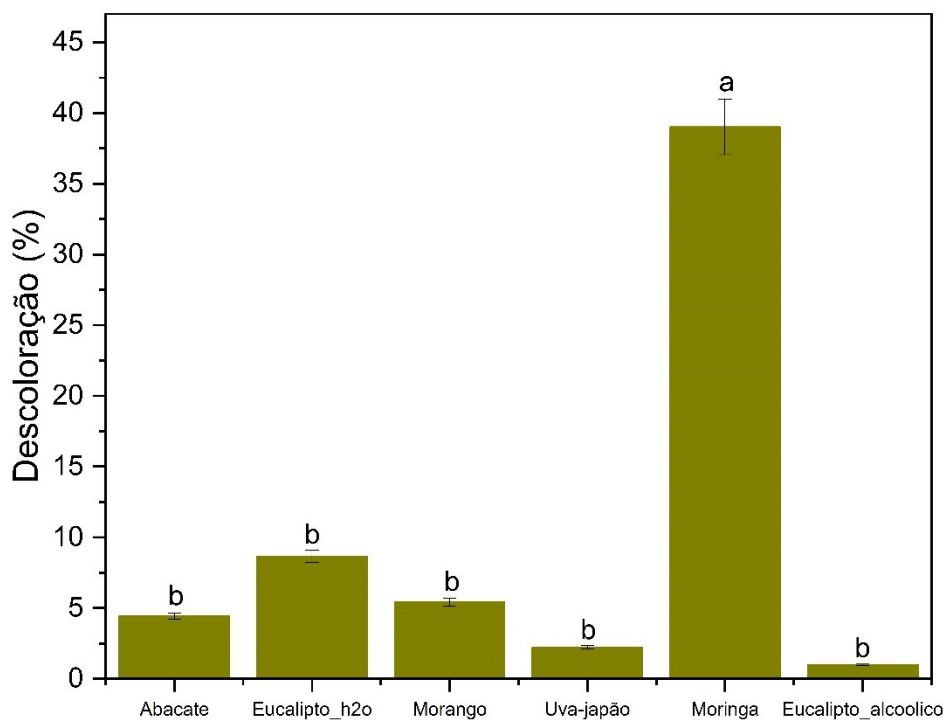


Fonte: Autoria própria (2023).

Na Figura 20, está representado o percentual de descoloração do corante azul reativo 19, pode-se observar que a NFZV de moringa promoveu 39% de descoloração, seguida pelas NFZV eucalipto aquoso com 8,8% de descoloração; NFZV de morango com 5,4% de descoloração; NFZV de abacate com 4,4% de descoloração; NFZV de uva-Japão com 2,2% de descoloração e NFZV de eucalipto alcoólico com 1,0% de descoloração. Somente a NFZV de moringa promoveu descoloração com diferença estatística significativa em um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). A baixa reatividade das NFZV pode ser atribuída aos componentes orgânicos que atuam como agentes de capeamento.

Hassan; Al-Kindi; Ghanim, (2020) estudaram a síntese verde de nanopartículas de ferro zero valente usando extrato aquoso de folhas de chá verde e extrato aquoso de chá verde suportada por bentonita, essas nanopartículas foram então usadas no para a descoloração de corante reativo azul 238, sob condições ótimas, atingiram descoloração de 93,5% e 96,2%, respectivamente.

Figura 20 - Percentual de descoloração do corante azul reativo 19 utilizando as NFZV.



Letras diferentes representam diferença significativa estatística por análise de Tukey, ao nível de significância de 95% ($P < 0,05$)
 Fonte: Autoria própria (2023).

Jain *et al.*, (2021) estudaram síntese verde de nanopartículas de ferro usando extrato de casca de *Artocarpus heterophyllus* e sua aplicação como catalisador heterogêneo do tipo Fenton para a degradação do corante Fucsina Básica, essas nanopartículas exibiram eficiência de remoção de 87,5% nos 20 minutos iniciais a 318K.

Santos *et al.*, (2016) estudaram a utilização de nanopartículas de ferro zero na degradação do corante vermelho reativo 243. Obtiveram eficiência de remoção de, aproximadamente, 80%, após 70 minutos de ensaio experimental.

Na Tabela 3 estão demonstrados os valores da composição de carbono no corante antes e após o tratamento com as NFZVs. Os resultados indicam que o teor de carbono orgânico e total aumentou após o tratamento com as nanopartículas, já o carbono inorgânico diminuiu em três dos tratamentos (eucalipto etanólico, moringa e uva-Japão). Uma possível explicação para o aumento do carbono nas amostras de corante após o tratamento é o alta concentração deste elemento nas NFZVs produzidas pela síntese verde.

Tabela 3 - Resultados da composição de carbono do corante antes e após tratamento com as NFZVs.

Tratamento	C Inorgânico (mgL ⁻¹)	C Orgânico (mgL ⁻¹)	C Total (mgL ⁻¹)
Corante	0,689	11,7	12,4
Abacate	0,704	31,6	32,3
Eucalipto Aquoso	0,786	26,0	26,8
Eucalipto Etanólico	0,550	40,1	40,6
Morango	1,34	27,0	25,6
Moringa	0,671	47,2	47,8
Uva-Japão	0,384	18,8	19,2

Fonte: Autoria própria (2023).

De fato, o que pode ter contribuído para o aumento do carbono orgânico total (COT) é a sorção do capeamento das NFZVs, como mencionado anteriormente na análise de EDS, o elemento majoritário na composição das nanopartículas é o carbono. Outra possível explicação, seria principalmente a destruição dos grupos cromóforos, formando alguns fragmentos moleculares menores, sendo a descoloração e a diminuição da concentração de COT processos não proporcionais (WANG *et al.*, 2017).

5.3.2 Otimização Experimental e Validação do Modelo

Após o primeiro teste de reatividade, a NFZV produzida com extrato aquoso de moringa apresentou maior poder de descoloração frente ao corante azul reativo 19. Desta forma, um planejamento experimental fatorial completo foi aplicado para estudar a influência da concentração de NFZV e pH na descoloração, estando os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.

A NFZV produzida com moringa apresentou reatividade em todas as condições aplicadas no ensaio, tendo maior resposta no experimento 3 ([NFZV] = 1,5 gL⁻¹; pH = 4) com 47% de descoloração, já o menor valor foi obtido no experimento 2 ([NFZV] = 0,5 gL⁻¹; pH = 8) com descoloração de 37%. Como pode ser observado a faixa de resultados de descoloração apresentada entre os 7 experimentos relativamente baixa, com uma diferença de 10% entre o maior e o menor valor.

Tabela 4 - Respostas de descoloração do corante reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa.

Experimentos	Variáveis independentes*		Valores obtidos
	X ₁	X ₂	Descoloração (%)
1	-1	-1	39,0
2	-1	1	37,0
3	1	-1	47,0
4	1	1	43,0
5	0	0	42,0
6	0	0	41,0
7	0	0	40,0

Variáveis	Níveis (valores reais)			
		-1	0	1
Concentração NFZV (g L ⁻¹)	X ₁	0,5	1,0	1,5
pH	X ₂	4	6	8

Fonte: Autoria própria.

Análise de variância (ANOVA) dos resultados do delineamento experimental relativos à descoloração do corante azul reativo 19 estão demonstrados na Tabela 5. Os dados experimentais foram analisados por regressão linear múltipla e o modelo matemático obtido foi significativo em um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). O teste F indicou que o modelo gerado é preditivo, visto que o valor F calculado (35,38) foi superior ao F tabelado (9,28). O coeficiente de determinação do modelo foi de 0,9725, o que indica que 97,25% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo.

Tabela 5 - ANOVA e efeitos principais estimados para a descoloração do corante reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa.

Termos	SQ	GL	MQ	F _{Calc}	F _{Tab}
Modelo	64,64679	3	21,54893	35,38	9.28
Resíduo	1.82710	3	0,609033	-	-
Total	66.47389	6	-	-	-

R ²	
	0,9725

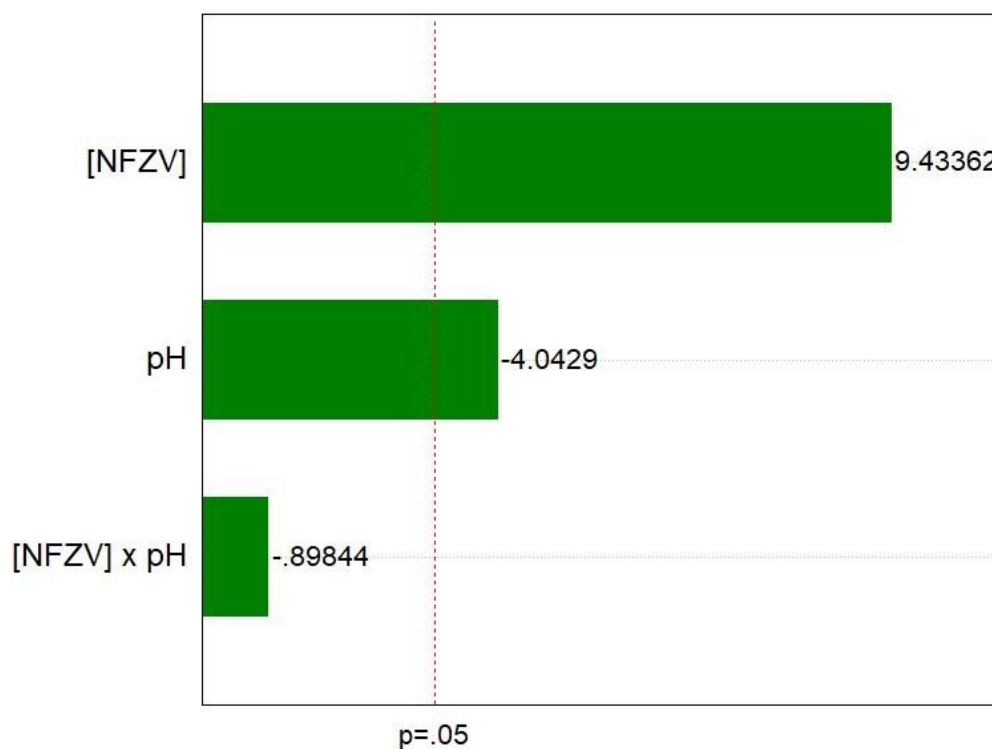
Variáveis	Efeito	p-valor
Média/interseção	41.18801	0.000001
[NFZV]	7.36207	0.002524
pH	-3.15517	0.027235
[NFZV] x pH	-0.70115	0.435162

SQ: Soma dos quadrados; GL: Graus de liberdade; QM: Quadrado médio; F_{Calc}: F calculado; F_{Tab}: F tabelado; L: Efeito linear; Q: Efeito quadrático; Valores em negrito são estatisticamente significativos.

Fonte: Autoria própria (2023).

Como pode ser observado no diagrama de Pareto (Figura 21), as variáveis concentração de NFZV e pH apresentaram influência estatisticamente significativa em um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$). A variável concentração de NFZV apresentou influência positiva, ou seja, ao aumentarmos a concentração a uma tendência de aumento na resposta. Por outro lado, a variável pH apresentou influência negativa, ou seja, ao aumentarmos o pH a uma tendência de diminuição da resposta, neste caso a descoloração. A interação entre as variáveis não apresentou significância estatística a um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

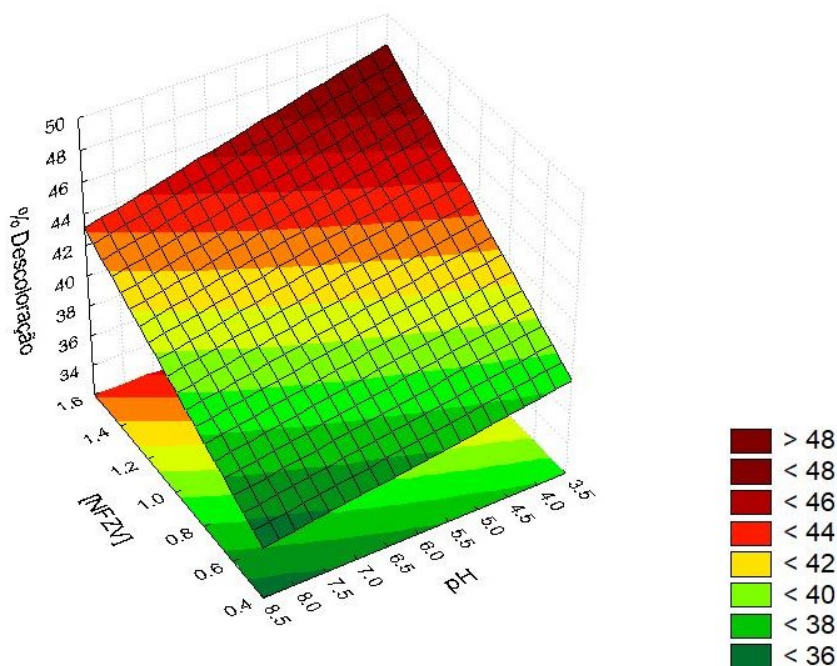
Figura 21 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados da descoloração do corante azul reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa.



Fonte: Autoria própria (2023).

Na Figura 22 está apresentada a superfície de resposta para o modelo experimental. Pode-se observar que há uma tendência de aumento na reatividade em regiões de maior concentração de NFZV e pH mais baixos, devido ao efeito estatístico positivo na concentração de NFZV e negativo no pH.

Figura 22 – Superfície de resposta para a descoloração do corante azul reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa.



Fonte: Autoria própria (2023).

O modelo matemático para a descoloração do corante azul reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa descrito na superfície de resposta e considerando apenas as variáveis significativas foi:

$$\text{Descoloração (\%)} = 36,45525 + 9,46552 X_1 - 0,43822 X_2 \quad (1)$$

A validação do modelo preditivo foi realizada pela correlação entre o valor predito pelo modelo e o valor experimental. Na Tabela 6 estão demonstrados os valores utilizados e obtidos na validação do modelo, onde foi utilizada uma concentração de NFZV de $1,5 \text{ gL}^{-1}$ e pH 8,3 (pH da solução de corante na concentração utilizada). Em paralelo com o experimento de validação, foi obtido o perfil de descoloração do corante azul reativo 19 pelo tempo, demonstrado na Figura 23.

Conforme observado na Tabela 6, houve uma boa correlação entre os valores estimados pelo modelo (47,02%) e os valores experimentais (47,02%) para descoloração, tendo uma recuperação de 90,75% dos valores preditos.

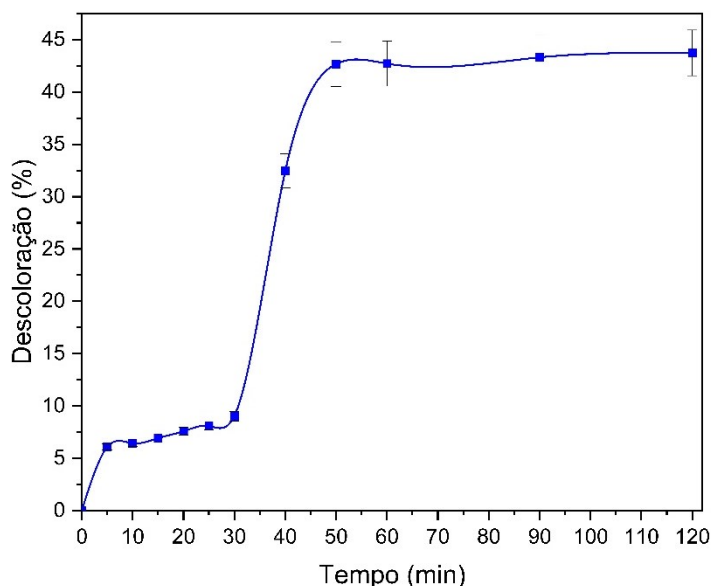
Tabela 6 - Valor predito e experimental para descoloração do corante azul reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa após 60 minutos de reação.

Variável	Valor predito	Valor experimental	% de recuperação
NFZV (g.L ⁻¹)	-	1,5	-
pH	-	8,3	-
Descoloração (%)	47,02	C	90,75

Fonte: Autoria própria (2023).

O perfil de descoloração pelo tempo (Figura 23), demonstra que nos 30 minutos iniciais de reação a descoloração foi cerca de 9%. Após os 30 minutos houve um aumento exponencial na descoloração até os 50 minutos de reação, chegando aos 42% de descoloração. Após os 50 minutos a descoloração foi quase nula. Um dos possíveis motivos para a descoloração ter aumentado a velocidade somente após os 30 minutos de reação é a sorção dos agentes capeadores das NFZV (CHEN *et al.*, 2011).

Figura 23 - Perfil de descoloração do corante azul reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa durante 120 minutos de reação.



Fonte: Autoria própria (2023).

6. CONCLUSÃO

Os dezoito extratos demonstraram capacidade de síntese de nanopartículas, dentre os quais os seis extratos com maior rendimento (aquosos: eucalipto, moringa, morango, abacate e uva-Japão; alcoólico: eucalipto) foram selecionados para posteriormente fazer análises de reatividade.

Por meio da caracterização das nanopartículas obtidas utilizando microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva, pode-se observar morfologia semelhante entre as NFZV produzidas com os diferentes extratos, apresentando partículas em forma de poliedros irregulares com variados tamanhos e formação de aglomerados.

A caracterização das nanopartículas utilizando DRX revelaram pouca diferença entre os perfis difratométricos, indicando que as NFZV sintetizadas eram principalmente de natureza amorfa. Todas apresentaram pico em torno de $44,9^\circ$ em 2θ , característico do ferro de valência zero. A análise de FTIR demonstrou perfis espectroscópio semelhantes entre si, com bandas características de nanopartículas de ferro valência zero.

As nanopartículas de moringa apresentaram maior reatividade, promovendo 39% de descoloração do corante azul reativo 19. Pontualmente, a melhor condição apresentada no planejamento experimental foi com $[NFZV] = 1,5 \text{ gL}^{-1}$ e $\text{pH} = 4$, atingindo valores de 47% de descoloração. A variável concentração de NFZV apresentou influência positiva, já a variável pH apresentou influência negativa. O perfil de descoloração pelo tempo, demonstra que a maior descoloração ocorreu entre 30 minutos até os 50 minutos de reação.

Os resultados desta pesquisa demonstram que nanopartículas de Fe foram sintetizadas com sucesso por uma rota verde usando extratos de plantas, sendo este um método simples, econômico e eficiente. As NFZV sintetizadas foram aplicadas com sucesso para degradação do corante azul reativo 19.

As próximas etapas de pesquisa serram a caracterização de tamanho de partícula e área superficial das NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa, a caracterização do extrato aquoso de moringa, ensaios cinéticos e de adsorção. Esses estudos estão em andamento e serão relatados em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

ABIDI, N. et al. Removal of anionic dye from textile industries' effluents by using Tunisian clays as adsorbents. Zeta potential and streaming-induced potential measurements. **Comptes Rendus Chimie**, v. 22, n. 2–3, p. 113–125, fev. 2019.

AFSHEEN, S. et al. Green synthesis and characterization of novel iron particles by using different extracts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 732, p. 935–944, 2018.

ANANTHASHANKAR, R.; GHALY, A. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 05, n. 01, p. 1–18, 2013.

ARAGAW, T. A.; BOGALE, F. M.; ARAGAW, B. A. Iron-based nanoparticles in wastewater treatment: A review on synthesis methods, applications, and removal mechanisms. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 25, n. 8, p. 101280, 2021.

BARRETO-RODRIGUES, M. et al. Synthesis, characterization and application of nanoscale zero-valent iron in the degradation of the azo dye Disperse Red 1. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 628–634, 2017.

BENSY, A. D. V. et al. Green synthesis of iron nanoparticles from *Ulva lactuca* and bactericidal activity against enteropathogens. **Journal of King Saud University - Science**, v. 34, n. 3, p. 101888, 2022.

BHARDWAJ, K. et al. Conifer-derived metallic nanoparticles: Green synthesis and biological applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 23, p. 1–22, 2020.

BHUIYAN, M. S. H. et al. Green synthesis of iron oxide nanoparticle using *Carica papaya* leaf extract: application for photocatalytic degradation of remazol yellow RR dye and antibacterial activity. **Heliyon**, v. 6, n. 8, p. e04603, 2020.

BOMMAKANTI, V. et al. An overview of synthesis , characterization , applications and associated adverse effects of bioactive nanoparticles. **Environmental Research**, v. 214, n. P2, p. 113919, 2022.

CHEN, S. et al. *Ziziphora clinopodioides* Lam leaf aqueous extract mediated novel green synthesis of iron nanoparticles and its anti-hemolytic anemia potential: A chemobiological study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 103561, 2022.

CHEN, Y.; ZHANG, G.; WANG, H. Enhancement of photosynthetic bacteria biomass production and wastewater treatment efficiency by zero-valent iron nanoparticles. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 130, n. 3, p. 306–310, 2020.

CHEN, Z. X. et al. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, n. 2, p. 601–607, 2011.

CONSTAPEL, M. et al. Degradation of reactive dyes in wastewater from the textile industry by ozone: Analysis of the products by accurate masses. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 733–743, 2009.

CRAMPON, M. et al. Degradation of tetrachloroethylene by zero valent iron nanoparticles in the presence of a natural groundwater bacterial biofilm in a sandy porous media. **Heliyon**, v. 7, n. 1, p. e05854, 2021.

DEVATHA, C. P.; THALLA, A. K.; KATTE, S. Y. Green synthesis of iron nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 1425–1435, 2016.

DOMINGUEZ, J. R.; NÚÑEZ-DELGADO, A.; GARCÍA-RODRÍGUEZ, J. Treatment technologies for emerging contaminants in water. **Journal of Environmental Management**, v. 286, p. 361–380, 2021.

ELJAMAL, R. et al. Improvement of the chemical synthesis efficiency of nano-scale zero-valent iron particles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4727–4735, 2018.

FAZLZADEH, M. et al. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 1, p. 122–130, 2017.

FENG, C. et al. Identification and quantification of CI Reactive Blue 19 dye degradation product in soil. **Coloration Technology**, v. 137, n. 3, p. 251–258, 2021.

FILHO, A. D. N. D. et al. Evaluation of adsorptive potential of coconut mesocarp in the removal of reactive red dye 195 in aqueous effluents. **Revista Materia**, v. 25, n. 4, p. 1–9, 2020.

GALDAMES, A. et al. Development of new remediation technologies for contaminated soils based on the application of zero-valent iron nanoparticles and bioremediation with compost. **Resource-Efficient Technologies**, v. 3, n. 2, p. 166–176, 2017.

GAO, J. F. et al. Green synthesis of nanoscale zero-valent iron using a grape seed extract as a stabilizing agent and the application for quick decolorization of azo and anthraquinone dyes. **RSC Advances**, v. 6, n. 27, p. 22526–22537, 2016.

GIBERT, O. et al. Removal of nitrate from groundwater by nano-scale zero-valent iron injection pulses in continuous-flow packed soil columns. **Science of The Total Environment**, v. 810, n. July, p. 152300, mar. 2022.

HARSHINY, M.; ISWARYA, C. N.; MATHESWARAN, M. Biogenic synthesis of iron nanoparticles using *Amaranthus dubius* leaf extract as a reducing agent. **Powder Technology**, v. 286, p. 744–749, 2015.

HASSAN, A. K.; AL-KINDI, G. Y.; GHANIM, D. Green synthesis of bentonite-supported iron nanoparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Kinetics of decolorization of reactive blue 238 dye. **Water Science and Engineering**, v. 13, n. 4, p. 286–298, 2020.

HIDALGO, J. et al. Environmental Technology & Innovation Zero-valent iron nanoparticles and organic amendment assisted rhizoremediation of mixed contaminated soil using *Brassica napus*. **Environmental Technology & Innovation**, v. 28, p. 102621, 2022.

HOU, J. et al. Influence of aggregation and sedimentation behavior of bare and modified zero-valent-iron nanoparticles on the Cr(VI) removal under various groundwater chemistry conditions. **Chemosphere**, v. 296, n. June 2021, p. 133905, jun. 2022.

HUANG, L. et al. Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: Comparative study of the reactivity. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 130, p. 295–301, 2014.

IMRAN, M. et al. Yeast extract promotes decolorization of azo dyes by stimulating azoreductase activity in *Shewanella sp.* strain IFN4. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 124, p. 42–49, 2016.

JAIN, R. et al. Green synthesis of iron nanoparticles using *Artocarpus heterophyllus* peel extract and their application as a heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of Fuchsin Basic dye. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, n. March, p. 100086, 2021.

JAYASEELAN, C. et al. Green synthesis of gold nanoparticles using seed aqueous extract of *Abelmoschus esculentus* and its antifungal activity. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 423–429, 2013.

Jl, M. et al. Chemosphere Remediation of mine polluted soil with nano-enhanced materials : Development of extreme learning machine approaches. **Chemosphere**, v. 307, n. P3, p. 135772, 2022.

KAMRANIFAR, M. et al. Comparison the removal of reactive red 195 dye using powder and ash of barberry stem as a low cost adsorbent from aqueous solutions: Isotherm and kinetic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 255, p. 572–577, 2018.

KAUR, P. et al. Biosynthesis of biocompatible and recyclable silver/iron and gold/iron core-shell nanoparticles for water purification technology. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 14, n. December 2017, p. 189–197, 2018.

KHAN, M. A. N. et al. Removal of reactive blue 19 dye by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation using visible light. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 26, p. 370–377, 2015.

KHAN, Z. et al. Microaerophilic degradation of sulphonated azo dye - Reactive Red 195 by bacterial consortium AR1 through co-metabolism. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 94, p. 167–175, 2014.

KSHTRIYA, V.; KOSHTI, B.; GOUR, N. Green synthesized nanoparticles: Classification, synthesis, characterization, and applications. In: **Comprehensive Analytical Chemistry**. 1. ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2021. v. 94p. 173–222.

LACALLE, R. G. et al. Data in Brief Effectiveness and ecotoxicity of zero-valent iron nanoparticles during rhizoremediation of soil contaminated with Zn , Cu , Cd and diesel. **Data in Brief**, v. 17, p. 47–56, 2018.

LAKSHMANAN, R. et al. Effect of magnetic iron oxide nanoparticles in surface water treatment: Trace minerals and microbes. **Bioresource Technology**, v. 129, p. 612–615, 2013.

LI, S. et al. Zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for the treatment of smelting wastewater: A pilot-scale demonstration. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 115–123, 2014.

LIU, Y.; JIN, X.; CHEN, Z. The formation of iron nanoparticles by *Eucalyptus* leaf extract and used to remove Cr(VI). **Science of the Total Environment**, v. 627, p. 470–479, 2018.

LIZAMA, C. et al. Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2–4, p. 235–246, 2002.

LUKMAN, A. I. et al. Facile synthesis, stabilization, and anti-bacterial performance of discrete Ag nanoparticles using *Medicago sativa* seed exudates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 353, n. 2, p. 433–444, 2011.

LUO, F. et al. Characterization of bimetallic Fe/Pd nanoparticles by grape leaf aqueous extract and identification of active biomolecules involved in the synthesis. **Science of the Total Environment**, v. 562, p. 526–532, 2016.

MA, X. et al. Reductive reactivity of borohydride- and dithionite-synthesized iron-based nanoparticles: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 303, p. 101–110, 2016.

MACHADO, S. et al. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. **Science of the Total Environment**, v. 445–446, p. 1–8, 2013a.

MACHADO, S. et al. Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen. **Science of the Total Environment**, v. 461–462, p. 323–329, 2013b.

MANFRON, S. et al. Aplicação de Nanopartículas de Ferro Zero-Valente (Nfez) na Remediação de Solos e Águas Subterrâneas Contaminadas: Uma Revisão. **Química Nova**, v. 43, n. 5, p. 623–631, 2020.

MAO, Y. et al. Kinetics of solvent blue and reactive yellow removal using microwave radiation in combination with nanoscale zero-valent iron. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 30, p. 164–172, 2015.

MOHAN KUMAR, K. et al. Biobased green method to synthesise palladium and iron nanoparticles using *Terminalia chebula* aqueous extract. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 102, p. 128–133, 2013.

MOKETE, R.; ELJAMAL, O.; SUGIHARA, Y. Exploration of the reactivity of nanoscale zero-valent iron (NZVI) associated nanoparticles in diverse experimental conditions. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 150, n. November 2019, p. 107879, 2020.

MONDAL, P.; ANWESHAN, A.; PURKAIT, M. K. Green synthesis and environmental application of iron-based nanomaterials and nanocomposite: A review. **Chemosphere**, v. 259, p. 127509, 2020.

MUNIYASAMY, A. et al. Process development for the degradation of textile azo dyes (mono-, di-, poly-) by advanced oxidation process - Ozonation: Experimental & partial

derivative modelling approach. **Journal of Environmental Management**, v. 265, n. March, p. 110397, 2020.

NADAGOUDA, M. N.; VARMA, R. S. Green synthesis of silver and palladium nanoparticles at room temperature using coffee and tea extract. **Green Chemistry**, v. 10, n. 8, p. 859–86, 2008.

NAIR, G. M.; SAJINI, T.; MATHEW, B. Advanced green approaches for metal and metal oxide nanoparticles synthesis and their environmental applications. **Talanta Open**, v. 5, n. December 2021, p. 100080, 2022.

NICULESCU, A. G.; CHIRCOV, C.; GRUMEZESCU, A. M. Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review. **Methods**, v. 199, n. March 2021, p. 16–27, 2022.

OROPEZA, S. et al. Zero-valent iron nanoparticles preparation. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 6, p. 1478–1485, 2012.

PANDEY, K.; SHARMA, S.; SAHA, S. Advances in design and synthesis of stabilized zero-valent iron nanoparticles for groundwater remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107993, 2022.

PANIKAR, S. et al. Morphological, chemoprofile and soil analysis comparison of *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill and L.A.S. Johnson along with the green synthesis of iron oxide nanoparticles. **Journal of King Saud University - Science**, v. 34, n. 5, p. 102081, 2022.

PENG, L. et al. Evaluation on the Nanoscale Zero Valent Iron Based Microbial Denitrification for Nitrate Removal from Groundwater. **Scientific Reports**, v. 5, n. June, p. 1–11, 2015.

PRABHAKAR, R.; SAMADDER, S. R.; JYOTSANA. Aquatic and terrestrial weed mediated synthesis of iron nanoparticles for possible application in wastewater remediation. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 1201–1210, 2017.

PREMA, P. et al. Color removal efficiency of dyes using nanozerovalent iron treatment. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 93, n. 10, p. 1908–1917, 2011.

PUTHUKKARA P, A. R.; JOSE T, S.; S, D. LAL. Plant mediated synthesis of zero valent iron nanoparticles and its application in water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104569, 2021.

RADINI, I. A. et al. Biosynthesis of iron nanoparticles using *Trigonella foenum-graecum* seed extract for photocatalytic methyl orange dye degradation and antibacterial applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 183, p. 154–163, 2018.

RAMOS, M. D. N. et al. A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 155, p. 366–386, 2021.

RANA, A. et al. Leaf-extract mediated zero-valent iron for oxidation of Arsenic (III): Preparation, characterization and kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, n. March, p. 91–100, 2018.

RAVIKUMAR, K. V. G. et al. Scale-up synthesis of zero-valent iron nanoparticles and their applications for synergistic degradation of pollutants with sodium borohydride. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 589–598, 2016.

RUEDA-MÁRQUEZ, J. J. et al. Post-treatment of biologically treated wastewater containing organic contaminants using a sequence of H₂O₂ based advanced oxidation processes: Photolysis and catalytic wet oxidation. **Water Research**, v. 71, p. 85–96, 2015.

SANTOS, F. S. et al. Utilização De Nanopartículas De Ferro Zero Na Degradação Do Corante Reactive Red 243. **Engevista**, v. 18, n. 2, p. 338, 2016.

SENTHIL KUMAR, P.; SARAVANAN, A. Sustainable wastewater treatments in textile sector. **Sustainable Fibres and Textiles**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 323–346.

SHU, H. Y. et al. Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 1, p. 89–97, 2007.

SHUBHA, J. P. et al. Facile green synthesis of semiconductive ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of dyes from the textile industry: A kinetic approach. **Journal of King Saud University - Science**, v. 34, n. 5, p. 102047, 2022.

SIDDIQUE, M. et al. Enhanced decomposition of reactive blue 19 dye in ultrasound assisted electrochemical reactor. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 1, p. 190–196, 2011.

SINGH, K. K.; SINGH, A.; RAI, S. A study on nanomaterials for water purification. **Materials Today: Proceedings**, v. 51, n. xxxx, p. 1157–1163, 2021.

SINGH, S. et al. Applications of Nanoparticles in Wastewater Treatment. **Nanotechnology in the Life Sciences**, p. 395–418, 2019.

SMOLKOVA, I. S. et al. Correlation between coprecipitation reaction course and magneto-structural properties of iron oxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 155, p. 178–190, 2015.

SRIVASTAVA, K. et al. Remediation of distillery waste water using zero valent iron nanoparticles. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, n. October 2020, p. 100072, 2021.

SUN, L.; MO, Y.; ZHANG, L. A mini review on bio-electrochemical systems for the treatment of azo dye wastewater: State-of-the-art and future prospects. **Chemosphere**, v. 294, n. July 2021, p. 133801, 2022.

TORRES, W. S. et al. Top-down and bottom-up approaches to obtain magnetic nanoparticle of Fe₃O₄ compound: Pulsed laser deposition and chemical route. **Materials Chemistry and Physics**, v. 290, n. April, p. 126511, out. 2022.

VASCONCELOS, V. M. et al. Electrochemical oxidation of RB-19 dye using a highly BDD/Ti: Proposed pathway and toxicity. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 3900–3909, 2016.

VILARDI, G.; VERDONE, N.; BUBBICO, R. Combined production of metallic-iron nanoparticles: exergy and energy analysis of two alternative processes using Hydrazine and NaBH₄ as reducing agents. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 118, p. 97–111, 2021.

WANG, S. et al. Highly efficient adsorption and immobilization of U(VI) from aqueous solution by alkalized MXene-supported nanoscale zero-valent iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 408, n. October 2020, 2021.

WANG, T. et al. Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 466–467, p. 210–213, 2014.

WANG, X. et al. Facile green synthesis of functional nanoscale zero-valent iron and studies of its activity toward ultrasound-enhanced decolorization of cationic dyes. **Chemosphere**, v. 166, p. 80–88, 2017.

WEI, Y. et al. Biosynthesized iron nanoparticles in aqueous extracts of *Eichhornia crassipes* and its mechanism in the hexavalent chromium removal. **Applied Surface Science**, v. 399, p. 322–329, 2017.

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.

WOO, H. et al. Effects of washing solution and drying condition on reactivity of nano-scale zero valent irons (nZVIs) synthesized by borohydride reduction. **Chemosphere**, v. 97, p. 146–152, 2014.

XIAO, Z. et al. Plant-mediated synthesis of highly active iron nanoparticles for Cr (VI) removal: Investigation of the leading biomolecules. **Chemosphere**, v. 150, p. 357–364, 2016.

XU, W. et al. Insights into the Synthesis, types and application of iron Nanoparticles: The overlooked significance of environmental effects. **Environment International**, v. 158, 2022.

YADAV, A. et al. Novel MIL101(Fe) impregnated poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) mixed matrix membranes for dye removal from textile industry wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, n. September, p. 102317, 2021.

ZHANG, C. et al. A critical review of the aniline transformation fate in azo dye wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 321, n. September, p. 128971, 2021.

ZHU, F. et al. Green synthesis of nano zero-valent iron/Cu by green tea to remove hexavalent chromium from groundwater. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 184–190, 2018.