



NANOPARTÍCULAS DE FERRO DE VALÊNCIA ZERO PREPARADAS POR EXTRATO DE FOLHAS DE CAJUEIRO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA VERDURA QUÍMICA

Luciana R. Marcelo¹; Arthur L. Moreira²; Davi Antônio A. Ribeiro²; Lucas Eduardo S. da Silva¹; Queli A. R. de Almeida¹; Cristiana R. Marcelo³; Meubles Borges Júnior²

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil, 25050-100.

² Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Tecnologia Química, São Luís, Maranhão, Brasil, 65080-805.

³ Universidade Federal do Maranhão, Centro de Ciências de Bacabal, Bacabal, Maranhão, Brasil, 65700-000. luciana.marcelo@ifrj.edu.br

Palavras-Chave: Nanopartículas metálicas, Biossíntese, Estrela Verde.

Introdução

A poluição dos recursos hídricos é um dos principais desafios atuais para a preservação e sustentabilidade do meio ambiente. Muitos poluentes, devido à persistência ambiental, podem comprometer o ecossistema e potencializar a escassez de água (Tabi *et al.*, 2022). Por isso, o desenvolvimento de métodos para a remoção desses contaminantes em água se faz necessário. Nos últimos anos, com o avanço da tecnologia, novos materiais, tais como os nanomateriais, têm sido desenvolvidos com foco no tratamento de água (Lu; Astruc, 2018; Roy *et al.*, 2022; Singh *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2016). Isso porque a escala nanométrica confere ao material propriedades únicas não encontradas no material na escala macrométrica, como a elevada área superficial, alta reatividade, cinética rápida, afinidade específica, que melhoram o seu desempenho (Zhang *et al.*, 2016).

As nanopartículas de ferro de valência zero (NPFe⁰) têm sido aplicadas em diversas áreas, incluindo na remediação ambiental. Como o ferro é um forte agente redutor, NPFe⁰ atuam principalmente na degradação de uma variedade de poluentes (Mueller *et al.*, 2012), incluindo substâncias orgânicas (Díez *et al.*, 2024; Li *et al.*, 2019) e metais e ametais tóxicos (Arancibia-Miranda *et al.*, 2016; Rana *et al.*, 2018).

Para a obtenção de NPFe⁰, comumente emprega-se a redução química, utilizando sais de ferro e borohidreto de sódio, NaBH₄, este último como o agente redutor (Roy *et al.*, 2022). No entanto, no processo de síntese de NPFe⁰ com o NaBH₄ são gerados compostos corrosivos (B(OH)₃) e explosivos (H₂) (Díez *et al.*, 2024). Neste contexto, a síntese verde de NPFe⁰ a partir de extratos de produtos naturais tem se mostrado uma proposta promissora e ecologicamente correta. A presença nos extratos de cetonas, aldeídos, flavonas, amidas, terpenóides, ácidos carboxílicos, fenóis, ácido ascórbico, dentre outros compostos, se mostra eficaz em reduzir sais do metal em nanopartículas metálicas (Singh *et al.*, 2018; Rana; Yadav; Jagadevan, 2020).

Segundo Kirti e Agarwal (2023), diferentes resultados foram obtidos ao analisar extratos vegetais da mesma espécie que foram reunidos de vários locais do mundo. Como cada planta possui uma fitoquímica única, nanopartículas com diferentes propriedades físico-químicas podem ser produzidas ao se utilizar diferentes espécies de plantas (Ebrahiminezhad *et al.*, 2018). Isso pode levar a uma diferença de eficiência da nanopartícula na hora da sua aplicação, devendo, portanto, ser alvo de investigação.

Além do extrato, quando se propõe uma síntese verde, é de extrema importância que também o procedimento experimental seja avaliado de acordo com a sua verdura dentro dos 12 princípios da Química Verde. A verdura química do protocolo experimental adotado pode ser avaliada através da métrica holística Estrela Verde (EV), que se baseia na análise SWOT (*Strengths, Weaknesses, Opportunities and Threats*) verificando o cumprimento de objetivos previamente definidos (Machado, 2015). De uma forma geral, essa métrica é constituída por uma estrela com o número de pontas necessárias, conforme o número de



princípios da Química Verde analisados em um determinado experimento. A construção da EV considera pontuações a partir de critérios pré-estabelecidos, podendo ser pontuados de 1 (um) a 3 (três), onde 1 é a ausência de verdura química (cor vermelha); 2 uma verdura química parcial e 3, plenamente verde (Machado, 2014).

Diante do exposto acima, o objetivo deste trabalho foi sintetizar nanopartículas de ferro de valência zero a partir do extrato das folhas de cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) e avaliar o grau de verdura química do processo empregando a métrica Estrela Verde.

Material e Métodos

Para a síntese das nanopartículas metálicas, foi selecionada a folha do cajueiro, nome científico *Anacardium occidentale* L. Os procedimentos empregados na obtenção do extrato vegetal e na síntese das NPFe⁰ foram adaptados das metodologias descritas Díez *et al.* (2024) e Rosales, Sanromán e Dias-Ferreira (2017).

No preparo do extrato, em 2 g do material vegetal seco e triturado, adicionou-se 100 mL de água destilada. A mistura foi agitada a 80 °C por 20 min, filtrada e armazenada ao abrigo da luz e sob refrigeração até o momento de uso. Foram obtidos dois extratos, um utilizando folhas novas (jovens) e outro utilizando folhas velhas (maduras).

Na síntese das NPFe⁰, os extratos obtidos foram gotejados lentamente (1 mL min⁻¹) em uma solução de cloreto férrico hexahidratado (FeCl₃.6H₂O) 0,1 mol L⁻¹ sob agitação constante, na proporção 2:1. O material foi filtrado e lavado com água destilada (1 vez) e etanol (duas vezes). O precipitado retido na filtragem foi seco em uma placa de aquecimento a 100 °C até a evaporação do solvente.

Após a síntese, os materiais produzidos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

Os espectros de FTIR foram obtidos usando discos de KBr contendo 1% m/m de amostra. As análises foram realizadas no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 1 cm⁻¹. Nas análises de difração de raios-X foi empregada radiação K α do Cu (λ = 1,5405 Å), em 2 θ na faixa de 10° a 80° e intervalos de 0.02°. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram adquiridas sob uma tensão de aceleração de 20 kV, com cobertura metálica de ouro. Para isso, os materiais em pó foram fixados em fita de carbono dupla face sob o porta-amostra (*stub*) e metalizados com Au. As imagens foram utilizadas para a aquisição dos dados EDS.

A avaliação da verdura da síntese foi realizada por meio da Estrela Verde. Para a construção da EV utilizou-se o aplicativo *Métricas de Química Verde*, desenvolvido pelo grupo de pesquisa VerdeLab, disponível para sistema Android no Google Play Store.

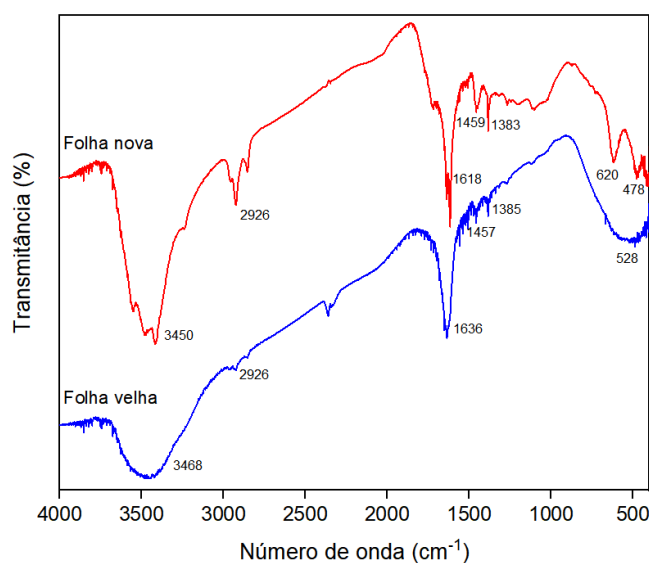
Resultados e Discussão

A redução de Fe³⁺ ao ferro elementar pelos extratos das folhas de cajueiro foi confirmada pelo aparecimento da cor preta, indicando a formação das NPFe⁰. A coloração preta da solução serve como indicativo preliminar da formação das NPFe⁰, conforme relatado por Abdelfatah *et al.* (2021), Rana *et al.* (2018) e Xiao *et al.* (2020). O rendimento das nanopartículas em relação ao volume de solução de cloreto férrico utilizado foi de 5,62 g L⁻¹ e 4,57 g L⁻¹ para os extratos das folhas novas e das folhas velhas, respectivamente.

Os resultados das análises de FTIR dos materiais produzidos estão apresentados na Figura 1, os quais mostram que os espectros exibem perfis semelhantes, porém, com bandas de menor intensidade no caso do material obtido com extrato das folhas velhas. Nos espectros de FTIR de nanopartículas metálicas, as bandas entre 400 e 700 cm⁻¹ geralmente são atribuídas à vibração da ligação Metal-O (Chen *et al.*, 2022). Na Figura 1, observa-se, ainda, a presença das bandas características da ligação Fe-O, em torno de 478, 528 e 620 cm⁻¹, confirmando a

formação de nanopartículas de Fe. Outras bandas foram observadas, podendo ser atribuídas à vibração de estiramento da ligação O-H (3450 e 3468 cm^{-1}) de álcoois, C-H (2926 cm^{-1}) de grupos CH_2 , C=C (1618 , 1636 , 1459 e 1457 cm^{-1}) do anel aromático e O-H (1383 e 1385 cm^{-1}) de grupos fenólicos. Na literatura, foram reportados espectros semelhantes aos encontrados nesse estudo e a constatação da presença de polifenóis nas nanopartículas de ferro de valência zero obtidas por síntese verde (Abdelfatah *et al.*, 2021; Rana *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2017).

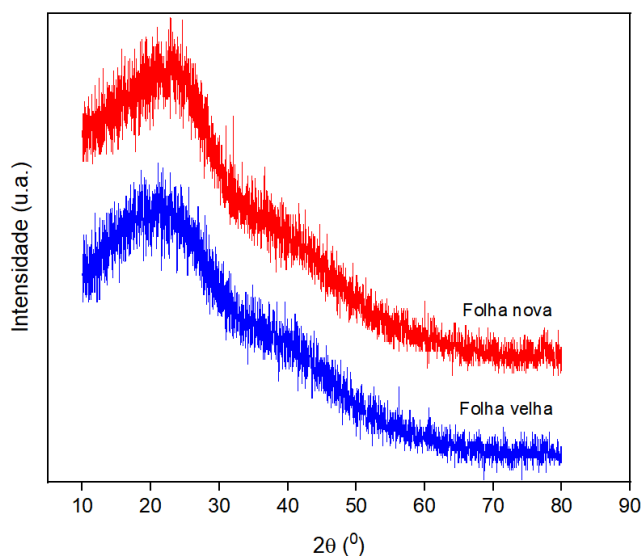
Figura 1 - Espectros de FTIR das nanopartículas de ferro obtidas por síntese verde utilizando extratos de folhas novas e velhas de cajueiro



Fonte: Autores, 2025.

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados. Para ambas amostras, os resultados de DRX demonstraram uma estrutura não cristalina, possivelmente devido à presença de conteúdo orgânico proveniente do extrato da planta, corroborando com os resultados das análises de FTIR. O pico de difração em $2\theta = 25^\circ$ é atribuído aos componentes orgânicos presentes nas folhas. O pico em torno de $2\theta = 44,9^\circ$, característico de ferro de valência zero ($\alpha\text{-Fe}$), não foi observado. Segundo Rana *et al.* (2018), os componentes orgânicos encontrados em extratos de folhas atuam como agentes de capeamento, o que pode mascarar e, portanto, dificultar a detecção de Fe^0 . A estrutura amorfa para nanopartículas de ferro de valência zero foi relatada em vários trabalhos que empregaram a síntese verde para a sua obtenção (Díez *et al.*, 2024; Rana *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2017).

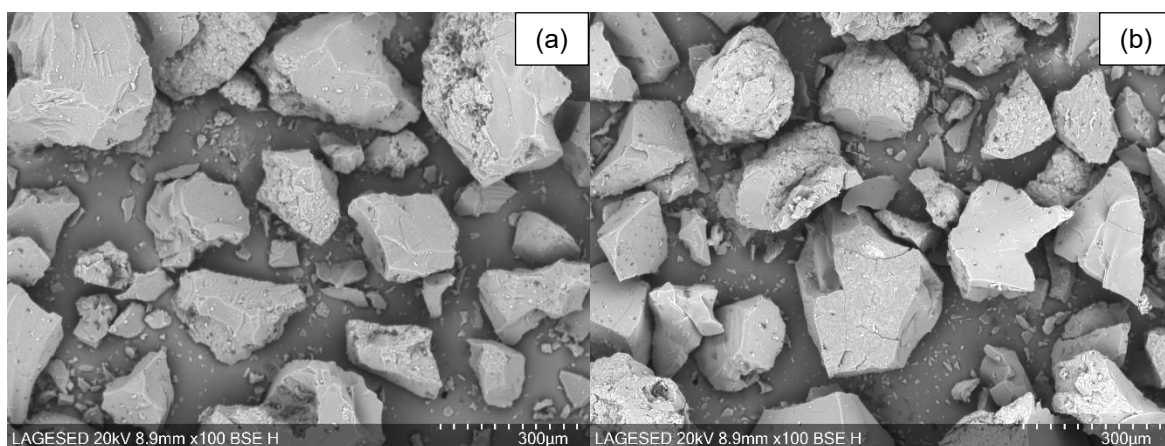
Figura 2 - Difratomogramas das nanopartículas de ferro obtidas por síntese verde utilizando extratos de folhas novas e velhas de cajueiro



Fonte: Autores, 2025.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 3) mostram que os materiais produzidos apresentam partículas de tamanhos variados e formatos irregulares. Isto ocorre provavelmente devido à presença de biomoléculas como polifenóis presentes em extratos de plantas, que podem revestir as nanopartículas, diminuindo a agregação das NPs e conferindo formas e tamanhos diferentes (Rana *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2014). Micrografias de NPs obtidas por síntese verde indicaram morfologia semelhante à encontrada neste trabalho (Bensy *et al.*, 2022; Rana *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2014).

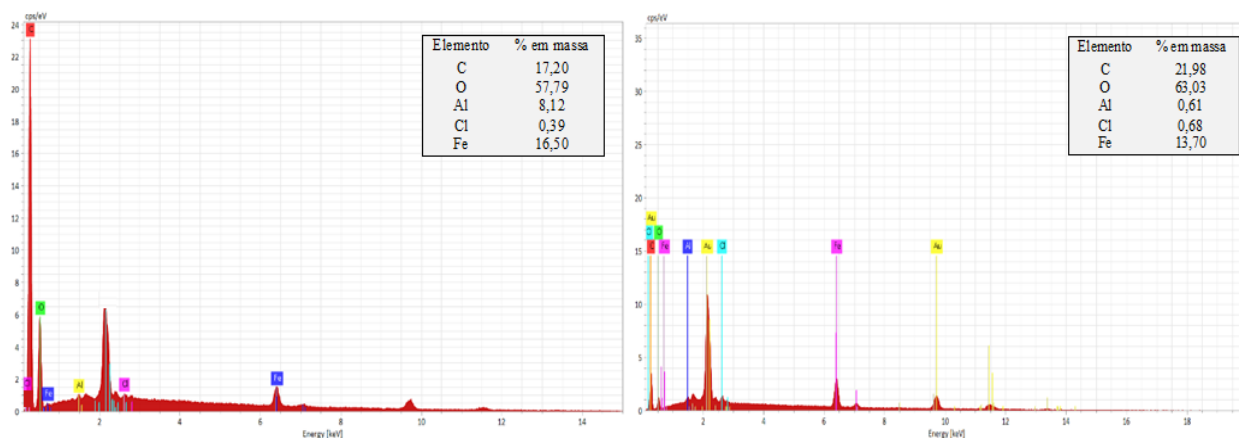
Figura 3 - Imagens obtidas fornecidas por MEV das nanopartículas de ferro obtidas por síntese verde utilizando extratos de folhas novas (a) e velhas (b) de cajueiro



Fonte: Autores, 2025.

A análise elementar dos materiais foi investigada por espectroscopia dispersiva de energia de raios-X, cujos espectros EDS são apresentados na Figura 4. É possível observar sinais referentes aos elementos Fe, C e O, indicando que a síntese das NPFe^0 foi bem sucedida. Embora a análise por EDS seja semiquantitativa, verifica-se que as folhas jovens proporcionaram um material com um teor de Fe ligeiramente maior que o obtido pelas folhas maduras.

Figura 4 - Espectros EDS das nanopartículas de ferro obtidas por síntese verde utilizando extratos de folhas novas (a) e velhas (b) de cajueiro



Fonte: Autores, 2025.

Na Tabela 1 são apresentados os valores (% em massa) para a composição elementar obtida por EDS para nanopartículas de ferro de valência zero obtidas com os diferentes extratos. O extrato obtido pela folha nova de cajueiro resultou em um material com teor de Fe maior que os encontrados para as nanopartículas de Fe obtidas pelos extratos de mamona (10,06%), de uva-Japão (12,0%), de chá preto (13,85 %) e de eucalipto (16,17%).

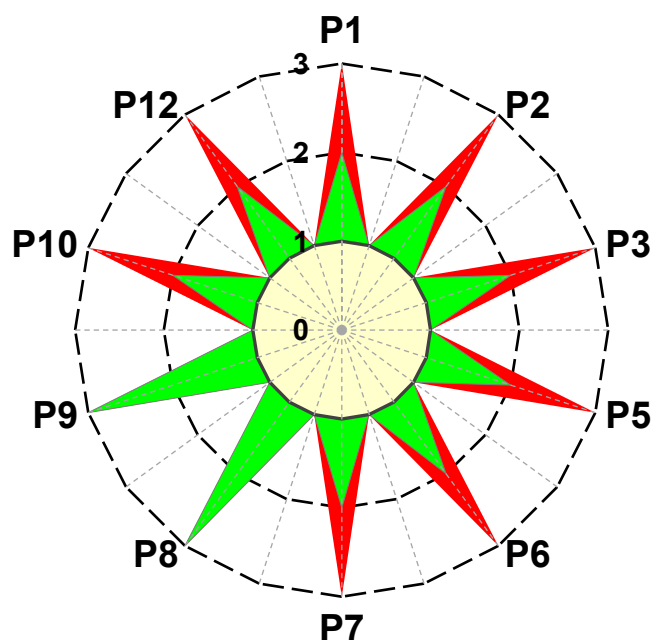
Tabela 1 - Distribuição elementar de C, O, Fe estimada por EDS para nanopartículas de ferro obtidas por extratos de plantas

Extrato	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Ferro (%)	Referência
Mamona	32,03	49,29	10,06	Abdelfatah <i>et al.</i> (2021)
Uva-Japão	43,7	41,9	12,0	Bertoleti (2023)
Chá preto	44,98	39,22	13,85	Díez <i>et al.</i> (2024)
Eucalipto	47,37	36,46	16,17	Wang <i>et al.</i> (2014)
Caju	17,20	57,79	16,50	Neste trabalho

Fonte: Autores, 2025.

Em relação à verdura da síntese, na Figura 5 é apresentada a Estrela Verde para o protocolo adotado. Observa-se níveis de verdura para todos os princípios da Química Verde aplicados nessa métrica holística, com destaque para os princípios P8 (derivatizações) e P9 (uso de catalisadores), que foram atendidos totalmente. O índice de verdura da síntese de NPFe^0 utilizando extrato de folhas de caju foi de 60%. A rota descrita na literatura empregando redução química por borihidreto de sódio possui apenas 40% de verdura, demonstrando aqui um ganho em sustentabilidade na síntese proposta.

Figura 5 - Estrela Verde para o protocolo adotado na obtenção das nanopartículas de ferro obtidas por síntese verde utilizando extrato de folhas de cajueiro



Fonte: Autores, 2025.

Conclusões

Os extratos obtidos das folhas de cajueiro apresentaram capacidade de síntese de nanopartículas de ferro, sendo que as folhas jovens proporcionaram um maior rendimento e um material com um teor de Fe ligeiramente maior que o material obtido pelo extrato das folhas maduras.

Os dados das análises de caracterização confirmaram a formação de nanopartículas de ferro. A análise de FTIR indicou a presença de Fe nos materiais por meio de bandas características da ligação Fe-O, comumente observadas em espectros de NPFe^0 , além de outros grupos funcionais provenientes do extrato das folhas. A presença de conteúdo orgânico do extrato nos materiais foi confirmada pela análise de DRX, cujo perfil dos difratogramas obtidos foi de uma estrutura amorfa. As imagens adquiridas por MEV revelaram que os materiais apresentam morfologia irregular, com partículas com tamanhos variados, que são comuns em síntese verde. Os resultados da análise de EDS mostraram que os componentes principais dos materiais são os elementos carbono, oxigênio e ferro, corroborando com os resultados das análises de FTIR e DRX.

Os resultados deste trabalho demonstraram que nanopartículas de ferro foram sintetizadas com sucesso por uma rota verde. A Estrela Verde permitiu avaliar a veracidade do protocolo proposto com um índice de 60%, o que corresponde a um aumento da veracidade de 20% em relação ao método convencional de síntese de NPFe^0 (redução química). Portanto, este estudo aponta a viabilidade da biossíntese para obtenção das nanopartículas de ferro. As próximas etapas do trabalho serão voltadas para a investigação do potencial do material preparado na degradação de poluentes em soluções aquosas.

Agradecimentos

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ) - campus Duque de Caxias, a Universidade Federal do Maranhão (UFMA), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), aos laboratórios de Geologia



Sedimentar (Lagesed) e de Tecnologia Industrial Farmacêutica (LabTIF) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Referências

- ABDELFATAH, A. M. *et al.* Efficient adsorptive removal of tetracycline from aqueous solution using phytosynthesized nano-zero valent iron. **Journal of Saudi Chemical Society**, 25 (101365), 1-16, 2021.
- ARANCIBIA-MIRANDA, N. *et al.* Nanoscale zero valent supported by Zeolite and Montmorillonite: Template effect of the removal of lead ion from an aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, 301, 371-380, 2016.
- 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**, 34 (3), 101888, 2022.
- BERTOLI, L. M. **Síntese verde e caracterização de nanopartículas de ferro de valência zero utilizando diferentes extratos de plantas**. 2013. 70 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2013.
- CHEN, S. *et al.* *Ziziphora clinopodioides* Lam leaf aqueous extract mediated novel green synthesis of iron nanoparticles and its anti-hemolytic anemia potential: A chemobiological study. **Arabian Journal of Chemistry**, 15 (3), 103561, 2022.
- DÍEZ, A. M. *et al.* Pesticide abatement using environmentally friendly nano zero valente particles as photo-Fenton catalyst. **Separation and Purification Technology**, 336, 126179, 2024.
- EBRAHIMINEZHAD, A. *et al.* Green synthesized nanoclusters of ultra-small zero valent iron nanoparticles as a novel dye removing material. **Science of the Total Environment**, 621, 1527-1532, 2018.
- KIRTI, S. K; AGARWAL, V. Review on synthesis of plant-mediated green iron nanoparticles and their application for decolorization of dyes. **Materials Today: Proceedings**, 78 (1), 99-107, 2023.
- LI, H. *et al.* Oxidation and removal of thallium and organics from wastewater using a zero-valent-iron-based Fenton-like technique. **Journal of Cleaner Production**, 221, 89-97, 2019.
- LU, F.; ASTRUC, D. Nanomaterials for removal of toxic elements from water. **Coordination Chemistry Reviews**, 356, 147-164, 2018.
- MACHADO, A. **Worldwide Trends in Green Chemistry Education**. RSC: London, 111-136, 2015.
- MACHADO, A. **Introdução às Métricas da Química Verde: uma visão sistêmica**. Florianópolis: Edufsc, 2014, 135p.
- MÉTRICAS DE QUÍMICA VERDE. VerdeLab. 2024. Disponível em: https://play.google.com/store/apps/details?id=com.metrics.quimica_verde. Acesso em 04 jul. 2025.
- MUELLER, N. C. *et al.* Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. **Environmental Science and Pollution Research**, 19, 550-558, 2012.
- RANA, A. *et al.* Leaf-extract mediated zero-valent iron for oxidation of Arsenic (III): Preparation, characterization and kinetics. **Chemical Engineering Journal**, 347, 91-100, 2018.
- RANA, A.; YADAV, K.; JAGADEVAN, S. A comprehensive review on green synthesis of nature-inspired metal nanoparticles: Mechanism, application and toxicity. **Journal of Cleaner Production**, 272, 1-25, 2020.
- ROSALES, E.; SANROMÁN, M. A.; DIAS-FERREIRA, C. Green zero-valent iron nanoparticles synthesised using herbal extracts for degradation of dyes from wastewater. **Desalination and Water Treatment**, 91, 159-167, 2017.
- ROY, A. *et al.* Antibacterial and Dye Degradation Activity of Green Synthesized Iron Nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, 1, 1-6, 2022.



SINGH, J. *et al.* Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. **Journal of Nanobiotechnology**, 16 (84), 1-24, 2018.

TABI, G. A. *et al.* Non-linear modelling of the adsorption of Indigo Carmine dye from wastewater onto characterized activated carbon/volcanic ash composite. **Arabian Journal of Chemistry**, 15, 103515, 2022.

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

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

XIAO, C. *et al.* Green synthesis of iron nanoparticle by tea extract (polyphenols) and its selective removal of cationic dyes. **Journal of Environmental Management**, 275, 111262, 2020.

ZHANG, Y. *et al.* Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment. **NanoImpact**, 3, 22-39, 2016.