

## NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA: PROPOSTA DE UMA SÍNTSESE MAIS SUSTENTÁVEL VISANDO A REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

Maria Eduarda M. de Almeida<sup>1</sup>; Matheus F. da Costa<sup>1</sup>; Lucas Eduardo S. da Silva<sup>1</sup>; Luiz Diego S. Rocha<sup>2</sup>; Queli A. R. de Almeida<sup>1</sup>; Cristiana R. Marcelo<sup>3</sup>; Meubles Borges Júnior<sup>4</sup>; Luciana R. Marcelo<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Laboratório de Geologia Sedimentar - Lagesed, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brasil, 21941-916.

<sup>3</sup> Universidade Federal do Maranhão, Centro de Ciências de Bacabal, Bacabal, Maranhão, Brasil, 65700-000.

<sup>4</sup> Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Tecnologia Química, São Luís, Maranhão, Brasil, 65080-805.

*dudamilheiro@gmail.com*

**Palavras-Chave:** Nanomateriais magnéticos, Coprecipitação, Estrela Verde.

### Introdução

É de conhecimento geral que os recursos hídricos vivem sob ameaça constante. A poluição destes é consequência do mau tratamento de resíduos (domésticos, industriais, agrícolas), acarretando alterações físicas, químicas e biológicas (Abdelfatah *et al.*, 2021; Xu *et al.*, 2022). O comprometimento desses recursos pode provocar desequilíbrio nos ecossistemas e inviabilizar o consumo de água potável, causando sua falta ou até escassez, além de doenças na população (Tabi *et al.*, 2022). Com isso, surge a urgência do desenvolvimento de métodos atuantes na remediação ambiental e principalmente na remoção de poluentes dos recursos hídricos. Uma alternativa encontrada nos últimos anos é a utilização de nanomateriais (Roy *et al.*, 2022; Singh *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2016).

Os nanomateriais possuem propriedades físicas e químicas que se destacam, viabilizando possíveis aplicações em várias áreas tecnológicas. No tratamento de água, os nanomateriais podem ser empregados em diversos processos, entre eles adsorção, oxidação catalítica, desinfecção (Lu; Astruc, 2018). 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).

Entre os nanomateriais, as nanopartículas de óxido de ferro têm atraído grande atenção, especialmente pelas suas propriedades magnéticas (superparamagnetismo), alta abundância natural, baixo custo e baixa toxicidade ao ambiente quando comparada com as nanopartículas de outros metais (Reddy; Yun, 2016; Silva; Pineda; Bergamascoa, 2014; Xu *et al.*, 2012). A magnetita ( $Fe_3O_4$ ) é a mais utilizada, com aplicações em diferentes campos, tais como ferrofluidos, ressonância magnética, drug-delivery, gravação magnética e adsorventes para tratamento de águas residuárias (Marcelo *et al.*, 2021; Spiridonov *et al.*, 2017; Taufiq *et al.*, 2020). Diversos métodos podem ser utilizados para sintetizar nanopartículas de óxido de ferro, incluindo a coprecipitação (Sun *et al.*, 2014), sol-gel (Stanicki *et al.*, 2015) e os métodos hidrotérmicos e solvotérmicos (Chella *et al.*, 2015; Mao *et al.*, 2016). Dentre eles, a coprecipitação tem sido o método mais relatado devido à sua simplicidade e ao seu baixo custo.

A coprecipitação de íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em meio alcalino e sob atmosfera inerte é a rota de síntese mais empregada. Porém, estudos buscando deixar o processo mais acessível e sustentável são fundamentais, especialmente para aplicação na remediação ambiental. Uma das formas de avaliar a sustentabilidade do processo é determinar a verdura química da síntese, sendo a métrica holística Estrela Verde (EV) uma ferramenta gráfica que permite estimar esse grau de verdura (Ribeiro; Costa; Machado, 2010). A EV é baseada na análise de SWOT (*Strengths, Weaknesses, Opportunities and Threats*) avaliando o cumprimento de objetivos

previamente definidos (Machado, 2015). Basicamente, 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 (Machado, 2014).

Diante disso, este trabalho teve como objetivo sintetizar nanopartículas de magnetita (NP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) propondo modificações no método de coprecipitação convencional e avaliar o grau de verdura química da rota de síntese empregando a métrica Estrela Verde.

## Material e Métodos

As nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram sintetizadas pelo método de coprecipitação, adaptando a metodologia descrita por Marcelo, Cesar e Gois (2024), utilizando somente o sal  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  como precursor e sem o uso de gás  $\text{N}_2$  (atmosfera inerte). Para promover a oxidação parcial do Fe(II) a Fe(III) foi adotada a precipitação reversa, em que o precursor é adicionado à solução da base.

Na síntese reversa, 50,0 mL da solução de  $\text{Fe}^{2+}$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  foi gotejado em um balão contendo 40,0 mL de água deionizada e 10,0 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  P.A (28% m/m). A adição ocorreu a cada 10,00 mL, com um intervalo de 10 minutos entre elas. A síntese foi realizada sob agitação constante e, após a quinta adição, o sistema ficou sob agitação por 1 hora. O material foi separado com o auxílio de um ímã de neodímio, lavado com água deionizada até pH 7 e levado para estufa a 50 °C por 3 horas para secagem.

O material obtido foi caracterizado 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).

Para obtenção do espectro de FTIR foi utilizado o método de ATR (Reflectância Total Atenuada) e, por isso, não houve necessidade de preparo da amostra. A análise foi realizada no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$ . Na análise de DRX foi empregada radiação  $\text{K}\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), em  $2\theta$  na faixa de 2° 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, sem cobertura metálica. Neste caso, o material pulverizado foi fixado em fita de carbono dupla face sob o porta-amostra do equipamento (stub). As imagens foram utilizadas para a aquisição dos dados EDS.

Para avaliar a verdura da síntese, realizou-se o método de métrica holística Estrela Verde empregando o aplicativo *Métricas de Estrela Verde* para construir a EV.

## Resultados e Discussão

O material sintetizado apresentou características magnéticas e coloração preta, sendo um indicativo da presença de magnetita no nanomaterial preparado. Na Figura 1, observa-se o comportamento superparamagnético das nanopartículas obtidas. A massa adquirida na síntese foi em média 0,70 g, o que corresponde a um rendimento acima de 80%.

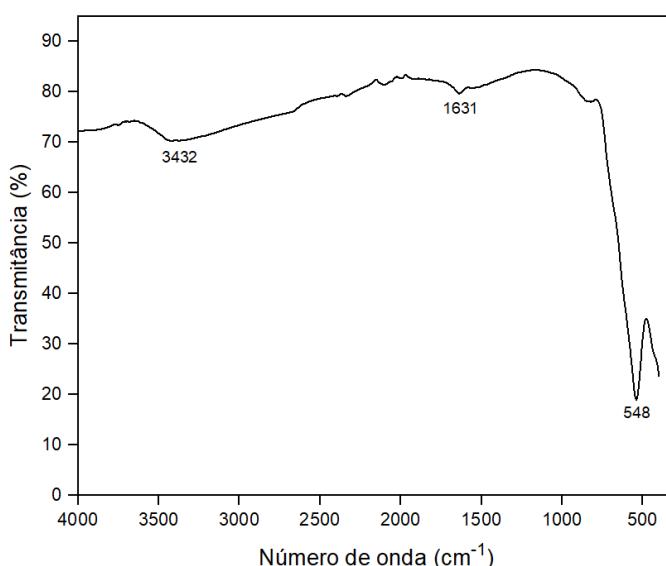
**Figura 1** - Nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pelo método de coprecipitação reversa sob efeito do campo magnético externo (imã)



Fonte: Autores, 2025.

Na Figura 2 é apresentado o espectro de FTIR do material sintetizado, onde é possível observar em  $548 \text{ cm}^{-1}$  uma banda característica da ligação Fe-O presente na magnetita. Este resultado está de acordo com os espectros FTIR de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtidos pelo método de coprecipitação convencional, cujos valores para a banda atribuída à ligação Fe-O variaram entre  $540$  a  $570 \text{ cm}^{-1}$  (Balasubramanyan *et al.*, 2018; Sergi *et al.*, 2014; Tessarolli *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2018). O material também exibiu bandas em  $3432$  e  $1631 \text{ cm}^{-1}$ , correspondentes aos grupos O-H da água (Guey *et al.*, 2020; Tessarolli *et al.*, 2019; Zawrah; El Shereefy; Khudir, 2019).

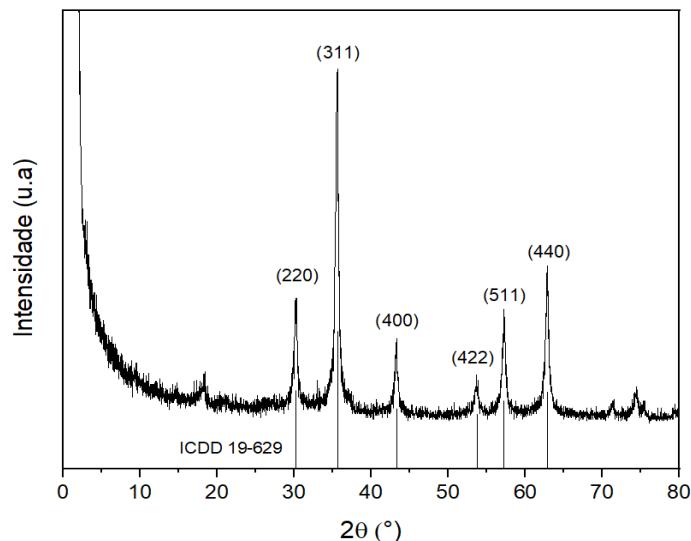
**Figura 2** - Espectro de FTIR das NP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pelo método de coprecipitação reversa



Fonte: Autores, 2025.

O difratograma do material é apresentado na Figura 3. É possível verificar picos bem definidos concordantes com o padrão da magnetita (ICDD 19-629) em  $2\theta = 30,1^\circ, 35,5^\circ, 43,1^\circ, 53,5^\circ, 56,9^\circ$  e  $62,9^\circ$ , correspondendo aos planos (220), (311), (400), (422), (511) e (440), respectivamente. Um difratograma semelhante foi apresentado no trabalho de Yamaura e Fungaro (2013), cuja síntese também foi realizada empregando somente sal de Fe(II) como precursor.

**Figura 3** - Difratograma das NP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pelo método de coprecipitação reversa



Fonte: Autores, 2025.

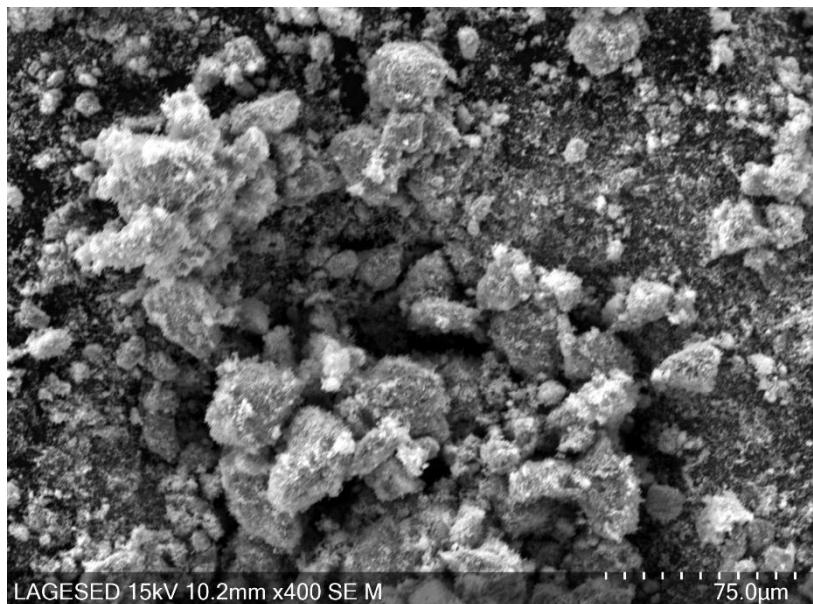
Com base no difratograma, foi possível calcular o tamanho médio do cristalito pela equação de Scherrer (1) (Patterson, 1939). Esse parâmetro é importante, pois um dos grandes desafios na síntese por coprecipitação é controlar o tamanho das partículas. O pico  $2\theta = 35,1^\circ$  (311) foi selecionado para estimar o tamanho médio do cristalito e o valor obtido foi de 18,3 nm. Tal resultado confirma a formação de magnetita na escala nanométrica, indicando a eficiência da rota de síntese proposta neste trabalho. Mishra e Mohanty (2018) empregaram a coprecipitação utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  para precipitar os íons ferro e o tamanho médio do cristalito das NP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  preparadas foi de 28 nm. Guey *et al.* (2020) seguiram uma rota semelhante, porém usando o  $\text{NaOH}$  como álcali e o valor encontrado foi de 44,14 nm.

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

onde,  $D$ : tamanho médio do cristalito (nm),  $K$ : fator de forma, que é de aproximadamente 0,9 para magnetita,  $\lambda$ : comprimento de onda d radiação (0,154 nm),  $B$ : largura na metade da altura do pico de difração em  $2\theta = 35,1^\circ$ .

A imagem do material obtida por MEV é apresentada na Figura 4. Observa-se uma morfologia irregular e partículas agregadas. Esse perfil é comum para magnetita sintetizada por coprecipitação (Balasubramanyan *et al.*, 2018; Yamaura; Fungaro, 2013). Além disso, a agregação das partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é esperada devido ao tamanho nano (Marcelo *et al.*, 2021).

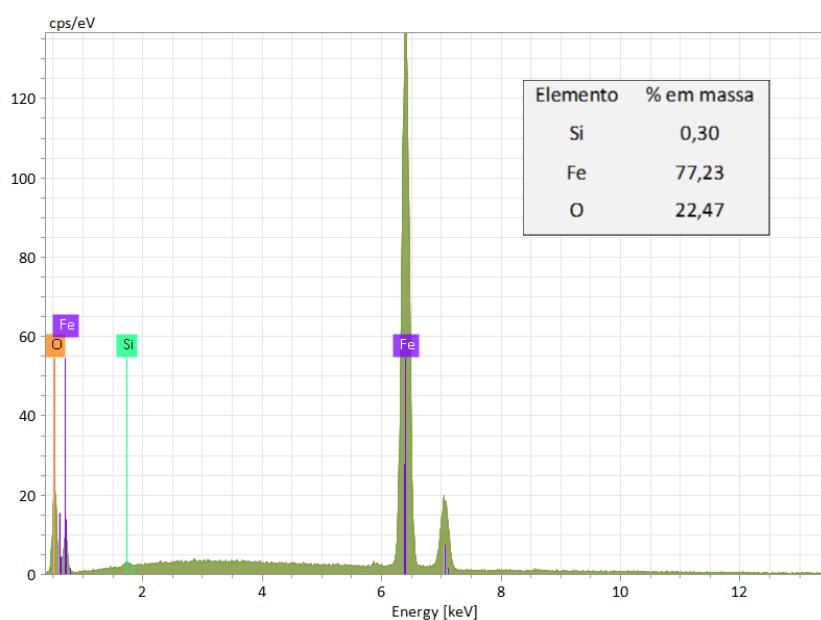
**Figura 4** - Imagem obtida por MEV das NP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pelo método de coprecipitação reversa



Fonte: Autores, 2025.

A partir da análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X, foi possível obter a porcentagem dos elementos presentes nas nanopartículas. Ao avaliar o espectro EDS (Figura 5), notou-se a presença de picos referentes aos elementos Fe (77,23%) e O (22,47%), comprovando o bom desempenho do método proposto para a formação da magnetita.

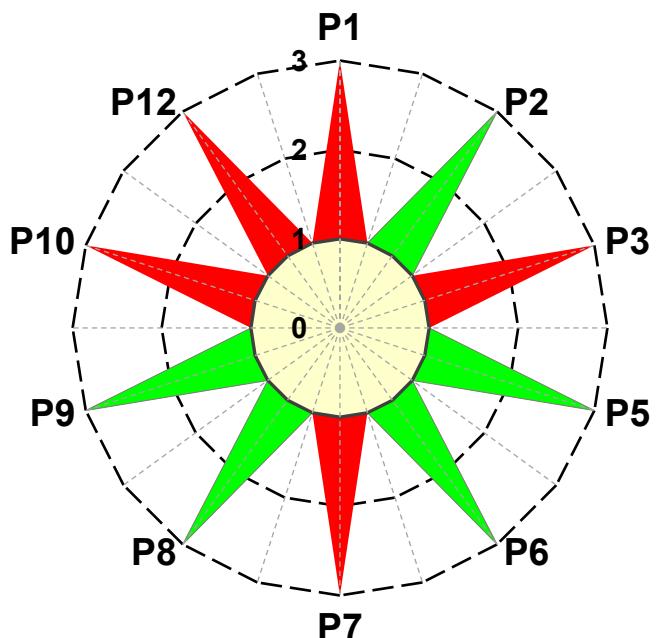
**Figura 5** - Espectro de EDS das NP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pelo método de coprecipitação reversa



Fonte: Autores, 2025.

Os resultados da caracterização revelaram que o método proposto foi satisfatório para a síntese de magnetita na escala nanométrica. A fim de avaliar se o processo adotado apresenta um grau de verdura maior que o processo adotado na coprecipitação convencional, foi construída a Estrela Verde (Figura 6). Ao observar a Figura 6, é possível ver que a síntese realizada atende totalmente a 5 dos 12 princípios da química verde, sendo eles P2 (uso de excesso de reagentes), P5 (uso de solventes), P6 (uso de temperatura), P8 (derivatizações) e P9 (uso de catalisadores). Os princípios não atendidos são ligados ao uso de NH<sub>4</sub>OH, além da presença de ferro no resíduo gerado na síntese, proveniente da etapa de lavagem. Apesar disso, foram alcançadas melhorias comparadas à síntese de coprecipitação comumente reportada na literatura. Não há a utilização de atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e nem de sal de Fe(III). Isso faz com que a síntese tenha um ganho de 10% de verdura (atingindo 50%) em relação à síntese convencional (40% de verdura).

**Figura 6** - Estrela Verde para o protocolo adotado na obtenção das NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pelo método de coprecipitação reversa



Fonte: Autores, 2025.

## Conclusões

As técnicas de caracterização realizadas comprovaram a eficácia do método de coprecipitação proposto para a formação das NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Os dados obtidos a partir da análise de DRX indicaram picos de difração concordantes com o padrão da fase magnetita, com tamanho médio do cristalito de 18,3 nm. A presença da banda em 548 cm<sup>-1</sup>, característica da ligação Fe-O no espectro de FTIR, confirmou a formação da magnetita. A morfologia irregular e as partículas agregadas visualizadas na imagem fornecida por MEV sugerem a formação de um material formado por óxido de ferro na escala nano. Na análise de EDS, verificou-se que o material era formado por Fe e O, com porcentagens de 77,23% e 22,47%, respectivamente, corroborando com os resultados das análises de DRX e FTIR.

Buscando atender uma proposta de síntese mais verde, os dados obtidos pela Estrela Verde mostraram sucesso neste quesito. O aumento de 10% de verdura em comparação à síntese convencional demonstrou que houve um ganho em sustentabilidade na síntese proposta. Além de todos os pontos apresentados, a rota forneceu um bom rendimento (acima de 80%) e,

principalmente, um material com propriedades magnéticas suficientes para uma boa separação da solução aquosa, atendendo à finalidade de uso das NP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como material adsorvente para remediação ambiental.

### 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.; FAWZY, M.; EL-KHOULY, M. E.; ELTAWEIL, A. S. Efficient adsorptive removal of tetracycline from aqueous solution using phytosynthesized nano-zero valent iron. **Journal of Saudi Chemical Society**, 25(101365), 1-16, 2021.

BALASUBRAMANYAN, S.; ARAYATHODY, S.; SUGUNAN, S.; NARAYANAN, B. N. Selective liquid phase oxidation of cyclohexene over magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /graphene oxide nanocomposite. **Materials Chemistry and Physics**, 211, 23-33, 2018.

CHELLA, S. *et al.* Solvothermal synthesis of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -graphene composite-Investigation of its adsorption and antimicrobial properties. **Appl. Surf. Sci.** 327, 27-36, 2015.

GUEY, F.; SMIRI, M.; CHEMINGUI, H.; DEKHI, A. B.; ELARBAOUI, S.; HAFIANE, A. Remove of humic acid from water using magnetic nanoparticles. **European Journal of Advanced Chemistry Research**, 1(4), 1-6, 2020.

LU, F.; ASTRUC, D. Nanomaterials for removal of toxic elements from water. **Coord. Chem. Rev.** 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

MAO, H.; WANG, S.; LIN, J.; WANG, Z.; REN, J. Modification of a magnetic carbon composite for ciprofloxacin adsorption. **J. Environ. Sci. (China)**, 49, 179-188, 2016.

MARCELO, L. R.; GOIS, J. S.; SILVA, A. A. S.; CESAR, D. V. Synthesis of iron-based magnetic nanocomposites and applications in adsorption processes for water treatment: a review. **Environ Chem Lett**, 19, 1229-1274, 2021.

MARCELO, L. R.; CESAR, D. V.; GOIS, J. S. Synthesis of GO/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  for application in solid-phase dispersive magnetic microextraction for determination of pesticides at ultra-trace levels in river water samples by HPLC-DAD. **J. Braz. Chem. Soc.** 35, 1-11, 2024.

MÉTRICAS DE QUÍMICA VERDE. VerdeLab. 2024. Disponível em: [https://play.google.com/store/apps/details?id=com.metricas.quimica\\_verde](https://play.google.com/store/apps/details?id=com.metricas.quimica_verde). Acesso em 04 jul. 2025.

MISHRA, A.; MOHANTY, T. Study of organic pollutant removal capacity for magnetite@graphene oxide nanocomposites. **Vacuum**, 157, 524-529, 2018.

PATTERSON, A. L. The scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical Review**, 56(10), 978-982, 1939.

REDDY, D. H. K.; YUN, Y. S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? **Coord. Chem. Rev.** 315, 90-111, 2016.

RIBEIRO, M. G. T. C.; COSTA, D. A.; MACHADO, A. A. S. C. Uma métrica gráfica para avaliação holística da verdura de reações laboratoriais – “Estrela Verde”. **Quim. Nova**, 33(3), 759-764, 2010.

ROY *et al.* Antibacterial and Dye Degradation Activity of Green Synthesized Iron Nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, 1, 1-6, 2022.

SERGI, A.; SHEMIRANI, F.; ALVAND, M.; TAJBAKHSHIAN, A. Graphene oxide magnetic nanocomposites for the preconcentration of trace amounts of malachite green from fish and water samples prior to determination by fiber optic-linear array detection spectrophotometry. **Anal. Methods**, 6(77), 44-51, 2014.

SILVA, M. F.; PINEDA, A. A. G.; BERGAMASCOA, R. Application of nanostructured iron oxides as adsorbents and photocatalysts for wastewater pollutant removal. **Quim. Nova**, 38, 393-398, 2014.

SINGH, J.; DUTTA, T.; KIM, K.; RAWAT, M.; SAMDDAR, P.; KUMAR, P. Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. **Journal of Nanobiotechnology**, 16(84), 1-24, 2018.

SPIRIDONOV, V. V. *et al.* The one-step synthesis of polymer-based magnetic V-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carboxymethyl cellulose nanocomposites. **Carbohydr Polym**, 177, 269-274, 2017.

STANICKI, D.; ELST, L. V.; MULLER, R. N.; LAUREN, S. Synthesis and processing of magnetic nanoparticles. **Curr. Opin.Chem. Eng.** 8, 7-14, 2015.

SUN, X. *et al.* Amino-functionalized magnetic cellulose nanocomposite as adsorbent for removal of Cr(VI): Synthesis and adsorption studies. **Chem. Eng. J.** 241, 175-183, 2014.

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.

TAUFIQ, A. *et al.* Synthesis of magnetite/silica nanocomposites from natural sand to create a drug delivery vehicle. **Helijon**, 6, e03784, 2020.

TESSAROLLI, B. O.; SILVA, P. V.; GALLARDO, E. C.; MAGDALENA, A. G. Synthesis and characterization of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Revista Matéria**, 24(04), e-12506, 2019.

XU, P. *et al.* Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Sci. Total Environ.** 424, 1-10, 2012.

XU, W. *et al.* Insights into the Synthesis, types and application of iron Nanoparticles: The overlooked significance of environmental effects. **Environment International**, 158, 106980, 2022.

YAMAURA, M.; FUNGARO, D. Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash. **Journal of Materials Science**, 48, 5093-5101, 2013.

ZAWRAH, M. F.; EL SHEREEFY, E. S. E.; KHUDIR, A. Y. Reverse Precipitation Synthesis of  $\leq 10$  nm Magnetite Nanoparticles and Their Application for Removal of Heavy Metals from Water. **Silicon**, 11, 85-104, 2019.

ZHANG, B.; LI, Y.; WU, T.; SUN, D.; CHEN W.; ZHOU, X. Magnetic iron oxide/graphene oxide nanocomposites: Formation and interaction mechanism for efficient removal of methylene blue and ptert-butylphenol from aqueous solution. **Materials Chemistry and Physics**, 205, 240-252, 2018.

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