

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DE CORANTE ERITROSINA POR ÓXIDO DE FERRO**

Giulia Sayuri Fukase dos Santos\*, Anna Flávia de Almeida, Reinaldo Aparecido Bariccatti

\*Universidade Estadual do Oeste do Paraná E-mail: giuliafsantos@hotmail.com, bariccatti@yahoo.com.br

**RESUMO**

A nanotecnologia é um tema recente que ganha aplicações em diversas áreas, à síntese de materiais nanoparticulados segue técnicas diversas e pode ser caracterizada por técnicas de difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura. Estas partículas apresentam tamanho reduzido e alta área superficial, e favorece a aplicação em processos catalíticos e de adsorção. Assim, este trabalho tem como tema aplicação de óxidos metálicos nanoparticulados de ferro e adsorção do corante eritrosina.

**PALAVRAS-CHAVE:** Óxido de ferro, síntese, adsorção e corante eritrosina.

**ABSTRACT**

Nanotechnology is a recent topic that has been gaining applications in several areas, the synthesis of nanoparticulate materials follows several techniques and can be characterized by diffraction techniques and electron microscopy. These particles have reduced size and high surface area, favoring the application in catalytic and adsorption processes. Thus, the theme of this work is the application of iron oxide nanoparticles and adsorption of erythrosine dye.

**KEY WORDS:** Iron oxide, nanoparticle, adsorption, catalysis and dye erythrosine

**INTRODUÇÃO**

As nanopartículas são sistemas que possuem diâmetros inferiores a 100 nm (Poole e Owens, 2003), este sistema desperta grande interesse devido a ampla aplicação em meio ambiente, alimentos, fármacos, etc. Dentre estes a nanopartícula de ferro é intensivamente estudada devido à suas propriedades magnéticas (Hasany, 2013). Esta possui uma variedade de metodologias de síntese entre eles: método de fase líquida, método de microemulsão, método sol-gel, método gás/aerosol, método poliol, método hidrotérmico, sonolisis, irradiação no microondas, etc.

Além disto, este nano-material pode ser encapsulado em diferentes materiais orgânicos de forma a aumentar sua biocompatibilidade e favorecer a adsorção de compostos orgânicos. Este nano-sistema, funcionalizado ou não, pode ser orientado/transportado pelo campo magnético e servir de carregador de fármaco para atuar em regiões específicas do corpo, como reduzir ou eliminar a enfermidade de forma mais pontual.

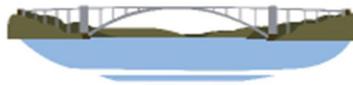
Na catálise, a nanopartícula apresenta grande interesse devido a sua alta área superficial e, também, a sua estrutura cristalina bem definida (Ferreira e Rangel, 2009), assim reduz a energia de reação de diversos compostos e atua em reações catalisadas por nanopartículas, as quais propiciam alteração na velocidade de reação.

Na área de meio ambiente estas partículas podem ser utilizadas para remoção de resíduos industriais em água residuais. Sintetizaram nano-compósito de  $Fe_3O_4$  para a degradação da rodamina B, por meio da reação tipo fenton heterogênea. Assim, esta substância não só apresenta propriedades de adsorção, mas podem atuar com catalisador na degradação de diversos compostos orgânicos, como agrotóxicos (Pinto, 1999), fármacos, corantes e resíduos industriais.

Existem diversos catalisadores semicondutores que podem ser utilizados. Alguns exemplos são:  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $FeO_3$ ,  $SiO_2$  e  $ZnS$ . Mas entre todos, o dióxido de titânio é o foto-catalisador mais ativo e mais utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes.

**OBJETIVO**

Síntese do material particulado de óxido de ferro incorporado ao carvão ativado e estudo de adsorção do corante eritrosina sobre o sistema sintetizado.



## METODOLOGIA

O método de síntese da partícula do óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) consistiu na co-precipitação controlada de soluções aquosas de sais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  com a adição de uma base. Preparou-se uma solução aquosa de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  com 11,70g de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), 9,43g de sulfato de ferro (II) ( $\text{FeSO}_4$ ) e 0,60g de carvão ativo para solubilizar todos os reagentes em 150mL de água destilada, levou-se a solução para a agitação contínua por aproximadamente 2 horas, sem aquecimento, em um agitador magnético. Posteriormente ao preparo da solução aquosa de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , ainda sobre agitação adicionou-se lentamente 30mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (30%), controlando-se pH do meio até atingir ao pH 12.

Ao obter o pH desejado a solução foi mantida em agitação, no entanto sobre aquecimento constante a  $80^\circ\text{C}$ , por 1 hora. Houve a formação de um precipitado de coloração marrom escuro, onde o mesmo separou-se por um ímã e retirou-se a solução aquosa, ao deixar somente o precipitado formado. Em seguida, com o procedimento anterior, lavou-se 3 vezes com água destilada.

Deixou-se o precipitado obtido por 24 horas em uma estufa a  $100^\circ\text{C}$  para eliminar resquícios de água existentes. Após seco transferiu-o a um almofariz e o triturou manualmente, até obter um aspecto de granulometria pequena. Caracterizou-se o sólido por espectroscopia de infravermelhos (FTIR), difração de raios-X (DRX). Estudo da adsorção do corante eritrosina. Foi preparado uma solução mãe de 1L de corante eritrosina a uma concentração  $9,96 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ . Em dois conjuntos de frascos de vidros foram adicionados volumes variados da solução mãe de corante, e completou o restante do volume com água até 20,0mL, obteve-se as concentrações:  $9,96 \times 10^{-6}$ ,  $1,25 \times 10^{-5}$ ,  $1,39 \times 10^{-5}$ ,  $1,59 \times 10^{-5}$ ,  $1,99 \times 10^{-5}$  e  $2,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ . No primeiro conjunto de frascos foi adicionado cerca de 0,027g de adsorvente sintetizado no laboratório. Os recipientes de vidro foram levados a um agitador magnético, e deixados sobre agitação por 24 horas. Após a agitação foram obtidos os espectros de absorção em um espectrofotômetro Shimadzu UV 1800 na faixa de 800nm a 400nm.

## RESULTADOS

A síntese realizou-se por meio de co-precipitação de soluções aquosas de sais  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  com a adição de uma base. Devido ao tamanho, forma e composição do material estarem relacionadas com o tipo de sal, razão  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , pH e força iônica do meio, foram utilizadas o sulfato de ferro (II) e o cloreto férrico, adicionou-se como base o hidróxido de amônia, controlando-se a um pH 12. A razão molar de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  foi de 1:2.



equação (01)

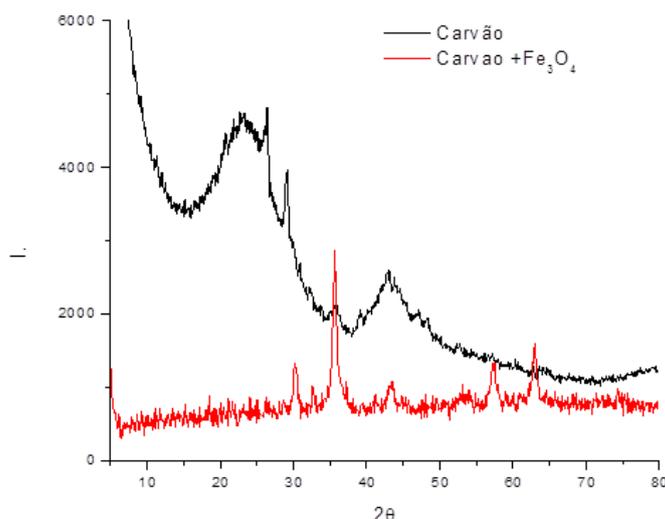
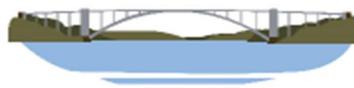
Ainda na síntese foi incorporado carvão ativado comercial, a fim de obter um material com alta capacidade adsorptiva. O carvão ativado apresenta uma área superficial elevada, contendo um grande número de micro e mesoporos, este fator permite que o óxido de ferro seja alocado nesses poros mantendo as características de ambos, ou seja, confere ao material propriedade adsorptivas, e preserva as características magnéticas do óxido de ferro.

Obteve-se um adsorvente de coloração marrom, com características magnéticas bem acentuadas, este pode ser visto na *figura 1*. A coloração ligeiramente avermelhada pode ser explicada devido a síntese não ser realizada em atmosfera inerte e a estrutura do carvão pode favorecer a formação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que apresenta coloração vermelha, entretanto, o composto apresenta propriedades magnéticas.



**Figura 1: Material obtido da síntese do óxido de ferro incorporado ao carvão ativado. Fonte: Autor do Trabalho.**

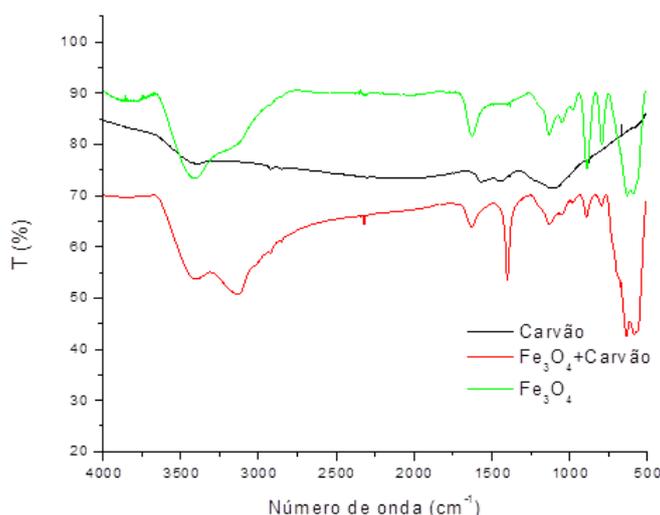
As caracterizações do material sintetizado foram com técnicas complementares, a fim de analisar a morfologia, estrutura e grupos funcionais desse. Por meio de um DRX (difração de raios X), avaliou-se o grau de cristalinidade e as fases de ferro que compunham a amostra sintetizada.



**Figura 2: Difração de raio-X da partícula de óxido de ferro sintetizado (vermelho) e o incorporado no carvão ativo (preto).**

As medidas do DRX, indicaram que o material particulado sintetizado apresenta picos semelhantes aos da magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) (R. M. Cornell et.al.,2003). Essas espécies de óxido ferro apresentam estruturas cristalográfica cúbica do tipo espinélio inverso. A maghemita é o estado oxidado da magnetita, deste modo, seus picos se encontram sobrepostos aos da magnetita, não sendo possível diferenciar claramente as fases de ferro que compõem a amostra, isso ressalta a oxidação parcial do Fe II. Outros fatores observados na análise da amostra, foram que a mesma apresentou 50% de cristalinidade, 49,5% de material amorfo e apresentou um tamanho de cristal de 15,43nm para a amostra do carvão incorporado o  $Fe_3O_4$ .

Para caracterizar os tipos de ligações presentes na nanopartícula, realizou-se uma espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).



**Figura 3: Espectros infravermelho da amostra de  $Fe_3O_4$  incorporado com carvão ativado (vermelho), nanopartícula de óxido de ferro (verde) e carvão ativado comercial (preto). Fonte: Autor do Trabalho.**

Por meio do espectro da nanopartícula de  $Fe_3O_4$  incorporado ao carvão ativado e da nanopartícula de  $Fe_3O_4$  comercial, observou-se bandas de frequências e vibrações características de ligações de  $Fe - O$  referentes à magnetita e da maghemita, as principais bandas encontram-se próximas a  $500cm^{-1}$  e  $600cm^{-1}$ , essa região refere-se as bandas de estiramento ( $\nu_{Fe-O}$ ) e deformação ( $\delta_{Fe-O}$ ) da ligação  $Fe-O$ . Ainda é possível observar uma banda referente a ferrihydrite na faixa de  $1402cm^{-1}$ .

O estudo de adsorção com o corante eritrosina (figura 4) apresentam uma maior facilidade de visualização da adsorção analisando-se o comportamento do material neste estudo. Observou-se neste estudo uma coloração mais intensa do corante nas amostras que não continham o material sintetizado, no entanto, as soluções que continham o sólido após a agitação de 24 horas apresentaram redução acentuada da cor.



Figura 4: Soluções de corante eritrosina sem e com óxido ferro em matriz de carvão ativo. Fonte: Autor do Trabalho.

A mudança na coloração é um indicativo visual que houve a adsorção do corante com a adição do adsorvente, os espectros de absorção são mostrados na figura 5.

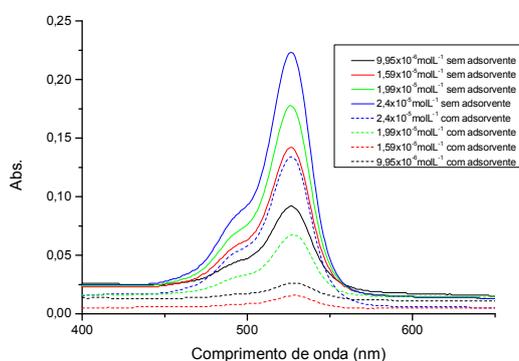


Figura 4: Espectros de absorção das soluções diluídas de corante eritrosina, sem e com a adição do óxido ferro incorporado ao carvão ativo. Fonte: Autor do Trabalho.

Ao observar esse comportamento adsorptivo aplicou-se a isoterma de Langmuir, a fim de obter a quantidade máxima de corante adsorvida por grama de adsorvente, o gráfico pode ser analisado na figura 6, obtendo-se para esse estudo um máximo de adsorção de 1,37mg de corante por grama de adsorvente e sua constante de Langmuir foi de  $1,20 \times 10^5 \text{ L g}^{-1}$ , ao indicar que a estrutura do carvão não é totalmente inviabilizada pela incorporação do óxido de ferro.

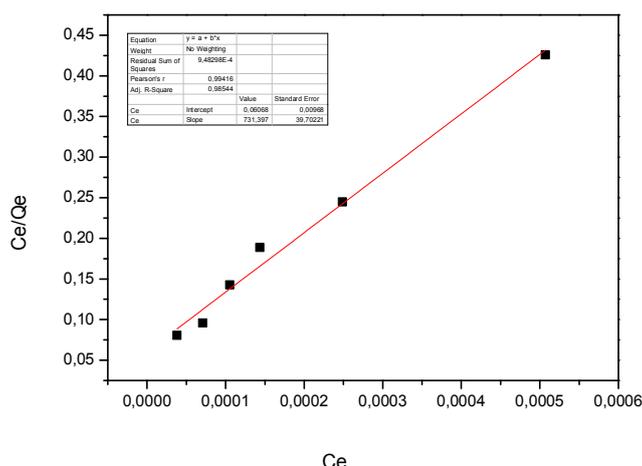


Figura 6: Isoterma de adsorção da eritrosina sobre óxido de ferro incorporado ao carvão ativo. Fonte: Autor do Trabalho.

## CONCLUSÃO



A síntese da nanopartículas de óxido de ferro foi realizada com sucesso, obtendo resultados iniciais de caracterização semelhantes ao observado na literatura. Ainda, foi possível comprovar que o material apresenta boas propriedades de adsorção para o corante eritrosina.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hasany, S. F.; ABDURAHMAN, N. H.; SUNARTI, A.R., JOSE, R. (2013) "Magnetic Iron Oxide Nanoparticle: Chemical synthesis and Applications Review", *Current Nanoscience*, 9, 561-575.
2. Pinto, F.M.G. (1999) Determinação de resíduos de herbicidas em águas utilizando extração em fase sólida seguida de separação por cromatografia líquida de alta eficiência. Dissertação de mestrado. Unicamp. Instituto de Química. São Paulo.
3. Poole; C.P. E OWENS; F. J. (2003) *Introduction to nanotechnology*, Wiley.
4. R.M.CORNELL; U Schwertmann-*The Iron Oxides* - 2003, 2 ed