

**A utilização da síntese verde na produção de nanopartículas magnéticas de
óxido de ferro: uma análise bibliométrica**
**The use of green synthesis in the production of iron oxide magnetic
nanoparticles: a bibliometric analysis**
**La utilización de la síntesis verde en la producción de nanopartículas magnéticas de
óxido de hierro: un análisis bibliométrico**

Luana Miranda de Souza

Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

E-mail: Luana.ifes@hotmail.com

Paulo Sérgio da Silva Porto

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6486-7813>

Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

E-mail: Pssporto@gmail.com

Eduardo Perini Muniz

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0500-4786>

Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

E-mail: Eduardo.muniz@hotmail.com

Recebido: 12/07/2018 – Aceito: 20/08/2018

Resumo

As nanopartículas magnéticas de óxido de ferro têm chamado grande atenção em pesquisas recentes, devido a sua variedade de aplicação em diversas áreas. Essas nanopartículas podem ser produzidas por diferentes métodos, dentre os quais se podem citar, co-precipitação, microemulsão, hidrotérmico, sol-gel, entre outros. Entretanto nesses processos de síntese, muitas vezes são utilizados solventes tóxicos e surfactantes que poderiam ser evitados utilizando a síntese verde (*green synthesis*). Nesta os produtos tóxicos são substituídos por materiais verdes (casca de frutas e folhas de plantas), o que resulta na minimização do custo de produção das nanopartículas. Essa síntese é considerada ambientalmente amigável, quando o interesse é a remoção de contaminantes em água. Ao eliminar os produtos tóxicos remanescentes da rota de síntese, as nanopartículas são consideradas biocompatíveis, podendo ser aplicadas em áreas da biomedicina. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo realizar uma revisão bibliométrica sobre a utilização da síntese verde na produção de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro. A análise bibliométrica foi realizada coletando-se artigos na

base *Web of Science*. A partir da seleção e leitura de artigos verificou-se que o Irã, Índia e China foram os países que mais publicaram sobre o tema investigado. Acredita-se que, devido aos fortes investimentos na área de nanotecnologia, e a forte demanda de resíduos sólidos contribuíram para o surgimento de nova tendência de obtenção de óxidos de ferro. Os dados coletados indicaram que a utilização de materiais verdes na síntese verde de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro é um tema recente entre os pesquisadores.

Palavras-chave: Reciclagem; nanotecnologia; processos de fabricação.

Abstract

Recent research has shown a growing interest in iron oxide magnetic nanoparticles because they can be applied in many areas. These nanoparticles can be produced by different methods, such as, co-precipitation, microemulsion, hydrothermal, sol-gel, among others. In these synthetic processes, toxic solvents and surfactants are often used. Those could be avoided using green synthesis, in which the toxic products are replaced by green materials (fruit peels and plant leaves), this type of synthesis decreases the cost of production of the nanoparticles and it is considered environmentally friendly when the interest is the removal of contaminants in water. By eliminating remaining toxic products from the synthetic pathway nanoparticles are considered biocompatible and can be used in biomedicine. In this way, this work aims to carry out a bibliometric analysis on the use of green synthesis in the production of iron oxide magnetic nanoparticles. The bibliometric analysis was performed by collecting articles in the Web of Science database. From the reading of these articles it was possible to verify the countries that publish the most in the area: Iran, India and China respectively, due to the strong investments in the field of nanotechnology. The research also showed that this type of synthesis is a recent topic among the researchers, it was also possible to verify the green materials that are currently used in the green synthesis of iron oxide magnetic nanoparticles.

Keywords: Recycling; nanotechnology; manufacture.

Resumen

Las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro han llamado gran atención en investigaciones recientes, debido a su variedad de aplicación en diversas áreas. Estas nanopartículas pueden ser producidas por diferentes métodos, entre los cuales se pueden citar, co-precipitación, microemulsión, hidrotérmico, sol-gel, entre otros. Sin embargo, en estos procesos de síntesis, a menudo se utilizan solventes tóxicos y surfactantes que podrían ser evitados utilizando la síntesis verde (green spectrum). En esta, los productos tóxicos son sustituidos por materiales verdes (cáscara de frutas y hojas de plantas), lo que resulta en la minimización del costo de producción de las nanopartículas. Esta síntesis es considerada

ambientalmente amigable, cuando el interés es la remoción de contaminantes en agua. Al eliminar los productos tóxicos remanentes de la ruta de síntesis, las nanopartículas se consideran biocompatibles, pudiendo ser aplicadas en áreas de la biomedicina. De esta forma, este trabajo tuvo como objetivo realizar una revisión bibliométrica sobre la utilización de la síntesis verde en la producción de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro. El análisis bibliométrico se realizó recogiendo artículos en la base Web of Science. A partir de la selección y lectura de artículos se verificó que Irán, India y China fueron los países que más publicaron sobre el tema investigado. Se cree que, debido a las fuertes inversiones en el área de nanotecnología, y la fuerte demanda de residuos sólidos contribuyeron al surgimiento de una nueva tendencia a la obtención de óxidos de hierro. Los datos recogidos indicaron que la utilización de materiales verdes en la síntesis verde de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro es un tema reciente entre los investigadores.

Palabras clave: Reciclaje; nanotecnología; procesos de fabricación.

1. Introdução

A síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro vem despertando atenção, devido às suas propriedades e aplicações em vários campos da ciência. Dentre as nanopartículas de óxido de ferro, a magnetita (Fe_3O_4) tem se destacado entre os pesquisadores devido ao seu comportamento superparamagnético. Estes materiais podem ser empregados em várias aplicações que englobam desde materiais de gravação, remoção de metais pesados em água, liberação de fármacos, armazenamento magnético, biossensores, bioseparação, agentes de contraste para ressonância magnética e tratamento de hipertermia de câncer (MISHRA *et al.*, 2016).

As aplicações das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro tem motivado o desenvolvimento de uma diversidade de rotas de síntese. Nesse contexto, a pulverização iônica (SWIHART, 2003), sol-gel (LU *et al.*, 2002), co-precipitação (TRONC; JOLIVET; MASSART, 1989), hidrotérmico (CHEN *et al.*, 2009), combustão (KIRAN; SUMATHI, 2017) e microemulsão (PILLAI; SHAH, 1996) representam exemplos de aplicações registrados em referências de forte relevância. Entretanto em muitas dessas técnicas, são utilizados solventes tóxicos e surfactantes, o que torna necessária a remoção de substâncias químicas perigosas que são subprodutos da rota de síntese (THAKKAR; MHATRE; PARIKH, 2010). Segundo Anastas e Warner (2000), esses materiais tóxicos poderiam ser evitados utilizando-se a química verde, uma vez que esta aborda um conjunto de princípios

que incentivam o desenvolvimento de produtos e processos com o intuito de reduzir consideravelmente o uso e geração de substâncias perigosas.

A química verde e sua aplicação em nanotecnologia incluem o desenvolvimento de sínteses por meio de materiais renováveis, como extrato aquoso de casca de frutas e folhas, utilizando meio de reação não perigoso e solvente não tóxico. A aplicação dos princípios da química verde já reduziu o uso de solventes e outros ingredientes considerados tóxicos, melhorando as condições de reação, materiais e a eficiência dos processos químicos, mediante a utilização de recursos renováveis (VIRKUTYTE; VARMA, 2011).

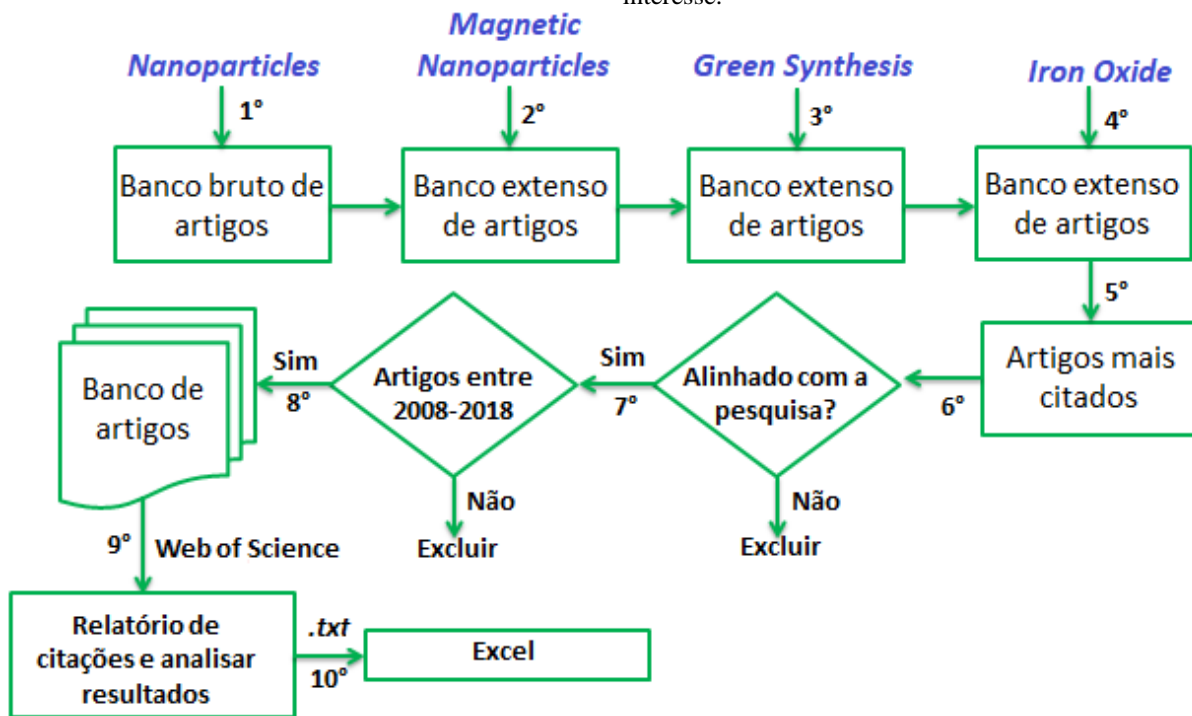
Em pesquisas recentes, vários autores sintetizaram com sucesso nanopartículas usando materiais verdes naturais, como extrato de folhas e frutas (Ehrampoush *et al.*, 2015; Ebrahiminezhad *et al.*, 2017). Isso porque estes materiais são encontrados facilmente, são rentáveis e não agredem o meio ambiente. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo principal realizar uma revisão bibliométrica buscando o cenário geral e atual dos avanços tecnológicos e científicos, realizados no estudo de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro.

A revisão bibliométrica pode ser caracterizada pela série de busca dos dados estatísticos de um conjunto bibliográfico, visando direcionar o conhecimento científico de um determinado tema, envolvendo a contagem de documentos, a análise de periódicos, artigos, autores e palavras chave (ENSSLIN *et al.*, 2010; ENSSLIN; ENSSLIN, 2012; ENSSLIN; PINTO, 2013). Para a coleta dos artigos referentes ao tema, foi utilizada como ferramenta a base *Web of Science*, para estudar e analisar quais são os materiais verdes que estão sendo utilizados nas pesquisas recentes.

2. Metodologia

Para atingir o objetivo, foi realizada uma revisão bibliométrica no banco de artigos da base *Web of Science*[®]. A princípio foi aplicada uma pesquisa investigativa, consistindo na procura por artigos que abrangessem em seus tópicos (título, palavras chave e resumo) a palavra “*nanopartículas*”, neste primeiro momento os artigos foram filtrados utilizando o espaço de tempo total da base de dados (1945-2018). Toda a pesquisa na base *Web of Science* foi realizada no modo pesquisa avançada, com os seguintes filtros (língua: inglês; tipo de documento: artigos). Na Figura 1 observa-se o fluxograma da metodologia utilizada para seleção dos artigos.

Figura 1 – Fluxograma da metodologia utilizada para seleção dos artigos relacionados ao tema de interesse.



Fonte: Próprio autor.

A fim de melhorar o refinamento dos artigos, na segunda etapa foram objetos de pesquisa as palavras “*magnetic nanoparticles*”. Essa etapa reduziu consideravelmente a quantidade de artigos exibidos. Na terceira e quarta etapa foram acrescentadas mais quatro palavras “*green synthesis*” e “*iron oxide*”, respectivamente. Este procedimento teve por objetivo identificar uma amostragem mais significativa dos artigos. Na quinta etapa estes foram organizados por número de citações, sendo ordenados do mais citado para o menos citado. Depois foram selecionados, a partir da leitura, somente àqueles alinhados com a pesquisa. Por fim, foram selecionados os artigos publicados no período de 2008-2018, para compor o banco de artigos final.

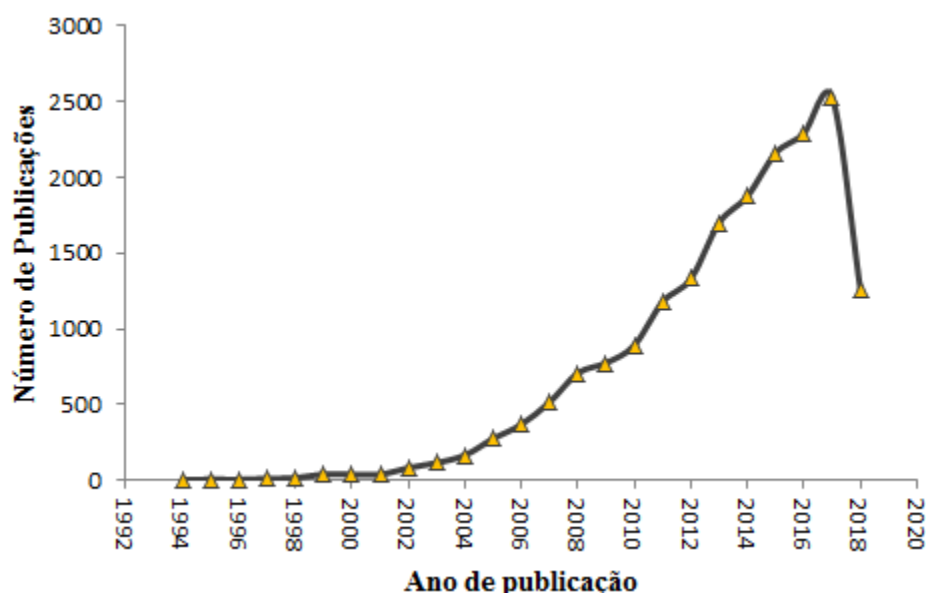
Foi construído o banco final de artigos para adquirir as informações necessárias sobre a base de dados, o que possibilitou realizar o *download* em formato *.txt* do relatório de citações que contém o número total de citações, o valor *h-index* e a média de citação por ano de cada artigo. A partir das análises disponíveis em formato *.txt*, na própria base *Web of Science*, foi possível gerar o gráfico de número de publicações por ano e o número de publicações por países. É importante dizer que mesmo obtendo o banco final de artigos, análises foram realizadas também nos bancos extensos de artigos da segunda, terceira e quarta etapa.

3. Resultados e Discussão

Utilizando-se a palavra “*nanoparticles*” como objeto de pesquisa no banco bruto de artigos da base *Web of Science*, foram encontrados 469.201 artigos. Porém, entre os resultados haviam artigos que abordavam a síntese de nanopartículas não magnéticas, não sendo o foco deste trabalho.

Acrescentando uma segunda restrição ao pesquisar por “*magnetic nanoparticles*”, o número de registros encontrados reduziu para 18.419 artigos. Identificou-se que os primeiros artigos que iniciaram a sintetizar e caracterizar nanopartículas magnéticas encontram-se publicados a partir do anos de 1994 (Figura 2).

Figura 2 – Número de publicações por ano com o tema nanopartículas magnéticas.



Fonte: Próprio autor.

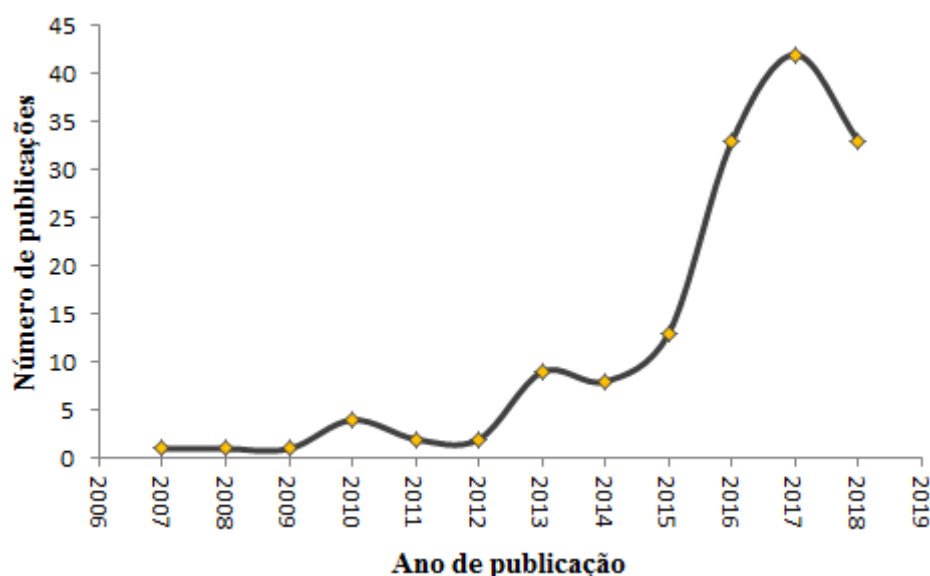
Neste ano, foram publicados quatro artigos, sendo em um destes os autores Yaacob *et al.*, (1994) que conseguiram obter ferro alfa (α -Fe) ou magnetita (Fe_3O_4), com diâmetro médio de 2,6 nm. O trabalho foi publicado nos Estados Unidos da América (EUA), na revista *Journal of Colloid and Interface Science*. As demais publicações são referentes aos países: França, Alemanha e Dinamarca, o que revela não só o interesse dos Estados Unidos em estudar nanopartículas magnéticas, mas também países da Europa.

Na Figura 2 é possível notar que a partir de 2004 o número de publicações envolvendo o tema cresce consideravelmente, chegando a 2.531 artigos publicados em 2017. Note que em 2018 o número de publicações é menor se comparado a 2017, pelo fato de não ter finalizado o registro de todas as publicações, até o presente momento, pois o ano ainda não acabou. Dessa forma, é possível que quando a base *Web of Science* atualizar o banco de

artigos até o ano de 2019, o número de publicações de 2018 supere o número de publicações de 2017.

Quando foram incluídas na pesquisa as palavras “*green synthesis*”, o número de artigos indexados na base do *Web of Science* caiu para 149, e a pesquisa revelou que a síntese em estudo começou a ser utilizada em 2007. Esta observação pode ser evidenciada na Figura 3. Nota-se que após o ano de 2014 o número de publicações envolvendo a síntese verde de nanopartículas aumenta. Percebe-se também, que os estudos a cerca do tema estão sendo desenvolvidos, principalmente, nos últimos 10 anos.

Figura 3 – Número de publicações por ano com o tema síntese verde de nanopartículas magnéticas.



Fonte: Próprio autor.

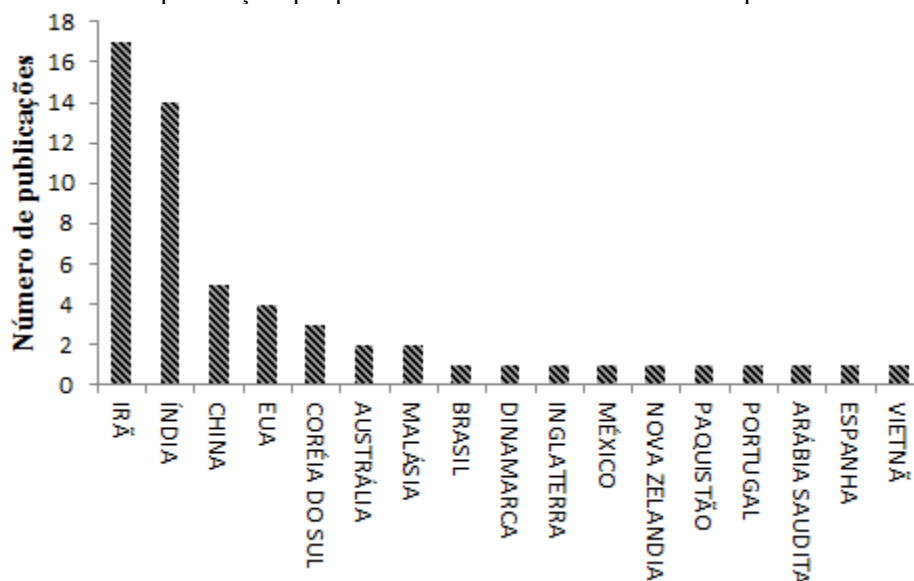
No primeiro trabalho publicado e intitulado “*Green*” *Synthesis of Size Controllable Prussian Blue Nanoparticles Stabilized by Soluble Starch*, os autores Zang *et al.*, (2007), desenvolveram uma rota “verde” usando o amido como agente de encapsulamento para preparar nanopartículas biocompatíveis de *Prussian Blue* (PB). Neste estudo foram utilizadas diferentes concentrações de amido para controlar a distribuição de diâmetro das partículas. Este estudo foi conduzido na China e publicado na revista *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*.

Na busca por artigos que envolvessem a síntese verde de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, foi realizado um refinamento com as palavras “*iron oxide*”. Isso resultou em 43 artigos, as sínteses de óxido de ferro utilizando materiais verdes começaram a surgir em 2009. Como exemplo os autores Wang *et al.*, (2009), sintetizaram magnetita (Fe_3O_4), usando arginina como meio alcalino e agente funcionalizante. Para esses autores a cobertura das

nanopartículas de óxido de ferro com moléculas de arginina, as torna biocompatíveis e altamente dispersíveis em água.

Na Figura 4 é possível observar o número de publicações por países, envolvendo o tema síntese verde de nanopartículas de óxido de ferro, destaca-se o Irã em números de publicações. Segundo Farshchi *et al.*, (2011), foi estabelecido um plano de ação estratégico para o desenvolvimento da nanotecnologia no Irã em um período de 10 anos, entre 2005 e 2015.

Figura 4 – Número de publicações por país com o tema síntese verde de nanopartículas de óxido de ferro.



Fonte: Próprio autor.

O governo iraniano também definiu um orçamento nacional de cerca de 18 milhões de dólares destinado especialmente a nanotecnologia, pesquisa e desenvolvimento, sendo que, este orçamento deve aumentar com o passar dos anos. Outro orçamento de 13 milhões de dólares está destinado a apoiar novas empresas além daquelas já existentes, mas inovadoras neste campo. O objetivo foi realizar esforços para produzir riqueza e melhorar a qualidade de vida dos habitantes, por meio do desenvolvimento seguro e saudável da nanotecnologia. Isso pode explicar o porquê do Irã está liderando o ranking de publicações relacionadas à síntese verde de nanopartículas óxido de ferro (FARSHCHI *et al.*, 2011).

O segundo país com maior registro de publicações sobre o tema é a Índia. Notou-se que o país tem investido em nanotecnologia como uma área distinta de pesquisa desde 2001. O principal motivo tem sido o desejo de estar na vanguarda dessa tecnologia. Desde o início, a prioridade do governo indiano foi criar uma forte base institucional, infraestrutura de apoio e mão de obra qualificada para desenvolver a nanociência. A Índia também entrou em

programas bilaterais de nanotecnologia com a União Europeia, Alemanha, Itália, Taiwan e EUA. Entre os resultados estava à criação, em 2004, de um Centro Nacional de Nanomateriais em colaboração com EUA, Alemanha, Japão, Rússia e Ucrânia (BEUMER; BHATTACHARYA, 2013).

Em terceiro lugar está a China, os programas e iniciativas sobre nanotecnologia no país foram iniciados na década de 80. Cerca de 1000 empresas na China podem estar envolvidas com a nanotecnologia, sendo os principais nanoproductos chineses os pós de óxidos, metais, nanotubos de carbono, seus diversos derivados, e suas aplicações, tais como revestimentos, fibras, tecidos, papéis, cerâmicas, catalisadores e nanomedicina, etc (ZHAO;ZHAO;WANG, 2007).

O Brasil aparece em oitavo lugar, com apenas uma publicação, esta posição pode ser melhorada, ao estimular um maior interesse pelo tema. Uma vez que estes materiais verdes estão dispostos em abundância no país, tanto como resíduos da indústria, como biomassa em estado natural.

Dos 43 artigos com o tópico “*magnetic nanoparticles*”, “*green synthesis*” e “*iron oxide*”, 10 foram selecionados para o banco final de artigos, estes apresentaram uma média de citação por artigo igual a 21,11. Os títulos dos artigos, autores e média de citação por ano para cada artigo estão dispostos na Tabela 1. Note que o artigo com média de citação por ano igual zero, foi publicado recentemente, em 2017.

Tabela 1 – Artigos refinados pelo tópico “*magnetic nanoparticles*”, “*green synthesis*” e “*iron oxide*” na base *Web of Science*.

Título	Autores	Citação por ano (média)
Green synthesis of metal nanoparticles: Biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization	Virkutyte <i>et al.</i> , (2011)	17
One-pot green synthesis of biocompatible arginine-stabilized magnetic nanoparticles	Wang <i>et al.</i> , (2009)	3,8
Cadmium removal from aqueous solution by green synthesis iron oxide nanoparticles with tangerine peel extract	Ehrampoush <i>et al.</i> , (2015)	3,5
Bio inspired green synthesis of Ni/Fe ₃ O ₄ magnetic nanoparticles using Moringa oleifera leaves extract: A magnetically recoverable catalyst for organic dye degradation in aqueous solution	Prasad <i>et al.</i> , (2017)	3
A facile green synthesis of spherical Fe ₃ O ₄ magnetic nanoparticles and their effect on degradation of methylene blue in aqueous solution	Prasad <i>et al.</i> , (2016)	2
Green synthesis of magnetic iron nanoparticles coated by olive oil and verifying its efficiency in extraction of nickel from environmental samples via UV-vis spectrophotometry	Es'haghi <i>et al.</i> , (2016)	1,67
Green synthesis and characterization of zero-valent iron nanoparticles using stinging nettle (<i>Urtica dioica</i>) leaf extract	Ebrahiminezhad <i>et al.</i> , (2017)	1,5
Facile one-pot phytosynthesis of magnetic nanoparticles using potato extract and their catalytic activity	Buazar <i>et al.</i> , (2016)	0,67
In vitro magnetic hyperthermia using polyphenol-coated Fe ₃ O ₄ @gamma Fe ₂ O ₃ nanoparticles from <i>Cinnamomum verum</i> and <i>Vanilla planifolia</i> : the concert of	Ramirez <i>et al.</i> , (2018)	1

green synthesis and therapeutic possibilities

Bio-inspired green synthesis of RGO/Fe ₃ O ₄ magnetic nanoparticles using Murrayakoenigii leaves extract and its application for removal of Pb(II) from aqueous solution	Prasad <i>et al.</i> , (2017)	0
--	-------------------------------	---

Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 2, estão indicados os tipos de materiais que foram utilizados para a síntese verde de nanopartículas de óxido de ferro em cada artigo selecionado. Virkutyte e Varma (2011) fizeram uma revisão para analisar o estado-da-arte sobre o uso de homopolímeros e copolímeros biocompatíveis e biodegradáveis, bem como o uso de enzimas para a produção de nanopartículas metálicas ambientalmente amigáveis, seletivas e ativas para as várias aplicações. Estes concluíram que homopolímeros, copolímeros e enzimas como agentes redutores e/ou estabilizantes são eficientes na estabilização das nanopartículas metálicas e na funcionalização de suas superfícies. Para os autores a utilização de vias "verdes" é algo novo, sendo necessário um melhor entendimento dos mecanismos de redução e estabilização, destas vias.

Tabela 2: Tipos de materiais utilizados na síntese de nanopartículas de óxido de ferro.

Título	Autores	Material para síntese
Green synthesis of metal nanoparticles: Biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization	Virkutyte <i>et al.</i> , (2011)	Homopolímero biocompatível e enzimas
One-pot green synthesis of biocompatible arginine-stabilized magnetic nanoparticles	Wang <i>et al.</i> , (2009)	Arginina
Cadmium removal from aqueous solution by green synthesis iron oxide nanoparticles with tangerine peel extract	Ehrampoush <i>et al.</i> , (2015)	Casca de tangerina
Bio inspired green synthesis of Ni/Fe ₃ O ₄ magnetic nanoparticles using Moringa oleifera leaves extract: A magnetically recoverable catalyst for organic dye degradation in aqueous solution	Prasad <i>et al.</i> , (2017)	Moringa oleifera
A facile green synthesis of spherical Fe ₃ O ₄ magnetic nanoparticles and their effect on degradation of methylene blue in aqueous solution	Prasad <i>et al.</i> , (2016)	Casca de abóbora
Green synthesis of magnetic iron nanoparticles coated by olive oil and verifying its efficiency in extraction of nickel from environmental samples via UV-vis spectrophotometry	Es'haghi <i>et al.</i> , (2016)	Azeite de oliva
Green synthesis and characterization of zero-valent iron nanoparticles using stinging nettle (<i>Urtica dioica</i>) leaf extract	Ebrahiminezhad <i>et al.</i> , (2017)	Folha de urtiga
Facile one-pot phytosynthesis of magnetic nanoparticles using potato extract and their catalytic activity	Buazar <i>et al.</i> , (2016)	Batata rica em amido
In vitro magnetic hyperthermia using polyphenol-coated Fe ₃ O ₄ @gamma Fe ₂ O ₃ nanoparticles from <i>Cinnamomum verum</i> and <i>Vanilla planifolia</i> : the concert of green synthesis and therapeutic possibilities	Ramirez <i>et al.</i> , (2018)	Caneleira e orquídea
Bio-inspired green synthesis of RGO/Fe ₃ O ₄ magnetic nanoparticles using Murrayakoenigii leaves extract and its application for removal of Pb(II) from aqueous solution	Prasad <i>et al.</i> , (2017)	Folha de murraya koenigii

Fonte: Próprio autor.

Como mencionado anteriormente, os autores Wang *et al.*, (2009) sintetizaram

magnetita (Fe_3O_4), usando arginina como meio alcalino e agente funcionalizante, para estes a cobertura das nanopartículas de óxido de ferro com moléculas de arginina, as torna biocompatíveis e altamente dispersíveis em água. Estes desenvolveram uma síntese verde, para o preparo de nanopartículas de magnetita aminofuncionalizadas a partir da reação de $FeCl_2$ com arginina sob atmosfera de nitrogênio a 15 °C. Como resultado, verificaram que o tamanho das partículas pode ser controlado variando-se a razão molar de Fe^{2+} /arginina e o tempo de reação. Os autores averiguaram que em condições de reação similar, esta síntese também é eficiente na produção de nanopartículas de manganês e ferrita de cobalto.

Em seus estudos Ehrampoush *et al.*, (2015), sintetizaram nanopartículas de óxido na presença de extrato de casca de tangerina. As nanopartículas de óxido de ferro foram preparadas pelo método de co-precipitação, e utilizadas como adsorvente para remoção de íons cádmio em solução contaminada. Os autores verificaram que o extrato da casca de tangerina pode controlar o tamanho e a morfologia das nanopartículas durante o processo de síntese. Os resultados obtidos desta investigação indicaram que o adsorvente sintetizado foi capaz de remover os íons de cádmio.

Prasad *et al.*,(2017), desenvolveram um método simples, econômico e de baixo custo para a síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro suportadas em níquel (Ni/Fe_3O_4), usando extrato de folhas de Moringa oleifera como agente redutor e capeador. A atividade catalítica das nanopartículas de Ni/Fe_3O_4 foi confirmada com estudos de adsorção de corantes. Os resultados mostraram que as nanopartículas são catalisadores eficientes na degradação do corante malaquita verde.

Prasad *et al.*,(2015) produziram e caracterizaram nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, magnetita (Fe_3O_4). A síntese verde foi realizada usando o extrato da casca de abóbora como agente redutor e limitante. As nanopartículas apresentaram comportamento paramagnético e boa área superficial, podendo serem utilizadas como material adsorvente em tratamento de águas residuais em escala comercial.

Es'haghi *et al.*, (2016) realizaram a síntese e funcionalização de nanopartículas magnéticas de ferro por meio da síntese verde, foi utilizado azeite de oliva para o revestimento das nanopartículas. Estas foram sintetizadas à base de $FeCl_2$ e $FeCl_3$ pelo método de co-precipitação, as nanopartículas apresentaram comportamento superparamagnético e foram utilizadas para extrair e medir níquel no solo.

Ebrahiminezhad *et al.*, (2017) utilizaram pela primeira vez extrato aquoso de folhas de *Urtica dioica* (urtiga) como fonte sustentável de redução, e agente de cobertura para sintetizar nanopartículas de ferro. Após a caracterização, as nanopartículas sintetizadas apresentaram

forma esférica, com diâmetros variando de 21 a 71 nm e uma média de tamanho de partícula de 46 nm. Entretanto os autores afirmaram que as nanopartículas de ferro preparadas se apresentaram amorfas, tendo baixo valor de magnetização de saturação $MS = 0,14$ emu/g.

Buazar *et al.*, (2016), estudaram a síntese verde de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), usando extrato caseiro de batata rico em amido e água como meio de reação. Estes indicaram que nesta abordagem, o extrato de batata rico em amido opera como agente redutor e como uma camada estabilizadora para nanopartículas de Fe_3O_4 . As nanopartículas apresentaram comportamento superparamagnético, exibindo atividade catalítica para a remoção do contaminante orgânico azul de metileno, em águas residuais a temperatura ambiente.

Ramirez *et al.*, (2018), desenvolveram uma nova rota de síntese verde para produzir nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4), a partir de extratos das plantas *Vanilla planifolia* (espécie de orquídea) e *Cinnamomun verum* (espécie de caneleira). As nanopartículas sintetizadas apresentaram diâmetros entre 10 e 14 nm, e os maiores valores de magnetização de saturação encontrados até o momento a partir de amostras biossintéticas, $MS = 70,84$ emu/g (*C. verum*) e $MS = 59,45$ emu/g (*V. planifolia*).

Prasad *et al.*, (2017) relataram uma abordagem para remover íons tóxicos de metal pesado de Pb (II) por nanocompósito reduzido de óxido de grafeno/óxido de ferro (RGO/Fe_3O_4), sintetizadas via rota verde com extrato de folhas de *Murraya koenigii* (planta indiana), esta é utilizada como agente redutor e limitador. Segundo os autores o Pb (II) é um metal pesado tóxico que pode causar grandes transtornos ambientais, seus compostos eram frequentemente usados em tintas de impressão e indústrias de baterias. Como resultado os nanocompósitos sintetizados apresentaram boa adsorção podendo serem facilmente removidos por separação magnética.

Note que os trabalhos pouco mencionaram a utilização das nanopartículas para fins tecnológicos, como a produção de sensores, materiais de gravação etc. Isto se deve ao fato dos pesquisadores estarem estudando sínteses menos tóxicas, para que as nanopartículas possam ser ambientalmente amigáveis, na remoção de contaminantes em água, e serem biocompatíveis para as aplicações em biomedicina.

4. Considerações finais

Neste estudo foi realizada uma revisão bibliométrica sobre a aplicação da síntese verde na produção de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, coletando artigos na base

científica *Web of Science*. O trabalho contribuiu evidenciando com base em pesquisas, os países que mais publicaram na área de nanotecnologia. Mostrou também que a síntese verde é um tema recente entre os pesquisadores, além de investigar os materiais que estão sendo utilizados para sintetizar este tipo de nanopartícula magnética, materiais estes, que quando utilizados substituem ingredientes tóxicos, melhoram as condições de reação, a eficiência dos processos químicos e diminui também o custo de produção das nanopartículas.

A revisão bibliométrica permitiu analisar o crescente interesse dos pesquisadores quanto ao tema, nota-se o empenho nas produções científicas atuais, para substituir os solventes e surfactantes tóxicos que são utilizados na rota de síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro. Esta permitiu também constatar o interesse de alguns países em investir em nanotecnologia, uma vez que esta é uma área que permite diferentes aplicações, desde produtos tecnológicos da engenharia a biomedicina.

Como os estudos sobre a síntese verde são recentes, percebe-se o interesse dos pesquisadores em realizar diversos experimentos com diferentes tipos de materiais verdes, dentre os quais são relatados frutas e extrato aquoso de folhas de diferentes plantas. As nanopartículas magnéticas de óxido de ferro produzidas a partir da síntese verde apresentaram o diâmetro de partículas de interesse dos pesquisadores, e a característica mais importante para a sua aplicação, o comportamento paramagnético. Foi visto que essas nanopartículas podem ser aplicadas na biomedicina em tratamento de hipertermia de câncer, remoção de metal pesado em água, remoção de contaminantes orgânicos, corantes, remoção de contaminantes no solo.

Para trabalho futuro, sugere-se investigar os tipos de materiais que vêm sendo utilizados pelos pesquisadores, a fim de funcionalizar a superfície das nanopartículas magnéticas, não somente as nanopartículas de óxido de ferro, mas todas que apresentam comportamento paramagnético. É importante destacar também, para qual aplicação estas nanopartículas funcionalizadas estão sendo estudadas e utilizadas.

Agradecimento

Os autores agradecem o apoio da CAPES no desenvolvimento deste trabalho, por meio da concessão de bolsa de pesquisa

Referências

ANASTAS, Paul T.; WARNER, John Charles. Green chemistry: theory and practice. **Oxford: Oxford university press**, 2000.

BEUMER, Koen; BHATTACHARYA, Sujit. Emerging technologies in India: developments, debates and silences about nanotechnology. **Science and Public Policy**, v. 40, n. 5, p. 628-643, 2013.

BUAZAR, Foad *et al.* Facile one-pot phytosynthesis of magnetic nanoparticles using potato extract and their catalytic activity. **Starch-Stärke**, v. 68, n. 7-8, p. 796-804, 2016.

CHEN, Jie *et al.* Preparation of Fe₃O₄ nanoparticles with adjustable morphology. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, n. 1-2, p. 898-902, 2009.

EBRAHIMINEZHAD, Alireza *et al.* Green synthesis and characterization of zero-valent iron nanoparticles using stinging nettle (*Urtica dioica*) leaf extract. **Green Processing and Synthesis**, v. 6, n. 5, p. 469-475, 2017.

EHRAMPOUSH, Mohammad Hassan *et al.* Cadmium removal from aqueous solution by green synthesis iron oxide nanoparticles with tangerine peel extract. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 13, n. 1, p. 84, 2015.

ENSSLIN, Leonardo *et al.* Avaliação do desempenho de empresas terceirizadas com o uso da metodologia multicritério de apoio à decisão-constructivista. **Pesquisa Operacional**, v. 30, n. 1, p. 125-152, 2010.

ENSSLIN, Leonardo; ROLIM ENSSLIN, Sandra; DE MORAES PINTO, Hugo. Processo de investigação e Análise bibliométrica: Avaliação da Qualidade dos Serviços Bancários. **RAC-Revista de Administração Contemporânea**, v. 17, n. 3, 2013.

ENSSLIN, Sandra Rolim; DE SOUZA, Marcel Viana; ENSSLIN, Leonardo. Um estudo de caso sobre gestão de portfólio de produtos e apoio à decisão multicritério. **Produto & Produção**, v. 13, n. 2, 2012.

ES'HAGHI, Zarrin; VAFAEINEZHAD, Fatemeh; HOOSHMAND, Sara. Green synthesis of magnetic iron nanoparticles coated by olive oil and verifying its efficiency in extraction of nickel from environmental samples via UV–vis spectrophotometry. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 403-409, 2016.

FARSHCHI, Parvin *et al.* Nanotechnology in the public eye: the case of Iran, as a developing country. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 8, p. 3511-3519, 2011.

KIRAN, Venkat Savunthari; SUMATHI, Shanmugam. Comparison of catalytic activity of bismuth substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by combustion and co-precipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 421, p. 113-119, 2017.

LU, Yu *et al.* Modifying the surface properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a sol– gel approach. **Nano letters**, v. 2, n. 3, p. 183-186, 2002.

MISHRA, Abhijeet *et al.* Reusable Green Synthesized Biomimetic Magnetic Nanoparticles for Glucose and H₂O₂ Detection. **BioNanoScience**, v. 6, n. 2, p. 93-102, 2016.

PILLAI, V.; SHAH, D. O. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 163, n. 1-2, p. 243-248, 1996.

PRASAD, Cheera *et al.* A facile green synthesis of spherical Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and their effect on degradation of methylene blue in aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 993-998, 2016.

PRASAD, Cheera *et al.* Bio inspired green synthesis of Ni/Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using *Moringa oleifera* leaves extract: A magnetically recoverable catalyst for organic dye degradation in aqueous solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 700, p. 252-258, 2017.

PRASAD, Cheera *et al.* Bio-inspired green synthesis of RGO/Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using *Murrayakoenigii* leaves extract and its application for removal of Pb (II) from aqueous solution. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 5, p. 4374-4380, 2017.

RAMIREZ-NUÑEZ, A. L. *et al.* In vitro magnetic hyperthermia using polyphenol-coated Fe₃O₄@ γ Fe₂O₃ nanoparticles from *Cinnamomun verum* and *Vanilla planifolia*: the concert of green synthesis and therapeutic possibilities. **Nanotechnology**, v. 29, n. 7, p. 074001, 2018.

SWIHART, Mark T. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 8, n. 1, p. 127-133, 2003.

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.

TRONC, E.; JOLIVET, J. P.; MASSART, R. Defect spinel structure in iron oxide colloids. **Materials Research Bulletin**, v. 17, n. 11, p. 1365-1369, 1982.

VIRKUTYTE, Jurate; VARMA, Rajender S. Green synthesis of metal nanoparticles: biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization. **Chemical Science**, v. 2, n. 5, p. 837-846, 2011.

WANG, Zhongjun *et al.* One-pot green synthesis of biocompatible arginine-stabilized magnetic nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 20, n. 46, p. 465606, 2009.

YAACOB, Iskandar I. *et al.* Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles in spontaneously generated vesicles. **Journal of colloid and interface science**, v. 168, n. 2, p. 289-301, 1994.

ZHANG, Qian; ZHANG, Ling; LI, Jinghong. "Green" Synthesis of Size Controllable Prussian Blue Nanoparticles Stabilized by Soluble Starch. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 7, n. 12, p. 4557-4561, 2007.

ZHAO, Feng; ZHAO, Yuliang; WANG, Chen. Activities related to health, environmental and societal aspects of nanotechnology in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, n. 8-9, p. 1000-1002, 2008.