

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO COMPLEXADAS COM MOLÉCULAS DE POLIFENÓIS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES E PURIFICAÇÃO DA ÁGUA

Carlos Wallace de Mendonça (IC) e Anamaria Dias Pereira Alexiou (Orientadora)

Apoio: PIBIC Mackenzie

RESUMO

As nanopartículas de ferro (NP-Fe) têm atraído bastante atenção por causa de suas propriedades promissoras, como em remediação ambiental. Atualmente, a preocupação com o meio ambiente tem exigido métodos menos poluentes e economicamente viáveis. Nesse trabalho, obtiveram-se as NP-Fe através do Método Verde, utilizando a reação do extrato aquoso de pó de casca de eucalipto com solução 0,1 mol/L de cloreto férrico. O extrato obtido foi caracterizado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e as NP-Fe por análise elementar, espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES), espectroscopia eletrônica (UV-Vis) e vibracional (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A análise do cromatograma do extrato mostrou que ele é composto principalmente por derivados do ácido elágico e gálico. As imagens das NP-Fe no estado sólido apresentam grãos da ordem de microns, mas em solução o tamanho das partículas diminui e deve atingir a escala nanométrica de acordo com a literatura (WANG, 2013). O corante Cristal Violeta (CV) foi utilizado nesse estudo para avaliar a capacidade adsorviva do material obtido. Os espectros eletrônicos da solução de CV apresentam uma banda em 575 nm, cuja intensidade diminui com a adição das NP-Fe. Foram empregadas diferentes quantidades de NP-Fe (10, 40, 80 e 100 mg) e percebeu-se que quando se utiliza 10 mg de Fe-NP, o espectro eletrônico do CV praticamente não se altera. Quanto maior a quantidade de NP-Fe, mais corante é adsorvido.

Palavras-chave: eucalipto, nanopartículas, ferro.

ABSTRACT

Iron nanoparticles (Fe-NP) have attracted considerable attention because of their promising properties, such as in environmental remediation. Today, concern for the environment has required less polluting and economically viable methods. In this work, the NP-Fe were obtained through the Green Method, using the reaction of the aqueous extract of eucalyptus bark powder with 0.1 mol / L solution of ferric chloride. The extract was characterized by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and Fe-NP by elemental analysis, Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), Electronic (UV-Vis) and Vibrational Spectroscopy (FTIR) and Electronic Microscopy (SEM). Analysis of the chromatogram of the extract

showed that it is composed mainly of ellagic and gallic acid derivatives. The images of the NP-Fe in the solid state have grains of the order of microns, but in solution the particle size decreases and must reach the nanometric scale according to the literature (WANG, 2013). The crystal violet dye (CV) was used in this study to evaluate the adsorptive capacity of the obtained material. The electronic spectra of the CV solution present a band at 575 nm, whose intensity decreases with the addition of NP-Fe. Different amounts of NP-Fe (10, 40, 80 and 100 mg) were employed and it was observed that when using 10 mg of Fe-NP, the electronic spectrum of the CV practically does not change. The higher the amount of NP-Fe, the more dye is adsorbed.

Keywords: eucalyptus, nanoparticles, iron

1. INTRODUÇÃO

Há diversos métodos de síntese de nanopartículas de Ferro, algumas mais simples e outras mais complexas. Estudos recentes usam um procedimento mais simples, utilizando moléculas de polifenol (WANG, 2013; MACHADO et al., 2015), substâncias naturais encontradas em plantas, tais como flavonóides, taninos, lignanas, derivados de ácido cafeico, dentre outras (WANG, 2013).

A utilização de nanotecnologia para a remediação ambiental recebeu um apoio financeiro substancial, bem como a atenção de serviços fornecedores e da comunidade científica (KARN et al., 2009). Com isso, houve um crescimento de pesquisas científicas nessa área, patentes e projetos de pesquisa que forneceram conhecimento para o desenvolvimento de materiais e aplicações desses nanocompósitos. Uma destas aplicações é a nanorremediação, que se baseia no uso de nanomateriais reativos para degradar, transformar, destruir agentes contaminantes localizados nos solos e águas (MACHADO et al., 2015). Estes nanomateriais possuem capacidade de se infiltrarem através de poros muito pequenos na subsuperfície do solo ou para permanecer suspensos na água subterrânea, permitindo que as nanopartículas reajam mais, dispersem melhor e alcancem locais mais distantes do que partículas maiores. No entanto, em situações reais, e devido aos processos de aglomeração e de adsorção, os nanomateriais têm um reduzido raio de influência. Mesmo assim, nanomateriais têm um enorme potencial para remediação ambiental (MACHADO et al., 2015).

Entre os nanomateriais mais comuns, as nanopartículas de ferro de valência zero (nZVI) são as mais utilizadas amplamente e provaram ser extremamente eficaz para a remoção de uma grande variedade de poluentes, tais como produtos farmacêuticos, solventes clorados, metais, entre outros (MACHADO et al., 2015).

Assim, o objetivo desse trabalho é o de utilizar polifenóis extraídos da casca de eucalipto para sintetizar nanopartículas de Ferro-Polifenol, com um intuito de produzir um adsorvente que possa ser utilizado em remediação ambiental.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

NANOTECNOLOGIA

Pesquisadores estão otimistas em relação à ciência e tecnologia em nanoescala. Esse assunto tem atraído bastante atenção para diversas áreas de estudo, devido às propriedades específicas que materiais nanoestruturados apresentam, causando uma melhoria na qualidade de vida e na preservação do meio ambiente. Esperam também que

os avanços das pesquisas e estudos dessa área possam conduzir a uma revolução industrial, contribuindo para o crescimento econômico nesse século (FERREIRA; RANGEL, 2009). A manipulação de estruturas em nanoescala e sua integração para formar componentes e sistemas maiores são os objetivos principais de pesquisas em nanotecnologia.

Alguns países como os EUA, China, Coreia do Sul e Japão, investem bilhões de dólares em nanociência e nanotecnologia. O Brasil também investe nesse tipo de pesquisa, pelo Programa Nacional de Desenvolvimento em Nanociência e Nanotecnologia. Com relação à produção científica mundial, estudos preliminares indicaram um crescimento com cerca de 180 mil artigos publicados, a partir de 1994, relacionados a eixos temáticos em nanociência e nanotecnologia (FERREIRA; RANGEL, 2009). Em 2008, no mês de fevereiro, o termo nanotecnologia apareceu 14.951 vezes no *Web of Science* e 1730 vezes no *Science Direct*. Por sua vez, o termo nanomaterial foi citado em 615 artigos no *Web of Science* e 255 no *Science Direct*. Esses dados demonstram o crescimento da divulgação científica, importante para o desenvolvimento da sociedade. Mas, ainda há alguns desafios a serem superados e acredita-se que, por meio de parcerias e estratégias, de setores acadêmicos e industrial, a nanotecnologia pode cumprir seu papel no contexto sócio-econômico e tecnológico industrial (FERREIRA; RANGEL, 2009).

Espera-se que a nanotecnologia proporcione a geração de novos produtos e oportunidades de mercado, através da integração da ciência e tecnologia. A maioria das indústrias se beneficiará com os avanços e inovações da nanotecnologia. Se indústrias, academia e instituições governamentais colaborarem juntas, em escala mundial, irão acelerar o desenvolvimento de novos produtos (FERREIRA; RANGEL, 2009). Com esse crescimento, o tradicional modelo de negócio de larga escala deverá ser revisto, levando em consideração o elevado valor agregado dos nanomateriais, incluindo a importância do menor impacto ambiental durante a manufatura dos produtos. Os processos terão que ser mais limpos e possuírem maior eficiência no uso da energia e, possivelmente gerarão novas fontes de energia. A amplitude de produtos que utilizam a nanotecnologia beneficiará o consumidor, melhorando a qualidade de vida das pessoas em todo o mundo.

Os materiais nanoestruturados apresentam dimensões em tamanho nanométrico, na escala de 1/1.000.000.000, equivalente a um bilionésimo do metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Para ter uma ideia desse tamanho, basta comparar com uma praia de 1.000 km de extensão e um grão de areia com o tamanho de 1 mm. Esse grão está para a praia, assim como 1 nm está para o metro (HERMES; BASTOS, 2014).

NANOPARTÍCULAS DE FERRO

Com base nas propriedades intrínsecas do ferro zero-valente em nanoescala (nZVI), como tamanho pequeno da partícula, grande área superficial específica e leveza, as nanopartículas de ferro foram amplamente utilizadas como uma nova ferramenta para a remediação/tratamento de águas subterrâneas e águas residuais contaminadas com vários poluentes orgânicos e inorgânicos nos últimos 20 anos (XIAO GUANG et al., 2017). A liberação de águas poluídas próximo a corpos de água causa grandes danos aos animais e plantas aquáticos, pois os corantes e subprodutos alteram a química da água. Águas residuais coloridas interferem na transmissão da luz solar nos córregos, reduzindo a atividade da fotossíntese, resultando na destruição e interrupção gradual de ecossistemas aquáticos e, além disso, os corantes podem causar graves problemas de saúde (GAUNTAM et al., 2015).

Duas abordagens diferentes podem ser usadas para produzir nanomateriais: métodos *top-down* e *bottom-up*. O primeiro consiste na redução do tamanho da partícula através de processos mecânicos e/ou químicos e inclui gravura e/ou usinagem; enquanto o último promove o crescimento das partículas através de reações químicas, posicionamento e auto-montagem, entre outros (MACHADO et al., 2015). A síntese de Fe-NPs pode ser feita através de diversos métodos, entretanto o que mais chama atenção é o método de produção verde. Este método utiliza extratos aquosos com altas capacidades de redução que são obtidos a partir de materiais de origem natural, tais como folhas de chá, de arbustos e árvores (MACHADO et al., 2015), além do pó de cascas de eucalipto.

COMPOSTOS NATURAIS FENÓLICOS

Um dos componentes mais importantes e negligenciados hoje é 'natural'. Os compostos polifenólicos são ubíquos na vegetação, constituem uma parte importante da dieta humana e despertaram muito interesse devido às suas propriedades antioxidantes. Os flavonóides constituem o maior grupo de fenóis da planta e são antioxidantes muito eficazes. Atualmente, esforços foram feitos para transformar resíduos naturais em produtos de utilidade comercial, pois são muito ricos em compostos bioativos como vitaminas, minerais, aminoácidos, polifenóis, etc. Entre esses compostos bioativos, alguns elementos minerais essenciais desempenham um papel importante como co-fatores em muitos processos enzimáticos envolvidos em seres humanos, plantas, animais e micróbios do solo. Os materiais naturais ricos em polifenóis são de interesse para as indústrias de cosméticos, nutracêuticos, remédios e alimentares (SARANYA et al., 2016).

Até o presente momento, temos pouco conhecimento no que se refere ao uso de materiais naturais, especialmente os resíduos de plantas/árvores abundantemente disponíveis que descartamos todos os anos, quase 24 milhões de toneladas. Esse descarte abrange folhas, frutas, cascas, flores e recortes de grama, que possuem níveis elevados de minerais e antioxidantes fenólicos. Atualmente, a literatura disponível não descreveu a composição elementar completa e as gamas fenólicas de resíduos de plantas/árvores (SARANYA et al., 2016).

As propriedades antioxidantes de compostos de polifenóis são amplamente estudadas, embora o termo antioxidante tenha uma ampla gama de significados. A atividade antioxidante refere-se tanto à habilidade do composto de polifenol de prevenir danos causados por espécies reativas de oxigênio (tal como através de eliminação de radicais) ou para prevenir a geração dessas espécies (por ferro). A característica estrutural típica compartilhada pela maioria dos polifenóis é o sistema de anel flavan de três membros (Fig. 1), há uma ampla combinação de compostos de polifenóis, abrangendo coletivamente milhares de compostos diferentes, que são divididos em várias sub-classes, como as catequinas, flavonóis, flavanóis, flavonas, antocianinas, proantocianidinas e ácidos fenólicos. Os polifenóis são encontrados em chás verdes e pretos, café, frutas, sucos de frutas, vegetais, azeite, vinhos vermelhos e brancos e chocolate, e são encontrados em quantidades médias a altas (mg) por porção para todos esses alimentos (DOMINGUES et al., 2011).

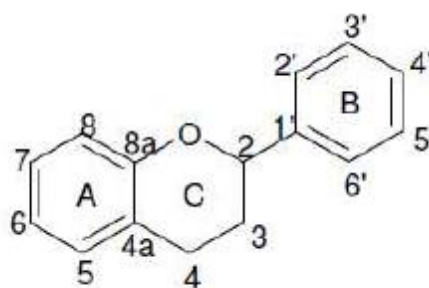


Figura 1. Estrutura básica do sistema de anel flavan (OLIVEIRA, 2014).

3. METODOLOGIA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO

O extrato foi obtido seguindo o procedimento descrito por Wang (2013). Num béquer de 600 mL adicionou-se 50 g de casca de Eucalipto secas e moídas e 500 mL de água Milli-Q a 80°C. Manteve-se a mistura em aquecimento a 80°C, sob agitação magnética por uma hora. Após o resfriamento da mistura, filtrou-se o extrato à vácuo, centrifugou-se o filtrado a

4000 rpm por 10 minutos, para remover os sólidos remanescentes, e guardou-se o sobrenadante na geladeira.

Para análise cromatográfica do extrato aquoso, foram preparadas duas soluções eluentes. Na preparação das soluções de ácido fórmico 0,1%, adicionou-se 2 mL de ácido fórmico num balão volumétrico de 2L e completou-se o volume com água Milli-Q ou acetonitrila (ACN). Retirou-se uma alíquota de 200 mL da solução aquosa de Ácido Fórmico 0,1% descartando-a e completando o volume do balão volumétrico de 2L com 200 mL da solução de Ácido Fórmico em Acetonitrila, resultando numa solução de Ácido Fórmico 0,1% 90H₂O/10ACN. Os eluentes utilizados para análise são A (Ácido Fórmico 0,1% 90H₂O/10ACN) e B (Ácido Fórmico 0,1% em ACN).

Tabela 1 - Proporções dos eluentes na análise cromatográfica.

Tempo	A (%)	B (%)
0,00	100,00	0,00
3,00	100,00	0,00
10,00	90,00	10,00
30,00	80,00	20,00
35,00	75,00	25,00
50,00	50,00	50,00
60,00	100,00	0,00
70,00	100,00	0,00

O volume da injeção utilizado foi de 20,00 µL, com o tempo de corrida de 70 minutos. O cromatograma foi registrado no comprimento de onda de 280 nm. A temperatura da coluna foi de 45°C.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE Fe–POLIFENOL

Inicialmente, preparou-se uma solução de FeCl₃ 0,1mol/L adicionando 27,05g de FeCl₃.6H₂O num balão volumétrico de 1L e completando-se o volume com água Milli - Q.

As nanopartículas foram obtidas seguindo o procedimento descrito por Wang (2013). Num béquer de 500 mL adicionou-se 250 mL da solução de FeCl₃ 0,1mol/L e 125 mL de extrato, resultando numa solução verde escuro, denominada NP-Fe. Centrifugou-se a solução por uma hora a 6000 rpm. Descartou-se o sobrenadante, congelou-se o sólido por 24 horas e em seguida liofilizou-se o material. Após a liofilização, o sólido foi seco a vácuo. Obteve-se 410 mg de NP-Fe de cor preta (figura 2).

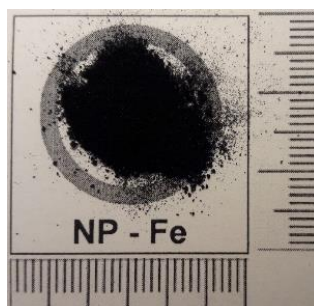


Figura 2. Imagem do sólido obtido na síntese das NP-Fe.

O teor de carbono e hidrogênio nas amostras de NP-Fe foi determinado num analisador da Perkin Elmer CHN 2400 da Central Analítica do Instituto de Química da USP.

A análise de ferro foi realizada num espectrômetro ótico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos também da Central Analítica do Instituto de Química da USP. A digestão da amostra foi feita com uma mistura 1:1 de ácido nítrico e ácido clorídrico concentrados e aquecimento a 100°C em bloco digestor, em tubos fechados. A tabela 2 representa os parâmetros operacionais do ICP OES utilizados na análise.

Tabela 2 – Valores dos parâmetros operacionais do ICP OES.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Potência aplicada	1400 W	Vazão do gás de nebulização	0,85 L min ⁻¹
Radiofrequência do gerador de RF	27,12 MHz	Vazão de introdução de amostra	0,85 L min ⁻¹
Vazão do gás do plasma	12 L min ⁻¹	Velocidade da bomba	30 rpm
Vazão do gás auxiliar	1 L min ⁻¹	Nebulizador	crossflow

Na obtenção dos espectros eletrônicos utilizou-se um espectrofotômetro UV-Visível da Agilent modelo 8453. As medidas foram efetuadas na região de 190 a 1100 nm usando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro da Shimadzu modelo IRAffinity-1, no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, a partir de amostras dispersas em pastilha de KBr.

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

Inicialmente, preparou-se uma solução estoque de cristal violeta (CV) de concentração 0,0123 mol/L adicionado 5,00 g do corante (Cromato Produtos Químicos Ltda.) num balão volumétrico de 1L e completado o volume com água Milli-Q.

Para avaliar a capacidade de adsorção das nanopartículas de ferro-polifenol, inicialmente diluiu-se a solução de CV adicionando 2,0 mL da solução estoque em um balão volumétrico de 100 mL e completando o volume com água Milli-Q ($[CV] = 2,45 \times 10^{-4}$ mol/L). Em erlenmeyers de 125 mL adicionou-se 50 mL de solução CV diluída e separadamente 10, 40, 80 e 100 mg de NP-Fe. Os frascos foram colocados numa mesa agitadora a 500 rotações por minuto por 72h. A cada 24h, retirou-se uma alíquota de 2,5 mL da solução CV de cada frasco contendo as nanopartículas e obteve-se os espectros eletrônicos dessas soluções.

Para realizar o estudo cinético, 100 mL da solução de CV ($[CV] = 2,45 \times 10^{-4}$ mol/L) foi adicionada a dois erlenmeyers de 125 mL, sendo que em um deles colocou-se 40 mg de NP-Fe, enquanto que a solução do outro não ficou em contato com as NP-Fe. Após a adição das NP-Fe, o espectro eletrônico das duas soluções CV foi obtido no intervalo de 10 minutos, por 180 minutos, após esse tempo, o intervalo foi de 20 minutos até completar 300 minutos. A alíquota retirada foi de 1 mL, diluída com 3 mL de água destilada para a obtenção do espectro eletrônico. Para o segundo estudo, foram utilizados 100 mg de NP-Fe, em solução $2,45 \times 10^{-4}$ mol/L de CV, preparada sob mesma condição do primeiro experimento. O intervalo das medidas foi de 10 minutos por 120 minutos, após esse tempo, o intervalo das medidas foi de 30 minutos até completar 300 minutos de contato das NP-Fe com o CV.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO

O espectro eletrônico do extrato de eucalipto (figura 3) apresenta uma banda em 201 nm e dois ombros em 257 nm e 354 nm.

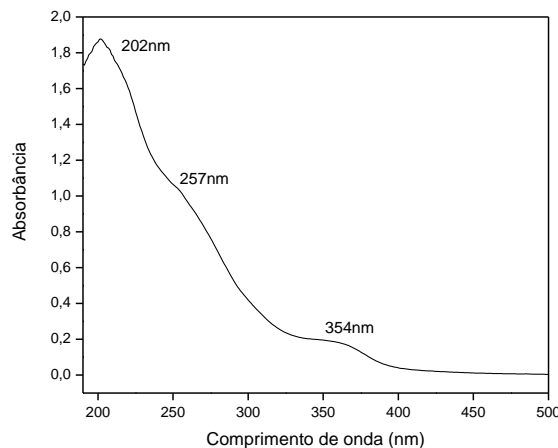


Figura 3. Espectro eletrônico do extrato de casca de eucalipto em água.

O cromatograma da amostra de extrato aquoso (figura 4) apresenta dois grupos de sinais, um na região de 12 a 30 minutos e outro na faixa de 38 a 58 minutos aproximadamente. Os espectros eletrônicos de cada pico foram obtidos e atribuídos de acordo com a literatura (ROMANI et al., 2012). Assim, o grupo que apresenta menor tempo de retenção, aproximadamente 20 minutos, apresenta uma banda em 274 nm e um perfil espectral (figura 5) que é típico de derivados de ácido gálico. O espectro eletrônico do sinal ao redor de 40,597 min apresenta duas bandas em aproximadamente 254 e 368 nm (figura 6) que é relativo aos derivados de ácido elágico, que possuem tempo de retenção em aproximadamente 40 minutos (MORETTI, 2016).

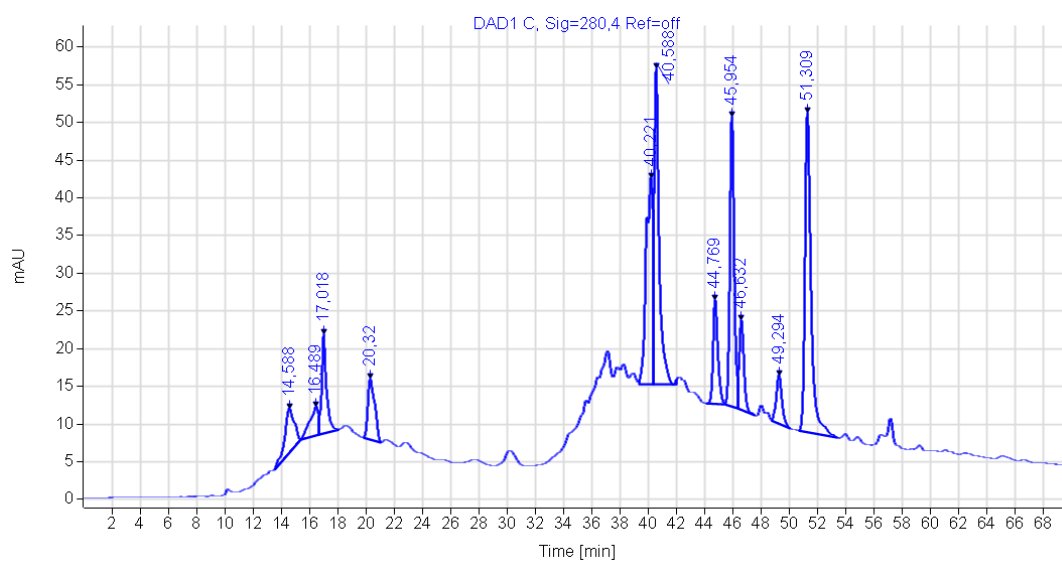


Figura 4. Cromatograma do extrato aquoso de eucalipto registrado utilizando comprimento de onda de 280 nm.

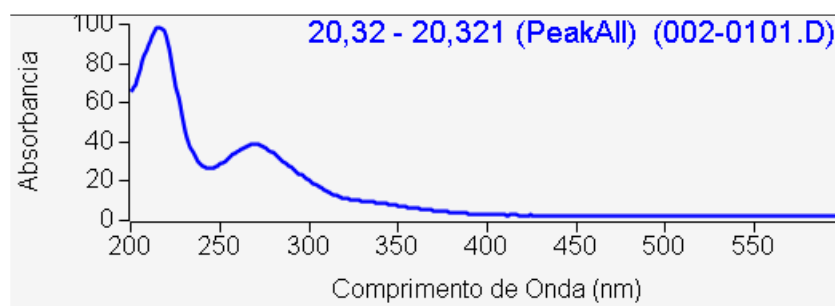


Figura 5. Espectro eletrônico do sinal com tempo de retenção de 20,32 minutos.

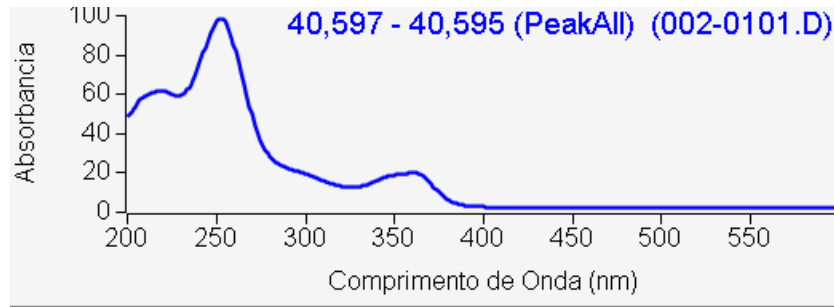


Figura 6. Espectro eletrônico do sinal com tempo de retenção de 40,597 minutos.

O ácido gálico (figura 7a) o elágico (figura 7b) são compostos fenólicos normalmente encontrados em folhas e cascas de eucalipto (MORETTI, 2016).

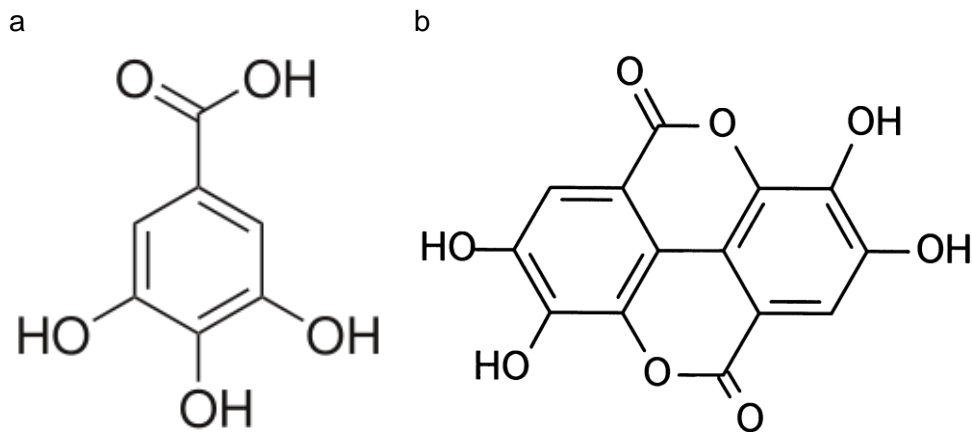


Figura 7. Estrutura dos ácidos gálico (a) e elágico (b).

CARACTERIZAÇÃO DAS NP-Fe

Na tabela 3 encontram-se o teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras de NP-Fe. Esses dados tanto podem ser atribuídos à formação de um complexo de ferro com derivados do ácido gálico e/ou elágico, conforme sugere Wang (2013), ou às nanopartículas de ferro zero (nZVI) conforme estudos de Gauntam e colaboradores (2015). Mais dados serão necessários para confirmar uma das propostas.

Tabela 3 – Porcentagem em massa de ferro, carbono, hidrogênio e nitrogênio na amostra de NP-Fe.

%Ferro*	%Carbono	%Hidrogênio	%Nitrogênio
11,7	27,8	3,24	0,27

* Os resultados estão em porcentagem em massa, 1% = 10.000 ppm (mg/kg ou mg/L).

Após adicionar a solução de FeCl_3 ao extrato aquoso, foi obtido um espectro da solução para verificar a ocorrência de reação. A solução de cloreto férrico aquoso apresenta uma banda em 294 nm. Após a adição dessa solução ao extrato (figura 8). Houve o aparecimento de uma banda em 263 nm, que pode ser atribuída a transições do ferro que se deslocam devido à interação com os polifenóis do extrato.

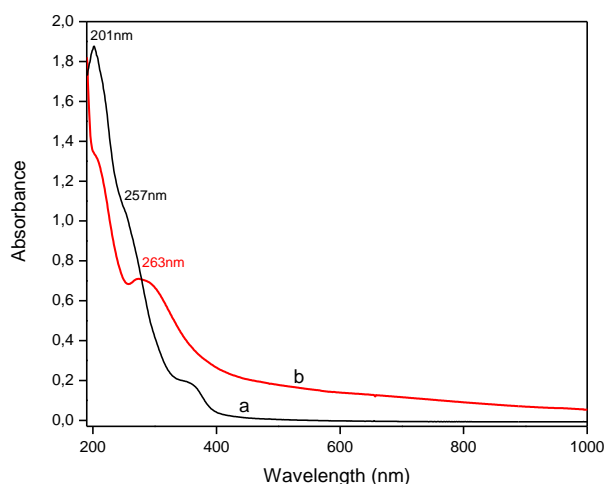


Figura 8. Espectro eletrônico da solução resultante após adicionar FeCl_3 ao extrato.

A imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do sólido obtido na síntese das NP-Fe (figura 9) sugere que foi obtido um material em camadas de tamanho da ordem de microns. Esfoliação do material deverá ser realizada para tentar obter material na escala nano.

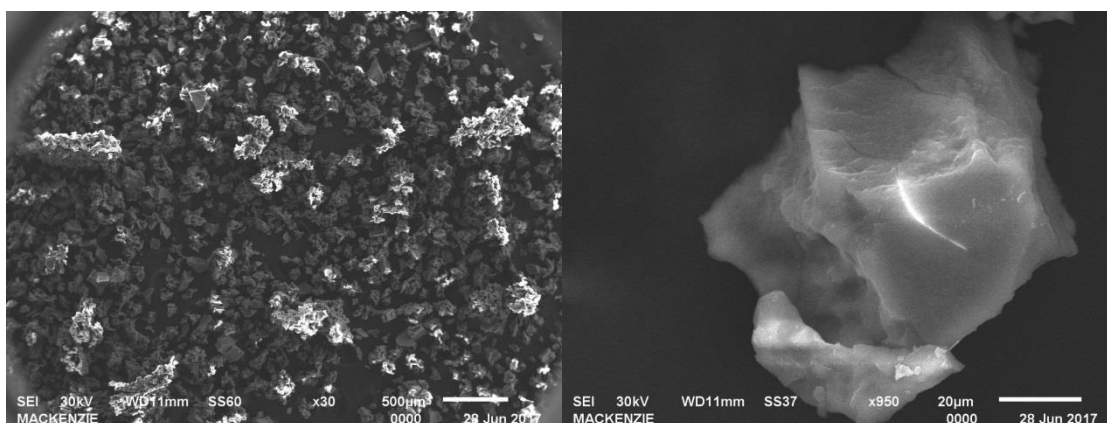


Figura 9. Imagens obtidas por MEV do sólido obtido na síntese das NP-Fe.

O espectro vibracional (figura 10) das NP-Fe revelou uma banda muito intensa e larga em 3393 cm^{-1} relativa ao estiramento do grupo $-\text{OH}$ e outra de média intensidade em 1622 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$ dos anéis aromáticos. Na tabela 4 encontra-

se uma atribuição tentativa, realizada em comparação com dados da literatura (MENDOZA-WILSON; GLOSSMAN-MITNIK, 2004; LOOKER; HANNEMAN, 1962), das principais bandas observadas.

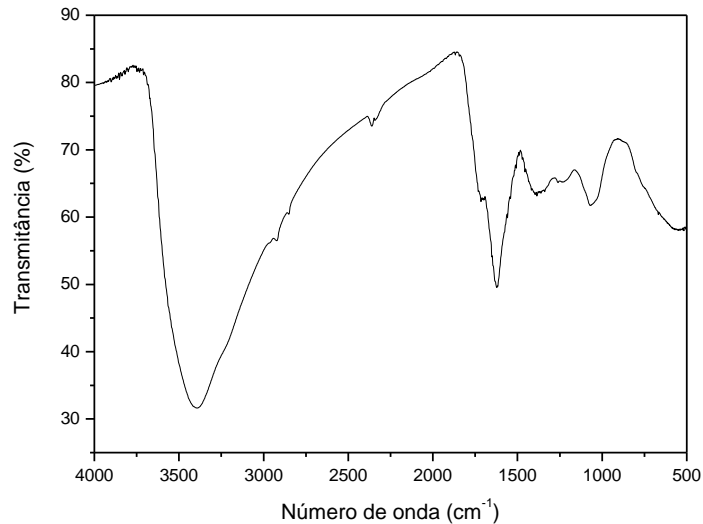


Figura 10. Espectro infravermelho da amostra de NP-Fe.

Tabela 4 – Valores de número de onda das principais bandas observadas no espectro infravermelho da NP-Fe.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição tentatva
3393	v(OH)
2922	v(CH)
1622	v _{as} (C=C)
1380	δ(COH)
1247	v _{as} (COC)

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

A cor da solução de cristal violeta (CV) diminui de intensidade após 24h em contato com as NP-Fe. Em presença de 100 mg, ocorre maior diminuição da intensidade da cor (figura 11).



Figura 11. Imagem das soluções de Cristal Violeta sem NP-Fe (cor escura) e com 100 mg de NP-Fe (cor clara).

A intensidade da cor da solução de CV em presença de 40 mg de NP-Fe não reduz tanto em comparação à solução com 100 mg (figura 12).



Figura 12. Imagem das soluções de Cristal Violeta sem NP-Fe (cor escura) e com 40 mg de NP-Fe (cor clara).

Os espectros eletrônicos das soluções de Cristal Violeta (figura 13) obtidos após três dias em contato com 10, 40, 80 e 100 mg de NP-Fe mostra que a banda em 575 nm diminui de intensidade conforme aumenta a quantidade das NP-Fe, enquanto que as bandas em 205, 244, 297 nm tornam-se mal definidas.

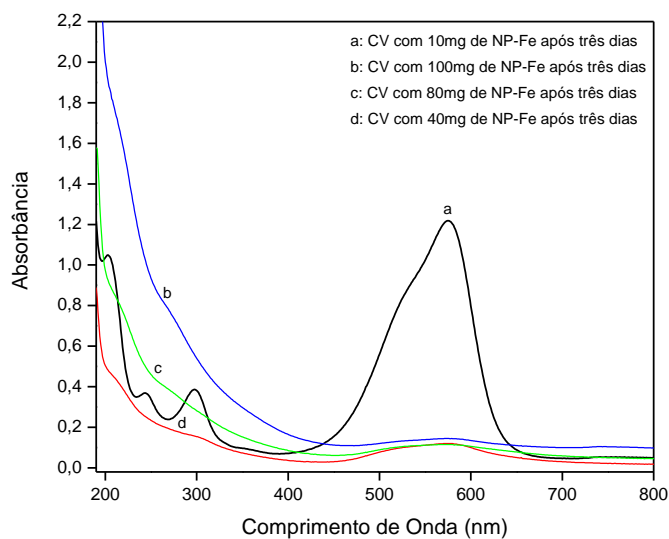


Figura 13. Espectros eletrônicos das soluções $2,45 \times 10^{-4}$ mol/L de CV em contato com as NP-Fe.

Para verificar se a diminuição da intensidade da cor se deve a degradação do corante ou a adsorção dele pelas NP-Fe foram obtidos espectros eletrônicos da solução por três dias seguidos sem a presença de Fe-NPs (figura 14). Houve uma redução de 22% da intensidade da principal banda, portanto os estudos de adsorção devem ser efetuados ao abrigo da luz.

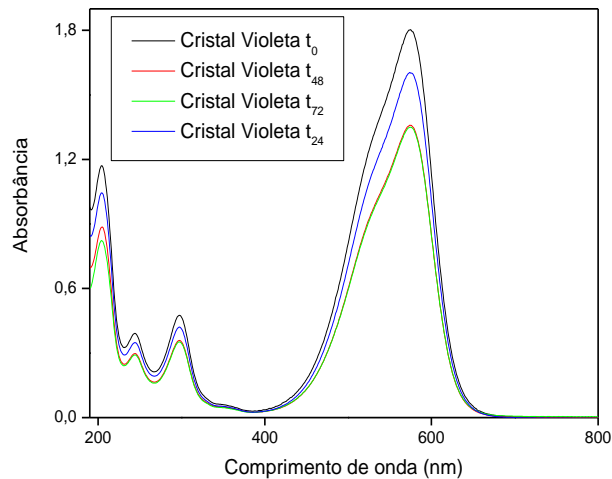


Figura 14. Espectros eletrônico de soluções aquosas de Cristal Violeta ($2,45 \times 10^{-4}$ mol/L) sem a presença de Fe-NPs obtidos por 72 horas.

Para aprofundar e conhecer melhor sua capacidade adsorptiva, foi realizado um estudo cinético com as NP-Fe, com menor tempo de análise. Após 300 min, o espectro eletrônico da solução de cristal violeta na ausência das NP-Fe praticamente não sofreu alteração, enquanto que na presença de 40 mg delas a intensidade da banda em 574 nm (figura 15) diminuiu com o tempo. As bandas em 205, 244, 297 nm apresentam um comportamento mais irregular, sofrem um pequeno aumento e voltam a diminuir.

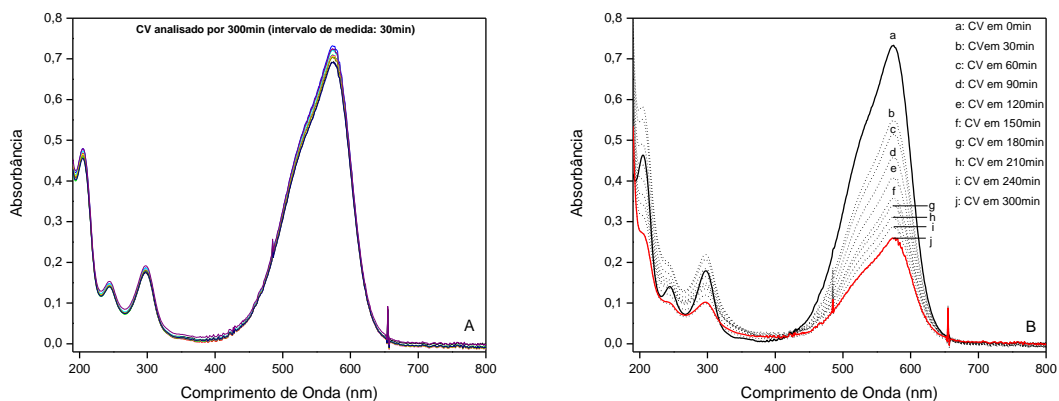


Figura 15. (a) Espectro eletrônico do CV sem NP-Fe e (b) espectro eletrônico do CV com 40 mg de NP-Fe, a cada 30 minutos de análise.

Quando se utiliza uma maior quantidade de NP-Fe há um aumento da linha base, provavelmente devido ao espalhamento de luz pelas NP, mas é possível perceber ainda a diminuição da intensidade da banda em 574 nm. O comportamento das outras bandas do CV foi um pouco diferente, aumentando enquanto a maior banda teve diminuição na sua

intensidade. Uma análise cinética mais detalhada será realizada para compreender melhor o sistema.

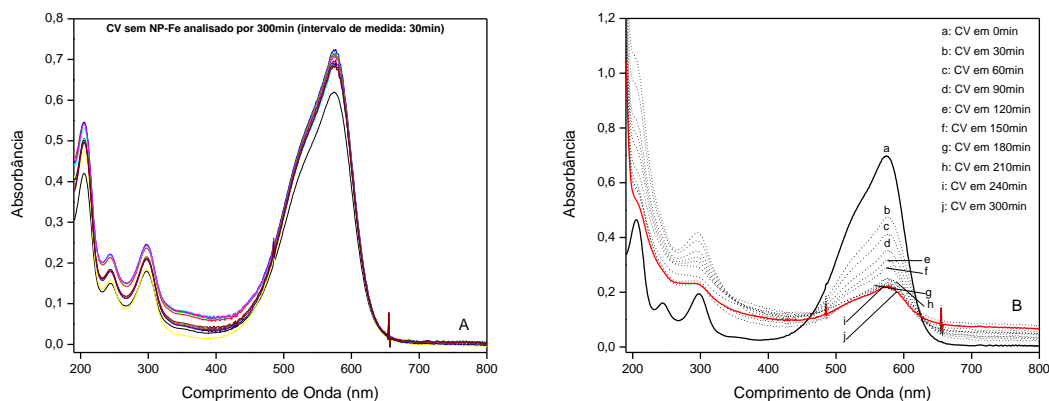


Figura 16. (a) Espectro eletrônico do CV sem NP-Fe e (b) espectro eletrônico do CV com 100 mg de NP-Fe, a cada 30 minutos de análise.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através da reação entre extrato aquoso de pó de casca de eucalipto e cloreto de ferro (III), obteve-se um sólido preto, que foi caracterizado por análise elementar, microscopia vibracional e eletrônica. Imagens MEV obtidas do sólido indicam que os cristais apresentam-se em escala micrométrica, mas em solução devemos ter nanopartículas como sugere a literatura (WANG, 2013).

Utilizou-se o corante cristal violeta para avaliar a capacidade adsorptiva das nanopartículas de ferro polifenol (NP-Fe). Na presença de diferentes massas de NP-Fe (40, 80, 100 mg) foi possível perceber a adsorção do corante. O espectro eletrônico da solução de CV apresenta uma banda em 574 nm, cuja intensidade reduz quase que por completo após a ação das NP-Fe, com exceção da menor quantidade adicionada (10 mg). Supõe-se que em menor quantidade, as NP-Fe quase não afetam o CV, não ocorrendo diminuição da intensidade de suas bandas (205, 244, 297 e 574 nm). A cor das soluções também comprovou o efeito da adsorção em alguns dias. Com 100 mg, a intensidade da cor diminuiu bastante, enquanto que, com 40 mg, a intensidade da cor também diminuiu, entretanto, não tanto quanto com a primeira. O método verde nesse trabalho mostrou ser eficiente, rápido e simples.

6. REFERÊNCIAS

ASSIS, C. M. Extração Assistida por Micro-Ondas de Constituintes Fenólicos de Cascas de *Eucalyptus grandis*. 2016. Trabalho de Graduação (Graduação em Química) – Escola de Engenharia, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2016.

DOMINGUES, R. M. A.; SOUSA, G. D. A.; SILVA, C. M.; FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; NETO, C. P. High value triterpenic compounds from the outer barks of several *Eucalyptus* species cultivated in Brazil and in Portugal. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 158 – 164, 2011.

FERREIRA, H. S., RANGEL M. C. Nanotecnologia: Aspectos Gerais e Potencial de Aplicação em Catálise. **Química Nova**, v. 3, n. 7, p. 1860-1870, 2009

GAUTAM, R. K.; RAWAT, V.; BANERJEE, S.; SANROMAN, M. A.; SONI, S.; SINGH, S. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Synthesis of bimetallic Fe-Zn nanoparticles and its application application towards adsorptive removal of carcinogenic dye malachite green and Congo red in water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 227 – 236, 2015.

HERMES, E. G. C.; BASTOS, P. R. H. O. Nanotecnologia: Progresso Científico, Material, Global e Ético. **Persona y Bioética**, v. 18, n. 2, p. 107-118, 2014.

KARN, B., KUIKEN, T., OTTO, M. Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks. **Environmental Health Perspect**, v. 117, p. 1823–1831, 2009.

LOOKER, J. H.; HANNEMAN, W. W. Physical and Chemical Properties of Hydroxyflavones. I. Infrared Absorption Spectra of Monohydroxyflavones and Their O-Methyl and O-Acetyl Derivatives. **Journal Organic Chemistry**, v.27, p. 381–389, 1962.

MACHADO, S.; PACHECO, J. G.; NOUWS, H. P. A.; ALBERGARIA, J. T.; DELERUE-MATOS, C. Characterization of green zero-valent iron nanoparticles produced with tree leaf extracts. **Science of the Total Environment**, v. 533, p. 76–81, 2015.

MENDOZA-WILSON, A. M.; GLOSSMAN-MITNIK, D. CHIH-DFT. Determination of the molecular structure, infrared and ultraviolet spectra of the flavonoid quercetin. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, v. 681, p. 71–76, 2004.

LAQUICOM— Laboratório de Química Computacional, Centro de Investigación en Materiales ROMANI, A.; CAMPO, M.; PINELLI, P. HPLC/DAD/ESI-MS. Analyses and anti-radical activity of hydrolyzable tannins from different vegetal species. **Food Chemistry**, v. 130, p. 214 – 221, 2012.

OLIVEIRA, D. S. Nova Metodologia para Extração de Compostos Fenólicos de Vinho Tinto e Avaliação da Estabilidade dos Extratos Obtidos, 2014. Trabalho de Pós-Graduação (Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2014.

SARANYA, K.; PALANISAMI T.; MALLAVARAPU M.; RAMKRISHNA N.; YONG B.; RAVI N. Assessment of antioxidant activity, minerals, phenols and flavonoid contents of common plant/tree waste extracts. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 630 – 634, 2016.

XIAO GUANG, L.; YING, Z.; BEIDOU, X.; XIAO GUANG, M.; BIN, G.; RUI, L.; XING, P.; HONG LIANG, L. Decolorization of Methyl Orange by a new clay-supported nanoscale zero-valent iron: Synergetic effect, efficiency optimization and mechanism. **Journal of Environmental Sciences**, v. 52, p. 8 – 17, 2017.

WANG, Z. Iron Complex Nanoparticles Synthesized By Eucalyptus Leaves. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 1, p. 1551–1554, 2013.

Contatos: cwm1992@hotmail.com e anamaria.alexio@mackenzie.br