MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS Instituto de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos Curso de Bacharelado em Química



Monografia de Conclusão de Curso

Desenvolvimento e biossíntese de nanopartículas de óxido de ferro a partir de macroalgas sub-Antárticas

Natália Leite Goulart

Natália Leite Goulart

Desenvolvimento e biossíntese de nanopartículas de óxido de ferro a partir de macroalgas sub-Antárticas

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Claudio Martin Pereira de Pereira Coorientador: Dr. Lucas Moraes Berneira Natália Leite Goulart

Desenvolvimento e biossíntese de nanopartículas de óxido de ferro a partir de macroalgas sub-Antárticas

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 24/11/22

Banca examinadora:

.....

Prof. Dr. Claudio Martin Pereira de Pereira (Orientador)

Prof^a. Dra. Carla de Andrade Hartwig (UFPEL)

.....

Prof. Dr. Geonir Machado Siqueira (UFPEL)

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a vida por me mostrar como cada caminho pode ser traçado da maneira mais conveniente. Agradeço ao Projeto Educacional Alternativa Cidadã (PEAC) da UFRGS por ter me mostrado como a educação pode mudar nossa perspectiva e horizonte de pensamentos, o meu acesso ao ensino superior foi concretizado graças ao projeto, e assim, da Zona Leste de Porto Alegre, Vila Tamanca, eu consegui.

Agradeço a todos que por algum momento me auxiliaram neste devaneio e aos que acreditaram na minha capacidade. Agradeço a todos os amigos que em algum momento enxugaram minhas lágrimas, me ouviram, e riram comigo.

A minha amiga, Laura Cavion Wolff, que esteve comigo em todos estes momentos, dividindo um lar e uma boa amizade, que levarei para toda vida.

Ao Professor, Claudio Martin Pereira de Pereira, e ao Laboratório LLipBio pelos recursos e oportunidade de estudo, com certeza aprendi muito com todos que passaram pela minha vida dentro do laboratório em todos aspectos.

A Universidade Federal de Pelotas por toda estrutura e aos órgãos de fomento e pesquisa pelo financiamento.

A minha família pelo apoio. E a todas as pessoas que conheci durante essa temporada da minha vida, todos vocês, amigos, vocês foram essenciais para que tudo isso fosse mais feliz.

De fato, quem sempre teve tudo, nunca vai entender.

Ó mar salgado, quanto do teu sal São lágrimas de Portugal! Por te cruzarmos, quantas mães choraram, Quantos filhos em vão rezaram! Quantas noivas ficaram por casar Para que fosses nosso, ó mar!

> Valeu a pena? Tudo vale a pena Se a alma não é pequena. Quem quer passar além do Bojador Tem que passar além da dor. Deus ao mar o perigo e o abismo deu, Mas nele é que espelhou o céu. (Fernando Pessoa)

Resumo

GOULART, Natália Leite. **Desenvolvimento e biossíntese de nanopartículas de óxido de ferro a partir de macroalgas sub-Antárticas.** 2022. Trabalho de Conclusão de Curso - Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

Sabe-se da relevância da síntese de nanopartículas para o ramo científico, no entanto algumas rotas podem apresentar impactos ambientais, alto custo e toxicidade. Em vista disso é desenvolvida a biossíntese de nanopartículas de óxido de ferro utilizando as macroalgas por apresentarem diversos bioativos, como os carboidratos, importantes na síntese de nanopartículas, atuando como redutores dos metais na síntese. Além disso, alguns parâmetros podem afetar a síntese como pH, concentração de extrato de alga, tempo de reação e temperatura. Sabe-se que a síntese utilizando a irradiacão com micro-ondas vem sendo estudada devido a geração de aquecimento e energia para a reação. Cabe salientar, que não há trabalhos aplicando a síntese com energia de micro-ondas utilizando uma rota de síntese biológica de macroalgas sub-Antárticas. Desta forma, no seguinte trabalho foi estudada pela primeira vez a utilização da macroalga sub-Antártica Gigartina skottsbergii no desenvolvimento de nanopartículas de óxido ferro em diferentes tempos, temperaturas e pHs utilizando o sistema hidrotérmico assistido por microondas comparado a uma síntese biológica convencional. Para a determinação de formação das nanopartículas foram então caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis). Os resultados apresentaram visualmente propriedades magnéticas e uma coloração preta. Para a síntese convencional biológica a avaliação por DRX determinou uma estrutura cúbica das nanopartículas pelos planos (2,2,0), (3,1,1), (4,0,0), (4,2,2), (5,1,1) e (4,4,0), já a partir do MEV se avaliou uma morfologia esférica e o MET avaliou o tamanho de partícula entre 20 a 100 nm. Foi possível observar na análise de Infravermelho a diminuição das bandas de fitoquímicos presentes nas macroalgas como hidroxila (3500-3400 cm⁻¹) e carbonila (1700 cm⁻¹), e na análise por UV-Vis foi observada uma banda na faixa de 247-294 nm que indica a formação de nanopartículas de ferro. Esses resultados foram contemplados tanto na síntese convencional quanto na por energia de micro-ondas em seus melhores parâmetros. O rendimento para a síntese convencional foi de 30,5 % estando similar ao rendimento utilizando energia de micro-ondas nos parâmetros otimizados. Dessa forma, foi possível observar que os parâmetros otimizados foram de 30 minutos, 145 ºC e pH 11, indicando que a macroalga foi satisfatória para a síntese de nanopartículas de ferro, além de ser uma alternativa de baixo custo e baixa toxicidade.

Palavras-chave: Nanopartículas de ferro; Síntese; Micro-ondas; *Gigartina skottsbergii*; Macroalgas.

Abstract

GOULART, Natália Leite. **Development and biosynthesis of iron oxide nanoparticles from sub-Antarctic macroalgae.** 2022. Final Research Project – Center for Chemical Sciences, Pharmacies and Food - Federal University of Pelotas, Pelotas, 2022.

The relevance of nanoparticles synthesis to the scientific field is known, however some routes may have environmental impacts, high cost and toxicity. In this context, the biosynthesis of iron oxide nanoparticles is developed using the macroalgae that have many bioactives, such as carbohydrates, important in the synthesis of nanoparticles, acting as reducers of metals in the synthesis. Furthermore, some parameters can affect the synthesis such as pH, algae extract concentration, reaction time and temperature. It is known that the synthesis using microwave irradiation has been studied due to the generation of heating and energy for the reaction. It should be noted that there are no projects applying synthesis with microwave energy using a biological synthesis route of sub-Antarctic macroalgae. Therefore, the purpose of this project was for the first time use the sub-Antarctic macroalgae Gigartina skottsbergii in the development of iron oxide nanoparticles at different times, temperatures and pHs using the microwave-assisted hydrothermal system compared to a conventional biological synthesis. To determine the formation of nanoparticles, they were characterized by the techniques of X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy (UV-Vis). The results visually showed magnetic properties and a black color. For conventional biological synthesis, the XRD evaluation determined a cubic structure of the nanoparticles by the planes (2,2,0), (3,1,1), (4,0,0), (4,2,2), (5,1,1) and (4,4,0), from the SEM, a spherical morphology was evaluated and the TEM evaluated the particle size between 20 to 100 nm. It was possible to observe in the Infrared analysis the decrease in the bands of phytochemicals present in the macroalgae such as hydroxyl (3500-3400 cm⁻¹) and carbonyl (1700 cm⁻¹), and in the UV-Vis analysis a band in the range of 247 - 294 nm which indicates the formation of iron nanoparticles. These results were considered both in conventional synthesis and in microwave energy in their best parameters. The yield for the conventional synthesis was 30,5%, being similar to the yield using microwave energy in the optimized parameters. Thus, it was possible to observe that the optimized parameters were 30 minutes, 145 °C and pH 11, indicating that the macroalgae was satisfactory for the synthesis of iron nanoparticles, in addition to being a low cost and low toxic alternative.

Key-words: nanoparticles; iron nanoparticles; microwave; *Gigartina skottsbergii*; macroalgae.

Lista de Figuras

Figura 1	Macroalga vermelha Gigartina Skottsbergii	19
Figura 2	Etapas da síntese biológica de nanopartículas de óxido de	
	ferro	22
Figura 3	Fórmula estrutural do sulfato ferroso heptahidratado	23
Figura 4	Espectro eletromagnético	26
Figura 5	Diferença entre o aquecimento convencional e o aquecimento	
	por micro-ondas	27
Figura 6	Funcionamento do método hidrotérmico assistido por forno	
	micro-ondas doméstico	28
Figura 7	Esquematização de funcionamento de um espectofotômetro	33
Figura 8	Sistema hidrotermico assistido por micro-ondas. a) Forno de	
	Micro-ondas adaptado Electrolux, b) Reator hidrotermal e c)	~ -
	Recipiente interno.	35
Figura 9	Espectro de infravermeino da macroalga Gigartina skottsbergii	20
Eiguro 10	Difrotograma da Paica V das papapartículas da óvida da forra	29
Figura 10	sintetizadas a partir da macroalda. <i>Cigartina skottsborgii</i>	10
Figura 11	Análise por MEV das papopartículas de óxido de ferro	40
i iyula i i	sintetizadas a partir da macroalda <i>Gigartina skottsbergii</i>	/1
Figura 12	Análises por MET das nanonartículas de óxido de ferro	
i igula 12	sintetizadas a partir da macroalda <i>Gigartina</i> skottsbergii	42
Figura 13	Análise LIV-vis das nanopartículas de óxido de ferro	72
r igaia ro	sintetizadas a partir da macroalga <i>Gigartina skottsbergii</i>	43
Figura 14	Aspecto visual magnético das nanopartículas de ferro	
J ²	sintetizadas pela técnica de micro-ondas utilizando um pincel	
	magnético	44
Figura 15	Espectro de Infravermelho das nanopartículas de óxido de	
	ferro utilizando micro-ondas em diferentes tempos, em relação	
	a síntese de nanopartículas de óxido de ferro convencional	45
Figura 16	Espectro de Infravermelho das nanopartículas de óxido de	
	ferro utilizando micro-ondas em diferentes temperaturas, em	
	relação a sintese de nanopartículas de óxido de ferro	40
-	convencional	46
Figura 17	Espectro de infravermeino das hanoparticulas de oxido de	
	reno utilizando micro-ondas em diferentes pris, em relação a	17
Eigura 18	Análisa LIV-vis das papapartículas de ávida de forro utilizando	47
riguia io	micro-ondas em diferentes tempos, em relação a síntese de	
	nanopartículas de óxido de ferro convencional	48
Figura 19	Análise UV-vis das nanopartículas de óxido de ferro utilizando	10
r igaia ro	micro-ondas em diferentes temperaturas, em relação a síntese	
	de nanopartículas de óxido de ferro convencional	49
Figura 20	Análise UV-vis das nanopartículas de óxido de ferro utilizando	
J	micro-ondas em diferentes pHs, em relação a síntese de	
	nanopartículas de óxido de ferro convencional	50

Lista de Tabelas

Tabela 1	Tipos de rotas físicas e químicas	16
Tabela 2	Estrutura básica de alguns dos principais carboidratos que	
	participam como redutores de metais	17
Tabela 3	Composição Química das macroalgas	20
Tabela 4	Aplicações dos nanomaterias com propriedades magnéticas	25
Tabela 5	Avaliações de tempo e condições aplicadas	36
Tabela 6	Avaliações de temperatura e condições aplicadas	36
Tabela 7	Avaliações de pH e condições aplicadas	36
Tabela 8	Rendimento para os testes de tempo	51
Tabela 9	Rendimento para os testes de temperatura	51
Tabela 10	Rendimento para os testes de tempo	52

Lista de Abreviaturas e Siglas

Difração de Raios-X Nanopartículas de Óxido de Ferro
Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada
Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
Microscopia Eletrônica de Transmissão
Microscopia Eletrônica de Varredura
Nanopartículas
Scanning Electron Microscopy
Transmission Electron Microscopy
Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível X-Ray Diffraction

1	Introdução12
2	Objetivos14
	2.1 Objetivo Geral14
	2.2 Objetivos específicos14
3	Revisão da Literatura15
	3.1 Macroalgas sub-Antárticas18
	3.2 Composição química das macroalgas19
	3.3 Síntese biológica de nanopartículas de ferro21
	3.4 Metodologia de síntese utilizando irradiação com micro-ondas25
	3.5 Técnicas de caracterização28
4	Materiais e Métodos33
	4.1 Coleta da alga e reagentes33
	4.2 Reagentes
	4.3 Síntese biológica convencional de nanopartículas de óxido de ferro34
	4.4 Preparação das soluções da síntese de nanopartículas de óxido de ferro para submeter a técnica de irradiação com micro-ondas
	4.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)
	4.6 Difração de Raios X
	4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura37
	4.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão37
	4.9 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível
5	Resultados e Discussão37
	5.1 Síntese biológica convencional de nanopartículas de óxido de ferro37
	5.2 Síntese de nanopartículas de óxido de ferro utilizando a técnica de micro- ondas43
6	Considerações finais52
R	eferências bibliográficas53

Sumário

1 Introdução

A síntese de nanopartículas apresenta uma grande relevância em diversas áreas do ramo científico. São caracterizadas por apresentar materiais em nanoescala e um tamanho de até 100 nm, além de possuírem atividades elétricas, ópticas e magnéticas (HASAN, 2015) sendo sintetizadas utilizando metais como ouro, prata, platina, ferro, cobre entre outros (WELCH; COMPTON, 2006). A síntese de (FeNPs), nanopartículas de óxido de ferro apresenta а propriedade superparamagnética em um tamanho de partícula menor que 20 nm e através desta propriedade são exploradas nas áreas da medicina, engenharia ambiental, eletrônica, química e ciências forenses (HUANG; ZHANG, 2018; HUBER, 2005; SAMROT et al., 2021).

No entanto a síntese de nanopartículas pode apresentar procedimentos que geram amplos impactos ambientais, alto consumo de energia e alto custo, sendo essas as rotas físicas e químicas convencionais (SALARI et al., 2016). Logo, as rotas biológicas estão sendo exploradas no intuito de apresentarem propostas sustentáveis para a síntese de nanopartículas, podendo ser utilizados organismos como fungos, algas, plantas e bactérias (CHAUDHARY et al., 2020).

As macroalgas apresentam uma composição orgânica e inorgânica, sendo principalmente os produtos químicos como, flavonóides, esteróides, polissacarídeos os que influem como redutores dos metais na síntese das nanopartículas, evitando que ocorram muitas etapas (ABDEL-RAOUF et al., 2019). A classificação das macroalgas é dividida em macroalgas vermelhas (Rhodophyta), marrons (Phaeophyta) e verdes (Chlorophyta) (GOVINDAN et al., 2021). Abrangendo as macroalgas vermelhas um exemplo é a macroalga sub-Antártica *Gigartina Skottsbergii.* Essa macroalga é encontrada na região do extremo sul do Chile e da Argentina, e produz bioativos importantes para a síntese de nanopartículas devido a temperaturas extremamente baixas, variação na concentração de nutrientes e altos níveis de salinidade (DOS SANTOS et al., 2019).

Quando utilizadas na síntese de nanopartículas as macroalgas estão presentes na redução do metal, sendo assim necessário dividir em três etapas a síntese verde, sendo a preparação do extrato de algas, seguido da solução precursora do metal e finalmente a incorporação do extrato de algas com a solução precursora. Neste momento ocorre então as fases de ativação, nucleação, crescimento e terminação da síntese de nanopartículas (KHANNA; KAUR; GOYAL, 2019; UZAIR et al., 2020). Para que ocorra uma síntese adequada deve se avaliar parâmetros como pH, concentração de extrato de alga, tempo de reação, temperatura visto que podem afetar a cristalinidade, estabilidade, pureza e morfologia das nanopartículas (KHANNA; KAUR; GOYAL, 2019).

Nesse sentido, a fim de otimizar o método convencional de síntese de nanopartículas a irradiação com micro-ondas vem sendo estudada em razão que seu sistema gera aquecimento e energia. Funcionando com a transformação de energia eletromagnética em calor, a sua radiação não afeta a estrutura da molécula e apresenta vantagem no tempo de desenvolvimento, indicando uma química limpa e simples (GABA; DHINGRA, 2011; ROSINI; NASCENTES; NÓBREGA, 2004).

Assim, após sintetizados, para que possam ser caracterizados são necessários a aplicação de uma série de técnicas importantes para compreender a estrutura da molécula, estrutura cristalina, tamanho do cristal, topografia de superfície, comportamento elétrico entre outras características que podem ser analisadas por meio das técnicas de Difração de Raios-X, Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (EPP, 2016; NG; SIMMONS, 1999).

Com base nas informações, pode-se avaliar a técnica de micro-ondas como uma promissora alternativa para a síntese de nanopartículas, visto que apresenta diversas vantagens como, por exemplo, otimizando o tempo das reações, apresentando reações limpas, simples, econômicas e sustentáveis (GABA; DHINGRA, 2011). Cabe também salientar que não há estudos aplicando uma síntese com energia de micro-ondas utilizando uma rota de síntese biológica de macroalgas sub-Antárticas. Nesse sentido, o desenvolvimento de trabalhos nesse campo pode ser importante para se obterem avanços na síntese de nanopartículas a partir de irradiação com micro-ondas e macroalgas.

13

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo a síntese de nanopartículas de óxido de ferro a partir da macroalga *Gigartina skottsbergii* utilizando a técnica assistida por irradiação com micro-ondas para otimização do processo avaliando os parâmetros de pH, tempo de reação e temperatura na produção de nanopartículas.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de óxido de ferro utilizando a rota biológica convencional e a técnica assistida por irradiação com micro-ondas, utilizando como extrato a macroalga sub-Antártica *Gigartina Skottsbergii*;
- II) Avaliar a influência do pH, tempo de reação e temperatura na síntese de nanopartículas óxido de ferro;
- III) Caracterizar as amostras sintetizadas por Difração de Raios-X, Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível.

3 Revisão da Literatura

As nanopartículas (NPs) são materiais microscópicos os quais são caracterizados por possuírem dimensões menores que 100 nm. Dentre esses nanomateriais, as nanopartículas conquistaram uma imensa relevância no ramo científico devido as suas propriedades químicas, físicas, biológicas, eletrônicas e biomédicas (BHUYAR et al., 2020; SALARI et al., 2016). Além das nanopartículas apresentarem características únicas, vem sendo exploradas pelas suas características superiores a dos materiais macroscópicos convencionais, tendo uma grande área de superfície em relação ao volume, sendo portanto uma ampla aplicabilidade dos nanomateriais (SAIF; TAHIR; CHEN, 2016).

A síntese de nanopartículas é encontrada utilizando diversos metais como ouro, prata, platina, níquel, cobre, ferro, entre outros (WELCH; COMPTON, 2006). As nanopartículas de óxido de ferro (FeNPs), por sua vez, são conhecidas pelas suas propriedades ópticas, químicas e magnéticas únicas. As FeNPs abaixo de 10-20 nm apresentam uma forma única de magnetismo, o superparamagnético, e por esta propriedade, especialmente a magnetita/óxido de ferro (Fe₃O₄), podem ter aplicações em armazenamento de dados, catálise, diagnóstico e tratamento de doenças, além de poderem atuar como sensores e transdutores, entre outras. A principal vantagem das nanopartículas magnéticas é que as partículas podem ser facilmente e rapidamente separadas de sua matriz por um campo magnético externo (HUBER, 2005; ZHENG et al., 2010).

Atualmente, existem muitos métodos para a síntese de nanomateriais através das rotas físicas e químicas (**Tabela 1**), no entanto, esses procedimentos são ambientalmente insustentáveis, gerando impactos ambientais, pois envolvem a utilização de solventes tóxicos e, muitas vezes, geram subprodutos perigosos, também podendo haver um alto consumo de energia, consequentemente um alto custo (SALARI et al., 2016).

Tabela 1 - Tipos de rotas físicas e químicas

Rotas Químicas	Rotas Físicas
Coprecipitação química	Deposição em fase gasosa
Decomposição termal	Litografia por feixe de elétrons
Microemulsões	Ablação a laser pulsado
Síntese hidrotérmica	Pirólise induzida por laser
	Moagem de bolas de força
	Combustão

Fonte: SAMROT, 2021, p.2-9

Buscando a produção de novos materiais que possam ser incluídos no campo da sustentabilidade ambiental, a rota biológica vem se destacando podendo ter aplicação de diversos tipos de organismos. As bactérias têm um grande potencial na síntese de nanomateriais, por apresentarem tempos de geração curtos e no nível genético apresentam fácil manipulação (HASAN et al., 2008). Já os fungos apresentam vantagens sobre outros microrganismos, produzem grandes quantidades de proteínas e enzimas, sendo que algumas dessas podem ser usados para a síntese rápida e sustentável de nanopartículas (GUILGER-CASAGRANDE; LIMA, 2019). As plantas também são utilizadas pela sua simplicidade e crescem seus estudos. Apresentam um baixo custo e a fonte do extrato vegetal influencia nas características das nanopartículas sintetizadas (MITTAL; CHISTI; BANERJEE, 2013).

Por fim, as macroalgas também estão sendo muito exploradas na síntese biológica de nanopartículas, pois catalisam reações específicas, como parte da biossíntese, além de apresentarem uma gama ampla de aplicações no ramo da nanotecnologia. As macroalgas marinhas são compostas de muitos produtos químicos como, flavonóides, esteróides, polissacarídeos, e muitos outros, que servem como redutores de metal e agentes de cobertura que revestem as nanopartículas sem que seja necessário muitas etapas (ABDEL-RAOUF et al., 2019). Porém as principais biomoléculas que participam como redutores na reação são os carboidratos (**Tabela 2**).



Tabela 2 - Estrutura básica de alguns dos principais carboidratos que participam como redutores de metais

Fonte: USOV, 1999, p.957, 2011, p.134

Estudos apresentados pela rota biológica indicam uma ótima formação de nanopartículas de diversos metais. Utilizando como redutor de metais o fungo *Aspergillus flavus*, Vigneshwaran e colaboradores (2007) apresentam, a partir dos resultados, o uso de fungos para a síntese de nanopartículas de prata, oferecendo benefícios para o meio ambiente e a fácil produção em larga escala. Já os estudos de Sharma e colaboradores (2012) apresentam o uso da bactéria marinha *Marinobacter Pelagius* na síntese de nanopartículas de ouro. Tendo uma baixa exploração de organismos marinhos o trabalho se torna muito relevante, além de apresentar

aplicações na área medicinal devido ao potencial antibacteriano, sendo partículas altamente estáveis e com alta solubilidade em água.

Utilizando o extrato da planta *Aloe Vera*, Kumar e colaboradores (2015) sintetizaram nanopartículas de cobre, apresentando um tamanho de partícula médio de 20 nm, baixo custo e podendo agir como agente antimicrobiano contra bactérias de peixes patógenos. Por fim, no âmbito das macroalgas o trabalho de Govindan et al. (2021) utiliza a alga marinha *Chondrococcus hornemannii* para a produção de nanopartículas de prata, e apresentaram atividade antibacteriana, antioxidante, hemolítica e aumento de citocinas e quimiocinas.

3.1 Macroalgas sub-Antárticas

As algas são um grupo vasto e diverso de organismos fotoautotróficos, produtores de oxigênio e, na sua maioria, eucarióticos. Morfologicamente, são divididos em pequenos organismos, chamados microalgas, até florestas de algas, as macroalgas. Consequentemente, têm uma variedade de *habitat*s na qual podem ser encontradas, desde fontes termais, em temperaturas mais elevadas, até locais onde ocorre o fenômeno meteorológico da neve, em baixas temperaturas. Elas abrangem ambientes de água doce bem como também ambientes marinhos (HARWOOD; GUSCHINA, 2009).

As macroalgas são classificadas em três grupos com base nas suas características bioquímicas e celulares, sendo elas as macroalgas vermelhas (Rhodophyta), marrons (Phaeophyta) e verdes (Chlorophyta) (GOVINDAN et al., 2021). Um exemplo de macroalga vermelha é a macroalga sub-Antártica *Gigartina Skottsbergii* (Figura 1) sendo que alguns estudos apresentam aplicações da alga na biossíntese de nanopartículas de óxido de zinco, na atividade da carragenana presente na alga contra infecções por herpes-vírus simples (HSV), entre outros (BERNEIRA et al., 2022; PUJOL et al., 2006). Essa espécie de alga cresce com bastante abundância e, apesar de apresentar um crescimento lento tem um alto potencial de reprodução e regeneração, podendo ser explorada sem que haja um grande efeito negativo (BUSCHMANN et al., 2001).



Figura 1 - Macroalga vermelha *Gigartina Skottsbergii*. Fonte: https://www.inaturalist.org/guide_taxa/1008679. Acesso em: 20 set. 2022.

Nas regiões sub-Antárticas, que compreendem a porção do extremo sul do Chile e da Argentina, esses organismos são induzidos a produção de bioativos devido a temperaturas extremamente baixas, variação na concentração de nutrientes e altos níveis de salinidade (DOS SANTOS et al., 2019). Devido a isso, as algas produzem compostos como, polissacarídeos, proteínas e compostos orgânicos voláteis (COVs), importantes para a síntese das nanopartículas (BERNEIRA et al., 2021).

3.2 Composição química das macroalgas

Diversos compostos biologicamente ativos estão presentes nos extratos das macroalgas. Estes compostos são muito estudados e assim aplicados na indústria química, farmacêutica e alimentícia, devido as suas propriedades antifúngicas, antivirais, antioxidante, antitumoral.

A composição química das macroalgas pode ser dividida por substâncias orgânicas (**Tabela 3**) e substâncias inorgânicas, como minerais, sendo eles K, Na, Mg,Ca, Na, Zn, Cu, Co, I e B (MICHALAK; CHOJNACKA, 2015). Além disso, as algas apresentam uma gama de complexos captadores de luz visível, os pigmentos. Eles são utilizados como aditivos alimentares, suplementos nutricionais e corantes, com

aplicação nutracêutica, cosmocêutica e farmacêutica, devido as atividades biológicas, antioxidante, anti-inflamatória, antiobesidade e anticâncer.

Nas algas verdes estão presentes os pigmentos de clorofilas *a* e *b*, carotenóides e xantofilas. As algas vermelhas apresentam a clorofila *a* e *d*, além de pigmentos acessórios (ficobiliproteínas, β -caroteno e outros carotenoides). As algas pardas contêm clorofila *a* e, como principais pigmentos acessórios e fotoprotetores, clorofila *c*, β -caroteno, fucoxantina ou vaucheriaxantina, além de outros carotenoides (PATEL et al., 2022).

Composição Química Orgânica	Divisão das substâncias orgânicas
Polissacarídeos	Alginatos, Fucanas, Laminarina,
	Carragenanas, Porfiranas, Ágar
Lipídeos	Ácidos graxos ômega-3 e ômega-6,
	Esteróis
Antioxidantes	Ascorbato, Glutationa, Tocoferol,
	Carotenóides, Polifenóis,
	Aminoácidos
Protoínas	Fischiliprotoínas Glicoprotoínas
Frotemas	(CDa) Lastinas Enzimas Pantídada
	(GPS), Lecunas, Enzimas, Pepildeos,
	Aminoacidos
Diterpenos	Dolabelanos, Hidroazulenoides,
	Xenicanos, Sesquiterpenóides
	estendidos
Hormônios	Citocininas, Auxinas, Giberelinas,
	Ácido abscísico, Etileno, Betaína,
	Poliaminas

Tabela 3 - Composição Química das macroalgas

Fonte: MICHALAK; CHOJNACKA, 2015, p.160-176

A composição orgânica e inorgânica potencialmente ativa do extrato da alga, utilizado na síntese de nanopartículas, são muito importantes pois agem como agentes redutores e estabilizadores nos processos de síntese de nanomateriais (KHANNA; KAUR; GOYAL, 2019). Sendo assim, estes compostos influenciam positivamente a síntese biológica de nanopartículas.

3.3 Síntese biológica de nanopartículas de ferro

As nanopartículas derivadas de óxido de ferro (Fe₃O₄) apresentam propriedades especiais como seletividade, dispersibilidade e estabilidade como nanomateriais. O crescimento das nanopartículas depende do processo cinético, sendo esse o processo que determina a forma e tamanho das nanopartículas de acordo com as propriedades de cada metal. Já a coloração depende do processo de síntese, sendo biológico ou químico (HUANG; ZHANG, 2018). Além do mais, fatores físicos como pH (I), concentração de extrato de alga (II), tempo de reação (III), temperatura (IV), entre outros, também afetam a cristalinidade, estabilidade, pureza e morfologia (KHANNA; KAUR; GOYAL, 2019; PRIYA et al., 2021).

I) pH: Em um pH alto, ou seja, básico, ocorre um maior poder redutor e estabilizador do extrato, mantendo a formação de um grande número de partícula com diâmetro menor;

II) Concentração de extrato de alga: O aumento de concentração de extrato de alga influi na diminuição do tamanho médio de partícula;

III) Tempo de reação: O maior tempo de contato na interação do extrato da alga com o precursor do metal causa estabilidade da partícula sem aglomeração;

IV) Temperatura: Seu papel é fundamental na síntese das nanopartículas. Em uma alta temperatura a velocidade da reação aumenta pela rápida utilização dos reagentes, formando partículas menores.

Na síntese biológica, as macroalgas são importantes organismos utilizados na fabricação de nanomateriais, pois são conhecidas por hiperacumular íons de metais pesados, além de apresentar a capacidade de remodela-los em formas mais maleáveis e serem abundantes em compostos bioativos importantes no processo de síntese (CHAUDHARY et al., 2020).

A síntese verde é dividida em três etapas, a preparação do extrato de algas pelo seu aquecimento ou ebulição, seguido da preparação da solução precursora do metal, e por fim, a incubação do extrato de algas com a solução precursora sob agitação por um certo tempo (**Figura 2**). Quando ocorre a mistura do extrato com a solução do metal ocorre uma mudança de cor que indica o início da reação, logo ocorre a diminuição do nox, ocorrendo uma redução, também chamado de fase de nucleação. Após as partículas nucleônicas adjacentes se unem, havendo assim o crescimento da formação de nanopartículas. O processo de síntese pode ser intracelular, ou seja, no interior da célula das algas, ou extracelular, ocorrendo fora da célula, como exemplo a preparação do extrato da alga (KHANNA; KAUR; GOYAL, 2019; UZAIR et al., 2020).



Figura 2 - Etapas da síntese biológica de nanopartículas de óxido de ferro.

As fases que ocorrem após a mistura do extrato da alga e do percursor de ferro são divididas em fase de ativação (I), nucleação (II), crescimento (III) e terminação (IV) (UZAIR et al., 2020), determinadas abaixo:

 I) Fase I: Ocorre a redução dos íons metálicos da solução percursora pelos componentes presentes no extrato, assim transcorre lentamente o crescimento das nanopartículas;

 II) Fase II: Com a ação dos agentes redutores (composição química do extrato) acontece o crescimento do cristal sobre os núcleos metálicos;

III) Fase III: Efetua-se o avanço do crescimento das nanopartículas pela redução completa do íon metálico (estado de oxidação mono ou divalente para zerovalente), além das nanopartículas metálicas se agruparem gerando uma nova morfologia; IV) Fase IV: É atingido a morfologia estável final e as nanopartículas são envolvidas por biomoléculas, reduzindo a aglomeração entre elas.

No estudo de Salem e colaboradores (2019), a síntese biológica ocorre com a utilização de cloreto de ferro (III) (FeCl₃) como solução precursora. O extrato da alga contém polissacarídeos sulfatados (fitoquímicos com grupos amino, hidroxila, sulfato e carbonila) que fazem com que estes grupos reduzam o Fe³⁺, estabilizando as nanopartículas. Primeiramente ocorre a hidrolise do FeCl₃ formando o hidróxido de ferro (III) (Fe(OH)₃) liberando íons H⁺ (**Equação 1**), então o hidróxido férrico formado é reduzido de modo parcial pelo extrato de algas (**Equação 2**), gerando as nanopartículas de óxido de ferro (Fe₃O₄).

$$FeCI_{3 (aq)} + 3 H_{2}O_{(I)} \rightarrow Fe(OH)_{3 (S)} + 3 H^{+}_{(aq)} + 3 CI^{-}_{(aq)}$$
(1)
$$Fe^{3+} + H_{2}O \rightarrow Fe_{3}O_{4} + H^{+}$$
(2)

Outros estudos utilizam diferentes tipos de precursores, como o sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O), tendo primeiramente a oxidação do Fe²⁺, formando assim as nanopartículas de óxido de ferro (Fe₃O₄) (ABBAS; TAKAHASHI; KIM, 2013; ZHENG et al., 2010).



Figura 3 - Fórmula estrutural do sulfato ferroso heptahidratado.

3.3.1 Propriedades magnéticas e aplicações

O magnetismo como propriedade dos materiais ocorre na escala atômica. A grandeza fundamental do magnetismo é conhecida como campo magnético, sendo assim o acoplamento que ocorre nos spins atômicos determina diferentes

propriedades magnéticas nos materiais, sendo elas o diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo (HOLANDA et al., 2020).

A maior diferença entre a síntese de nanopartícula de óxido de ferro das nanopartículas de outros metais é a propriedade magnética exclusiva das FeNPs. O átomo de ferro por si só tem um forte momento magnético, isso ocorre devido aos quatro elétrons desemparelhados em seu orbital 3d. Sendo assim, quando são formados cristais a partir de átomos de ferro há o surgimento de estados magnéticos (ERIKSSON et al., 1990).

As nanopartículas de ferro quando sintetizadas e apresentando um tamanho de partícula menor que 20 nm exibem a propriedade superparamagnética. Isto ocorre pelo conjunto de monodomínio das partículas, ou seja, a energia necessária para permanecer como um único domínio magnético, sendo o da propriedade superparamagnética uma energia menor (HUBER, 2005; KNOBEL et al., 2008).

O superparamagnetismo é similar ao paramagnetismo, sendo assim no estado superparamagnético as partículas apresentam momentos magnéticos resultantes. Basicamente é a propriedade que os materiais apresentam quando estão submetidos a um campo magnético externo, alinhando seus momentos magnéticos (KNOBEL et al., 2008). A partir das propriedades magnéticas das nanopartículas de ferro, pode-se haver diversas aplicações (**Tabela 4**) que dependem também de outras propriedades dos nanomaterias como tamanho de partícula, forma e características da superfície.

essonância Magnética, Hipertermia
agnética, Entrega direcionada de
edicamentos, Nanossensores
emediação ambiental de solos e uas
dia de gravação magnética
atalisador
evelador de impressões digitais

Tabela 4 - Aplicações dos nanomaterias com propriedades magnéticas

3.4 Metodologia de síntese utilizando irradiação com micro-ondas

Nas abordagens da química verde a irradiação com micro-ondas pode substituir métodos convencionais, visto que seu sistema gera aquecimento e energia. Esse é um tipo de energia eletromagnética com frequência na faixa de 10³ a 10⁴ MHz e, sendo uma radiação não-ionizante (**Figura 4**), a radiação faz com que ocorra migração de íons e rotação de dipolos, não afetando a estrutura da molécula (ROSINI, et al., 2004). Seu funcionamento, de modo geral, é baseado em transformar a energia eletromagnética, gerada por cargas elétricas existentes nos líquidos ou íons de um sólido, em calor. Sua principal vantagem é a otimização do tempo das reações, além de serem reações limpas, simples, econômicas e sustentáveis (GABA, et al., 2011).

A utilização da técnica de micro-ondas para síntese tem diversas aplicações, como preparação de peneiras moleculares, radiofármacos, preparação de complexos inorgânicos e óxido, reações orgânicas, química de plasma e catálise (WANG, et al. 2002).



Figura 4 - Espectro eletromagnético.

Fonte: adaptado de https://mundoeducacao.uol.com.br/fisica/espectro-eletromagnetico.htm. Acesso em: 03 out. 2022.

Um forno de micro-ondas utilizado em um laboratório apresenta alguns componentes diferentes de um micro-ondas doméstico sendo os principais: gerador de micro-ondas/magnetron, guia de ondas, cavidade do forno, distribuidor de ondas, sistema de ventilação e rotor. (ROSINI; NASCENTES; NÓBREGA, 2004).

A transferência de energia por irradiação com micro-ondas ocorre de maneira diferente ao aquecimento condutivo feito por chapas aquecedoras, mantas de aquecimento e banho maria utilizados convencionalmente (KAPPE, 2004), sendo determinado pela absorção de energia do material que está em aquecimento, a partir das propriedades dielétricas (**Figura 5**), sendo elas:

I) Migração iônica: Os íons produzem o fluxo de corrente, sendo esses afetados pelo fluxo de outras espécies presentes, havendo assim dissipação de energia, gerando calor, logo maior temperatura (KALLA; DEVARAJU, 2017).

II) Rotação de dipolos: Se refere ao momento dipolar das moléculas polares presentes na solução, com a presença do campo elétrico ocorre a resistência, gerando calor pela energia dissipada na solução (THOSTENSON; CHOU, 1999).



Figura 5 - Diferença entre o aquecimento convencional e o aquecimento no micro-ondas. Fonte: adaptado de https://cem.com/en/discover. Acesso em: 07 out. 2022.

O método hidrotérmico assistido por forno micro-ondas doméstico por sua vez, também apresenta vantagens e vem sendo muito explorado. Este método combina as vantagens de um método hidrotermal e do método assistido por micro-ondas, alcançando assim uma alta temperatura e pressão com mais facilidade e rapidez. Em sistema aberto sua temperatura não pode exceder o ponto de ebulição dos solventes, porém no sistema fechado pode obter uma alta temperatura e pressão (MENG et al., 2016). Os principais componentes necessários para ocorrer uma reação pelo método hidrotermal assistido por forno micro-ondas doméstico (**Figura 6**) (ALMEIDA et al., 2010) são:

 I) Recipiente de teflon: É dentro dele na qual ocorre a reação hidrotérmica, logo são adicionadas as soluções no recipiente;

II) Manômetro: É acoplado ao recipiente de teflon, e com ele a pressão é controlada dentro do recipiente;

III) Magnetron: É o gerador de micro-ondas;

IV) Termopar: É o elemento que mede a temperatura no interior do recipiente;

V) Controle da temperatura: Irá informar no display a temperatura, podendo selecionar a temperatura que deve ser atingida.



Figura 6 – Estrutura gráfica do método hidrotérmico assistido por forno micro-ondas doméstico. Fonte: adaptado de http://cdmf.org.br/2020/04/24/cdmf-avanca-na-utilizacao-dos-metodos-hidrotermal-assistido-por-micro-ondas-e-spray-pirolise/. Acesso em: 07 out. 2022.

Dentro da ciência dos materiais a utilização da irradiação de micro-ondas tem sido explorada nos últimos anos. A síntese de nanomaterias tem uma boa aplicação a técnica pelo rápido crescimento das nanopartículas. Os métodos convencionais de síntese acabam tendo um maior tempo de reação. Sendo assim, a irradiação com micro-ondas apresenta vantagens em relação ao tempo, tamanho da partícula, distribuição da partícula e pureza (WANG et al., 2002).

Estudos de Liao e colaboradores (2001) apresentam a utilização da radiação micro-ondas para síntese de nanopartículas de Fe₂O₃ e Cr₂O₃ utilizando como percursor FeCl₃.6H₂O. Obtendo, a partir dos resultados, um menor tamanho de nanopartículas, com um menor tempo e temperatura, comparado ao método tradicional de síntese.

3.5 Técnicas de caracterização

Na área da química para que possa ser verificada a formação de um produto, assim como a sua qualidade e autenticidade, são necessários a aplicação de uma série de técnicas de caracterização, cada uma apresentando uma informação sobre o produto analisado. Na ciência dos materiais a sua importância é a mesma, já que a caracterização de materiais é um processo de identificação do material, sendo assim possível analisar a sua estrutura e propriedades, além de comparar com outros estudos já publicados.

3.5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

A técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) gera espectros de absorção da radiação eletromagnética pelas ligações químicas de um material (LEITE; PRADO, 2012). Os grupos funcionais de uma determinada molécula, então absorvem a radiação de infra-vermelho na mesma faixa de frequência, sem haver interferência do restante da estrutura da molécula. Havendo essa relação entre as estruturas das moléculas e suas frequências é possível identificar estruturas de novas moléculas, auxiliando a identificação da formação dos produtos esperados (NG; SIMMONS, 1999).

Em alguns estudos da síntese de nanopartículas a técnica de (FT-IR) é utilizada para analisar o extrato de algas e as possíveis biomoléculas presentes na alga, sendo as que auxiliam a estabilização das nanopartículas, um exemplo é o grupo NH. Além disso é possível analisar as nanopartículas já desidratadas, com o resultado do espetro é possível observar se ainda são presentes bandas do extrato da alga. Uma alta presença de extrato de alga ainda nas nanopartículas pode determinar uma formação não satisfatória (KANNAN et al., 2013). Nas nanopartículas de Fe₃O₄ a banda de absorção característica de Fe-O indica que foram formadas as nanopartículas. E segundo o estudo de Hong e colaboradores (2006) foi possível observar esta banda em 578,8 cm⁻¹.

3.5.2 Difração de Raios X

A técnica de Difração de Raios X (DRX) é muito importante na área da química e ciência dos materiais para a análise de materiais cristalinos, permitindo assim obter informações estruturais da matéria como a estrutura molecular e cristalina, tamanho do cristal, tipo de retículo cristalino associado ao ordenamento dos átomos e simetria envolvida no empacotamento. O raio X é uma radiação eletromagnética com comprimento de onda na faixa de 10³ e 10¹ nm, localizado entre os raios ultravioleta e gama (EPP, 2016; NAPOLITANO et al., 2007). Logo, quando o feixe de raios X atinge o material, os átomos iniciam a interação com a radiação seguindo quatro determinações importantes para a interatividade: propagar, refratar, dispersar e absorver.

No momento de interação da radiação e a matéria existem três fenômenos que podem ser destacados, sendo eles a absorção, emissão e espalhamento. O espalhamento é o único que está associado a difração, pois é a radiação que as cargas aceleradas emitem em um campo elétrico (NAPOLITANO et al., 2007).

Apesar de ser utilizado em pesquisas das áreas como ciências forenses, farmacêutica, geologia, microeletrônica, sua principal utilização segue sendo na ciência dos materiais, sendo as nanopartículas o tópico mais citado relacionado a análises de DRX, estando presente em 15% das palavras-chave dos artigos (KHAN et al., 2020). As informações que mais interessam as pesquisas relacionadas as ciências dos materiais nas análises de DRX são as propriedades mecânicas, transformação de fase, tamanho de partícula e determinação de tensão residual.

Estudos de sínteses de FeNPs indicam, a partir da técnica de DRX, por exemplo a natureza amorfa do produto, a partir da passagem para cristalino o analisando antes e depois do aquecimento (KIJIMA et al., 2011). Além de demonstrar um tamanho do cristal, utilizando a equação de Debye-Scherrer (**Equação 3**).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{3}$$

Na qual, β indica a largura total na metade do máximo dos picos, θ é o ângulo de difração, k é uma constante, λ é o comprimento de onda da radiação de raios X, e o D que deve ser descoberto é o tamanho do cristal encontrado, sendo sua unidade de medida apresentada em nm (MUSTAPHA et al., 2019).

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Já as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) são muito interessantes para materiais em nanoescala, auxiliando a sua caracterização, também se destacando na área da ciência dos materiais. Os seus microscópios atingem a amostra com feixes de elétrons com uma energia de 1 a 30 keV em uma câmara de vácuo, tendo como principal objetivo examinar a superfície do material. Portanto sinais são emitidos da amostra, e recebidos nos detectores, esses sinais são combinados para formação de uma imagem. Além disso, sua faixa de ampliação atinge uma faixa entre 10 a 500.00 de vezes (INKSON, 2016). Esse tipo de análise informa em uma amostra a topografia de superfície, estrutura cristalina, composição química e comportamento elétrico (VERNON-PARRY, 2000).

Foi avaliado no estudo de Berneira e colaboradores (2022), a síntese de nanopartículas de óxido de zinco a partir da técnica do MEV, essa auxiliou na determinação da morfologia, indicando a partir do resultado uma formação de nanopartículas homogêneas e compactas, determinando um bom seguimento da metodologia. Outros estudos avaliam a síntese de nanopartículas de óxido de ferro pela Microscopia Eletrônica de Varredura determinando o tamanho médio de partícula a partir dos resultados, e também a sua dispersão (HUANG; ZHANG, 2018).

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises na Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) ocorrem com o feixe de elétrons incidindo em uma área determinada da amostra. Após esses elétrons serem transmitidos são então focalizados e coletados por um detector formando uma imagem. Os seus microscópios atingem a amostra com feixes de elétrons com uma energia de 80 a 300 keV, sendo muito superior ao MEV, permitindo que assim penetrem o material analisado. Também apresentam uma faixa de ampliação muito superior ao MEV, com uma faixa de 2.000 a 1 milhão de vezes (INKSON, 2016). O tempo de preparação da amostra, no entanto é muito mais complexo e demorado em relação ao MEV. O MEV e o MET são análises que se completam, mas suas diferenças então no exame da superfície da amostra para o MEV, utilizando microscópios de luz de reflexão, e exame da estrutura interna da amostra para o MET, com microscópios de luz de transmissão (VERNON-PARRY, 2000).

No estudo de Mahdavi e colaboradores (2013), a morfologia das nanopartículas de óxido de ferro é avaliada pela Microscopia Eletrônica de Transmissão. Observouse a partir das análises tamanhos quase uniformes e uma forma cúbica das partículas, com um tamanho médio de partícula de 18 a 4 nm.

3.5.5 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível

Por fim a análise de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) pode ter diversas aplicações no meio analítico, como construção de curvas de calibração, desenvolvimento de métodos analíticos, acompanhamento de reações, degradação de analitos, detecção de qualidade de bebidas, entre outros. Sendo assim é muito utilizado em pesquisas físicas, químicas, bioquímicas e farmacológicas. Na região do ultravioleta sua absorção ocorre entre 100-400 nm e no visível entre 400-800 nm, estando relacionando as transições eletrônicas que ocorrem entre as moléculas. A Lei de Lambert-Beer (**Equação 4**) determina que o valor numérico que se obtém em uma análise de espectroscopia no UV-Vis. A absorvância, é relacionada no momento da analise por três diferentes processos importantes, a absorção, dispersão e reflexão da luz (MARTINHO, 1994; MÄNTELE; DENIZ, 2017).

$$A = \varepsilon. b. C \tag{4}$$

Nesse sentido ε é determinado por absorvidade molar, b é o caminho óptico e C a concentração da amostra. A absorção molecular que ocorre no espectrofotômetro (**Figura 7**) é seguida por cinco passos dentro do equipamento (GALO; COLOMBO, 2009), sendo eles:

I) Fonte de Luz: Emite a radiação à amostra, sendo a lâmpada de tungstênio para a região do visível e infravermelho, e a lâmpada de hidrogênio ou deutério para a região do ultravioleta;

II) Monocromadores/Prisma: Isolam a banda de comprimento de onda desejada, fazendo com que só a banda de interesse seja detectada e medida;

III) Recipientes para Amostra: São os recipientes na qual é colocada a amostra para que possa ser analisada no equipamento, sendo chamadas de cubetas. Essas são feitas de materiais específicos, sendo escolhidas a partir da região espectral em que será feita a detecção. São utilizadas cubetas de plástico, vidro ou quartzo;

IV) Detectores: Produzem um sinal elétrico quando são atingidos por fótons, convertendo o sinal físico em sinal elétrico;

V) Sistema de Leitura: Irá informar o valor de absorção do sinal elétrico que foi medido pelo detector.



Figura 7- Esquema de funcionamento de um Espectofotômetro de UV-Vis. Fonte: adaptado de https://microbenotes.com/spectrophotometer-principle-instrumentation-applications/. Acesso em: 20 out. 2022.

Nos estudos de síntese de nanopartículas a técnica de UV-Vis pode ser feita utilizando a solução inicial, a solução durante a reação e, por fim, nanopartículas ainda em solução, sendo assim analisadas as soluções durante o tempo de reação até a formação do produto, comparando as bandas dos espectros de absorção até a formação completa das nanopartículas. Ainda, é possível comparar com outros estudos as bandas aonde há absorção dos cristais de nanopartículas, assim como foi feito por Sreeram e colaboradores (2008). As analises foram feitas com as soluções em 10 em 10 minutos de reação, até completar 1 hora, e como resultado é possível observar a redução completa do metal percursor, formando as nanopartículas.

4 Materiais e Métodos

4.1 Coleta da alga e reagentes

A macroalga sub-Antártica *G. skottsbergii* foi coletada na região de Punta Arenas, Chile, em 2018. As algas após coletadas foram então lavadas com água corrente e água destilada para remover sujidades. Posteriormente, foram identificadas morfologicamente, secas, pulverizadas em um moinho de facas Lucadema (modelo 226/2) e armazenadas em sacos plásticos escuros em uma temperatura de -20 °C para que após fossem utilizadas para as análises (BERNEIRA et al., 2021; DOS SANTOS et al., 2019).

4.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (≥99%). O reagente de sulfato de ferro (II) heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) foi obtido da Labsynth (Diadema, Brasil) enquanto que o reagente de hidróxido de sódio (NaOH) foi obtido da ISOFAR (Rio de Janeiro, Brasil).

4.3 Síntese biológica convencional de nanopartículas de óxido de ferro

As nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas seguindo o procedimento adaptado de AZIZI et al., (2013) e ABBAS; TAKAHASHI; KIM (2013). Inicialmente, foi realizada a extração da macroalga *G. skottsbergii*. Em um béquer de 200 mL foram adicionados 2 g de macroalga em 100 mL de água destilada. Em seguida, a solução foi aquecida a 100 °C por 1 h sob agitação magnética, logo após, a solução foi centrifugada durante 10 min a 3.000 rpm para separar o sobrenadante do precipitado.

Por fim, o extrato aquoso da macroalga foi misturado com uma solução aquosa contendo 2,56 g de sulfato de ferro (II) heptahidratado (FeSO₄.7H₂O; 1:1, v/v) sob aquecimento e agitação por 2 h a 70 °C. Uma solução de hidróxido de sódio 3 mol/L foi utilizada para ajustar o pH para 11. Durante todo o processo a síntese foi iluminada com uma fonte de luz negra. Após a síntese, a solução foi centrifugada a 4.000 rpm por 10 min, em seguida, as nanopartículas foram isoladas, lavadas com água destilada e secas a 100 °C por 48 h.

4.4 Preparação das soluções da síntese de nanopartículas de óxido de ferro para submeter a técnica de irradiação com micro-ondas

As nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas seguindo o procedimento adaptado de AZIZI et al., (2013) e ABBAS; TAKAHASHI; KIM (2013). Primeiramente, para a preparação do extrato de alga em um béquer de 200 mL foi pesado 2 g da macroalga *G. skottsbergii,* após foi adicionado 100 mL de água destilada, e mantido em agitação em uma temperatura de em média 100 °C em uma chapa de aquecimento durante 1 h. Em seguida a solução foi centrifugada durante 10 min a 3.000 rpm e assim foi possível separar o sobrenadante do precipitado.

Para preparação da solução precursora de ferro em um béquer de 200 mL foi adicionado 2,56 g de sulfato de ferro (II) heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) em 100 mL de

água destilada (1:1, v/v) e agitado até a sua solubilização total em temperatura ambiente. Por fim foi preparada uma solução de hidróxido de sódio 3 mol/L para o ajuste do pH. Logo, em um béquer de 50 mL foi adicionado 1,2 g de hidróxido de sódio (NaOH) e 10 mL de água destilada até a solubilização completa em temperatura ambiente.

4.4.1 Incubação do extrato de algas a solução precursora submetido a técnica de irradiação com micro-ondas

No recipiente interno de *teflon* que é acoplado ao reator e posteriormente ao micro-ondas adaptado Electrolux (modelo MEF41, Brasil), foram adicionados 25 mL da solução de extrato da alga e 25 mL da solução precursora de ferro. Para o ajuste do pH foi adicionado a solução aquosa de NaOH a 3 mol/L, conforme os testes, e aferido utilizando uma fita de pH. A reação ocorre via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas em sistema fechado (**Figura 8**).



Figura 8 - Sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas. a) Forno de Micro-ondas adaptado Electrolux, b) Reator hidrotermal e c) Recipiente interno.

Logo foram feitos 12 testes para observar o desenvolvimento das nanopartículas em diferentes tempos (**Tabela 5**), temperaturas (**Tabela 6**) e pHs (**Tabela 7**) todos em uma potência máxima de 1.200 W. Portanto para os testes de tempo a temperatura escolhida foi de 145 °C e pH de 11. Já para a temperatura o tempo foi de 30 min e pH de 11. Por fim, os testes de pH ocorreram em uma temperatura de 145 °C e tempo de 30 min.

Тетро	Temperatura	pH (mL de solução
		NaOH)
15 min	145 °C	11 (2,5)
20 min	145 ⁰C	11 (2,5)
25 min	145 °C	11 (2,5)
30 min	145 °C	11 (2,5)

Tabela 5 - Avaliações de tempo e condições aplicadas

Tabela 6 - Avaliações de temperatura e condições aplicadas

Тетро	Temperatura	pH (mL de solução
		NaOH)
30 min	100 °C	11 (2,5)
30 min	115 ⁰C	11 (2,5)
30 min	130 °C	11 (2,5)
30 min	145 °C	11 (2,5)

Tabela 7 - Avaliações de pH e condições aplicadas

Тетро	Temperatura	pH (mL de solução
		NaOH)
30 min	145 °C	7 (0,5)
30 min	145 °C	9 (1,0)
30 min	145 °C	11 (2,5)
30 min	145 °C	13 (3,0)

Após a reação assistida por irradiação com micro-ondas a solução foi transferida para tubos tipo *falcon* e centrifugada a 4.000 rpm por 10 min. Em seguida, as nanopartículas foram isoladas, lavadas com água destilada e desidratadas a 100 °C por 48 h.

4.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Para confirmação da formação completa das nanopartículas de óxido de ferro, estas foram então analisadas por Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada em Fourier e Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR) (modelo Prestige 21, Shimadzu, Quioto, Japão). As amostras foram escaneadas entre os comprimentos de onda de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ com número de escaneamento de 100 scans por segundo.

4.6 Difração de Raios X

Para observar a cristalografia das nanopartículas de óxido ferro foi feita a análise por Difração de Raios X (XRD) (modelo XRD-6000, Shimadzu, Quioto, Japão).

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para visualizar a morfologia das nanopartículas sintetizadas em diferentes ampliações foram feitas as análises no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (modelo SSX-550 Superscan, Shimadzu, Quioto, Japão).

4.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para também visualizar a morfologia das nanopartículas sintetizadas em diferentes ampliações, foram feitas análises no Microscópio Eletrônico de Varredura (MET) (CM200 Philips, Amsterdã, Holanda).

4.9 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível

Para identificar a formação das nanopartículas de óxido de ferro, estas foram analisadas em um espectofotômetro UV-vis (modelo UV M90, Bel, Piracicaba, Brasil). As amostras foram analisadas na região entre 200 a 800 nm.

5 Resultados e Discussão

5.1 Síntese biológica convencional de nanopartículas de óxido de ferro

Na síntese biológica convencional adaptada para a realização de nanopartículas de óxido de ferro através da macroalga *G. skottsbergii*, foi proposta uma nova metodologia em relação aos métodos que utilizam rotas físicas ou químicas,

tendo em vista que essas rotas de síntese além de apresentarem um custo elevado, utilizam reagentes tóxicos que podem causar danos ao meio ambiente e aos seres humanos (SALEM; ISMAIL; ALY-ELDEEN, 2019).

5.1.1 Avaliação do produto formado

Quanto ao aspecto visível da síntese de nanopartículas de óxido de ferro, foi obtido um sólido de coloração preta e magnético, estando de acordo com outros estudos realizados para síntese desses materiais (KARPAGAVINAYAGAM; VEDHI, 2019), e seu rendimento foi de 30,5 %. Portanto, essa metodologia foi satisfatória em relação aos métodos já existentes na literatura que não seguem uma rota biológica para a síntese. Nesse sentido, esse método pode apresentar baixo custo, evitando muitas etapas e sem a utilização de reagentes e solventes de alta toxicidade evitando extensos impactos ambientais e humanos.

5.1.2 Avaliação por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Através da análise de Infravermelho (**Figura 9**) foi possível comparar os espectros da macroalga *G. skottsbergii* e suas respectivas nanopartículas de óxido de ferro. Deste modo, observou-se bandas relacionadas a vários fitoquímicos, presentes nas macroalgas, como, carboidratos, proteínas e lipídios devido à presença de hidroxila (3500-3400 cm⁻¹), carbonila (1700 cm⁻¹) e carbono-oxigênio (faixa de 1100-1000 cm⁻¹) (PASSOS et al., 2021).

Comparando as amostras pode-se visualizar que as bandas do espectro da alga diminuíram a intensidade consideravelmente para o espectro das nanopartículas. Alguns autores também observaram uma diminuição de intensidade da banda de hidroxilas, por exemplo, conforme as nanopartículas eram formadas (AZIZI et al., 2013; MASHJOOR et al., 2018).



Figura 9 - Espectro de Infravermelho da macroalga *Gigartina skottsbergii* e suas nanopartículas de óxido de ferro.

5.1.3 Avaliação por Difração de Raios X

A Difração de Raios X foi utilizada por ser uma das técnicas que confirma a estrutura cristalina das nanopartículas. Nessa análise os resultados foram comparados e identificados através dos picos de padrões presentes no banco de dados JCPDS 10-0629. Os principais picos observados (**T**) foram em 30°, 35°, 43° 53°, 56° e 62° correspondendo aos planos cristalinos referente a estrutura cúbica de magnetita em (2,2,0), (3,1,1), (4,0,0), (4,2,2), (5,1,1) e (4,4,0) respectivamente, o que indica que a biossíntese de nanopartículas óxido de ferro foi efetiva (MASHJOOR et al., 2018).



Figura 10 - Difratograma de Raios-X das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas a partir da macroalga *Gigartina skottsbergii*.

5.1.4 Avaliação por Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) demonstrou que o precipitado ficou aglomerado, possivelmente por ser magnético, além disso, observase uma morfologia esférica (**Figura 11**). Na literatura, alguns autores também demonstram que a maioria das partículas eram cristalinas cubo-esféricas (MASHJOOR et al., 2018).



Figura 11 - Análise por MEV das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas a partir da macroalga *Gigartina skottsbergii*.

5.1.5 Avaliação por Microscopia Eletrônica de Transmissão

A análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi importante para examinar o tamanho de partícula das nanopartículas e revelou uma predominância de nanopartículas com tamanho variando entre 20 a 100 nm (**Figura 12**), assim como apresentado em outros estudos (SAIF; TAHIR; CHEN, 2016). Assim como na literatura foi possível observar um formato esférico irregular de nanopartículas (KARPAGAVINAYAGAM; VEDHI, 2019), e a maioria das partículas são analisadas como agregadas em forma de cadeia, devido a propriedade magnética (SUN et al., 2006).



Figura 12 - Análises por MET das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas a partir da macroalga *Gigartina skottsbergii*.

5.1.6 Avaliação por Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível

Na caracterização por Espectroscopia no UV-Visível o resultado apresentou uma banda característica na faixa de 225-305 nm (**Figura 13**), indicando a formação das nanopartículas de óxido de ferro assim como em outros estudos (KARPAGAVINAYAGAM; VEDHI, 2019; PATTANAYAK; MOHAPATRA; NAYAK, 2013).



Figura 13 - Análise UV-vis das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas a partir da macroalga *Gigartina skottsbergii*.

5.2 Síntese de nanopartículas de óxido de ferro utilizando a técnica de microondas

Na síntese biológica utilizando a técnica de micro-ondas para a realização de nanopartículas de óxido de ferro através da macroalga *G. skottsbergii*, foi proposta a mesma metodologia dos reagentes do método biológico convencional, no entanto com tempos, temperaturas e pHs diferentes. Nesse sentido, foi utilizado um sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas para que pudessem ser escolhidos os mais adequados parâmetros para otimização do tempo em relação ao método utilizando a chapa de aquecimento e agitação convencional para desenvolvimento das nanopartículas. As principais vantagens do método assistido por irradiação com micro-ondas aos métodos convencionais são o aumento do aquecimento e geração de calor localizado nos locais de reação, aumentando a taxa de reação em um menor tempo (SREERAM; NIDHIN; NAIR, 2008).

5.2.1 Avaliação do produto formado

Sendo assim, no aspecto visível da síntese de nanopartículas de óxido de ferro, foi obtido um sólido de coloração preta, estando de acordo com outros estudos realizados para síntese desses materiais (KARPAGAVINAYAGAM; VEDHI, 2019), bem como a síntese biológica convencional proposta. Além disso, quando aplicado a um campo magnético (**Figura 14**) apresentam interação de atração das nanopartículas com o campo magnético, podendo assim, visualmente, demonstrar propriedade magnética, assim como em outros estudos (BABES et al., 1999).



Figura 14 - Aspecto visual magnético das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas pela técnica de micro-ondas utilizando um pincel magnético.

Portanto, essa metodologia alternativa foi satisfatória em relação ao método biológico convencional apresentando um menor tempo para realização da síntese, além de também ser uma opção de valor acessível, evitando muitas etapas e sem a utilização de reagentes e solventes de alta toxicidade, logo sendo amigável ao meio ambiente (ABDEL-RAOUF et al., 2019).

5.2.2 Avaliação por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Através da análise de Infravermelho (**Figura 15**) dos diferentes tempos de reação no micro-ondas foi possível comparar os seus espectros com o espectro das nanopartículas de óxido de ferro biológica convencional. Sabe-se que existem bandas relacionadas a vários fitoquímicos, presentes nas macroalgas, como, carboidratos, proteínas e lipídios devido à presença de hidroxila (3500-3400 cm⁻¹), carbonila (1700 cm⁻¹) e carbono-oxigênio (faixa de 1100-1000 cm⁻¹) (PASSOS et al., 2021). Nesse sentido vale comparar a diminuição das bandas presentes no espectro de nanopartículas de óxido de ferro convencional.

Sendo assim é possível notar a diminuição das bandas de hidroxila e carbonooxigênio em relação a síntese convencional para todos os tempos da mesma maneira. Para seguir os testes foi então escolhido o tempo de 30 minutos visto que apresentava a menor intensidade de sinais relativos a presença de resíduos da macroalga.



Figura 15 - Espectro de Infravermelho das nanopartículas de óxido de ferro utilizando irradiação com micro-ondas em diferentes tempos, em relação a síntese de nanopartículas de óxido de ferro convencional.

Já através da análise de Infravermelho (**Figura 16**) das diferentes temperaturas de reação no micro-ondas foi possível comparar os seus espectros com o espectro das nanopartículas de óxido de ferro biológica convencional. Nestes espectros foi possível notar também a diminuição das bandas de hidroxila, carbonila e carbono-oxigênio em relação a síntese convencional. Nesse sentido, a condição que apresentou uma maior diminuição das bandas foi a metodologia que utilizou uma temperatura de 145 °C. Porém, cabe ressaltar que a maioria das condições avaliadas tiveram uma redução semelhante. Para que então fosse dado continuidade aos ensaios foi escolhida a temperatura de 145 °C seguido do tempo de 30 minutos.



Figura 16 - Espectro de Infravermelho das nanopartículas de óxido de ferro utilizando irradiação com micro-ondas em diferentes temperaturas, em relação a síntese de nanopartículas de óxido de ferro convencional.

Por fim as análises de Infravermelho (**Figura 17**) dos diferentes pHs de reação no micro-ondas permitiram comparar os seus espectros com o espectro das nanopartículas de óxido de ferro biológica convencional. Sendo assim, nestes espectros foi possível notar também a diminuição das bandas de hidroxila, carbonila e carbono-oxigênio em relação a síntese convencional. Uma maior diminuição das bandas foi observada nos pHs 11 e 13.



Figura 17 - Espectro de Infravermelho das nanopartículas de óxido de ferro utilizando micro-ondas em diferentes pHs, em relação a síntese de nanopartículas de óxido de ferro convencional.

5.2.2 Avaliação por Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível

Na caracterização por Espectroscopia no UV-Visível em relação ao tempo (**Figura 18**) foi possível observar uma banda na faixa de 247-294 nm muito similar a outros estudos para o tempo de 30 minutos, indicando a formação das nanopartículas de óxido de ferro (KARPAGAVINAYAGAM; VEDHI, 2019; PATTANAYAK; MOHAPATRA; NAYAK, 2013).



Figura 18 - Análise UV-vis das nanopartículas de óxido de ferro utilizando micro-ondas em diferentes tempos, em relação a síntese de nanopartículas de óxido de ferro convencional.

Já as análises de UV-vis em relação a temperatura (**Figura 19**) o único espectro que teve alguma relação com a literatura foi o de 145 °C, sendo possível observar uma banda na faixa de 247-294 nm, indicando a formação das nanopartículas de óxido de ferro (KARPAGAVINAYAGAM; VEDHI, 2019; PATTANAYAK; MOHAPATRA; NAYAK, 2013).



Figura 19 - Análise UV-vis das nanopartículas de óxido de ferro utilizando irradiação com micro-ondas em diferentes temperaturas, em relação a síntese de nanopartículas de óxido de ferro convencional.

Por fim nas análises de UV-vis em relação ao pH (**Figura 20**) os únicos espectros que tiveram alguma relação com a literatura foram os de pH 11 e 13, sendo possível observar uma banda na faixa de 247-294 nm para o pH 11 e 255-310 nm para o pH 13, indicando a formação das nanopartículas de óxido de ferro (KARPAGAVINAYAGAM; VEDHI, 2019; PATTANAYAK; MOHAPATRA; NAYAK, 2013).



Figura 20 - Análise UV-vis das nanopartículas de óxido de ferro utilizando irradiação com micro-ondas em diferentes pHs, em relação a síntese de nanopartículas de óxido de ferro convencional.

5.2.3 Rendimentos

Para que fosse possível determinar a melhor proposta dos testes realizados foi feito também o cálculo do rendimento para os diferentes tempos (**Tabela 8**), temperaturas (**Tabela 9**) e pHs (**Tabela 10**).

Logo, os rendimentos dos testes de tempo apresentaram um rendimento muito parecido, no entanto houve uma diminuição nos tempos 25 e 30 minutos, podendo estar relacionada a erros laboratoriais na transferência da solução para os tubos do tipo *falcon*.

Tabela 8 - Rendimento para os testes de tempo

Tempos	Rendimento
15 minutos	25,81 %
20 minutos	26,06 %
25 minutos	21,64 %
30 minutos	22,10 %

Já os rendimentos relacionados a temperatura foram ótimos em todas as temperaturas, tendo rendimentos similares. As temperaturas de 115 °C e 145 °C foram um pouco mais baixas, mas esses problemas estão provavelmente relacionados a perda no manuseio da solução, além de um pouco das nanopartículas ficar aderido ao recipiente interno do reator do micro-ondas.

Tabela 9 - Rendimento para os testes de temperatura

Temperaturas	Rendimento
100 °C	29,23 %
115 °C	19,42 %
130 °C	32,00 %
145 °C	22,10 %

Por fim os rendimentos no teste de pH apresentaram pouquíssimo rendimento em um pH 7 e 9, o que já era esperado, pois visualmente a coloração não foi a que se apresenta quando formadas as nanopartículas, apresentando assim uma coloração marrom. 0 que pode estar relacionado aos resquícios de alga (KARPAGAVINAYAGAM; VEDHI, 2019). Já os de pH 11 e 13 apresentaram um bom rendimento, sendo o pH 11 escolhido para todas as reações devido este ser o pH utilizado também na reação biológica convencional.

рН	Rendimento
7,0	1,20 %
9,0	1,20 %
11	22,1 %
13	31,5 %

 Tabela 10 - Rendimento para os testes de tempo

Logo, sabendo que os resultados são complementares entre si, foi possível observar uma boa síntese de nanopartículas de óxido de ferro utilizando a técnica assistida por irradiação com micro-ondas nas condições de 30 minutos, 145 °C e pH 11. Otimizando o tempo de reação, além de visualmente apresentar uma melhora após a reação, antes mesmo de ser seca, em comparação ao método convencional biológico, observou-se um rendimento similar na melhor condição. Ainda, é uma opção de valor acessível, evitando muitas etapas e sem a utilização de reagentes e solventes de alta toxicidade, logo sendo amigável ao meio ambiente (ABDEL-RAOUF et al., 2019). Os próximos passos para uma confirmação completa da formação das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas com energia de micro-ondas serão a análise de MET, MEV e Difração de Raios-X.

6 Considerações finais

Portanto, essa metodologia alternativa foi satisfatória em relação ao método biológico convencional apresentando um menor tempo para realização da síntese de nanopartículas de óxido de ferro. Além disso, aplicando pela primeira vez o uso da macroalga sub-Antártica *G. skottsbergii* na síntese biológica com energia assistida por irradiação com micro-ondas, foi possível assim determinar que as melhores condições para esta síntese são 30 minutos, 145 °C e pH 11. Logo é uma opção de baixo custo e toxicidade, podendo ser promissora nas áreas da medicina, engenharia ambiental, eletrônica, química e ciências forenses futuramente.

Referências bibliográficas

ABBAS, M.; TAKAHASHI, M.; KIM, C. Facile sonochemical synthesis of high-moment magnetite (Fe 3O4) nanocube. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 1, 2013. ABDEL-RAOUF, N.; AL-ENAZI, N. M.; IBRAHEEM, I. B. M.; ALHARBI, R. M.; ALKHULAIFI. Biosynthesis of silver nanoparticles by using of the marine brown alga Padina pavonia and their characterization. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 26, n. 6, p. 1207–1215, 1 set. 2019.

LONGO, E.; VARELA.; J. A.; ALMEIDA, D. K. A.; VOLANTI, D. P.ALMEIDA, D. P. Aparato assitido por microondas para síntese hidrotérmica de óxidos nanoestruturados. PI0815393-0A2. Depósito: 08 abr. 2008. Concessão: 07 dez. 2010.

AZIZI, S.; NAMVAR, F.; MAHDAVI, M.; AHMAD, M. B.; MOHAMAD, R. Biosynthesis of silver nanoparticles using brown marine macroalga, Sargassum muticum aqueous extract. **Materials**, v. 6, n. 12, p. 5942–5950, 2013.

BABES, L.; DENIZOT, B.; TANGUY, G.; JEUNE, J. J. L.; JALLET, P. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Used as MRI Contrast Agents: A Parametric Study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 482, n. 212, p. 474–482, 1999.

BERNEIRA, L. M.; DA SILVA, C. C.; PASSOS, L. F.; MANSILLA, A.; DOS SANTOS, M. A. Z.; DE PEREIRA, C. M. P. Evaluation of volatile organic compounds in brown and red sub-Antarctic macroalgae. **Revista Brasileira de Botanica**, v. 44, n. 1, p. 79–84, 2021.

BERNEIRA, L. M.; POLETTI, T.; DE FREITAS, S. C.; MARON, G. K.; CARRENO, N. L. V.; DE PEREIRA, C. M. P. Novel application of sub-Antarctic macroalgae as zinc oxide nanoparticles biosynthesizers. **Materials Letters**, v. 320, p. 132341, 1 ago. 2022.

BHUYAR, P.; RAHIM, M. H. A.; SUNDARARAJU, S.; RAMARAJ, R.; MANIAM, G. P.; GOVINDAN, N. Synthesis of silver nanoparticles using marine macroalgae Padina sp. and its antibacterial activity towards pathogenic bacteria. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 9, n. 1, 2020.

BUSCHMANN, A. H.; CORREA, J. A.; WESTERMEIER, R.; PAREDES, M. A.; AEDO, D.; POTIN, P.; AROCA, G.; BELTRÁN, J.; HERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, M. C. Cultivation of Gigartina skottsbergii (Gigartinales, Rhodophyta): Recent advances and challenges for the future. **Journal of Applied Phycology**, v. 13, n. 3, p. 255–266,

2001.

CHAUDHARY, R.; NAWAZ. K.; KHAN, A. K.; HANO, C.; ABBASI, B. H.; ANJUM S. An overview of the algae-mediated biosynthesis of nanoparticles and their biomedical applications. **Biomolecules**, v. 10, n. 11, p. 1–35, 2020.

LEITE, D. O.; PRADO, R. J. Espectroscopia no infravermelho: Uma apresentação para o Ensino Médio. **Revista Brasileira de Ensino de Fisica**, v. 34, n. 2, p. 1–9, 2012.

DOS SANTOS, M. A. Z.; DE FREITAS, S. C.; BERNEIRA, L. M.; MANSILLA, A.; ASTORGA-ESPAÑA, M. S.; COLEPICOLO, P.; DE PEREIRA, C. M. Pigment concentration, photosynthetic performance, and fatty acid profile of sub-Antarctic brown macroalgae in different phases of development from the Magellan Region, Chile. Journal of Applied Phycology, v. 31, n. 4, p. 2629–2642, 2019.

EPP, J. X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. [s.l.] Elsevier Ltd, 2016.

ERIKSSON, O.; NORDSTRÖM, L.; POHL, A.; SEVERIN, L.; BORING, A. M.; PHYS, B. J. Spin and orbital magnetism in 3d systems. **The American Physical Society**, v. 41, n. 17, p. 807–812, 1990.

GABA, M.; DHINGRA, N. Microwave chemistry: General features and applications. **Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research**, v. 45, n. 2, p. 175–183, 2011.

GALO, A. L.; COLOMBO, M. F. Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 488–492, 2009.

GOVINDAN, P.; MURUGAN, M.; PITCHAIKANI, S.; VENKATACHALAM, P.; GOPALAKRISHNAN, A. V.; KANDASAMY, S.; SHAKILA, H. WITHDRAWN: Synthesis and characterization of bioactive silver nanoparticles from red marine macroalgae Chondrococcus Hornemannii. **Materials Today: Proceedings**, p. 1–9, mar. 2021.

GUILGER-CASAGRANDE, M.; LIMA, R. DE. Synthesis of Silver Nanoparticles Mediated by Fungi: A Review. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 7, p. 1–16, 2019.

HARWOOD, J. L.; GUSCHINA, I. A. The versatility of algae and their lipid metabolism. **Biochimie**, v. 91, n. 6, p. 679–684, 2009.

HASAN, S. A Review on Nanoparticles: Their Synthesis and Types. Research

Journal of Recent Sciences, v. 4, p. 1–3, 2015.

HASAN, S. S.; SINGH, S.; PARIKH, R. Y.; DHARNE, M. S.; PATOLE, M. S.; PRASAD, B. L. V.; SHOUCHE, Y. S. Bacterial synthesis of copper/copper oxide nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 6, p. 3191–3196, 2008.

HOLANDA, L. M.; RAMOS, I. R. O.; LIMA, A. P.; BRAGA, J. P. M.; SOUZA, H. T. C. M. Magnetic behavior of materials through statistical mechanics. **Revista Brasileira de Ensino de Fisica**, v. 42, p. 1–11, 2020.

HONG, R. Y.; PAN, T. T.; LI, H. Z. Microwave synthesis of magnetic Fe3O4 nanoparticles used as a precursor of nanocomposites and ferrofluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 303, n. 1, p. 60–68, 2006.

HUANG, R.; ZHANG, Y. Synthesis of Fe3O4@GSH-Pt NCs core-Shell microspheres for latent fingerprint detection. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 91, n. 12, p. 1697–1703, 2018.

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

INKSON, B. J. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. [s.l.] Elsevier Ltd, 2016.

MARTINHO, J. M. G. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível. **Sociedade Portuguesa de Química**, v. 52, n. 1, p. 44–48, 1994.

KALLA, A. M.; DEVARAJU, R. Microwave energy and its application in food industry: A reveiw. **Asian Journal of Dairy and Food Research**, v. 36, n. 1, p. 37–44, 2017.

KANNAN, R. R. R.; ARUMUGAM, R.; RAMYA, D.; MANIVANNAN, K.; ANANTHARAMAN, P. Green synthesis of silver nanoparticles using marine macroalga Chaetomorpha linum. **Applied Nanoscience**, v. 3, p. 229–233, 2013.

KAPPE, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 46, p. 6250–6284, 2004.

KARPAGAVINAYAGAM, P.; VEDHI, C. Green synthesis of iron oxide nanoparticles using Avicennia marina flower extract. **Vacuum**, v. 160, p. 286–292, 2019.

KHAN, H.; YERRAMILLI, A. S.; OLIVEIRA, A.; ALFORD, T. L.; BOFFITO, D. C.; PATIENCE, G. S. Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 6, p. 1255–1266, 2020.

KHANNA, P.; KAUR, A.; GOYAL, D. Algae-based metallic nanoparticles: Synthesis,

characterization and applications. **Journal of Microbiological Methods**, v. 163, p. 1–24, 2019.

KIJIMA, N.; YOSHINAGA, M.; AWAKA, J.; AKIMOTO, J. Microwave synthesis, characterization, and electrochemical properties of α-Fe2O3 nanoparticles. **Solid State Ionics**, v. 192, n. 1, p. 293–297, 2011.

KNOBEL, M.; NUNES, W. C.; SOCOLOVSKY, L. M.; DE BIASI, E.; VARGAS, J. M.; DENARDIN, J. C. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 6, p. 2836–2857, 2008.

KUMAR, P. P. N. V.; SHAMEEN, U.; KOLLU, P.; KALYANI, R. L.; PAMMI, S. V. N. Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles Using Aloe vera Leaf Extract and Its Antibacterial Activity Against Fish Bacterial Pathogens. **BioNanoScience**, v. 5, n. 3, p. 135–139, 2015.

LIAO, X.; ZHU, J.; ZHONG, W.; CHEN, H. Synthesis of amorphous Fe2O3 nanoparticles by microwave irradiation. **Materials Letters**, v. 50, n. 5–6, p. 341–346, 2001.

LIU, G.; GAO, J.; AI, H.; CHEN, X. Applications and potential toxicity of magnetic iron oxide nanoparticles. **Small**, v. 9, n. 9–10, p. 1533–1545, 2013.

MAHDAVI, M.; NAMVAR, F.; AHMAD, M. B.; MOHAMAD, R. Green biosynthesis and characterization of magnetic iron oxide (Fe 3O4) nanoparticles using seaweed (Sargassum muticum) aqueous extract. **Molecules**, v. 18, n. 5, p. 5954–5964, 2013.

MÄNTELE, W.; DENIZ, E. UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded.

Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 173, p. 965–968, 2017.

MASHJOOR, S.; YOUSEFZADI, M.; ZOLGHARNAIN, H.; KAMRANI, E.; ALISHAHI, M. Organic and inorganic nano-Fe3O4: Alga Ulva flexuosa-based synthesis, antimicrobial effects and acute toxicity to briny water rotifer Brachionus rotundiformis. **Environmental Pollution**, v. 237, p. 50–64, 2018.

MENG, L. Y.; WANG, B.; MA, M.; LIN, K. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. **Materials Today Chemistry**, v. 1–2, p. 63–83, 2016.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K. Algae as production systems of bioactive compounds. **Engineering in Life Sciences**, v. 15, n. 2, p. 160–176, 2015.

56

MITTAL, A. K.; CHISTI, Y.; BANERJEE, U. C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. **Biotechnology Advances**, v. 31, n. 2, p. 346–356, 2013.

MUSTAPHA, S.; NDAMITSO, M. M.; ABDULKAREEM, A. S.; TIJANI, J. O.; SHUAIB, D. T.; MOHAMMED, A. K.; SUMAILA, A. Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 4, 2019.

NAPOLITANO, H. B.; CAMARGO, A. J.; MASCARENHAS, Y. P.; VENCATO, I.; LARIUCCI, C. Análise da difração dos Raios X. **Revista Processos Químicos**, v. 1, n. 1, p. 35–45, 2007.

NG, L.; SIMMONS, R. Infrared Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 71, n. 12, p. 343–350, 1999.

PASSOS, L. F.; BERNEIRA, L. M.; POLETTI, T.; MARIOTTI, K. C.; CARREÑO, N. L. V.; HARTWIG, C. A.; PEREIRA, C. M. P. Evaluation and characterization of algal biomass applied to the development of fingermarks on glass surfaces. **Australian Journal of Forensic Sciences**, v. 53, n. 3, p. 337–346, 2021.

PATEL, A. K.; ALBARICO, F. P. J. B.; PERUMAL, P. K.; VADRALE, A. P.; NIAN, C. T.; CHAU, H. T. B.; ANWAR, C.; WANI, H. M.; PAL, A.; SAINI, R.; HA, L. H.; SENTHILHUMAR, B.; TSANG, Y.; CHEN, C.; DONG, C.; SINGHANIA, R. R. Algae as an emerging source of bioactive pigments. **Bioresource Technology**, v. 351, p. 2–15, 2022.

PATTANAYAK, M.; MOHAPATRA, D.; NAYAK, P. L. Green synthesis and characterization of zero valent iron nanoparticles from the leaf extract of syzygium aromaticum (clove). **Middle East Journal of Scientific Research**, v. 18, n. 5, p. 623–626, 2013.

KAUSHAL, P.; VERMA, N.; KAUR, K.; SIDHU, A. K. Green Synthesis: An Eco-friendly Route for the Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles. **Frontiers in Nanotechnology**, v. 3, p. 1–19, 2021.

PUJOL, C. A.; SCOLARO, L. A.; CIANCIA, M.; MATULEWICZ, M. C.; CEREZO, A. S.; DAMONTE, E. B. Antiviral activity of a carrageenan from Gigartina skottsbergii against intraperitoneal murine herpes simplex virus infection. **Planta Medica**, v. 72, n. 2, p. 121–125, 2006.

ROSINI, F.; NASCENTES, C. C.; NÓBREGA, J. A. Experimentos didáticos envolvendo radiação microondas. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1012–1015, 2004.

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

SALARI, Z.; DANAFAR, F.; DABAGHI, S.; ATAEI, S. A. Sustainable synthesis of silver nanoparticles using macroalgae Spirogyra varians and analysis of their antibacterial activity. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, n. 4, p. 459–464, 1 jul. 2016.

SALEM, D. M. S. A.; ISMAIL, M. M.; ALY-ELDEEN, M. A. Biogenic synthesis and antimicrobial potency of iron oxide (Fe3O4) nanoparticles using algae harvested from the Mediterranean Sea, Egypt. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 45, n. 3, p. 197–204, 2019.

SAMROT, A. V.; SAHITHYA, C. S.; SELVARANI, J.; PURAYIL, S. K.; PONNAIAH, P. A review on synthesis, characterization and potential biological applications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, p. 100042, 2021.

SHARMA, N.; PINNAKA, A. K.; RAJE, M.; FNU, A.; BHATTACHARYYA, N. S.; CHOUDHURY, A. R. Exploitation of marine bacteria for production of gold nanoparticles. **Microbial Cell Factories**, v. 11, p. 1–6, 2012.

SREERAM, K. J.; NIDHIN, M.; NAIR, B. U. Microwave assisted template synthesis of silver nanoparticles. **Bulletin of Materials Science**, v. 31, n. 7, p. 937–942, 2008.

SUN, Y. P.; LI, X.; CAO, J.; ZHANG, W.; WANG, H. P. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 120, n. 1–3, p. 47–56, 2006.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 9, p. 1055–1071, 1999.

USOV, A. I. Alginic acids and alginates: analytical methods used for their estimation and characterisation of composition and primary structure. **Russian Chemical Reviews**, v. 68, n. 11, p. 957–966, 1999.

USOV, A. I. **Polysaccharides of the red algae**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2011. v. 65 UZAIR, B.; LIAQAT, A.; IQBAL, H.; MENAA, B.; RAZZAQ, A.; THIRIPURANATHAR, G.; RANA, N. F.; MENAA, F. Green and cost-effective synthesis of metallic nanoparticles by algae: Safe methods for translational medicine. **Bioengineering**, v. 7, n. 4, p. 1–22, 2020. VERNON-PARRY, K. D. Scanning Electron Microscopy: an introduction. **Analysis**, v. 13, n. 4, p. 40–44, 2000.

VIGNESHWARAN, N.; ASHTAPUTRE, N. M.; VARADARAJAN, P. V.; NACHANE, R. PP.; PARALIKAR, K. M.; BALASUBRAMANYA, R. H. Biological synthesis of silver nanoparticles using the fungus Aspergillus flavus. **Materials Letters**, v. 61, n. 6, p. 1413–1418, 2007.

WANG, H.; XU, J.; ZHU, J.; CHEN, H. Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation. **Journal of Crystal Growth**, v. 244, n. 1, p. 88–94, 2002.

WELCH, C. M.; COMPTON, R. G. The use of nanoparticles in electroanalysis: A review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 384, n. 3, p. 601–619, 2006. ZHENG, B.; ZHANG, M.; XIAO, D.; JIN, Y.; CHOI, M. M. F. Fast microwave synthesis of Fe 3O 4 and Fe 3O 4/Ag magnetic nanoparticles using Fe 2+ as precursor. **Inorganic Materials**, v. 46, n. 10, p. 1106–1111, 2010.