



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



FILIPPE KALIL DA SILVA NAVES

**SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO  
EMPREGANDO EXTRATOS VEGETAIS COMO AGENTES  
REDUTORES E ESTABILIZADORES**

Dissertação de mestrado

**Pato Branco  
2024**

**FILIPPE KALIL DA SILVA NAVES**

**SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO EMPREGANDO  
EXTRATOS VEGETAIS COMO AGENTES REDUTORES E  
ESTABILIZADORES**

Green syntheses of iron nanoparticles using plant extracts as reducing agents  
and stabilizers

Dissertação apresentada como  
requisito para obtenção do Título  
de Mestre em Tecnologia de  
Processos Químicos e  
Bioquímicos da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná  
(UTFPR)

Orientador: Prof. Dr. Marcio  
Barreto Rodrigues

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo  
Brackmann

Pato Branco  
2024



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

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



FILIPPE KALIL DA SILVA NAVES

**SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO EMPREGANDO EXTRATOS VEGETAIS COMO AGENTES REDUTORES E ESTABILIZADORES**

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: 19 de Fevereiro de 2024

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

Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius, Doutorado - Universidade Estadual de Ponta Grossa (Uepg)

Dra. Raquel Dosciatti Bini, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 20/02/2024.

*“Dedico este trabalho aos meus pais, Lafaiete e Cassia.  
Sem eles nada seria possível.”*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus pela vida, por todas as oportunidades e sonhos realizados. No mesmo sentido, ressalto agradecimentos a meu pai, Lafaiete Rodrigues Naves, a minha mãe, Cassia Cristina Ferreira da Silva, às minhas irmãs, Maria Carolina da Silva naves e Franciele da Costa Ferreira, por auxiliarem em meu desenvolvimento pessoal e pelo suporte incondicional.

Gostaria de agradecer aos meus orientadores, Marcio Barreto Rodrigues e Rodrigo Brackmann, pelo apoio durante todo o mestrado, por sempre incentivarem o meu desenvolvimento profissional e da minha pesquisa de maneira geral. Além disso, registro minha gratidão à Andressa Pilonetto e à Profa. Raquel Dalla Costa da Rocha, por auxiliarem nos experimentos desenvolvidos.

Também é necessário ressaltar meu carinho e gratidão ao Laboratório de Solos e ao Laboratório Multiusuário Central de Análises, campus Pato Branco, que disponibilizaram o espaço, reagentes e equipamentos necessários para pesquisa, além de participar de forma direta em meu desenvolvimento profissional por meio dos estágios realizados nos dois locais durante a graduação.

Ainda, ressalto minha gratidão, a minha namorada, Yasmin Milena Loth Bueno, pelo apoio na experimentação e mais importante pelo apoio emocional durante todo o mestrado, além de incentivar o aprimoramento dos meus conhecimentos. Além disso, agradeço a meus amigos, Marcus, Bruna, João, Lucas, Felipe, Rodolfo, Tamires e Alberto por todos os momentos de descontração, risadas e conselhos.

Por fim, mas não menos importante, agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (campus Pato Branco e Ponta Grossa), a todos os professores do mestrado pelos ensinamentos compartilhados. Agradeço também à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 pelo apoio financeiro. Ou seja, a todos que contribuíram de forma direta e indireta para que o mestrado se tornasse possível.

Meu muito obrigado!

## RESUMO

O trabalho visou uma abordagem sustentável, mediante a aplicação da síntese verde de nanopartículas de ferro (Fe(NPs)), utilizando extratos aquosos provenientes das folhas de manga, eucalipto e goiaba como agentes redutores e estabilizadores durante o processo, empregando as Fe(NPs) na redução catalítica do 4-nitrofenol. A variação das proporções volumétricas dos extratos vegetais e do borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) foi explorada com o propósito de minimizar a utilização do agente químico. Assim, avaliando como as diferentes proporções volumétricas influenciam nas propriedades físico-químicas e morfológicas das Fe(NPs). Após as sínteses, a caracterização dos materiais nanométricos foi conduzida por meio da difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo com alta performance (FEG), espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF) e análise termogravimétrica (TG). Destaca-se que as Fe(NPs) sintetizadas com 25% dos extratos apresentaram sinais característicos de lepidocrocita como predominantes e ótimos desempenhos, catalisando conversões superiores a 90% na redução do 4-nitrofenol, devido ao menor tamanho das partículas. As Fe(NPs) sintetizadas com 40% dos extratos de goiaba e eucalipto também demonstraram desempenhos catalíticos notáveis, acompanhados por reduções significativas no uso do agente químico. A eficácia dessas Fe(NPs) é atribuída aos recobrimentos vegetais, impedindo a formação de aglomerados dos íons metálicos, aos maiores teores de ferro e a presença de fissuras ou poros, caracterizando os nanomateriais como eficientes adsorventes. Por fim, testes ecotoxicológicos com *Artemia salina* e *Lemna minor* foram realizados para avaliar a toxicidade do contaminante (4-nitrofenol) antes e após o processo de redução catalítica, bem como dos lixiviados das Fe(NPs) e do  $\text{NaBH}_4$ . Os resultados indicaram a biocompatibilidade das Fe(NPs), a redução na toxicidade do contaminante após a redução catalítica e a elevada toxicidade do  $\text{NaBH}_4$ , destacando a necessidade de minimizar sua utilização em processos diversos.

## ABSTRACT

The study aimed at a sustainable approach through the application of green synthesis of iron nanoparticles (Fe(NPs)), utilizing aqueous extracts from mango, eucalyptus, and guava leaves as reducing and stabilizing agents during the process, employing the Fe(NPs) in the catalytic reduction of 4-nitrophenol. The variation in volumetric proportions of the plant extracts and sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) was explored to minimize the use of the chemical agent. Thus, assessing how the different volumetric proportions influence the physicochemical and morphological properties of the Fe(NPs). After the syntheses, the characterization of nanoscale materials was conducted through X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM/EDS), field emission scanning electron microscopy (FEG), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and thermogravimetric analysis (TGA). It is noteworthy that Fe(NPs) synthesized with 25% of the extracts exhibited predominant characteristics of lepidocrocite and excellent performance, catalyzing conversions exceeding 90% in the reduction of 4-nitrophenol, due to the smaller particle size. Fe(NPs) synthesized with 40% of guava and eucalyptus extracts also demonstrated notable catalytic performances, accompanied by significant reductions in the use of the chemical agent. The efficacy of these Fe(NPs) is attributed to the vegetal coatings, preventing the formation of metallic ion clusters, higher iron content, and the presence of fissures or pores, characterizing the nanomaterials as efficient adsorbents. Finally, ecotoxicological tests with *Artemia salina* and *Lemna minor* were conducted to assess the toxicity of the contaminant (4-nitrophenol) before and after the catalytic reduction process, as well as the leachates from the Fe(NPs) and  $\text{NaBH}_4$ . The results indicated the biocompatibility of the Fe(NPs), the reduction in the toxicity of the contaminant after catalytic reduction, and the high toxicity of  $\text{NaBH}_4$ , emphasizing the need to minimize its use in various processes.

Keywords: *Mangifera Indica*, *Psidium guajava*, *Eucalyptus sp*, catalytic reduction, 4-nitrophenol.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Síntese verde de nanopartículas de ferro empregando extrato vegetal. ....                                                                   | 19 |
| Figura 2: Distribuição das cargas elétricas das nanopartículas em solução, com as respectivas camadas (editado). ....                                 | 24 |
| Figura 3: Fórmula estrutural do 4-nitrofenol. ....                                                                                                    | 31 |
| Figura 4: Fórmula estrutural do 4-aminofenol. ....                                                                                                    | 31 |
| Figura 5: Processo de redução catalítica do 4-nitrofenol a 4-aminofenol. ....                                                                         | 32 |
| Figura 6: Fluxograma geral dos procedimentos. ....                                                                                                    | 34 |
| Figura 7: Etapas do processo de preparação dos extratos. ....                                                                                         | 35 |
| Figura 8: Procedimento FRAP para análise da atividade antioxidante pela redução do ferro. ...                                                         | 36 |
| Figura 9: Síntese das Fe(NPs) com borohidreto de sódio e extratos. ....                                                                               | 38 |
| Figura 10: Análise do processo de redução catalítica do 4-nitrofenol. ....                                                                            | 41 |
| Figura 11: Teste ecotoxicológico com <i>Artemia salina</i> . ....                                                                                     | 43 |
| Figura 12: Teste ecotoxicológico com <i>Lemna minor</i> . ....                                                                                        | 44 |
| Figura 13: Curva padrão de Sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ). ....                                                                                  | 45 |
| Figura 14: Fe(NPs) sintetizadas com diferentes proporções dos extratos vegetais e do $\text{NaBH}_4$ .<br>.....                                       | 48 |
| Figura 15: Difratoograma de raios X da amostra Fe(NPs) 0%. ....                                                                                       | 49 |
| Figura 16: Difratoogramas de raios X das amostras Fe(NPs)-M 25%, Fe(NPs)-M 40% e Fe(NPs)- M 50%, revestidas com extrato das folhas de manga. ....     | 50 |
| Figura 17: Difratoogramas de raios X das amostras Fe(NPs)-E 25%, Fe(NPs)-E 40% e Fe(NPs)- E 50%, revestidas com extrato das folhas de eucalipto. .... | 51 |
| Figura 18: Difratoogramas de raios X das amostras Fe(NPs)-G 25%, Fe(NPs)-G 40% e Fe(NPs)- G 50%, revestidas com extrato das folhas de goiaba. ....    | 52 |
| Figura 19: Imagens de MEV e FEG da amostra Fe(NPs) 0% com ampliações de 500x e 80kx, respectivamente. ....                                            | 54 |
| Figura 20: EDS da amostra Fe(NPs) 0%. ....                                                                                                            | 54 |
| Figura 21: Imagens de MEV e FEG das Fe(NPs) revestidas com extrato da manga, ampliações de 500x e 80kx, respectivamente. ....                         | 56 |
| Figura 22: Imagens de MEV e FEG das Fe(NPs) revestidas com extrato de eucalipto, ampliações de 500x e 80kx, respectivamente. ....                     | 57 |
| Figura 23: Imagens de MEV e FEG das Fe(NPs) revestidas com extrato da goiaba, ampliações de 500x e 80kx, respectivamente. ....                        | 58 |
| Figura 24: EDS das Fe(NPs) revestidas com extrato da manga. ....                                                                                      | 60 |
| Figura 25: EDS das Fe(NPs) revestidas com extrato de eucalipto. ....                                                                                  | 61 |
| Figura 26: EDS das Fe(NPs) revestidas com extrato da goiaba. ....                                                                                     | 62 |
| Figura 27: Análise de IV-TF da amostra Fe(NPs) 0%. ....                                                                                               | 64 |



|                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 28: Análise de IV-TF das amostras: Fe(NPs)-M 25%, Fe(NPs)-M 40%, Fe(NPs)-M 50% (extrato de manga); Fe(NPs)-E 25%, Fe(NPs)-E 40%, Fe(NPs)-E 50% (extrato de eucalipto); Fe(NPs)-G 25%, Fe(NPs)-G 40%, Fe(NPs)-G 50% (extrato de goiaba). ..... | 65 |
| Figura 29: Análise térmica da amostra Fe(NPs) 0%, a) TGA e b) DTA.....                                                                                                                                                                               | 67 |
| Figura 30: Análise térmica das amostras revestidas com extrato de manga: c) TGA e d) DTA Fe(NPs)-M 25%, e) TGA e f) DTA Fe(NPs)-M 40%, g) TGA e h) DTA Fe(NPs)-M 50%. .....                                                                          | 68 |
| Figura 31: Análise térmica das amostras revestidas com extrato de eucalipto: i) TGA e j) DTA Fe(NPs)-E 25%, k) TGA e l) DTA Fe(NPs)-E 40%, m) TGA e n) DTA Fe(NPs)-E 50%. .....                                                                      | 69 |
| Figura 32: Análise térmica das amostras revestidas com extrato de goiaba: o) TGA e p) DTA Fe(NPs)-G 25%, q) TGA e r) DTA Fe(NPs)-G 40%, s) TGA e t) DTA Fe(NPs)-G 50%. .....                                                                         | 70 |
| Figura 33: Processo de redução catalítica do 4-nitrofenol. ....                                                                                                                                                                                      | 71 |
| Figura 34: Mecanismo reacional das reduções catalíticas. ....                                                                                                                                                                                        | 72 |
| Figura 35: Concentração do íon 4-nitrofenolato em função do tempo de reação do teste realizado na ausência dos catalisadores. ....                                                                                                                   | 73 |
| Figura 36: Concentração do íon 4-nitrofenolato em função do tempo de reação dos processos catalíticos. ....                                                                                                                                          | 73 |
| Figura 37: Varreduras (UV-VIS) relacionadas as reduções catalíticas. ....                                                                                                                                                                            | 76 |
| Figura 38: Curva de letalidade do 4-nitrofenol sobre a <i>Artêmia salina</i> . ....                                                                                                                                                                  | 78 |
| Figura 39: Linearização da curva de letalidade sobre o nível trófico dos microcrustáceo .....                                                                                                                                                        | 79 |
| Figura 40: Curva de letalidade do 4-nitrofenol sobre a <i>Lemna minor</i> . ....                                                                                                                                                                     | 80 |
| Figura 41: Linearização da curva de letalidade sobre o nível trófico das plantas aquáticas. ....                                                                                                                                                     | 81 |
| Figura 42: Teste sobre o nível trófico dos microcrustáceos. ....                                                                                                                                                                                     | 83 |
| Figura 43: Teste sobre o nível trófico das plantas aquáticas. ....                                                                                                                                                                                   | 86 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Extratos de folhas promissores na síntese das nanopartículas. ....                         | 20 |
| Tabela 2: Proporções em volume da mistura inicial do meio reacional. ....                            | 38 |
| Tabela 3: Relação entre as absorbâncias obtidas e a concentração de antioxidantes nos extratos. .... | 46 |
| Tabela 4: Nomenclatura das Fe(NPs) formadas. ....                                                    | 47 |
| Tabela 5: Bandas presentes na análise de IV-TF. ....                                                 | 66 |
| Tabela 6: Conversões e tempos reacionais para cada teste. ....                                       | 74 |
| Tabela 7: Média de mortalidade das amostras testadas. ....                                           | 84 |
| Tabela 8: Variação no número de frondes das amostras testadas. ....                                  | 87 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                                   |                                                                               |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| ABS                               | Absorbância                                                                   |
| ATR                               | Reflectância total atenuada<br>( <i>Attenuated Total Reflection</i> )         |
| CE <sub>20</sub>                  | Concentração efetiva                                                          |
| Cr (IV)                           | Cromo (IV)                                                                    |
| DQO                               | Demanda química de oxigênio                                                   |
| DRX                               | Difratometria de raios X                                                      |
| DTA                               | Análise térmica diferencial                                                   |
| EDS                               | Espectroscopia por energia dispersiva<br>( <i>Energy Dispersive System</i> )  |
| EPA                               | Agência de Proteção Ambiental<br>Environmental Protection Agency              |
| FeCl <sub>3</sub>                 | Cloreto de ferro                                                              |
| FEG                               | Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo com alta performance |
| Fe(NPs)                           | Nanopartículas de ferro                                                       |
| (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) | Magnetita                                                                     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | Hematita                                                                      |
| FRAP                              | Método para determinação da atividade antioxidante pela redução do ferro      |
| FeSO <sub>4</sub>                 | Sulfato de ferro                                                              |
| IV-TF                             | Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier         |
| MEV                               | Microscopia eletrônica de varredura                                           |
| NaBH <sub>4</sub>                 | Borohidreto de sódio                                                          |
| TGA                               | Análise termogravimétrica                                                     |
| TPTZ                              | (2,4,6-tris(2-piridil)-5-triazina)                                            |
| UTFPR                             | Universidade Tecnológica Federal do Paraná                                    |
| UV-VIS                            | Espectroscopia de Absorção molecular no ultravioleta e visível                |

## SUMÁRIO

|                                                                                                                                                                                                |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>                                                                                                                                                                            | <b>11</b> |
| <b>2 OBJETIVOS</b>                                                                                                                                                                             | <b>13</b> |
| 2.1 Objetivo geral                                                                                                                                                                             | 13        |
| 2.2 Objetivos específicos                                                                                                                                                                      | 13        |
| <b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b>                                                                                                                                                                   | <b>15</b> |
| 3.1 Métodos químicos de produção de nanopartículas                                                                                                                                             | 15        |
| 3.2 Síntese verde                                                                                                                                                                              | 17        |
| 3.2.1 Extratos vegetais                                                                                                                                                                        | 19        |
| 3.3 Nanotecnologia                                                                                                                                                                             | 21        |
| 3.3.1 Nanopartículas                                                                                                                                                                           | 22        |
| 3.3.2 Estabilidade das nanopartículas                                                                                                                                                          | 23        |
| 3.3.3 Morfologia das nanopartículas                                                                                                                                                            | 25        |
| 3.4 Aplicações ambientais das Fe(NPs)                                                                                                                                                          | 27        |
| 3.4.1 Degradação de corantes                                                                                                                                                                   | 28        |
| 3.4.2 Remoção de metais potencialmente tóxicos                                                                                                                                                 | 29        |
| 3.4.3 4-Nitrofenol                                                                                                                                                                             | 30        |
| <b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>                                                                                                                                                                   | <b>33</b> |
| 4.1 Preparo dos extratos vegetais                                                                                                                                                              | 34        |
| 4.1.1 Método para determinação da atividade antioxidante pela redução do ferro (FRAP)                                                                                                          | 35        |
| 4.2 Síntese comparativa das Fe(NPs) produzidas com diferentes proporções volumétricas de extratos vegetais e NaBH <sub>4</sub>                                                                 | 37        |
| 4.3 Caracterizações das Fe(NPs)                                                                                                                                                                | 39        |
| 4.3.1 Difratomia de raios X                                                                                                                                                                    | 39        |
| 4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier                                                                                                                    | 39        |
| 4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) e Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo com alta performance (FEG) | 39        |
| 4.3.4 Análise termogravimétrica (TG-DTA)                                                                                                                                                       | 40        |
| 4.4 Redução catalítica do 4-nitrofenol                                                                                                                                                         | 40        |
| 4.5 Testes ecotoxicológicos                                                                                                                                                                    | 41        |
| 4.5.1 <i>Artêmia salina</i>                                                                                                                                                                    | 42        |
| 4.5.2 <i>Lemna minor</i>                                                                                                                                                                       | 43        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                                                                                                                                                               | <b>45</b> |
| 5.1 Capacidade redutora dos extratos vegetais                                                                                                                                                  | 45        |
| 5.2 Composição e cristalinidade                                                                                                                                                                | 48        |

|                                                                            |           |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>5.3 Microestrutura e morfologia .....</b>                               | <b>53</b> |
| <b>5.4 Avaliação dos grupamentos/agentes de revestimento vegetal .....</b> | <b>63</b> |
| <b>5.5 Análise térmica.....</b>                                            | <b>66</b> |
| <b>5.6 Redução catalítica.....</b>                                         | <b>71</b> |
| <b>5.7 Testes ecotoxicológicos .....</b>                                   | <b>77</b> |
| 5.7.1 <i>Artêmia salina</i> .....                                          | 82        |
| 5.7.2 <i>Lemna minor</i> .....                                             | 85        |
| <b>6 CONCLUSÃO .....</b>                                                   | <b>89</b> |
| <b>7 REFERÊNCIAS.....</b>                                                  | <b>92</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A implementação de novos processos de sínteses de nanopartículas tem ganhado destaque no cenário atual da sociedade. No contexto econômico, a busca por métodos que minimizem os custos dos processos já existentes é uma prioridade. Paralelamente, do ponto de vista ambiental, a procura por alternativas aos procedimentos tradicionais, frequentemente associados ao uso de substâncias químicas que geram resíduos prejudiciais ao meio ambiente, é imperativa.

Neste contexto, a síntese verde de nanopartículas se destaca por ser uma estratégia alternativa promissora aos métodos físicos e químicos tradicionais. O termo “redução” é usualmente empregado para descrever processos de síntese verde, uma vez que visam reduzir o lançamento de dejetos, a toxicidade, o consumo de energia, o uso de fontes não renováveis, entre outros aspectos.

Os extratos vegetais, normalmente aquosos, tornaram-se componentes fundamentais na síntese verde das nanopartículas. Uma das principais vantagens no uso dos extratos reside na possível presença de compostos fitoquímicos (como polifenóis, terpenoides, flavonoides, etc.) que atuam como agentes estabilizantes e redutores no processo de síntese, substituindo ou minimizando o uso de agentes químicos convencionais, o que é interessante do ponto de vista ambiental e do ponto de vista financeiro, pois minimiza os custos dos processos. Neste sentido, o extrato age reduzindo o íon metálico e formando uma camada protetora nas nanopartículas, impedindo a aglomeração.

Contudo, na síntese das nanopartículas empregando extratos vegetais, o controle da morfologia e do tamanho não é trivial. As características das nanopartículas formadas estão intrinsecamente ligadas à variedade de compostos presentes nos extratos, e por isso, as características podem ser alteradas de um extrato para o outro, mesmo quando o método de síntese utilizado permaneça constante.

Neste contexto, o presente trabalho visou uma avaliação da potencialidade de diferentes extratos vegetais e a síntese comparativa de

nanopartículas de ferro (Fe(NPs)), empregando os extratos mais promissores, segundo o método para determinação da atividade antioxidante pela redução do ferro (FRAP). A contribuição desta pesquisa está relacionada com o desenvolvimento de protocolos de síntese verde, com menores custos de produção, consumo de reagentes e com a manutenção de propriedades físico-químicas e microestruturais adequadas as aplicações como agentes catalíticos para degradação redutiva de contaminantes potencialmente tóxicos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Este trabalho visa sintetizar e caracterizar nanopartículas de ferro (Fe(NPs)) utilizando a metodologia de síntese verde, empregando diferentes proporções volumétricas dos extratos vegetais com minimização da utilização do agente químico  $\text{NaBH}_4$ , mas sem perdas significativas do potencial catalítico.

### 2.2 Objetivos específicos

- Preparar extratos vegetais aquosos das folhas da manga, eucalipto, goiaba, chá-verde e moringa.
- Identificar os três extratos vegetais com maiores potenciais redutores do íon férrico (FRAP).
- Sintetizar Fe(NPs) variando as proporções volumétricas de borohidreto de sódio e dos três extratos vegetais selecionados.
- Caracterizar as Fe(NPs) pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios X (MEV/EDS), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo com alta performance (FEG), espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF) e análise termogravimétrica.
- Avaliar comparativamente as Fe(NPs) sintetizadas em diferentes proporções de borohidreto de sódio e dos extratos vegetais.
- Avaliar o potencial catalítico das nanopartículas (Fe(NPs)) empregando a redução do contaminante 4-nitrofenol, utilizando a técnica de espectroscopia de Absorção Molecular (UV-Vis) para o monitoramento dos resultados.



- Realizar testes ecotoxicológicos do contaminante (4-nitrofenol) antes e após o processo de redução catalítica, a fim de avaliar a possível minimização na toxicidade do composto.
- Analisar a compatibilidade dos lixiviados das Fe(NPs) e a toxicidade do  $\text{NaBH}_4$  sobre os níveis tróficos dos testes ecotoxicológicos.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Métodos químicos de produção de nanopartículas

A síntese de nanopartículas mediada por rotas sustentáveis destaca-se como uma alternativa promissora aos métodos convencionais, físicos e químicos. Neste contexto, compostos bioativos presentes em extratos naturais de plantas e microrganismos desempenham papéis cruciais como agentes redutores e estabilizadores nestas sínteses (ARCHANA; JOSEPH PRINCE; KALAINATHAN, 2021).

A literatura evidencia que os métodos químicos tradicionais para produção de nanopartículas frequentemente empregam substâncias nocivas ao meio ambiente. A rota de microemulsão, por exemplo, consiste em uma síntese micelar reversa reconhecida por sua eficiência na produção de partículas com distribuição de tamanho e morfologia altamente uniforme. Contudo, esta abordagem utiliza substâncias como borohidreto de sódio, octano ( $C_8H_{18}$ ), brometo de cetiltrimetil amônio ( $C_{19}H_{42}BrN$ ), benzeno ( $C_6H_6$ ) etc., que são prejudiciais ao meio aquático, além de causar problemas como a irritação das vias respiratórias, da pele, dos olhos, queimaduras e até mesmo câncer aos profissionais que os manipulam em decorrência de uma contínua e grave exposição (LI *et al.*, 2006).

Outro método convencional é a co-precipitação química controlada, que utiliza substâncias precipitadoras que garantem a formação do precipitado. Embora esta rota sintética seja capaz de produzir nanopartículas muito pequenas, inferiores a 5 nm, ainda apresenta desvantagens relacionadas aos agentes precipitantes utilizados. Frequentemente utiliza-se a amônia ( $NH_3$ ), que pode ser prejudicial tanto para o meio aquático quanto para a atmosfera, pela liberação de gases, além de ser altamente tóxica às pessoas que a manuseiam, podendo causar irritação das vias aéreas, garganta e pele. Além disso, exposições prolongadas podem resultar em danos pulmonares irreversíveis, incluindo edema pulmonar. Outro agente precipitante utilizado é o hidróxido de sódio ( $NaOH$ ), que também apresenta desafios ambientais ao meio aquático caso não seja descartado de forma correta. O seu manuseio

necessita de alguns cuidados já que se trata de uma base extremamente forte (KE *et al.*, 2011).

O método da eletrodeposição de pulso emprega um ânodo de ferro (Fe) e um catodo de titânio (Ti), juntamente com substâncias ácidas que garantem um sistema adequado para formação das nanopartículas. Porém, esta síntese pode utilizar, por exemplo, o ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), que é prejudicial ao meio aquático e a algumas espécies de plantas e organismos. A exposição prolongada ao ácido bórico pode acarretar efeitos adversos, manifestados por sintomas como náuseas, vômitos, desconforto abdominal, diarreia, entre outros. O ácido bórico, apesar de ser um micronutriente essencial para o crescimento saudável das plantas, em excesso torna-se fitotóxico (MOHANTY, 2011).

A síntese das Fe(NPs) valência zero pode ocorrer a partir da rota química que utiliza o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e o sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ). Este método requer substâncias químicas e condições bem específicas de temperatura e pH para a formação destas nanopartículas. Contudo, a utilização de substâncias como o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) pode ser extremamente prejudicial a espécies de peixes, crustáceos e algas, com potencial de causar mutagenicidade de algumas espécies. Além disso, a manipulação direta dessa substância pode provocar irritação das vias aéreas, se ingerido, queimaduras severas na boca e garganta, assim como perfuração do estômago, esôfago, e vômitos (MUKHERJEE *et al.*, 2016).

Além dos agravantes químicos utilizados nas sínteses tradicionais, alguns procedimentos envolvem condições extremas, como altas pressões ou temperaturas, como nos métodos de deformação plástica severa e de redução da fase gasosa, respectivamente. Estas condições contribuem para um custo de produção elevado na síntese de nanopartículas.

O método da deformação plástica compreende a implementação de diversas técnicas, tais como a torção em alta pressão, a extrusão em canal angular e a laminação a frio. Este procedimento induz modificações substanciais na cristalinidade do material nanométrico produzido, resultando em características como alta densidade de defeitos, elevada energia superficial e propriedades mecânicas aprimoradas. Tais atributos conferem ao material

nanométrico obtido diversas aplicações em contextos científicos e tecnológicos (EDALATI *et al.*, 2022).

No método de redução da fase gasosa para a síntese de nanopartículas, empregam-se precursores gasosos para viabilizar a formação de partículas nanométricas. Este procedimento envolve a introdução controlada de vapores contendo precursores que contêm os elementos desejados em uma atmosfera controlada, promovendo a redução química e nucleação das nanopartículas. A metodologia proporciona um controle preciso sobre o tamanho e a distribuição das partículas, conferindo-lhes propriedades distintas que as tornam aplicáveis em diversos contextos (KUMFERA *et al.*, 2011).

Assim, uma análise sistêmica dos métodos químicos tradicionais de formação de nanopartículas revela que a produção em larga escala pode gerar problemas ao meio ambiente devido ao uso de algumas substâncias tóxicas em seus procedimentos de síntese (RANA *et al.*, 2018).

### **3.2 Síntese verde**

Diante desse cenário, métodos alternativos de síntese têm ganhado destaque nas últimas décadas. Esses métodos derivam-se dos conceitos da química verde, que buscam desenvolver processos químicos minimizando o impacto ambiental, promovendo a sustentabilidade. Neste sentido, a química verde passou a promover a utilização de organismos vivos, enzimas e extratos vegetais em processos de síntese, proporcionando rotas mais sustentáveis, que deram origem à síntese verde. Mais especificamente, em 1991, John Warner e Paul Anastas, membros da agência ambiental norte-americana *Environmental Protection Agency* (EPA), definiram, pela primeira vez, o conceito de “síntese verde”. Embora haja diversas definições desse conceito, a palavra “Redução” é comumente associada, refletindo as intenções desses procedimentos, que buscam reduzir o consumo de energia, dejetos, toxicidade, o uso de fontes não renováveis, entre outras.

Em termos mais específicos, a síntese verde destaca-se por meio de métodos que visam a minimização do impacto ambiental através da implementação de abordagens sustentáveis. Comumente, são empregados agentes redutores naturais, fontes de energia mais eficientes e ecologicamente

limpas, e matérias-primas renováveis, entre outras características. O propósito subjacente a essas práticas é fomentar a formação de nanopartículas com aplicabilidade diversificada, abrangendo áreas como a medicina, a indústria alimentícia, a agricultura e a remediação ambiental (NAIKOO *et al.*, 2021).

A síntese verde de nanopartículas emerge como uma abordagem significativa alinhada aos princípios de sustentabilidade estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU) em setembro de 2017. Esta prática demonstra uma conexão direta com o princípio do desenvolvimento industrial inclusivo e sustentável, buscando métodos alternativos que minimizem o impacto ambiental. Destacam-se, nesse contexto, a promoção de energias limpas e a adoção de padrões de consumo e produção sustentáveis de materiais (AUSTRALIAN URBAN OBSERVATORY, 2020).

Além disso, a aplicação das nanopartículas pode, de maneira indireta, contribuir para princípios relacionados à preservação ambiental, como o saneamento da água e a conservação da vida aquática e terrestre. Isso é possível através da capacidade dessas nanopartículas em remover metais pesados e contaminantes potencialmente tóxicos, oferecendo uma abordagem inovadora e promissora para mitigar os impactos adversos desses poluentes. Este enfoque não apenas ressoa com a Agenda 2030 da ONU, mas também oferece contribuições tangíveis para a consecução de objetivos específicos relacionados à sustentabilidade ambiental e industrial (AUSTRALIAN URBAN OBSERVATORY, 2020).

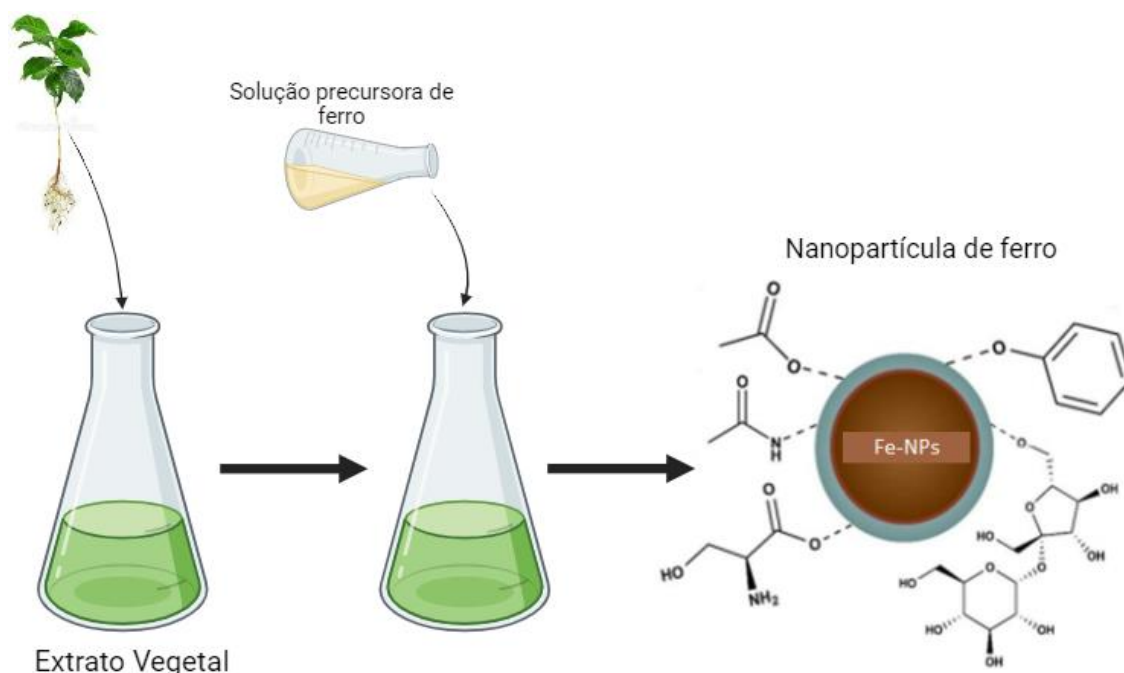
A síntese verde pode ser classificada conforme os princípios sustentáveis: síntese baseada em catálise, síntese em água, síntese em escala atômica, biossíntese (que emprega extratos, enzimas e microrganismos), síntese com matérias-primas renováveis, etc. Com o passar do tempo, esse conceito começou a ser explorado em âmbito mundial e então passou a ser aplicado na síntese de nanopartículas. Frequentemente, extratos vegetais são empregados com princípios de redução e estabilização das nanopartículas em decorrência de sua matriz rica em diversos compostos, como polifenóis, açúcares redutores, aminoácidos, terpenos, flavonoides entre outros (PUTHUKKARA P; JOSE T, 2021).

### 3.2.1 Extratos vegetais

Os extratos vegetais são empregados na síntese verde das nanopartículas por apresentarem uma série de metabólitos secundários e componentes bioativos, como polifenóis, flavonoides, ácidos orgânicos, aminoácidos, terpenos, açúcares redutores, vitaminas, entre outros. Esses componentes desempenham papéis essenciais na redução de íons metálicos e na estabilização das nanopartículas, minimizando a formação de aglomerados. As mais diversas partes das plantas (como folhas, raízes, caules, frutos, sementes etc.) podem ser empregadas neste tipo de síntese, desde que apresentem a capacidade de atuar como agente redutor e estabilizador (KHAIRUL HANIF MOHD NAZRI; SAPAWE, 2020).

A figura 1 ilustra, de forma simplificada, o papel do extrato vegetal de diferentes partes das plantas na síntese de Fe(NPs).

**Figura 1: Síntese verde de nanopartículas de ferro empregando extrato vegetal.**



**Fonte: Autoria própria, biorender (2023).**

Neste processo, o extrato desempenha a função crucial de agente redutor e estabilizador, graças à presença de metabólitos secundários, como terpenos, flavonoides, açúcares redutores entre outros, que realizam um

bloqueio sobre as nanopartículas, prevenindo a formação de aglomerados e posterior precipitação (NAIKOO *et al.*, 2021).

Dessa forma, considerando a importância dessas características indispensáveis aos extratos, os pesquisadores normalmente realizam ensaios preliminares principalmente para determinação da capacidade redutora, que é um ponto-chave. Uma metodologia frequentemente aplicada é o método para determinação da atividade antioxidante pela redução do ferro (FRAP), especialmente quando as nanopartículas a serem formadas são à base de ferro. Logo, o FRAP é um importante parâmetro utilizado para destacar quais extratos poderiam atuar como melhores agentes redutores (NAIKOO *et al.*, 2021).

A tabela 1 apresenta alguns extratos das folhas de plantas que, segundo a literatura, são promissores na síntese de Fe(NPs).

**Tabela 1: Extratos de folhas promissores na síntese das nanopartículas.**

| <b>Extrato de folhas</b>                  | <b>Morfologia</b>                           | <b>Tamanho médio de partícula (nm)</b> | <b>Referência</b>                        |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|
| Chá verde<br>( <i>Camellia sinensis</i> ) | Fe(NPs) dispersas e parcialmente homogêneas | 116                                    | (KSV, 2017)                              |
| Eucalipto<br>( <i>Eucalyptus</i> )        | Fe(NPs) cúbicas e dispersas                 | 40 a 60                                | (KHAIRUL HANIF MOHD NAZRI; SAPAWE, 2020) |
| Manga<br>( <i>Mangifera indica</i> )      | Fe(NPs) esféricas                           | 200 a 400                              | (ZULFIKAR <i>et al.</i> , 2021)          |
| Goiaba<br>( <i>Psidium guajava</i> )      | Fe(NPs) homogêneas e parcialmente dispersas | 1,8 a 3,9                              | (SOMCHAIDEE; TEDSREE, 2018)              |
| Moringa<br>( <i>Moringa oleífera</i> )    | Formato esférico, homogêneas e dispersas    | 3,4 a 7,4                              | (KATATA-SERU <i>et al.</i> , 2018)       |

**Fonte: Autoria própria (2023).**

Por meio da tabela 1, torna-se evidente que as folhas de diversas plantas são capazes de desempenhar um papel significativo na síntese verde

das Fe(NPs). É perceptível que cada extrato é responsável por contribuir com características únicas às nanopartículas, ou seja, cada extrato confere uma morfologia, aplicação e tamanho às nanopartículas, sendo que estas características variam de um extrato para outro em decorrência dos diferentes componentes bioativos presentes. Diante disso, pode-se destacar que uma desvantagem associada à utilização de extratos na síntese é a complexidade no controle do tamanho e da morfologia das nanopartículas (KHAIRUL HANIF MOHD NAZRI; SAPAWE, 2020).

### 3.3 Nanotecnologia

O termo “Nano” é um prefixo que denota dimensões físicas correspondentes a um bilionésimo do metro ( $10^{-9}$  m). Devido a essas dimensões, a nanotecnologia foi capaz de revolucionar o mundo conceitual, possibilitando a manipulação de estruturas em escalas extremamente reduzidas, assim explorando propriedades intrínsecas, tais como geometria, estrutura eletrônica, condutividade e magnetismo, ou seja, destacando as características individuais das partículas. O conceito de nanotecnologia foi inicialmente abordado em 1959 no instituto de tecnologia da Califórnia por Richard Feynman, um renomado cientista conhecido por suas contribuições à eletrodinâmica quântica (TOMA E. 2016; HUBER, 2005).

A partir de 1959, o desenvolvimento da nanotecnologia experimentou um progresso acelerado. Em 1981, os cientistas Gerd Binnig e Heinrich Rohrer anunciaram a criação do microscópio de tunelamento, um equipamento que viabilizou a manipulação em escalas que vão do nanométrico à escala atômica. Estima-se que a produção industrial de nanomateriais atingiu 58.000 toneladas por ano em 2020 (TOMA E. 2016; CHUNG et al., 2016; BAO et al., 2021).

Embora muitos considerem que a nanotecnologia está restrita às dimensões de 10-100 nm, tal perspectiva é considerada inadequada, dado que as propriedades físicas evoluem de maneira contínua. Assim, o que é manipulado em escala nanométrica é relevante em maiores escalas (TOMA E. 2016; CHUNG et al., 2016).



### 3.3.1 Nanopartículas

As nanopartículas assumiram uma perspectiva inovadora com o advento do conhecimento da nanotecnologia, mais especificamente quando o monitoramento individual das partículas foi possível (TOMA E. 2016; HUBER, 2005; YADI *et al.*, 2018). As partículas nanométricas apresentam propriedades específicas em virtude de sua proximidade com as dimensões átomo-moleculares, envolvendo fenômenos e conceitos tanto da física quântica quanto da clássica. Uma simples analogia, referente a átomos ou moléculas nanométricas, revela que um cubo com 1 nm de aresta possui a capacidade de abrigar 7 átomos por aresta, nesta forma  $7^3 = 343$  átomos em seu volume, sendo que destes 343 átomos 210 estão na superfície, ou seja, 60%, atribuindo elevadas áreas superficiais (TOMA E. 2016; SUN *et al.*, 2006).

Átomos superficiais distinguem-se de átomos centralizados por apresentarem uma face voltada ao meio externo, permitindo interações com outros átomos e moléculas por meio de adsorções químicas, ligações químicas covalentes e eletrostáticas. Dessa forma, esses átomos superficiais são alvos de estudos visando novas propriedades e compatibilidades com o meio externo, almejando novas aplicações em diversas áreas, como a medicina, a indústria alimentícia, a agricultura e a remediação ambiental (TOMA E. 2016).

Além dessa característica que diferencia os sistemas nanométricos, o movimento Browniano, definido como o movimento aleatório das partículas suspensas em um fluido, resultante de colisões com átomos ou moléculas em um gás ou líquido, é favorecido devido ao menor tamanho das partículas, conferindo-lhes mobilidade. Desta maneira, é preciso pensar em formas para não ocorrer a aglomeração por meio das forças superficiais, para isso são empregadas modificações químicas que proporcionam maior estabilidade às partículas, impedindo a aglomeração e gerando novas funcionalidades (TOMA E. 2016; CHUNG *et al.*, 2016).

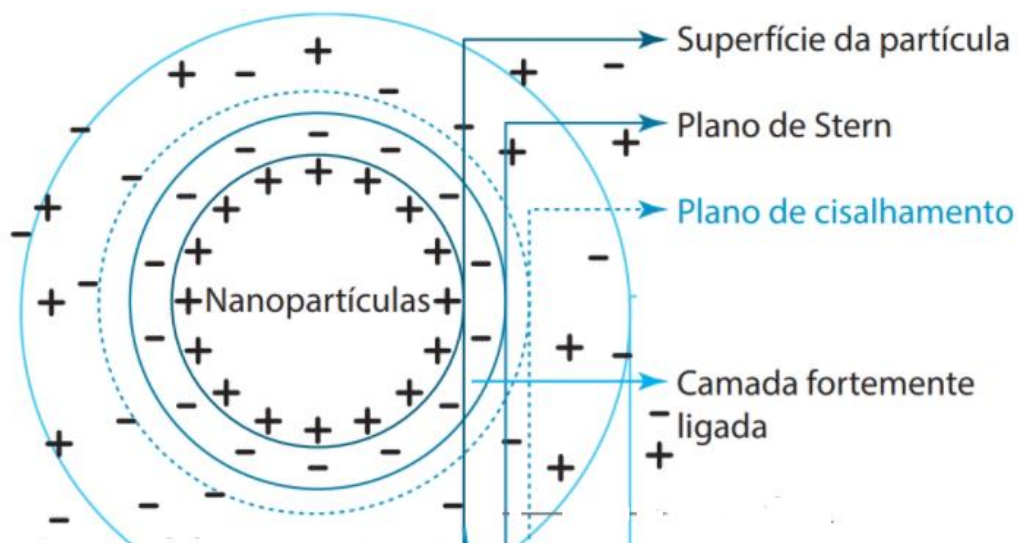
A literatura sugere que as nanopartículas podem apresentar diversas aplicações, incluindo o tratamento de metais potencialmente tóxicos e corantes. A síntese verde suscita considerável interesse, especialmente sob a perspectiva ambiental, em resposta à crescente apreensão na comunidade

científica acerca da emissão de contaminantes emergentes. Estes constituem compostos que têm experimentado uma utilização intensificada nas diversas indústrias e não são efetivamente tratados por instalações de saneamento convencionais. Exemplos notáveis incluem o 4-nitrofenol, que exhibe diversas aplicações sobre tudo nas indústrias de herbicidas, pesticidas, produtos farmacêuticos entre outros (SEBASTIAN; NANGIA; PRASAD, 2018; ALTAF *et al.*, 2021).

### 3.3.2 Estabilidade das nanopartículas

A estabilidade das nanopartículas é aspecto crucial nas aplicações, estando diretamente associada à distribuição de cargas e às forças que atuam nas superfícies dessas partículas. Quando em solução, as cargas presentes na superfície das nanopartículas são equilibradas pela adsorção de íons de carga oposta, obedecendo à lei da atração e repulsão entre partículas. A partir desta interação, se forma a chamada camada de Stern, uma camada fortemente aderida à partícula. Além dessa camada fortemente aderida, existe outra camada iônica que está fracamente ligada a primeira, sendo responsável por gerar um plano de cisalhamento. Esse plano é essencial na determinação do potencial elétrico efetivo na superfície dessa dupla camada, também conhecido como potencial zeta, conforme ilustrado na figura 2. No que se refere ao potencial zeta, quanto maior o seu módulo, maior será a repulsão eletrostática entre as partículas, resultando em uma emulsão mais estável (TOMA E. 2016; ZHANG *et al.*, 2008).

**Figura 2: Distribuição das cargas elétricas das nanopartículas em solução, com as respectivas camadas (editado).**



Fonte: Toma E., Editora Blucher, (2016).

A presença de compostos como surfactantes, polímeros e outras moléculas em extratos vegetais, como os compostos fenólicos, na superfície de nanopartículas desempenham um papel fundamental na prevenção da interação intensa entre elas, evitando a formação de aglomerados. Esses compostos proporcionam um bloqueio na superfície dos núcleos metálicos (TOMA E. 2016; HUBER, 2005; BASNET *et al.*, 2018).

Neste contexto, para assegurar a estabilidade de nanopartículas suspensas, é necessário controlar as cargas e forças na superfície do material (força iônica, pH e efeitos repulsivos). Além disso, modificações químicas podem ser empregadas, mais especificamente, agentes estabilizantes como agentes catiônicos, aniônicos, surfactantes e extratos vegetais (fenóis) para evitar a aglomeração. Caso a proteção não seja eficaz, as nanopartículas tendem a se aglomerar e precipitar (TOMA E. 2016; CHUNG *et al.*, 2016).

Em meio aquoso, as nanopartículas podem apresentar cargas positivas e negativas, dependendo do pH da solução. Desta forma, as propriedades das nanopartículas estão intrinsecamente ligadas ao solvente e às moléculas às quais estão expostas (TOMA E. 2016; CHUNG *et al.*, 2016).

### 3.3.3 Morfologia das nanopartículas

Nas sínteses de nanopartículas mediadas por extratos vegetais, o controle do tamanho e da morfologia é uma tarefa desafiadora uma vez que esses extratos são compostos por uma diversidade de substâncias, tais como aminoácidos, polifenóis, flavonoides, terpenos, bases nitrogenadas e açúcares redutores. Além de desempenharem papéis na determinação da morfologia das nanopartículas, esses compostos atuam como agentes redutores e estabilizadores.

A morfologia desempenha um papel essencial na influência das propriedades das nanopartículas, sendo determinante para as aplicações potenciais, as quais são intrinsecamente dependentes das dimensões e da estrutura do material. A relação entre a morfologia e o potencial catalítico é particularmente significativa, uma vez que partículas de maior dimensão tendem a apresentar áreas superficiais reduzidas, resultando em desempenho catalítico inferior (BASNET et al., 2018).

No contexto da síntese de nanopartículas utilizando extratos vegetais, diversos fatores podem ser gerenciados para efetuar o controle morfológico desejado. Inicialmente, destaca-se a concentração do extrato vegetal, a qual exerce influência direta na taxa de redução e nucleação. Outro fator preponderante é a relação entre a solução precursora metálica e o extrato vegetal, uma vez que ajustes nesse parâmetro têm o potencial de modular a presença dos agentes redutores durante o processo de síntese, impactando, consequentemente, na morfologia das nanopartículas formadas. Adicionalmente, a temperatura de reação figura como um elemento crítico, interferindo na cinética do processo ao modular as taxas de nucleação e crescimento das nanopartículas. Da mesma forma, o pH da solução desempenha um papel significativo ao influenciar as cargas superficiais das nanopartículas. Cada um desses parâmetros está intrinsecamente associado à morfologia resultante das nanopartículas, demandando, assim, ajustes experimentais criteriosos para a otimização do processo de síntese e a obtenção da morfologia desejada (KHAIRUL HANIF MOHD NAZRI; SAPAWE, 2020; AZADI; KARIMI-JASHNI; ZERAFAT, 2018; STAN *et al.*, 2017).

A seguir, são apresentados estudos que incorporaram extratos vegetais no procedimento de síntese de nanopartículas, resultando na obtenção de distintas morfologias e tamanhos de partículas. Em alguns casos, destacam-se as aplicações desses materiais nanométricos.

A utilização do extrato de folhas de *Azadirachta indica*, por exemplo, resultou na obtenção de nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de diferentes tamanhos, apresentando uma morfologia esférica uniforme (LÓPEZ; ANTUCH, 2020). Similarmente, o extrato de *Euforbia cochinchinensis* foi empregado na síntese de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para a remoção de doxorrubicina da água, apresentando uma eficiência de 80%, com a obtenção de nanopartículas magnéticas esféricas (WENG *et al.*, 2018)

Nanopartículas esféricas foram preparadas por Basavaiah e colaboradores (2018) utilizando o extrato da vagem de *Dolichos lablab*; os compostos polifenólicos presentes, como as kievitonas, atuam como agentes redutores e estabilizadores. Essas nanopartículas foram empregadas na remoção de corantes, sendo a taxa de adsorção fortemente dependente do pH (BASAVAIAH; KAHSAY; RAMADEVI, 2018).

Nanopartículas de ferro foram biossintetizadas com o extrato de Chá Oolong com o intuito de promover a degradação do corante verde malaquita. As nanopartículas apresentaram tamanhos entre 40-50 nm e forma esférica cristalina (SMULEAC *et al.*, 2011).

A melancia, utilizada como agente redutor e estabilizador na síntese de Fe(NPs), demonstrou atividade catalítica na síntese do 2-oxo-1,2,3,4-tetra-hidropirimidina. As nanopartículas apresentaram tamanhos entre 16-20 nm, com formato esférico altamente cristalino (VENKATESH *et al.*, 2008). Além disso, Fe(NPs) com tamanhos entre 80-100 nm e morfologia esférica irregular foram sintetizadas com o auxílio do extrato de *Tridox procumbens*, sendo empregadas na inibição de bactérias *Pseudomonas aeruginosa* (KIRUBA DANIEL *et al.*, 2013).

De maneira similar, nanopartículas de ferro em forma esférica foram sintetizadas por meio do extrato do Arbusto *Dodonaea viscosa*, com tamanhos entre 50-60 nm, sendo empregadas em atividades antimicrobianas contra agentes patogênicos (EFTEKHARI *et al.*, 2015).

Stan e colaboradores (2017) empregaram extratos aquosos de casca de limão (*Citrus limon*), uva preta (*Vitis vinifera*) e pepino (*Cucumis sativus*) na síntese de nanopartículas de magnetita. As micrografias indicam a formação de agregados irregulares, com diferentes formas e comprimentos, sendo uma mistura de morfologias. Essas nanopartículas foram eficazes na remoção de vários antibióticos da água, com uma capacidade de remoção de 90% (STAN *et al.*, 2017).

A casca de coco (*Cocos nucifera*) foi utilizada na síntese de nanopartículas de magnetita, com o extrato do coco sendo rico em ácido benzoico e ácido cafeico, que atuam como agentes redutores e estabilizadores. As nanopartículas resultantes apresentaram morfologia irregular com tamanhos não uniformes, sendo empregadas na remoção de cálcio e cádmio de soluções aquosas (SEBASTIAN; NANGIA; PRASAD, 2018). As algas marrons (*Sargassum muticum*) foram utilizadas como agentes redutores e estabilizadores na síntese de Fe(NPs), apresentando morfologia cúbica cristalina, com tamanhos entre 17-25 nm (MAHDAVI *et al.*, 2013).

Diante disto, a revisão da literatura revela que é possível obter nanopartículas com diversas morfologias e tamanhos, empregando extratos de plantas como agentes redutores e estabilizadores. A morfologia das nanopartículas sintetizadas está intimamente ligada ao extrato utilizado, incluindo seus componentes bioativos, e também está vinculada às condições de síntese, como temperatura e pH. Então, diversos desafios precisam ser superados.

### **3.4 Aplicações ambientais das Fe(NPs)**

Existem várias abordagens verdes para a síntese de nanopartículas de ferro a partir de fitoquímicos redutores e estabilizadores. Estas nanopartículas à base de ferro são importantes mecanismos na redução da poluição ambiental, atuando na degradação de corantes orgânicos, poluentes orgânicos clorados e remoção de metais potencialmente tóxicos, por exemplo, o cromo.

### 3.4.1 Degradação de corantes

A degradação de corantes por meio de nanopartículas de ferro biossintetizadas tornou-se um tema amplamente discutido na literatura. Hoag e colaboradores (2009) realizaram a síntese de nanopartículas de ferro empregando o extrato de chá-verde como agente redutor e estabilizador, visando a degradação do azul de bromotimol ( $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$ ). Nesse processo, foi empregado o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) para intensificar a capacidade de degradação, resultando na rápida decomposição do corante (HOAG *et al.*, 2009; SAIF; TAHIR; CHEN, 2016).

Outro estudo empregou novamente o extrato do chá-verde para síntese de Fe(NPs), desta vez visando as degradações catalíticas dos corantes azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) e laranja de metila ( $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ). Para concentrações entre 10 e 200 mg L<sup>-1</sup> dos corantes, as remoções foram completas, com 80% do azul de metileno degradado em 5 minutos e 80% do laranja de metila degradado após 1 hora de reação. As degradações de 100% ocorreram após 200 e 350 minutos para o azul de metileno e laranja de metila, respectivamente (SHAHWAN *et al.*, 2011; SAIF; TAHIR; CHEN, 2016).

As Fe(NPs) mediadas pelo extrato de eucalipto foram empregadas na adsorção do corante ácido preto 194 ( $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$ ). Observou-se uma adsorção de 1,6 g de corante por grama de nanopartículas à temperatura de 25 °C. Os resultados obtidos por Wang e colaboradores (2014) foram promissores uma vez que o corante ácido preto 194 foi 100% degradado e 87% do carbono orgânico total foi removido (WANG; FANG; MEGHARAJ, 2014; SAIF; TAHIR; CHEN, 2016). Portanto, a degradação de corantes por meio de Fe(NPs) sintetizadas por extratos vegetais apresenta um grande potencial. Para se obter uma elevada degradação dos corantes, alguns fatores devem ser levados em consideração, como a concentração do corante, concentração das nanopartículas, temperatura e pH da solução (WANG; FANG; MEGHARAJ, 2014; SAIF; TAHIR; CHEN, 2016).

### 3.4.2 Remoção de metais potencialmente tóxicos

As Fe(NPs) também emergem como agentes promissores na remoção e adsorção de metais potencialmente tóxicos. A elevada presença desses metais no ambiente pode acarretar sérios impactos, como a bioacumulação em espécies marinhas, com repercussões em diferentes níveis tróficos. As Fe(NPs) sintetizadas com o auxílio de extratos de plantas têm sido empregadas com sucesso na remoção de alguns metais como o cromo, arsênio, cádmio, níquel entre outros (Li *et al.*, 2006).

A adsorção do cromo (IV) foi realizada em um estudo conduzido por Madhavi e colaboradores (2013), utilizando Fe(NPs) sintetizadas com o extrato das folhas de glóbulos de *Eucaliptos*. Nesse estudo, a maior eficiência de adsorção obtida foi de 98,1% em um tempo de reação de 30 minutos com concentração de 0,8 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas (SAIF; TAHIR; CHEN, 2016).

Em uma abordagem mais recente, Xião e colaboradores (2016) empregaram as Fe(NPs) sintetizadas com quatro extratos de plantas para a remoção do cromo (IV). Os extratos utilizados foram de *S. jambos* (L.), *Alston* (SJA), *chá Oolong* (OT) e *A. moluccana*. Os resultados indicaram que as nanopartículas sintetizadas com o extrato de *Alston* (SJA) apresentaram notável capacidade de remoção, atingindo 91,9% em 5 minutos e 100% em 60 minutos, destacando-se como um dos extratos mais eficazes para a remoção desse metal (SAIF; TAHIR; CHEN, 2016; XIAO *et al.*, 2016).

Nanopartículas de óxido de ferro, sintetizadas com o extrato da casca de tangerina, demonstraram eficácia na remoção de cádmio em corpos d'água, com uma remoção máxima de 90% em pH 4 após 90 minutos de reação. Da mesma maneira, foram sintetizadas nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas, por Nithya e colaboradores (2017), com o auxílio do extrato da fruta *Lantana camara* para remoção de Níquel (II) de soluções aquosas. A otimização de parâmetros como pH, temperatura, dosagem do adsorvente, concentração da solução estoque e tempo de contato foram realizadas para maximizar a eficiência do processo de adsorção, sendo o pH 6 selecionado como mais adequado para o procedimento (EHRAMPOUSH *et al.*, 2015; NITHYA *et al.*, 2018).



Em um estudo de Mahmoud e colaboradores (2016), nanopartículas de óxido de ferro magnético revestidas com suporte de amino sílica foram sintetizadas e aplicadas na adsorção de íons metálicos como chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), cádmio ( $\text{Cd}^{+2}$ ) e Mercúrio ( $\text{Hg}^{+2}$ ). Os resultados indicaram que os íons  $\text{Pb}^{+2}$  exibiram uma capacidade de adsorção superior (AKCHICHE; ABBA; SAGGAI, 2021).

Deste modo, a utilização de Fe(NPs) sintetizadas por extratos vegetais destaca-se como uma estratégia promissora na remoção de metais tóxicos, com potencial aplicação em contextos ambientais e de tratamento de águas contaminadas.

### 3.4.3 4-Nitrofenol

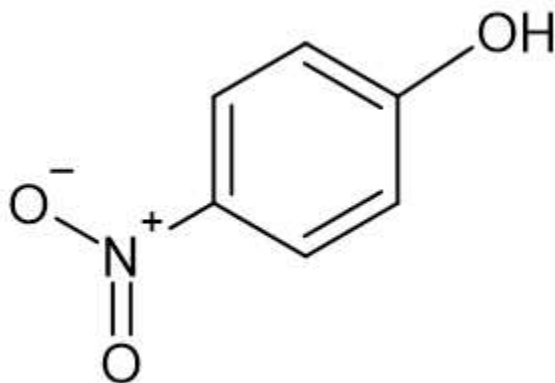
A crescente preocupação com os contaminantes potencialmente tóxicos tem ganhado destaque devido ao aumento da presença desses compostos no meio ambiente, especialmente devido à limitação dos métodos convencionais de tratamento de esgoto. O 4-nitrofenol ou p-nitrofenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ ) pode ser considerado um desses contaminantes, sendo amplamente empregado como matéria-prima na indústria química principalmente para a fabricação de herbicidas, pesticidas, corantes sintéticos e produtos farmacêuticos, o que ressalta sua significativa contribuição para a contaminação ambiental (SHAOQING; JUN; JIANLONG, 2010).

O contato com o 4-nitrofenol pode provocar sérios problemas de saúde, incluindo irritação nos olhos e pele, distúrbios no sangue, danos aos rins e fígado. Além disso, exposições prolongadas a esse contaminante podem resultar em envenenamento e danos ao sistema nervoso central (SHAOQING; JUN; JIANLONG, 2010).

Uma das características mais marcantes e preocupantes do 4-nitrofenol é sua alta estabilidade e solubilidade em água, tornando-o um contaminante comum em efluentes industriais e agrícolas, representando um sério risco para a saúde pública e ao meio ambiente. O fato se agrava se levarmos em consideração suas características mutagênicas, carcinogênicas e seu potencial

bioacumulativo na cadeia alimentar (PANDO, 2019). A figura 3 apresenta a fórmula estrutural do composto:

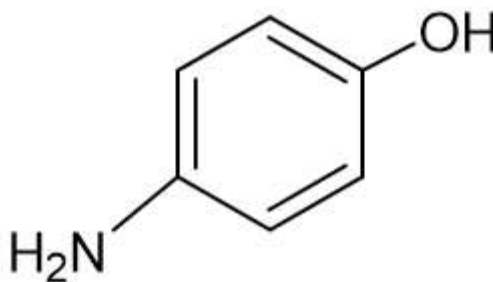
**Figura 3: Fórmula estrutural do 4-nitrofenol.**



**Fonte: Autoria própria, ChemSketch (2023).**

Diante desse contexto de extrema importância, o projeto propõe a utilização de nanopartículas de ferro na redução catalítica do 4-nitrofenol. Nessa reação, as nanopartículas atuam como catalisadores/adsorventes para a redução desse efluente a 4-aminofenol ( $C_6H_7NO$ ) (SRAVANTHI; AYODHYA; SWAMY, 2019), que tem a fórmula química apresentada na figura 4:

**Figura 4: Fórmula estrutural do 4-aminofenol.**

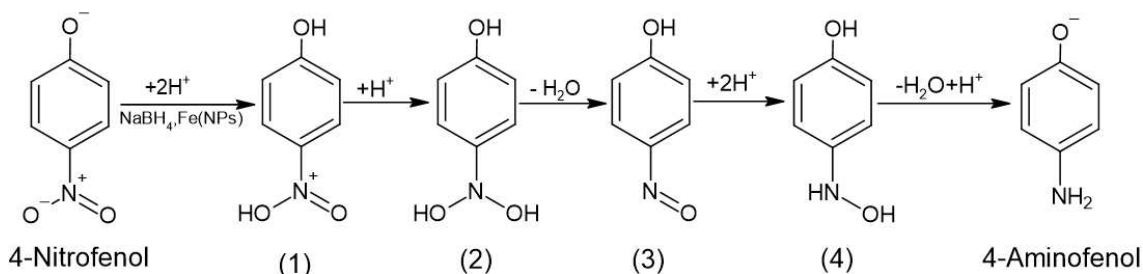


**Fonte: Autoria própria, ChemSketch (2023).**

O 4-nitrofenol é extremamente tóxico por ser um composto nitroaromático, com a presença do grupo “NO<sub>2</sub>” em sua estrutura. Sua redução catalítica para o 4-aminofenol gera um composto que, segundo a literatura, é

233 vezes menos tóxico do que o 4-nitrofenol (AMEZQUITA GARCIA *et al.*, 2017). A figura 5 ilustra o processo de redução catalítica do composto.

**Figura 5: Processo de redução catalítica do 4-nitrofenol a 4-aminofenol.**



**Fonte: Autoria própria, ChemSketch (2023).**

No esquema, o processo de redução ocorre na presença do  $NaBH_4$ , que atua como agente redutor e alcalinizante do meio reacional (pH 9), proporcionando a conversão do 4-nitrofenol a 4-nitrofenolato. As  $Fe(NPs)$  atuam como adsorventes na reação. Neste sentido, focalizando a mudança estrutural do composto, em (1) ocorre a adição de dois íons ( $H^+$ ) à estrutura, um referente à formação do 4-nitrofenolato e o outro ao grupo nitro. Na sequência, em (2), é incorporado à estrutura mais um íon ( $H^+$ ), novamente ao grupo nitro. Com isso, ocorre o desprendimento de uma molécula de água da estrutura, permanecendo apenas um oxigênio ligado ao nitrogênio (3). No passo (4), dois íons  $H^+$  são novamente incorporados à estrutura do composto. Por fim, após a etapa (4), ocorre a perda de uma molécula de  $H_2O$  e a adição de um íon  $H^+$ , promovendo a formação do 4-aminofenol. De maneira geral, trata-se também de um processo de adsorção que ocorre na superfície das  $Fe(NPs)$ , que é essencial para acelerar e promover o processo. Além disso, o  $NaBH_4$  também é crucial para o procedimento, desempenhando dois papéis essenciais durante a redução (SRAVANTHI; AYODHYA; SWAMY, 2019; KONG *et al.*, 2017).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho visou a síntese verde de Fe(NPs), caracterização e estudos de aplicação na degradação do 4-nitrofenol. Inicialmente, procedeu-se a preparação dos extratos vegetais a partir das folhas da manga, eucalipto, goiaba, moringa e de chá-verde, que atuaram como agentes redutores e estabilizadores na síntese das nanopartículas.

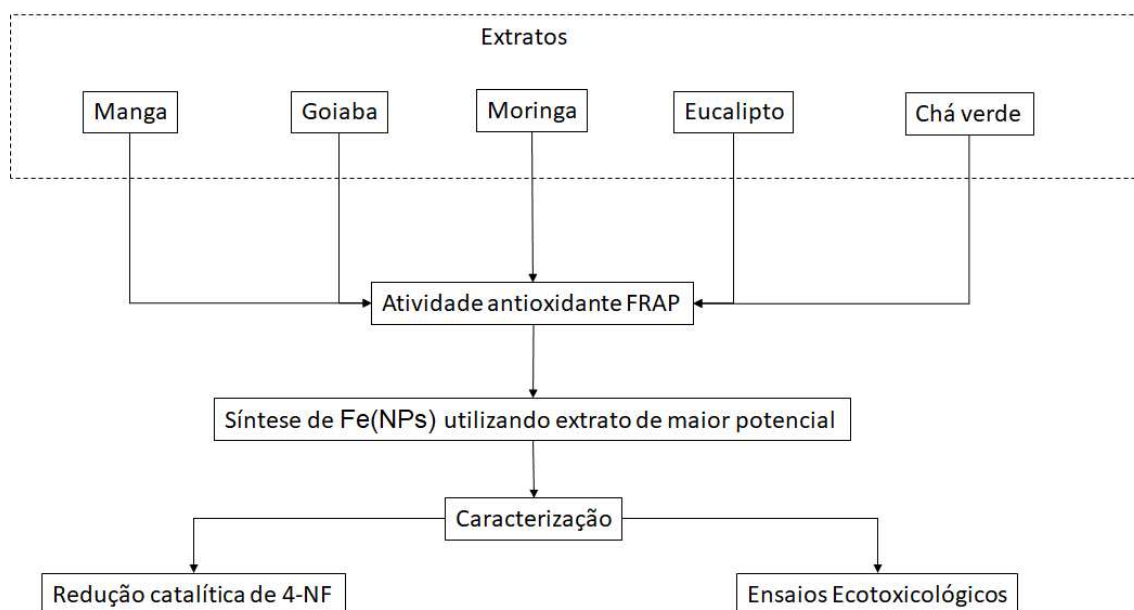
Após a obtenção dos extratos, empregou-se o método da determinação da atividade antioxidante pela redução do ferro (FRAP) para identificar aqueles com melhores propriedades antioxidantes, um importante parâmetro para avaliar a eficácia dos extratos como agentes redutores. Assim, os três extratos com as atividades antioxidantes mais promissoras foram empregados, em diferentes proporções volumétricas, na síntese comparativa das Fe(NPs). Desta forma, pretendeu-se analisar a influência de diferentes extratos vegetais na morfologia, cristalinidade, e outros aspectos das nanopartículas.

Para a caracterização das Fe(NPs), foram empregadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios X (MEV-EDS), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo com alta performance (FEG), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF) e análise termogravimétrica.

Posteriormente à síntese das nanopartículas, foi conduzida uma avaliação de sua capacidade de redução catalítica sobre o contaminante 4-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ ), com a expectativa que ocorresse a conversão do contaminante a 4-aminofenol ( $C_6H_7NO$ ). Por fim, foram realizados testes ecotoxicológicos utilizando a *Artêmia salina* e *Lemna minor*, empregando o 4-nitrofenol antes e após o processo de redução catalítica, a fim de se analisar possíveis reduções na toxicidade do contaminante em diferentes níveis tróficos. Além disso, nos testes ecotoxicológicos, também foram avaliados os lixiviados das Fe(NPs) e o  $NaBH_4$ , analisando novamente a toxicidade sobre os níveis tróficos.

A figura 6 apresenta um fluxograma geral dos procedimentos abordados no projeto.

**Figura 6: Fluxograma geral dos procedimentos.**



Fonte: Autoria própria (2023).

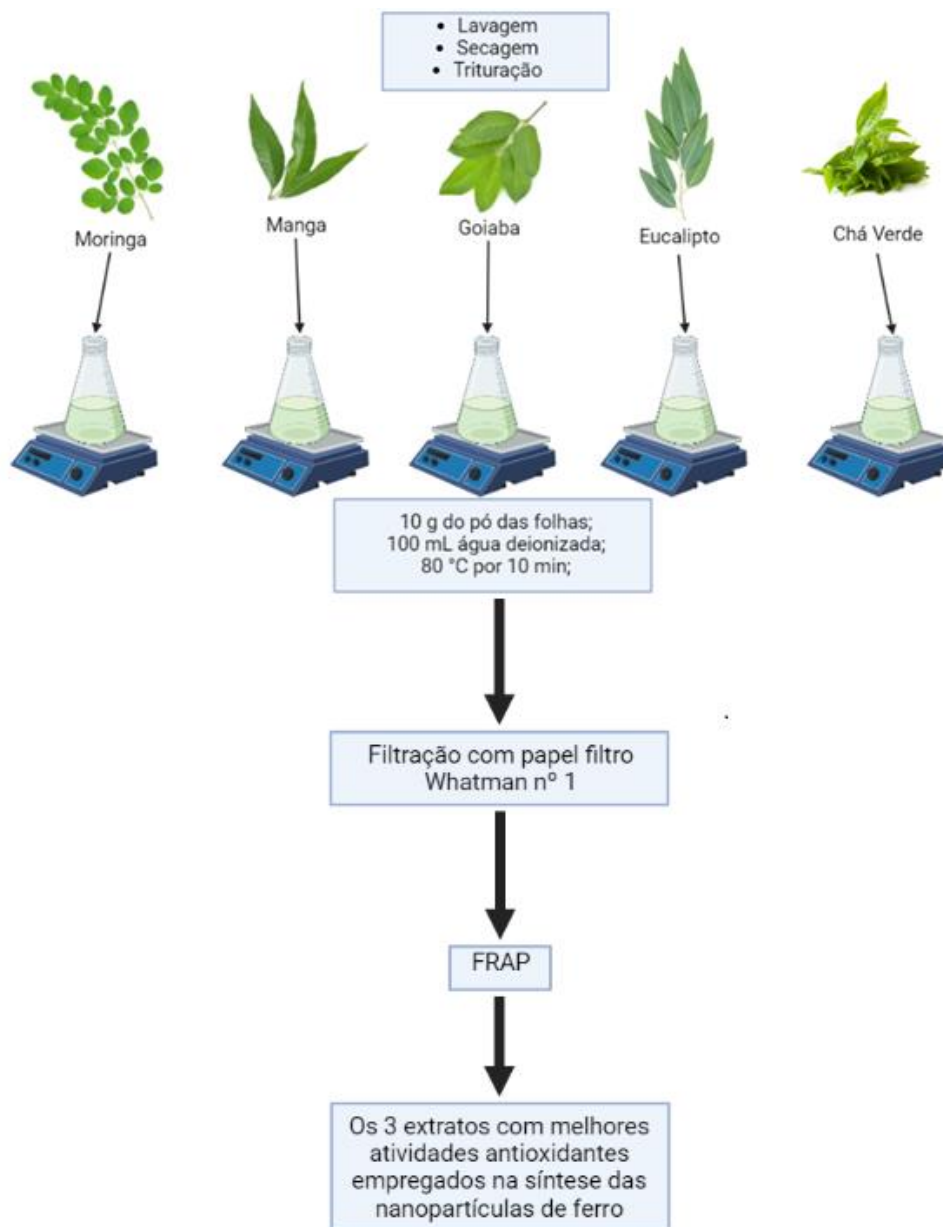
#### 4.1 Preparo dos extratos vegetais

O procedimento de extração seguiu a metodologia proposta por Samari e colaboradores (2018), com modificações. Nesse contexto, as folhas da *Mangifera indica* (manga), *Psidium guajava* (goiaba), *Eucalyptus* (eucalipto), *Moringa oleífera* e *Camellia sinensis* (chá-verde) foram coletadas durante o verão em Votuporanga-SP. Após a coleta, as folhas foram cuidadosamente lavadas com água destilada e posteriormente secas à temperatura ambiente na sombra, para minimizar a perda de compostos que desempenham funções de redução e estabilização das nanopartículas. As folhas secas foram trituradas para obter um pó fino.

Na sequência, 10 g dos pós das folhas foram adicionados a erlenmeyers, juntamente com 100 mL de água deionizada a uma temperatura de 80 °C por 10 minutos. Por fim, esperou-se até que os extratos chegassem à temperatura ambiente para realizar-se uma filtração com papel filtro Whatman n.º 1. Os extratos resultantes (filtrados) foram então submetidos ao método de determinação da atividade antioxidante pela redução do ferro (FRAP). Posteriormente, os extratos com melhores atividades antioxidantes foram selecionados para serem utilizados nas sínteses das nanopartículas de ferro.

A figura 7 ilustra o procedimento experimental para a obtenção dos extratos vegetais.

**Figura 7: Etapas do processo de preparação dos extratos.**



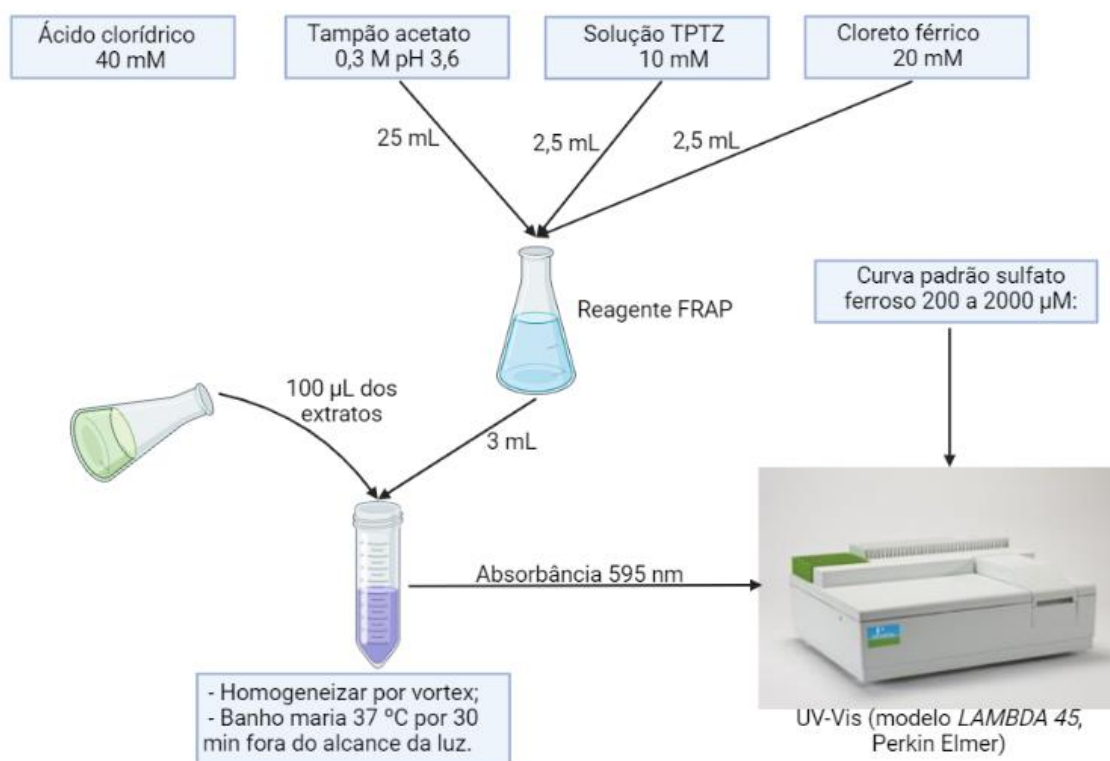
**Fonte: Autoria própria (2023).**

#### 4.1.1 Método para determinação da atividade antioxidante pela redução do ferro (FRAP)

A metodologia de redução do ferro (FRAP) empregada foi a proposta por Benzie e Strain (1996) com modificações e fundamenta-se na medida

direta de habilidade dos antioxidantes (redutores) da amostra em reduzir, em meio ácido (pH 3,6), o complexo  $\text{Fe}^{+3}$ /tripiridiltriazina (TPTZ), para formação do  $\text{Fe}^{+2}$ , que possui cor azul intensa e máxima absorção a 593 nm. Inicialmente prepararam-se soluções de ácido clorídrico (HCl) 40 mmol L<sup>-1</sup>, tampão acetato 0,3 mol L<sup>-1</sup> em pH 3,6 (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub>), solução TPTZ 10 mmol L<sup>-1</sup> (2,4,6-tris(2-piridil)-5-triazina) e solução de cloreto férrico 20 mmol L<sup>-1</sup> (FeCl<sub>3</sub>). Estas soluções foram utilizadas para preparar o reagente FRAP, por meio da mistura de 25 mL do tampão acetato, com 2,5 mL da solução de TPTZ e 2,5 mL da solução aquosa de cloreto férrico. O procedimento consiste na mistura de 100 µL de amostra com 3 mL do reagente FRAP. A mistura deve ser homogeneizada em vórtex e mantida em banho-maria a 37 °C por 30 min, fora do alcance da luz. Por fim, realiza-se a leitura da absorbância em um espectrofotômetro modelo *Lambda 45* (Perkin Elmer) a 595 nm, zerado com reagente FRAP. Para a quantificação, é construída uma curva analítica utilizando sulfato ferroso como padrão, e o resultado é expresso em µmol de sulfato ferroso por grama de amostra (µmol FeSO<sub>4</sub> g<sup>-1</sup>). A figura 8 ilustra o processo.

**Figura 8: Procedimento FRAP para análise da atividade antioxidante pela redução do ferro.**



Fonte: Autoria própria (2023).

## 4.2 Síntese comparativa das Fe(NPs) produzidas com diferentes proporções volumétricas de extratos vegetais e NaBH<sub>4</sub>

A produção de nanopartículas de ferro pode ser conduzida pelo método de co-precipitação química realizando a redução do íon férrico (III) ou ferroso (II) com o borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>). Neste contexto, inicialmente, a síntese tradicional foi replicada empregando NaBH<sub>4</sub>, e posteriormente foram realizados testes com redução na proporção de NaBH<sub>4</sub>, incorporando os três extratos vegetais mais promissores, conforme identificados pela metodologia FRAP. O objetivo foi comparar as nanopartículas produzidas exclusivamente na presença de NaBH<sub>4</sub> com as Fe(NPs) geradas com menores quantidades de NaBH<sub>4</sub> e adição dos extratos vegetais em diferentes proporções, visando um processo menos impactante.

No procedimento, foram preparadas soluções de 0,2 mol L<sup>-1</sup> de (NaBH<sub>4</sub>), 0,05 mol L<sup>-1</sup> de cloreto de ferro hexahidratado (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) e 0,05 mol L<sup>-1</sup> de sulfato de ferro heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O). Para o meio reacional, utilizou-se um béquer de 1 L, onde a solução precursora de ferro (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O + FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) foi adicionada na proporção 1:1 em volume, mantendo-se agitação constante a 400 rpm com o auxílio de um agitador magnético. Sobre a solução precursora de ferro foi preparado um sistema de titulação, para o NaBH<sub>4</sub> e os extratos, com uma taxa aproximada de 0,5 mL s<sup>-1</sup>. Primeiramente, ocorreu o gotejamento da solução de NaBH<sub>4</sub> e, após 5 min do fim da titulação, iniciou-se o gotejamento do extrato vegetal. O béquer permaneceu vedado com papel filme durante toda a síntese, realizada separadamente para cada extrato. As proporções de mistura dos reagentes em volume estão detalhadas na tabela 2:



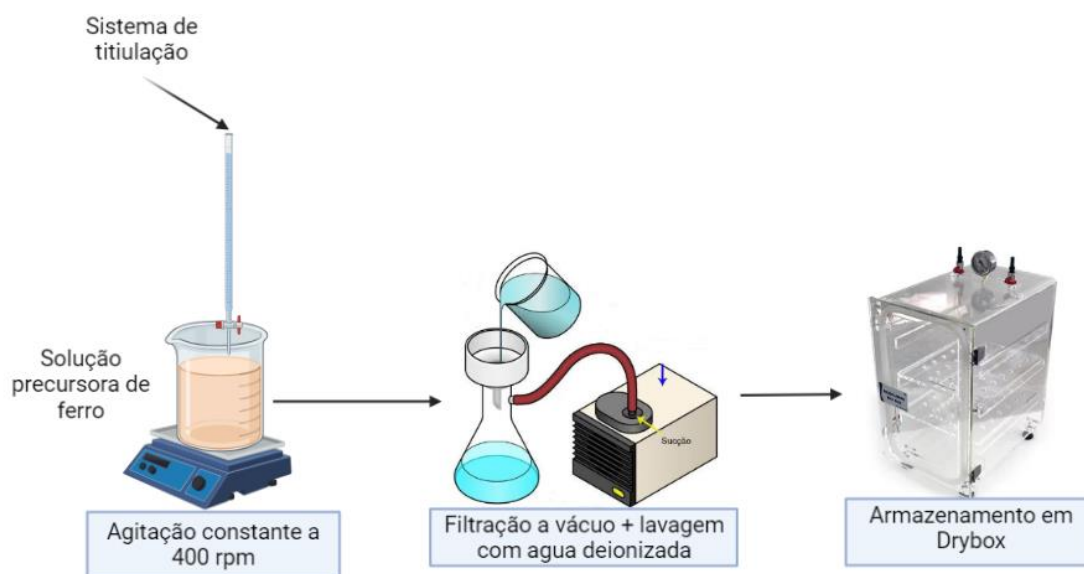
Tabela 2: Proporções em volume da mistura inicial do meio reacional.

| Ensaio | Solução precursora de ferro | NaBH <sub>4</sub> | Extratos        |
|--------|-----------------------------|-------------------|-----------------|
| 1      | 50%<br>(250 mL)             | 50%<br>(250 mL)   | 0%<br>(0 mL)    |
| 2      | 50%<br>(250 mL)             | 25%<br>(125 mL)   | 25%<br>(125 mL) |
| 3      | 50%<br>(250 mL)             | 10%<br>(50 mL)    | 40%<br>(200 mL) |
| 4      | 50%<br>(250 mL)             | 0%<br>(0 mL)      | 50%<br>(250 mL) |

Fonte: Autoria própria (2023).

Após o término da titulação, a mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos. Decorrido esse tempo, as Fe(NPs) formadas foram filtradas a vácuo e lavadas com água deionizada. As nanopartículas resultantes foram armazenadas em um Drybox. A figura 9 representa o procedimento.

Figura 9: Síntese das Fe(NPs) com borohidreto de sódio e extratos.



Fonte: Autoria própria (2023).

### 4.3 Caracterizações das Fe(NPs)

#### 4.3.1 Difractometria de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) visa identificar as estruturas cristalinas presentes nos materiais, por meio da comparação dos padrões obtidos experimentalmente com um banco de dados. Na análise, foi utilizado um equipamento do modelo Miniflex 600 (Rigaku), operando no modo *step scan* com uma faixa de varredura de 10-90°, *step* de 0,02° e o tempo de passo de 0,2 s. A análise foi realizada no laboratório Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco.

#### 4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Pela técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF), foi possível realizar uma análise dos grupamentos presentes na superfície das nanopartículas, permitindo avaliar o recobrimento proporcionado pelos extratos vegetais. Na análise, o espectrofotômetro utilizado foi o Frontier, Perkin Elmer® (USA) no modo de reflectância total atenuada (ATR). A faixa espectral abrangeu valores compreendidos entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e número de acumulações de 32 varreduras. A análise foi realizada no laboratório Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco.

#### 4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) e Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo com alta performance (FEG)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi conduzida em um equipamento de marca Tescan, modelo Vega3 com metalizador marca Quorum, modelo SC7620, que está acoplado a um detector de espectroscopia por energia dispersiva (EDS, do inglês *Energy Dispersive System*) marca

Oxford, modelo x-Act. A análise foi conduzida na UTFPR campus Ponta Grossa.

Além disso, a microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo com alta performance (FEG) foi realizada no equipamento de marca Tescan, modelo Mira3. A análise foi conduzida na Central Multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)

#### 4.3.4 Análise termogravimétrica (TG-DTA)

A análise termogravimétrica foi conduzida em um analisador termogravimétrico modelo *SDT Q600* (TA instruments). Durante o procedimento, empregou-se uma atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL min<sup>-1</sup>. Além disso, a temperatura do forno foi ajustada para variar na faixa de 25 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Esta técnica foi utilizada para avaliar o comportamento térmico das Fe(NPs), incluindo a análise da degradação e a determinação da temperatura máxima a que o material pode ser exposto para não haver perdas da porção orgânica das Fe(NPs). Ademais, a análise termogravimétrica foi utilizada para quantificar a massa de ferro presente nos materiais. A análise foi realizada na UTFPR campus Pato Branco, no laboratório Central de Análises.

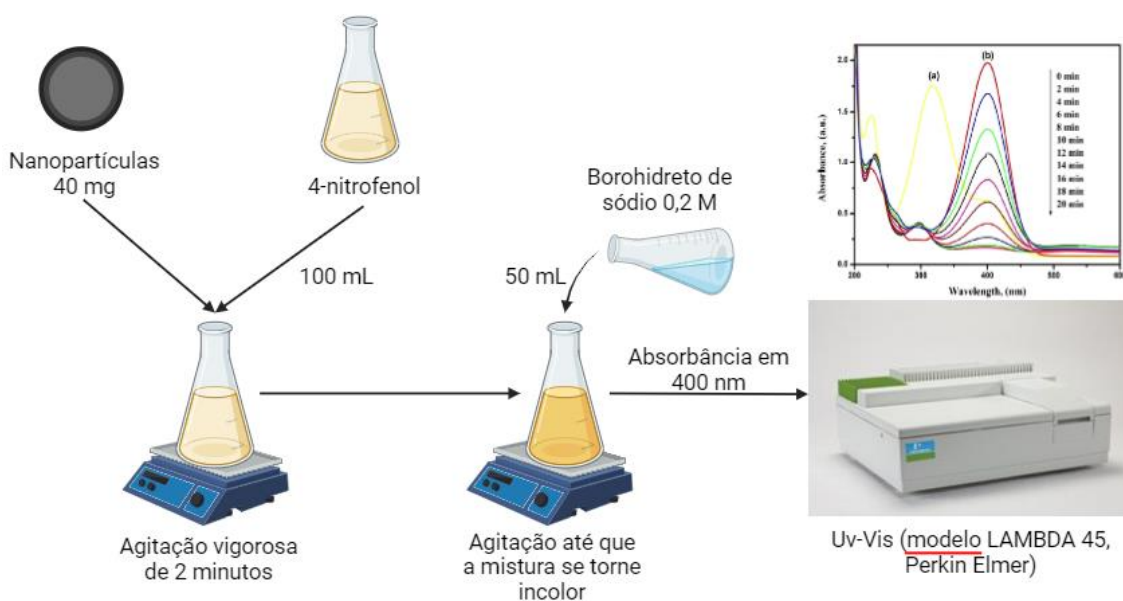
#### 4.4 Redução catalítica do 4-nitrofenol

Para avaliar a atividade catalítica das nanopartículas sintetizadas, utilizou-se uma solução sintética de 4-nitrofenol, empregando a metodologia descrita por Sravanthi (2019), com modificações. Neste procedimento, buscou-se a redução para 4-aminofenol, sendo o progresso da reação monitorado por meio da técnica de espectroscopia de absorção molecular (UV-Vis). Nesta etapa, 40 mg das nanopartículas foram misturadas a 100 mL de uma solução aquosa de 4-nitrofenol em um béquer de 250 mL, o qual foi vigorosamente agitado por 2 minutos em um agitador magnético. Então, foram adicionados à mistura 50 mL de uma solução aquosa 0,2 mol L<sup>-1</sup> de borohidreto de sódio, mantendo a agitação até que a solução se tornasse incolor. Durante todo o

processo, a temperatura permaneceu constante a 50 °C com o auxílio de um banho-maria. O  $\text{NaBH}_4$  foi empregado como agente redutor do processo e para alcalinização do meio reacional, obtendo um pH próximo a 9, convertendo consequentemente o 4-nitrofenol a 4-nitrofenolato, um composto mais suscetível à redução catalítica (SRAVANTHI; AYODHYA; SWAMY, 2019).

A concentração inicial do 4-nitrofenol foi estabelecida em  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e, ao longo do processo de redução, foram retiradas alíquotas de 3 mL das amostras em intervalos de tempo de 2 minutos. No final da coleta, essas alíquotas foram filtradas com filtro de membrana com poro de  $0,22 \mu\text{L}$  para remoção do catalisador. Por fim, a concentração do 4-nitrofenolato foi determinada pela técnica UV-Vis, com leituras realizadas a um comprimento de onda de 400 nm (SRAVANTHI; AYODHYA; SWAMY, 2019). A figura 10 apresenta o procedimento.

**Figura 10: Análise do processo de redução catalítica do 4-nitrofenol.**



**Fonte: Autoria própria (2023).**

## 4.5 Testes ecotoxicológicos

Os testes ecotoxicológicos foram empregados como uma ferramenta complementar para avaliar a toxicidade do efluente sintético (4-nitrofenol) sobre alguns níveis tróficos, tanto antes como após o tratamento de redução

catalítica. Além disso, os lixiviados provenientes das Fe(NPs) e o  $\text{NaBH}_4$  também foram avaliados. Nos testes, foram selecionadas três reduções catalíticas com porcentagens de conversões diferentes, a fim de investigar possíveis variações nas toxicidades em diferentes níveis tróficos.

Quanto aos lixiviados, uma amostra de Fe(NPs) foi escolhida para cada extrato vegetal utilizado, assim como uma amostra de Fe(NPs) sem revestimento vegetal. Esta abordagem foi adotada para avaliar a compatibilidade das Fe(NPs) formadas em cada caso.

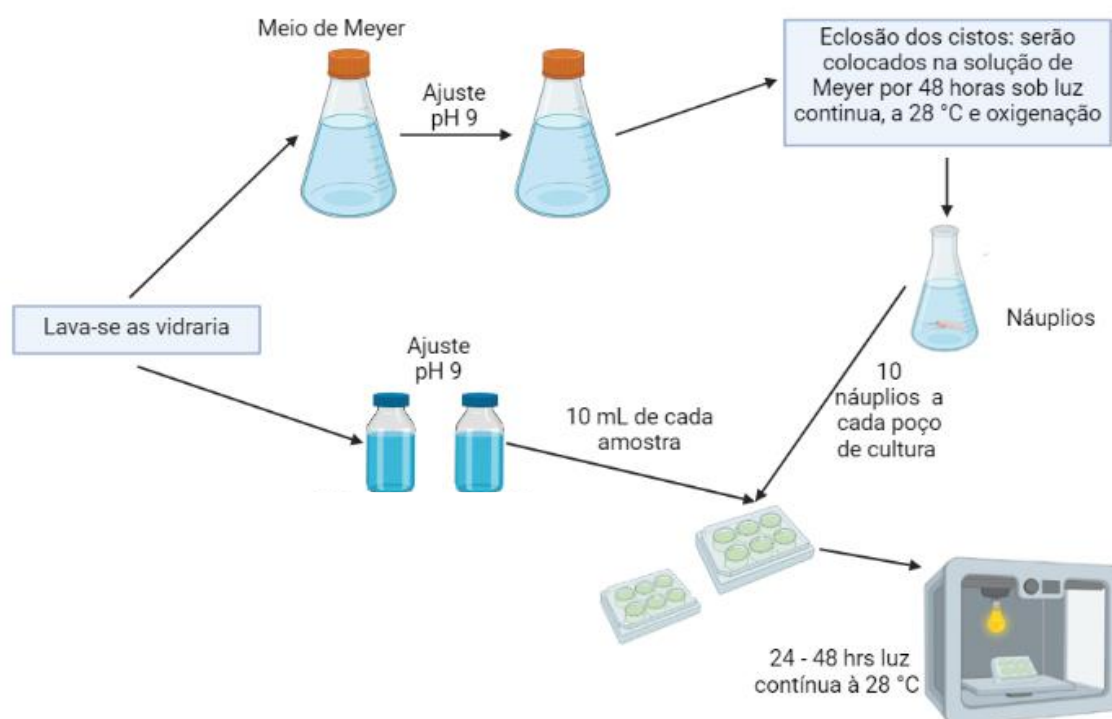
#### 4.5.1 Artêmia salina

O primeiro teste consistiu em um ensaio agudo realizado sobre o nível trófico dos microcrustáceos. Primeiramente, lavaram-se bem as vidrarias com água, detergente e então com álcool 70 para assegurar a ausência de contaminação. Em seguida, procedeu-se a preparação do meio de cultura (Meio de Meyer) misturando 23 g de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), 11 g de cloreto de magnésio hexahidratado ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 4 g de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 1,3 g de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) e 0,7 g de cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ) em um litro de água destilada. O pH do meio de cultura foi ajustado para 9.

Posteriormente, foram ajustados os pHs das soluções das amostras de 4-nitrofenol, tanto antes como após a redução catalítica, dos lixiviados provenientes das Fe(NPs) e do  $\text{NaBH}_4$ . Ainda em relação às amostras, uma curva de letalidade do 4-nitrofenol foi construída, abrangendo concentrações que variaram de 10 a 100  $\text{mg L}^{-1}$ .

No processo de eclosão, os cistos foram imersos na solução de Meyer por 48 horas sob luz contínua, à temperatura de 28 °C e oxigenação. Decorrido o período de eclosão, 10 náuplios foram adicionados a cada poço de cultura, junto a 10 mL de amostra. Os poços foram então submetidos novamente à luz contínua a 28 °C por um período de 24 a 48 horas. Por fim, procedeu-se a contagem dos organismos mortos e/ou imobilizados, como apresenta a figura 11.

**Figura 11: Teste ecotoxicológico com *Artemia salina*.**



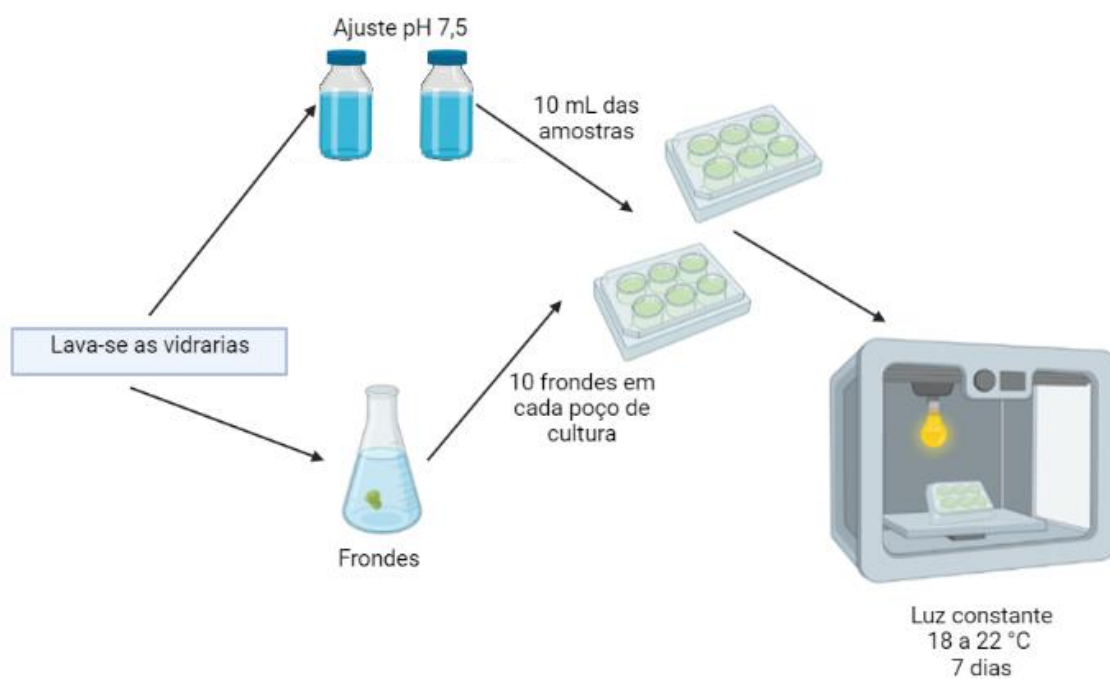
Fonte: Autoria própria (2023).

#### 4.5.2 *Lemna minor*

O segundo teste consistiu em um ensaio crônico realizado sobre o nível trófico das plantas aquáticas. No procedimento, inicialmente lavaram-se as vidrarias com água, detergente e posteriormente com álcool 70 para garantir a ausência de contaminação. Após, realizou-se o ajuste do pH de 7,5 para as amostras testadas (4-nitrofenol antes e após a redução catalítica, lixiviados das Fe(NPs) e NaBH<sub>4</sub>). Além disso, uma curva de letalidade do 4-nitrofenol foi preparada, abrangendo concentrações que variaram de 10 a 100 mg L<sup>-1</sup>.

Em seguida, foram inseridos 10 mL das amostras em poços de culturas, aos quais foram adicionados 10 frondes em cada poço. Os frondes referem-se as estruturas foliares desse tipo específico de planta aquática. O material avaliado foi submetido à luz constante a uma temperatura de 18 a 22 °C por 7 dias. Por fim, ocorreu a análise da clonagem e massa seca, como apresenta a figura 12.

**Figura 12: Teste ecotoxicológico com *Lemna minor*.**



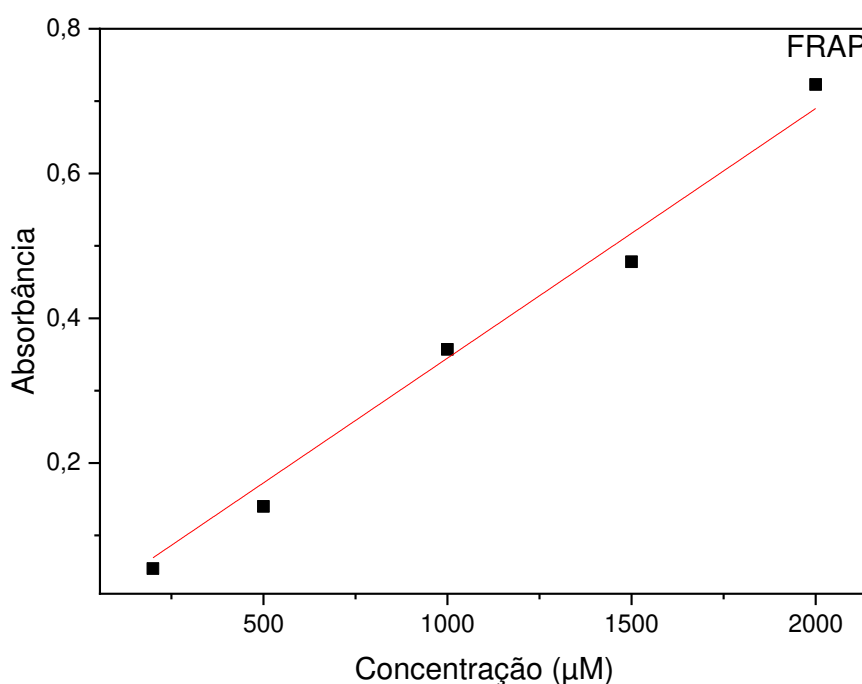
**Fonte: Autoria própria (2023).**

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Capacidade redutora dos extratos vegetais

A metodologia FRAP foi empregada para identificar os três extratos vegetais com as maiores capacidades de redução do ferro. Os extratos mais promissores foram selecionados com base em sua melhor eficácia como agentes redutores para as sínteses das Fe(NPs). A análise abrangeu cinco extratos vegetais: manga, moringa, chá verde, eucalipto e goiaba. Inicialmente, foi elaborada a curva padrão de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), figura 13, que foi empregada para determinar a correlação entre as absorbâncias obtidas e a concentração de compostos redutores.

**Figura 13: Curva padrão de Sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ).**



**Fonte: Autoria própria (2023).**

O Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido foi de 0,99 e a correlação entre as absorbâncias (ABS) e as concentrações (C) de compostos redutores em micromol por grama de extrato ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) está apresentada na equação 1:



$$Abs = 3,44 \cdot 10^{-4} C \quad (1)$$

Por meio da equação 1, foi possível determinar a concentração de antioxidantes presentes em cada extrato, as quais estão apresentadas na tabela 3. É importante ressaltar que foi necessário diluir cada extrato em 100 vezes para que as absorbâncias obtidas se enquadrassem dentro dos limites da curva de calibração.

**Tabela 3: Relação entre as absorbâncias obtidas e a concentração de antioxidantes nos extratos.**

| Extratos  | Absorbância | Concentração Diluída 100x ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) | Concentração ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) |
|-----------|-------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Manga     | 0,72        | 2093,02                                              | 209,3 <sup>a</sup>                    |
| Eucalipto | 0,46        | 1337,21                                              | 133,72 <sup>b</sup>                   |
| Goiaba    | 0,40        | 1162,80                                              | 116,28 <sup>b</sup>                   |
| Moringa   | 0,09        | 261,63                                               | 26,16 <sup>c</sup>                    |
| Chá verde | 0,11        | 319,77                                               | 31,98 <sup>c</sup>                    |

*\*Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade*

**Fonte: A autoria própria (2023).**

A análise da tabela 3 revela que o extrato com maior capacidade antioxidante é o da manga, registrando uma concentração de 209,3  $\text{mmol g}^{-1}$ . Em sequência, o extrato de eucalipto demonstra uma capacidade antioxidante de 133,72  $\text{mmol g}^{-1}$ , seguido pelo extrato de goiaba com 116,28  $\text{mmol g}^{-1}$ . Consequentemente, esses três extratos, que possuem maiores concentrações de compostos antioxidantes, foram selecionados para as sínteses das nanopartículas de ferro.

A tabela 4 apresenta a nomenclatura das Fe(NPs)- XY%, em que “X” é a letra inicial associada ao extrato vegetal (M = Manga, E = Eucalipto e G = Goiaba) e “Y” representa a porcentagem volumétrica de extrato utilizada na síntese. Cabe ressaltar que os restantes 50% da proporção volumétrica na síntese consistem na solução precursora de ferro.

Tabela 4: Nomenclatura das Fe(NPs) formadas.

| Extrato                  | Porcentagem de extrato | Porcentagem de NaBH <sub>4</sub> | Nomenclatura  |
|--------------------------|------------------------|----------------------------------|---------------|
| Manga                    | 25%<br>(125 mL)        | 25%<br>(125 mL)                  | Fe(NPs)-M 25% |
| Manga                    | 40%<br>(200 mL)        | 10%<br>(50 mL)                   | Fe(NPs)-M 40% |
| Manga                    | 50%<br>(250 mL)        | 0%<br>(0 mL)                     | Fe(NPs)-M 50% |
| Eucalipto                | 25%<br>(125 mL)        | 25%<br>(125 mL)                  | Fe(NPs)-E 25% |
| Eucalipto                | 40%<br>(200 mL)        | 10%<br>(50 mL)                   | Fe(NPs)-E 40% |
| Eucalipto                | 50%<br>(250 mL)        | 0%<br>(0 mL)                     | Fe(NPs)-E 50% |
| Goiaba                   | 25%<br>(125 mL)        | 25%<br>(125 mL)                  | Fe(NPs)-G 25% |
| Goiaba                   | 40%<br>(200 mL)        | 10%<br>(50 mL)                   | Fe(NPs)-G 40% |
| Goiaba                   | 50%<br>(250 mL)        | 0%<br>(0 mL)                     | Fe(NPs)-G 50% |
| Sem revestimento vegetal | 0%<br>(0 mL)           | 50%<br>(250 mL)                  | Fe(NPs) 0%    |

Fonte: Autoria própria (2023).

A figura 14 apresenta as Fe(NPs) formadas. Nas amostras, observam-se colorações enegrecidas características de óxidos de ferro. Este comportamento corrobora com a literatura, onde frequentemente a utilização de extratos vegetais para formação de Fe(NPs) em atmosfera oxigenada favorece a síntese de óxidos, como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (BIBI *et al.*, 2019).

**Figura 14: Fe(NPs) sintetizadas com diferentes proporções dos extratos vegetais e do  $\text{NaBH}_4$ .**

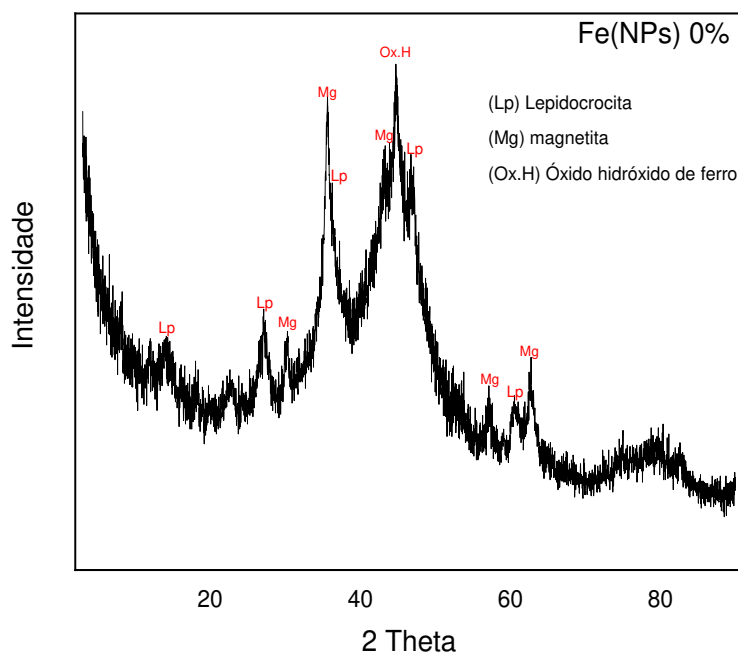


Fonte: Autoria própria (2023).

## 5.2 Composição e cristalinidade

A figura 15 apresenta o difratograma da amostra Fe(NPs) 0%, que não possui revestimento ou agente estabilizante. Na análise da amostra, foram identificados picos característicos de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (PDF75-1609), com arranjo cúbico, de lepidocrocita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) (PDF44-1415), com arranjo ortorrômbico, e de óxido hidróxido de ferro ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) (PDF26-0792), também com cristais ortorrômbicos. A avaliação dessa amostra permitiu investigar se a utilização de diferentes proporções volumétricas dos extratos resultou em alterações nas composições e cristalinidade das nanopartículas (DONG et al., 2016, 2017).

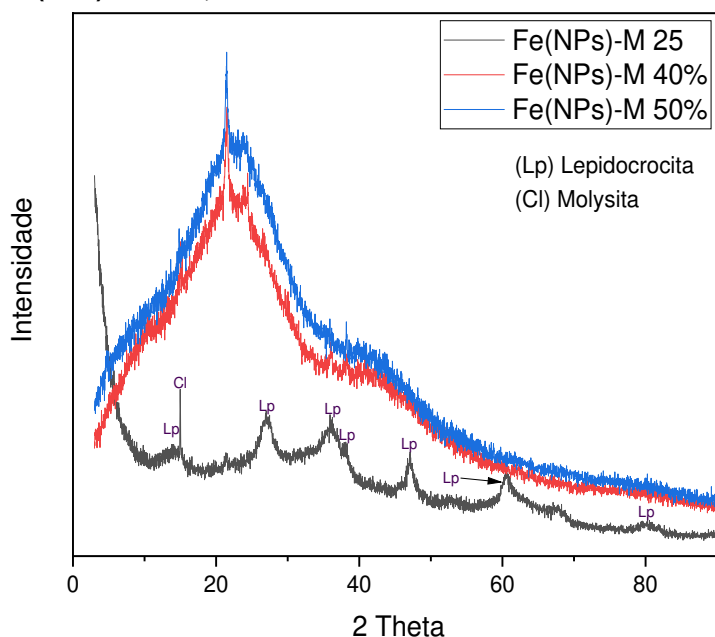
**Figura 15: Difratoograma de raios X da amostra Fe(NPs) 0%.**



Fonte: Autoria própria (2023).

A figura 16 exibe os difratogramas das amostras Fe(NPs)-M 25%, Fe(NPs)-M 40% e Fe(NPs)-M 50%, nas quais foi empregado o extrato aquoso das folhas de manga. Na amostra Fe(NPs)-M 25%, foram identificados sinais característicos de lepidocrocita ( $\text{FeO(OH)}$ ) (PDF44-1415), com cristais ortorrômbicos, e um pico associado à fase molisita ( $\text{FeCl}_3$ ) (PDF01-1059), com arranjo romboédrico. Por outro lado, as amostras Fe(NPs)-M 40% e Fe(NPs)-M 50% apresentaram-se amorfas, indicando uma diminuição na cristalinidade devido ao aumento na proporção volumétrica do extrato de manga. Além disso, ao comparar a amostra Fe(NPs)-M 25% com a Fe(NPs) 0%, observa-se a ausência dos picos característicos de magnetita na amostra com extrato de manga, enquanto a fase de lepidocrocita está presente em ambas as amostras (DONG et al., 2016, 2017).

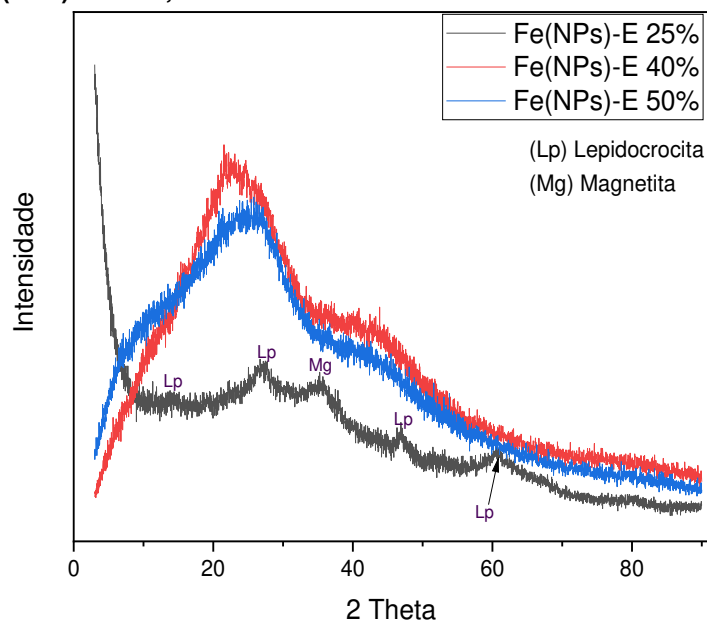
**Figura 16: Difratogramas de raios X das amostras Fe(NPs)-M 25%, Fe(NPs)-M 40% e Fe(NPs)- M 50%, revestidas com extrato das folhas de manga.**



Fonte: Autoria própria (2023).

A figura 17 apresenta os difratogramas das amostras Fe(NPs)-E 25%, Fe(NPs)-E 40% e Fe(NPs)-E 50%, que foram sintetizadas com o auxílio do extrato aquoso das folhas de Eucalipto. Na amostra Fe(NPs)-E 25%, foram identificados picos característicos de lepidocrocita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ )(PDF44-1415), com cristais ortorrômnicos, e um pico associado à fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )(PDF19-0629), com arranjo cúbico. Já as amostras Fe(NPs)-E 40% e Fe(NPs)-E 50% apresentaram-se amorfas, novamente pela utilização de uma maior proporção volumétrica do extrato vegetal, ou seja, ocorre uma redução da cristalinidade. Além disso, ao comparar as amostras Fe(NPs)-E 25% e Fe(NPs) 0%, observa-se que ambas exibem picos característicos de lepidocrocita. No entanto, é notável uma diminuição na quantidade dos sinais característicos de magnetita na amostra Fe(NPs)-E 25%, evidenciando a influência do extrato de eucalipto na composição e cristalinidade das nanopartículas (DONG et al., 2016, 2017).

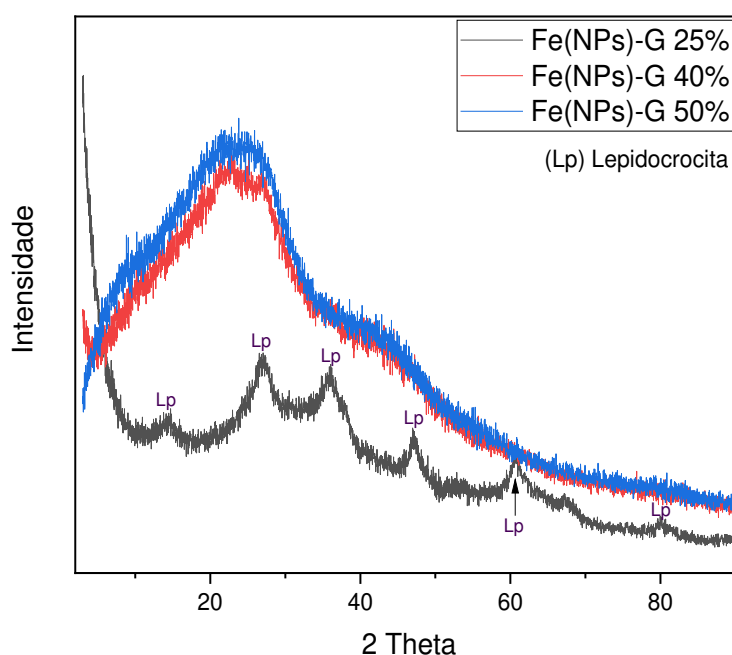
**Figura 17: Difratomogramas de raios X das amostras Fe(NPs)-E 25%, Fe(NPs)-E 40% e Fe(NPs)-E 50%, revestidas com extrato das folhas de eucalipto**



**Fonte: Autoria própria (2023).**

A figura 18 exibe os difratogramas das amostras Fe(NPs)-G 25%, Fe(NPs)-G 40% e Fe(NPs)-G 50%, sintetizadas com o extrato aquoso das folhas de goiaba. Na amostra Fe(NPs)-G 25%, foram identificados sinais característicos de lepidocrocita ( $\text{FeO(OH)}$ ) (PDF 44-1415), com cristais ortorrômbicos. Por outro lado, as amostras Fe(NPs)-G 40% e Fe(NPs)-G 50% apresentaram-se amorfas, novamente indicando uma redução significativa na cristalinidade devido ao aumento na proporção volumétrica do extrato vegetal. Por fim, ao comparar as amostras Fe(NPs)-G 25% e Fe(NPs) 0%, observa-se que ambas exibem picos característicos de lepidocrocita. Entretanto, a amostra Fe(NPs)-G 25% não apresenta sinais de magnetita, ao contrário da amostra que não possui revestimento (Fe(NPs) 0%) (DONG et al., 2016, 2017).

**Figura 18:** Difratogramas de raios X das amostras Fe(NPs)-G 25%, Fe(NPs)-G 40% e Fe(NPs)-G 50%, revestidas com extrato das folhas de goiaba



Fonte: Autoria própria (2023).

A literatura destaca frequentemente a propensão à formação de óxidos e hidróxidos de ferro em atmosfera oxigenada e com a presença de extratos vegetais, evidenciando principalmente a presença de fases como magnetita, maghemita etc. (BIBI et al., 2019; ADHIKARI A., CHHETRI K., ACHARYA D., 2022). Neste contexto, Adhikari e colaboradores (2022) conduziram um estudo empregando um processo de síntese semelhante, utilizando o extrato vegetal das folhas de *Psidium guajava* e hidróxido de sódio (NaOH). Durante a análise, identificou-se a presença de óxidos de ferro (FeO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e hidróxidos de ferro (FeOH) no material obtido (ADHIKARI A., CHHETRI K., ACHARYA D., 2022).

No trabalho desenvolvido por Bibi (2019), o extrato da semente de romã foi utilizado em um processo de síntese semelhante. Notavelmente, mesmo na ausência de um agente químico adicional, o estudo reportou a formação de óxidos de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Assim, a presença de uma atmosfera rica em oxigênio emergiu como um fator determinante no processo de síntese, especialmente durante as etapas de redução e nucleação das partículas nanométricas. Este

fenômeno se revela como um elemento crucial na formação de materiais oxigenados.

Além disso, a Lepidocrocita, que é a fase predominante, é caracterizada por uma estrutura cristalina monoclinica, na qual os íons de ferro (Fe), organizados octaedralmente, formam camadas intercaladas com grupos hidroxila (OH). A formação da Lepidocrocita destaca-se na literatura, como produto do envelhecimento das Fe(NPs) valência zero, observada após períodos de dias ou meses do envelhecimento do material nanométrico, sendo este fenômeno atribuído à elevada reatividade do material, inclusive em contato com a atmosfera (DONG et al., 2016). Como consequência, as Fe(NPs) na valência zero requerem condições específicas durante o processo de preparação, tais como a utilização de uma atmosfera de nitrogênio. Esta prática visa evitar a incorporação de gases atmosféricos nas nanopartículas, prevenindo assim a formação indesejada de óxidos e hidróxidos durante a síntese (SUN et al., 2007).

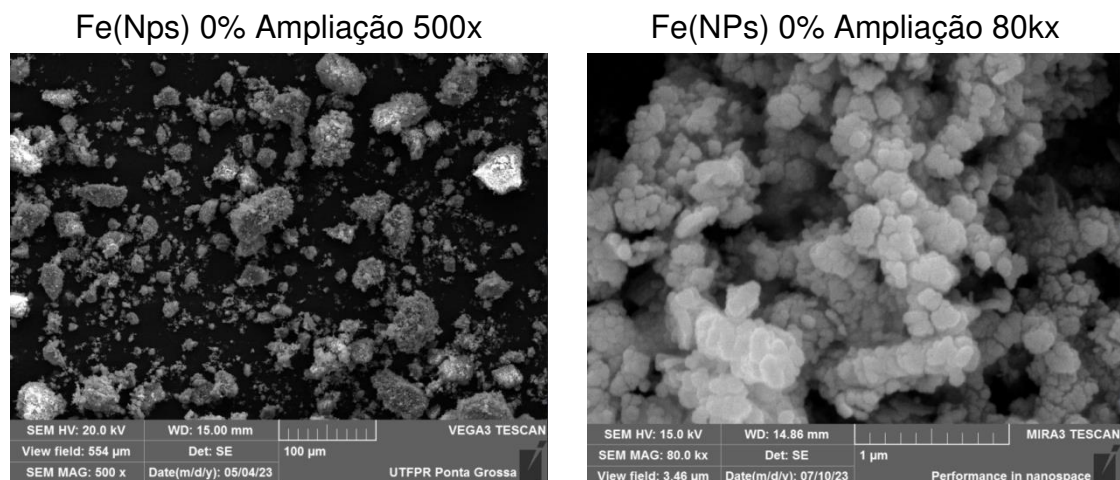
De maneira geral, as amostras com 25% dos extratos vegetais não tiveram alterações significativas em sua cristalinidade. No entanto, quando a proporção volumétrica dos extratos foi superior a 25%, registrou-se uma mudança considerável na cristalinidade das amostras, impossibilitando a identificação de fases por meio desta técnica, que é de fundamental importância para este trabalho, pois permite observar as diferenças nas composições apresentadas pelas amostras, o que tem influência sobre o desempenho catalítico.

### **5.3 Microestrutura e morfologia**

A figura 19 apresenta as análises de MEV e FEG da amostra Fe(NPs) 0%, com ampliações de 500 x e 80 kx (respectivamente). A ampliação de 500x revela a presença de partículas com tamanhos irregulares, indicando possivelmente a falta de um agente de revestimento adequado. Já na ampliação de 80 kx, observa-se a presença de poros, o que pode caracterizar o material como um bom adsorvente (POURMIRI et al., 2019).



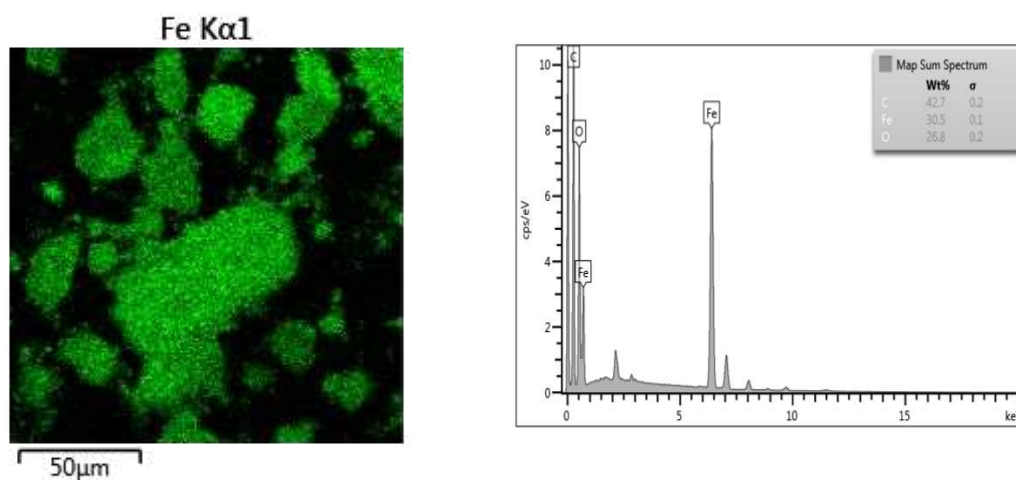
**Figura 19: Imagens de MEV e FEG da amostra Fe(NPs) 0% com ampliações de 500x e 80kx, respectivamente.**



**Fonte: Autoria própria (2023).**

Além disso, por meio da análise de EDS (figura 20), observa-se que o material apresenta certas aglomerações dos íons de ferro, o que reforça a hipótese da ausência de um agente de revestimento adequado. O elevado percentual de carbono detectado está relacionado à fita de carbono utilizada para o preparo da análise.

**Figura 20: EDS da amostra Fe(NPs) 0%.**



**Fonte: Autoria própria (2023).**

As figuras 21, 22 e 23 apresentam as análises semiquantitativas de MEV e FEG das amostras revestidas com os extratos de manga, eucalipto e goiaba com ampliações de 500 x e 80 kx, respectivamente.

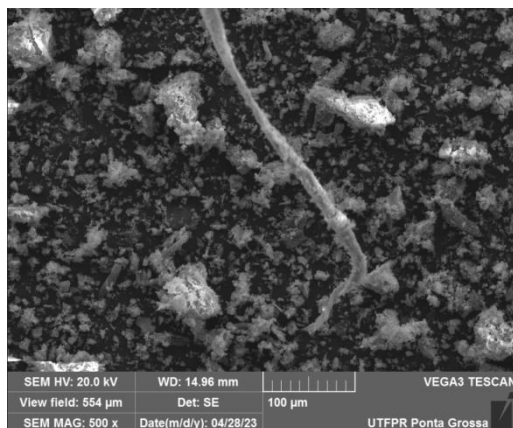
Nas ampliações de 500 x, observa-se que as amostras apresentam partículas com tamanhos irregulares, o que está relacionado ao uso dos extratos vegetais, que possuem uma ampla variedade de compostos que podem revestir as nanopartículas, estabilizando-as e conferindo formas e tamanhos diferentes (POURMIRI et al., 2019). Além disso, verifica-se visualmente que as amostras com 25% dos extratos vegetais (Fe(NPs)-M 25%, Fe(NPs)-E 25% e Fe(NPs)-G 25%) exibem menores tamanhos de partículas, em comparação com as demais porcentagens, indicando que a síntese de nanopartículas com proporções volumétricas superiores a 25% dos extratos vegetais, neste caso, resultou em partículas maiores, o que pode impactar no desempenho catalítico. Possivelmente, a concentração do extrato vegetal interferiu na taxa de redução e nucleação, promovendo o aumento do material nanométrico. Partículas maiores podem ser formadas a partir de aglomerados, diminuindo a área superficial do material, que é crucial para obter nanopartículas com alto desempenho catalítico. Ainda, é necessário ressaltar que a Fe(NPs)-E 40% e a Fe(NPs)-E 50% foram exceções e visualmente possuem partículas com tamanhos similares às amostras com 25% dos extratos vegetais, logo, também são promissoras do ponto de vista catalítico.

Nas ampliações de 500 x das amostras Fe(NPs)-M 50% e Fe(NPs)-G 40%, foi possível avaliar a presença de aglomerados, o que provavelmente está relacionado às interações das porções orgânicas referentes aos extratos vegetais, levando em conta que, nas figuras 24 e 26, que apresentam os EDS, foi possível observar a dispersão dos íons de ferro dessas nanopartículas, um indício da estabilização e proteção dos íons metálicos.

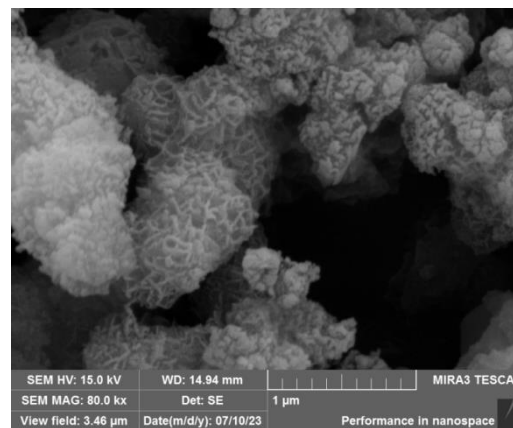
Além disso, avaliando as ampliações de 80 kx, observa-se que as nanopartículas formadas possuem fissuras ou poros, o que pode caracterizar o material como um bom adsorvente. É relevante destacar que partículas menores geralmente apresentam melhor desempenho catalítico devido a uma maior área superficial disponível para as reações (GILBERT; LU; KIM, 2007; KRALJ; MAKOVEC, 2014).

**Figura 21: Imagens de MEV e FEG das Fe(NPs) revestidas com extrato da manga, ampliações de 500x e 80kx, respectivamente.**

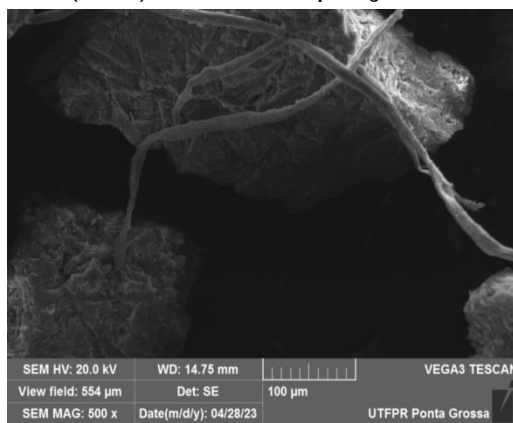
Fe(NPs)-M 25% Ampliação 500x



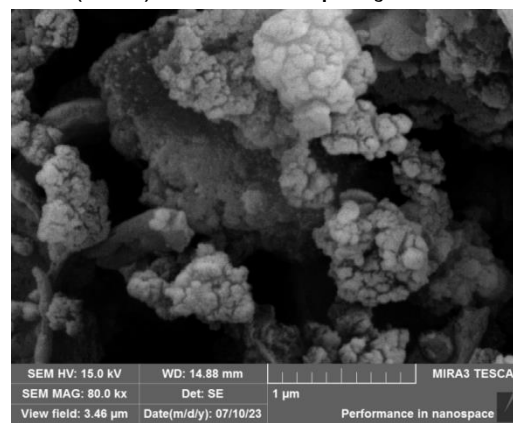
Fe(NPs)-M 25% Ampliação 80kx



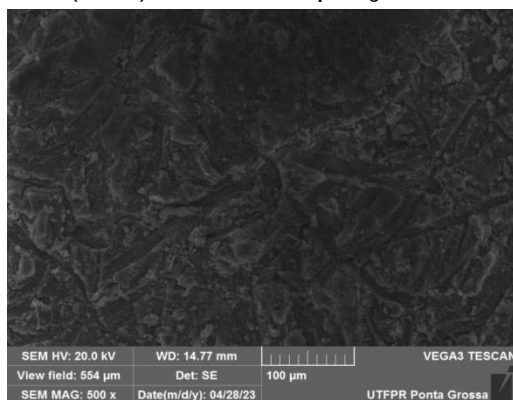
Fe(NPs)-M 40% Ampliação 500x



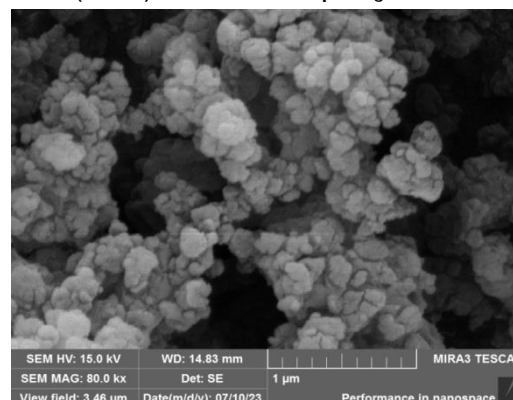
Fe(NPs)-M 40% Ampliação 80kx



Fe(NPs)-M 50% Ampliação 500x



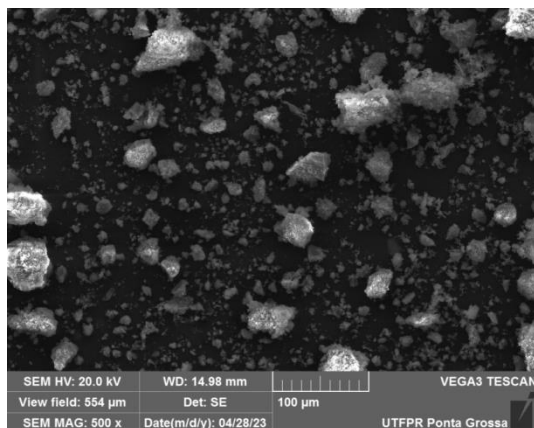
Fe(NPs)-M 50% Ampliação 80kx



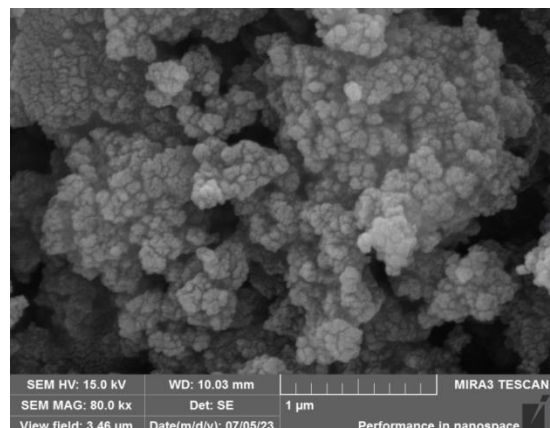
**Fonte: Autoria própria (2023).**

**Figura 22: Imagens de MEV e FEG das Fe(NPs) revestidas com extrato de eucalipto, ampliações de 500x e 80kx, respectivamente.**

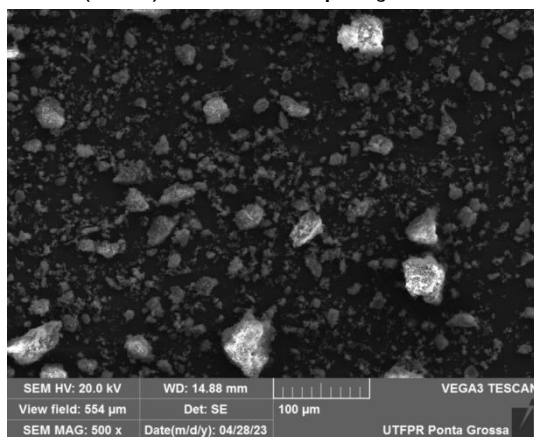
Fe(NPs)-E 25% Ampliação 500x



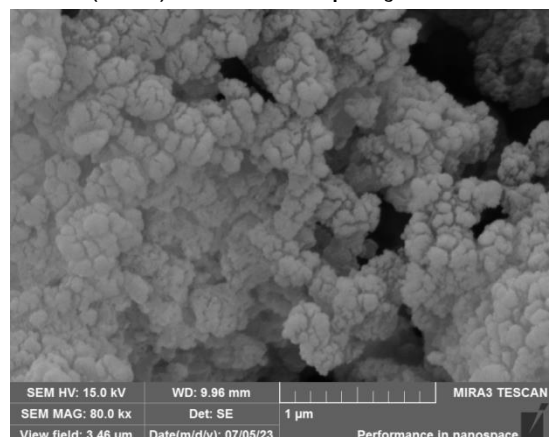
Fe(NPs)-E 25% Ampliação 80kx



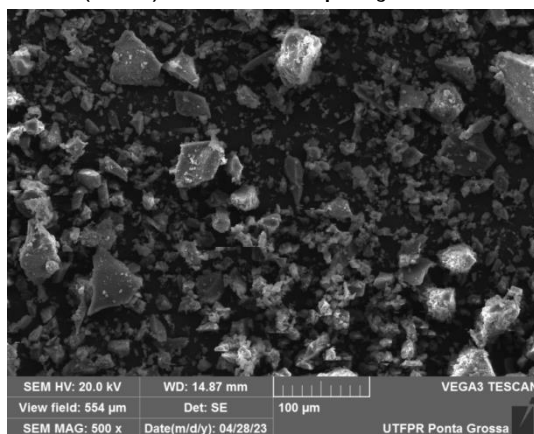
Fe(NPs)-E 40% Ampliação 500x



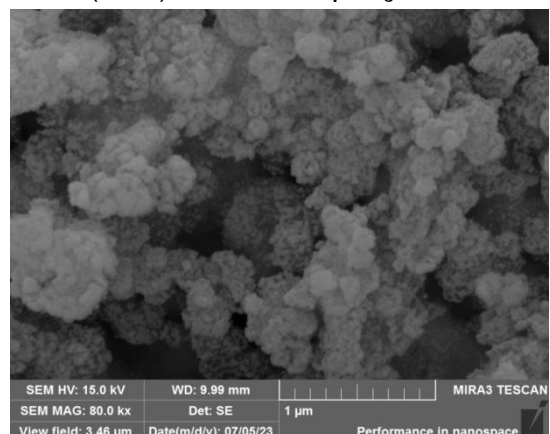
Fe(NPs)-E 40% Ampliação 80kx



Fe(NPs)-E 50% Ampliação 500x



Fe(NPs)-E 50% Ampliação 80kx

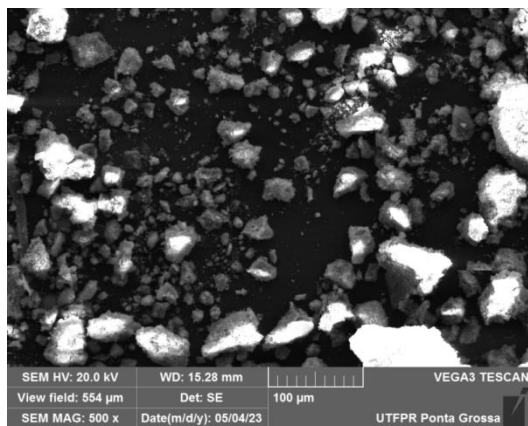


**Fonte: Autoria própria (2023).**

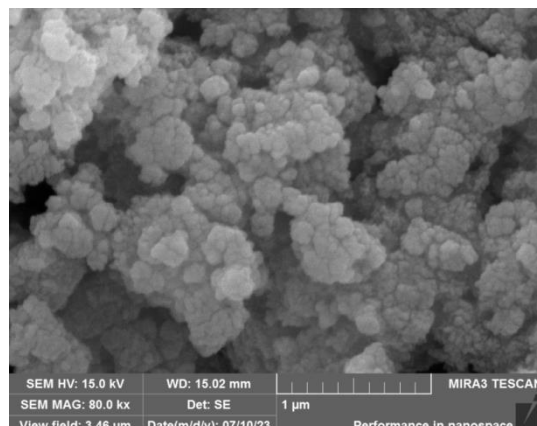


**Figura 23: Imagens de MEV e FEG das Fe(NPs) revestidas com extrato da goiaba, ampliações de 500x e 80kx, respectivamente.**

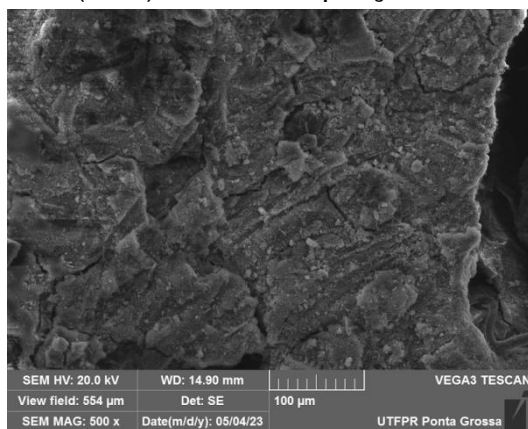
**Fe(NPs)-G 25% Ampliação 500x**



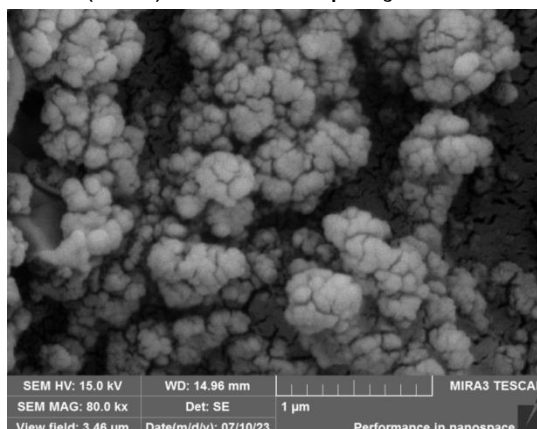
**Fe(NPs)-G 25% Ampliação 80kx**



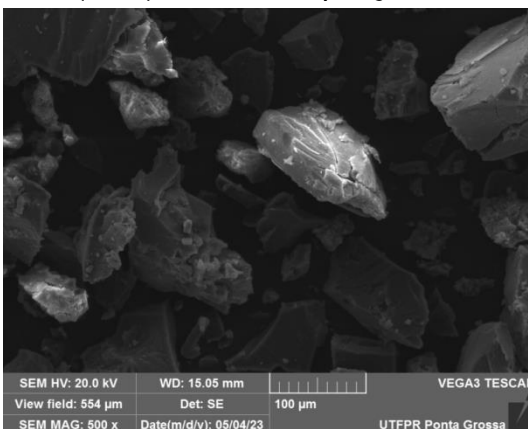
**Fe(NPs)-G 40% Ampliação 500x**



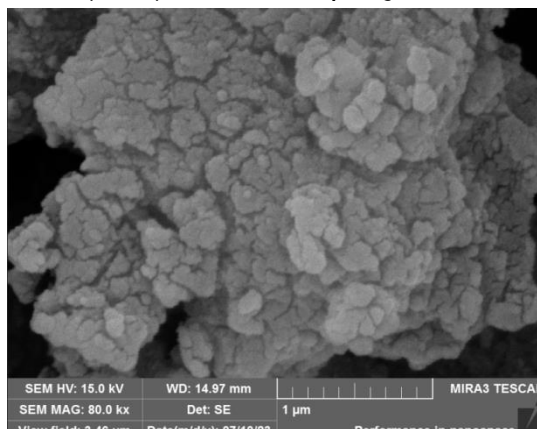
**Fe(NPs)-G 40% Ampliação 80kx**



**Fe(NPs)-G 50% Ampliação 500x**



**Fe(NPs)-G 50% Ampliação 80kx**



**Fonte: Autoria própria (2023).**

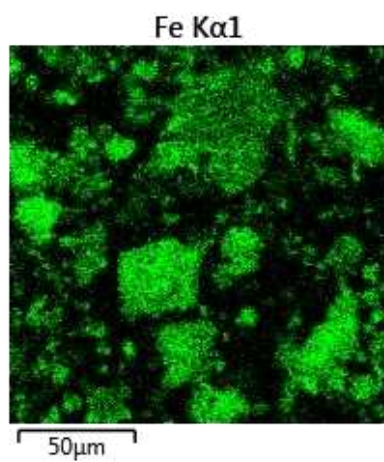
As figuras 24, 25 e 26 apresentam a análise EDS das amostras revestidas com extrato de manga, eucalipto e goiaba, respectivamente. De maneira geral, observando as imagens à esquerda, notam-se certas aglomerações dos íons de ferro nas amostras com 25% dos extratos, Fe(NPs)-M 25%, Fe(NPs)-E 25% e Fe(NPs)-G 25%, o que possivelmente está relacionado à menor proporção volumétrica de extrato utilizada na síntese.

Agora, comparativamente, o extrato de eucalipto demonstrou o pior desempenho contra a aglomeração dos íons de ferro visto que todas as nanopartículas sintetizadas com este extrato possuem aglomerações desses íons. Da mesma forma, quando analisamos os demais extratos, notamos que as amostras Fe(NPs)-M 40%, Fe(NPs)-M 50%, Fe(NPs)-G 40% e Fe(NPs)-G 50% possuem íons de ferro bem dispersos, o que é ideal do ponto de vista catalítico, proporcionando um aumento na área superficial. No entanto, mesmo impedindo que os íons de ferro se aglomerassem, as maiores proporções dos extratos vegetais, de manga e goiaba, resultaram em partículas maiores originadas das interações da porção orgânica, e, como foi citado anteriormente, o tamanho de partícula pode ser um fator determinante no desempenho catalítico do material.

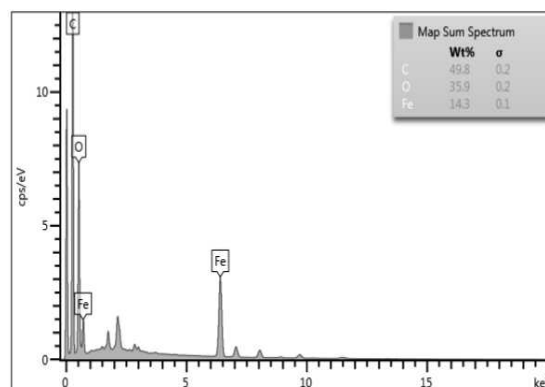
Quanto à análise de carbono, é importante destacar que não é um indicativo preciso da porcentagem deste componente devido à adição de uma fita de carbono no preparo do material para o procedimento. Portanto, a análise também não reflete com precisão as porcentagens dos demais componentes, ferro e oxigênio, devido à influência da porcentagem de carbono.

**Figura 24: EDS das Fe(NPs) revestidas com extrato da manga.**

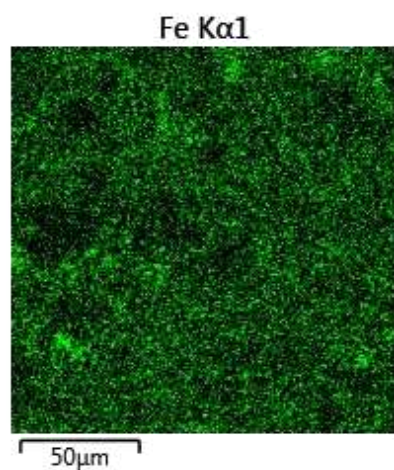
Fe(NPs)-M 25%



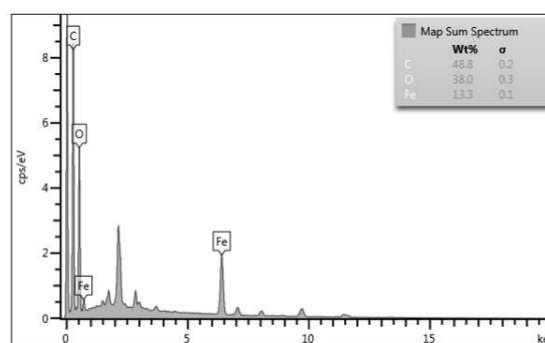
Fe(NPs)-M 25%



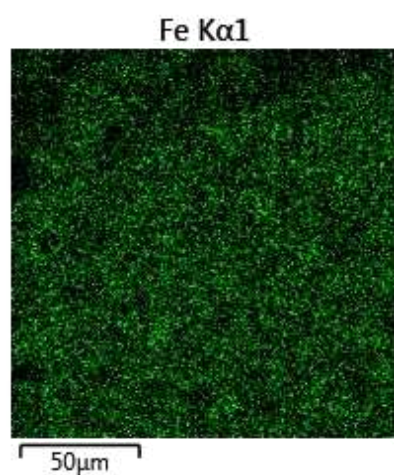
Fe(NPs)-M 40%



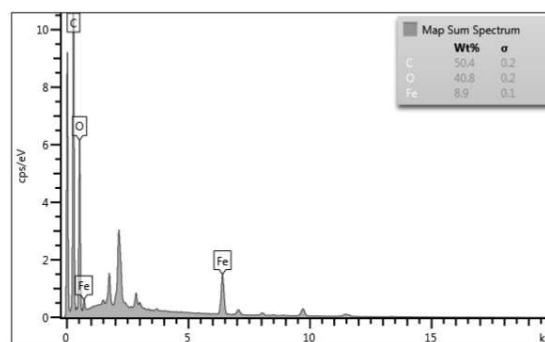
Fe(NPs)-M 40%



Fe(NPs)-M 50%



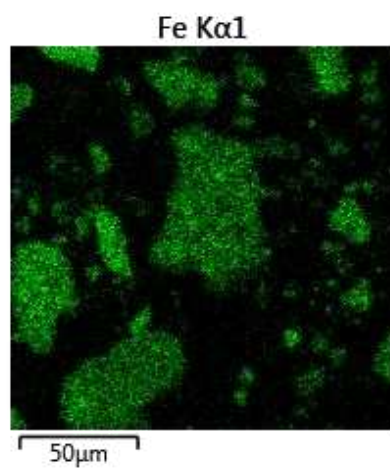
Fe(NPs)-M 50%



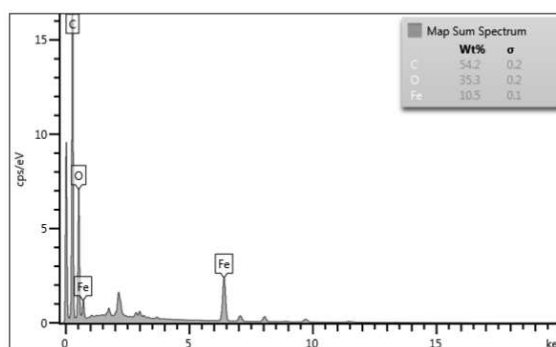
Fonte: Autoria própria (2023)

**Figura 25: EDS das Fe(NPs) revestidas com extrato de eucalipto.**

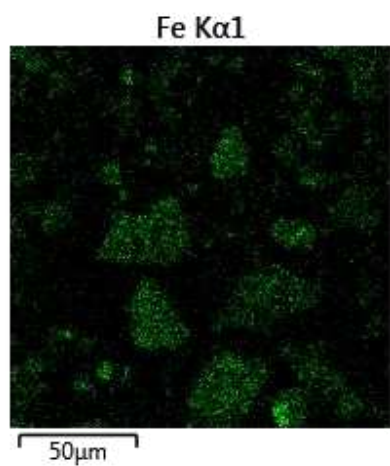
Fe(NPs)-E 25%



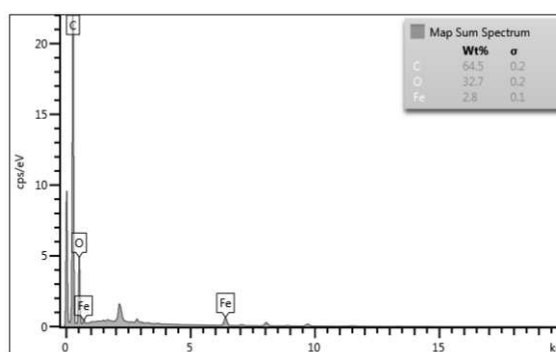
Fe(NPs)-E 25%



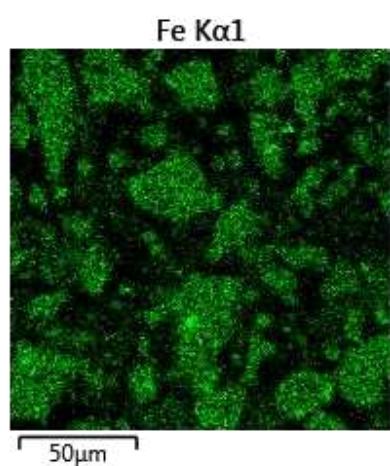
Fe(NPs)-E 40%



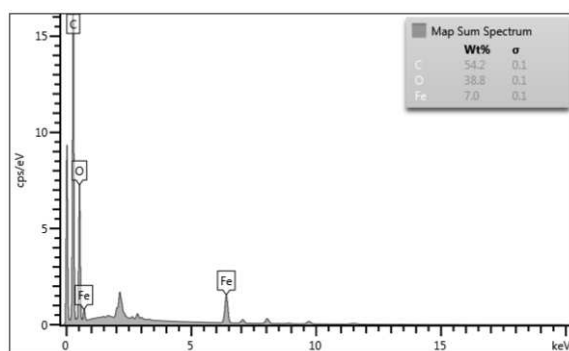
Fe(NPs)-E 40%



Fe(NPs)-E 50%



Fe(NPs)-E 50%

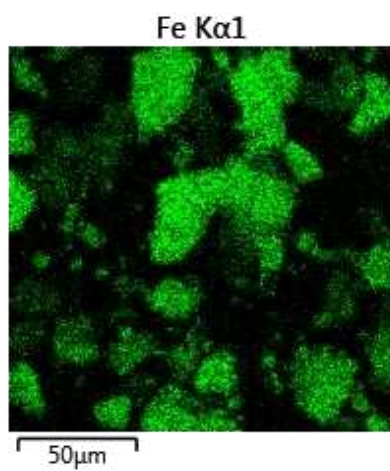


Fonte: Autoria própria (2023).

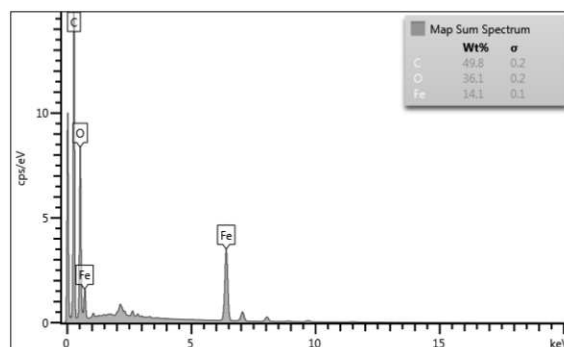


**Figura 26: EDS das Fe(NPs) revestidas com extrato da goiaba.**

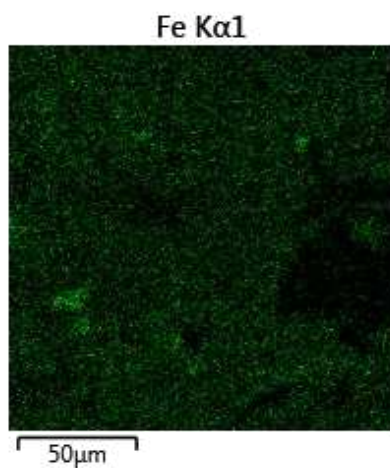
Fe(NPs)-G 25%



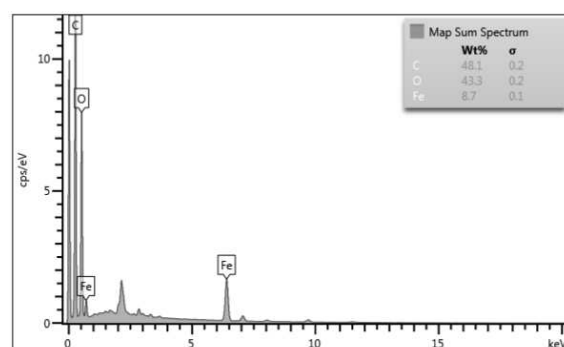
Fe(NPs)-G 25%



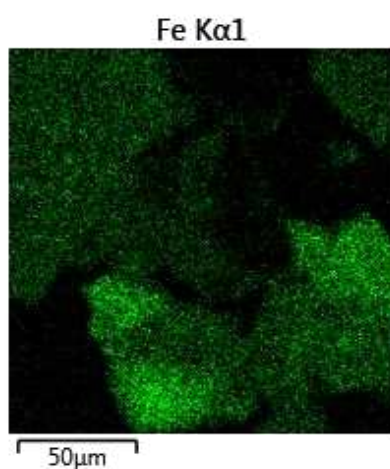
Fe(NPs)-G 40%



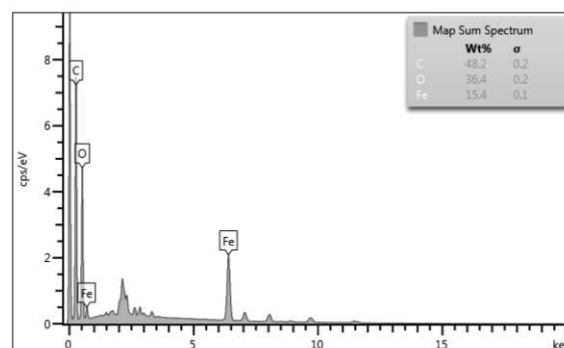
Fe(NPs)-G 40%



Fe(NPs)-G 50%



Fe(NPs)-G 50%



Fonte: Autoria própria (2023).

#### 5.4 Avaliação dos grupamentos/agentes de revestimento vegetal

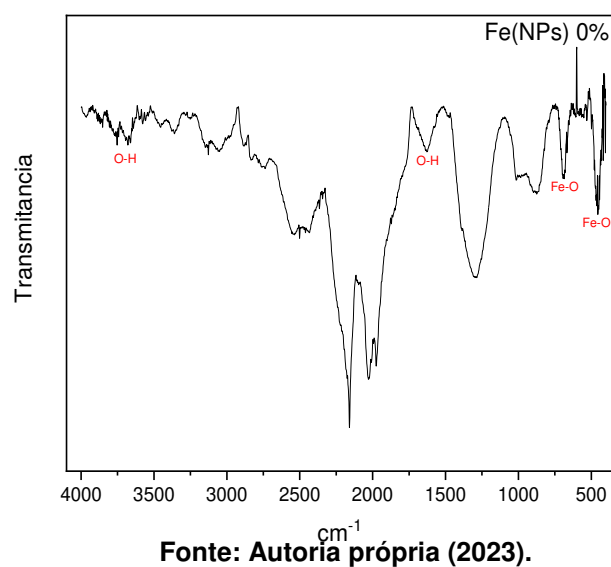
Na figura 27 da amostra Fe(NPs) 0%, que não possui revestimento vegetal, foram identificadas duas bandas características da ligação (Fe-O) em 470 e 680  $\text{cm}^{-1}$ , e outras duas bandas em 1650 e 3650  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas à vibração de estiramento da ligação (O-H) (ANDRADE et al., 2010; PETCHAROEN; SIRIVAT, 2012; KAYANI et al., 2014; SRIKRISHNA RAMYA; MAHADEVAN, 2014; DEVATHA; THALLA; KATTE, 2016).

Já a figura 28 apresenta os espectros de IV-TF das amostras de Fe(NPs) revestidas com os extratos da manga, eucalipto e goiaba, que apresentam bandas semelhantes. Verifica-se que as amostras revestidas possuem bandas características da ligação (Fe-O) compreendidas entre 470 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que o deslocamento significativo dessas bandas está possivelmente relacionado às composições vegetais ou à porção orgânica referente aos extratos vegetais. Além disso, quando as fases de ferro formadas são diferentes, o que pode ser avaliado na análise de DRX, também ocorre um deslocamento significativo da banda (Fe-O). Ainda, nos espectros das amostras revestidas, é possível observar uma banda intensa na região compreendida entre 900 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de estiramento (C-O) dos grupos fenólicos. Verifica-se também, uma banda em 1300  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da ligação (C-O) de ácidos carboxílicos e uma banda em 1600  $\text{cm}^{-1}$ , provavelmente relacionada à ligação (C=C) de compostos aromáticos. Por fim, as amostras com revestimento orgânico, com exceção das amostras Fe(NPs)-M 50% e Fe(NPs)-E 40%, apresentaram uma banda próxima a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , que pode estar atribuída à vibração de estiramento do grupo (O-H) e também à ligação (O-H) de álcoois e ácidos carboxílicos (ANDRADE et al., 2010; PETCHAROEN; SIRIVAT, 2012; KAYANI et al., 2014; SRIKRISHNA RAMYA; MAHADEVAN, 2014; DEVATHA; THALLA; KATTE, 2016).

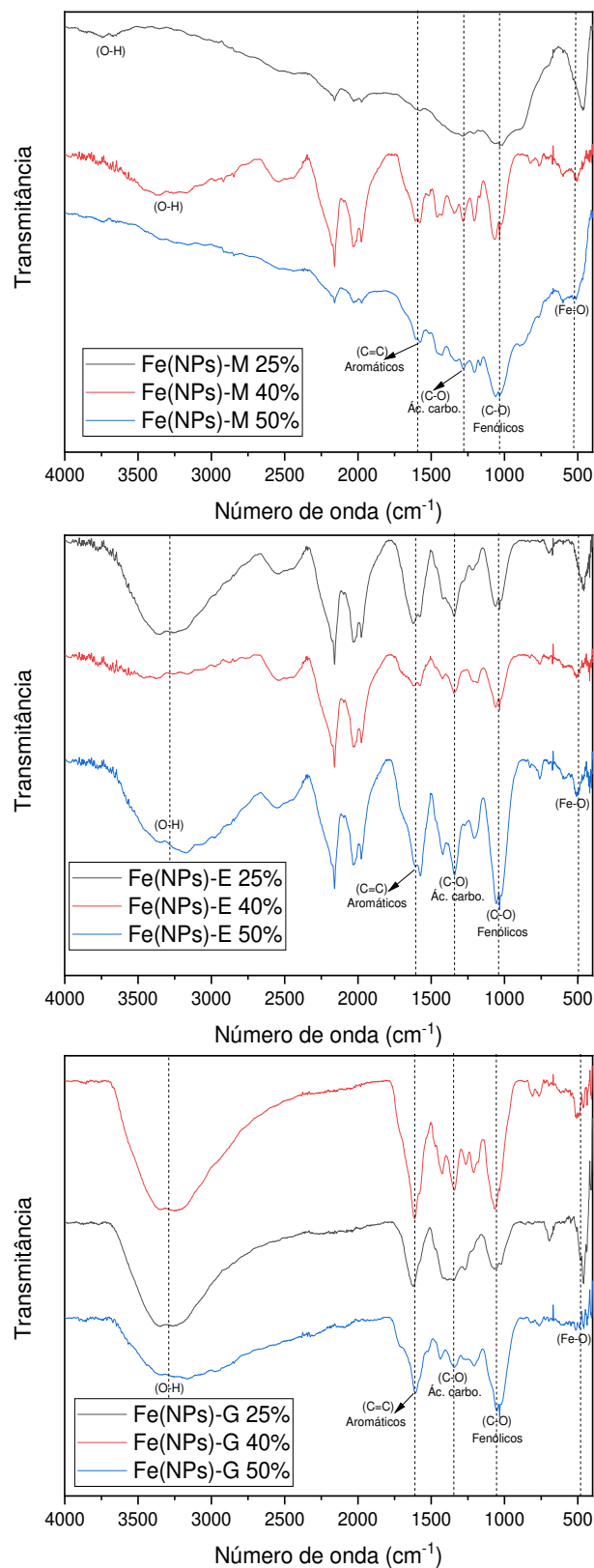
Notavelmente, as bandas características de compostos fenólicos, aromáticos e ácidos carboxílicos não estão presentes na Fe(NPs) 0% devido à ausência de um agente de revestimento vegetal, o que explica a diferença na amostra Fe(NPs) 0% para as demais nanopartículas revestidas.

A análise de IV-TF é ideal para comprovar que a variedade de compostos presentes nos extratos vegetais auxiliaram no revestimento das Fe(NPs), exibindo bandas características das ligações no espectro de infravermelho.

**Figura 27: Análise de IV-TF da amostra Fe(NPs) 0%.**



**Figura 28: Análise de IV-TF das amostras: Fe(NPs)-M 25%, Fe(NPs)-M 40%, Fe(NPs)-M 50% (extrato de manga); Fe(NPs)-E 25%, Fe(NPs)-E 40%, Fe(NPs)-E 50% (extrato de eucalipto); Fe(NPs)-G 25%, Fe(NPs)-G 40%, Fe(NPs)-G 50% (extrato de goiaba).**



**Fonte: Autoria própria (2023).**

A tabela 5 apresenta as bandas características relacionadas aos revestimentos vegetais e a porção inorgânica:

**Tabela 5: Bandas presentes na análise de IV-TF.**

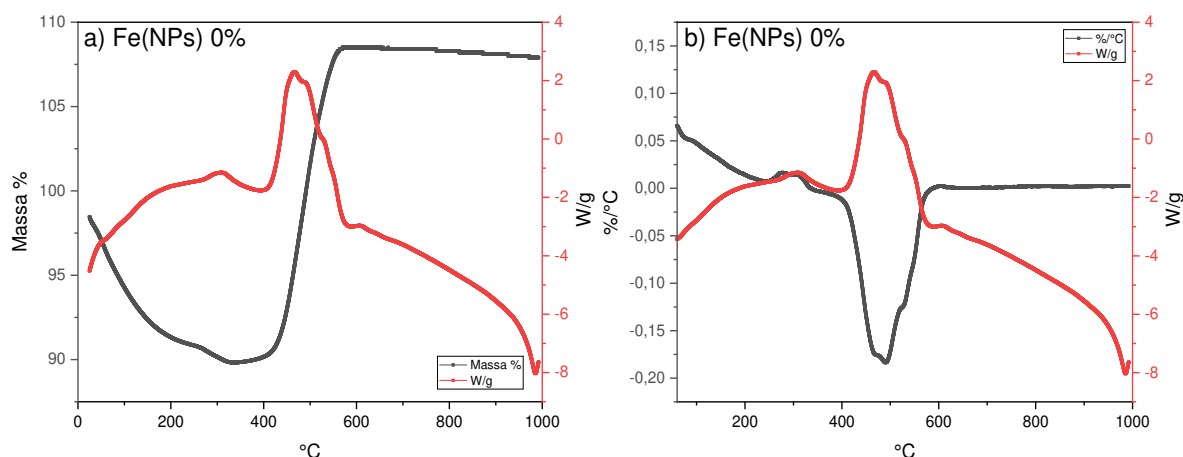
| <b>Ligações características</b>  | <b>Número de onda<br/>(cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Grupos funcionais</b>       |
|----------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------|
| (Fe-O)                           | 470 a 680                                   | Porção inorgânica              |
| Vibração de estiramento<br>(C-O) | 900 a 1200                                  | Fenólicos                      |
| Estiramento da ligação<br>(C-O)  | 1300                                        | Ácidos carboxílicos            |
| Ligação (C=C)                    | 1600                                        | Compostos aromáticos           |
| Vibração de estiramento<br>(O-H) | 3600                                        | Álcoois<br>Ácidos carboxílicos |

**Fonte: Autoria própria (2023).**

## 5.5 Análise térmica

A figura 29 exibe a análise térmica da amostra sem revestimento vegetal. Na análise termogravimétrica (TGA), figura 29 (a), observa-se uma perda gradual de massa de 11,3% da temperatura inicial até aproximadamente 350 °C, possivelmente associada aos hidrogênios presentes nas fases de lepidocrocita e óxido hidróxido de ferro. Posteriormente, ocorre um ganho de massa, indicando a formação da fase hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que é resultado da oxidação do material, obtendo-se 108,4% em massa. Além disso, a massa de ferro presente no material foi de 7,34 mg. Agora, em relação à análise térmica diferencial (DTA), figura 29 (b), observa-se a presença de um sinal exotérmico em 470 °C, que está relacionado à oxidação do ferro.

**Figura 29: Análise térmica da amostra Fe(NPs) 0%, a) TGA e b) DTA.**



**Fonte: Autoria própria (2023).**

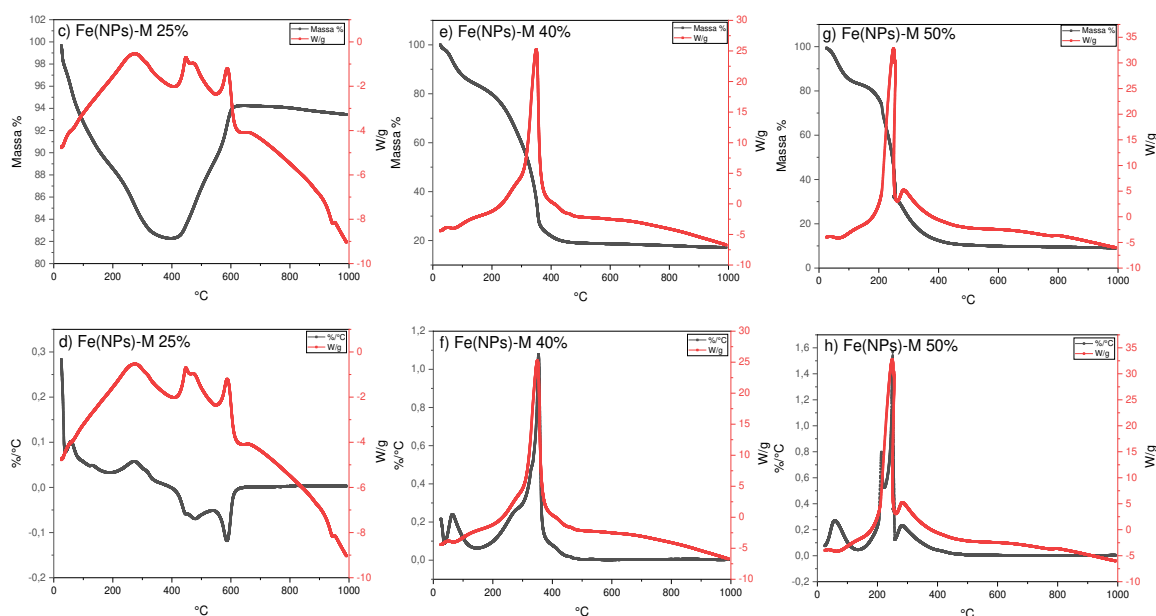
A figura 30 ilustra a análise térmica das amostras revestidas com extrato de manga. A amostra Fe(NPs)-M 25%, figura 30 (c), apresenta um comportamento similar à amostra sem revestimento vegetal, com uma perda gradual de massa de 17,8%, que ocorre da temperatura inicial até aproximadamente 410 °C, relacionada aos hidrogênios presentes na fase de lepidocrocita e à perda da porção orgânica referente ao extrato vegetal. Posteriormente, ocorre um ganho de massa associado à oxidação do material para formação da fase hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), assim como ocorre na amostra Fe(NPs) 0%, neste caso, obteve-se 94,2% em massa. Além disso, a massa de ferro presente na nanopartícula foi de 5,98 mg. No DTA da amostra Fe(NPs)-M 25%, figura 30 (d), observa-se a presença de três sinais exotérmicos em 276, 460 e 590 °C correlacionados à perda de massa do material.

Quanto às amostras Fe(NPs)-M 40% e Fe(NPs)-M 50%, figuras 30 (e) e (g), para as quais foram registradas perdas de massa de 79,7% e 88,1% respectivamente, no intervalo entre a temperatura inicial e 410 °C, que estão associadas à porção orgânica referente ao extrato vegetal da manga. Diferentemente da Fe(NPs)-M 25%, essas amostras não apresentaram um ganho de massa associado à oxidação do material, possivelmente pelo fato do material já estar oxidado, e por isso a perda de massa é tão acentuada, pois não ocorre ganho de massa por adição da espécie de oxigênio. Além disso, as massas de ferro foram de 1,16 e 0,63 mg para as amostras Fe(NPs)-M 40% e

Fe(NPs)-M 50%, respectivamente. Agora, em relação ao DTA, a amostra Fe(NPs)-M 40%, figura 30 (f), apresenta um sinal exotérmico em 350 °C associado à perda de massa, enquanto a amostra Fe(NPs)-M 50%, figura 30 (h), apresenta dois sinais exotérmicos em 250 e 285 °C, também relacionados à perda de massa do material.

De maneira geral, nota-se que a perda de massa ocorre até 410 °C para todas as amostras, o que indica que a porção orgânica e os demais compostos estavam fortemente ligados aos núcleos metálicos.

**Figura 30: Análise térmica das amostras revestidas com extrato de manga: c) TGA e d) DTA Fe(NPs)-M 25%, e) TGA e f) DTA Fe(NPs)-M 40%, g) TGA e h) DTA Fe(NPs)-M 50%.**



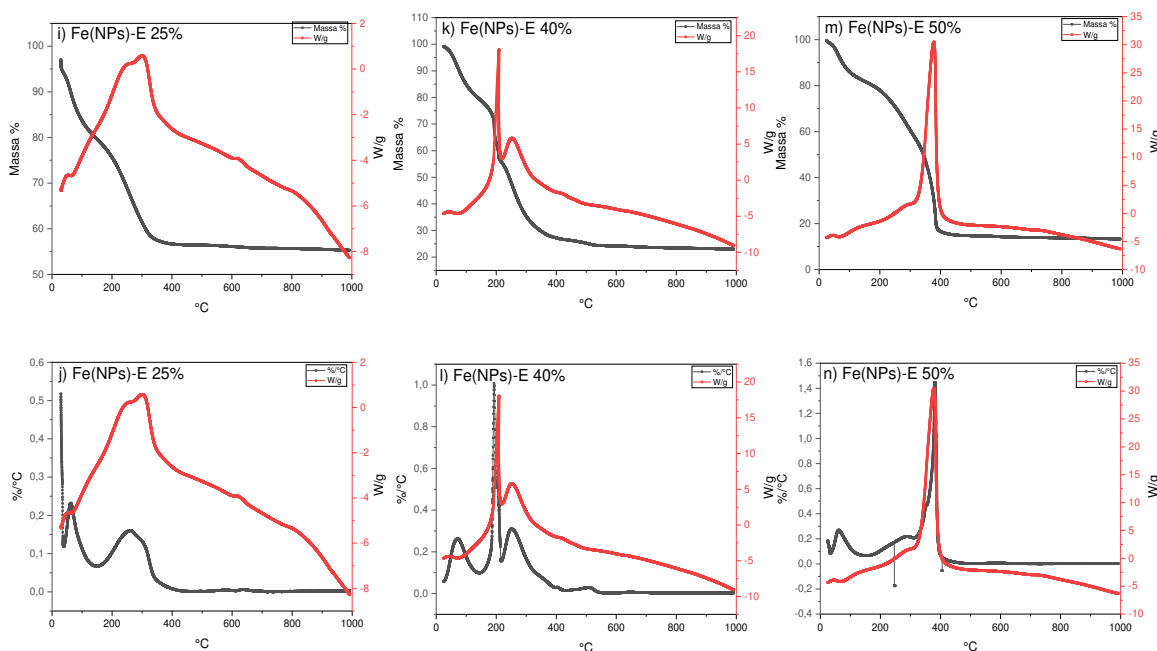
**Fonte: Autoria própria (2023).**

A figura 31 exibe a análise térmica das amostras revestidas com o extrato de eucalipto. Observa-se, nas figuras 31 (i), (k) e (m), que todas as amostras apresentam perdas de massa no intervalo entre a temperatura inicial e 400 °C, associadas à perda da porção orgânica relacionada ao extrato vegetal de eucalipto. De forma distinta das demais amostras, a Fe(NPs)-E 25%, figura 31 (i), não apresenta uma perda de massa tão acentuada, aproximadamente 43,9%, o que está relacionado à oxidação do material à hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Por outro lado, para as amostras Fe(NPs)-E 40% e Fe(NPs)-

E 50%, figuras 31 (k) e (m), as perdas de massa são acentuadas, sendo 73,6% e 84,1% (respectivamente), provavelmente pelo fato dos materiais estarem oxidados, e desta forma não ocorre um ganho de massa por adição da espécie de oxigênio. Agora, em relação à massa de ferro, calculou-se 3,68, 1,56 e 0,9 mg para a Fe(NPs)-E 25%, Fe(NPs)-E 40% e Fe(NPs)-E 50%, respectivamente. Novamente, a perda de massa ocorre até uma temperatura elevada, indicando que a porção orgânica e os demais compostos estavam fortemente ligados aos núcleos metálicos.

Quanto ao DTA, a amostra Fe(NPs)-E 25%, figura 31 (j), apresenta um sinal exotérmico em 300 °C, já a amostra Fe(NPs)-E 40%, figura 31 (l), possui dois sinais exotérmicos em 210 e 260 °C, e por fim, a amostra Fe(NPs)-E 50%, figura 31 (n), possui um sinal exotérmico em 380 °C. Sendo que todos os sinais exotérmicos estão associados com as perdas de massa das Fe(NPs) revestidas com o extrato de eucalipto.

**Figura 31: Análise térmica das amostras revestidas com extrato de eucalipto: i) TGA e j) DTA Fe(NPs)-E 25%, k) TGA e l) DTA Fe(NPs)-E 40%, m) TGA e n) DTA Fe(NPs)-E 50%.**



Fonte: Autoria própria (2023).

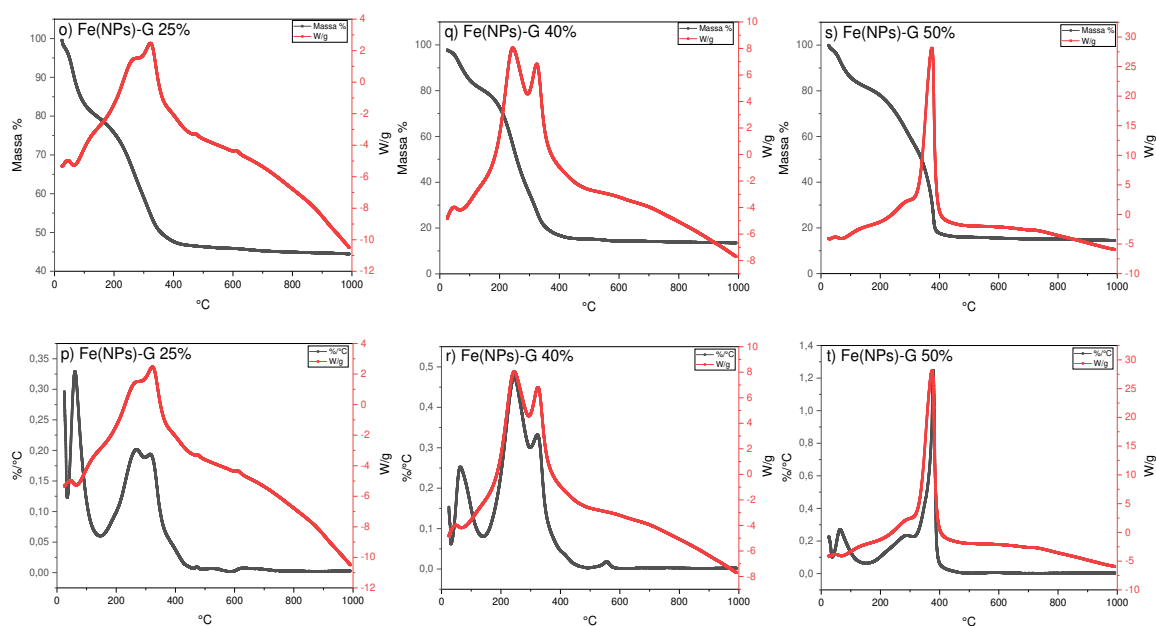
A figura 32 apresenta a análise térmica das amostras revestidas com extrato de goiaba. Novamente, todas as amostras apresentam perdas de massa no intervalo entre a temperatura inicial e 400 °C, figuras 32 (o), (q) e (s),



relacionadas à perda da porção orgânica referente ao extrato vegetal. Na amostra Fe(NPs)-G 25%, figura 32 (o), a perda de massa não é tão acentuada, aproximadamente 53,13%, indicando possivelmente a oxidação do material à hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Já para as demais amostras (Fe(NPs)-G 40% e Fe(NPs)-G 50%), figuras 32 (q) e (s), as perdas de massa são maiores, sendo 83,14% e 83,86% (respectivamente), indicando que os materiais já estavam oxidados, e por isso, não ocorre ganho de massa pela adição da espécie de oxigênio. Agora, em relação à massa de ferro, calculou-se 2,90, 0,96 e 1,01 mg para as amostras Fe(NPs)-G 25%, Fe(NPs)-G 40% e Fe(NPs)-G 50%, respectivamente. De maneira geral, a perda de massa ocorre até uma temperatura elevada, indicando que a porção orgânica e os demais componentes estavam fortemente ligados aos núcleos metálicos.

Na análise do DTA, a amostra Fe(NPs)-G 25%, figura 32 (p), apresenta um sinal exotérmico em aproximadamente 315 °C. Já a amostra Fe(NPs)-G 40%, figura 32 (r), possui dois sinais exotérmicos em 245 e 326 °C. Por fim, a amostra Fe(NPs)-G 50%, figura 32 (t), apresenta um sinal exotérmico em 375 °C. Sendo que todos os sinais exotérmicos estão relacionados com as perdas de massa das Fe(NPs) revestidas com o extrato vegetal de goiaba.

**Figura 32: Análise térmica das amostras revestidas com extrato de goiaba: o) TGA e p) DTA Fe(NPs)-G 25%, q) TGA e r) DTA Fe(NPs)-G 40%, s) TGA e t) DTA Fe(NPs)-G 50%.**

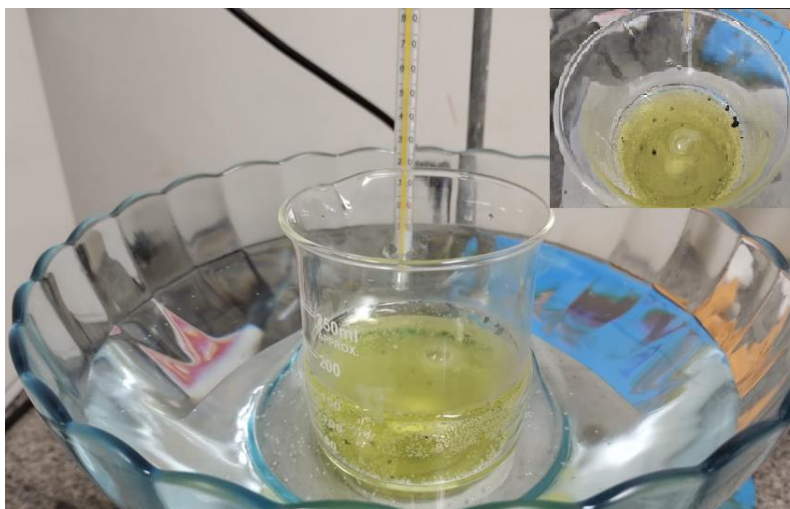


Fonte: Autoria própria (2023).

## 5.6 Redução catalítica

Com o intuito de analisar as capacidades catalíticas das Fe(NPs), foram conduzidos testes catalíticos utilizando 4-nitrofenol, no qual as Fe(NPs) foram empregadas como catalisadores e o  $\text{NaBH}_4$  foi utilizado como agente redutor no procedimento (Figura 33).

**Figura 33: Processo de redução catalítica do 4-nitrofenol.**

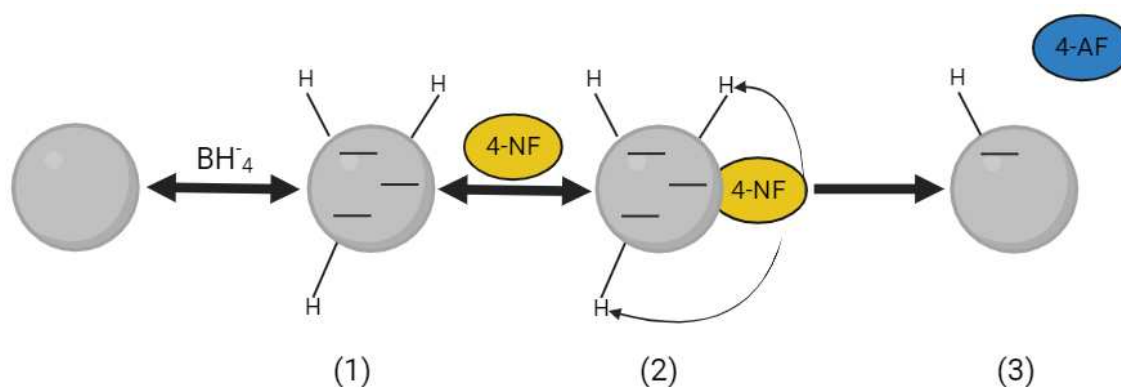


**Fonte: Autoria própria (2023).**

A figura 34 ilustra o mecanismo reacional, em que a esfera cinza representa as Fe(NPs), a circunferência amarela representa as moléculas de 4-nitrofenolato e a circunferência em azul refere-se às moléculas de 4-aminofenol. Inicialmente, ocorre a adsorção dos átomos de hidrogênio presentes nas moléculas de  $\text{NaBH}_4$  aos catalisadores que possuem poros em suas superfícies, caracterizando um processo rápido e reversível (etapa 1). Na sequência, as moléculas de 4-nitrofenolato também são adsorvidas aos catalisadores que estão ricos em hidrogênios, destacando novamente uma etapa reversível. Com isso, ocorre a transferência dos hidrogênios dos catalisadores para os íons de 4-nitrofenolato adsorvidos (etapa 2) e conseqüentemente a redução a 4-aminofenol. O desprendimento do produto reacional cria uma superfície livre e o ciclo catalítico pode recomeçar (etapa 3) (WUNDER et al., 2010). Além disso, segundo Sravanthi (2019), o  $\text{NaBH}_4$  desempenha o papel crucial de agente redutor. Em seu estudo, Sravanthi

avaliou que, na ausência do  $\text{NaBH}_4$ , não ocorre a conversão do 4-nitrofenol a 4-aminofenol mesmo após um período de 24 h. É necessário ressaltar que a presença dos catalisadores é essencial para acelerar o processo de redução, observado por Malathi (2014) (SRAVANTHI; AYODHYA; SWAMY, 2019; MALATHI et al., 2014).

**Figura 34: Mecanismo reacional das reduções catalíticas.**



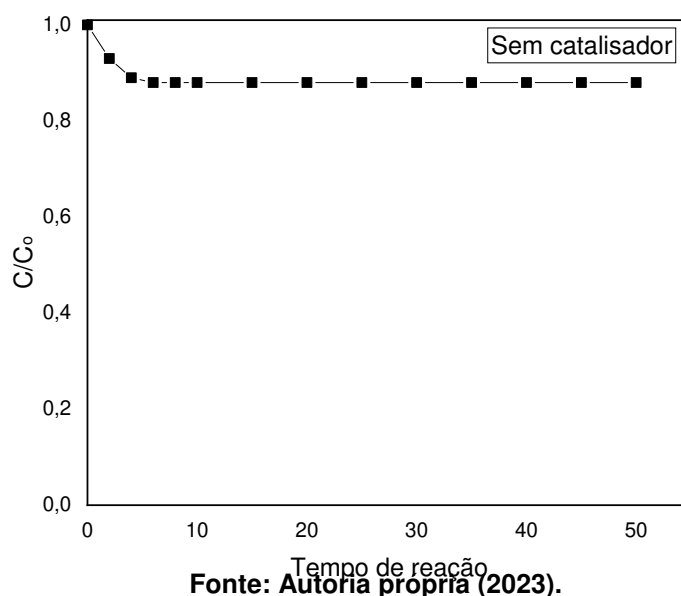
**Fonte: Autoria própria (2023).**

Então, foi elaborada uma curva padrão utilizando concentrações conhecidas do íon 4-nitrofenolato, a fim de monitorar o progresso dos testes catalíticos e a conversão a 4-aminofenol. A equação 2 estabelece uma correlação entre os valores das concentrações (C) do íon 4-nitrofenolato e as absorvâncias (ABS) registradas a 400 nm no espectrofotômetro UV-VIS.

$$\text{Abs} = 0,1221C \quad (2)$$

Os testes foram realizados com 40 mg das Fe(NPs) e concentração inicial de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  do íon 4-nitrofenolato. Além disso, a figura 35 ilustra o resultado obtido para a concentração do 4-nitrofenolato em função do tempo de reação para o ensaio realizado na ausência dos catalisadores, que foi empregado para promover uma análise comparativa da atuação do agente redutor ( $\text{NaBH}_4$ ) sobre o 4-nitrofenol na ausência das Fe(NPs).

**Figura 35:Concentração do íon 4-nitrofenolato em função do tempo de reação do teste realizado na ausência dos catalisadores.**

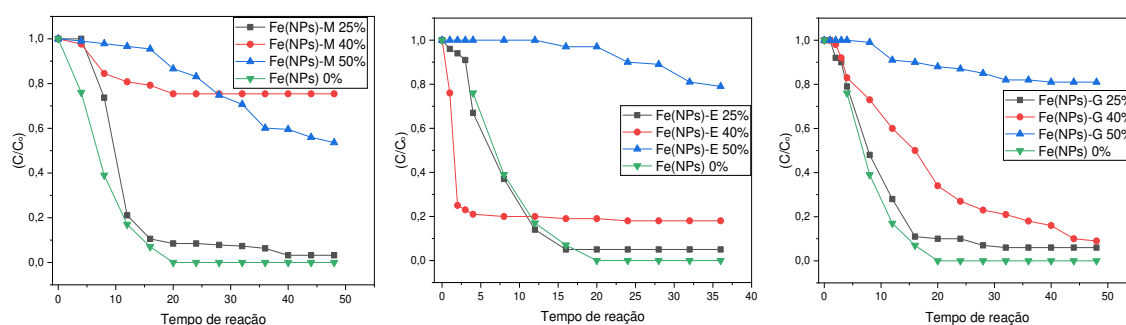


Fonte: Autoria própria (2023).

Na ausência dos catalisadores, o agente redutor foi capaz de converter apenas 12% do 4-nitrofenolato em 50 minutos reacionais, o que ressalta a importância das Fe(NPs) para acelerar o processo de redução.

A figura 36 apresenta os resultados obtidos para a concentração do 4-nitrofenolato em função do tempo de reação.

**Figura 36:Concentração do íon 4-nitrofenolato em função do tempo de reação dos processos catalíticos.**



Fonte: Autoria própria (2023).

Os processos catalíticos foram realizados com todas as Fe(NPs), as conversões e os tempos reacionais necessários estão apresentados na tabela 6.

**Tabela 6: Conversões e tempos reacionais para cada teste.**

| <b>Nanopartícula</b> | <b>Conversão<br/>(X<sub>A</sub>)</b> | <b>Tempo para<br/>conversão (min)</b> | <b>Tempo para<br/>conversão de<br/>50% (min)</b> |
|----------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Fe(NPs) 0%           | 100%                                 | 20                                    | 6,8                                              |
| Fe(NPs)-M 25%        | 96,8%                                | 40                                    | 9,8                                              |
| Fe(NPs)-M 40%        | 24,6%                                | 20                                    | ∞                                                |
| Fe(NPs)-M 50%        | 46,4%                                | 48                                    | ∞                                                |
| Fe(NPs)-E 25%        | 95,0%                                | 16                                    | 6,3                                              |
| Fe(NPs)-E 40%        | 82,0%                                | 24                                    | 1,5                                              |
| Fe(NPs)-E 50%        | 21,0%                                | 36                                    | ∞                                                |
| Fe(NPs)-G 25%        | 94,0%                                | 32                                    | 7,8                                              |
| Fe(NPs)-G 40%        | 91,0%                                | 48                                    | 16,0                                             |
| Fe(NPs)-G 50%        | 19,0%                                | 40                                    | ∞                                                |

**Fonte: Autoria própria (2023).**

A amostra Fe(NPs) 0%, que não possui revestimento vegetal, apresentou o melhor desempenho, catalisando uma conversão de 100% em apenas 20 minutos reacionais. O fato dessa nanopartícula não apresentar revestimento pode ser a explicação para seu melhor rendimento catalítico uma vez que a estabilização vegetal pode influenciar na reatividade, pelo fato dos compostos orgânicos promoverem um bloqueio na superfície das Fe(NPs), o que é ideal contra a aglomeração e oxidação, mas que pode afetar o poder catalítico. Além disso, a Fe(NPs) 0% foi sintetizada pelo método químico convencional, que frequentemente exibe excelentes desempenhos catalíticos.

De maneira geral, as Fe(NPs) que contêm 25% dos extratos vegetais demonstraram ótimos desempenhos, catalisando conversões superiores a 90%. Esses resultados indicam que os revestimentos vegetais não introduziram alterações significativas nos desempenhos catalíticos das amostras. Além disso, tanto a Fe(NPs) 0% quanto as amostras com 25% dos extratos

apresentaram menores tamanhos de partícula, conforme a comparação visual pela análise de MEV, o que pode, em parte, explicar os melhores desempenhos observados.

Os resultados obtidos para as amostras contendo 40% dos extratos vegetais manifestaram variações significativas. A catálise realizada com a amostra Fe(NPs)-M 40% converteu apenas 24,6% em 20 minutos reacionais. Após esse período, os valores de absorbância permaneceram constantes, ocorrendo provavelmente a formação de compostos intermediários, o que interferiu na leitura do equipamento. A solução, inicialmente amarelada, adquiriu uma coloração amarronzada ao longo do tempo, sendo que o intuito era obter uma solução incolor. Já a amostra Fe(NPs)-E 40% catalisou uma conversão de 82% em 24 minutos, enquanto a amostra Fe(NPs)-G 40% catalisou uma conversão de 91% em 48 minutos reacionais. Com isso, as amostras Fe(NPs)-E 40% e Fe(NPs)-G 40% também exibiram ótimas atividades catalíticas.

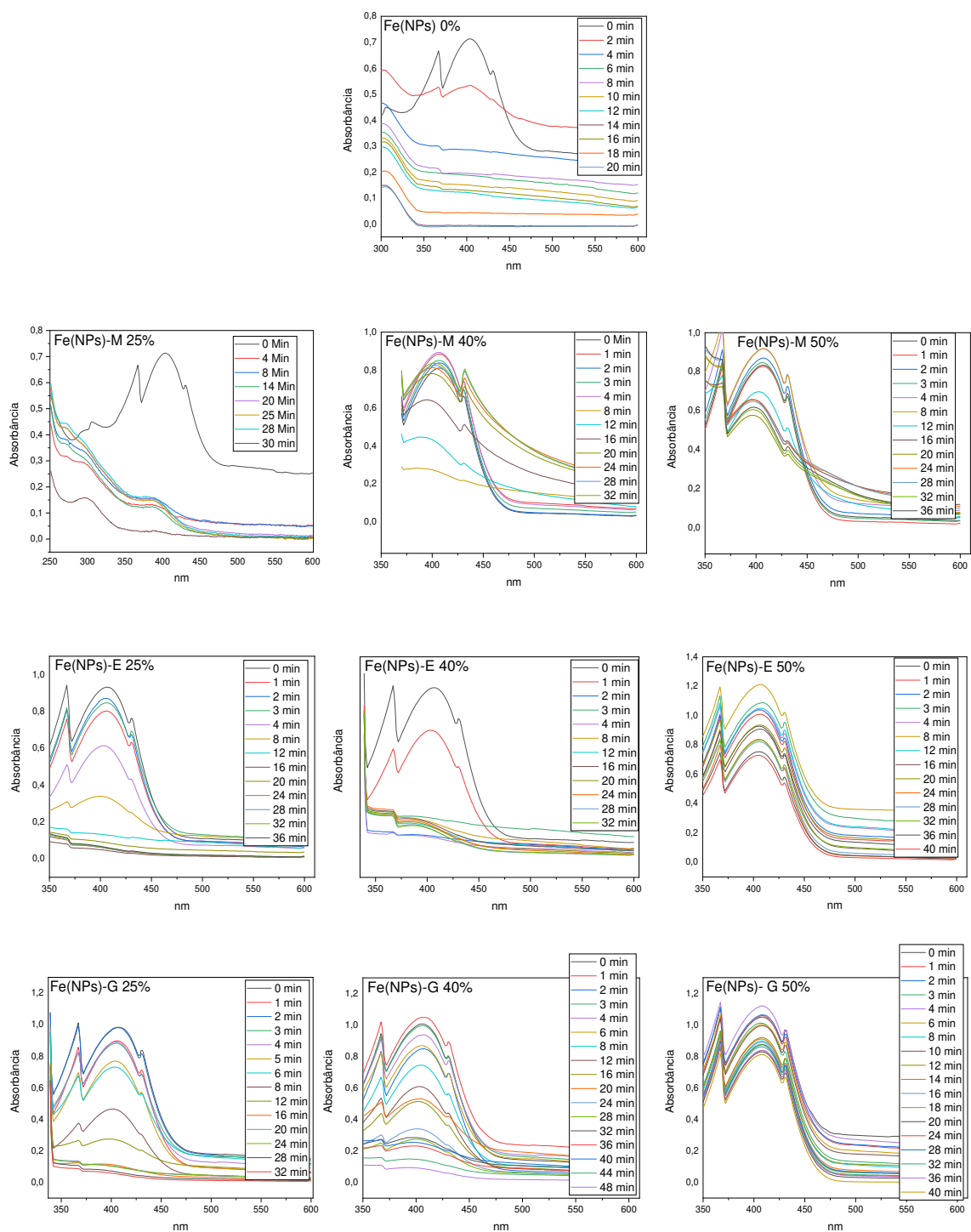
Por fim, as amostras contendo 50% dos extratos vegetais exibiram os piores desempenhos catalíticos, com conversões inferiores a 46%. Na catálise utilizando a amostra Fe(NPs)-M 50%, a conversão foi de 46% em 48 minutos. Já na catálise com a amostra Fe(NPs)-E 50%, a conversão foi de 21% em 36 minutos reacionais, e a amostra Fe(NPs)-G 50% catalisou uma conversão de 19% em 40 minutos de reação.

Ao avaliar comparativamente o tempo necessário para atingir 50% de conversão do 4-nitrofenolato, foi possível determinar que a Fe(NPs)-E 40% exibe o desempenho catalítico mais rápido em comparação com as demais Fe(NPs). A ordem é a seguinte: Fe(NPs)-E 40% > Fe(NPs)-E 25% > Fe(NPs) 0% > Fe(NPs)-G 25% > Fe(NPs)-M 25% > Fe(NPs)-G 40%, no que diz respeito aos efeitos catalíticos mais rápidos para a redução de 50% do composto.

Neste contexto, destaca-se que a Fe(NPs)-E 25% e a Fe(NPs)-E 40% demonstram tempos notáveis para a redução de 50% do composto, especificamente 6,3 e 1,5 minutos respectivamente. Assim, observa-se que as Fe(NPs)-E 25% e Fe(NPs)-E 40% destacam-se com excelentes conversões e um tempo reacional reduzido para a conversão de 50% do 4-nitrofenol.

A figura 37 apresenta as varreduras realizadas no UV-VIS para cada Fe(NPs) relacionadas às conversões apresentadas na tabela 5.

**Figura 37: Varreduras (UV-VIS) relacionadas as reduções catalíticas.**



Fonte: Autoria própria (2023).

A varredura UV-VIS foi realizada na faixa espectral compreendida entre 300 a 600 nm. O  $\text{NaBH}_4$  é responsável por alcalinizar o meio reacional, ajustando o pH da solução para aproximadamente 9, promovendo a conversão do 4-nitrofenol a 4-nitrofenolato, o que desloca o pico de absorção do composto de 317 nm para 400 nm. As análises das figuras revelam reduções nas intensidades dos sinais em 400 nm, caracterizando a conversão do 4-nitrofenolato ao longo do tempo reacional. Importante notar que essas diminuições apresentam variações entre os diferentes testes, refletindo as distintas capacidades catalíticas de cada Fe(NPs) (BISWAS; PAL, 2021). Durante o processo reacional, ocorre a formação de bolhas do gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), o que pode interferir na medição óptica e gerar a perda dos pontos isobésticos, que, segundo a literatura, estão presentes em 280 e 314 nm (WUNDER et al., 2010). Os pontos isobésticos são representativos de condições termodinâmicas nas quais ocorrem o equilíbrio coexistente de duas ou mais fases. Além disso, segundo Malathi (2014), a presença da banda em 360 nm está associada ao grupamento nitro ( $\text{NO}_2$ ) do composto, sendo que a diminuição da intensidade desse sinal também pode indicar o desaparecimento/redução do grupamento ( $\text{NO}_2$ ), e consequentemente, a conversão a 4-aminofenol (MALATHI et al., 2014).

## 5.7 Testes ecotoxicológicos

Os testes ecotoxicológicos foram conduzidos com o objetivo geral de obter informações acerca do potencial toxicológico do efluente sintético contendo 4-nitrofenol, tanto antes quanto após a redução catalítica. Além disso, os testes também foram realizados sobre os lixiviados provenientes dos ensaios com as Fe(NPs), para avaliar a possível compatibilidade com os organismos, e também sobre o  $\text{NaBH}_4$  residual para destacar sua toxicidade sobre os níveis tróficos.

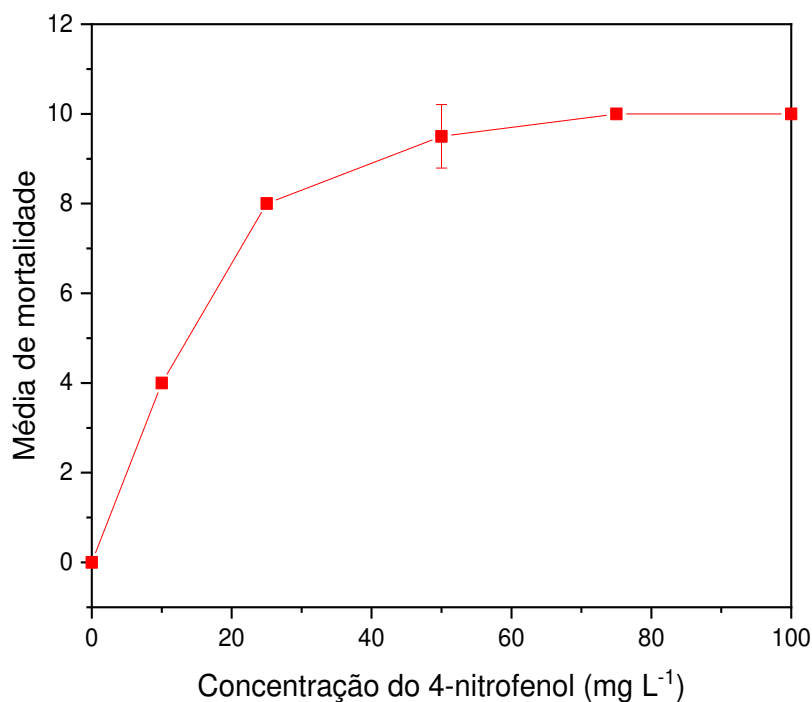
Neste contexto, para classificar as amostras como tóxicas, foi considerada a concentração efetiva ( $\text{CE}_{20}$ ), na qual, uma mortalidade superior a 20% (equivalente a 2 artêmias) causa efeito tóxico para o ensaio com os



microcrustáceos, enquanto uma variação negativa superior a 20% (equivalente a -2 frondes) causa efeito tóxico para o ensaio com as plantas aquáticas.

Antes de conduzir os testes com os materiais tratados e as Fe(NPs), foram construídas curvas de letalidade utilizando concentrações variando de 10 a 100 mg L<sup>-1</sup> de 4-nitrofenol, aplicadas nas espécies *Artêmia salina* e *Lemna minor*. A Figura 38 ilustra a curva de letalidade para os microcrustáceos:

**Figura 38: Curva de letalidade do 4-nitrofenol sobre a *Artêmia salina*.**

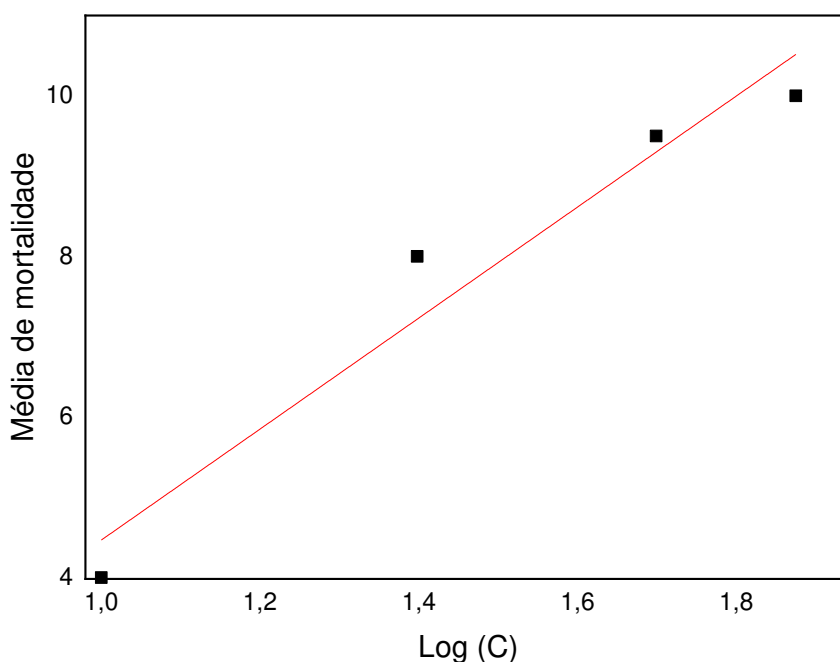


**Fonte: Autoria própria (2023).**

Na curva, o eixo “x” representa as concentrações do 4-nitrofenol, enquanto o eixo “y” reflete a média de mortalidade para cada concentração. Observa-se, para o branco, uma média de mortalidade de 0 indivíduos. Porém, nas concentrações mínimas de 10 mg L<sup>-1</sup> e 25 mg L<sup>-1</sup>, as médias foram de 4 e 8 microcrustáceos, respectivamente. Agora, nas demais concentrações (50, 75 e 100 mg L<sup>-1</sup>), as médias de mortalidade foram 9,5, 10 e 10 indivíduos, respectivamente. Assim, todas as concentrações apresentaram efeito tóxico, indicando a necessidade de buscar tratamentos alternativos para reduzir a toxicidade do composto.

Além disso, para determinar até qual concentração o 4-nitrofenol não apresenta efeito tóxico, foi realizada a linearização da curva (figura 39), aplicando o “Log” das concentrações (C) no eixo “x”:

**Figura 39: Linearização da curva de letalidade sobre o nível trófico dos microcrustáceo**



**Fonte : Autoria própria (2023).**

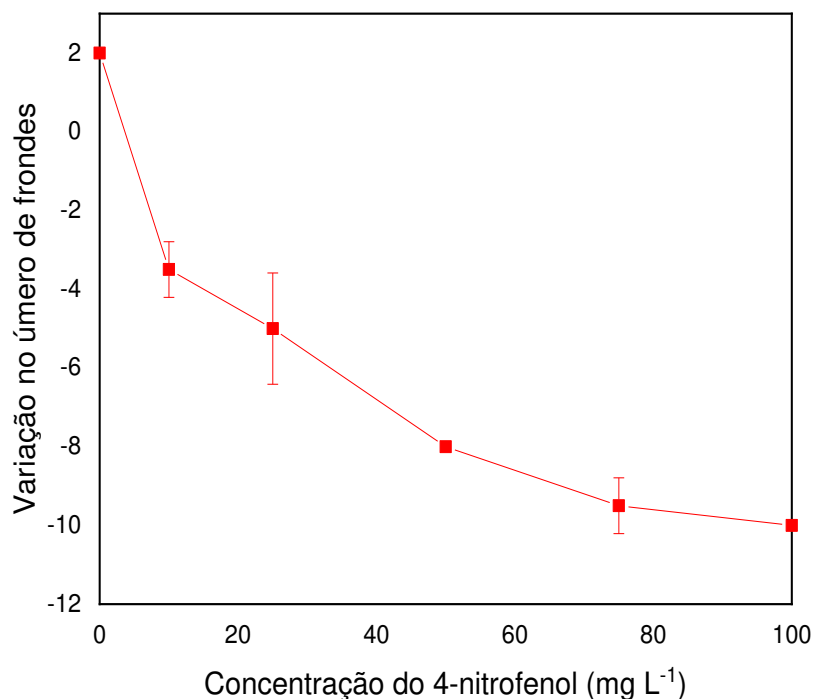
A linearização da curva possibilitou obter a equação da reta (equação 3), utilizada para calcular qual a concentração máxima que não causa efeito tóxico.

$$y = 6,91x - 2,45 \quad (3)$$

Na equação 3, a variável “x” está relacionada ao Log (C) de 4-nitrofenol, enquanto a variável “y” representa a média de mortalidade. Desta forma, substituindo o “y” por 2, que é a mortalidade máxima não classificada como tóxica, obteve-se o valor de 4,4 mg L<sup>-1</sup>. Portanto, essa é a concentração máxima na qual não se observa efeito nocivo sobre o nível trófico.

Agora, a figura 40 apresenta a curva de letalidade para a *Lemna minor*:

**Figura 40: Curva de letalidade do 4-nitrofenol sobre a Lemna minor.**

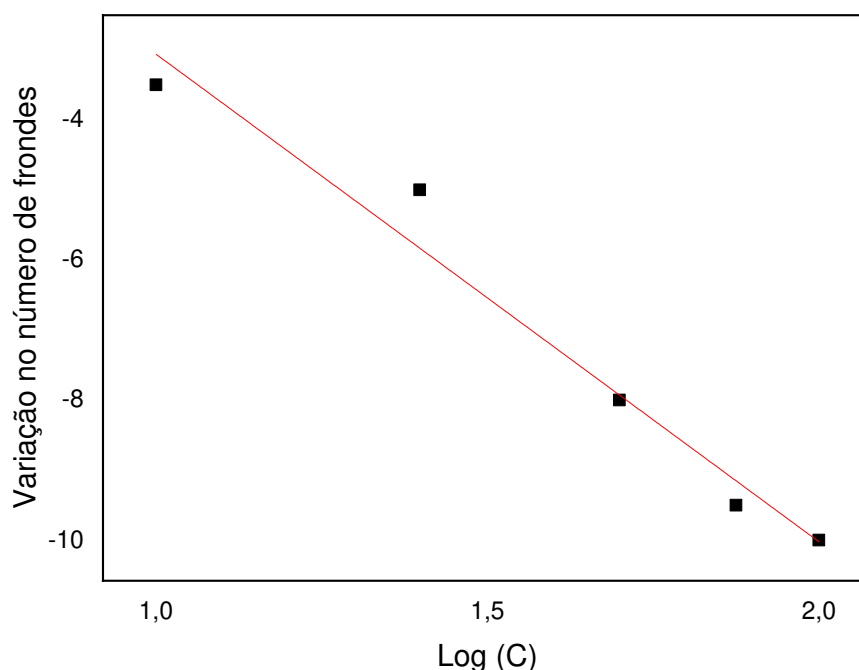


**Fonte: Autoria própria (2023).**

Na curva, o eixo “x” refere-se às concentrações do 4-nitrofenol, enquanto o eixo “y” indica a variação no número de frondes. Observa-se, para a amostra sem o contaminante (Branco), uma variação positiva de 2 frondes. Já para as concentrações de 10 e 25 mg L<sup>-1</sup>, as variações foram de -3,5 e -5 frondes, respectivamente. Agora, nas concentrações de 50, 75 e 100 mg L<sup>-1</sup>, as variações foram de -8, -9,5 e -10 frondes, respectivamente. Destaca-se que todas as concentrações demonstraram efeito tóxico, reiterando a necessidade de buscar tratamentos alternativos para minimizar a toxicidade do composto.

Além disso, para determinar até qual concentração o 4-nitrofenol não apresenta efeito tóxico, foi realizada a linearização da curva (figura 41), aplicando o “Log” das concentrações (C) no eixo “x”.

**Figura 41: Linearização da curva de letalidade sobre o nível trófico das plantas aquáticas.**



**Fonte: Autoria própria (2023).**

A linearização da curva possibilitou obter a equação da reta (equação 4), utilizada para calcular qual a concentração máxima que não causa efeito tóxico.

$$y = 3,89 - 6,95x \quad (4)$$

Na equação 4, a variável “x” está relacionada ao Log (C) de 4-nitrofenol, enquanto a variável “y” representa a variação no número de frondes. Desta forma, substituindo o “y” por - 2, que é a variação máxima não classificada como tóxica, obteve-se o valor de 7,04 mg L<sup>-1</sup>. Assim, essa é a concentração máxima na qual não se observa efeito nocivo sobre o nível trófico.

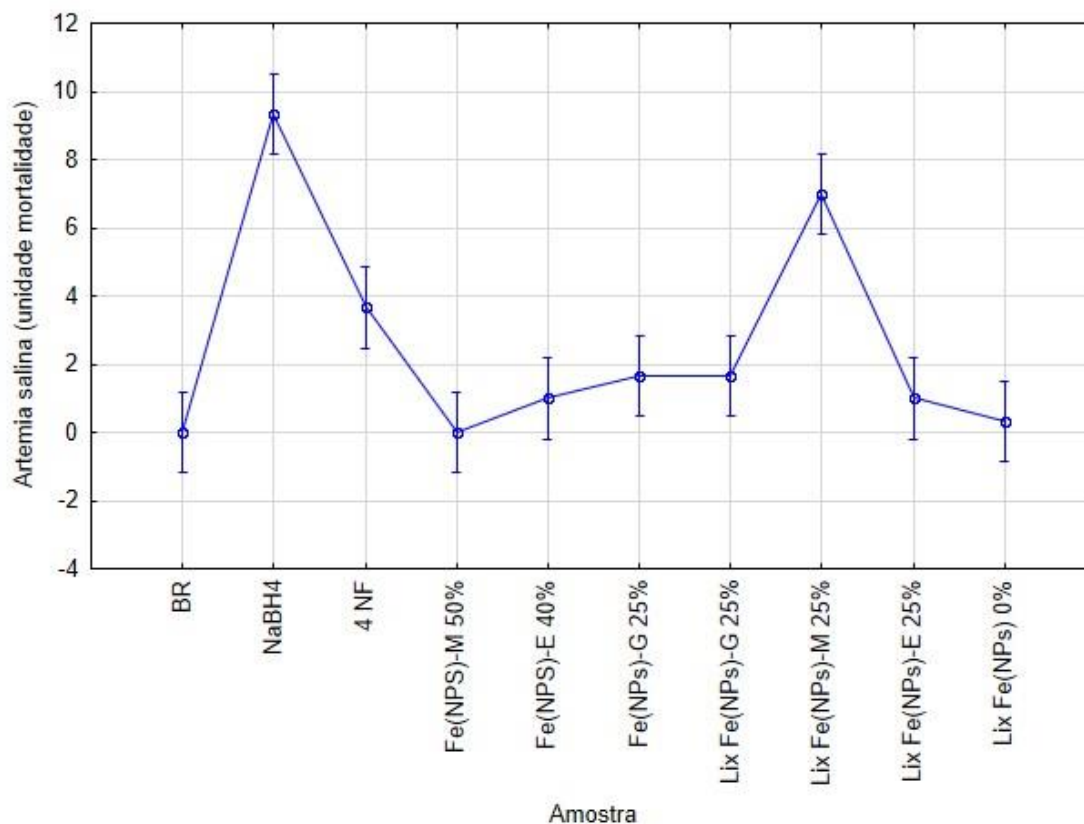
Com isso, após a determinação das curvas de letalidade, foram conduzidos os testes ecotoxicológicos para o 4-nitrofenol antes e após os tratamentos catalíticos, os lixiviados das Fe(NPs) e o NaBH<sub>4</sub>. Essa abordagem

permite avaliar os potenciais impactos ambientais e a eficácia dos tratamentos catalíticos na redução da toxicidade do composto.

#### 5.7.1 *Artêmia salina*

A figura 42 apresenta o teste sobre o nível trófico dos microcrustáceos. Na figura, “NF” está relacionado ao 4-nitrofenol ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) antes da redução catalítica, enquanto “Fe(NPs)-M 50%”, “Fe(NPs)- E 40%” e “Fe(NPs)-G 25%” representam as alíquotas retiradas ao final de cada redução catalítica, sendo que os nomes estão associados às Fe(NPs) utilizadas em cada redução, respectivamente. Ainda, é importante destacar que essas alíquotas das Fe(NPs) foram escolhidas por apresentarem diferentes desempenhos catalíticos nas conversões do 4-nitrofenol. Além disso, o “Lix Fe(NPs)- G 25%”, “Lix Fe(NPs)-M 25%”, “Lix Fe(NPs)-E 25%” e “Lix Fe(NPs) 0%” representam os lixiviamentos das Fe(NPs) associados aos diferentes extratos (goiaba, manga, eucalipto e a Fe(NPs) sem revestimento, respectivamente). Por fim, “Br” refere-se ao branco utilizado e “NaBH<sub>4</sub>” representa a solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  do borohidreto de sódio.

**Figura 42: Teste sobre o nível trófico dos microcrustáceos.**



**Fonte: Autoria própria (2023).**

Na figura, o eixo “y” refere-se à unidade de microcrustáceos mortos e o eixo “x” à média de cada amostra. Segundo o teste de “Tukey”, os resultados obtidos demonstraram variações significativas entre as amostras ( $p < 0,05$ ). Sendo assim, as amostras “Br”, “Fe(NPs)-M 50%”, “Fe(NPs)- E 40%” e “Fe(NPs)-G 25%”, “Lix Fe(NPs)- G 25%”, “Lix Fe(NPs)-E 25%” e “Lix Fe(NPs) 0%”, que apresentam média de mortalidade inferior a 2 unidades, não apresentam efeito tóxico sobre este nível trófico. Por outro lado, as amostras “4NF”, “NaBH<sub>4</sub>” e “Lix Fe(NPs)-M 25%” apresentaram efeito nocivo. O NaBH<sub>4</sub> exibiu a maior toxicidade, com média de mortalidade de 9 indivíduos, seguido da amostra “Lix Fe(NPs)-M 25%” com média de mortalidade de 7 indivíduos, e por fim, a amostra “4NF” com mortalidade média de aproximadamente 3,8 indivíduos.

Portanto, a amostra de 4-nitrofenol (4NF), antes da redução catalítica, demonstra efeito nocivo com uma mortalidade superior a 20%. No entanto, as amostras após a redução catalítica apresentaram mortalidade inferior a 20%, indicando que, para este nível trófico, a redução catalítica foi efetiva, reduzindo a toxicidade da amostra de 4-nitrofenol.

Em relação aos lixiviados das Fe(NPs), é relevante destacar que as amostras “Lix Fe(NPs)- G 25%”, “Lix Fe(NPs)-E 25%” e “Lix Fe(NPs) 0%” apresentaram mortalidade média inferior a 20%, indicando que essas Fe(NPs) possuem boa biocompatibilidade, proporcionando um bom desenvolvimento dos microcrustáceos. Já a amostra “Lix Fe(NPs)-M 25%” foi uma exceção e apresentou efeito nocivo, provavelmente devido à presença da fase molisita ( $\text{FeCl}_3$ ) residual da síntese, que pode perturbar a absorção de nutrientes e afetar a atividade enzimática (GAJBHIYE; HIROTA, 1990).

Por fim, o teste também evidencia a elevada toxicidade do agente químico  $\text{NaBH}_4$ , reforçando a necessidade de minimizar o uso desse composto, o que é um objetivo do projeto. A tabela 7 apresenta a média de mortalidade de cada amostra.

**Tabela 7: Média de mortalidade das amostras testadas.**

| <b>Amostras</b>   | <b>Média de mortalidade</b> |
|-------------------|-----------------------------|
| BR                | 0                           |
| $\text{NaBH}_4$   | 9                           |
| 4NF               | 3,8                         |
| Fe(NPs)-M 50%     | 0                           |
| Fe(NPs)-E 40%     | 1                           |
| Fe(NPs)-G 25%     | 1,75                        |
| Lix Fe(NPs)-G 25% | 1,75                        |
| Lix Fe(NPs)-M 25% | 7                           |
| Lix Fe(NPs)-E 25% | 1                           |
| Lix Fe(NPs) 0%    | 0,2                         |

**Fonte: Autoria própria (2023).**

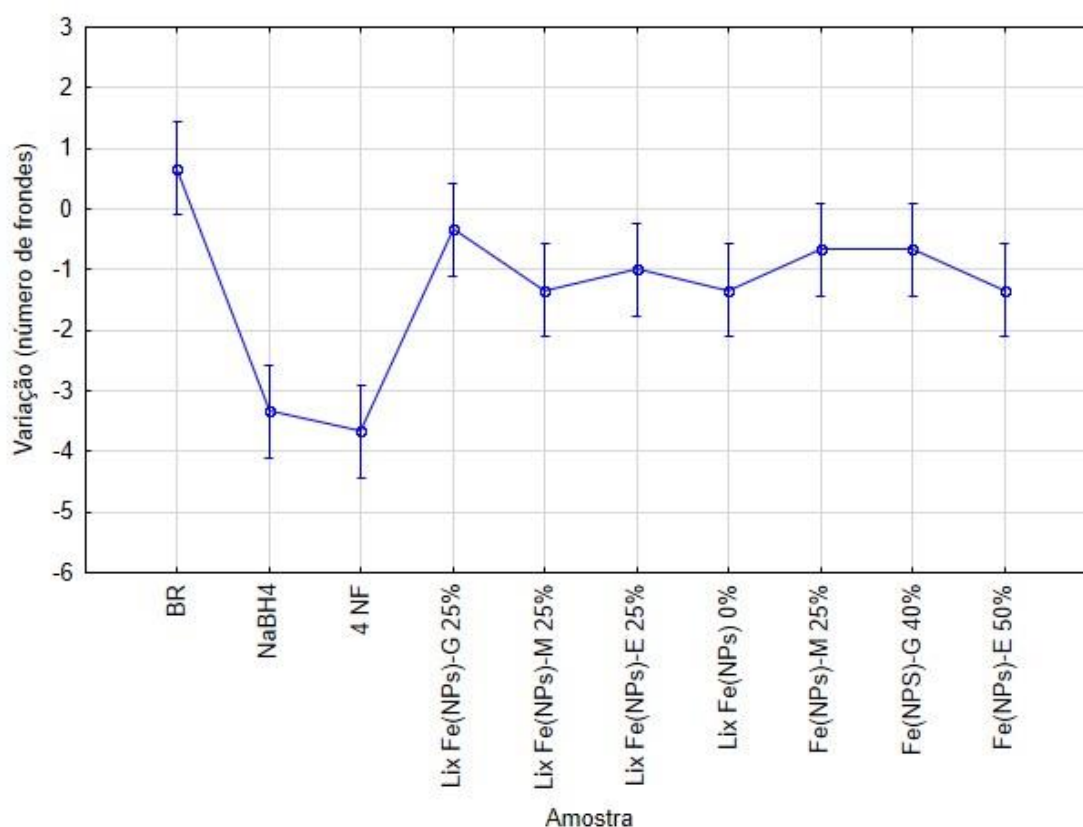
Esses resultados reforçam a importância de avaliar os impactos ambientais e a toxicidade de substâncias após tratamentos catalíticos, visando a preservação dos níveis tróficos em ecossistemas aquáticos.

#### 5.7.2 *Lemna minor*

A figura 43 apresenta o teste sobre o nível trófico das plantas aquáticas. Na figura, “NF” está relacionado ao 4-nitrofenol ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) antes da redução catalítica, enquanto “Fe(NPs)-M 25%”, “Fe(NPs)- G 40%” e “Fe(NPs)-E 50%” representam as alíquotas retiradas ao final de cada redução catalítica, sendo que os nomes estão associados às Fe(NPs) utilizadas em cada redução, respectivamente. Ainda, é importante ressaltar que essas alíquotas das Fe(NPs) foram escolhidas por apresentarem diferentes desempenhos catalíticos nas conversões do 4-nitrofenol. Além disso, “Lix Fe(NPs)- G 25%”, “Lix Fe(NPs)-M 25%”, “Lix Fe(NPs)-E 25%” e “Lix Fe(NPs) 0%” representam os lixiviados das Fe(NPs) associados aos diferentes extratos (goiaba, manga, eucalipto e a Fe(NPs) sem revestimento, respectivamente). Por fim, “Br” refere-se ao branco utilizado e “NaBH<sub>4</sub>” a uma solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  do borohidreto de sódio.



**Figura 43: Teste sobre o nível trófico das plantas aquáticas.**



**Fonte: Autoria própria (2023).**

Na figura, o eixo “y” representa a variação na unidade de frondes, enquanto o eixo “x” representa a média de cada amostra. Segundo o teste de “Tukey”, os resultados obtidos apresentam variações significativas entre as amostras ( $p < 0,05$ ). Além disso, valores positivos de variação indicam a existência de clonagens das frondes, enquanto valores negativos denotam a presença de clorose ou necrose das frondes. A clorose ocorre quando há falta de clorofila nas folhas (coloração amarelada), resultando em coloração amarelada, e a necrose ocorre quando há morte dos tecidos. Ambos os casos são indícios negativos da presença de contaminantes.

As amostras “Br”, “Fe(NPs)-M 25%”, “Fe(NPs)- G 40%” e “Fe(NPs)-E 50%”, “Lix Fe(NPs)- G 25%”, “Lix Fe(NPs)- M 25%”, “Lix Fe(NPs)-E 25%” e “Lix Fe(NPs) 0%” possuem média de variação com valores nos limites impostos pela concentração efetiva  $CE_{20}$ , ou seja, superiores a 20% (-2). Portanto, essas amostras não são tóxicas para este nível trófico. Em contrapartida, as amostras “4NF” e “NaBH<sub>4</sub>” apresentaram variações de -3,7 e -3,4 (respectivamente),

sendo assim consideradas tóxicas para o nível trófico das plantas aquáticas. Além disso, os frondes afetados exibiram indícios de clorose, caracterizados por uma coloração amarelada.

De maneira geral, a amostra 4-nitrofenol (4NF), antes da redução catalítica, apresenta efeito nocivo. No entanto, as amostras após a redução catalítica e lixiviadas não foram consideradas tóxicas, o que possivelmente é uma característica do tratamento catalítico e da boa biocompatibilidade das Fe(NPs), respectivamente. Então, pode-se inferir que a redução catalítica foi efetiva para este nível trófico, proporcionando valores dentro dos limites impostos pela CE<sub>20</sub>.

Por outro lado, o agente químico “NaBH<sub>4</sub>” novamente demonstrou efeito tóxico sobre o nível trófico testado, reafirmando a toxicidade do composto e evidenciando a necessidade de minimizar a sua utilização nos processos de forma geral. A tabela 8 apresenta a variação no número de frondes de cada amostra.

**Tabela 8:Variação no número de frondes das amostras testadas.**

| <b>Amostras</b>   | <b>Variação no número de frondes</b> |
|-------------------|--------------------------------------|
| BR                | 0,75                                 |
| 4NF               | -3,7                                 |
| NaBH <sub>4</sub> | -3,4                                 |
| Fe(NPs)-M 25%     | -0,75                                |
| Fe(NPs)-G 40%     | -0,75                                |
| Fe(NPs)-E 50%     | -1,25                                |
| Lix Fe(NPs)-M 25% | -1,25                                |
| Lix Fe(NPs)-E 25% | -1                                   |
| Lix Fe(NPs)-G 25% | -0,25                                |
| Lix Fe(NPs) 0%    | -1,25                                |

**Fonte: Autoria própria (2023).**

Esses resultados ressaltam a importância da escolha de métodos mais sustentáveis e ecologicamente amigáveis na realização de processos químicos.

## 6 CONCLUSÃO

A utilização dos extratos vegetais de manga, eucalipto e goiaba revelou-se ideal para a síntese verde de Fe(NPs). De maneira geral, a aplicação de diferentes proporções volumétricas dos extratos vegetais e do  $\text{NaBH}_4$  promoveram mudanças significativas nas composições, cristalinidade, tamanhos de partículas, poder catalítico entre outros fatores das Fe(NPs). Essa abordagem destaca a eficácia dos extratos vegetais na obtenção de nanopartículas de ferro com propriedades distintas, ressaltando sua aplicação promissora na síntese de materiais nanotecnológicos por meio de métodos sustentáveis.

Neste contexto, para proporções volumétricas contendo até 25% dos extratos, as Fe(NPs) foram semi-cristalinas. Contudo, para proporções superiores desses extratos, foram gerados materiais amorfos, o que impediu a caracterização pelo DRX. A Fe(NPs) 0% exibiu sinais característicos de lepidocrocita, magnetita e óxido hidróxido de ferro. Já nas Fe(NPs) revestidas com 25% dos extratos vegetais, os sinais característicos de lepidocrocita foram predominantes. Além disso, em relação às composições, era esperada a formação de fases de óxido e hidróxido de ferro, considerando que as sínteses ocorreram em uma atmosfera rica em oxigênio, o que favorece a formação destas fases.

Pode-se inferir também que as sínteses verdes que utilizaram os três extratos de maiores potenciais (FRAP) foram efetivas, atuando sobre os núcleos metálicos. Essa eficácia foi observada no IV-TF, no qual foram identificadas bandas características de compostos fenólicos, aromáticos, álcoois e ácidos carboxílicos.

De maneira geral, visualmente as Fe(NPs) apresentaram menores tamanhos de partículas para proporções volumétricas contendo até 25% dos extratos vegetais, observado nas análises semiquantitativas de MEV/EDS e FEG. No entanto, as Fe(NPs) sintetizadas com o extrato vegetal de eucalipto foram exceções e possuem tamanhos similares para todas as proporções volumétricas, indicando que, nesse caso, as variações do extrato de eucalipto e do  $\text{NaBH}_4$  não afetaram significativamente os tamanhos de partículas. Para os

extratos de manga e goiaba, as variações volumétricas promoveram alterações significativas nos tamanhos das partículas. Além disso, os íons de ferro apresentaram melhores dispersões para proporções volumétricas de 40% e 50% dos extratos vegetais, sugerindo melhores estabilizações em maiores proporções.

Posteriormente, ao avaliar as análises térmicas, foi possível determinar maiores teores de ferro para proporções volumétricas contendo até 25% dos extratos. Além disso, todas as nanopartículas de ferro apresentaram perdas graduais de massa da temperatura inicial até aproximadamente 400 °C. Para variações volumétricas de 40% e 50% dos extratos, a perda de massa foi mais acentuada. A Fe(NPs) 0% e a Fe(NPs)-M 25% exibem comportamentos distintos das demais amostras, devido ao ganho de massa que ocorre pela oxidação do material para formação da fase hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

As reduções catalíticas foram empregadas para avaliar os potenciais catalíticos das Fe(NPs). Para o extrato da manga, a aplicação de até 25% do extrato promove Fe(NPs) com um bom desempenho catalítico. No entanto, para aplicações superiores o desempenho esteve abaixo do esperado. Já para os extratos vegetais de eucalipto e goiaba, as reduções catalíticas apontaram excelentes desempenhos para aplicações de até 40% dos extratos.

Contudo, como era esperado, a Fe(NPs) 0%, que não possui revestimento vegetal, apresentou melhor desempenho, catalisando uma conversão de 100% do 4-nitrofenol. Frequentemente, as Fe(NPs) sintetizadas pelo método tradicional apresentam melhores desempenhos uma vez que o revestimento vegetal promovido pelos extratos é ideal para estabilização, mas normalmente acaba afetando o desempenho catalítico dos materiais nanométricos.

Entretanto, é pertinente destacar que a Fe(NPs)-E 40%, a Fe(NPs)-G 40%, e as Fe(NPs) sintetizadas com 25% dos extratos vegetais demonstraram desempenhos catalíticos notáveis, alcançando conversões próximas a da Fe(NPs) 0%. Portanto, para esses casos, a abordagem utilizando extratos vegetais revelou-se ideal na síntese de Fe(NPs) com excelentes desempenhos catalíticos. Esta observação pode estar associada à presença de fissuras ou poros, bem como aos menores tamanhos de partículas obtidos para as

Fe(NPs) com 25% dos extratos, conferindo-lhes áreas superficiais otimizadas e as melhores dispersões dos íons de ferro para as Fe(NPs)-E 40% e Fe(NPs)-G 40%.

Os testes ecotoxicológicos apontaram a elevada toxicidade do 4-nitrofenol e do  $\text{NaBH}_4$ , destacando a necessidade de buscar tratamentos alternativos para o 4-nitrofenol e a minimização na utilização do  $\text{NaBH}_4$  em processos de maneira geral. Além disso, os tratamentos catalíticos foram efetivos reduzindo a toxicidade do contaminante.

Por fim, este estudo possui o propósito de contribuir para o corpo de conhecimento científico através da implementação de uma rota de síntese sustentável, destacando uma análise comparativa das nanopartículas de ferro (Fe(NPs)) formadas com diferentes proporções volumétricas dos extratos vegetais e  $\text{NaBH}_4$ . Entre as principais contribuições, merecem destaque os desempenhos notáveis das Fe(NPs)-E 40% e Fe(NPs)-G 40%, sintetizadas com 40% dos extratos de eucalipto e goiaba, respectivamente. Estas nanopartículas evidenciam uma notável redução no consumo do agente químico ( $\text{NaBH}_4$ ), conferindo ao processo de síntese maior sustentabilidade e redução nos custos de produção. Além disso, essas Fe(NPs) demonstraram eficiência significativa na redução catalítica do 4-nitrofenol, indicando promissoras propriedades catalíticas. Para estudos futuros, sugere-se a exploração de aprimoramentos nos parâmetros reacionais, visando a obtenção de amostras mais cristalinas e com partículas de menor tamanho.

## 7 REFERÊNCIAS

ADHIKARI A., CHHETRI K., ACHARYA D., P. B. Green Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Using Psidium. *Catalysts*, v. 12, p. 1188, 2022.

ANDRADE, Â. L. et al. PH effect on the synthesis of magnetite nanoparticles by the chemical reduction-precipitation method. *Quimica Nova*, v. 33, n. 3, p. 524–527, 2010.

AKCHICHE, Z.; ABBA, A. B.; SAGGAI, S. Algerian Journal of Chemical Engineering Magnetic nanoparticles for the Removal of Heavy Metals from industrial wastewater: Review. *Algerian Journal of Chemical Engineering*, v. 01, p. 8–15, 2021.

ALAGIRI, M.; HAMID, S. B. A. Green synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for photocatalytic application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 25, n. 8, p. 3572–3577, 2014.

ALTAF, S. et al. Removal of levofloxacin from aqueous solution by green synthesized magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using *Moringa olifera*: Kinetics and reaction mechanism analysis. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 226, p. 112826, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112826>>.

AMEZQUITA GARCIA, H. et al. Bioreactors packed with activated carbon fibers as redox mediators in the anaerobic biotransformation of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, v. 3, n. 44, p. 15–17, 2017.

ARCHANA, V.; JOSEPH PRINCE, J.; KALAINATHAN, S. Simple One-Step Leaf Extract-Assisted Preparation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles, Physicochemical Properties, and Its Sunlight-Driven Photocatalytic Activity on Methylene Blue Dye Degradation. *Journal of Nanomaterials*, v. 2021, 2021.

AUSTRALIAN URBAN OBSERVATORY. Using the AUO to help your community meet the United Nations Sustainable Development Goals n. November, 2020.

AZADI, F.; KARIMI-JASHNI, A.; ZERAFAT, M. M. Green synthesis and optimization of nano-magnetite using *Persicaria bistorta* root extract and its application for rosewater distillation wastewater treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 165, n. September, p. 467–475, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.032>>.

BAO, Y. et al. Plant-Extract-Mediated Synthesis of Metal Nanoparticles. *Journal*

of Chemistry, v. 2021, 2021.

BASAVAIAH, K.; KAHSAY, M. H.; RAMADEVI, D. Green synthesis of magnetite nanoparticles using aqueous pod extract of *Dolichos lablab* L for an efficient adsorption of crystal violet. *Emergent Materials*, v. 1, n. 3–4, p. 121–132, 2018.

BASNET, P. et al. A review on bio-synthesized zinc oxide nanoparticles using plant extracts as reductants and stabilizing agents. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 183, p. 201–221, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.04.036>>.

BIBI, I. et al. Green synthesis of iron oxide nanoparticles using pomegranate seeds extract and photocatalytic activity evaluation for the degradation of textile dye. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 6, p. 6115–6124, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.006>>.

BISWAS, S.; PAL, A. Iron oxide-loaded alginate-bentonite hydrogel beads as a green and sustainable catalyst for 4-nitrophenol reduction. *Materials Today Communications*, v. 28, n. February, p. 102588, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102588>>.

CHUNG, I. M. et al. Plant-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles: Their Characteristic Properties and Therapeutic Applications. *Nanoscale Research Letters*, v. 11, n. 1, p. 1–14, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1186/s11671-016-1257-4>>.

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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.019>>.

DONG, H. et al. Aging study on carboxymethyl cellulose-coated zero-valent iron nanoparticles in water: Chemical transformation and structural evolution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 312, p. 234–242, 2016.

DONG, H. et al. Physicochemical transformation of carboxymethyl cellulose-coated zero-valent iron nanoparticles (nZVI) in simulated groundwater under anaerobic conditions. *Separation and Purification Technology*, v. 175, p. 376–383, 2017.

DHUPER, S.; PANDA, D.; NAYAK, P. L. Green Synthesis and Characterization of Zero Valent Iron Nanoparticles from the Leaf Extract of *Mangifera indica*. *A Journal of Nanotechnology and Its Applications*, v. 13, n. 2, p. 16–22, 2012.

EDALATI, K. et al. Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances. *Materials Research Letters*, v.



10, n. 4, p. 163–256, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2029779>>.

EFTEKHARI K, et al. Biosynthesis and characterization of silver and iron nanoparticles from spinacia oleracea and their antimicrobial studies. *International journal of plant, animal and environmental sciences*, v. 5, n. 1, p. 116–122, 2015.

EHRAMPOUSH, M. H. et al. Cadmium removal from aqueous solution by green synthesis iron oxide nanoparticles with tangerine peel extract. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, v. 13, n. 1, p. 1–7, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1186/s40201-015-0237-4>>.

EZEALIGO, U. S. et al. Iron oxide nanoparticles in biological systems: Antibacterial and toxicology perspective. *JCIS Open*, v. 4, n. October, p. 100027, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jciso.2021.100027>>.

FAVELA-CAMACHO, S. E. et al. How to decrease the agglomeration of magnetite nanoparticles and increase their stability using surface properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 574, n. April, p. 29–35, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.016>>.

GAJBHIYE, S. N.; HIROTA, R. Toxicity of Heavy Metals To Brine Shrimp *Artemia*. *Journal of the Indian Fisheries Association*, v. 20, p. 43–50, 1990.

GERONIMO PEREZ. *Produção e Caracterização de Estruturas de Magnetita: Nanopartículas, Filmes Finos e Padrões Litografados*. p. 132, 2011.

GILBERT, B.; LU, G.; KIM, C. S. Stable cluster formation in aqueous suspensions of iron oxyhydroxide nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 313, n. 1, p. 152–159, 2007.

HOAG, G. E. et al. Degradation of bromothymol blue by “greener” nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, n. 45, p. 8671–8677, 2009.

HUBER, D. L. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*, v. 1, n. 5, p. 482–501, 2005.

KATATA-SERU, L. et al. Green synthesis of iron nanoparticles using *Moringa oleifera* extracts and their applications: Removal of nitrate from water and antibacterial activity against *Escherichia coli*. *Journal of Molecular Liquids*, v. 256, p. 296–304, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.093>>.

KAYANI, Z. N. et al. Growth and Characterization of Iron Oxide Nanocrystalline Thin Films via Sol-Gel Dip Coating Method. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 50, n. 8, p. 1–4, 2014.

KE, H. et al. Factors controlling pure-phase multiferroic BiFeO<sub>3</sub> powders synthesized by chemical co-precipitation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, n. 5, p. 2192–2197, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.213>>.

KHAIRUL HANIF MOHD NAZRI, M.; SAPAWE, N. A short review on green synthesis of iron metal nanoparticles via plants extracts. *Materials Today: Proceedings*, v. 31, p. A48–A53, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.968>>.

KIRUBA DANIEL, S. C. G. et al. Biosynthesis of Cu, ZVI, and Ag nanoparticles using *Dodonaea viscosa* extract for antibacterial activity against human pathogens. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 15, n. 1, 2013.

KLENCŠÁR, Z. et al. The effect of preparation conditions on magnetite nanoparticles obtained via chemical co-precipitation. *Materials Chemistry and Physics*, v. 223, n. November, p. 122–132, 2019.

KONG, X. et al. Insights into the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol on catalysts. *Chemical Physics Letters*, v. 684, p. 148–152, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2017.06.049>>.

KRALJ, S.; MAKOVEC, D. The chemically directed assembly of nanoparticle clusters from superparamagnetic iron-oxide nanoparticles. *RSC Advances*, v. 4, n. 25, p. 13167–13171, 2014.

KSV, G. Green Synthesis of Iron Nanoparticles Using Green Tea leaves Extract. *Journal of Nanomedicine & Biotherapeutic Discovery*, v. 07, n. 01, p. 1–4, 2017.

KUMFERA, B.; SHINODAB, K.; JEYADEVANC, B.; IAN, K. Gas-phase flame synthesis and properties of magnetic iron oxide nanoparticles with reduced oxidation state. *Journal of Aerosol Science*, v. 41, n. 3, p. 257–265, 2011.

LI, L. et al. Synthesis, Properties and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: a Review. *Comments on Inorganic Chemistry*, v. 27, n. 1–2, p. 1–32, 2006.

LÓPEZ, Y. C.; ANTUCH, M. Morphology control in the plant-mediated synthesis of magnetite nanoparticles. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 24, p. 32–37, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.02.001>>.

MAHDAVI, M. et al. Green biosynthesis and characterization of magnetic iron oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles using seaweed (*Sargassum muticum*) aqueous extract. *Molecules*, v. 18, n. 5, p. 5954–5964, 2013.

MALATHI, S. et al. One pot green synthesis of Ag, Au and Au-Ag alloy nanoparticles using isonicotinic acid hydrazide and starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 111, p. 734–743, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.105>>.

MAREEDU, T.; POIBA, V.; VANGALAPATI, M. Green synthesis of iron nanoparticles by green tea and black tea leaves extract. *Materials Today: Proceedings*, v. 42, p. 1498–1501, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.444>>.

MOHANTY, U. S. Electrodeposition: A versatile and inexpensive tool for the synthesis of nanoparticles, nanorods, nanowires, and nanoclusters of metals. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 41, n. 3, p. 257–270, 2011.

MUKHERJEE, R. et al. A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 46, n. 5, p. 443–466, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2015.1103832>>.

NAIKOO, G. A. et al. Bioinspired and green synthesis of nanoparticles from plant extracts with antiviral and antimicrobial properties: A critical review. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 25, n. 9, p. 101304, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101304>>.

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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2021.04.018>>.

NITHYA, K. et al. Fast kinetics and high adsorption capacity of green extract capped superparamagnetic iron oxide nanoparticles for the adsorption of Ni(II) ions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 59, n. li, p. 230–241, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.028>>.

NKURIKIYIMFURA, I. et al. Temperature-dependent magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized via coprecipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 846, 2020.

PANDO, C. R. F. Estudos de Solubilidade e Coeficientes de Partição de Compostos de Relevância Ambiental. Escola Superior de Tecnologia e Gestão,

Instituto Politécnico de Bragança, p. 49, 2019. Disponível em: <<https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/21095/1/pauta-relatorio-11.pdf>>.

PETCHAROEN, K.; SIRIVAT, A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v. 177, n. 5, p. 421–427, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.003>>.

POURMIRI, S. et al. Magnetic properties and hyperthermia behavior of iron oxide nanoparticle clusters. *AIP Advances*, v. 9, n. 12, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5130425>>.

PUTHUKKARA P, A. R.; JOSE T, S.; S, D. Ial. 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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104569>>.

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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.075>>.

SAIF, S.; TAHIR, A.; CHEN, Y. Green synthesis of iron nanoparticles and their environmental applications and implications. *Nanomaterials*, v. 6, n. 11, p. 1–26, 2016.

SAMARI, F. et al. Low-temperature biosynthesis of silver nanoparticles using mango leaf extract: catalytic effect, antioxidant properties, anticancer activity and application for colorimetric sensing. *New Journal of Chemistry*, v. 42, n. 19, p. 15905–15916, 2018.

SEBASTIAN, A.; NANGIA, A.; PRASAD, M. N. V. A green synthetic route to phenolics fabricated magnetite nanoparticles from coconut husk extract: Implications to treat metal contaminated water and heavy metal stress in *Oryza sativa* L. *Journal of Cleaner Production*, v. 174, p. 355–366, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.343>>.

SHAHWAN, T. et al. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, n. 1, p. 258–266, 2011.

SHAOQING, Y.; JUN, H.; JIANLONG, W. Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 79, n. 10, p. 1039–1046, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.05.008>>.

SMULEAC, V. et al. Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics. *Journal of Membrane Science*, v. 379, n. 1–2, p. 131–137, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.054>>.

SOMCHAIDEE, P.; TEDSREE, K. Green synthesis of high dispersion and narrow size distribution of zero-valent iron nanoparticles using guava leaf (*Psidium guajava* L) extract. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, v. 9, n. 3, 2018.

SRAVANTHI, K.; AYODHYA, D.; SWAMY, P. Y. Green synthesis, characterization and catalytic activity of 4-nitrophenol reduction and formation of benzimidazoles using bentonite supported zero valent iron nanoparticles. *Materials Science for Energy Technologies*, v. 2, n. 2, p. 298–307, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.02.003>>.

SRIKRISHNA RAMYA, S. I.; MAHADEVAN, C. K. Preparation and structural, optical, magnetic, and electrical characterization of  $\text{Mn}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$  doped hematite nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 211, p. 37–50, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2013.11.022>>.

STAN, M. et al. Removal of antibiotics from aqueous solutions by green synthesized magnetite nanoparticles with selected agro-waste extracts. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 107, p. 357–372, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.003>>.

STOIA, M.; ISTRATIE, R.; PĂCURARIU, C. Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and IV-TF spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 125, n. 3, p. 1185–1198, 2016.

SUN, Y. P. et al. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 120, n. 1–3, p. 47–56, 2006.

SUN, Y. P. et al. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 308, n. 1–3, p. 60–66, 2007.

TOMA, Enrique E. *Nanotecnologia molecular - materiais e dispositivos*. Editora Blucher, 2016. E-book. ISBN 9788521210245. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521210245/>. Acesso em: 15 nov. 2022.

VENKATESH, S. et al. Pharmacognostical studies on *Dodonaea viscosa* leaves. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, v. 2, n. 4, p. 83–088, 2008. Disponível em: <<http://www.academicjournals.org/ajpp>>.

WANG, Z.; FANG, C.; MEGHARAJ, M. Characterization of iron-polyphenol nanoparticles synthesized by three plant extracts and their fenton oxidation of azo dye. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 2, n. 4, p. 1022–1025, 2014.

WENG, X. et al. Removal of doxorubicin hydrochloride using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by euphorbia cochinchinensis extract. *Chemical Engineering Journal*, v. 353, n. July, p. 482–489, 2018.

WUNDER, S. et al. Kinetic analysis of catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles immobilized in spherical polyelectrolyte brushes. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 19, p. 8814–8820, 2010.

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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.056>>.

YADI, M. et al. Current developments in green synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts: a review. *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, v. 46, n. sup3, p. S336–S343, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/21691401.2018.1492931>>.

ZHANG, Y. et al. Zeta potential: A surface electrical characteristic to probe the interaction of nanoparticles with normal and cancer human breast epithelial cells. *Biomedical Microdevices*, v. 10, n. 2, p. 321–328, 2008.

ZULFIKAR, M. et al. Green synthesis of Fe nanoparticles by using *Mangifera indica* extract and its application in photo-catalytic degradation of dyes. *Water Science and Technology*, v. 83, n. 7, p. 1739–1752, 2021.