



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
FACULDADE DE MEDICINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA - PPGB

AMANDA LIMA SOUSA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO
PRODUZIDAS COM EXTRATO DE CHÁ VERDE

SOBRAL

2023

AMANDA LIMA SOUSA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO PRODUZIDAS
COM EXTRATO DE CHÁ VERDE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Título de Mestre em Biotecnologia. Área de concentração: Nanotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Pires dos Santos.

SOBRAL

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- L696s Lima Sousa, Amanda.
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO PRODUZIDAS COM
EXTRATO DE CHÁ VERDE / Amanda Lima Sousa. – 2023.
45 f. : il.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Campus de Sobral, Programa de Pós-Graduação
em Biotecnologia, Sobral, 2023.
Orientação: Prof. Dr. Ricardo Pires dos Santos.
1. Nanotecnologia. 2. Nanopartícula de ferro. 3. Síntese verde. 4. AFM. 5. Chá verde. I. Título.
CDD 660.6
-

AMANDA LIMA SOUSA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO PRODUZIDAS
COM EXTRATO DE CHÁ VERDE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Biotecnologia.
Área de concentração: Nanotecnologia.

Aprovada em: 28/11/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ricardo Pires dos Santos (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Igor Iuco Castro da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. João Batista Cajazeiras
Centro Universitário Inta (UNINTA)

A Deus.

Aos meus pais, Manuel e Neide.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Prof. Dr. Ricardo Pires, pelo apoio, por as ideias e conhecimentos trocados e excelente orientação.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Igor Iuco, que tive o prazer de fazer cadeiras inspiradoras durante o curso. E ao Prof. João Batista pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos meus pais que sempre me incentivaram a buscar o porquê das questões do mundo.

À Maria de Lourdes e à Suki, que me inspiram a ser alguém melhor a cada dia.

“Ninguém nunca descobre o que é a vida, e isso não importa. Explore o mundo. Quase tudo é realmente interessante se você se aprofundar o suficiente.” – Richard Feynman

RESUMO

Este estudo visa desenvolver soluções de nanopartículas de ferro de maneira economicamente acessível, utilizando extrato das folhas do chá verde nacional (*Camellia sinensis*) vendido a granel. A pesquisa emprega técnicas avançadas de nanobiotecnologia verde para aprimorar as metodologias de síntese em meio aquoso, destacando a utilização de reagentes e materiais de baixo custo, como as folhas de chá verde. A estabilidade das soluções coloidais das nanopartículas foi investigada por meio de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e Microscopia de Força Atômica (AFM). A caracterização detalhada das nanopartículas inclui a análise do tamanho, forma e disponibilidade de grupamentos químicos, além disso, as nanopartículas foram purificadas utilizando o método de centrifugação. Os resultados revelaram a obtenção bem-sucedida de nanopartículas com um diâmetro médio de 56 nm, evidenciando a eficácia do método proposto. As análises de FTIR demonstram a presença de polifenóis do chá verde nas nanopartículas, indicando uma associação efetiva entre os compostos do extrato de chá e as nanopartículas de ferro. Este estudo contribui para o avanço das técnicas de síntese de nanopartículas de ferro de forma acessível, utilizando fontes naturais como o chá verde, com implicações promissoras para aplicações em diversos campos, como a medicina e a indústria.

Palavras-chave: Nanotecnologia; AFM; Chá verde; Nanopartículas de ferro.

ABSTRACT

This study aims to develop iron nanoparticle solutions in an economically accessible way, using extract from the leaves of national green tea (*Camellia sinensis*) sold in bulk. The research uses advanced green nanobiotechnology techniques to improve synthesis methodologies in aqueous media, highlighting the use of low-cost reagents and materials, such as green tea leaves. The stability of nanoparticle colloidal solutions was investigated using Infrared Spectroscopy (FTIR) and Atomic Force Microscopy (AFM). The detailed characterization of the nanoparticles includes the analysis of size, shape and availability of chemical groups, in addition, the nanoparticles were purified using the centrifugation method. The results revealed the successful obtaining of nanoparticles with an average diameter of 56 nm, demonstrating the effectiveness of the proposed method. FTIR analyzes demonstrate the presence of green tea polyphenols in the nanoparticles, indicating an effective association between the tea extract compounds and the iron nanoparticles. This study contributes to the advancement of iron nanoparticle synthesis techniques in an accessible way, using natural sources such as green tea, with promising implications for applications in various fields, such as medicine and industry.

Keywords: Nanotechnology; AFM; Green Tea; Iron nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Abordagens de nanofabricação	16
Figura 2 – Ligação entre polifenol e íon de Fe	20
Figura 3 – Folha do chá verde	22
Figura 4 – Modelo de funcionamento de um AFM	24
Figura 5 – Imagem obtida com AFM	25
Figura 6 – Imagem das folhas quebradas e cortadas de chá verde	28
Figura 7 – Imagem do processo de infusão do extrato	28
Figura 8 – Imagem da filtragem do extrato de chá verde	29
Figura 9 – Imagem das folhas secas de chá verde	29
Figura 10 – Imagem da solução de extrato de chá verde	30
Figura 11 – Imagem da solução de FeCl_3	31
Figura 12 – Imagem da solução final de nanopartículas de ferro	32
Figura 13 – Imagem da solução final filtrada	32
Figura 14 – Imagem do material sendo lavado	33
Figura 15 – Imagem do material lavado e centrifugado	33
Figura 16 – Sobreposição dos espectros FTIR da folha do chá verde e das NpF	35
Figura 17 – Micrografia das NpF. Varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$ e $2 \times 2 \mu\text{m}$	36
Figura 18 – Micrografia das NpF. Varreduras $1 \times 1 \mu\text{m}$ e $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$	36
Figura 19 – Histograma do tamanho médio das NpF	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
NpF	Nanopartículas de Ferro
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
FeCl ₃	Cloreto de Ferro III
LabArq	Laboratório Arquimedes
pH	Potencial hidrogeniônico
UFC	Universidade Federal do Ceará

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	Micrometro
g	Gramma
L	Litro
Nm	Nanometro
rpm	Rotações por minuto
cm^{-1}	Centímetro recíproco (número de onda)
mL	Mililitros
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
cm	Centímetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	Nanotecnologia	15
2.1.1	<i>Nanopartícula de ferro</i>	16
2.1.2	<i>Aplicações das Nanopartículas de ferro</i>	18
2.2	Agente redutor: Chá verde	16
2.3	Caracterização	16
2.3.1	<i>Espectroscopia no infravermelho (IR)</i>	16
2.3.2	<i>Microscopia de Força Atômica</i>	16
3	OBJETIVOS	20
3.1	Objetivo Geral	16
3.2	Objetivos específicos	16
4	MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1	Materiais e reagentes	16
4.2	Métodos	16
4.2.1	<i>Preparação do agente redutor: extrato do chá verde</i>	16
4.2.2	<i>Solução de Cloreto de ferro</i>	16
4.2.3	<i>Síntese das nanopartículas de ferro</i>	16
4.3	Caracterização	16
4.3.1	<i>Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	16
4.3.2	<i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	16
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4	CONCLUSÃO	21
	REFERÊNCIAS	22
	ANEXO A – PROSPECÇÃO DE PATENTES	23

1 INTRODUÇÃO

A síntese de nanopartículas metálicas, destacando-se a de ferro, figura como um domínio de investigação de notável importância no contexto da nanotecnologia, suscitando interesse significativo devido às suas aplicações abrangentes em setores cruciais, como a medicina, eletrônica e meio ambiente. A busca por abordagens ambientalmente responsáveis nesse campo científico tem conduzido ao desenvolvimento da síntese verde de nanopartículas de ferro, uma estratégia inovadora que utiliza extratos naturais, principalmente de plantas ricas em compostos polifenólicos, como agentes redutores e estabilizadores (Herlekar, 2014).

A síntese convencional de nanopartículas de ferro, por sua vez, frequentemente recorre a agentes redutores químicos e solventes tóxicos, resultando na geração de resíduos perigosos e desencadeando efeitos adversos no meio ambiente (Thakkar, 2010). Diante desse cenário, a abordagem da síntese verde emerge como uma alternativa que visa superar tais desafios, aproveitando a capacidade redutora e estabilizadora dos extratos de plantas. Esta estratégia, ao minimizar impactos ambientais negativos, se alinha com as crescentes demandas por métodos sustentáveis na pesquisa e desenvolvimento de nanomateriais.

A escolha do chá verde como agente redutor nesse processo é respaldada por suas propriedades únicas, as quais conferem ao extrato a capacidade de desempenhar um papel crucial na formação e estabilidade das nanopartículas (Hoag *et al.*, 2009). Na metodologia utilizada, o chá verde foi empregado em conjunto com uma solução de íons de Ferro, utilizando-se o Cloreto de Ferro III, em um método que visa aliar eficácia sintética à sustentabilidade ambiental.

Este trabalho apresenta, portanto, uma contribuição significativa para a compreensão e aplicação da síntese verde de nanopartículas de ferro, destacando-se não apenas pela escolha criteriosa do agente redutor, mas também pela caracterização minuciosa dos resultados obtidos. O projeto foi conduzido no Laboratório Arquimedes (LabArq), vinculado ao Curso de Engenharia da Computação da Universidade Federal do Ceará (UFC), consolidando-se como uma iniciativa que busca integrar inovação científica e responsabilidade ambiental.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Nanotecnologia

A nanotecnologia, reconhecida como uma disciplina capaz de manipular a matéria em escala nanométrica, caracterizada por dimensões na ordem de um bilionésimo de metro, representa uma fronteira tecnológica crucial no cenário contemporâneo. A definição de nanomateriais por diversas agências regulatórias internacionais é baseada em critérios multifacetados, considerando sua função, forma, carga, proporção da área superficial, volume, e outras propriedades físicas ou químicas (Dias, 2021).

A Comissão Europeia, por exemplo, propõe que um composto seja classificado como nanomaterial quando 50% ou mais de suas partículas estão compreendidas entre 1 nm e 100 nm. Contudo, em situações específicas, o limiar da distribuição número-tamanho pode ser substituído por um limiar entre 1% e 50% (Dias, 2021). É crucial ressaltar que a simples observação de dimensões externas inferiores a 100 nm não é suficiente para categorizar uma estrutura como nanomaterial; é imperativo diferenciar suas propriedades físico-químicas em relação às escalas macroscópicas.

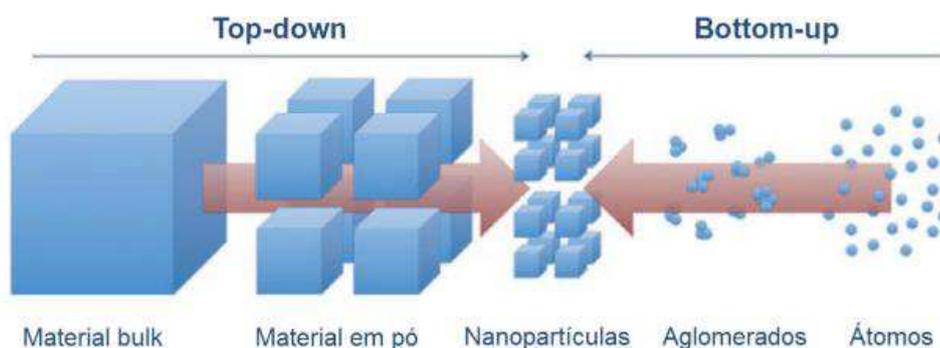
Isso ocorre por conta da relação entre superfície e volume que ocorre em nanomateriais. As reações que ocorrem entre nanopartículas e o meio externo tem um resultado completamente diferente do que ocorreria entre um macro material e o mesmo tipo de meio externo. Isso se deve porque os materiais nanométricos apresentam propriedades quase que em nível atômico, fazendo com que ocorram reações físico químicas diretamente entre as moléculas ou átomos da nanopartícula com o meio externo.

Atualmente podemos definir a nanociência como uma ciência multidisciplinar, pois ela transita por áreas como: eletrônica, biotecnologia, engenharia dos materiais, tecnologia da informação, medicina, entre outros. É fácil de entender o carácter multidisciplinar da nanotecnologia na atualidade quando se pensa que no mundo da ciência atual, existem novos recursos que há cinquenta anos atrás não existiam. O próprio Microscópio de Varredura de Tunelamento (MVT) só veio a ser inventado no ano de 1981. Hoje, o MVT é um dos equipamentos essenciais quando se trabalha com nanomateriais. Logo, quando Richard Feynman disse, em 1959, que “Há muito espaço lá embaixo” (Dias, 2021), Feynman não estava apenas sugerindo um novo campo de estudo, ele estava proferindo o que viria a ser um dos maiores ramos das ciências do século XXI.

A nanotecnologia, como disciplina inovadora, requer métodos de síntese avançados para atender às demandas específicas que permeiam desde a nanossíntese até a nanocaracterização (Ferreira; Rangel, 2009). A ampla comercialização de produtos baseados na nanotecnologia exige a consideração cuidadosa dessas demandas, destacando-se a construção de blocos em nanoescala (nanossíntese), manipulação e processamento em nanoescala (nanofabricação e nanoprocessamento), incorporação em nanoescala (nanoincorporação) e medida/caracterização de propriedades em nanoescala (nanocaracterização) (Qiu Zhao, 2003).

Do ponto de vista tecnológico, os nanomateriais podem ser preparados por duas abordagens principais: bottom-up e top-down. A abordagem bottom-up envolve a construção de nanomateriais a partir de átomos ou moléculas individuais, enquanto a abordagem top-down consiste na ruptura de uma porção maior do material em nanopartículas (Ferreira; Rangel, 2009).

Figura 1 – Abordagens de nanofabricação.



Fonte: CHRISCHON (2016).

Na abordagem top-down, a obtenção de materiais nanométricos é realizada a partir de procedimentos físicos aplicados em materiais de tamanho macro. Por sua vez, na abordagem bottom-up é comum o uso de agentes redutores nesses processos. Um destaque para a importância do controle rigoroso de variáveis como pH, temperatura e dispersão de espécies químicas, para assegurar a obtenção de nanomateriais com propriedades controladas (Ferreira; Rangel, 2009).

A síntese de nanopartículas apresenta distinções notáveis entre as abordagens físicas, químicas e biológicas (ou verde). As sínteses físicas e químicas, embora eficazes, demandam consumo intensivo de energia e, por vezes, envolvem substâncias químicas tóxicas, levantando preocupações ambientais e de segurança. Em contraste, as técnicas

biológicas emergem como alternativas rentáveis, limpas, atóxicas e ecologicamente corretas (Rai, 2013).

A via de síntese biológica tem sido predominantemente conduzida por organismos como bactérias, fungos, plantas, cianobactérias e actinomicetos. Esses microorganismos e plantas desempenham papéis cruciais na produção de nanopartículas, proporcionando um método sustentável e ambientalmente amigável (Rai, 2013). A abordagem biológica não apenas reduz o impacto ambiental, mas também destaca-se por sua eficiência e baixo custo em comparação com métodos convencionais.

O avanço da nanotecnologia trouxe consigo a promessa de inúmeras aplicações benéficas, abrangendo áreas que vão desde eletrônicos até a área de saúde. No entanto, para tornar os produtos finais acessíveis aos consumidores, as indústrias devem encontrar um equilíbrio delicado entre processos ambientalmente responsáveis e a sustentabilidade econômica. Isso impulsionou o desenvolvimento da "nanotecnologia verde", que se concentra em práticas de produção que operam em condições sustentáveis e ecoamigáveis, sem o uso de produtos químicos tóxicos.

2.1.1 Síntese de nanopartículas de ferro

A produção de nanopartículas metálicas e de óxidos metálicos tem sido amplamente realizada por meio de métodos físicos e químicos, contudo, esses métodos tradicionais frequentemente requerem o uso de agentes redutores altamente reativos e tóxicos, resultando em impactos indesejáveis no meio ambiente, bem como na flora e fauna que dele dependem.

Tais impactos negativos, provenientes da exposição a agentes redutores nocivos, têm impulsionado a busca por alternativas mais sustentáveis e ecologicamente corretas. Nesse contexto, diversos organismos têm emergido como recursos promissores para a produção de nanopartículas estáveis e bem funcionalizadas, sem os efeitos prejudiciais associados aos métodos convencionais. Entre os organismos, os que têm demonstrado ser opções viáveis, destacam-se bactérias, actinomicetos, fungos, leveduras e vírus (Saif, 2016).

A crescente preocupação com a contaminação ambiental tem impulsionado a busca por abordagens eficazes de remediação. Nesse contexto, o interesse em nanomateriais, em particular o Ferro Nanométrico Zero-Valente (nZV), tem aumentado substancialmente. Isso se deve à reatividade excepcional do ferro em escala nanométrica, decorrente de sua elevada relação área superficial/volume (Hoag *et al*, 2009). O nZV consiste em partículas de

ferro com dimensões na ordem dos nanômetros, o que confere a elas uma relação área superficial/volume significativamente elevada quando comparadas às partículas em escala macro. Essa característica intrínseca torna o nZV altamente reativo, sendo capaz de interagir de forma eficaz com diversos poluentes e contaminantes presentes em ambientes aquáticos e do solo (Reginato, 2017). A reatividade do nZVI possibilita a degradação ou remoção de substâncias indesejadas, tornando-o uma ferramenta promissora na remediação ambiental.

Um estudo conduzido por Savasari *et al.* (2015), demonstrou a produção de nanopartículas de ferro zero-valente estabilizadas a partir do ácido ascórbico. Essas nanopartículas apresentavam forma arredondada, com diâmetros variando entre 20 e 75 nanômetros. O uso de ácido ascórbico, também conhecido como vitamina C, desempenhou um papel crucial na estabilização dessas nanopartículas (Savasari, 2015). A utilização do ácido ascórbico como agente funcionalizante e estabilizante é uma abordagem eficaz para garantir que as nanopartículas de ferro possam ser aplicadas com sucesso.

Em comparação com a síntese baseada em plantas, a produção de nanopartículas de ferro a partir de microorganismos apresenta uma menor monodispersão e uma taxa de síntese mais lenta (Saif, 2016). A síntese verde de nanopartículas metálicas por meio de diferentes partes de plantas, como folhas, caules, sementes e raízes, representa a abordagem mais simples, economicamente viável e reprodutível (Kalaiarasi *et al.*, 2010). Em relação à estabilidade das nanopartículas de ferro, as plantas têm se destacado como os melhores candidatos para síntese em larga escala e de rápida produção em comparação com os microorganismos (Iravani, 2011).

A preferência pela utilização de plantas e seus derivados na produção de nanomateriais decorre da rica composição natural das plantas, que contêm compostos orgânicos redutores que se adaptam facilmente à síntese de nanopartículas. Ervas e fontes vegetais acumulam antioxidantes em sementes, frutos, folhas e caules, fornecendo uma abundante fonte de fitoquímicos essenciais para a síntese e configuração das nanopartículas (Saif, 2016). Portanto, a utilidade dos fitoquímicos de origem vegetal na síntese das nanopartículas estabelece uma simbiose importante entre a biotecnologia e a nanotecnologia.

A biossíntese de nanopartículas de ferro (FeNPs) a partir de extratos de plantas, com destaque para o extrato de chá verde, tem sido objeto de investigação devido à sua fonte econômica e disponibilidade local. Hoag *et al.* (2009) conduziram a biossíntese de nanopartículas de ferro zero-valente utilizando o extrato de chá verde (*Camellia sinensis*), este que contém uma grande variedade de polifenóis. A síntese ocorreu em temperatura ambiente,

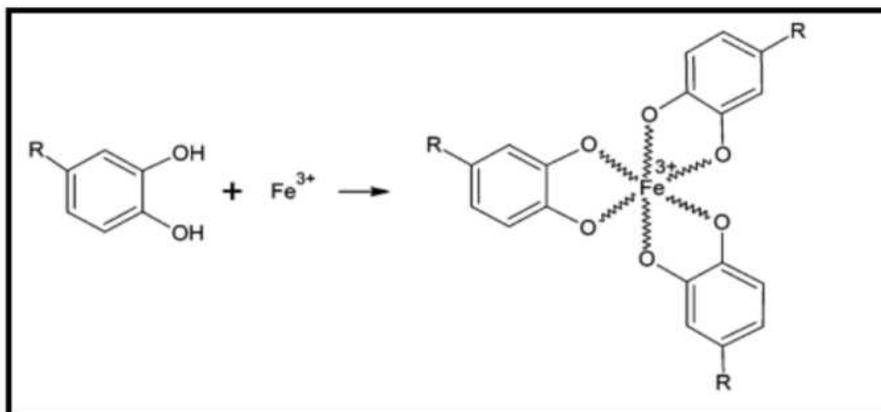
sem a necessidade de adicionar surfactantes ou polímeros, resultando na obtenção de nanopartículas de ferro estáveis. Durante a produção, os polifenóis presentes nas plantas desempenharam um duplo papel como agentes redutores e agentes de cobertura, contribuindo para a estabilização das nanopartículas de ferro, que apresentaram propriedades únicas (Hoag *et al*, 2009). Esse enfoque ilustra a eficácia da síntese de nanopartículas de ferro por meio de extratos de plantas, enfatizando a capacidade dos polifenóis como agentes chave na produção de nanomateriais com propriedades singulares.

A produção de nanopartículas de ferro com diferentes tamanhos e propriedades está intimamente ligada às variações nos procedimentos da síntese, em destaque a relação entre a quantidade do extrato vegetal e o sal de ferro. A manipulação da concentração do extrato e do sal de ferro demonstrou ser um meio eficaz de controlar o tamanho e a morfologia das partículas resultantes (Saif, 2016).

A capacidade antioxidante dos extratos vegetais varia significativamente com base na planta de origem, com folhas secas demonstrando uma capacidade antioxidante superior em comparação com as folhas não secas. Especificamente, extratos de carvalho, romã e chá verde se destacaram como fontes ricas em compostos antioxidantes (Reginatto, 2017). Essas plantas também se destacam como fontes ricas em metabólitos secundários que desempenham um papel significativo na síntese de nanopartículas metálicas. Esses metabólitos secundários incluem uma variedade de compostos, como polifenóis, flavonoides, ácido tânico, terpenóides, ácido ascórbico, ácidos carboxílicos, aldeídos e amidas.

Os fitoquímicos presentes nos extratos de plantas exibem propriedades redox ideais, permitindo a eficiente redução de precursores metálicos para gerar as correspondentes nanopartículas metálicas. Um destaque em particular, são os polifenóis que passam por processos de condensação, resultando na formação de ligações cruzadas entre os compostos metabólicos e o íon férrico (Fe^{3+}) presente no meio (Figura 2). Esse fenômeno desempenha um papel fundamental na síntese de nanopartículas metálicas a partir de extratos de plantas.

Figura 2 – Ligação entre polifenol e íon de Fe.



Fonte: Wang (2015).

Em resumo, a síntese verde de nanopartículas de ferro a partir do extrato das folhas de chá verde (*Camellia sinensis*) demonstrou-se ser a via mais adequada para o estudo da produção de nanopartículas de ferro de forma sustentável e economicamente viável. Além de ser um procedimento que se enquadra nas condições de produção experimental no nosso laboratório.

2.1.2 Aplicações das nanopartículas de ferro

O advento das nanopartículas de ferro na valência zero (nFeZ) como agente de descontaminação ambiental em solos representa um marco significativo nas pesquisas relacionadas à remediação de contaminantes metálicos. Ponder et al. (2000) utilizou nanopartículas de ferro na valência zero para descontaminação de água subterrânea contaminada por cromo (Cr (VI)) e chumbo (Pb (II)), seus resultados demonstraram que o material apresentava eficácia na transformação desses contaminantes em formas menos tóxicas. Seu estudo sinalizou o potencial das nanopartículas de ferro na valência zero como uma abordagem promissora para a remediação in situ dos solos.

Yan et al. (2013) destaca que atualmente existe uma preferência geral pelo uso de nFeZ em mais de 90% dos estudos de remediação, a razão disso é a baixa toxicidade do ferro e ao seu custo de produção acessível em comparação com outras nanopartículas. Ao longo da última década, a pesquisa intensificou-se na aplicação do ferro zero valente (ZVI) na remoção de contaminantes ambientais, destacando sua não toxicidade, abundância, custo reduzido e facilidade de produção como atributos fundamentais (Fu et al., 2014).

O mecanismo subjacente à eficácia das nanopartículas de ferro na valência zero na remediação ambiental baseia-se na transferência de elétrons do ZVI para os contaminantes presentes no solo. Essa transferência resulta na conversão desses contaminantes em espécies não-tóxicas ou menos tóxicas, evidenciando a capacidade do ferro zero valente em desencadear processos de oxidação-redução. Especificamente, a oxidação de compostos orgânicos ocorre na presença de oxigênio, produzindo peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A posterior redução do H_2O_2 para água (H_2O), mediada pela transferência de elétrons do ZVI, destaca a versatilidade do ferro zero valente na remoção de contaminantes. A reação de Fenton, que envolve a combinação de H_2O_2 e Fe^{2+} , culmina na geração de radicais hidroxil ($\cdot OH$), conhecidos por sua alta capacidade oxidativa contra diversos contaminantes orgânicos (Fu *et al.*, 2014).

A aplicação prática desses "reagentes ecológicos" se dá por meio da injeção direta no solo, visando reagir com o ferro dissolvido naturalmente nas águas subterrâneas ou aquele adicionado intencionalmente. A presença de polifenóis facilita a redução dos íons de ferro para nanopartículas de ferro na valência zero. Essa abordagem oferece uma estratégia sustentável e eficiente para a remediação de solos contaminados, promovendo a transformação de contaminantes em formas menos prejudiciais.

2.2 Agente redutor: Chá verde

A planta *Camellia sinensis* é a fonte de uma variedade de chás consumidos em todo o mundo, incluindo o chá verde, que se destaca por seu processo de beneficiamento para preservar a cor e as propriedades funcionais das folhas. O chá verde, conhecido por seu sabor característico e leveza, é amplamente apreciado por seu potencial benefício para a saúde.

Os compostos funcionais presentes no chá verde desempenham um papel crucial na promoção da saúde e na prevenção de doenças crônicas-degenerativas, como câncer e doenças cardiovasculares (Cheng, 2006). As propriedades antioxidantes do chá verde ajudam a combater os radicais livres, reduzindo o estresse oxidativo e contribuindo para a saúde celular. Estudos demonstram que o chá verde possui propriedades antioxidantes, antimicrobianas e imunoestimuladoras, que contribuem para a prevenção de doenças crônicas, como câncer e doenças cardiovasculares (Ikeda *et al.*, 2003).

Figura 3 – Folha do chá verde.



Fonte: RAIZ NATIVA (2023).

O chá é diferenciado dos chás preto e oolong pelo seu beneficiamento das folhas. Sendo o chá verde notável por seu conteúdo em polifenólicos, que são responsáveis por suas propriedades funcionais. O chá verde brasileiro, devido às características climáticas e do solo, apresenta uma concentração maior de compostos fenólicos em comparação com chás de outros países (Saitto *et al*, 2007). As catequinas, em particular a epigalocatequina galato, são compostos que contribuem para o amargor e adstringência do chá verde (Matsubara; Rodriguez-Amaya, 2006).

No Brasil, o chá verde é comercializado principalmente em saquinhos de papel de filtro (sachê), mas também pode ser encontrado a granel. Na produção de nanopartículas de ferro, os compostos fenólicos do chá verde têm papel principal. Os compostos fenólicos, notadamente o Galato de Epigalocatequina (EGCG), possuem propriedades de redução que lhes permitem agir como biorredutores de sais metálicos, convertendo íons férricos (Fe^{3+}) em ferro metálico (Fe^0). Além disso, esses polifenóis desempenham um papel significativo na proteção das nanopartículas de ferro durante o processo de síntese agindo como biorredutor e também no recobrimento da nanopartícula (Wei *et al*, 2017), dessa forma minimizando a aglomeração e garantindo a estabilidade das partículas resultantes.

A abundância, a acessibilidade e a natureza amigável ao meio ambiente do chá verde o tornam uma escolha promissora e sustentável como agente de redução na síntese verde de nanopartículas de ferro.

2.3 Caracterização

2.3.1 Espectroscopia no Infravermelho (IR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica analítica valiosa no estudo de compostos orgânicos, baseada na interação da radiação no espectro infravermelho com os átomos e grupos de átomos presentes nas moléculas. Esta interação resulta em vibrações com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que unem os constituintes da molécula (Marin, 2013). O processo vibracional é quantizado, e as transições de energia correspondentes são caracterizadas por mudanças nos níveis vibracionais e rotacionais.

Ao irradiar uma amostra com luz infravermelha, ocorrem transições entre diferentes níveis de energia vibracional. Surpreendentemente, o espectro resultante não é apresentado como linhas isoladas, mas sim como uma série de bandas. Essa complexidade surge devido à correlação entre as mudanças nos níveis de energia vibracional e rotacional (Carvalho, 2016). Cada transição vibracional está associada a uma série de mudanças nos níveis de energia rotacional, o que leva à sobreposição de linhas espectrais e à formação de bandas distintas.

Essas bandas observadas no espectro de infravermelho são fundamentais para a interpretação e identificação de grupos funcionais presentes na molécula analisada. Cada banda está associada a uma transição vibracional específica, fornecendo informações sobre a natureza e a localização dos grupos químicos na molécula. Portanto, a espectroscopia de infravermelho desempenha um papel crucial na elucidação estrutural de compostos orgânicos, possibilitando uma análise precisa e detalhada das características moleculares.

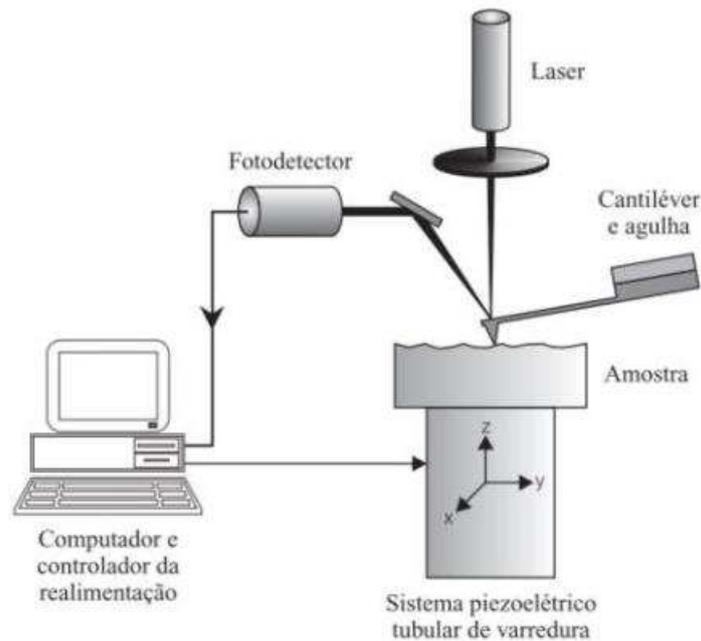
2.3.2 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscope* - AFM) assume uma importância crucial no estudo de nanomateriais, sendo fundamental para a determinação dos modelos morfológicos, físicos e magnéticos das nanopartículas presentes nos materiais em análise. O princípio de funcionamento do AFM é análogo à capacidade de uma vitrola em "ler" os sulcos de um vinil. Durante a varredura em escala nanométrica, a ponta da sonda (ou agulha) percorre toda a amostra do material.

O AFM emprega um sistema complexo, onde a ponta da sonda, conectada a um braço denominado cantiléver (Figura 1), interage quanticamente com a amostra durante a varredura. Essas interações quânticas ocorrem entre os átomos da superfície da amostra e os átomos na ponta da sonda (Herrmann *et al*, 1997), gerando forças de repulsão e atração na

sonda. O cantiléver mede essas forças por meio de um sistema de deformação analisado por um fotodetector (Pinto *et al*, 2015). O AFM utiliza um sistema de scanner formado por piezoelétricos para a varredura completa da amostra. No contexto do trabalho, o AFM emprega um sistema em que o scanner move a amostra para permitir a varredura da ponta, conforme ilustrado na Figura 4.

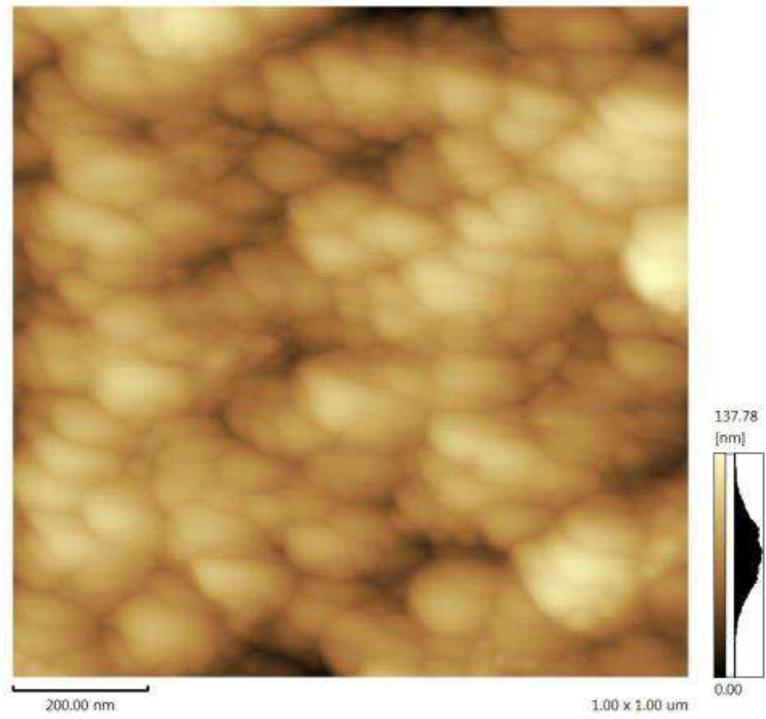
Figura 4 – Modelo de funcionamento de um AFM.



Fonte: Adaptado de Herrman *et al.* (1997).

A análise das forças de interação e o contínuo monitoramento do fotodetector determinam se a sonda do AFM se aproxima ou se afasta da amostra. O sistema de controle do AFM, por meio de software, utiliza essas informações para identificar a proximidade ou afastamento de nanopartículas em relação à sonda do AFM (Figura 4). Na Figura 5, aglomerados de nanopartículas magnéticas são caracterizados pelo AFM, onde as regiões mais escuras indicam que as nanopartículas estão mais distantes da ponta da sonda, enquanto as regiões mais claras indicam proximidade.

Figura 5 – Imagem obtida com AFM.



Fonte: Autora (2022).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Preparar soluções de nanopartículas de ferro a partir do extrato das folhas do chá verde nacional (*Camellia sinensis*) vendido a granel de forma economicamente acessível, utilizando técnicas da nanobiotecnologia verde.

3.2 Objetivos específicos

- Aperfeiçoar as metodologias para síntese de nanopartículas de ferro em meio aquoso usando o extrato de chá verde (*Camellia sinensis*).
- Demonstrar a síntese de nanopartículas de ferro a partir de reagentes e materiais de baixo custo, como as folhas de chá verde nacional vendido a granel.
- Determinar a estabilidade das soluções coloidais das nanopartículas obtidas, usando espectroscopia de FTIR e Microscopia de Força Atômica (AFM);
- Purificar as Nanopartículas pelo método da centrifugação;
- Caracterizar as nanopartículas formadas quanto ao tamanho, forma, disponibilidade de grupamentos químicos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório Arquimedes – LabArq, Campus Mucambinho, Universidade Federal do Ceará. Os equipamentos, materiais e reagentes utilizados durante toda a execução desse projeto encontram-se listados a seguir. A metodologia utilizada para a preparação das soluções será descrita posteriormente. Todos os procedimentos realizados no projeto foram realizados sob temperatura ambiente.

4.1 Materiais e Reagentes

O chá verde utilizado no experimento foi do tipo comercial (Chá verde Nacional) vendido a granel. O Cloreto de Ferro III Anidro (FeCl_3 - ACS Científica). Água deionizada (ASFER - Indústria Química LTDA.). Água destilada (CeQuimica).

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação do agente redutor a partir do extrato do chá verde

Para a preparação do extrato do chá verde foi utilizada a metodologia de Carvalho (2016) junto com a metodologia de Gottimukkala *et al* (2017) e com algumas modificações. Aqueceu-se 200mL de água destilada, sob verificação constante de um termômetro, até chegar a temperatura de 80°C. Em seguida foram adicionados 4,10g de folhas de chá verde na solução e mantidos sob agitação de 300 rpm, em temperatura ambiente, por 15 minutos. Em seguida deixou-se em repouso por cerca de 15 minutos.

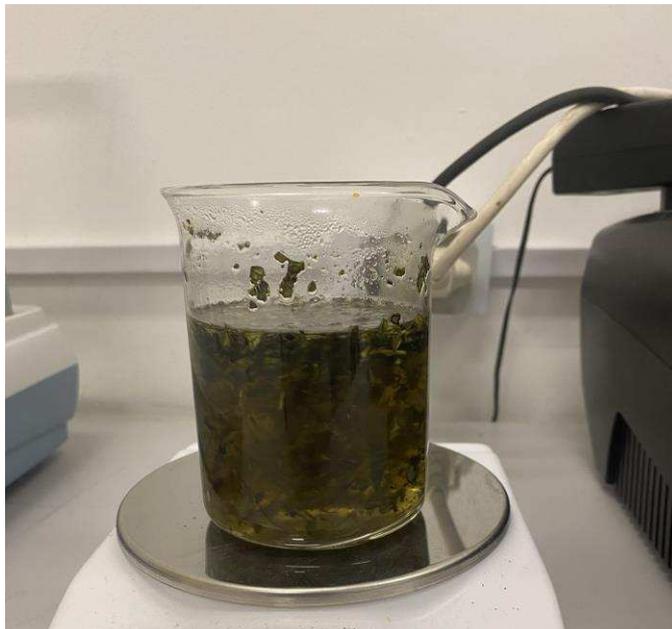
A solução foi então filtrada em papel filtro com o auxílio de um funil de vidro e as folhas foram removidas, além de ter sido filtrado com filtro de seringa (0.22 μm Kasvi, Alemanha). Em seguida as folhas foram armazenadas para que fossem secadas.

Figura 6 – Imagem das folhas quebradas e cortadas de chá verde.



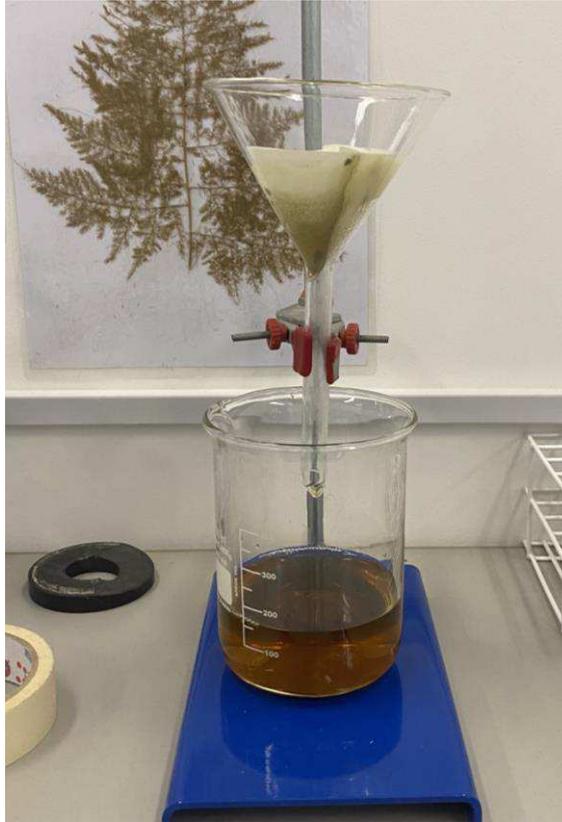
Fonte: Autora (2023).

Figura 7 – Imagem do processo de infusão do extrato.



Fonte: Autora (2023).

Figura 8 – Imagem da filtragem do extrato de chá verde.



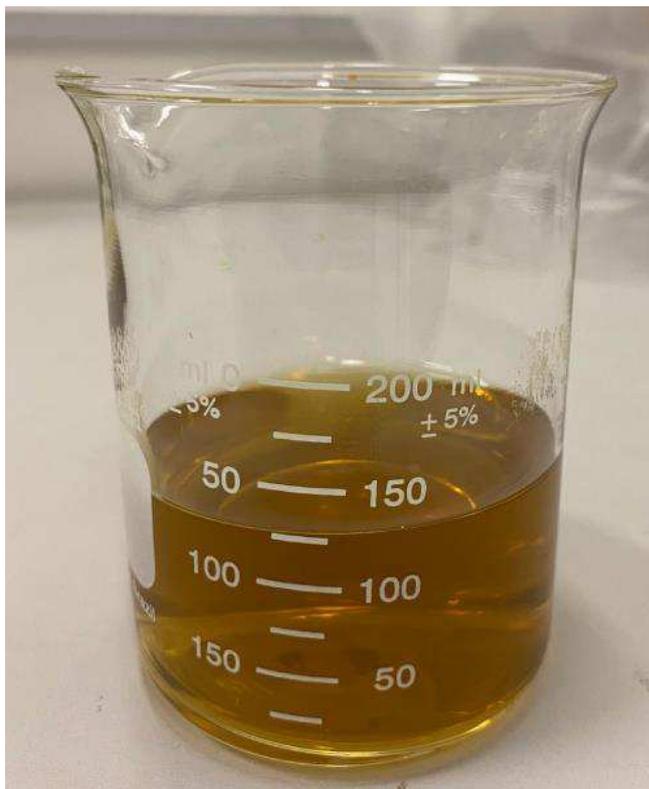
Fonte: Autora (2023).

Figura 9 – Imagem das folhas secas de chá verde.



Fonte: Autora (2023).

Figura 10 – Imagem da solução de extrato de chá verde.

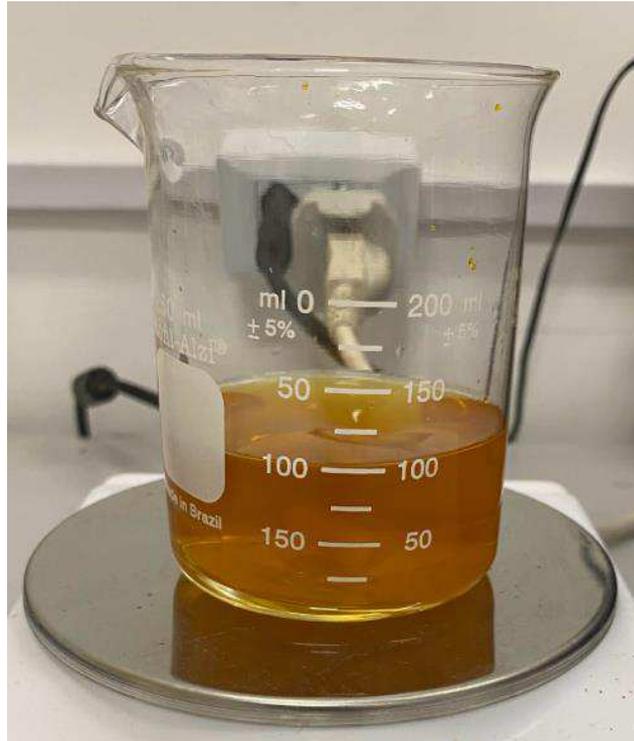


Fonte: Autora (2023).

4.2.2 Solução de Cloreto de ferro

Para a solução de FeCl_3 foi dissolvido 1,62g de FeCl_3 sólido em 100mL de água destilada, sob agitação constante de 200 rpm por 10 minutos.

Figura 11 – Imagem da solução de FeCl_3 .



Fonte: Autora (2023).

4.2.3 Síntese de nanopartículas de ferro

Para a preparação das nanopartículas de ferro, a solução final foi realizada adicionando o extrato do chá verde à solução de FeCl_3 . Para o experimento foi usado a proporção de 1:1 entre os reagentes, como realizada em (Bouafia; Laouini, 2020). Foi adicionado 10mL de extrato de chá verde com 10mL de solução de FeCl_3 . A solução final foi deixada sob agitação magnética de 300 rpm por 15 minutos. Logo em seguida o material foi deixado em repouso por 15 minutos. Após isso o material foi filtrado com o auxílio de filtros de seringa (0.22 μm Kasvi, Alemanha).

Por último foi realizado lavagens no material através do seguinte procedimento: uma amostra de 1,5mL foi retirada da solução final filtrada e foi centrifugada a 5000rpm por 15 minutos em temperatura ambiente. O material de nanopartículas de ferro se precipitou ao fundo do recipiente e o sobrenadante foi separado. Ao precipitado foi adicionado água destilada, agitado e centrifugado novamente através do mesmo processo. Um total de cinco lavagens foram realizadas no material. O resultado é uma amostra do material mais limpa e mais clara do que o material original.

Figura 12 – Imagem da solução final de nanopartículas de ferro.



Fonte: Autora (2023).

Figura 13 – Imagem da solução final filtrada.



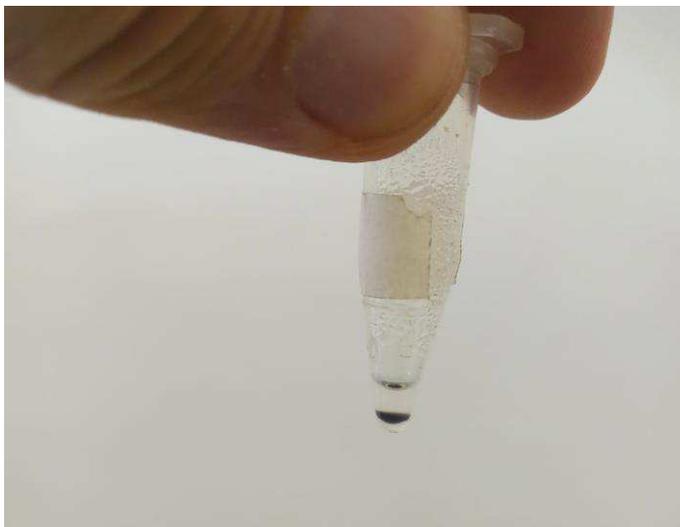
Fonte: Autora (2023).

Figura 14 – Imagem do material lavado.



Fonte: Autora (2023).

Figura 15 – Imagem do material lavado e centrifugado.



Fonte: Autora (2023).

4.3 Caracterização

4.3.1 Microscopia de Força Atômica

Para o seguinte projeto, o equipamento utilizado foi o modelo SPM-9700 (Shimadzu, Japão) e o software do próprio equipamento, o SPM Manager 3.0 (Shimadzu, Japão). Para cada medida, uma amostra de 1 μ L do material foi preparada e secada para análises de varredura de 5x5 μ m, 2,5x2,5 μ m, 1x1 μ m, 500x500 nm e 200x200 nm.

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho

As análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas com o equipamento Bruker FT-IR Alpha utilizando o software de geração de gráficos Origin8Pro®. Uma amostra das folhas filtradas e secadas foi analisada pelo equipamento para identificar os grupos funcionais presentes. Para a análise da solução de nanopartículas de ferro, foi analisado o material final após as lavagens. As amostras foram colocadas diretamente no equipamento para análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Preparo do extrato e síntese das nanopartículas de ferro

A elaboração do extrato de chá verde teve como fundamentação o trabalho de Oliveira (2012), no qual o autor sugere que a maximização da concentração de catequinas no chá verde ocorre por meio do processo de infusão das folhas. Além disso, para atender a esse propósito, adotou-se a metodologia proposta por Shen et al. (2011) na preparação das folhas de chá verde. Com o intuito de maximizar a relação área/volume e promover uma reação mais eficiente, as folhas foram fragmentadas e reduzidas a dimensões inferiores a 4 cm, conforme ilustrado na Figura 6. Vale ressaltar que a escolha da água como solvente para a preparação dos extratos é um método economicamente viável e ecologicamente sustentável para a produção de nanopartículas.

Nishiyama (2010) ressalta que a agitação durante a infusão do extrato contribui para a eficiente extração de compostos. A etapa de filtragem do extrato de chá verde, realizada tanto por meio de filtro qualitativo com funil de vidro quanto por filtro de seringa de 0.22 μ m, foi incorporada à metodologia visando promover uma separação mais efetiva entre as moléculas de maior e menor magnitude presentes no extrato.

No que concerne à determinação da proporção entre a quantidade de folhas e o solvente, a abordagem adotada fundamentou-se no estudo de Hoag et al. (2009), que emprega uma relação de 20g de folhas de chá verde por 1L de água deionizada. Adicionalmente, a preparação da solução de sais de FeCl₃ seguiu a proporção indicada no referido trabalho, com ajustes específicos. Enquanto Hoag et al. (2009) propõem o uso de 16.2g de FeCl₃ para 1L de água deionizada, no presente projeto, em contexto de estudo de bancada, optou-se por uma proporção reduzida, além da preferência por água destilada em detrimento de água deionizada.

No procedimento de síntese das nanopartículas de ferro, reconhece-se que a relação entre o extrato das folhas do chá verde e a solução de sais de ferro desempenha um papel crucial na formação das referidas nanopartículas. Embora Carvalho (2016) e Hoag et al. (2009) adotem a proporção de 2:1, a presente pesquisa optou por seguir a relação de 1:1, conforme utilizado por Gottimukkala (2017) e Bouafia e Laouini (2020). Uma reação imediata foi observada durante a adição das duas soluções, resultando em uma transição de coloração de verde e alaranjado para preto, com leves traços de verde. Saif et al. (2016), Hoag et al. (2009), Gottimukkala (2017) e Karade et al. (2017) enfatizam que essa alteração

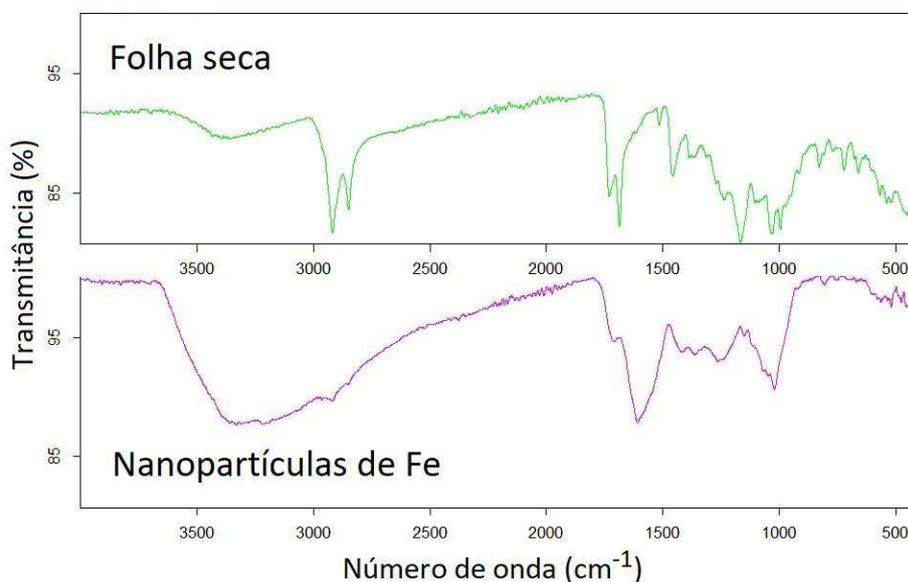
instantânea na coloração da solução constitui o primeiro indicativo qualitativo da redução entre o extrato do chá verde e o FeCl_3 , denotando, assim, a síntese das nanopartículas de ferro.

5.2 Caracterização

5.2.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise por espectroscopia de infravermelho revelou múltiplos picos ao longo da faixa espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , intervalo característico das substâncias orgânicas, o que corrobora a presença de compostos fenólicos provenientes do chá.

Figura 16 – Sobreposição dos espectros FTIR da folha do chá verde e das NpF.



Fonte: Autora (2023).

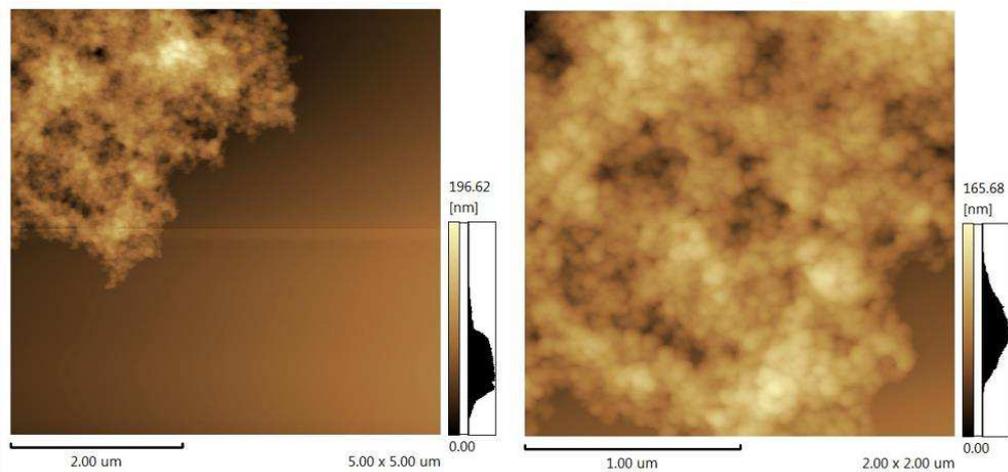
Foram observadas a presença de bandas referentes a matéria orgânica do chá verde em ambas as análises. Um dos destaques são as bandas de baixa intensidade entre as regiões 3500 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , indicando a presença de grupos orgânicos (Carvalho, 2016). Karade *et al* (2017) e Gottimukkala (2017) destacam que as vibrações encontradas no espectro 3300 cm^{-1} são grupos hidroxilas (O-H) fenólicos presentes nos polifenóis do chá. Outra banda característica presente nas análises é a banda em torno de 1684 cm^{-1} (Folha seca) e 1612 cm^{-1} (NpF) que corresponde a presença de $\text{C}=\text{C}$.

As análises realizadas em FTIR indicam a presença dos grupos polifenóis no material de NpF, o que pode se assumir que o extrato de chá verde fez o papel tanto de agente redutor dos sais de ferro, como de encapsulamento.

5.2.2 Microscopia de Força Atômica

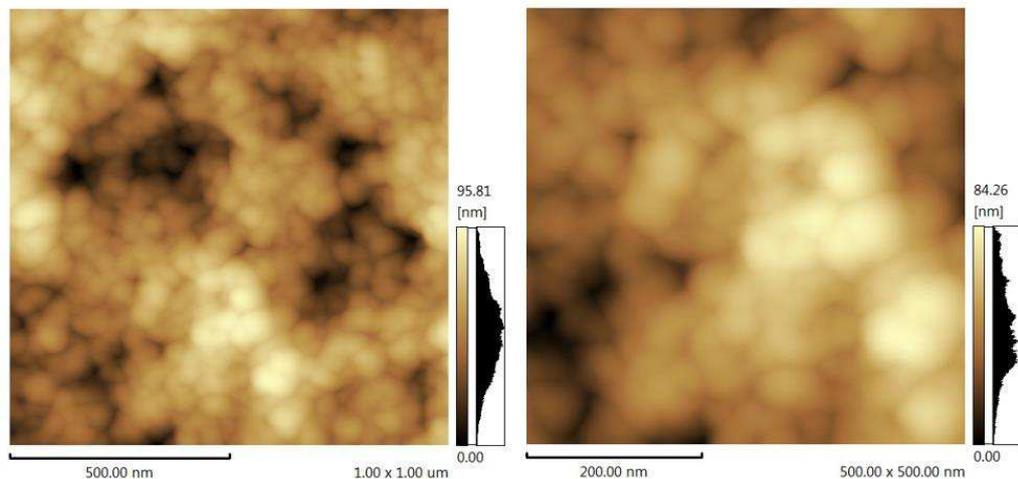
As imagens subsequentes foram geradas por meio do software incorporado ao Microscópio de Força Atômica (AFM). É relevante ressaltar que a altura (topografia) do material na amostra é representada pela escala de cores presente na imagem. Quanto mais clara a cor, menor é a distância entre a ponta do AFM e o material. Conseqüentemente, o software do AFM disponibiliza, adjacente à imagem, a escala das cores correspondentes aos picos de altura das nanopartículas.

Figura 17 – Micrografia das NpF. Varreduras: 5 x 5 μm (à esquerda) e 2 x 2 μm (à direita).



Fonte: Autora (2023).

Figura 18 – Micrografia das NpF. Varreduras: 1 x 1 μm (à esquerda) e 0,5 x 0,5 μm (à direita).

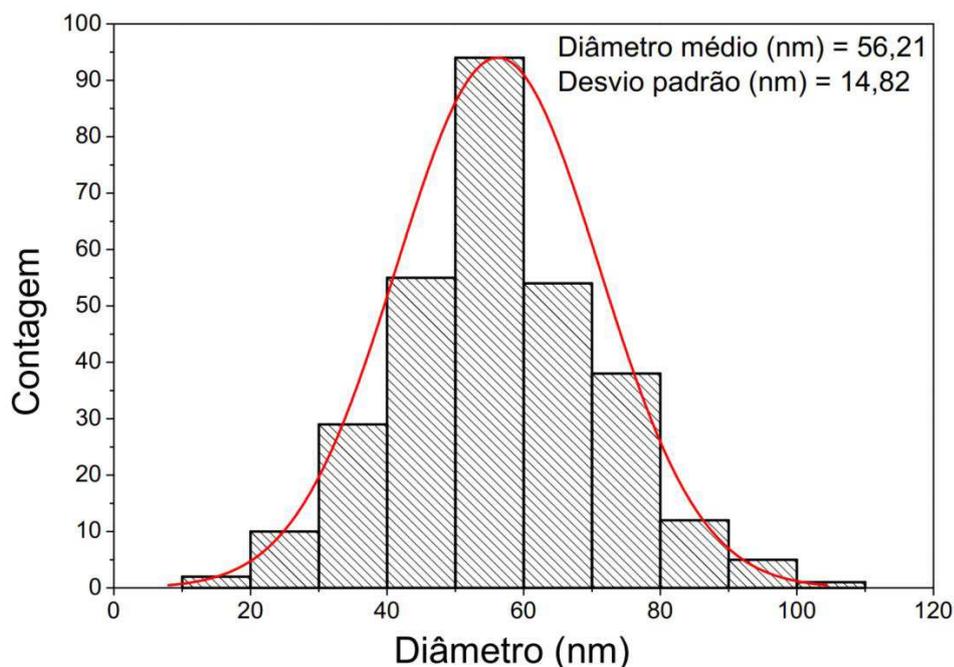


Fonte: Autora (2023).

Na Figura 17, é possível observar que o material exibe características de agrupamento das nanopartículas. Kuang, Ye et al. (2013) descrevem esse comportamento como uma estrutura em cadeia, amplamente reconhecida na literatura para sínteses de nanopartículas de ferro (NpF). Seu trabalho sugere que a razão para essa ocorrência reside no encapsulamento das NpF pelos polifenóis presentes no extrato de chá verde, sendo esses polifenóis os responsáveis por influenciar o magnetismo superficial das nanopartículas.

As micrografias também evidenciam a morfologia esférica das NpF, além de apresentarem um diâmetro médio inferior a 100 nm. Saif et al. (2016) e Herlekar et al. (2014) corroboram que esse tamanho e morfologia são comuns na literatura concernente às nanopartículas de ferro.

Figura 19 – Histograma do tamanho médio das NpF.



Fonte: Autora (2023).

O histograma referente ao tamanho médio das nanopartículas de ferro (NpF) na amostra revelou um diâmetro médio de 56,21 nm. Notavelmente, este diâmetro é 50% menor em comparação com o tamanho médio identificado por Gottimukkala (2017), cujo trabalho descreve a síntese de NpF com um diâmetro médio de 116 nm.

5 CONCLUSÃO

Em síntese, os resultados obtidos neste trabalho indicam a eficácia da metodologia empregada na síntese de NpF utilizando extrato de chá verde como agente redutor e encapsulante. A análise por espectroscopia de infravermelho evidenciou a presença de compostos fenólicos do chá, enquanto a caracterização por Microscopia de Força Atômica (AFM) revelou agrupamento das NpF, corroborando com a estrutura em cadeia descrita na literatura. Com morfologia esférica, as NpF apresentaram um diâmetro médio de 56,21 nm. O presente estudo contribui para o entendimento da aplicação de extratos naturais na síntese de nanopartículas, apresentando resultados promissores que incentivam investigações mais aprofundadas acerca das propriedades e aplicações desses materiais.

REFERÊNCIAS

- FU, Fenglian; DIONYSIOU, Dionysios D.; LIU, Hong. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 267, p. 194-205, 2014.
- GOTTIMUKKALA, K. S. V.; HARIKA, R. P.; ZAMARE, Deeveka. Green synthesis of iron nanoparticles using green tea leaves extract. **J. Nanomed. Biother. Discov**, v. 7, n. 1, 2017.
- HERRMANN, Paulo SP et al. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros**, v. 7, p. 51-61, 1997.
- MARIN, Eder Prodossimo. **Espectroscopia de infravermelho e suas aplicações**. 2013. 73 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2013
- PONDER, Sherman M.; DARAB, John G.; MALLOUK, Thomas E. Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. **Environmental science & technology**, v. 34, n. 12, p. 2564-2569, 2000.
- PINTO, Erveton Pinheiro; RAMOS, Glenda Quaresma; DA FONSECA FILHO, Henrique Duarte. O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. **Estação Científica (UNIFAP)**, v. 3, n. 2, p. 41-50, 2015.
- OLIVEIRA, Rafaela Macedo Mendes De. Quantification of catechins and caffeine from green tea (*Camellia sinensis*) infusions, extract, and ready-to-drink beverages. **Food Science and Technology**, v. 32, p. 163-166, 2012.
- BOUAFIA, Abderrhmane; LAOUINI, Salah Eddine. Green synthesis of iron oxide nanoparticles by aqueous leaves extract of *Mentha Pulegium* L.: Effect of ferric chloride concentration on the type of product. **Materials Letters**, v. 265, p. 127364, 2020.
- CARVALHO, Samira de Souza Ferreira. **Degradação de corantes por nanopartículas de ferro preparadas em presença de extrato de *Camellia sinensis***. 2016. 122 f. Tese (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2016.
- CHRISCHON, Dieivase da Silva et al. **Nanotubos magnéticos sintetizados por eletrodeposição em alumina anódica porosa**. 2016. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria.
- DIAS, Bruna de Paula et al. A nanotecnologia no brasil e o desenvolvimento de produtos com atividade antimicrobiana. **Química Nova**, v. 44, p. 1084-1092, 2021.
- FERREIRA, Hadma Sousa; RANGEL, Maria do Carmo. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química nova**, v. 32, p. 1860-1870, 2009.

QIU ZHAO, Qian; BOXMAN, Arthur; CHOWDHRY, Uma. Nanotechnology in the chemical industry—opportunities and challenges. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 5, p. 567-572, 2003.

RAI, Mahendra. Nanobiotecnologia verde: biossínteses de nanopartículas metálicas e suas aplicações como nanoantimicrobianos. **Ciência e Cultura**, v. 65, n. 3, p. 44-48, 2013.

IRAVANI, Siavash. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. **Green Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2638-2650, 2011.

HOAG, George 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.

KALAIARASI, R. et al. Phytosynthesis of nanoparticles and its applications. **Plant Cell Biotechnology and Molecular Biology**, v. 11, n. 1/4, p. 1-16, 2010.

REGINATTO, Cleomar. Avaliação do processo de transporte e remediação com nano ferro de valência zero em um solo residual contaminado com cromo hexavalente. 2017.

RAIZ NATIVA. Chá verde orgânico japonês. Nov. 2023. Disponível em: <https://www.raiznativa.com.br/cha-verde-japones-organico-100g-blessing>. Acesso em: 13 nov. 2023.

SAIF, Sadia; TAHIR, Arifa; CHEN, Yongsheng. Green synthesis of iron nanoparticles and their environmental applications and implications. **Nanomaterials**, v. 6, n. 11, p. 209, 2016.

SAVASARI, Mohaddeseh et al. Optimization of Cd (II) removal from aqueous solution by ascorbic acid-stabilized zero valent iron nanoparticles using response surface methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1403-1409, 2015.

WANG, Zhiqiang; FANG, Cheng; MALLAVARAPU, Megharaj. Characterization of iron–polyphenol complex nanoparticles synthesized by Sage (*Salvia officinalis*) leaves. **Environmental Technology & Innovation**, v. 4, p. 92-97, 2015.

CHENG, Tsung O. All teas are not created equal: the Chinese green tea and cardiovascular health. **International journal of cardiology**, v. 108, n. 3, p. 301-308, 2006.

IKEDA, Ikuo et al. Heat-epimerized tea catechins rich in gallic acid gallate and catechin gallate are more effective to inhibit cholesterol absorption than tea catechins rich in epigallocatechin gallate and epicatechin gallate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 25, p. 7303-7307, 2003.

NISHIYAMA, M. F. et al. Chá verde brasileiro (*Camellia sinensis* var *assamica*): efeitos do tempo de infusão, acondicionamento da erva e forma de preparo sobre a eficiência de extração dos bioativos e sobre a estabilidade da bebida. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 2010 May; 30 (003582): 191-6.

MATSUBARA, Simara; RODRIGUEZ-AMAYA, Delia B. Teores de catequinas e teaflavinas em chás comercializados no Brasil. **Food Science and Technology**, v. 26, p. 401-407, 2006.

KARADE, V. C. et al. Greener synthesis of magnetite nanoparticles using green tea extract and their magnetic properties. **Materials Research Express**, v. 4, n. 9, p. 096102, 2017.

SANTOS, Ricardo Pires dos. **Aproveitamento de resíduos e microscopia de força atômica em materiais biológicos**. 2007. 308 f. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza

SAITO, Samuel T. et al. Characterization of the constituents and antioxidant activity of Brazilian green tea (*Camellia sinensis* var. *assamica* IAC-259 cultivar) extracts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 23, p. 9409-9414, 2007.

SHENY, D. S.; MATHEW, Joseph; PHILIP, Daizy. Phytosynthesis of Au, Ag and Au–Ag bimetallic nanoparticles using aqueous extract and dried leaf of *Anacardium occidentale*. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 79, n. 1, p. 254-262, 2011.

WEI, Yufen 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.

YAN, Weile et al. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 15, n. 1, p. 63-77, 2013.

KUANG, Ye et al. Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles. **Journal of colloid and interface science**, v. 410, p. 67-73, 2013.

HERLEKAR, Mihir; BARVE, Siddhivinayak; KUMAR, Rakesh. Plant-mediated green synthesis of iron nanoparticles. **Journal of Nanoparticles**, v. 2014, 2014.

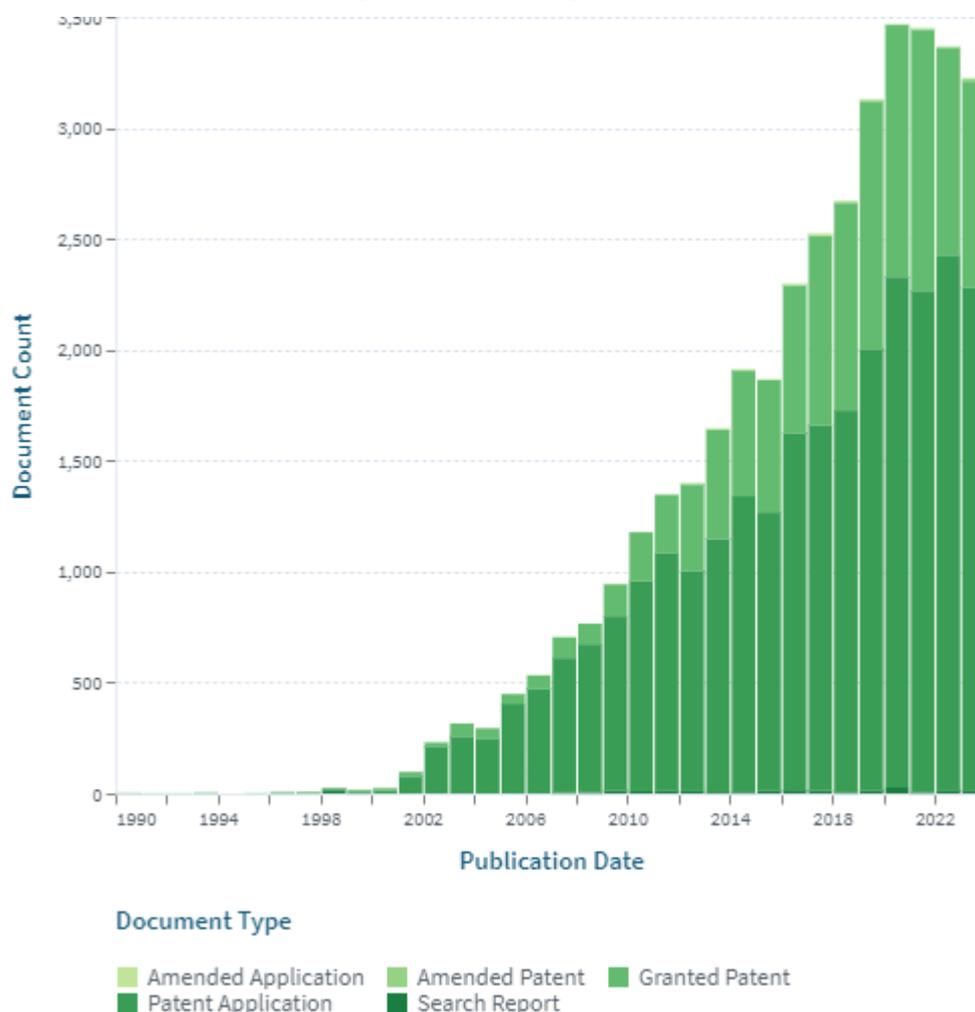
THAKKAR, Kaushik N.; MHATRE, Snehit S.; PARIKH, Rasesh Y. Biological synthesis of metallic nanoparticles. **Nanomedicine: nanotechnology, biology and medicine**, v. 6, n. 2, p. 257-262, 2010.

APÊNDICE A – PROSPECÇÃO DE PATENTES

Para a análise da influência atual da síntese verde de nanopartículas de ferro no mercado foi realizada uma pesquisa de prospecção de patentes. O banco de patentes utilizado foi o *The Lens*. Nota importante para a ausência de resultados para o assunto no banco de patentes brasileiro Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).

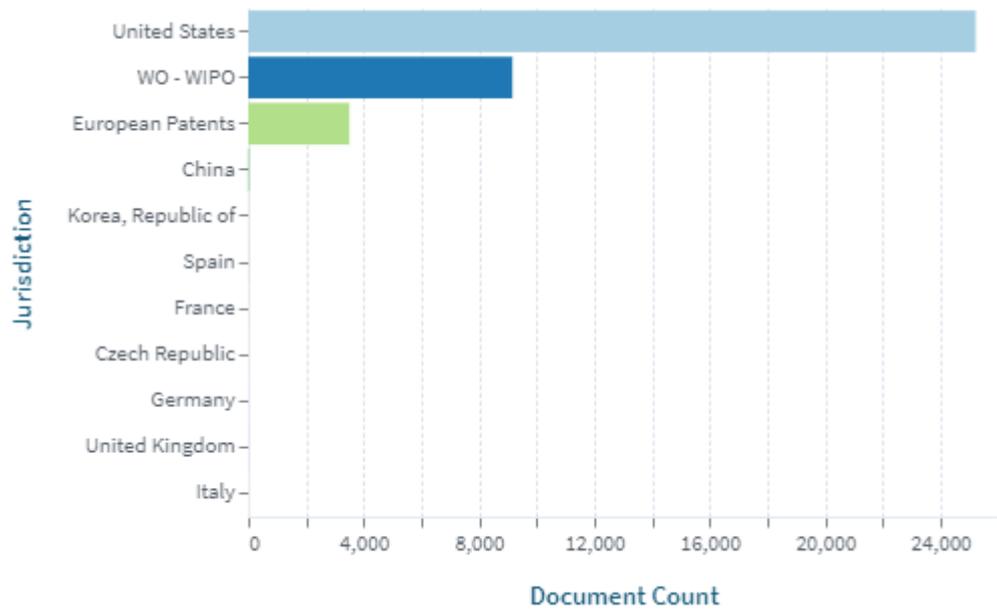
A seguir os principais resultados encontrados para a pesquisa de patentes com os termos “nanoparticle+iron+green+synthesis” em seu título e resumo. O resultado total foi de 37.909 patentes.

Gráfico 1 – Quantidade de patentes criadas por ano.



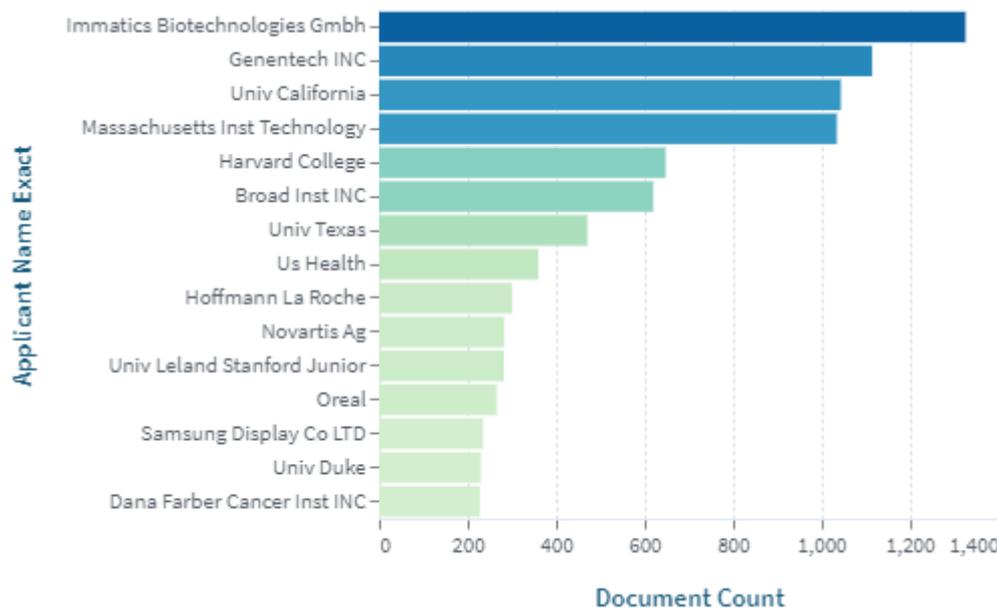
Fonte: Autora (2023).

Gráfico 2 – Quantidade de patentes criadas por país.



Fonte: Autora (2023).

Gráfico 3 – Quantidade de patentes criadas por aplicantes.



Fonte: Autora (2023).

A análise dos gráficos revela um cenário relevante para as pesquisas com NpF, destacando que a preponderância das aplicações por patentes, no contexto em questão, é predominantemente dos Estados Unidos (EUA), com especial ênfase nas instituições universitárias norte-americanas. Tal constatação ressalta a significativa contribuição do sistema acadêmico dos EUA para o desenvolvimento e inovação no âmbito das patentes

relacionadas ao tema em análise. Um aspecto importante é a temporalidade dessas solicitações de patentes, evidenciando uma tendência de crescimento acentuado a partir de 2006. Isso sugere uma intensificação das atividades patenteadas no contexto da nanotecnologia, indicando um interesse crescente em inovações vinculadas ao domínio.

A ausência de patentes registradas no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) abre uma reflexão pertinente. Uma possível explicação para isso reside, possivelmente, na extensa duração do processo de autorização de patentes. Este atributo temporal, muitas vezes pode impactar diretamente na disponibilidade de dados no âmbito do INPI, uma vez que o registro pode não ter sido efetivado até o período de análise. A complexidade burocrática e os procedimentos normativos associados ao INPI podem, assim, ter implicações diretas na representatividade do banco de dados analisado.