



SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO VALENTE: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

LUANA MALAQUIAS BERTOLETI; MARCELO LUIS KUHN MARCHIORO; MARCIO
BARRETO RODRIGUES.

RESUMO

O crescimento da população mundial e a industrialização têm causado um aumento substancial na poluição das reservas de água doce no mundo. Neste contexto, nanopartículas de ferro zero valente estão sendo usadas com eficácia para remover impurezas da água devido às suas características específicas. No entanto, a produção convencional de nanopartículas enfrenta desafios, como aglomeração, geração de resíduos e custos elevados. A síntese verde de nanopartículas, que é mais sustentável e ecologicamente correta, é apresentada como uma solução para essas limitações. O objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar nanopartículas de ferro valência zero utilizando diferentes extratos de plantas. Dezoito extratos de plantas foram testados e seis foram selecionados com base em seu rendimento. As amostras de nanopartículas produzidas foram caracterizadas por meio difratometria de raios-X; microscopia eletrônica de varredura; espectroscopia de energia dispersiva e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. As análises demonstraram que os 6 extratos produziram nanopartículas com perfil semelhantes, apresentando características de nanopartículas de ferro valência zero. Os difratogramas de raios-X apresentaram pico característico de ferro valência zero em 44° em 2θ . Os espectros de infravermelho apresentaram bandas de absorção na região de 815 e 550 cm^{-1} comumente atribuídas a nanopartículas de ferro. A microscopia eletrônica de varredura demonstrou perfil de partículas de variados tamanhos e formas. A análise de espectroscopia de energia dispersiva mostrou que a composição elementar majoritária foi de carbono, seguida por oxigênio e ferro. De maneira geral, os resultados indicaram que as nanopartículas obtidas através de síntese verde apresentaram estrutura e morfologia típica na forma de aglomerados, com exposição de partículas irregulares na superfície.

Palavras-chave: biorremediação; nanotecnologia; tratamento de efluentes.

1 INTRODUÇÃO

As nanopartículas de ferro têm ganhado considerável atenção mundial devido às características catalíticas, ópticas, eletrônicas e antibacterianas únicas. Em comparação com os adsorventes tradicionais, possui vantagens como maior área de superfície específica e também podem oxidar e reduzir vários poluentes. Devido a essas características as nanopartículas de ferro vem sendo empregadas na remediação ambiental (HARSHINY; ISWARYA; MATHESWARAN, 2015).

Vários métodos físicos, químicos e biológicos, com ou sem incorporação de ingredientes para agregar funcionalidades, características e atributos específicos são utilizados para a obtenção de nanopartículas de ferro (HUANG et al., 2014; XU et al., 2022). Esses métodos ainda enfrentam vários desafios, como subprodutos perigosos produzidos por precursores e solventes, baixas taxas de produção, utilização de instrumentos caros, alta energia,

cultura de células e purificações, utilização de substâncias químicas como borohidreto de sódio (NaBH_4), solventes orgânicos, agentes estabilizantes e dispersantes que são tóxicos e de alto custo (HUANG et al., 2014; HARSHINY; ISWARYA; MATHESWARAN, 2015).

Neste sentido, uma alternativa que vem sendo utilizada é a síntese verde, a qual é frequentemente realizada utilizando água como solvente, e extratos vegetais produzidos a partir de diferentes partes da planta como por exemplo, raízes, sementes, caules, folhas, flores, látex, goma ou até mesmo o fruto. Os extratos vegetais são misturas complexas de substâncias químicas, sendo difícil a identificação de todas as substâncias, que contemplam fenóis, terpenos, alcaloides, saponinas, além de grupos funcionais orgânicos como cetonas, aldeídos, flavonas, amidas, ácido carboxílicos, terpenóides entre outros constituintes aos quais são atribuídas propriedades de estabilizantes e redutores de íon metálico, o que torna os extratos vegetais precursores ideais para a síntese verde de nanopartículas (KSHTRIYA; KOSHTI; GOUR, 2021; PANIKAR et al., 2022).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi utilizar o método de síntese verde para produzir nanopartículas de ferro zero valente (NFZV) utilizando extrato aquoso e alcoólico de várias plantas. As nanopartículas produzidas foram caracterizadas através de difratometria de Raio-X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 SELEÇÃO E PREPARO DOS EXTRATOS DE FOLHAS

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

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

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

Foram realizados ensaios de produção de nanopartículas utilizando cada um dos 18 extratos de plantas, com o objetivo de avaliar o rendimento de NFZV. Solução de cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi preparada na concentração de 0,05 molL⁻¹. Os extratos foram adicionados gota a gota (4mLmin⁻¹) na solução de cloreto férrico sob agitação constante em agitador magnético, na proporção 2:1. A solução foi centrifugada e o precipitado recuperado, lavado três vezes com água destilada e seco em estufa com circulação de ar a 60 °C (RANA et al., 2018).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NFZV

Após o teste de rendimento, as nanopartículas produzidas com os 6 extratos de maior rendimento em nanopartículas foram selecionadas para posterior caracterização e avaliação de sua reatividade. Os padrões de DRX foram obtidos utilizando equipamento Rigaku®, modelo Mini flex 600, com radiação de cobre, comprimento de onda de 1,54Å, velocidade de 2° por minuto, análise de 2θ de 10° a 90°. As análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva foram realizadas utilizando equipamento Tescan VEGA3 LMU MEV-FEG, sistema de análise química tipo EDS (Oxford) com software AZ Tech (Advanced) com detector tipo SDD de 80 mm², com tensão de 15 Kv. Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro infravermelho de faixa média com transformada de Fourier, modelo Frontier, da Perkin Elmer. Amostras de nanopartículas de ferro zero-valente foram preparadas em pellets de KBr. Os espectros foram registrados entre 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹, com 64 varreduras por amostra e resolução de 0,5 cm⁻¹.

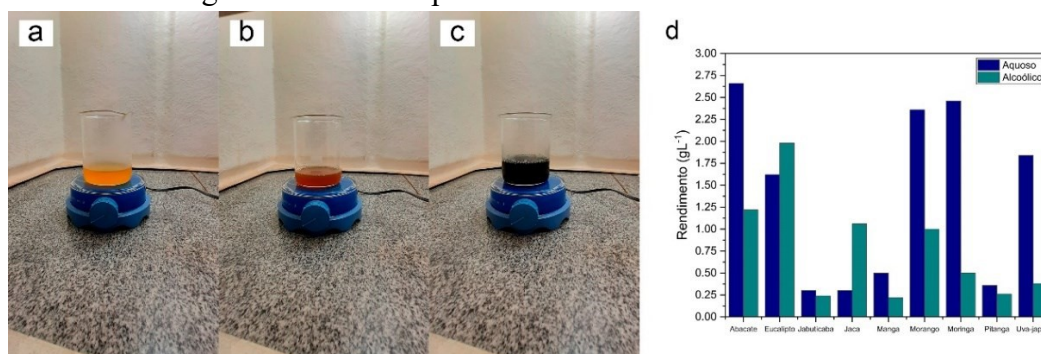
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 SELEÇÃO DE EXTRATOS PARA A SÍNTESE VERDE DE NFZV

Como indicador para a seleção dos extratos, foi utilizado um ensaio de rendimento de nanopartículas em relação ao volume de cloreto férrico utilizado, dentre os quais os seis extratos com maior rendimento foram selecionados para caracterização físico-química e de reatividade. A redução de Fe³⁺ ao ferro elementar é confirmado pela mudança de cor visível na mistura da reação (Figuras 1a, 1b e 1c), onde o meio fica com coloração preta servindo como indicativo de formação das NFZV, o que pode ser observado em todos os experimentos.

Figura 1 - a) solução de cloreto férrico, b) extrato de planta, c) solução após reação do cloreto férrico com o extrato d) gráfico de rendimento* de nanopartículas de ferro valência zero.

* Rendimento em gramas de NFZV por litro de cloreto férrico.



Fonte: Autoria própria (2024).

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

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NFZV

Na Figura 2a podem ser observados os espectros de infravermelho das nanopartículas de ferro zero valente produzidas através de síntese verde, os quais apresentaram perfis semelhantes a trabalhos encontrados na literatura.

Pode ser observado nos seis espectros uma banda de absorção na região dos 3400-3200

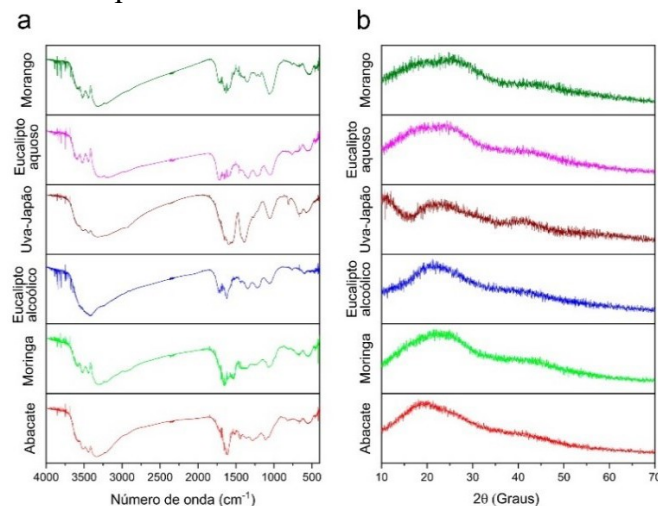
cm^{-1} , tal banda é atribuída ao estiramento do grupo -OH, este grupo pode estar relacionado a presença de compostos polifenóis. Na região de 2900 cm^{-1} é observada uma banda de baixa intensidade que é atribuído a vibração do C-H e C-H₂ presente em hidrocarbonetos alifáticos. No espectro correspondente a nanopartícula de ferro zero valência produzida a partir de extrato de morango, a banda não foi observada (WANG et al., 2014; FAZLZADEH et al., 2017).

Na região de 1630 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} , bandas características da vibração do estiramento do C=C foram observadas nos seis espectros de infravermelho, tais bandas podem estar relacionadas a presença de compostos polifenólicos (WEI et al., 2017). Outra banda presente em todos os espectros obtidos das NFZV foi na região de 1060 cm^{-1} , característica do estiramento do C-OH presente em álcoois secundários (JAYASEELAN et al., 2013).

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

Bandas características da vibração do estiramento do Fe-O e Fe₂O₃, foram observadas na região de 815 cm^{-1} e 550 cm^{-1} respectivamente, tais bandas são comumente observadas em espectros de nanopartículas de ferro valência zero produzidas através de síntese verde (BENSY et al., 2022).

Figura 2 – a) espectros de Infravermelho e b) difratogramas de Raio-X das nanopartículas de ferro zero valente produzidas por síntese verde.



Fonte: Autoria própria (2023).

Os padrões de DRX (Figura 1b) revelam que há pouca diferença entre os perfis difratométricos, onde ambos demonstram que há deficiências nos picos de difração distintos, indicando que as NFZV sintetizadas com extratos de plantas eram principalmente de natureza amorfa. Observa-se que as nanopartículas sintetizadas a partir do extrato aquoso de eucalipto, extrato etanólico de eucalipto, extrato aquoso de moringa, morango, abacate apresentam dois picos, em 25° e outro em $44,9^\circ$ em 2θ .

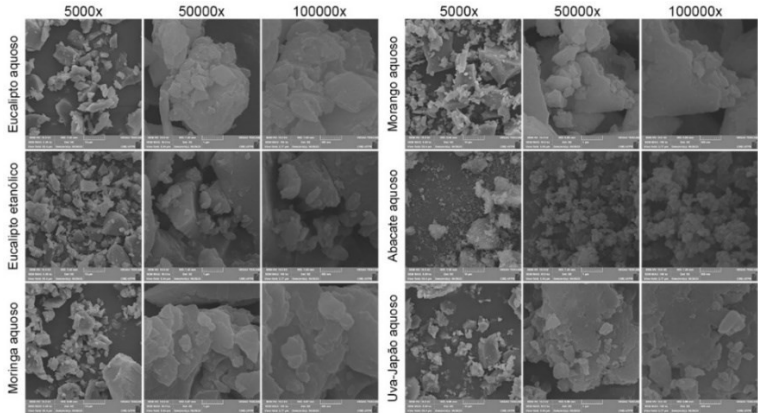
Todas as amostras apresentaram um pico de menor intensidade em torno de $44,9^\circ$ em 2θ , característico do ferro de valência zero (α -Fe). O pico de maior intensidade em torno de $2\theta = 25^\circ$ pode ser identificado como componentes orgânicos que atuam como agentes de capeamento e/ou estabilizantes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

portanto, dificultar a detecção de Fe0, resultados semelhantes foram observados em outros estudos (WANG et al., 2014; MACHADO et al., 2015; RANA et al., 2018).

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

Através das micrografias eletrônicas de varredura (Figura 3) podemos observar uma morfologia semelhante entre as NFZV produzidas com os diferentes extratos. As imagens demonstram partículas em forma de poliedros irregulares com variados tamanhos. Nas imagens aproximadas é possível ver a formação de aglomerados, que podem estar ligados a interações magnéticas das nanopartículas preparadas (AFSHEEN et al., 2018).

Figura 3 - Micrografias das amostras de nanopartículas de ferro zero valente



Fonte: Autoria própria (2023).

Através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foi possível estimar a composição e a distribuição espacial dos elementos das amostras de NFZV. Na Tabela 1 estão descritas as composições percentuais dos principais elementos encontrados nas NFZV.

Tabela 1 - Composição elementar estimada das amostras de NFZVs.

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

Fonte: Autoria própria (2023).

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

Maiores concentrações de C, O e Fe são evidentes a partir dos espectros EDS para todas as NFZV. A porcentagem de C em peso é alta para todas as NFZV, tal condição é atribuídos a

grupos polifenóis e outras moléculas orgânicas contendo carbono presentes em extratos de folhas, sugerindo que biomoléculas podem ter capeado NFZV. Além disso, é evidente que as folhas de abacate exibiram maior quantidade de C em peso percentual seguidos por moringa, eucalipto alcoólico, eucalipto aquoso, morango e Uva-Japão (RANA et al., 2018).

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

A composição em peso de Fe sintetizado a partir de extratos de folhas foi de 12% para uva-Japão, seguido por 10% para morango, 8% para eucalipto aquoso, 4,7% para eucalipto alcoólico, 3,5% para moringa e 3,2% para abacate (RANA et al., 2018).

4 CONCLUSÃO

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

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

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

A utilização da síntese verde demonstrou ser uma alternativa sustentável para a produção de nanopartículas de ferro zero valente.

REFERÊNCIAS

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

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

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

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

HUANG, L. et al. Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: Comparative study of the reactivity. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular**

Spectroscopy, v. 130, p. 295–301, 2014.

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

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

MACHADO, S. et al. Characterization of green zero-valent iron nanoparticles produced with tree leaf extracts. **Science of the Total Environment**, v. 533, p. 76–81, 2015.

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

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.

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

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

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

XU, H. J. et al. Growth performance, digestibility, blood metabolites, ruminal fermentation, and bacterial communities in response to the inclusion of gallic acid in the starter feed of preweaning dairy calves. **Journal of Dairy Science**, v. 0, n. 0, jan. 2022.