

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO-POLIFENOL

Mayra Barbosa dos Santos (IC) e Anamaria Dias Pereira Alexiou (Orientadora)

Apoio: PIBIC Mackpesquisa

RESUMO

Neste trabalho foi proposto a síntese de nanopartículas de ferro-polifenol (FeNPs) utilizando cascas de eucalipto e solução aquosa de cloreto férrico, na proporção de 2:1, e avaliação de sua capacidade adsortiva, utilizando o corante alaranjado de metila, para uma possível aplicabilidade em remediação ambiental, onde resíduos ficariam adsorvidos em sua superfície, facilitando sua remoção. FeNPs foram obtidas através da mistura entre extrato aquoso da casca do eucalipto e solução 0,1 mol.L⁻¹ de FeCl₃, na proporção de 2:1 v/v. O extrato aquoso obtido foi caracterizado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e as FeNPs por espectroscopia eletrônica (UV-Vis) e vibracional (FTIR), BET, difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a um sistema de energia dispersiva (EDS). A análise cromatográfica do extrato aquoso mostrou que sua composição se dá, principalmente, por derivados do ácido elágico e gálico. As imagens do MEV/EDS mostraram que as partículas se apresentam em escala nano, porém, a maioria encontra-se em micrometros. Através do difratograma constatou-se que as FeNPs são amorfas. Para avaliação da capacidade adsortiva, utilizou-se 25, 50, 56, 100 e 200 mg da amostra em uma solução de alaranjado de metila (AM) 2,5.10⁻⁵ mol.L⁻¹. Obteve-se espectros eletrônicos a cada 24 horas durante 3 dias e observou-se um deslocamento da banda do AM de 464 nm para 504 nm, associado a transferência de prótons dos polifenóis presentes nas FeNPs para o corante.

Palavras-chave: Casca de Eucalipto. Nanopartículas de Ferro. Ferro-Polifenol.

ABSTRACT

In this work it was proposed the synthesis of iron-polyphenol nanoparticles (FeNPs) using eucalyptus barks and aqueous solution of ferric chloride, in the ratio of 2: 1, and evaluation of their adsorptive capacity, using orange methyl dye, for a possible applicability in environmental remediation, where waste would be adsorbed on its surface, facilitating its removal. FeNPs were obtained by mixing between aqueous extract of the eucalyptus bark and 0.1 mol.L⁻¹ solution of FeCl₃, in a ratio of 2:1 v/v. The aqueous extract was characterized by high performance liquid chromatography (HPLC) and FeNPs by electronic (UV-Vis) and

vibration (FTIR) spectroscopy, BET, X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) coupled to a dispersive energy system (EDS). The chromatographic analysis of the aqueous extract showed that its composition is mainly produced by ellagic and gallic acid derivatives. The SEM/EDS images showed that the particles are present at nanoscale, but most are in micrometers. Through the diffractogram it was verified that the FeNPs are amorphous. To evaluate the adsorptive capacity, 25, 50, 56, 100 and 200 mg of the sample were used in a solution of methyl orange (MO) $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Electron spectra were obtained every 24 hours for 3 days and was observed a shift of the MO band from 464 nm to 504 nm, associated with proton transfer from the polyphenols present in FeNPs to the dye.

Keywords: Eucalyptus Bark. Iron Nanoparticles. Iron-Polyphenol.

1. INTRODUÇÃO

Nanopartículas metálicas (MNPs) têm sido extensivamente usadas em numerosas aplicações tecnológicas devido à suas melhores, mais notáveis e mais novas propriedades físicas, químicas e biológicas comparado às partículas em maior escala (SHIVAKUMAR et al., 2017). Os métodos existentes para a síntese de tais compostos são variados, porém geralmente são caros, requerem um equipamento especial, alta energia e envolvem substâncias químicas tóxicas, corrosivas e inflamáveis (WEI et al., 2016). Por exemplo, um dos métodos mais comumente utilizados se baseia na mistura entre uma solução salina do metal precursor e diferentes agentes redutores, que podem atuar também como estabilizantes para evitar a coalescência das nanopartículas (NPs), entretanto a maioria dos agentes redutores relatados são usualmente associados com grande risco ambiental e toxicidade (SANTOS et al., 2014).

Uma das principais desvantagens no uso de partículas em escala nano é sua característica de fácil aglomeração, entretanto possuem melhor capacidade para atividades de redução de poluentes devido a sua maior área superficial, o que, conseqüentemente, a torna mais reativa.

Uma síntese mais sustentável tem sido amplamente estudada no mundo acadêmico. A obtenção de nanocompostos através de produtos naturais é algo que está em crescente desenvolvimento devido a seu baixo custo, acessibilidade às matérias primas e produtos com menor teor de toxicidade. Esforços têm sido empregados para transformar resíduos naturais em produtos com utilidades comerciais devido a seus ricos componentes bioativos, como as vitaminas, os minerais, os aminoácidos, polifenóis, etc (KUPPUSAMY et al., 2016).

Alguns estudos tem usado extratos de eucalipto na preparação de nanopartículas de ferro, prata e ouro. Por exemplo, na síntese de nanopartículas de prata, polifenóis e proteínas presentes nas folhas de eucalipto, atuam como agentes redutores e estabilizantes (MO et al., 2015). As nanopartículas de ferro (FeNPs) tem atraído interesse substancial para o tratamento da água contaminada por poluentes orgânicos ou inorgânicos, devido à sua alta reatividade superficial (WANG et al., 2014).

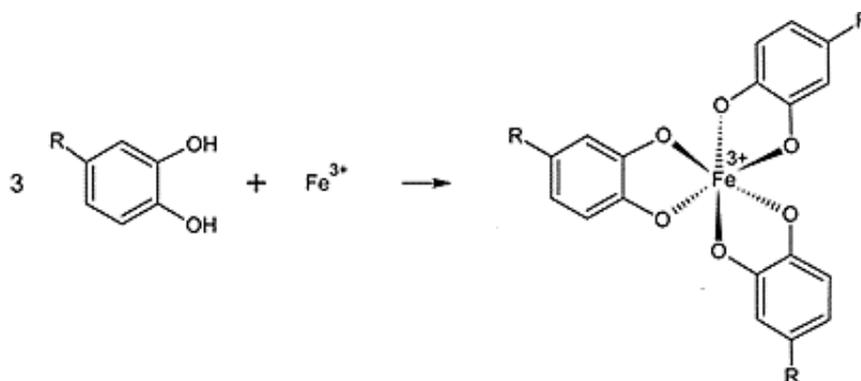
Nesse projeto pretende-se observar a aplicabilidade de nanopartículas de ferro-polifenol, sintetizadas por método verde, como adsorvente de resíduos para remediação ambiental. O material escolhido para avaliação da capacidade adsorptiva foi o corante alaranjado de metila, também utilizado como corante têxtil, que são corantes de difícil degradação (PEIXOTO et al., 2013).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 NANOPARTÍCULAS

Segundo Wang (2013), nanopartículas de ferro podem ser sintetizadas a partir da mistura entre um extrato aquoso de folhas de eucalipto com uma solução de cloreto férrico, na proporção de 2:1 v/v. Os compostos responsáveis por essa síntese são os polifenóis, que atuam formando um quelato com o Fe^{3+} , obtendo-se assim as nanopartículas de Fe-polifenol (figura 1). Tais polifenóis estão, também, presentes nas cascas do eucalipto, um resíduo descartado pelas indústrias fabricantes de papel.

Figura 1. Reação de formação do quelato de ferro com polifenóis.



Fonte: WANG, 2013.

Alguns autores, entretanto, defendem a ideia de que os polifenóis possam agir como um agente redutor e estabilizador, reduzindo o Fe^{3+} a Fe^0 , formando nanopartículas de ferro zero valente (MADHAVI et al., 2013).

As nanopartículas de Fe-polifenol apresentam uma alta capacidade adsorvente. Os polifenóis, em torno do ferro, podem reduzir sua toxicidade, fazendo com que possa ser aplicado na purificação da água (WANG, 2013).

Vários métodos têm sido empregados para a síntese de FeNPs, como os *Bottom Up* e *Top Down*. A síntese pelos métodos *Bottom Up* é feita através da reação de sais ferro (II) ou ferro (III) com borohidreto de sódio, que é o mais tradicional método químico de redução; e os métodos *Top Down*, se baseiam na decomposição de complexos contendo ferro. Porém algumas limitações são encontradas em ambos os métodos, pois eles exigem ou equipamentos especiais ou alta energia, sem contar o uso de substâncias químicas tóxicas, corrosivas e inflamáveis, como o NaBH_4 ou solventes orgânicos envolvidos durante o processo (WANG et al., 2014).

Devido a sua capacidade adsorvente, as FeNPs podem ser usadas na remoção de vários contaminantes da água, como corantes (ALEXIOU; MENDONÇA; ROMOFF, 2017), crômio (ALEXIOU; GODIM; ROMOFF, 2018), entre outros.

2.2 EUCALIPTO

Quando se trata de florestas de eucalipto, a madeira é a matéria-prima mais procurada, sendo as outras partes da árvore (cascas, folhas, ramos e raízes) tratadas como resíduos (CASTRO et al., 2017). Plantações de eucalipto ocupam vastas áreas em países Ibéricos e da América do Sul, sendo largamente utilizados na produção de papel e polpas. Porém há o crescente volume de resíduo, que são queimados ou deixados na floresta. Eles possuem componentes valiosíssimos, que podem ser explorados e utilizados, minimizando os danos ambientais. Os ácidos ursólicos e oleanólicos, por exemplo, presentes em cascas de eucalipto, apresentam significantes propriedades anticancerígenas (DOMINGUES et al., 2011).

Cascas e ramos, resíduos do eucalipto, podem ser usados na produção de bioetanol. Aproximadamente 30% da biomassa produzida no Brasil por florestas de eucalipto é perdida na forma de resíduos. A proporção de cascas em florestas de eucalipto pode alcançar entre 10 e 12% do total de biomassa colhida, isso representa um volume de 15 a 20 ton/ha/ano, tornando-a uma promissora matéria-prima para a produção de bioetanol (LIMA et al., 2014).

2.3 CORANTES

Os corantes são compostos por um grupo cromóforo, responsável pela cor, e por um grupo funcional, que se liga às fibras do tecido (FERNANDES et al, 2010). Eles são estáveis, tóxicos e cancerígenos, e seu descarte, sem tratamento prévio, ocasiona um grande malefício ambiental. Devido a isso, é imprescindível a descolorização e degradação de seus resíduos antes do descarte ao meio ambiente. (ZENG et al., 2014), que pode ser realizada através da adsorção em nanopartículas, por exemplo.

A indústria de corantes desempenha um importante papel na economia mundial, visto que seus produtos são muito usados em atividades fabris (PEIXOTO et al., 2013), são, também, largamente utilizados em indústrias cosméticas, de couro, borracha, etc. Os efluentes destas indústrias dispõem de uma grande quantidade de corantes, o que em contato com grandes volumes de água ocasionam um aumento na Demanda Química de Oxigênio (DQO) e redução na penetração da luz e visibilidade na água.

3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

3.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO

A obtenção do extrato aquoso de eucalipto foi realizada segundo Wang (2013). 500 mL de água Milli-Q, a 80°C, foram adicionados a 50,0 g de cascas de eucalipto em pó. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 1h. Após o resfriamento do extrato, procedeu a filtração à vácuo e o líquido resultante foi centrifugado a 4000 rpm por 1h, para retirada de sólidos remanescentes. A fim de aumentar o rendimento, com o sólido remanescente da filtração à vácuo realizou-se uma segunda extração. Para tal, o mesmo procedimento utilizado na 1ª extração procedeu-se na 2ª, porém após a filtração a vácuo não houve centrifugação, contrariamente à 1ª extração. Ambos os extratos foram mantidos sob refrigeração. Os extratos foram denominados EX1 para a primeira extração e para a segunda, EX2.

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.

A análise cromatográfica foi realizada em um cromatográfico de alta eficiência da Agilent 1260 com detector DAD. Para tal, preparou-se dois eluentes, A e B. No eluente B (Ácido Fórmico 0,1% em ACN) adicionou-se 2 ml de ácido fórmico em um balão volumétrico de 2 L, completando seu volume com acetonitrila (ACN). No eluente A (Ácido Fórmico 0,1% 90H₂O/10ACN) preparou-se uma solução de ácido fórmico 0,1% em meio aquoso, em um balão volumétrico de 2 L, retirou-se 200 ml desta solução e completou-o com 200 ml do eluente A.

O volume da injeção utilizado foi de 40,00 µL, com o tempo de corrida de 70 minutos. O cromatograma foi registrado no comprimento de onda de 250 nm. A temperatura da coluna foi de 45°C.

3.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE FeCl₃ 0,1mol/L

A solução de FeCl₃ 0,1 mol/L foi preparada utilizando 27,05 g do FeCl₃·6H₂O solubilizados em 1 L de água destilada. Partindo desta solução estoque, diluições foram efetuadas e obtiveram-se seus espectros eletrônicos.

3.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRO-POLIFENOL

As nanopartículas foram obtidas seguindo o procedimento descrito por Wang (2013). Para tal, o volume obtido de extrato aquoso – 300 ml da EX1 e 200 ml da EX2 – foi misturado com a solução de FeCl₃ na proporção de 2:1 v/v. A suspensão resultante foi

transferida a tubos de ensaio que foram centrifugados a 4000 rpm durante 2hrs. O sólido decantado foi colocado em um balão de fundo redondo, mantido no congelador por 24hrs e liofilizado. O sólido resultante da EX1 foi denominado FeNP1 e da EX2, FeNP2. FeNP1 e FeNP1 foram mantidas no dessecador em pequenos frascos cobertos com parafilm, onde efetuou-se vários furos pequenos para promover saída de possíveis vapores de água. Os frascos permaneceram no dessecador durante 21 dias. Pesou-se os frascos, em dias intercalados, para verificar se as massas mantinham constantes. A massa da FeNP1 resultou em, aproximadamente, 0,2832 g e a FeNP2, em 0,3703 g.

As partículas foram caracterizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da Joel JSM-6510, acoplado a um Sistema de Energia Dispersiva (EDS) da Thermo Scientific Ultradry. A FeNP1 foi dispersa em etanol ($0,58 \text{ g.L}^{-1}$) e metanol ($0,46 \text{ g.L}^{-1}$), a fim de verificar em qual dos dois álcoois ocorria melhor dispersão. A FeNP2 foi dispersa apenas em metanol ($0,45 \text{ g.L}^{-1}$). Em todas as análises do MEV as partículas foram analisadas sob uma placa de silício, para melhor definição das imagens.

Os espectros eletrônicos das amostras foram obtidos em um espectrofotômetro da Thermo Scientific modelo Genesys, através da dispersão das partículas em metanol ([FeNP1]: $0,30 \text{ g.L}^{-1}$ e [FeNP2]: $0,21 \text{ g.L}^{-1}$).

Os espectros vibracionais foram obtidos num espectrofotômetro IRAffinity-1 da Shimadzu, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , a partir da dispersão de aproximadamente, $0,5 \text{ mg}$ da amostra em 200 mg de KBr.

A caracterização pelo BET e DRX foi realizada apenas na FeNP1. Calculou-se a área superficial das partículas e o volume total de poros através da técnica do BET, a partir de 26 mg da amostra, em um equipamento da Bel Japan, INC modelo Belsorp Max. Para a caracterização por Difração de Raios-X (DRX), utilizou-se toda a amostra (trata-se de um método não destrutivo).

3.4 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DAS NANOPARTÍCULAS

Preparou-se uma solução de alaranjado de metila (AM) de $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ adicionando $0,0160 \text{ g}$ do corante (F. Maia Indústria e Comércio Ltda.) em um balão volumétrico de 100 ml e completando-o com água destilada.

Para avaliação da capacidade de adsorção dilui-se a solução de AM adicionando $2,5 \text{ ml}$ em erlenmeyers de 125 mL e completando o volume total de 50 mL com água destilada, resultando em uma solução de [AM]: $2,5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Adicionou-se 25 , 50 e 56 mg de FeNP1, 100 e 200 mg de FeNP2 em cada erlenmeyer. Os frascos foram colocados em uma

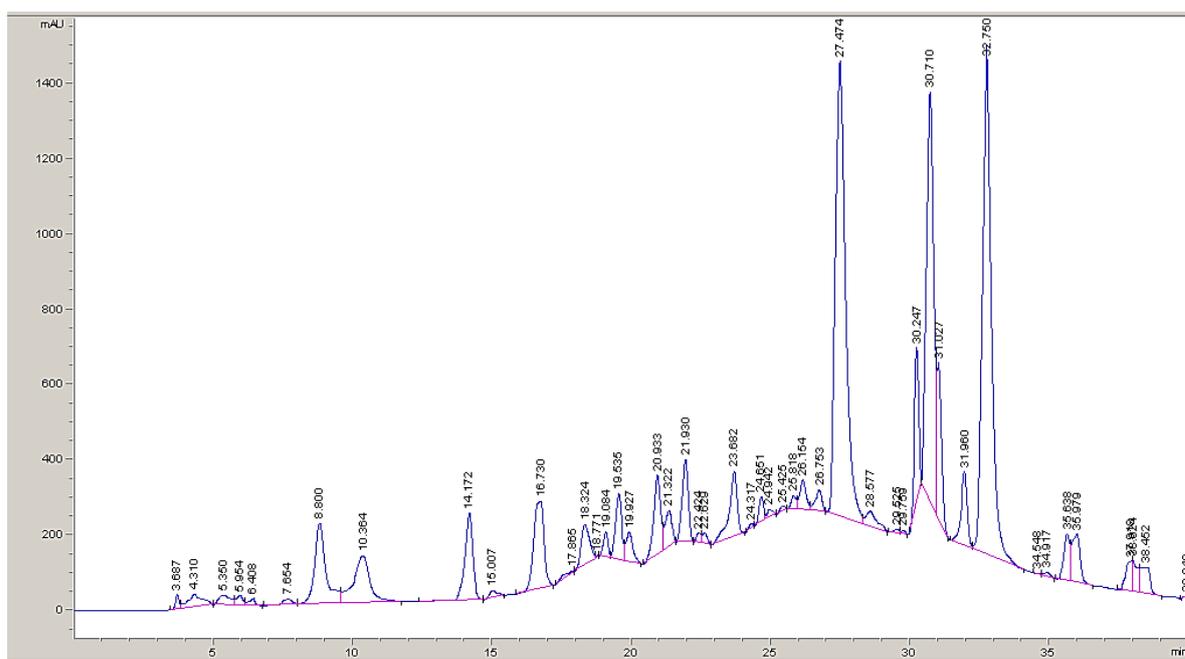
mesa agitadora a 500 rpm por 72h. A cada 24h, retirou-se uma alíquota da solução AM de cada frasco e obteve-se os espectros eletrônicos dessas soluções.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA DO EXTRATO AQUOSO

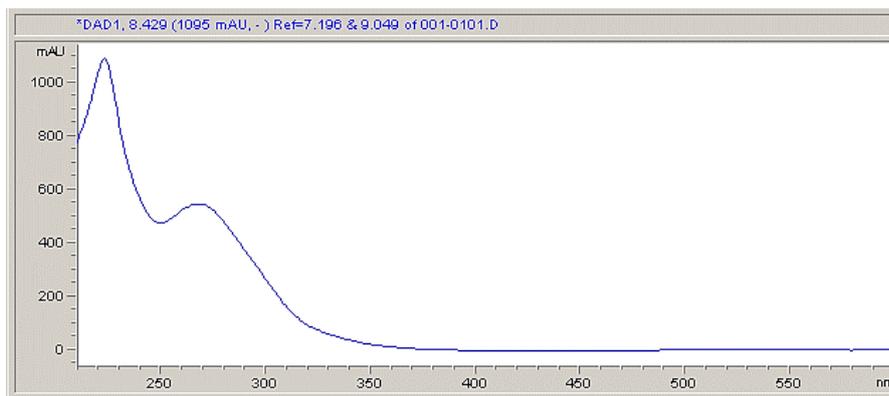
Através da obtenção do cromatograma do extrato aquoso de eucalipto (figura 2), e comparando-se os perfis espectrais obtidos com os descritos na literatura, foi possível identificar a presença de derivados do ácido gálico (VERZA et al., 2007), com menor tempo de retenção, e elágico (LEONARDO JR, 2014), com maior tempo de retenção, como pode ser observado nas figuras 3 e 4.

Figura 2. Cromatograma do extrato aquoso de eucalipto utilizando comprimento de onda de 250 nm.



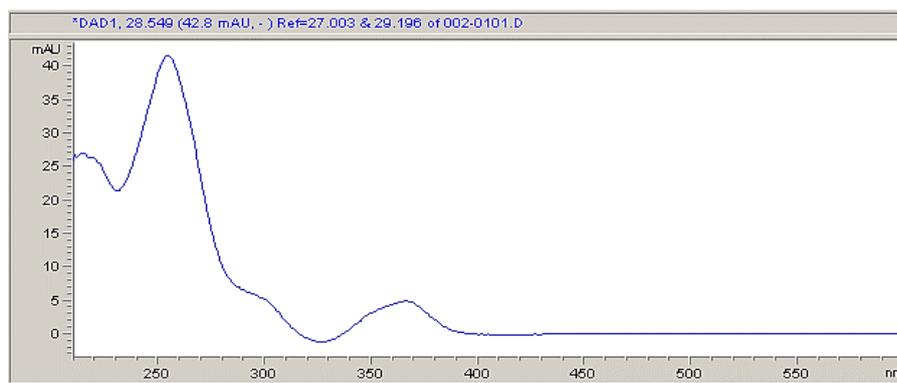
Fonte: Autoria própria.

Figura 3. Espectro eletrônico do derivado de ácido gálico com tempo de retenção de 8,43 minutos.



Fonte: Autoria própria.

Figura 4. Espectro eletrônico do derivado de ácido elágico com tempo de retenção de 28,55 minutos.



Fonte: Autoria própria.

4.2 ESPECTROS ELETRÔNICOS DO EXTRATO AQUOSO, DA SOLUÇÃO DE FeCl_3 E DAS NANOPARTÍCULAS

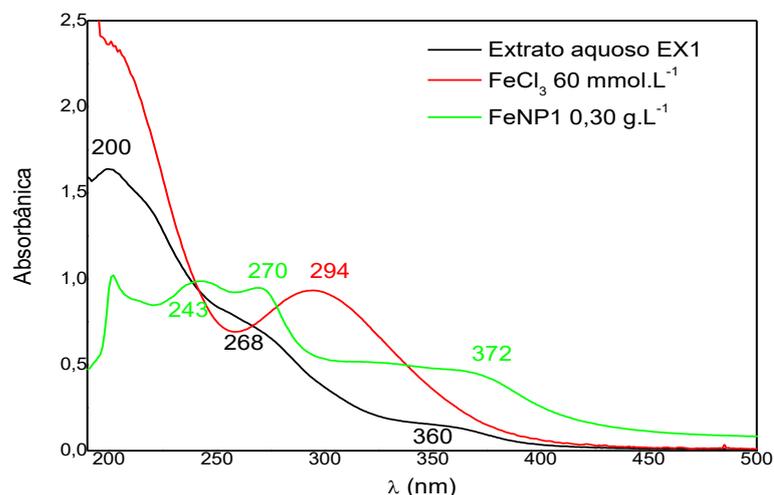
Os espectros eletrônicos dos extratos aquosos de eucalipto (figuras 5 e 6) apresentam uma banda em 200 nm e dois ombros em 268 e 360 nm, enquanto o da solução de cloreto férrico apresenta uma banda em 294 nm.

A banda em 372 nm observada no espectro eletrônico da FeNP1 (figura 5) pode ser atribuída a um deslocamento da banda em 360 nm do extrato aquoso após a interação com o cloreto férrico. O FeCl_3 apresenta uma banda em 294 nm, que pode estar encoberta pela banda dos componentes do extrato aquoso em 270 nm ou ter desaparecido devido à formação de Fe^0 .

O espectro eletrônico da FeNP2 (figura 6) apresenta uma banda em 368 nm que também pode ser atribuída a um deslocamento da banda do extrato aquoso em 360 nm. Porém não apresenta nenhuma banda bem definida que possa ser atribuída ao deslocamento da banda relativa ao cloreto férrico, somente ombros ao redor de 260 nm. A

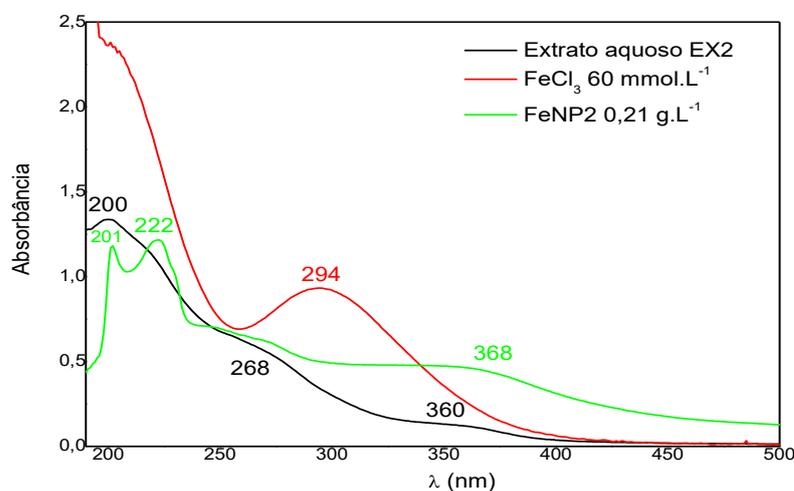
presença de duas bandas em 201 e 222 nm pode ser atribuída a um deslocamento da banda em 200 nm do extrato aquoso após adição do cloreto férrico.

Figura 5. Espectros eletrônicos do extrato aquoso obtido na 1ª extração (EX1), da solução aquosa de cloreto férrico (60 mmol.L⁻¹) e das partículas FeNP1 (0,30 g.L⁻¹) dispersas em metanol.



Fonte: Autoria própria.

Figura 6. Espectros eletrônicos do extrato aquoso obtido na 2ª extração (EX2), da solução de cloreto férrico (60 mmol.L⁻¹) e das partículas FeNP2 (0,21 g.L⁻¹) dispersas em metanol.



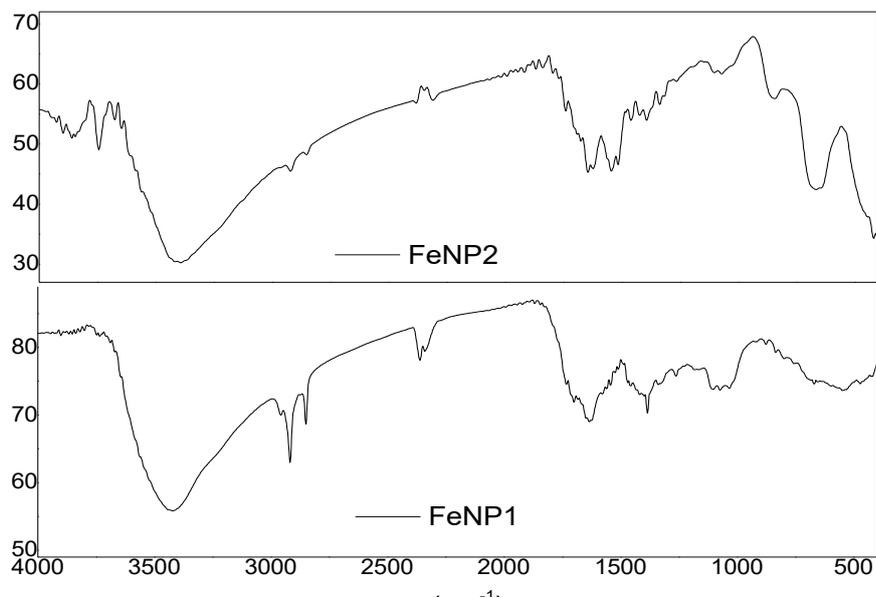
Fonte: Autoria própria.

4.3 ESPECTROS VIBRACIONAIS DAS NANOPARTÍCULAS FeNP

Nos espectros vibracionais das FeNPs é possível observar (figura 7), uma banda ao redor de 3400 cm⁻¹, relativo ao estiramento do grupo OH. A banda de intensidade média observada em 1634 cm⁻¹, pode ser atribuída ao estiramento das ligações C=C do anel aromático. Na região 1400 – 600 cm⁻¹, os espectros referentes à FeNP1 e FeNP2 são

bastante distintos, o que pode ser atribuído ao fato das nanopartículas serem provenientes de extratos diferentes. Uma atribuição tentativa das bandas foi feita com base na literatura (SILVERSTEIN, 1991) e encontra-se na tabela 1.

Figura 7. Espectro vibracional das nanopartículas FeNP.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 1 – Valores de número de onda das principais bandas observadas no espectro infravermelho das nanopartículas FeNP.

Número de onda (cm ⁻¹)		Tentativa de atribuição
FeNP1	FeNP2	
3420	3393	v(OH)
2918	2922	v(C-H)
2850	2853	v(C-H)
1634	1637	v(C=C)
	1556	v(C=C)
1385	1392	δ(COH)
1261	1265	v _s (C-O)
1072	1070	δ(CH)
	844	v _{as} (C-O)
	665	δ(OH)

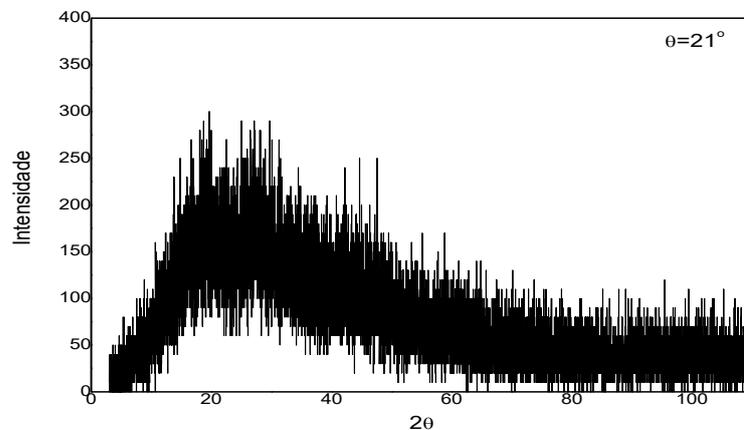
Fonte: Autoria própria.

4.4 CARACTERÍSTICAS ADICIONAIS DAS NANOPARTÍCULAS

A análise pela técnica de BET da FeNP1 mostrou que ela tem uma área superficial de $0,91 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, maior que o observado na literatura (SARIN; PANT, 2006), um volume total de poros de $2,47 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e um diâmetro médio dos poros de 10,8 nm.

O difratograma obtido da FeNP1 (figura 8), similar ao descrito por Wang (2013), não revela picos distintos de difração, sugerindo que as partículas de ferro-polifenol não são cristalinas.

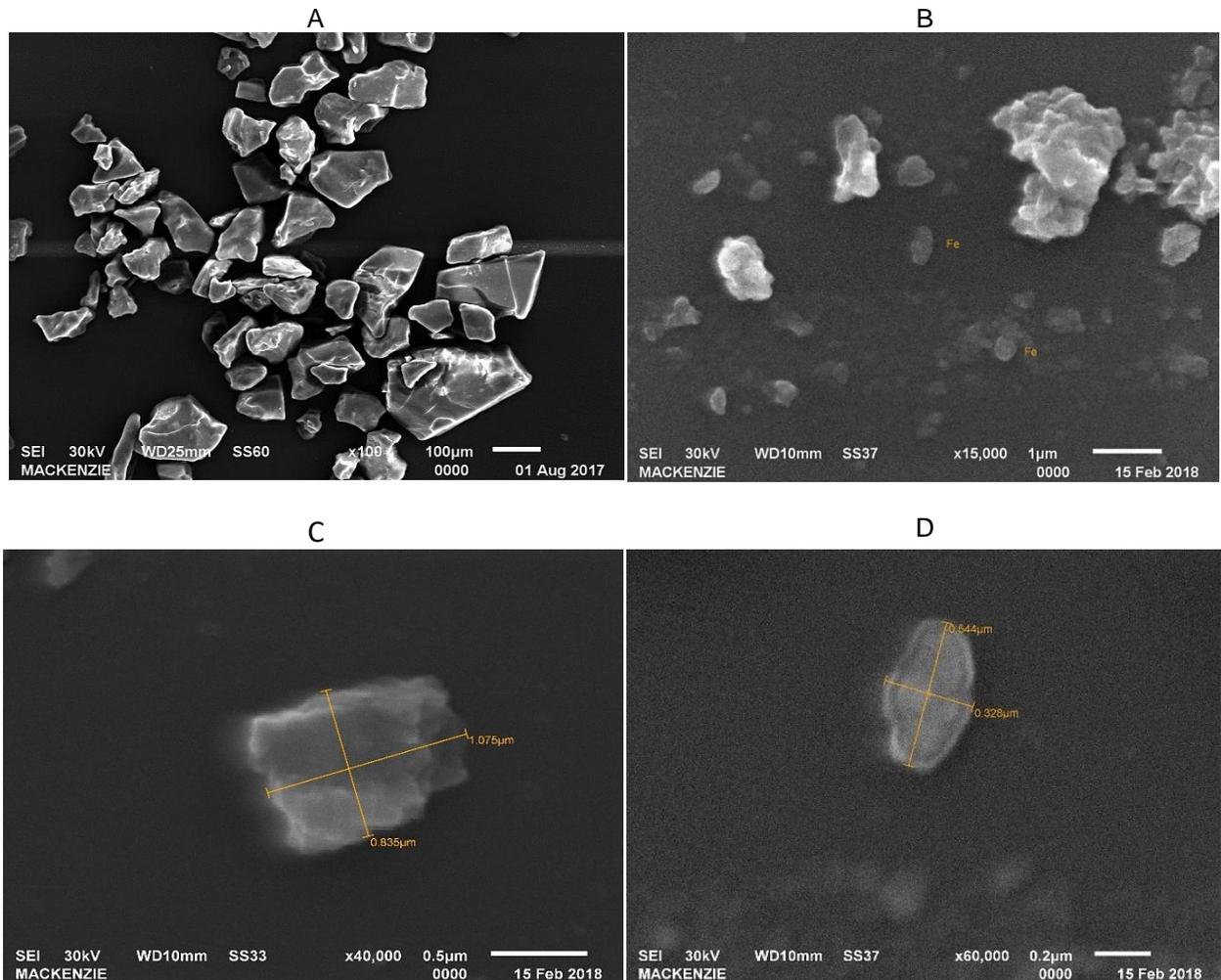
Figura 8. Difratograma da FeNP1.



Fonte: Autoria própria.

As imagens (obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da FeNP1, dispersas em etanol (figura 9A), mostraram partículas em tamanho micrométrico, porém a análise realizada da dispersão em metanol (figuras 9B, 9C e 9D), tanto da FeNP1 quanto da FeNP2, apresentou algumas partículas em escala nanométrica. Ainda assim, com grande parte das partículas em tamanho micrométrico, há uma perda na reatividade superficial da amostra, devido a menor quantidade de nanopartículas.

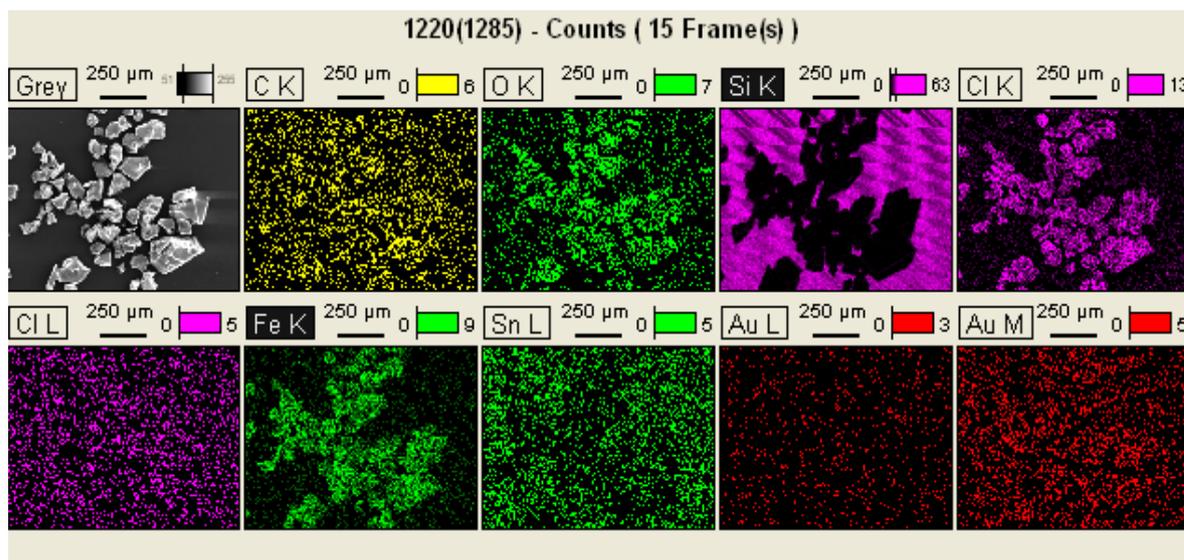
Figura 9. Imagem do MEV com ampliação de 100x da FeNP1 dispersa em etanol (A) e em metanol (B, C e D). As partículas marcadas com "Fe" (B) encontram-se em escala nano.



Fonte: Autoria própria.

As análises das imagens por EDS (figura 10) mostraram que as nanopartículas são compostas, principalmente, de ferro, íons cloreto e oxigênio.

Figura 10. Imagem do EDS da FeNP1 dispersa em metanol.

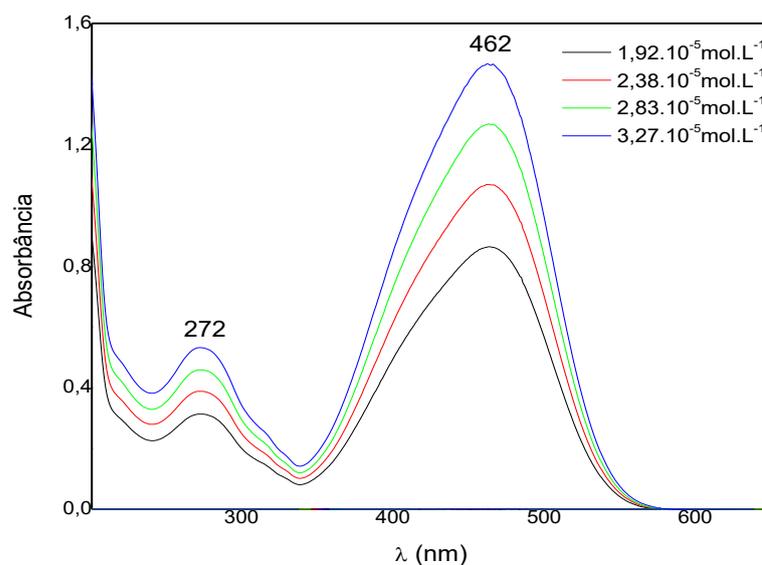


Fonte: Autoria própria.

4.5 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DAS NANOPARTÍCULAS

O espectro eletrônico do alaranjado de metila (figura 11) apresenta duas bandas em 462 e 272 nm, cujos valores de absorvidade molar calculados foram iguais a $(4,484 \pm 0,004) \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ e $(1,627 \pm 0,002) \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$, respectivamente.

Figura 11. Espectros eletrônicos das soluções de alaranjado de metila em diferentes concentrações.

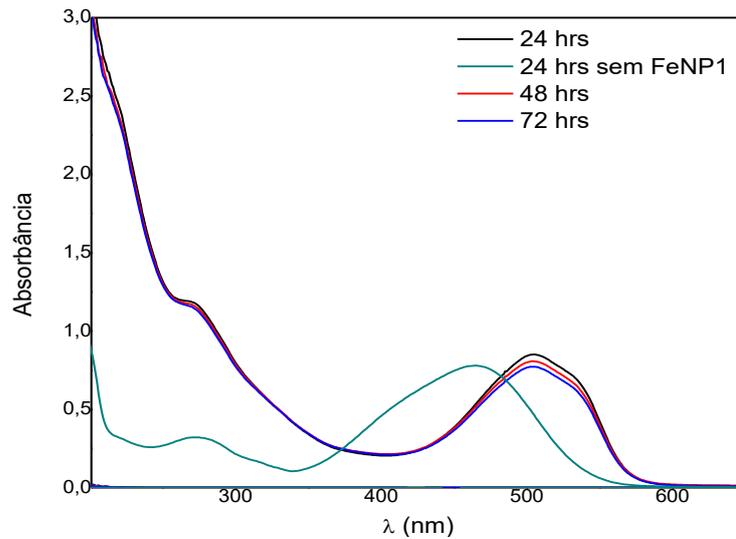


Fonte: Autoria própria.

Os espectros eletrônicos das soluções de alaranjado de metila obtidos após 24h, 48h e 72h em contato com 56 mg de FeNP1 (figura 12) mostraram que a banda em 462 nm

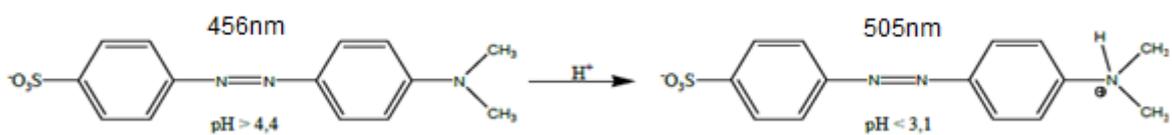
desloca-se para 504nm e um ombro surge ao redor de 540nm, indicando que há interação do corante com as nanopartículas. Segundo Cadarin (2012), o alaranjado de metila apresenta uma banda em 456nm em valores de pH acima de 4,4, que se desloca para 505 nm em valores de pH abaixo de 3,1 (figura 13). Assim, deve estar havendo transferência de prótons dos polifenóis presentes nas FeNP para o corante.

Figura 12. Espectros eletrônicos das soluções de alaranjado de metila ($2,4 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹) após 24, 48 e 72hrs em contato com 56 mg de FeNP1 e na ausência de dela.



Fonte: Autoria própria.

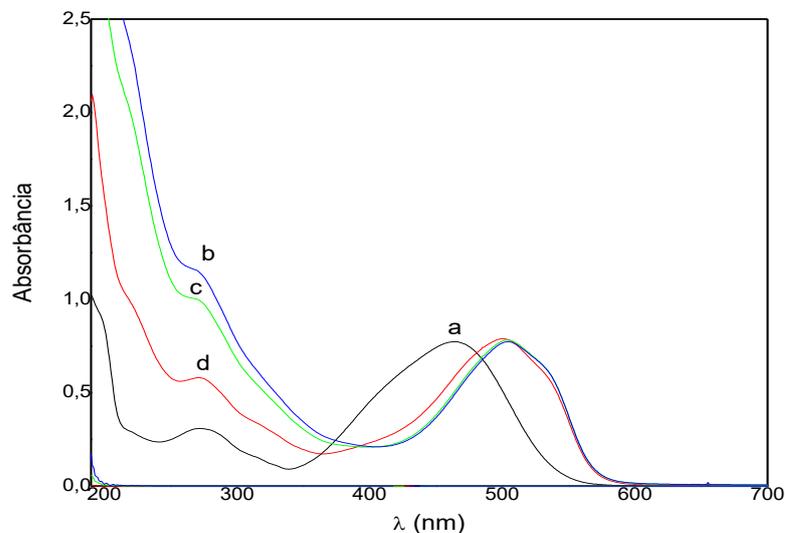
Figura 13. Esquema da estrutura do alaranjado de metila em diferentes valores de pH.



Fonte: Adaptado de CADORIN, 2012.

O mesmo comportamento foi observado com 25 e 50 mg de FeNP1 (figura 14), sendo que quanto maior a quantidade de FeNP maior é o deslocamento da banda em 462 nm.

Figura 14. Espectros eletrônicos das soluções de AM ($2,4 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$) após três dias em contato com 56 (b), 50 (c) e 25 mg (d) de FeNP1 e na ausência dela (a) .

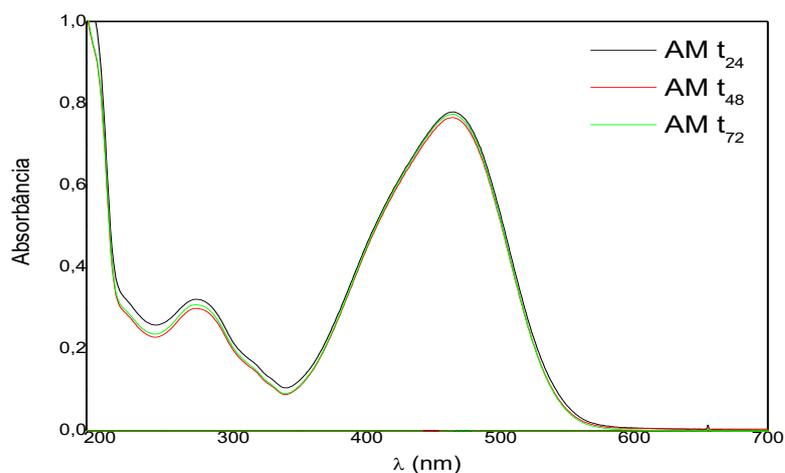


Fonte: Autoria própria.

A banda em 272 nm torna-se mal definida, em ambos os casos (figuras 12 e 14) provavelmente devido ao espalhamento causado pelas nanopartículas residuais em suspensão.

Observando os espectros eletrônicos obtidos da solução de alaranjado de metila sem contato com as partículas (figura 15) percebe-se que houve uma pequena diminuição da intensidade da banda em 276 nm, enquanto a banda em 462 nm permaneceu praticamente inalterada por três dias. Ou seja, o corante é estável na ausência de FeNP.

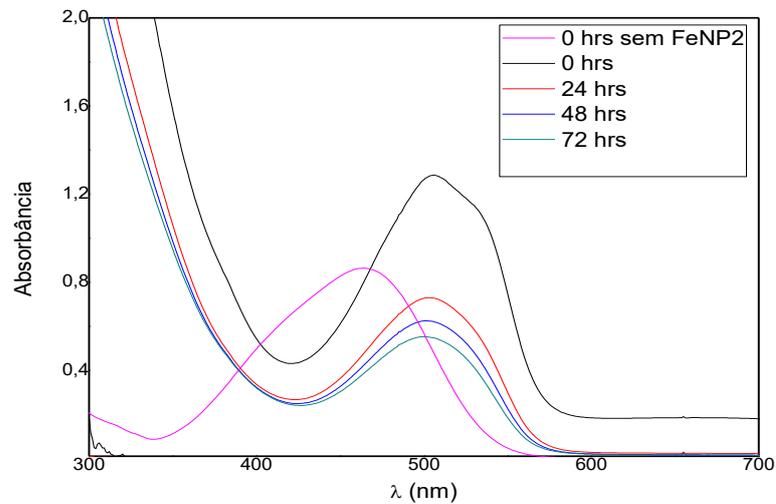
Figura 15. Espectros eletrônicos das soluções de alaranjado de metila, AM, ($5 \cdot 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$) obtidas por 24, 48 e 72hrs na ausência de FeNP1.



Fonte: Autoria própria.

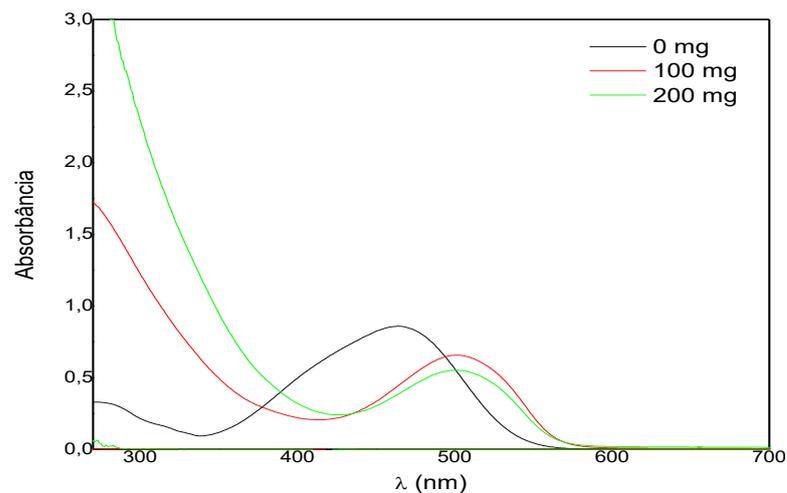
Quando se utiliza uma maior quantidade de nanopartículas, como no caso da interação do AM com a FeNP2 (figura 16), observa-se além do deslocamento da banda em 462nm para 504nm, uma diminuição da intensidade dessa banda com o passar do tempo. Esse fato sugere que o processo ocorre em duas etapas, sendo que a primeira é a transferência de prótons e a segunda a degradação do corante. A degradação do corante aumenta com a quantidade de Fe NP (figura 17).

Figura 16. Espectros eletrônicos das soluções de alaranjado de metila ($2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em 0hrs e após 24, 48 e 72hrs em contato com 200 mg de FeNP2 e na sua ausência.



Fonte: Autoria própria.

Figura 17. Espectros eletrônicos das soluções de alaranjado de metila ($2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) após três dias em contato com 100 e 200 mg de FeNP2 e na sua ausência.



Fonte: Autoria própria.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As nanopartículas de ferro obtidas a partir da reação entre extrato de casca de eucalipto e cloreto férrico foram caracterizadas por espectroscopia eletrônica e vibracional e difratometria de raios-X. As imagens obtidas por MEV mostraram partículas em tamanho micrométrico e nanométrico, não foi possível calcular a porcentagem de partículas em ambos os tamanhos, porém de acordo com as imagens obtidas, observa-se que se trata de partículas majoritariamente micrométricas. As análises obtidas pela técnica de BET mostrou que as partículas apresentam um diâmetro médio dos poros de 10,8 nm. A utilização da solução de FeCl_3 em concentrações iguais ou menores a $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, e o maior rigor no controle da variação de temperatura durante o processo de síntese, poderiam ocasionar na diminuição do tamanho médio das partículas.

De acordo com descrito na literatura (LI et al., 2017; FAN et al., 2009) foi possível observar o descoramento da solução de alaranjado de metila após a adição das FeNP. Os espectros eletrônicos das soluções de alaranjado de metila na presença das FeNP mostraram além de um deslocamento da banda de 464 nm para 504 nm, o que foi associado a transferência de prótons dos polifenóis presentes nas FeNP para o corante, a diminuição da intensidade da banda em 504 nm quando se utiliza uma maior quantidade de nanopartículas.

6. REFERÊNCIAS

- ALEXIOU, A. D. P.; GODIM, A. S.; ROMOFF, P. Studies of chromium (VI) adsorption in *Eucalyptus grandis* bark. In: REUNIÃO ANUAL DA SBQ, 41, 2018, Foz do Iguaçu.
- ALEXIOU, A. D. P.; MENDONÇA, C. W.; ROMOFF, P. Iron–polyphenol nanoparticles synthesized using *Eucalyptus grandis* barks. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, v.22, p.54, 2017.
- CADORIN, B. M. *Degradação de Corantes Azo por Plasma Frio de Descarga Corona*. 2009. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- CASTRO, A. F. N. M. C.; CASTRO, R. V. O. C.; CARNEIRO, A. C. O. C.; CARVALHO, A. M. M. L.; SILVA, C. H. F.; CÂNDIDO, W. L.; SANTOS, R. C. Quantification of forestry and carbonization waste. *Renewable Energy*, Minas Gerais, v. 103, p. 432-438, 2017.
- 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*, Aveiro, v. 33, p. 158–164, 2011.

FAN, J.; GUO, Y.; WANG, J.; FAN, M. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, Henan, v.166, p. 904–910, 2009.

FERNANDES, A. C. P.; CUNHA, D. V.; CRAVEIRO, I. P. C.; PEREIRA, J. R. Q. R.; GUIMARÃES, T. A. P. S.; SOUSA, V. L. *Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil por Adsorção em Materiais de Baixo Custo*. FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto. Porto, 2010.

KUPPUSAMY, S.; THAVAMANI, P.; MEGHARAJ, M.; NIROLA, R.; LEE, Y. B.; NAIDU, R. Assessment of antioxidant activity, minerals, phenols and flavonoid contents of common plant/tree waste extracts. *Industrial Crops and Products*, South Australia, v. 83, p. 630–634, 2016.

LEONARDO JR, C.S.; MININEL, F.J.; SANTOS, L.C. Estudo químico por CLAE-DAD-DC do extrato hidroalcoólico das folhas de terminalia catappa L. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 54, 2014, Rio Grande do Norte. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/1/5979-19578.html>>. Acesso em: 19 jul. 2018.

LI, X.; ZHAO, Y.; XI, B.; MENG, X.; GONG, B.; LI, R.; PENG, X.; LIU, H. Decolorization of Methyl Orange by a new clay-supported nanoscale zero-valent iron: Synergetic effect, efficiency optimization and mechanism. *Journal of Environmental Sciences*, Beijing, v. 52, p. 8–17, 2017.

LIMA, M. A.; GOMEZ, L. D.; STEELE-KING, C. G.; SIMISTER, R.; BERNARDINELLI, O. D.; CARVALHO, M. A.; REZENDE, C. A.; LABATE, C. A.; AZEVEDO, E. R.; MCQUEEN-MASON, S. J.; POLIKARPOV, I. Evaluating the composition and processing potential of novel sources of Brazilian biomass for sustainable biorenewables production. *Biotechnology for Biofuels*, São Paulo, v. 7:10, p. 2-19, 2014.

MADHAVI, V.; PRASAD, T.N.V.K.V.; REDDY, A. V. B.; REDDY, B. R.; MADHAVI, G. Application of phytogetic zerovalent iron nanoparticles in the adsorption of hexavalent chromium. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Tirupati, v. 116, p. 17-25, 2013.

MO, Y.; TANG, Y.; WANG, S.; LIN, J.; ZHANG, H.; LUO, D. Green synthesis of silver nanoparticles using eucalyptus leaf extract. *Material Letters*, Nanning, v. 144, p. 165-167, 2015.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. *HOLOS*, Ceará, v. 5, p. 98-106, 2013.

SANTOS, S. O. A.; PINTO, R. J. B.; ROCHA, S. M.; MARQUES, P. A. A. P.; NETO, C. P.; SILVESTRE, A. J. D.; FREIRE, C. S. R. Unveiling the Chemistry behind the Green Synthesis of Metal Nanoparticles. *ChemSusChem*, Aveiro, v. 7, p. 2704-2711, 2014.

SARIN, V; PANT, K. K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Technology*, New Delhi, v. 97, n. 1, p.15-20, 2006.

SHIVAKUMAR, M.; NAGASHREE, K. L.; YALLAPPA, S.; MANJAPPA, S.; MANJUNATH, K. S.; DHARMAPRAKASH, M. S. Biosynthesis of silver nanoparticles using pre-hydrolysis liquor of Eucalyptus wood and its effective antimicrobial activity. *Enzyme and Microbial Technology*, Karnataka, v. 97, p. 55-62, 2017.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, New York: John Wiley & Sons, 1991.

VERZA, S.G. et al. Avaliação das variáveis analíticas do método de Folin-Ciocalteu para determinação do teor de taninos totais utilizando como modelo o extrato aquoso de folhas de psidium guajava L. *Química Nova*, São Paulo, v. 30,n. 4, p. 815-820, 2007.

WANG, T.; JIN, X.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. *Science of the Total Environment*, South Australia, v. 466–467, p. 210-213, 2014.

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

WEI, Y.; FANG, Z.; ZHENG, L.; TAN, L.; TSANG, E. P. Green synthesis of Fe nanoparticles using Citrus maxima peels aqueous extracts. *Materials Letters*, Guangzhou, v. 185, p. 384-386, 2016.

ZENG, S.; DUAN, S.; TANG, R.; LI, L.; LIU, C.; SUN, D. Magnetically separable Ni_{0.6}Fe_{2.4}O₄ nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption. *Chemical Engineering Journal*, Liaocheng, v. 258, p. 218-228, 2014.

Contatos: mayra.barbosa@outlook.com e adalexidou@gmail.com