



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS- PPGCA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO (Fe_3O_4)

Thaynara Marjô Zanette Schäfer

Toledo – Paraná – Brasil

2017



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS- PPGCA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO (Fe₃O₄)

Thaynara Marjô Zanette Schäfer

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti

NOVEMBRO/2017

Toledo – PR

Catlogação na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

S296s Schäfer, Thaynara Marjô Zanette
Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de óxido de ferro
(Fe₃O₄) / Thaynara Marjô Zanette Schäfer. -- Toledo, PR : [s. n.], 2017.
83 f. : il.(algumas color.), figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade
Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias
e Ciências Exatas.

1. Ciências ambientais - Dissertações 2. Corantes 3. Adsorção 4.
Águas residuais - Purificação - Remoção de cor 5. Nanopartículas
magnéticas 6. Nanopartículas 7. Óxidos de ferro – Aplicações industriais
I. Bariccatti, Reinaldo Aparecido, orient.

CDD 20. ed. 538.44
677.029

FOLHA DE APROVAÇÃO

Thaynara Marjô Zanette Schäfer

“Síntese, Caracterização e Aplicação de Nanopartículas de Óxido de Ferro
(Fe₃O₄)”.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais – Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, pela Comissão Examinadora composta pelos membros:

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski
Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE

Prof. Dr. Ademir Zimmermann
Faculdade Educacional Araucária - FACEAR

Aprovada em: 20 de Novembro de 2017.

Local de defesa: Auditório do GERPEL – UNIOESTE/*campus* de Toledo.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	I
LISTA DE FIGURAS.....	II
LISTA DE TABELAS.....	III
RESUMO.....	10
ABSTRACT.....	12
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 NANOPARTÍCULAS.....	18
3.1.1 Nanopartículas magnéticas.....	18
3.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	19
3.2.1 MÉTODOS QUÍMICOS DE PREPARO DE NANOPARTÍCULAS	20
3.2.1.1 Microemulsão	20
3.2.1.2 Processo sol-gel.....	21
3.2.1.3 Coprecipitação	22
3.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	23
3.3.1 Comportamento Magnético das Nanopartículas	23
3.4 CORANTES.....	25
3.4.1 Azul de Metileno.....	25
3.5 ADSORÇÃO	26
3.5.2 Isoterma de Langmuir.....	29
3.5.3 Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET)	30
3.5.4 Isoterma de Freundlich.....	31
3.6 LEI DE LAMBERT - BEER	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 REAGENTES	33
4.2 MÉTODO DE SÍNTESE DA NANOPARTÍCULA DE ÓXIDO DE FERRO	33
4.3 SOLUÇÕES DO CORANTE AZUL DE METILENO	35
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS NANOESTRUTURADOS	35
4.4.1 Magnetização.....	35

4.4.2 Microscopia eletrônica óptica (MEO).....	36
4.4.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	36
4.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	36
4.4.5 Difração de Raios-X (DRX)	36
4.4.6 Espectroscopia na Região do Ultravioleta/ Visível (UV/VIS)	37
4.4.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	37
4.4.8 Efeito do pH.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS - SINTETIZADA E SIGMA-ALDRICH.....	39
5.1.1 Magnetização	39
5.1.2 Efeito do pH.....	40
5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica (MO) para o material sólido de óxido de ferro	42
5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura para o composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich).....	44
5.1.5 Difração de Raios X - DRX.....	46
5.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	47
5.1.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR	48
5.1.8 Absorbância das soluções do corante AM	49
5.1.9 Estudo de Adsorção.....	51
5.1.10 Efeito da temperatura	54
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
7. REFERÊNCIAS.....	58
APÊNDICES	65

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

H₂SO₄	Ácido sulfúrico
AM	Azul de metileno
q	Capacidade de adsorção
q_e	Capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente
FeCl₃	Cloreto de ferro III anidro
mol.L⁻¹	Concentração da Solução
C_o	Concentração inicial
C_e	Concentração final de soluto na solução em equilíbrio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
K_L	Constante de interação adsorvato/adsorvente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
S₈	Enxofre ortorrômbico
FISPQ	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos
°C.min⁻¹	Graus Celsius por Minuto
NaOH	Hidróxido de sódio
SO₄²⁻	Íon Sulfato
S²⁻	Íon sulfeto
HS⁻	Íon sulfídrico
MEV	Microscopia Eletrônico de Varredura
MEO	Microscopia Eletrônica Óptica
µm	Micrômetro
pH	Potencial Hidrogeniônico
PA	Para Análise
rpm	Rotação por minuto
FeSO₄.7H₂O	Sulfato de ferro II heptahidratado
H₂S	Sulfeto de hidrogênio
g	Unidade de medida de massa (grama)
nm	Unidade de medida de comprimento (nanômetro)
mmHg	Unidade de pressão (milímetro de mercúrio)
mL	Unidade de volume (mililitro)

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Representação das estruturas das microemulsões.....	21
FIGURA 2. Princípio do processo sol-gel.....	22
FIGURA 3. Esquema representativo do alinhamento dos momentos magnéticos materiais magnéticos: (A) magnéticos ou superparamagnéticos, (B) ferromagnético, (C) antiferromagnético e (D) ferrimagnético.....	24
FIGURA 4. Fórmula estrutural do azul de metileno.....	26
FIGURA 5. Esquema representativo do processo de adsorção.....	27
FIGURA 6. Representação hipotética envolvendo a capacidade de adsorção.....	28
FIGURA 7. Síntese da nanopartícula magnética de óxido de ferro obtida pelo método da coprecipitação.....	34
FIGURA 8. Precipitado sólido de óxido de ferro obtido pelo método da coprecipitação.....	34
FIGURA 9. Força magnética exercida pelo composto nanoparticulado Sigma-Aldrich.....	40
FIGURA 10. Imagem do material sólido sintetizado de óxido de ferro obtida por microscopia eletrônica de varredura com resolução de 1 μm	42
FIGURA 11. Imagem do material sólido sintetizado de óxido de ferro obtida por microscopia eletrônica de varredura com resolução de 5 μm	43
FIGURA 12. Material sólido sintetizado de óxido de ferro obtido por microscopia eletrônica óptica com resolução de 100 μm	43
FIGURA 13. Material sólido sintetizado de óxido de ferro obtido por microscopia eletrônica óptica com resolução de 20 μm	44
FIGURA 14. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com resolução de 5 μm do composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich).....	45
FIGURA 15. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com resolução de 1 μm do composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich).....	45
FIGURA 16. Difratogramas da nanopartícula Sigma-Aldrich e composto sintetizado sem e com moagem.....	46
FIGURA 17. Gráfico com a termogravimetria para a amostra sintetizada de óxido de ferro.....	48

FIGURA 18. Espectro infravermelho obtido para a amostra do material sintetizado de óxido de ferro e para o composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich).....	49
FIGURA 19. Gráfico da absorvância em função das concentrações $5,0 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹ a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ das soluções do corante AM sem o adsorvente nanoparticulado (Sigma-Aldrich).....	50
FIGURA 20. Gráfico da absorvância normalizada versus comprimento de onda.....	51
FIGURA 21. Gráfico da absorvância do corante AM sem e com adsorvente.....	52
FIGURA 22. Gráfico de $1/q_e$ versus $1/C_e$ para determinação dos parâmetros de Langmuir para o adsorvente da Sigma Aldrich.....	52
FIGURA 23. Gráfico de $1/q_e$ versus $1/C_e$ para determinação dos parâmetros de Langmuir para o adsorvente sintetizado.....	53
FIGURA 24. Efeito do aumento da temperatura na adsorção do corante AM pelo adsorvente nanoparticulado Sigma-Aldrich nas temperaturas 23,5°C; 31,5°C e 40,5°C.....	55

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Métodos de preparo de nanopartículas.....	20
TABELA 2. Descrição das principais diferenças das classes dos materiais magnéticos	24
TABELA 3. Descrição das equações dos modelos de adsorção	29
TABELA 4. Reagentes utilizados no procedimento experimental.....	33
TABELA 5. Efeito do pH do composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich).....	41
TABELA 6. Efeito do pH do composto sintetizado (óxido de ferro)	41

RESUMO

SCHÄFER, THAYNARA. M. Z. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Nanopartículas de Óxido de Ferro (Fe_3O_4)**. Data da Defesa: 20 de Novembro de 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná/Campus de Toledo. Toledo, 2017.

As indústrias têxteis apresentam um elevado potencial poluente, devido à geração de grandes volumes de resíduos líquidos, contendo alta carga orgânica e forte coloração derivada dos corantes. Esses efluentes podem ser tratados por processos físicos, químicos e biológicos. Dentre estes processos, a adsorção vem sendo amplamente estudada para a remoção de corantes de águas, devido os menores custos, simplicidade de operação e alta eficiência. O azul de metileno (AM), um corante amplamente utilizado na indústria têxtil é responsável pela forte coloração nos efluentes. Mesmo em pequena quantidade ($< 5 \text{ mg Pt Co/L}$), assim como os demais corantes têxteis são bastante visíveis e afetam a aparência, a transparência e a solubilidade dos gases, prejudicando o meio ambiente. Um material que vem sendo aplicado como adsorvente para a remoção de corante no tratamento de águas residuárias é a nanopartícula magnética, pois possui alta capacidade de adsorção, baixo custo e caráter magnético. As nanopartículas podem ser preparadas pelo método eletroquímico, decomposição térmica, síntese hidrotérmica, microemulsão, decomposição-precipitação, coprecipitação, deposição química a vapor e a impregnação. Dos métodos de preparo mais conhecidos, o método da coprecipitação é o mais antigo, simples, eficiente e o que permite maior produção em larga escala. Neste trabalho, o método da coprecipitação foi utilizado para sintetizar a nanopartícula de óxido de ferro (Fe_3O_4), obtida pela mistura estequiométrica de sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} em meio aquoso. Este material foi caracterizado e aplicado em soluções com diferentes concentrações do corante azul de metileno, a fim de, estudar a sua capacidade de adsorção. O mesmo procedimento foi realizado com o composto nanoparticulado (Sigma–Aldrich), com o propósito de comparar a capacidade de adsorção. O material sintetizado e o composto nanoparticulado foram caracterizados por magnetização, difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia ultravioleta/visível (UV/VIS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica (MO). Por magnetização foi possível observar o movimento das partículas dispersas em meio aquoso em direção ao campo magnético do ímã de neodímio, sendo esta uma propriedade dos materiais ferromagnéticos. Com as amostras sólidas, testou-se a capacidade de peso suportado, sendo que para o composto sintetizado foi de 85,3 g e para o composto nanoparticulado foi de 105,3 g, sendo possível explicar esta

diferença pelo empacotamento das partículas. Quanto maior o empacotamento das partículas, maior a força magnética exercida. Pelo estudo do efeito do pH e temperatura do meio, confirmou-se que em pH 7 e temperatura ambiente, não ocorre a interferência do meio pelas cargas da superfície dos adsorventes e assim tem-se o favorecimento no processo de adsorção do corante. Por meio da leitura das absorvâncias das soluções de AM, foi possível calcular as concentrações no equilíbrio e determinar a quantidade de corante adsorvido pelas nanopartículas. Em baixas concentrações ($5,0 \times 10^{-6}$ mol. L⁻¹ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol. L⁻¹) tem-se um comportamento linear, devido à presença de monômeros, já em concentrações superiores a $1,0 \times 10^{-5}$ mol. L⁻¹ tem-se a alteração do comportamento linear da reta ajustada, característica da formação de agregado e alteração do coeficiente de absorção molar. Por microscopia eletrônica de varredura e óptica foi observado que as imagens apresentaram formas diferenciadas para a nanopartícula sintetizada e nanoparticulado (Sigma– Aldrich), sendo que o nanoparticulado apresentou tamanho reduzido e formato arredondado quando comparado ao composto sintetizado. Pelos difratogramas inferiu-se que o material sintetizado apresentou em sua composição a magnetita (Fe₃O₄) e hematita (Fe₂O₃), já o nanoparticulado somente a presença de magnetita. Através dos espectros de FTIR para as amostras das nanopartículas, averiguaram-se as principais bandas correspondentes as ligações Fe-O e O-H. Por meio da análise TGA, observou-se uma perda de 2,31% de massa na variação de 50 a 150°C, atribuído a presença de água na amostra. Acima de 150°C, houve outra perda de 1,20% correspondente a massa de substâncias gasosas, possivelmente dióxido de carbono (CO₂) ou O₂ (gás oxigênio).

PALAVRAS-CHAVE: Nanopartícula; Síntese; Caracterização; Aplicação; Corante Azul de Metileno.

ABSTRACT

SCHÄFER, THAYNARA. M. Z. **Synthesis, Characterization and Application of Iron Oxide Nanoparticles (Fe_3O_4)**. Date of Defense: 20 November 2017. Dissertation (Master of Science in Environmental Sciences) - State University of Western Paraná / Campus de Toledo. Toledo, 2017.

The textile industries present a high polluting potential, due to the generation of large volumes of liquid waste, containing high organic load and strong coloration derived from the dyes. These effluents can be treated by physical, chemical and biological processes. Among these processes, the adsorption has been widely studied for the removal of water dyes, due to the lower costs, simplicity of operation and high efficiency. Methylene blue (AM), a dye widely used in the textile industry is responsible for the strong staining in the effluents. Even in small amounts (<5 mg Pt Co / L), just as other textile dyes are very visible and affect the appearance, transparency and solubility of the gases, damaging the environment. A material that has been applied as adsorbent for dye removal in wastewater treatment is the magnetic nanoparticle, because it has high adsorption capacity, low cost and magnetic character. The nanoparticles can be prepared by the electrochemical method, thermal decomposition, hydrothermal synthesis, microemulsion, decomposition-precipitation, coprecipitation, chemical vapor deposition and impregnation. Of the most well-known methods of preparation, the coprecipitation method is the oldest, the simplest, the most efficient, and the one that allows greater production on a large scale. In this work, the coprecipitation method was used to synthesize the iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticle obtained by the stoichiometric mixture of Fe^{2+} and Fe^{3+} salts in aqueous medium. This material was characterized and applied in solutions with different concentrations of the methylene blue dye in order to study its adsorption capacity. The same procedure was performed with the nanoparticulate compound (Sigma-Aldrich), in order to compare the adsorption capacity. The nanoparticulate material was characterized by magnetization, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet/ visible (UV/VIS) spectroscopy, scanning electron microscopy) and optical microscopy (MO). By magnetization it was possible to observe the movement of the dispersed particles in aqueous medium toward the magnetic field of the neodymium magnet, which is a property of the ferromagnetic materials. With the solid samples, the supported weight capacity was tested, whereas for the synthesized compound it was 85, 3 g and for the nanoparticulate compound was 105,3 g, it being possible to explain this difference by packaging the particles. The greater the packing of the particles, the greater the magnetic force exerted. By the study of the effect of the pH and

temperature of the medium, it was confirmed that at pH 7 and ambient temperature, the interference of the medium does not occur by the surface charges of the adsorbents and thus favoring the dye adsorption process. By reading the absorbances of the AM solutions, it was possible to calculate the equilibrium concentrations and to determine the amount of dye adsorbed by the nanoparticles. At low concentrations ($5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ to $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a linear behavior is observed due to the presence of monomers already in concentrations higher than $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ has the alteration of the linear behavior of the adjusted line, characteristic of the formation of aggregate and alteration of the coefficient of molar absorption. Scanning and optical electron microscopy showed that the images presented different forms for the nanoparticulate and nanoparticulate nanoparticles (Sigma-Aldrich), and the nanoparticulate presented reduced size and rounded shape when compared to the synthesized compound. By the diffractograms it was inferred that the synthesized material presented in its composition the magnetite (Fe_3O_4) and hematite (Fe_2O_3), the nanoparticulate only the presence of magnetite. Through the FTIR spectra for the nanoparticle samples, the major bands corresponding to the Fe-O and O-H bonds were investigated. By means of the TGA analysis, a loss of 2,31% of mass was observed in the variation of 50 to 150°C, attributed to the presence of water in the sample. Above 150°C, there was another loss of 1,20% corresponding to the mass of gaseous substances, possibly carbon dioxide (CO_2) or oxygen gas (O_2).

KEY WORDS: Nanoparticle; Synthesis; Description; Application; Methylene Blue Dye.

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é um dos grandes desafios para a ciência, pois reduzir, ou até mesmo eliminar a poluição requer um aperfeiçoamento nos procedimentos existentes (OLIVEIRA; SOUZA, 2003).

Sánchez (2013) define poluição ambiental como qualquer alteração das propriedades químicas, físicas ou biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de energia ou matéria resultante das atividades humanas.

Uma determinada quantidade de poluição ambiental é produzida nos setores industriais, sejam eles em menor ou maior quantidade, sólidos, líquidos ou gasosos, tornando-se imprescindível o tratamento de seus efluentes, de modo que obedeçam aos padrões ambientais (OLIVEIRA; SOUZA, 2003).

Dos setores industriais, o esgoto do setor têxtil tem sido taxado como o mais poluente (PEIXOTO et al., 2013), devido ao elevado volume de efluente gerado contendo forte coloração dada pela presença dos corantes que não se fixam adequadamente as fibras, e também, devido aos contaminantes complexos, quimicamente resistentes e persistentes aos processos de biodegradação (QUEIROZ et al., 2016).

Um corante amplamente utilizado na indústria têxtil e responsável pela forte coloração nos efluentes é o azul de metileno (AM), classificado como corante do tipo básico, com fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$ e massa molar $319,8 \text{ g.mol}^{-1}$ (JORGE et al., 2015), que mesmo em pequena quantidade, assim como os demais corantes têxteis são bastante visíveis e afetam a estética, a transparência e a solubilidade dos gases, prejudicando tanto a flora como a fauna aquática (SILVA, 2011).

Para o tratamento de efluentes coloridos, vários processos têm sido propostos como, a floculação, precipitação, coagulação e oxidação. Esses processos geralmente geram um resíduo que também necessita de tratamento, além de serem caros e possuírem eficiência limitada (PEIXOTO et al., 2013).

Um dos processos que vem sendo amplamente estudados para a remoção de corantes de águas é o processo de adsorção, que envolve menores custos, simplicidade de operação, além de apresentar alta eficiência (JORGE et al., 2015).

A adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas residuárias e está sendo empregada nos efluentes das indústrias, a fim de reduzir os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (NASCIMENTO et al., 2014). Em alguns casos, a adsorção possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química por ser um método não destrutivo (PERINI et al., 2012).

Vários fatores influenciam na adsorção como, a área superficial do adsorvente, propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente, o tempo de contato e o pH do meio (JORGE et al., 2015).

Um material que vem sendo aplicado como adsorvente para a remoção de corante no tratamento de águas residuárias é a nanopartícula magnética, pois possui alta capacidade de adsorção, baixo custo e forte caráter magnético (MELO, 2016).

O termo nanopartícula descreve uma partícula com diâmetro de 1 a 100 nm que possuem propriedades elétricas, estruturais, químicas e magnéticas únicas principalmente pela propriedade em volume (CERDA et al., 2003).

As nanopartículas magnéticas apresentam uma grande área superficial e, frequentemente, exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas e superfícies macroscópicas (QUINA, 2004).

Bedê (2010) descreve as nanopartículas magnéticas como a ordem de nanopartículas que podem ser manuseadas usando um campo magnético, e que usualmente são formadas por elementos magnéticos, como cobalto, níquel, ferro e seus compostos. As propriedades físico-químicas dessas nanopartículas dependem da síntese, da sua estrutura química e do método.

Os métodos de preparo de nanopartículas mais conhecidos são os métodos eletroquímicos, decomposição térmica, síntese hidrotérmica, microemulsão, decomposição-precipitação, coprecipitação, deposição química a vapor e a impregnação (CASANOVA, 2010).

Dos métodos de preparo mais conhecidos, o método da coprecipitação é o mais antigo, simples e eficiente e o que permite maior produção em larga escala. A coprecipitação consiste na reação de precipitação de um ou mais precursores em meio aquoso, que são inicialmente misturados e precipitados na forma de carbonatos ou hidróxidos (PANTA, 2013).

Neste trabalho, o método da coprecipitação foi utilizado para sintetizar a nanopartícula de óxido de ferro (Fe_3O_4), obtidas pela mistura estequiométrica de sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} em meio aquoso. Este material foi caracterizado e aplicado em soluções com diferentes concentrações do corante azul de metileno, a fim de, estudar a sua capacidade de adsorção.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e aplicar as nanopartículas magnéticas em amostras com diferentes concentrações do corante azul de metileno, com o objetivo de utilizar como descontaminante de meios com variadas concentrações do corante.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a nanopartícula magnética a partir de compostos químicos de ferro;
- Caracterizar as nanopartículas de óxido de ferro por Raios-X, TGA, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia UV/VIS, magnetização, microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica;
- Aplicar as nanopartículas magnéticas em soluções com diferentes concentrações do corante azul de metileno;
- Testar e verificar a capacidade de adsorção das nanopartículas magnéticas nas soluções de azul de metileno.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas oferecem a perspectiva de grandes avanços que permitem melhorar a qualidade de vida e ajudar a preservar o meio ambiente. As três principais áreas nas quais se podem esperar grandes benefícios das nanopartículas são na prevenção de poluição ou dos danos indiretos ao meio ambiente, no tratamento ou remediação de poluição e na detecção e monitoramento de poluição (QUINA, 2004).

O termo "nanopartícula" refere-se a um agrupamento de átomos ou moléculas que resultam em uma partícula com dimensões nanométricas, ou seja, corresponde a bilionésima parte do metro (1×10^{-9} m) ou a milionésima parte do milímetro. Dependendo dos agrupados diferentes tipos de nanopartículas são formadas. Por exemplo, as nanopartículas magnéticas são formadas por átomos de Fe ou Co (GAGO et al., 2006).

As nanopartículas, segundo Casanova (2010) são termodinamicamente instáveis e tem a tendência natural de crescer e se agregar. Desta maneira, o maior desafio consiste no preparo de nanomateriais estáveis (que não sofram decomposição, agregação e crescimento, ou seja, permaneçam nesta escala de tamanho) e monodispersos tanto em relação à forma quanto ao tamanho de suas partículas, que possam ser dispersos, manipulados, depositados sobre substratos, ou perder suas propriedades.

3.1.1 Nanopartículas magnéticas

As nanopartículas magnéticas apresentam dimensão entre 1 e 100 nm e suas estruturas podem ser semicristalinas ou amorfas. Apresentam características que podem ser modificadas de acordo com a síntese como, por exemplo, área superficial, cinética de adsorção e uniformidade de tamanho (DEBRASSI, 2011).

Devido a efeitos quânticos de tamanho e a grande razão área de superfície/volume, as nanopartículas magnéticas vem recebendo considerável destaque entre as mesmas de modo geral. Estas nanopartículas, além de apresentarem propriedades magnéticas, mecânicas e térmicas, oferecem um alto potencial para diversas aplicações, tais como descontaminação ambiental, fluidos magnéticos, processos catalíticos, coloração de imagens, tintas magnéticas e agentes de contraste em ressonância magnética de imagem (JUNIOR, 2011).

Das nanopartículas magnéticas, a de óxido de ferro apresenta duas vantagens em relação às demais nanopartículas, pois possui baixa toxicidade e controla suas propriedades magnéticas. Essa nanopartícula pode ser facilmente magnetizada com um campo magnético externo, que quando removido, não apresenta magnetização residual. Se expostas a um campo magnético alternado, as nanopartículas de óxido de ferro são eficientes fontes de calor, pois transformam a energia deste campo em calor (SOUZA, 2011).

3.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Para a obtenção de nanopartículas magnéticas pode-se utilizar dois tipos de síntese: os métodos mecânicos ou os métodos químicos (COSTA, 2013).

A síntese por método mecânico, conhecido como “top down”, manipulam o material em escala macro. Já por métodos químicos, conhecidos por “bottom up”, são construções que ocorrem da escala nano em direção à micro e macroescala (BRANCO, 2013). A Tabela 1 apresenta alguns métodos de preparo de nanopartículas e suas descrições.

Os métodos químicos possibilitam um maior controle sobre o processo de obtenção de nanopartículas magnéticas, pois utilizam precursores atômicos ou moleculares, com controle rigoroso de tamanho, distribuição de forma e composição química (COSTA, 2013).

Alguns desses métodos químicos são por microemulsão, processo sol-gel e coprecipitação. A síntese por coprecipitação, devido à simplicidade, é a

via preferida e mais bem estudada, podendo ser utilizada em larga escala (FRANCISQUINI et al, 2013).

TABELA 1. Métodos de preparo de nanopartículas

Método Mecânicos	Descrição
Moagem mecânica	Reduz o tamanho das partículas até a escala nanométrica utilizando moinhos.
Filmes finos nanoestruturados	Utiliza a técnica de pulverização catódica.
Método Químicos	
Microemulsão	Sistema estável e translúcido de dois líquidos imiscíveis.
Processo sol-gel	Formação de uma suspensão (sol), através de policondensação que forma uma matriz sólida (gel), logo após secagem.
Coprecipitação	Materiais são dissolvidos em um solvente e precipitados pela adição de outro composto químico.

FONTE: Adaptado de Ragel, 2014.

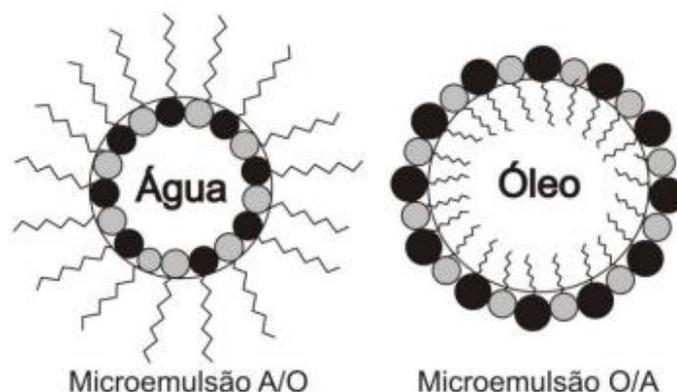
3.2.1 Métodos Químicos de Preparo de Nanopartículas

3.2.1.1 Microemulsão

Pode-se definir microemulsão (ME) como um sistema estável e translúcido de dois líquidos imiscíveis com uma grande diversidade estrutural e diâmetro entre 5 – 100 nm. Inicialmente, quando esses líquidos são misturados, agitando-se mecanicamente, um deles é disperso no interior do outro (DAMASCENO et al., 2011).

Ao cessar a agitação mecânica, os líquidos novamente se separam. O tempo de vida de uma microemulsão pode ser definido como o tempo decorrido desde o momento em que os líquidos estão homogeneizados, até a separação total do sistema (Figura 1). Portanto, o "tempo de vida" é maior quanto melhor for à estabilidade do sistema (OLIVEIRA et al., 2004).

FIGURA 1. Representação das estruturas das microemulsões



FONTE: Adaptado de Oliveira et al., 2004.

Pode-se obter a ME, por meio de agentes surfactantes e estabilizados por um filme interfacial de tensoativos localizados na interface óleo/ água (DAMASCENO et al., 2010).

Diferente das microemulsões, as emulsões consistem em dispersões de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis que apresentam gotículas que variam entre 100 – 10000 nm (ROSSI et al., 2007).

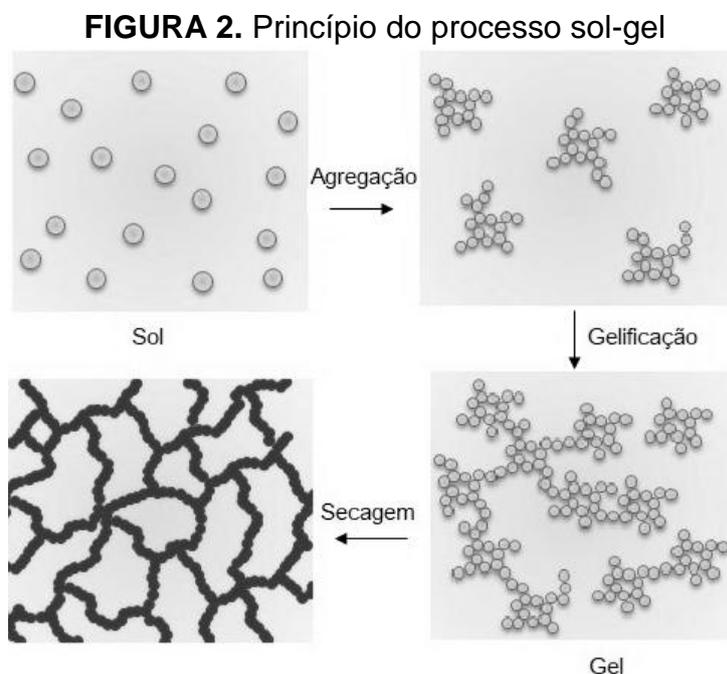
As transformações das microestruturas na atualidade são guiadas por mudanças nas variáveis intensivas do sistema, como temperatura, potencial químico e fração volumétrica da fase dispersa, também conhecidas como variáveis de campo (ROSSI et al., 2007).

3.2.1.2 Processo sol-gel

Definido como um método de obtenção de materiais vítreos ou cerâmicos através da preparação de um Sol (dispersão de um coloide em um líquido), seguida pela sua geleificação e remoção da fase líquida (DONATTI, 2003).

Envolve a hidrólise e condensação de um alcóxido seguido da secagem do gel (RANGEL, 2014). O processo sol-gel é um método que ocorre por via química, usado nas sínteses de dispersões coloidais de materiais inorgânicos ou orgânicos-inorgânicos, também chamados de

híbridos (Figura 2). Esta técnica permite a obtenção de materiais amorfos, pós, monólitos, fibras, filmes, entre outros (PIMENTA, 2010).



FONTE: Adaptado de Brinker; Sherer, 1990

Emprega-se o termo *sol* para definir uma dispersão de partículas coloidais, ou seja, partículas com dimensão entre 1 e 100 nm estáveis em um fluido. Já o termo *gel* pode ser definido como um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

3.2.1.3 Coprecipitação

O termo coprecipitação, refere-se a uma contaminação do precipitado por cátions indesejáveis que na maioria das vezes são solúveis nas condições da precipitação dos mesmos de interesse. A coprecipitação também pode ser utilizada para designar o método de preparação de pós-precursores, cuja solução que contém a mistura de cátions é condicionada de modo a precipitarem juntos (SOUZA, 2008).

Segundo Branco (2013) o método da coprecipitação se dá através de uma mistura de sais em ambiente aquoso seguido de precipitação de um hidróxido. Esse método consiste de dois processos: a nucleação, que ocorre com a formação de centros de cristalização, e crescimento subsequente das partículas.

A coprecipitação é um método conveniente para preparação de nanopartículas em grandes quantidades, tem baixo custo e oferece um processo de baixa temperatura como alternativa comparada aos métodos convencionais (SOUZA, 2008).

3.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

3.3.1 Comportamento Magnético das Nanopartículas

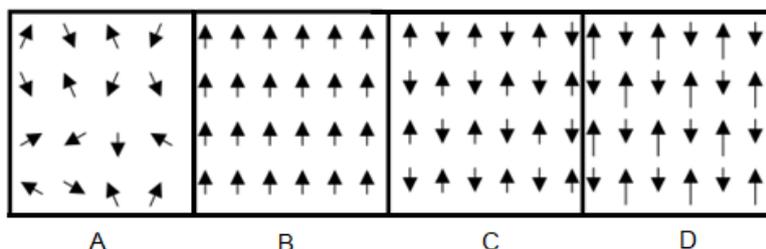
O magnetismo é um fenômeno físico ligado ao movimento dos elétrons nos átomos, sendo que, uma carga em movimento gera um campo magnético. A maneira como os elétrons estão arranados nos átomos constituintes dos diversos materiais e o número de elétrons, caracterizam o tipo de magnetismo apresentado por estes materiais (JUNIOR, 2011).

O grande interesse no estudo da nanopartícula de óxido de ferro é devido sua propriedade magnética. A propriedade magnética corresponde à força ou influência atrativa ou repulsiva que um material impõe sobre outros materiais (ROSSATO, 2012).

Quando os átomos magnéticos se agregam em uma estrutura cristalina, a rede magnética pode se arranjar como, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo e superparamagnéticas (FRANCISQUINI et al., 2015).

O esquema representativo do alinhamento dos momentos magnéticos para estes materiais está representado na Figura 3 e as principais diferenças das classes desses estão descritas na Tabela 2.

FIGURA 3. Esquema representativo do alinhamento dos momentos magnéticos dos materiais magnéticos: (A) magnéticos ou superparamagnéticos, (B) ferromagnético, (C) antiferromagnético e (D) ferrimagnético



FONTE: Zalich, 2005

O Fe_3O_4 , que possui um comportamento magnético do tipo ferrimagnético, apresenta uma transição de fase do estado desordenado para um estado ordenado antiparalelo dos spins atômicos e magnetização espontânea não nula em temperatura Curie (T_C) correspondente a 585°C . O ordenamento magnético faz com que o Fe_3O_4 apresente magnetização em temperatura ambiente (FRANCISQUINI et al., 2015).

TABELA 2. Descrição das principais diferenças das classes dos materiais magnéticos

Classe	Estrutura atômica
Paramagnética (PM)	Átomos têm momentos de dipolo permanentes, mas momentos adjacentes não interagem
Ferromagnética (FM)	Átomos têm momentos de dipolo permanentes e interagem causando alinhamento (paralelo)
Antiferromagnética (AFM)	Átomos têm momentos de dipolo permanentes e interagem causando alinhamento (antiparalelo)
Ferrimagnética (FIM)	Átomos têm momentos de dipolo permanentes e interagem causando alinhamento antiparalelo desigual
Superparamagnética (SPM)	Átomos têm momentos de dipolo permanentes e interagem causando alinhamento

FONTE: Adaptado de Zalich, 2005

3.4 CORANTES

Os corantes são usados em larga escala nas indústrias cosméticas, têxteis, de fabricação de papel e alimentícia. Destes corantes, os usados pelas indústrias têxteis são considerados mais perigosos, principalmente por apresentarem baixa taxa de degradabilidade, alta solubilidade em água e serem tóxicos (PEIXOTO, et al., 2013).

Os corantes de origem sintética são bastante eficazes quanto ao tingimento e são produzidos de forma barata. Estes corantes estão sendo aprimorados para aumentar o poder de fixação contra os agentes provocadores de desbotamento e atender as exigências do mercado, porém tornam-se cada vez mais tóxicos e maléficos para o meio ambiente (RODRIGUES, 2013).

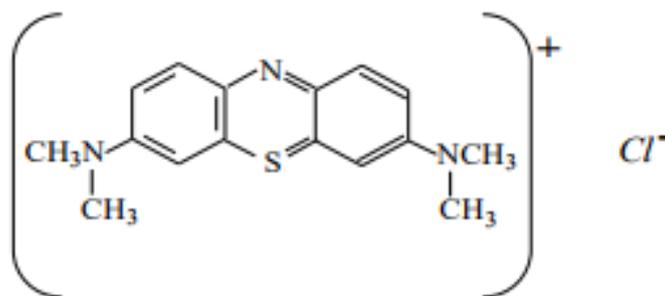
Chamados também de colorantes, os corantes fazem parte de um grupo de materiais que são caracterizados por sua habilidade em absorver luz visível (400 a 700 nm), podendo ser completamente ou parcialmente solúveis quando aplicados em solução aquosa em vários substratos (FERREIRA, 2015).

A principal estrutura das moléculas dos corantes é chamada de grupo cromóforo, responsável pela exposição da cor e absorção da radiação visível. A outra parte das moléculas é composta pelo grupo auxocromo, responsável pela intensificação da sua cor e fixação do corante à fibra têxtil (VANDEVIVERE, et al., 1998).

3.4.1 Azul de Metileno

O azul de metileno, composto sólido de cor vinho-violeta, praticamente inodoro, apresenta fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ e peso molar igual a $373,90 \text{ g.mol}^{-1}$, como mostrado na Figura 4. Este sal básico é utilizado como indicador em reações de oxidação-redução (ALVEAR, 2003).

O azul de metileno, segundo Toy (2016) é um corante aromático heterocíclico que apresenta coloração azul quando está no estado oxidado e incolor quando está no estado reduzido.

FIGURA 4. Fórmula estrutural do azul de metileno**FONTE:** Silva, 2005

Em química, o corante azul de metileno tem a nomenclatura “cloridrato de metilamina” ou “cloreto de 3,7-Bis (dimentilamino) feniltianium”. Esse corante catiônico em solução aquosa dissocia-se em ânion cloreto e cátion “azul de metileno” existindo na forma de monômero em soluções aquosas de concentração inferior a $1,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ (BONINI, 2005).

O corante AM existe como uma mistura de monômeros e dímeros na faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ a $5,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ e uma mistura de dímeros e trímeros na faixa de concentração entre $5,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ e 0,1 mol.L⁻¹. A forma de trímeros existe na faixa de concentração acima de 0,1 mol.L⁻¹ (SILVA, 2005).

De acordo com a Ficha de Segurança dos Produtos Químicos (FISPQ), embora não seja perigoso, o AM provoca efeitos indesejáveis se ingerido ou inalado. Sua ingestão pode produzir náusea, vômito, sensação de queimação e diarreia, já sua inalação pode causar dificuldades respiratórias.

3.5 ADSORÇÃO

O processo da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando C. W. Scheele observou que as substâncias porosas possuíam propriedade de adsorver vapores. Estudos em sistemas constituídos de sólidos, gases e soluções começaram a ser realizados a partir desse momento (SILVA, 2005).

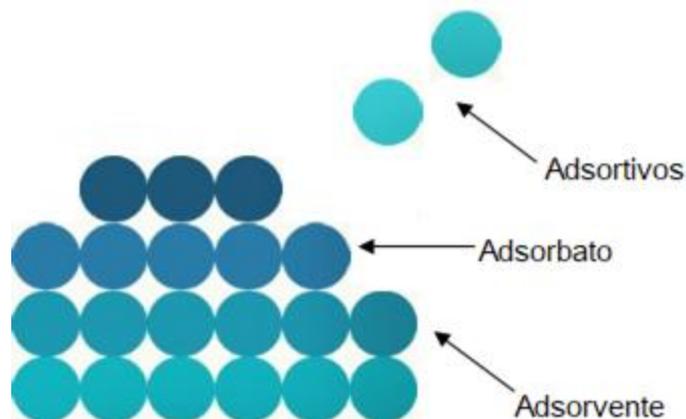
Atualmente, a adsorção é reconhecida como um fenômeno fundamental em muitos processos físicos, químicos e biológicos, ou seja, é um fenômeno em que uma espécie química, denominado adsorbato se fixa na

superfície de outra espécie denominada adsorvente. Devido permitir a separação de vários componentes e apresentar um baixo consumo energético, a adsorção vem se destacando como um processo de separação, principalmente por ter alta seletividade em nível molecular (SILVA et al., 2014).

Segundo Bonini (2005) existem dois tipos de adsorção, a física ou fisissorção e a química ou quimissorção (Figura 5). A adsorção física é baseada na Força de Van der Waals, onde as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos. A adsorção química é baseada na ligação de hidrogênio, onde há a transferência de elétrons entre o adsorbato e a superfície do sólido.

É conhecido como adsorbato o material concentrado ou substância absorvida, como gás, fluido ou líquido. Já a fase que adsorve é conhecida como adsorvente e pode estar na forma de metal, substância covalente (por exemplo, carvão) ou iônica (BACCHI, 2013).

FIGURA 5. Esquema representativo do processo de adsorção



Existem muitos modelos que resultam em várias equações destinadas a quantificar o adsorbato presente, em uma determinada temperatura, as denominadas isotermas de adsorção. As isotermas de Freundlich, BET e Langmuir são alguns exemplos de modelos de isotermas de adsorção (NETZ; ORTEGA, 2008). Informações extremamente relevantes podem ser obtidas sobre o processo de adsorção analisando-se as diversas formas de isotermas de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

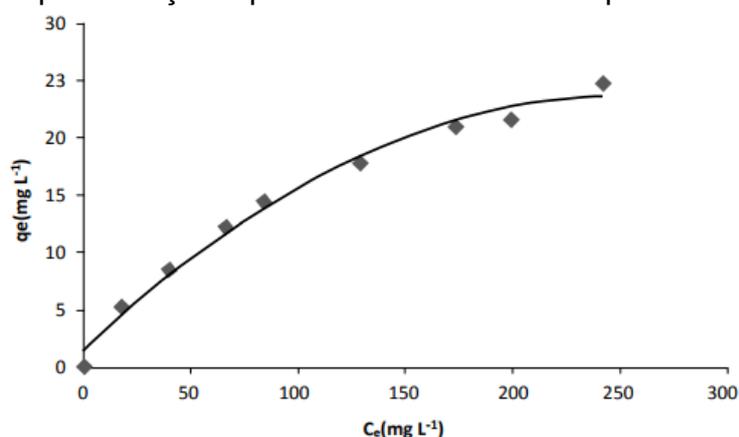
3.5.1 Isotermas de Adsorção

A forma das isotermas é a primeira ferramenta experimental para determinar o tipo de interação entre o adsorvente e o adsorvato. Para o desenvolvimento de um sistema de adsorção é importante descrever os dados de equilíbrio através de um modelo matemático, que são, em geral, apresentados na forma de isotermas de adsorção (SCHNEIDER, 2008).

A isoterma de adsorção pode ser obtida adicionando uma massa de adsorvente em um determinado volume de uma quantidade de soluções com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas. Quando se atinge o equilíbrio de adsorção, tem-se a capacidade de adsorção do adsorvente (q , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente) e a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e , em gramas ou mols por litro de solução) (NASCIMENTO et al., 2014).

A isoterma de adsorção, portanto, informa a quantidade de adsorvato que foi adsorvido no equilíbrio em função da concentração dele no equilíbrio (SCHNEIDER, 2008) e pode ser observada na Figura 6, através da representação hipotética de um gráfico envolvendo a capacidade de adsorção (q) *versus* (C_e).

FIGURA 6. Representação hipotética envolvendo a capacidade de adsorção



FONTE: Nascimento et al., 2014

Das isotermas de adsorção (descritas na Tabela 3), as desenvolvidas por Langmuir e Freundlich são aquelas utilizadas com maior frequência, pois

descrevem de maneira mais adequada as adsorções em monocamada e multicamadas (SILVA, 2005).

TABELA 3. Descrição das equações dos modelos de adsorção

Modelos	Equação
Langmuir	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} b_L C_e}{1 + b_L C_e}$
Freundilch	$q_e = k_F C_e^n$
Sips	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} (k_s C_e)^{n_s}}{1 + (k_s C_e)^{n_s}}$
Temkin	$q_e = \beta \ln(k_{T_e} C_e)$
Tóth	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} C_e}{\left(1/k_T + C_e^{n_T}\right)^{1/n_T}}$
Radke e Praunsnitz	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} b_{rad} C_e}{(1 + b_{rad} C_e)^{n_{rad}}}$
Redlich e Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^g}$

FONTE: Jorge et al., 2015

3.5.2 Isoterma de Langmuir

Uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção é a equação de Langmuir, representada pela equação 1.1 (NASCIMENTO et al., 2014).

No modelo de isoterma de adsorção de Langmuir, as unidades de soluto são adsorvidas na superfície do sólido em uma monocamada na qual cada soluto adsorvido não interfere na adsorção ocorrida no sítio vizinho (DIAS et al., 2016).

$$q = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

Onde:

q: corresponde a capacidade de adsorção do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_{\max} : capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

A isoterma de Langmuir descreve de maneira mais adequada a adsorção em monocamada e é aplicada em alguns casos de quimiossorção e fisiossorção em baixas pressões e concentrações. Quando o processo de adsorção dá-se em camadas múltiplas, a isoterma de Langmuir não pode descreve-la corretamente, sendo necessário a consideração de equilíbrios em camadas sucessivas, que pode ser determinada através da isoterma de BET (NETZ; ORTEGA, 2008).

3.5.3 Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET)

A isoterma mais utilizada para analisar a adsorção em multicamadas se deve a Brunauer, Emmet e Teller, denominada isoterma BET (MARTÍNEZ et al., 1997).

A isoterma de BET, aplicável a fisiossorção, considera a adsorção de várias camadas moleculares (COSTA, 2005) e envolve uma extensão da teoria cinética de Langmuir de adsorção monomolecular para a formação de um número infinito de camadas adsorvidas (AMGARTEN, 2006). A isoterma é dada pela equação 1.2.

$$X_{eq} = \frac{X_m \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w)} \cdot \left[\frac{1 - (n + 1) \cdot (a_w)^n + n \cdot (a_w)^{n+1}}{1 - (1 - C) \cdot a_w - C \cdot (a_w)^{n+1}} \right] \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Onde:

X_{eq} : umidade de equilíbrio (g água/ g sólidos secos);

X_m : umidade na monocamada molecular (g água/ g sólidos secos);

n : número de camadas moleculares;

a_w : atividade da água;

C : constante de BET.

Portanto, o modelo BET descreve que:

- a) cada molécula de uma camada é um possível “sítio” para outra de uma camada adjacente;
- b) As moléculas da segunda camada e das subsequentes apresentam o comportamento de líquido saturado, enquanto as moléculas da primeira camada apresentam comportamento diferenciado. Isso pode ser explicado, pois, as moléculas da primeira camada estão em contato com a superfície do adsorvente, já as moléculas da segunda camada estão em contato com outras moléculas (GUELF, 2007).

3.5.4 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich tem ampla aplicação em sistemas heterogêneos e é modelada como uma equação exponencial. Essa isoterma parte da hipótese de que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente diminui com a concentração do adsorvato (ALVES, 2013).

Portanto, para sistemas com superfície heterogênea, onde ocorre adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas de adsorbato é utilizada a isoterma de Freundlich (DOTTO et al., 2011) representada pela equação 1.3.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

Onde:

k_F : constante de Freundlich, que representa a capacidade de adsorção do sólido $((\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n})$

$1/n$: fator de heterogeneidade

3.6 LEI DE LAMBERT - BEER

Johann Lambert e Wilhelm Beer propuseram que a absorvância de uma amostra depende tanto da concentração da amostra quanto do

comprimento do caminho da luz através da amostra. A Lei de Lambert – Beer é dada pela relação entre absorvância, concentração e comprimento do caminho percorrido pela luz, onde, “A” corresponde a absorvância da amostra, “c” a concentração da amostra em mol.L⁻¹, “ℓ” o comprimento do caminho percorrido pela luz através da amostra, em centímetros e “ε” a absorvância molar em L.mol⁻¹cm⁻¹ (BRUICE, 2006).

$$A = c \cdot \ell \cdot \epsilon \quad (\text{Eq. 1.4})$$

A densidade de elétrons em uma molécula está relacionada com a absorção de luz pelos compostos orgânicos e inorgânicos. Nos compostos orgânicos, os que possuem dupla ligação absorvem fortemente no ultravioleta remoto e os que possuem ligações conjugadas, produzem absorção em comprimentos de ondas maiores. Quanto mais extenso for o sistema conjugado, mais longos serão os comprimentos de onda onde a molécula absorve, podendo chegar à região do visível (LEMOS et al., 2009).

Estas absorções são caracterizadas pela alteração eletrônica na molécula promovendo um elétron de seu estado fundamental (menor energia) para um estado excitado (maior energia), as transições mais comuns são as π - π^* presente em alquenos e alquinos e n- π^* , presentes em grupamentos carbonilas (BRUICE, 2006).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item será descrito os materiais e método experimental utilizado na síntese da nanopartícula magnética.

4.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados no procedimento experimental da síntese da nanopartícula magnética foram de grau analítico e não foram submetidos a qualquer tratamento prévio. A relação dos reagentes, bem como sua fórmula molecular e massa molar (MM) estão descritos na tabela 4.

TABELA 4. Reagentes utilizados no procedimento experimental

Reagentes	Fórmula molecular	MM (g.mol ⁻¹)	Procedência
Hidróxido de sódio	NaOH	39,99	ALPHATEC
Sulfato de ferro (II) heptahidratado	FeSO ₄ .7H ₂ O	277,91	NEON
Cloreto de ferro III anidro	FeCl ₃	162,35	NEON
Azul de metileno	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCI.3H ₂ O	337,85	QUÍMICA MODERNA

4.2 MÉTODO DE SÍNTESE DA NANOPARTÍCULA DE ÓXIDO DE FERRO

As nanopartículas de óxido de ferro foram preparadas com base no método da coprecipitação, dissolvendo-se $2,0 \times 10^{-3}$ mol de FeSO₄.7H₂O e $4,0 \times 10^{-3}$ mol de FeCl₃, em 30 mL de água destilada, aquecida a 80°C, sob agitação mecânica constante de 150 rpm por 30 minutos (Figura 7).

Nesta mistura adicionou-se uma solução contendo 0,56 g de NaOH dissolvido em 14 mL de água destilada atingindo pH 12. A mistura foi mantida

sob aquecimento de 80°C por mais 15 minutos, quando ocorreu a precipitação de um sólido de cor preta (Figura 8) (ALVES, 2007).

FIGURA 7. Síntese da nanopartícula magnética de óxido de ferro obtida pelo método da coprecipitação

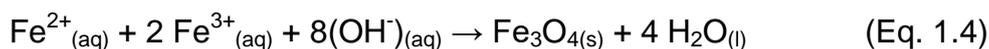


Deixou-se a suspensão em repouso para o resfriamento e separou-se o sobrenadante do sólido com o auxílio de uma centrífuga de bancada, marca EDUTECH modelo EEQ-9004/A a 500 rpm, até que as águas de lavagem apresentassem pH 7. O sólido obtido foi lavado por três vezes com água destilada para retirar as espécies químicas não reativas e a última vez com acetona para auxiliar no processo de secagem do mesmo.

FIGURA 8. Precipitado sólido de óxido de ferro obtido pelo método da coprecipitação



Realizou-se a secagem do sólido em um dessecador conectado a um compressor/aspirador de ar modelo DIA-PUMP® marca FANEM a 500 mmHg e à temperatura ambiente por 72 horas. Após seca, a amostra foi estocada em ambiente apropriado. A equação 1.4 descreve a reação química da partícula sintetizada.



4.3 SOLUÇÕES DO CORANTE AZUL DE METILENO

A partir de uma solução estoque $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de corante AM foram preparadas soluções diluídas de concentrações $3,6 \times 10^{-6}$ a $8,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Em cada frasco de vidro e/ou polipropileno contendo 20 mL de cada uma das soluções diluídas de azul de metileno, foram adicionados 0,1 g do sólido sintetizado por coprecipitação, com o propósito de testar a capacidade de adsorção da mesma. Os frascos foram colocados em um banho-maria agitador com movimento recíproco, marca SHAKER BATH, com agitação constante de 150 rpm da plataforma no sentido horizontal e temperatura de 25°C por 24 horas. O mesmo procedimento foi realizado, porém, com o composto nanoparticulado (Sigma–Aldrich) para fins de comparação.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

O material sintetizado de óxido de ferro, obtido pelo método de coprecipitação, e o composto nanoparticulado (Sigma–Aldrich) foram caracterizados por diferentes técnicas a seguir descritas.

4.4.1 Magnetização

A caracterização magnética foi realizada empregando-se um ímã de neodímio e aproximando-o das amostras sólidas e em meio aquoso com o objetivo de verificar a presença e determinar a força do campo magnético.

4.4.2 Microscopia eletrônica óptica (MEO)

A análise de microscopia eletrônica óptica (MEO) foi realizada num microscópio binocular Olympus CX31 com sistema óptico UIS (Universal corrigido ao infinito), com câmera digital Olympus SC30 de 3,3 megapixels.

4.4.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas num microscópio FEI, modelo Quanta 440 com tensão aplicada de operação de 30 kV. O preparo da amostra consistiu em depositá-la em um porta-amostra de alumínio metalizada com ouro.

4.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise térmica TGA ou análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento PerkinElmer modelo STA 6000, a fim de, monitorar a perda de massa de uma pequena fração da amostra seca do sólido sintetizado em função da variação de temperatura. A temperatura foi de 30°C até 300°C com vazão de 30 mL.min⁻¹ e velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ em um ambiente de atmosfera controlada de nitrogênio.

4.4.5 Difração de Raios-X

A identificação estrutural das amostras foi realizada através de medidas de Difração de Raios-X. Esse equipamento da marca BRUKER e

modelo D2 PHASER é composto por um difratômetro de pó com um gerador de raios-X convencional.

As nanopartículas em pó são compactadas sobre uma lâmina de acrílico em uma área de 4,90 cm². O feixe de raios-X difratado é registrado por um detector de cintilação. A varredura angular compreendeu o intervalo de 5° a 40° com passos de 0,0506° a cada 2,0 segundos. Durante o tempo de medida, o difratômetro foi mantido nas condições de 30 kV e 10 mA.

4.4.6 Espectroscopia na Região do Ultravioleta/ Visível (UV/VIS)

A leitura das absorbâncias das soluções de azul de metileno, na presença e ausência dos adsorventes, foi realizada com cubetas quadradas de quartzo de 1 mm e 10 mm (Microsanal S/A) em um espectrofotômetro marca PG modelo T80 na faixa de comprimento de onda 200 nm a 800 nm.

4.4.7 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

As análises por espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas em um equipamento Frontier da PerkinElmer na região de 4000 a 400 cm⁻¹ para o material sintetizado. A amostra para análise do material sintetizado foi diluída a 0,5% em brometo de potássio (KBr). As observações acerca das posições e intensidades relativas das bandas associadas aos modos vibracionais permitiram avaliar as características do sólido sintetizado.

Para fins de comparação, também foi realizada a análise por espectroscopia na região do infravermelho para o composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich).

4.4.8 Efeito do pH

A avaliação do meio adequado para adsorção foi realizada por análise do pH, ocorreu pela agitação de 0,2 gramas do composto nanoparticulado Sigma-Aldrich em 7 frascos de polietileno contendo 20 mL de solução preparada consecutivamente nas faixas de pH 5,93; 7,00; 7,63; 7,93; 8,35; 8,87 e 9,50 por um período de 24 horas.

As soluções nas faixas de pH citadas foram preparadas com a adição gota a gota de uma solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e uma solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Em seguida, foi realizada a leitura do pH das amostras em um pHmetro, marca Engelab. O mesmo procedimento foi realizado para o composto sintetizado, consecutivamente nas faixas de pH 7,16; 9,62; 10,72 e 11,41.

Devido à superfície da nanopartícula sintetizada estar carregada positivamente e interferir na leitura, não foi possível realizar a mesma para pH inferior a 7 para o composto, assim a faixa de pH para análise do meio adequado para adsorção foi reduzida.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a intenção de produzir um material que adsorvesse o corante azul de metileno, a nanopartícula magnética de óxido de ferro foi sintetizada pelo método da coprecipitação, caracterizada pela análise termogravimétrica (TGA), magnetização, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica óptica (MEO), espectroscopia de na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia na região do Ultravioleta/Visível (UV/VIS), e Difração de Raios-X (DRX). O estudo de adsorção e caracterização também foi realizado com o composto nanoparticulado (Sigma–Aldrich). Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional em todas as etapas.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS - SINTETIZADA E SIGMA-ALDRICH

5.1.1 Magnetização

Através da magnetização foi possível observar o movimento das partículas sólidas e em meio aquoso na direção ao campo magnético, sendo esta uma das propriedades dos materiais ferromagnéticos.

Ao aproximar o ímã de neodímio nas amostras, observou-se uma atração magnética, formando pequenas “pontas”, semelhantes a espinhos. A formação dessas “pontas” pode ser explicada, devido o campo magnético do ímã, organizar as partículas metálicas das amostras, deixando-as enfileiradas conforme a direção do campo magnético.

As amostras sólidas do composto nanoparticulado (Figura 9) e sintetizado foram colocadas em um tudo de ependorf e aproximadas aos ímãs de neodímio. A massa total correspondente aos ímãs foi de 39,4 g. O peso total suportado pela amostra do composto sintetizado foi de 85,3 g e do composto Sigma–Aldrich foi 105,3 g. A diferença entre as massas das

amostras analisadas pode ser explicada devido ao empacotamento das partículas, sendo que o nanoparticulado (Sigma-Aldrich) apresenta maior empacotamento e conseqüentemente maior força magnética comparado ao composto sintetizado.

FIGURA 9. Força magnética exercida pela amostra do composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich)



5.1.2 Efeito do pH

As soluções aquosas de corantes podem comportar-se, de maneiras distintas, perante a um determinado material adsorvente quando se varia o pH da solução (FREITAG, 2013). Desta forma, procurou-se determinar o pH adequado para alcançar maior eficiência na adsorção do azul de metileno no composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich) e no composto sintetizado. Os resultados do efeito do pH foram apresentados na Tabela 5 para o composto nanoparticulado e na Tabela 6 para o composto sintetizado.

TABELA 5. Efeito do pH do composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich)

Amostra	m_{ads} (g)	pH (inicial)	pH (final)
1	0,21	5,93	5,01
2	0,20	7,00	6,37
3	0,21	7,63	6,22
4	0,20	7,93	6,22
5	0,21	8,35	6,17
6	0,22	8,87	6,36
7	0,21	9,49	6,26

Os estudos de pH são necessários para estabelecer o ponto isoelétrico, ou seja, valor de pH onde uma molécula ou partícula apresenta carga elétrica igual a zero.

O ponto isoelétrico do composto nanoparticulado conforme a Tabela 5 se encontra próximo de 6,1 com estimativa de erro de $\pm 0,37$. Resultados obtido por Laurent et al (2008), indicam um valor em torno de 6,8, sendo este coerente com o valor obtido neste trabalho.

TABELA 6. Efeito do pH do composto sintetizado (óxido de ferro)

Amostra	M_{ads}(g)	pH (inicial)	pH (final)
1	0,20	7,16	3,51
2	0,20	9,62	3,65
3	0,20	10,72	3,82
4	0,20	11,41	6,18

Já o ponto isoelétrico do composto sintetizado baseado na Tabela 6 se encontra próximo de 4,3. A diferença entre os valores obtidos para os pontos isoelétricos dos compostos ocorreu devido à superfície dos mesmos serem diferentes.

Sabendo que o pH da solução afeta diretamente a carga da superfície dos adsorventes e que a mudança do mesmo afeta o processo de adsorção de diferentes grupos funcionais nos sítios ativos da superfície do adsorvente, pode-se comprovar que a superfície de contato do composto sintetizado está carregada mais positivamente e apresenta-se mais ácida comparada ao composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich), obtendo-se, portanto, um valor inferior para o ponto isoelétrico.

Segundo Lima (2012) a superfície da nanopartícula tem átomos de ferro que não estão ligados aos átomos de oxigênio e podem agir como ácidos de Lewis, coordenando as moléculas que podem doar par de elétrons (base de Lewis).

Em sistemas aquosos, os átomos de ferro coordenam-se com moléculas de água, que se dissociam deixando a superfície do óxido de ferro funcionalizada com grupos hidroxila, que podem reagir com ácidos ou bases, devido seu caráter anfótero. Dependendo do pH da solução, a superfície da nanopartícula pode ser, positiva ou negativa em dispersões aquosas.

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica (MO) para o material sólido de óxido de ferro

A partir da focalização, obteve-se por microscopia eletrônico de varredura (MEV) as imagens do material sólido de óxido de ferro sintetizado com escala de 1 μm (Figura 10) e 5 μm (Figura 11) e por microscopia óptica com escala de 100 μm (Figura 12) e 20 μm (Figura 13).

A amostra deste material analisada por microscopia eletrônica de varredura, apesar de ser macerada, ainda se mostrou como um aglomerado de partículas com poucos espaços vazios no interior, de forma compactada e espessa.

FIGURA 10. Imagem do material sólido sintetizado de óxido de ferro obtida por microscopia eletrônica de varredura com escala de 1 μm

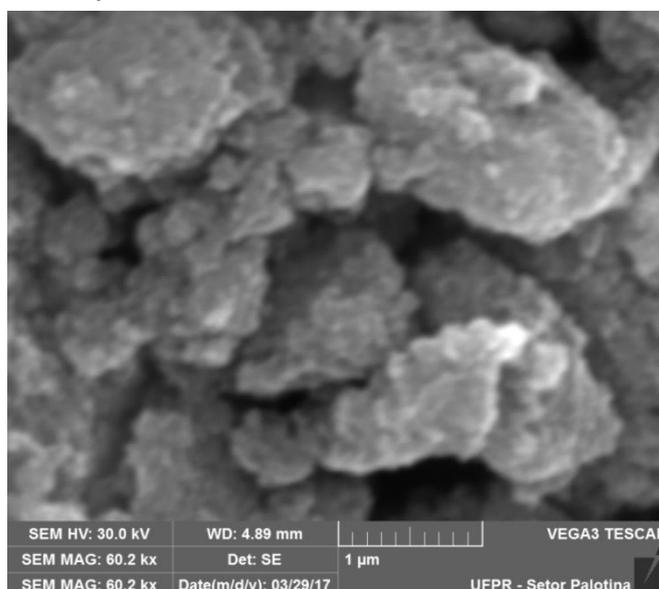
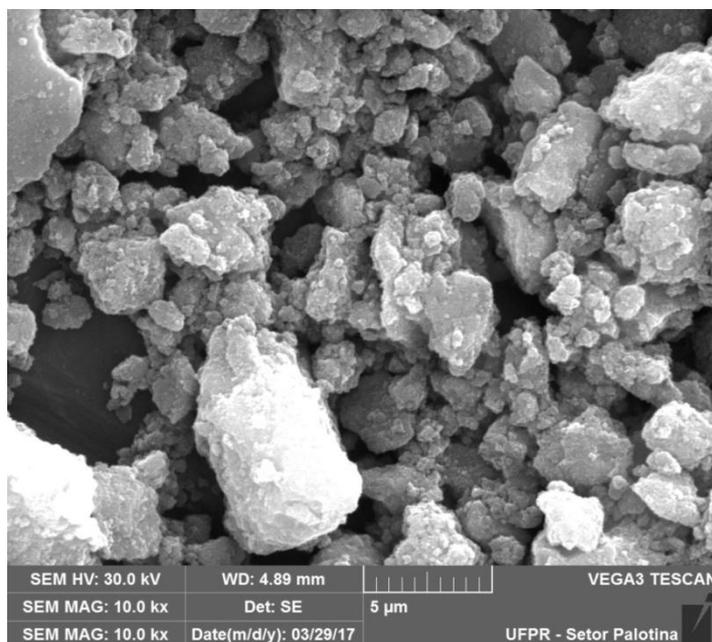


FIGURA 11. Imagem do material sólido sintetizado de óxido de ferro obtida por microscopia eletrônica de varredura com escala de 5 μm



Já a amostra sintetizada de óxido de ferro analisada por microscopia eletrônica óptica, mostrou-se como um aglomerado de partículas heterogêneas, algumas mais finas e com espaços vazios e outras mais espessas e concentradas.

FIGURA 12. Material sólido sintetizado de óxido de ferro obtido por microscopia eletrônica óptica com escala de 100 μm

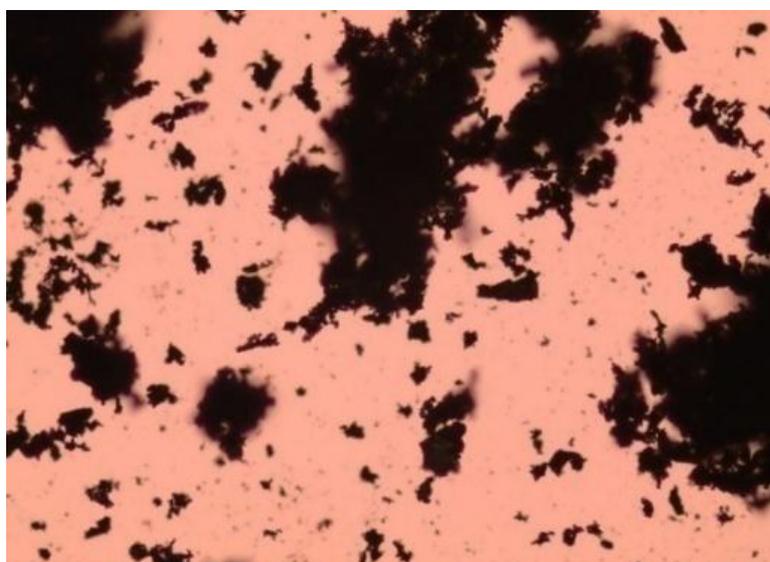
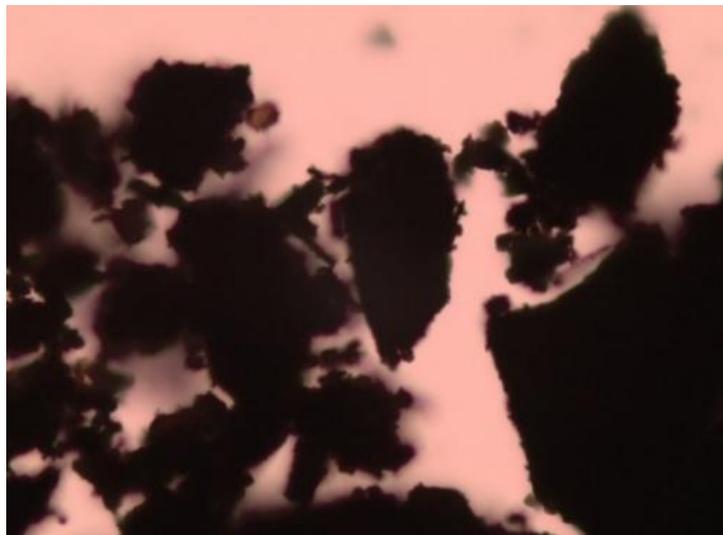


FIGURA 13. Material sólido sintetizado de óxido de ferro obtido por microscopia eletrônica óptica com escala de 20 μm



5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura para o composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich)

Técnicas de microscopia eletrônica de varredura são ferramentas ideais para determinar a estrutura de poros e a morfologia superficial de materiais sólidos.

As Figuras 14 e 15 apresentam as imagens do composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich) obtidas em um microscópio eletrônico de varredura com escala de 5 μm e 1 μm .

As amostras apresentaram-se com formato esférico, tamanho visivelmente reduzido comparado a nanopartícula sintetizada, partículas mais dispersas e supostamente com maior área de contato, sendo que quanto maior à área de contato de uma nanopartícula, maior a sua reatividade.

FIGURA 14. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com escala de 5 μm do composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich)

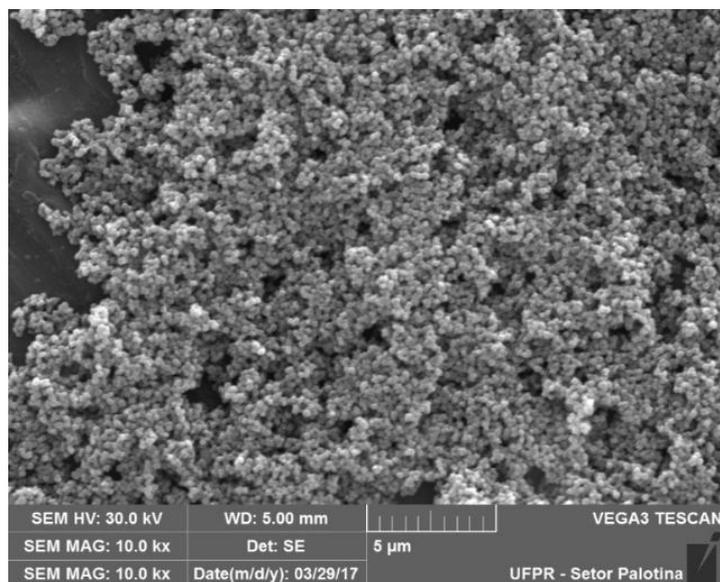
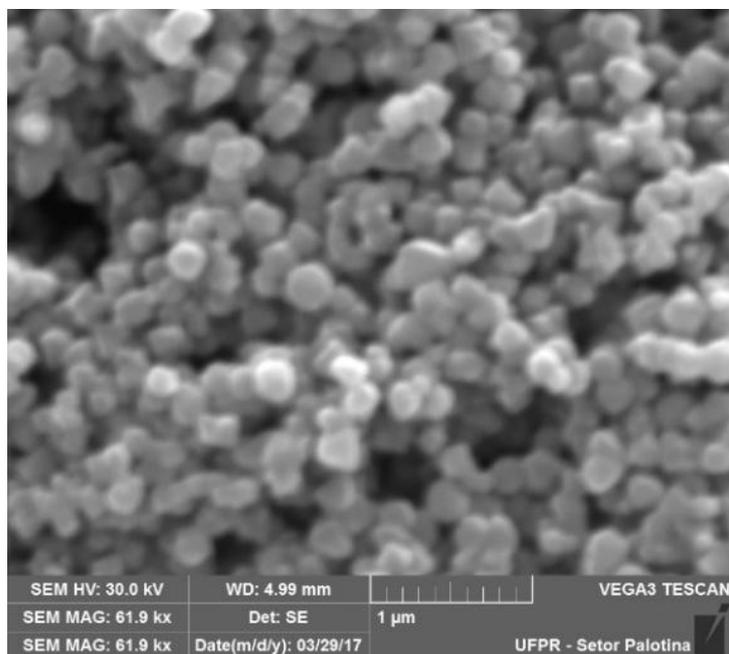


FIGURA 15. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com escala de 1 μm do composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich)

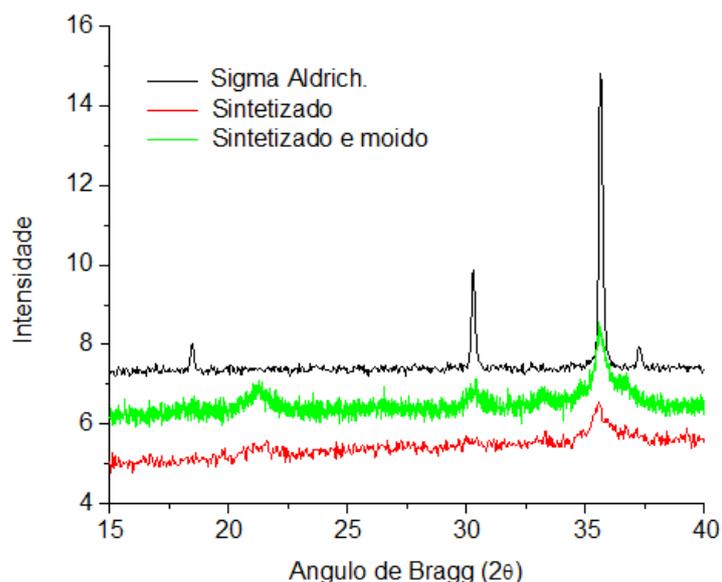


5.1.5 Difração de Raios X - DRX

A Figura 16 apresenta os difratogramas da nanopartícula Sigma-Aldrich e do composto sintetizado sem e com moagem. A moagem da amostra do composto sintetizado foi feita utilizando esferas metálicas sob agitação horizontal constante.

O objetivo do uso das esferas metálicas foi diminuir o tamanho da partícula do material sólido sintetizado, tendo em vista o aumento da superfície específica para melhorar a capacidade de adsorção, misturar de modo uniforme e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização.

FIGURA 16. Difratogramas da nanopartícula Sigma-Aldrich e do composto sintetizado sem e com moagem



O espectro das amostras das nanopartículas, conforme apresentado na Figura 16, mostrou a posição dos picos de intensidade associados aos seus respectivos planos cristalográficos, correspondente ao encontrado por Alves (2007), indicando que o material sintetizado são nanopartículas de óxido de ferro e que apresentam uma mistura de magnetita (Fe_3O_4) devido aos picos obtidos em 30 e 37 graus e um de menor intensidade em 18 graus e hematita (Fe_2O_3) pelos picos em 24, 33 e 36 graus. A cor vermelha observada na

amostra do composto sintetizado indicou um aumento da presença de cristais de hematita (óxido de ferro).

Já na amostra do composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich) foi possível verificar apenas a presença de magnetita devido aos picos semelhantes obtidos na mesma região do composto sintetizado.

O diâmetro médio do cristalito para os óxidos de ferro pode ser obtido através da lei de Scherrer, dada pela equação 1.5, onde D_{hkl} é o diâmetro médio do cristalito, K é o fator de Scherrer, λ é o comprimento de onda dos raios-X, β é a largura à meia altura do pico de difração de maior intensidade e θ é o ângulo de difração de Bragg (CALLISTER, 2006).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Eq 1.5})$$

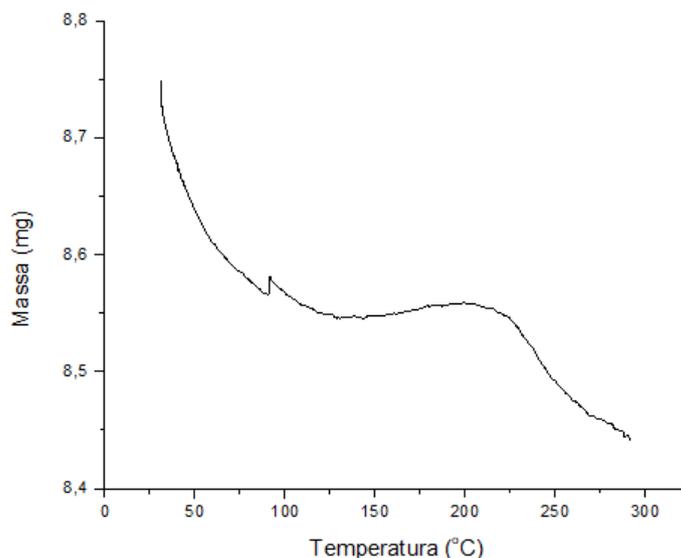
O valor obtido para o diâmetro do cristal do composto sintetizado foi de 19,49 nm e de 48,97 nm para a nanopartícula (Sigma-Aldrich).

5.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

Com o intuito de comprovar a ausência de água no composto sintetizado de Fe_3O_4 , o mesmo foi verificado por análise térmica.

A Figura 17 apresenta a curva de TGA, que representa a perda de massa da amostra sólida do composto sintetizado de Fe_3O_4 com o aumento da temperatura e que reflete os picos derivativos das perdas de massa na curva de TGA.

FIGURA 17. Gráfico com a termogravimetria para a amostra sintetizada de óxido de ferro



No gráfico de termogravimetria para a amostra sintetizada (Figura 17) observou-se uma perda de 2,31% na variação de temperatura de 50°C a 150°C, atribuído à água adsorvida na partícula. Esta perda está associada com a água adsorvida na superfície do material sintetizado que é liberada nesta condição de temperaturas. A desidratação da amostra pode ser comprovada pela presença do pico endotérmico no termograma.

Acima de 150°C, houve uma perda de 1,20% possivelmente devido a perda de uma substância gasosa (CO_2 , CO ou O_2) ou à transição de fase magnetita para hematita correspondente ao encontrado por Neto (2012).

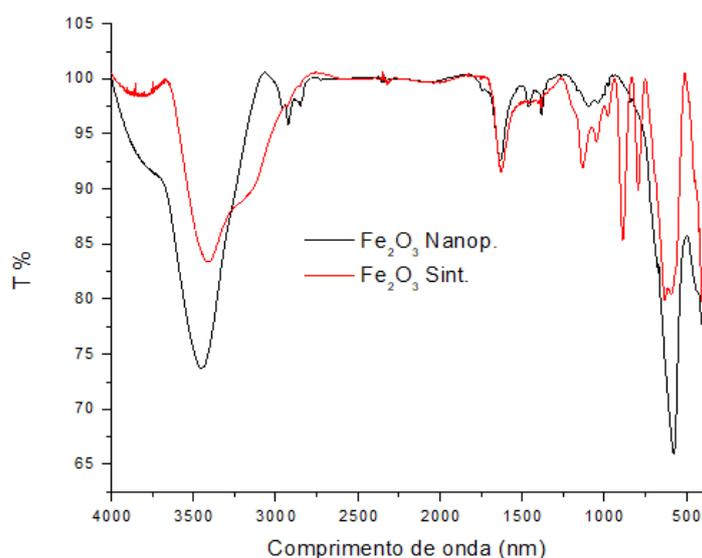
5.1.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR

A Figura 18 apresenta uma comparação entre os espectros de FTIR do material sintetizado de óxido de ferro e do composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich), na forma de pó à temperatura ambiente na região entre 4000 a 400 cm^{-1} .

As principais bandas analisadas neste espectro encontram-se próximas a 500 cm^{-1} e 600 cm^{-1} e são características da ligação Fe-O. Essa região refere-se às bandas de estiramento ($\nu_{\text{Fe-O}}$) e deformação ($\delta_{\text{Fe-O}}$) da ligação Fe-O. A banda larga e intensa referente à ligação O-H na região próxima a 3400

cm^{-1} foi observada em ambas as amostras e corresponde a deformação δ_{OH} e estiramento ν_{OH} .

FIGURA 18. Espectro infravermelho obtido para a amostra do material sintetizado de óxido de ferro e para o composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich)



As bandas atribuídas às vibrações Fe-O da hematita também foram observadas por Jezini (2015), que apresentou o espectro na região do infravermelho para amostras de óxido de ferro sintetizadas pelo método de Pechini e calcinadas a temperatura de 400, 600 e 800°C.

As bandas adicionais observadas no espectro do material sintetizado podem estar associadas ao excesso de íon ferro II ou III e/ou também a presença de alguma impureza.

5.1.8 Absorbância das soluções do corante AM

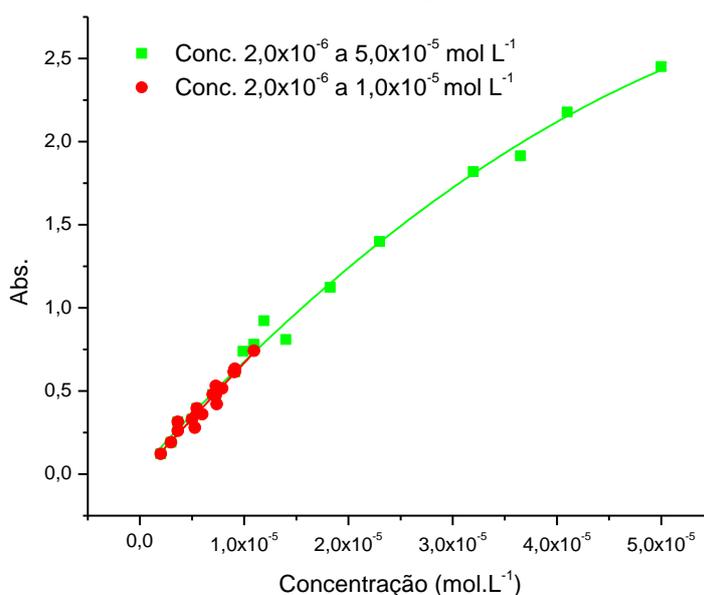
As leituras das absorbâncias em função das concentrações das soluções de azul de metileno sem o adsorvente nanoparticulado (Sigma-Aldrich) foram analisadas por meio da construção das curvas de calibração no comprimento de onda máximo $\lambda_{\text{máx}}=665 \text{ nm}$ representada na Figura 19 para as concentrações de $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (pontos em verde).

Para concentrações superiores a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ observou-se uma alteração do comportamento linear da reta ajustada, mostrada em verde. Os primeiros pontos do gráfico ($2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), na Figura 19, possuem um comportamento linear, devido à presença de monômeros, já o comportamento não-linear encontrado acima das concentrações $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ se deve pela formação de agregado e consequentemente alteração do coeficiente de absorção molar.

Como mostra o ajuste linear para as concentrações iniciais (em vermelho) da Figura 19, a curva de calibração apresentou boa linearidade, obtendo $R^2 = 0,950$. Por meio da Lei de Lambert-Beer, a absorvidade molar (ϵ) do corante azul de metileno ou coeficiente de extinção, pode ser calculada, sendo encontrado o valor de $6,71 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Segundo a literatura, a absorvidade molar do corante azul de metileno é correspondente a $7,6 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (CENENS; SCHOONHEYDT, 1988). A diferença encontrada entre a absorvidade molar calculada do corante utilizado e a exposta pela literatura pode ser explicada devido à pureza do mesmo.

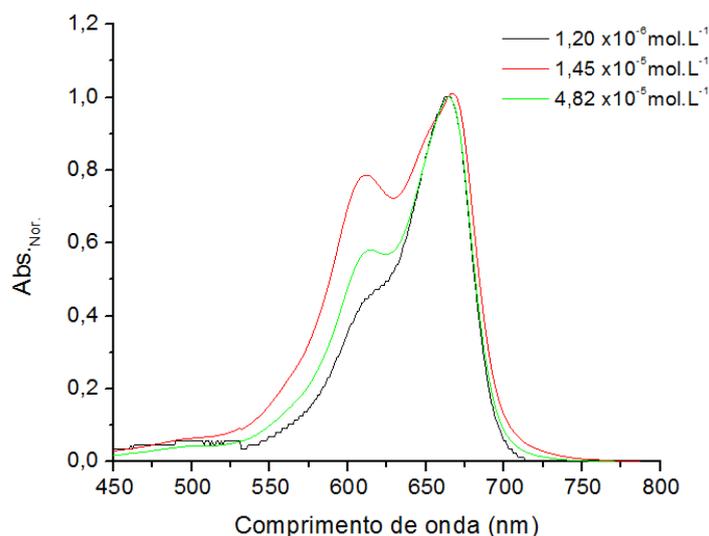
FIGURA 19. Gráfico da absorbância em função das concentrações $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ das soluções do corante AM sem o adsorvente nanoparticulado (Sigma-Aldrich)



Pela razão entre a absorvidade molar calculada e apresentada pela literatura, foi possível determinar a pureza de 88% do corante AM (Química Moderna) utilizado neste estudo. No rótulo do reagente azul de metileno da marca Química Moderna não estava especificada a pureza do corante.

O gráfico da absorbância normalizada - calculada pela razão destas pelo máximo de absorbância está apresentado na Figura 20. A formação de um ombro na região próxima a 610 nm se deu pela presença do agregado em solução, sendo que quanto maior a intensidade na banda do agregado menor a intensidade na banda do monômero e desta forma, maior a concentração do agregado em solução.

FIGURA 20. Gráfico da absorbância normalizada versus comprimento de onda

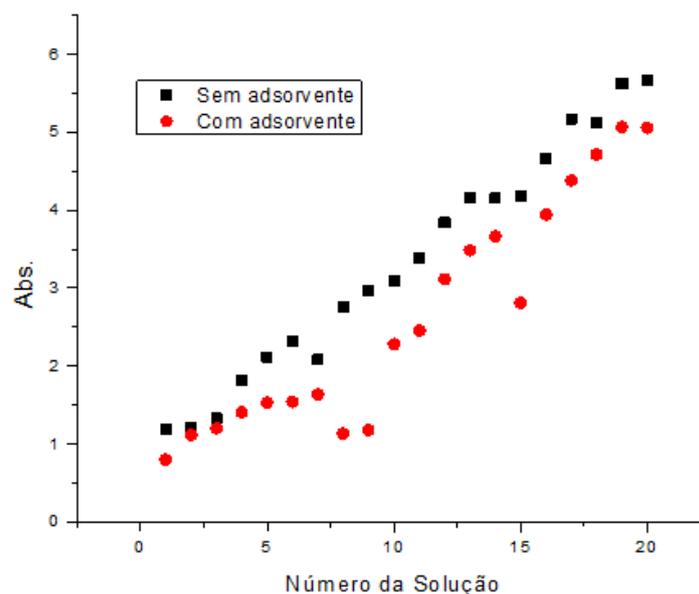


5.1.9 Estudo de Adsorção

Na Figura 21 são mostrados os dados da absorbância do corante azul de metileno na presença e ausência do adsorvente. Foi possível analisar que a absorbância do corante sem adsorvente foi maior do que a mesma do corante com adsorvente, essa variação pode ser explicada pela adsorção de corante pela nanopartícula magnética.

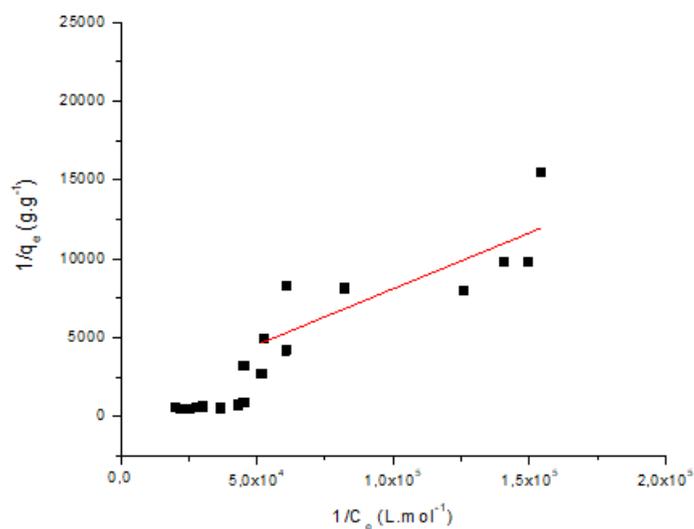
A presença de alguns pontos dispersos se deve a erros, como adsorção do corante nas paredes e tampas dos frascos utilizados, tempo da leitura das absorbâncias das amostras e pesagens.

Figura 21. Gráfico da absorbância do corante AM sem e com adsorvente



As isotermas de adsorção podem se apresentar de diferentes maneiras, sendo que cada uma fornece informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Com base na isoterma de adsorção de Langmuir, construiu-se um gráfico de $1/q_e$ versus $1/C_e$ que apresentou comportamento linear entre os valores 0 e 50000. Acima de 50000, os pontos apresentam-se dispersos seguindo um método não linear ainda não definido.

FIGURA 22. Gráfico de $1/q_e$ versus $1/C_e$ para determinação dos parâmetros de Langmuir para o adsorvente da Sigma Aldrich



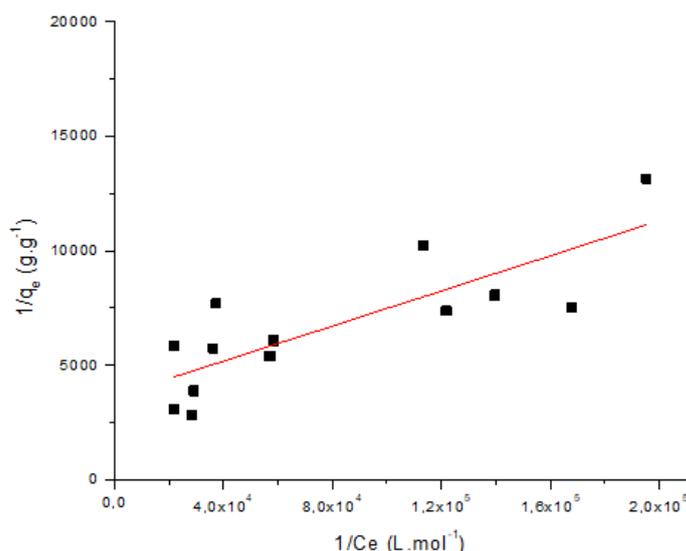
Os dados da Figura 22 foram obtidos a partir da análise de 20 amostras contendo diferentes concentrações do corante azul de metileno ($1,48 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ a $8,54 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹), na presença do adsorvente nanoparticulado, pH tamponado em 6,81 e agitação de 150 rpm.

Dentre as equações de isotermas mais comumente utilizadas, encontra-se a equação de Langmuir devido ao fato destas preverem a capacidade máxima de adsorção dos materiais (NASCIMENTO, et al., 2014).

Os dados de equilíbrio foram representados no gráfico da Figura 22, com a quantidade removida por massa de adsorvente (mg.g⁻¹) “1/q_e” versus concentração de equilíbrio (L.mol⁻¹) “1/C_e” produzindo uma linha reta obtida por um processo de ajuste linear.

A estabilidade ou a diminuição da capacidade de remoção do adsorvente nanoparticulado (Sigma-Aldrich) com o aumento das concentrações do corante foi verificada em 573 mg.g⁻¹. A equação da reta para o ajuste linear de Langmuir foi $y = 793 + 0,064x$, portanto, estando o valor próximo ao obtido na estabilidade.

FIGURA 23. Gráfico de $1/q_e$ versus $1/C_e$ para determinação dos parâmetros de Langmuir para o adsorvente sintetizado



Na Figura 23, verificou-se a estabilidade ou a diminuição da capacidade de remoção do adsorvente do composto sintetizado com o aumento das

concentrações do corante em $5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ devido à saturação da superfície de adsorção.

A equação da reta para o ajuste linear de Langmuir para o composto sintetizado foi $y = 3651,7 + 0,0383x$, observando-se, portanto, uma menor adsorção quando comparado ao valor obtido pelo coeficiente linear do composto nanoparticulado Sigma-Aldrich.

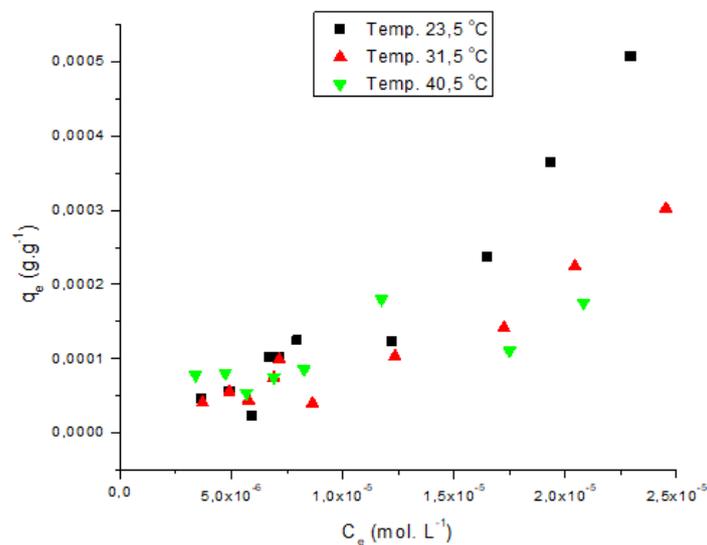
5.1.10 Efeito da temperatura

O efeito do aumento da temperatura na adsorção do corante AM pelo adsorvente Sigma-Aldrich foi investigado, a fim de verificar se a temperatura iria favorecer ou desfavorecer o processo de adsorção. A análise da capacidade de adsorção em função da temperatura foi realizada em $23,5^\circ\text{C}$, $31,5^\circ\text{C}$ e $40,5^\circ\text{C}$.

Analisou-se que quanto mais elevada à temperatura do meio, menor a quantidade de corante adsorvido pelo composto nanoparticulado. Essa menor adsorção pelo aumento da temperatura pode ser explicada devido à adsorção da nanopartícula ser superficial e endotérmica.

O efeito do aumento da temperatura na adsorção do corante AM pelo adsorvente nanoparticulado (Sigma-Aldrich) nas temperaturas $23,5^\circ\text{C}$, $31,5^\circ\text{C}$ e $40,5^\circ\text{C}$ foi apresentado na Figura 24.

FIGURA 24. Efeito do aumento da temperatura na adsorção do corante AM pelo adsorvente nanoparticulado Sigma-Aldrich nas temperaturas 23,5°C, 31,5°C e 40,5°C.



O aumento da temperatura poderia ser eficiente no processo de adsorção, caso as nanopartículas apresentassem uma estrutura interna com presença de cavidade, pois desta maneira a adsorção não ocorreria apenas superficialmente como observado e assim poderia aumentar ou favorecer a adsorção do corante AM.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi proposta uma metodologia de síntese de nanopartículas magnéticas a partir do óxido de ferro para adsorção do corante azul de metileno. Também foi estudada a adsorção do corante pelas nanopartículas em diferentes condições de temperatura e concentração, além da cinética de adsorção e isotermas de equilíbrio.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- As nanopartículas sintetizadas possuem propriedades semelhantes às dos materiais ferromagnéticos, verificadas através da movimentação das partículas, em meio aquoso, em direção a um campo magnético aplicado. As propriedades magnéticas também foram verificadas através da força magnética exercida pelas amostras sólidas em contato com ímãs de neodímio, sendo que tanto a amostra do nanoparticulado quanto o sintetizado apresentaram valores aproximados de forças magnéticas.
- Através do estudo do efeito do pH foi possível confirmar que o mesmo afeta diretamente a carga da superfície dos adsorventes e que a mudança deste interfere no processo de adsorção de diferentes grupos funcionais nos sítios ativos da superfície do adsorvente. O estudo também permitiu comprovar que a superfície de contato do composto sintetizado está mais carregada positivamente e apresenta-se mais ácida comparada ao nanoparticulado.
- As imagens obtidas por MEV e MO mostraram-se de forma diferenciada para as nanopartículas sintetizadas e nanoparticulado (Sigma – Aldrich), sendo que o nanoparticulado apresentou tamanho reduzido, formato esférico e maior área de contato comparado as nanopartículas sintetizadas.
- Os difratogramas permitiram inferir que o material sintetizado possui na composição magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3), sendo confirmada a maior presença da hematita pela coloração avermelhada observada. Na composição do nanoparticulado (Sigma-Aldrich) houve apenas a presença de magnetita comprovada pela análise dos picos obtidos na mesma região do composto sintetizado.

- Pela análise no TGA, verificou-se o comportamento da amostra da nanopartícula sintetizada diante do calor e pode-se determinar algumas propriedades físicas e químicas das mesmas.
- Através dos espectros de FTIR do material sintetizado de óxido de ferro e do composto nanoparticulado (Sigma-Aldrich) foi averiguada as principais bandas correspondentes as ligações Fe-O e O-H, além de bandas adicionais observadas no espectro do material sintetizado que se deram pelo excesso de íon ferro II ou III.
- A dinâmica de agregação do corante está relacionada com a concentração da solução. Em altas concentrações há predominância de dímeros em relação a monômeros e este efeito é revertido gradativamente com a diminuição da concentração.
- Através da variação das absorvâncias do corante azul de metileno na presença e ausência do adsorvente foi possível verificar a quantidade de corante adsorvido pelas nanopartículas, sendo que uma maior adsorção foi verificada no nanoparticulado (Sigma-Aldrich).
- Dentre as equações de isotermas mais comumente utilizadas, a isoterma de Langmuir foi a que melhor se aplicou para os resultados, porém quando analisado os demais dados, a isoterma não se aplicou, apresentando resultados pouco satisfatórios.
- O efeito do aumento da temperatura na adsorção foi investigado, a fim de verificar qual a temperatura ideal para se ter o favorecimento no processo de adsorção. Através deste estudo pode-se concluir que, quanto mais elevada à temperatura do meio menor a quantidade de corante adsorvido pelo composto nanoparticulado. Essa menor adsorção pelo aumento da temperatura pode ser explicada devido à adsorção da nanopartícula ser superficial e não interna.

7. REFERÊNCIAS

AMGARTEN, D. R. **Determinação do Volume Específico de Poros de Sílicas Cromatográficas por Dessorção de Líquidos em Excesso.** 2006. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

ANTON, J. J. **Avaliação Térmica, Mecânica e Morfológica de Incorporação de Nanopartícula de Sílica Coloidal em Matriz de Poli (etileno-co-acetato de vinila).** 2009. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

ALFAYA, A. A. S; KUBOTA, L. T. **A Utilização de Materiais Obtidos pelo Processo de Sol-gel na Construção de Biossensores.** Química Nova. v. 25. n. 5. São Paulo, Set./ Out, 2002.

ALVEAR, M. T. **Pruebas Bioquímicas para la Identificación de Bacterias de Importancia Clínica.** Espanha: Panamericana, 3. ed. 2003.

ALVES, F. C. **Estudos dos Processos de Adsorção Utilizando Argilas como Adsorventes para Remoção do Corante Verde Malaquita.** 2013. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

ALVES, T. M. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de ferro para Aplicações biomédicas.** 2007. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

BACCHI, A. N. **Ar Condicionado por Adsorção.** Portal Engenharia e Arquitetura. São Paulo. 2013. Disponível em: <<http://www.engenhariaearquitectura.com.br/noticias/impresao/Default.aspx?noticia=997>>. Acesso em: 10 abr 2016.

BONINI, Andréa. O. **Proposta de um Método de Ensaio para Determinação do Volume de Azul de Metileno Adsorvido pela Fração Fina de Solos Tropicais.** 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, Infraestrutura de Transportes) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

BRANCO, R. M. **Nanopartículas magnéticas obtidas por coprecipitação homogênea sonoquimicamente assistida.** 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2013.

BRINKER, J. C; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Ciência: A Física e Química de Processamento Sol-Gel.** Academic Press, 1990.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica.** 4 ed. vol 1. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

BEDÊ, Pedro. M. **Produção e Caracterização de Nanopartículas Polimérico-magnéticas para a Aplicações Biomédicas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

CALLISTER, J. W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CARVALHO, A. M; VITAL, B. R; GOMIDE, J. L; LÚCIA, R. M; FERREIRA, O. **Análises Termogravimétrica e Termodiferencial da Madeira, da Celulose e da Lignina Tratadas com Sais Retardantes de fogo**. Revista *Árvore*, Viçosa, v. 23, jan/ mar. 1999.

CASANOVA, Monise C. R. **Síntese, Caracterização e Estudo da Estabilidade de Nanopartículas Metálicas Estabilizadas com Polieletrólitos e Tióis**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

CENENS, J; SCHOONHEYDT, R. A. **Visible Spectroscopy of Methylene Blue on Hectorite, Laponite B, and Barasym in Aqueous Suspension**. *Clays and Clay Minerals*, v. 36, n. 3, 1988.

CERDA, G; HERRERA, E. M; CHACÓN, B. G; GONZÁLEZ, O. M. **Método de Sol-Gel para la Síntesis de Nanopartículas Magnéticas**. *Informacion Tecnologica*. La Serena/ Chile: Valderrama. v. 14, n.1. 2003.

Cia. Nitro Química Brasileira. **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FISPQ AZUL DE METILENO**. 2009.

COSTA, J. M. **Diccionario de Química Física**. Madrid: Universitat de Barcelona. 2005.

COSTA, T. C. **Síntese de Nanopartículas de Magnetita via Decomposição Térmica em Meio Não-Aquoso**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Ciências Exatas da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

DAMASCENO, B. P. G. L; SILVA, J. A; OLIVEIRA, W. L. L; SILVEIRA, L. L; ARAÚJO, I. B; EGITO, E. S. T. **Microemulsão: Um Promissor Carreador para Moléculas Insolúveis**. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*: São Paulo, v.32, n.1. 2011.

DEBRASSI, A. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Derivados da Quitosana para Aplicação como Sistemas de Liberação de Indometacina**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, 2011.

DENARI, G. B; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. 2012. Material de apoio (Curso teórico prático) - Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos, São Paulo, 2012.

DIAS, S. L. P; VAGHETTI, J. C. P; LIMA, E. C; BRASIL, J. L; PAVAN, F. A **Química Analítica: Teoria e Prática Essenciais**. Porto Alegre: Bookman, 2016.

DONATTI, D. A. **Estudo do Processo Sol-gel para a Obtenção de Xerogeis e Aerogeis Monolíticos**. 2003. Tese (Livre Docente em laboratório de Estrutura da Matéria) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2003.

DOTTO, G. L; VIEIRA, M. L; GONÇALVES, J. O; PINTO, L. A. **Remoção dos Corantes Azul Brilhante, Amarelo Crepúsculo e Amarelo Tartrazina de Soluções Aquosas Utilizando Carvão Ativado, Terra Ativada, Terra Diatomácea, Quitina e Quitosana: Estudos de Equilíbrio e Termodinâmica**. Química Nova. vol. 34. nº 7. São Paulo. Mai. 2011.

FERREIRA, P. C. **Remoção de Corantes de Efluentes Têxtil por Zeólita de cinzas de Carvão Modificada por Surfactantes e Avaliação dos Efeitos Tóxicos**. 2015. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, 2015.

FRANCISQUINI, E; SCHOENMAKER, J; SOUZA, J. A. **Nanopartículas magnéticas e suas Aplicações**. UFABC - Universidade Federal do ABC: São Paulo, 2015.

FREITAG, J. A. **Adsorção do Corante Azul de Metileno na Rama de Mandioca (Manihot esculenta crantz)**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Processos Químicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR: Paraná, 2013.

GAGO, J. A. M; LLORENTE, C. B; JUNQUERA, E. C; DOMINGO, P. A. S. **Nanociencia y Nanotecnología: Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro**. Espanha: FECYT, 2006.

GUELFY, L. R. **Estudo de Adsorção para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera**. 2007. Trabalho (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

JEZINI, V. S. **Síntese e Caracterização de Óxido de Ferro e do Compósito Óxido de Ferro/Óxido de Grafeno Reduzido para Aplicações em Supercapacitores**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharias de Materiais) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2015.

JORGE, I. R; TAVARES, F. P; SANTOS, K. G. **Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar**. Congresso brasileiro de sistemas particulados, São Carlos, 2015.

JUNIOR, W. B. **Nanopartículas Magnéticas Metálicas Recobertas com Óxido de Ferro: Intensificação das Propriedades Magnéticas da Nanopartícula e Funcionalização para Aplicação em Biomedicina**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2011.

LAURENT, S; FORGE, D; PORT, M; ROBIC, A; ROBIC, C; ELST, L. V; MULLER, R. N. **Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications.** Chemical Reviews, v. 108, n. 6. 2008.

LEMOS, A. M; NOBLE, A. P; SEGAT, H. J; ALEXANDRE, I. D; PAPPIS, L; NUNES, L. T; NEVES, L. V. **Espectroscopia Visível e Ultravioleta.** 2009. Trabalho (Graduação em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2009.

LIMA, F. A. P. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas Magnéticas como Agentes de Contraste em Imagens Biomédicas.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Engenharia e tecnologia de materiais, Porto Alegre, 2012.

LONGHINOTTI, E; FURLAN, F; LARANJEIRA, M. C. M; FÁVERE, V. T. **Adsorção de Azul de Metileno e Croconato Amarelo pelo Biopolímero Quitina.** Química Nova. vol. 19. nº 3. São Paulo. Jan. 1996.

MARTÍNEZ, S; SAÉZ, R; INMMACULADA, J. **Diccionario de Química.** Madrid: Complutense, 1997.

MELO, N. H. **Utilização de Carvão Ativado e Nanopartículas de Magnetita na Adsorção do Corante Reativo Azul BF-5G.** 2016. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

MELTCALF, L; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos.** 5º ed. Porto Alegre: Bookman, 2016.

NASCIMENTO, R. F; LIMA, A. C. A; VIDAL, C. B; MELO, D. Q; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NETO, F. N. S. **Preparação e Caracterização de óxidos de Ferro Magnéticos Revestidos com Polidimetilsiloxano.** 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Programa de Pós- Graduação em Ciências Moleculares – Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2012.

NETZ, P. A; ORTEGA, G. G. **Fundamentos de Físico-Química: uma Abordagem Conceitual para as Ciências Farmacêuticas.** Porto Alegre: Artmed, 2008.

OLIVEIRA, A. G; SCARPA, M. V; CORREA, M. A; CERA, L. F. R; FORMARIZ, T. P. **Microemulsões: Estrutura e Aplicações como Sistema de Liberação de Fármacos.** Química Nova. vol. 27. n 1. São Paulo. Jan/ Fev. 2004.

OLIVEIRA, J. R; SOUZA, R. R. **Biodegradação de Efluentes contendo Corantes utilizados na Indústria Têxtil.** Seminário de Pesquisa FAP-SE, Aracajú, 2003.

PANTA, P. C. **Obtenção de Nanopartículas de Óxido de Ferro por Coprecipitação, sua Estabilização com Surfactantes e Caracterização quanto a Morfologia, Cristalinidade e Comportamento Magnético.** 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

PEIXOTO, F; MARINHO, G; RODRIGUES, K. **Corantes Têxteis: Uma Revisão.** HOLOS. vol. 5. Ceará. Out. 2013.

PERINI, B. L; DREWS, J. L; CUNHA, S. K; KROHL, D. R; SELLIN, N. **Adsorção de Corantes de Efluente Têxtil por Resíduos da Bananicultura.** Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Goiânia, 2012.

PICULO, F; MARINI, G; DAMASCENO, D. C; SINZATO, Y. K; BARBOSA, A. M; MATHEUS, S. M; RUDGE, M. V. **Guia ilustrado de Morfologia de Tecidos Uretral de Ratas.** São Paulo: Unesp, 2014.

PIMENTA, A. R. L. **Nanopartícula Magnética para Nanomedicina.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2010.

PINHO, L. C. A. B. **Materiais Magnéticos e suas Aplicações.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia eletrônica e de computadores) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), Lisboa, 2009.

QUINA, F. H. **Nanotecnologia e o Meio Ambiente: Perspectivas e Riscos.** Química Nova. vol. 27. nº 6. São Paulo. Nov. /Dez. 2004.

QUEIROZ, M. T; LIMA, M. R; ALVIM, L. B; LEÃO, M. M; AMORIM, C. C. **Gestão de Resíduos na Indústria Têxtil e sua Relação com a Qualidade da Água: Estudo de Caso.** Revista Iberoamericana de Engenharia Industrial. vol. 8. nº 15. Florianópolis. 2016.

RANGEL, W. M. **Síntese de Nanopartículas de óxido de cobre (II) pelo Método de Coprecipitação.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

RODRIGUES, J. A. **Uso de Corantes de Origem natural para o Tingimento de Artigos Têxteis de Moda.** 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

ROSSATO, J. **Efeitos de Escala em Nanoestruturas.** Centro Universitário Franciscano, 2012.

ROSSI, C. G. F. T; DANTAS, T. N. C; NETO, A. A. D; MACIEL, M. A. M. **Microemulsões: uma Abordagem Básica e Perspectivas para Aplicabilidade Industrial.** Revista Universitária Rural. v. 26. n 1-2. Rio de Janeiro. Jan./Dez. 2007.

SALVIANO, L. B. **Avaliação Microestrutural de Nanopartículas de Magnetita (Fe_3O_4) obtidas por Co-precipitação em diferentes condições de Síntese**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Ciência e Desenvolvimento de Materiais – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

SÁNCHEZ, L. E. **Avaliação de Impacto Ambiental: Conceitos e Métodos**. 2. ed. São Paulo: Signer, 2013.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SILVA, A. C; CIUFFI, K. J; NASSAR, E. J. CALEFI, P. S; DE FARIA, E. H. **Adsorção do Corante Azul de Metileno em Caulinita funcionalizada com β -alanina**. EBA 10 – Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá, 2014.

SILVA, A. T. **Influência da Temperatura na Adsorção do Corante Azul de Metileno utilizando Serragem de Pinus elliotii como um Adsorvente alternativo: um Modelo para o Tratamento de Efluentes Têxteis**. 2005. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

SILVA, M. C. **Degradação de Corantes e Remediação de Efluentes Têxteis por Extrato Bruto de Peroxidase de Nabo**. 2011. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica - Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2011.

SMITH, W. F; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Porto Alegre: Bookman, 2012.

SOUZA, K. C. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas e Nanocompósitos Magnéticos para Aplicações Biomédicas**. 2011. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

SOUZA, N. S. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de ferro e de Grafite magnética fluida (GMF)**. 2008. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, 2008.

TOY, C; SEIFERT, J; STROBEL; HARMS. **Casos Clínicos em Bioquímica**. 3. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

VANDEVIVERE, P. C; BIANCHI, R; VERSTRAETE, W. **Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies**. v. 92. London: Willey, 1998.

ZALICH, M. A. **Physical Properties of Magnetic Macromolecule-Metal and Macromolecule-Metal Oxide Nanoparticle Complexes**. 2005. Tese

(Doutorado em Química) - Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2005.

APÊNDICES

Apêndice A – Artigo “Síntese de nanopartículas magnéticas: Uma revisão sistemática da literatura científica” publicado na Revista Mundi Engenharia, Tecnologia e Gestão.

Apêndice B – Apresentação do Trabalho “Estudo de adsorção do corante azul de metileno pela nanopartícula de óxido de ferro” em Banner no II Congresso Brasileiro de Ciências e Tecnologias Ambientais – Tema: Ambiente e Agricultura, como viver em Harmonia?

ARTIGO DE REVISÃO | REVIEW ARTICLE

Síntese de nanopartículas magnéticas: Uma revisão sistemática da literatura científica*Synthesis of magnetic nanoparticles: A systematic review of the scientific literature*Thaynara Marjô Zanette Schäfer¹Eveline Favero²Cristiane Cláudia Meinerz³Reinaldo Aparecido Bariccatti⁴**Resumo**

As nanopartículas magnéticas são porções da matéria com propriedades magnéticas que se encontram à escala nanométrica da ordem 10^{-9} metro que podem ser utilizadas como materiais em diferentes áreas e que possuem maior área superficial. O estudo teve como objetivo apresentar uma revisão sistemática da literatura (RSL) científica nacional em síntese de nanopartículas magnéticas. A RSL foi realizada nas bases de dados eletrônicos: SciELO (Scientific Electronic Library Online), Science Direct e EBSCOhost e a busca dos artigos foi efetuada com os descritores e combinações: “nanopartículas”, “nanopartículas magnéticas” e “síntese de nanopartículas”. Analisou-se que a produção científica sobre a síntese de nanopartículas magnéticas no Brasil tem sido crescente em vista dos benefícios e aplicações, porém, mesmo considerando os avanços das pesquisas científicas sobre o tema no Brasil, são necessários maiores investimentos nessas pesquisas envolvendo profissionais de outras áreas.

Palavras-chave: nanopartículas magnéticas; síntese; revisão sistemática.**Abstract**

¹ Pós-graduada em Neuropsicopedagogia pela Faculdade Dom Bosco e formada em Química Licenciatura pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) – Toledo – PR – Brasil.

² Pós-doutora e Doutora em Psicologia pela Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UFRGS). Mestre em Extensão Rural pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Graduada em Psicologia pelo Centro Universitário Franciscano.

³ Doutora em Agronomia pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Mestre em Agronomia - Produção Vegetal, Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Especialista em Impactos Ambientais e Resíduos Sólidos, Universidade Paranaense, Especialista em Higiene e Processamento de Produtos de Origem Animal pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Graduada em Ciências Biológicas com ênfase em Biotecnologia pela Universidade Paranaense.

⁴ Doutor, Mestre e Graduado em Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Magnetic nanoparticles are portions of matter with magnetic properties that are on the nanometer scale of the order of 10^{-9} meters that can be used as materials in different areas and have a larger surface area. The aim of this study was to present a systematic review of the national scientific literature (RSL) in magnetic nanoparticle synthesis. The RSL was performed in the electronic databases: SciELO (Scientific Electronic Library Online), Science Direct and EBSCOhost, and the search for the articles was carried out with the descriptors and combinations: "nanoparticles", "magnetic nanoparticles" and "nanoparticle synthesis". It was analyzed that the scientific production on the synthesis of magnetic nanoparticles in Brazil has been increasing in view of the benefits and applications, however, even considering the advances of the scientific research on the subject in Brazil, it is necessary to invest more in these surveys involving professionals from other areas.

Keywords: magnetic nanoparticles; synthesis; systematic review.

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é um novo campo de pesquisa, investigação e elaboração de materiais industriais com base na criação de estruturas moleculares que mostram avanços que prometem afetar muitas áreas da ciência e da tecnologia (MOLINS, 2008).

O termo nanotecnologia, de acordo com Marques (2014), pode ser descrito como a capacidade para criar dispositivos funcionais e materiais com base no manejo controlado de matéria à grandeza nanométrica para aplicações tecnológicas, explorando a essa grandeza fenômenos químicos, biológicos e físicos.

As nanopartículas (também chamadas de partículas ultrafinas) magnéticas são porções da matéria com propriedades magnéticas que se encontram à escala nanométrica da ordem 10^{-9} metro (LIMA, 2005). Essas nanopartículas podem ser utilizadas como materiais em diferentes áreas, por exemplo, médicas, produção de energia limpa, purificação, entre outras (SCHETTINO, 2009).

As propriedades químicas, elétricas, estruturais e magnéticas entendem as nanopartículas e derivam de sua proporção entre volume e área superficial (CERDA et al, 2003) melhorando a sua eficácia nas aplicações vinculadas à sítios superficiais, assim como ocorre na catálise.

Uma das vantagens de utilizar nanopartículas é devido possuírem grande área superficial, proporcionando maior quantidade de sítios ativos na superfície e assim intensificando a adsorção (TOMA, 2004).

Segundo Rodrigues (2012), as nanopartículas apresentam aplicações revolucionárias no campo da exploração ambiental, em especial aquelas feitas de magnetita, material, que na forma nanométrica apresentam propriedades de um “super ímã”.

Dados históricos apontam que os Maias usavam argilas de silicatos de magnésio e alumínio contidos por nanoporos preenchidos por água (MARQUES, 2014), já os Romanos no século IV utilizavam nanopartículas metálicas como ouro e prata para fabricar vidros coloridos. Em meados do século XVIII surge a fotografia baseada na produção de nanopartículas de prata sensíveis a luz (ROZ et al., 2015).

O termo nanotecnologia foi utilizado pela primeira vez numa conferência de engenharia em 1974, pelo professor Norio Taniguchi, que expôs seu trabalho sobre semicondutores por uso de práticas de deposição de filmes e feixes de energia com controle nanométrico das dimensões (MARQUES, 2014).

Recentemente, têm sido freqüente as pesquisas centradas no emprego de nanopartículas magnéticas como solução de problemas ambientais. Essas nanopartículas podem atuar como adsorventes, (adesão de moléculas) com contaminantes gasosos ou aquosos que, após fixação, são separadas por processo magnético (SCHETTINO, 2009).

O presente artigo teve como objetivo apresentar uma revisão sistemática da literatura, ou também chamada revisão especial em síntese de nanopartículas magnéticas. A revisão sistemática de literatura é importante para adquirir informações desejadas quando se têm um volume crescente de resultados publicados, algumas vezes contraditórios, outras similares (DRESH et al., 2015).

As revisões sistemáticas de literatura são estudos secundários para encontrar, avaliar criticamente, mapear, consolidar e agregar resultados de estudos primários expressivos a respeito de uma pesquisa específica, bem como identificar lacunas a serem preenchidas resultando em uma epítome e relato coerente (DRESH et al., 2015).

Uma revisão sistemática, segundo Sampaio e Mancini (2007), é um método de pesquisa que emprega a literatura como fonte de dados sobre determinado tema. Esse método de investigação disponibiliza uma síntese das evidências relacionadas a uma técnica de intervenção específica, mediante a aplicação de métodos explícitos e sistematizados de pesquisa, síntese da informação selecionada e análise crítica.

Cabe ressaltar que o resultado de uma revisão sistemática não é uma relação de ciência de divisões do tempo, sucessão e ordem dos acontecimentos históricos, apresentação descritiva e linear de um assunto, pois essa revisão deve se constituir em um trabalho compreensivo e reflexivo a respeito de um tema (COSTA; ZOLTOWSKI, 2014).

MÉTODOS

A Revisão Sistemática da Literatura (RSL) é realizada para identificar, avaliar e interpretar os estudos relevantes de uma temática. Apresenta dois objetivos principais: fornecer um número relevante de trabalhos relacionados para embasar futuras pesquisas e identificar lacunas existentes em uma área de pesquisa (CORREIA, 2014).

Segundo Costa e Zoltowski (2014), a revisão sistemática é um método que permite elevar o poder de busca de um determinado assunto, encontrando o maior número possível de resultados de forma organizada.

A RSL foi realizada em três bases de dados eletrônicas (Figura 1): SciELO (Scientific Electronic Library Online), Science Direct e EBSCOhost. Foram utilizados para busca dos artigos, os seguintes descritores e suas combinações: “nanopartículas”, “nanopartículas magnéticas” e “síntese de nanopartículas”.

Sem considerar os critérios de inclusão foram encontrados inicialmente (Figura 1) para o descritor “nanopartículas”: 312 publicações na base de dados SciELO, 127 na Science Direct e 38 no EBSCOhost. Para a combinação “nanopartículas magnéticas”, foram encontradas 31 publicações na base SciELO, 42 na Science Direct e 5 no EBSCOhost. Por fim, para a combinação “síntese de nanopartículas” encontrou-se 31 publicações na base SciELO, 3 na Science Direct e 4 no EBSCOhost.

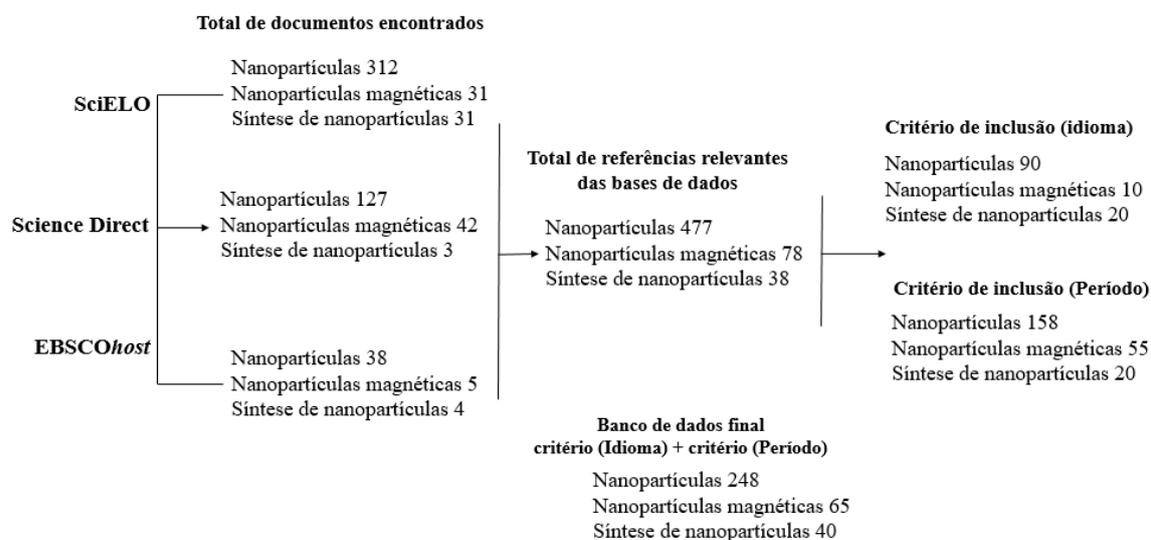


Figura 1. Resultados da busca de dados

Os critérios de inclusão definidos para a seleção dos artigos nas bases de dados foram: artigos publicados no idioma português e ano da publicação de 2011 a 2016. A pesquisa foi realizada em junho de 2016.

Os critérios de exclusão foram: documentos que apresentassem outro idioma diferente do português, que não estivessem no período de cinco anos, não apresentassem o descritor no título, estivessem em duplicata na revisão ou cujo tema não contemplasse o objetivo proposto neste estudo.

Do total de publicações encontradas inicialmente nas bases de dados, considerando os critérios de inclusão, restaram 248 trabalhos com o descritor “nanopartículas”, 65 para a combinação “nanopartículas magnéticas” e 40 para “síntese de nanopartículas”.

Através de uma ficha de leitura foi realizada a análise dos dados dos documentos restantes buscando apontar os conceitos teóricos utilizados, mecanismos metodológicos e os principais seguimentos dos estudos encontrados (COSTA; ZOLTOWSKI, 2014).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A pesquisa relacionada à síntese de nanopartículas magnéticas é recente no Brasil, portanto, não foi possível apresentar um resultado expressivo de artigos publicados nas bases de dados (Tabela 1), principalmente porque uma minoria está escrita no idioma português, sendo este um dos critérios de inclusão (Tabela 2).

Tabela 1. Documentos encontrados na base de dados para descritores e combinações.

Pesquisas nas bases de dados			
Total de documentos encontrados nas bases de dados	Nanopartículas	Nanopartículas Magnéticas	Síntese de Nanopartículas
SciELO	312	31	31
Science Direct	127	42	3
EBSCOhost	38	5	4

Das três bases de dados consultadas – SciELO, Science Direct e EBSCOhost – é possível observar no Gráfico 1 que, a maior parte dos estudos referente ao descritor “nanopartículas” e a combinação “síntese de nanopartículas” foram encontrados na base de dados SciELO. Sobre a combinação “nanopartículas magnéticas” o maior número de trabalhos foi encontrado na base de dados Science Direct.

Tabela 2. Informações referentes aos critérios de inclusão.

Critérios de inclusão		
Artigos publicados nas bases de dados	Português	Nos últimos cinco anos
SciELO (Nanopartículas)	60	37
Science Direct (Nanopartículas)	7	87
EBSCOhost (Nanopartículas)	23	34
SciELO (Nanopartículas magnéticas)	5	9
Science Direct (Nanopartículas magnéticas)	1	42
EBSCOhost (Nanopartículas magnéticas)	4	4
SciELO (Síntese de nanopartículas)	14	13
Science Direct (Síntese de nanopartículas)	3	3
EBSCOhost (Síntese de nanopartículas)	3	4

Com respeito ao critério de inclusão idioma, foi possível observar que (Gráfico 2) a maioria dos estudos referentes ao descritor “nanopartículas” e a combinação “síntese de nanopartículas” foram encontrados na base de dados SciELO. Contudo, a combinação “nanopartículas magnéticas” apresentou-se com um número muito próximo de trabalhos publicados na base de dados SciELO e EBSCOhost.

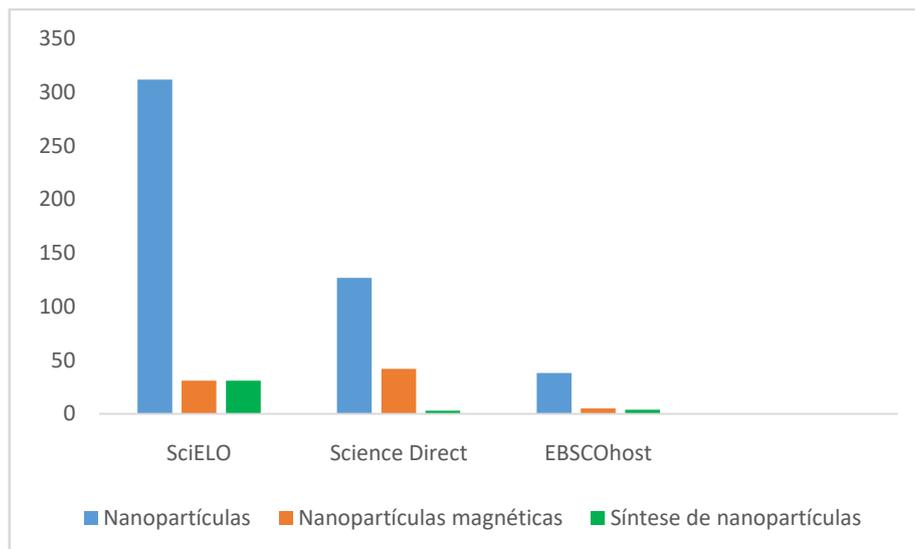


Gráfico 1. Comparação dos resultados das bases de dados

Relativo ao segundo critério de inclusão - ano de publicação - foi possível observar que (Gráfico 3) a maioria dos artigos publicados alusivo ao descritor “nanopartículas” e a combinação “nanopartículas magnéticas” foi encontrado na base de dados Science Direct. A combinação “síntese de nanopartículas” apresentou maior número de publicações nos últimos cinco anos na base de dados SciELO.

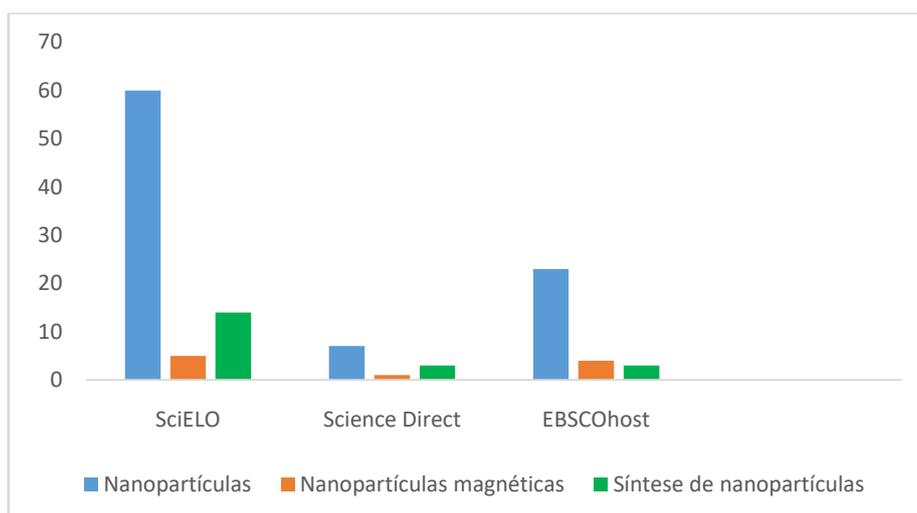


Gráfico 2. Comparação dos resultados alusivo ao critério de inclusão idioma.

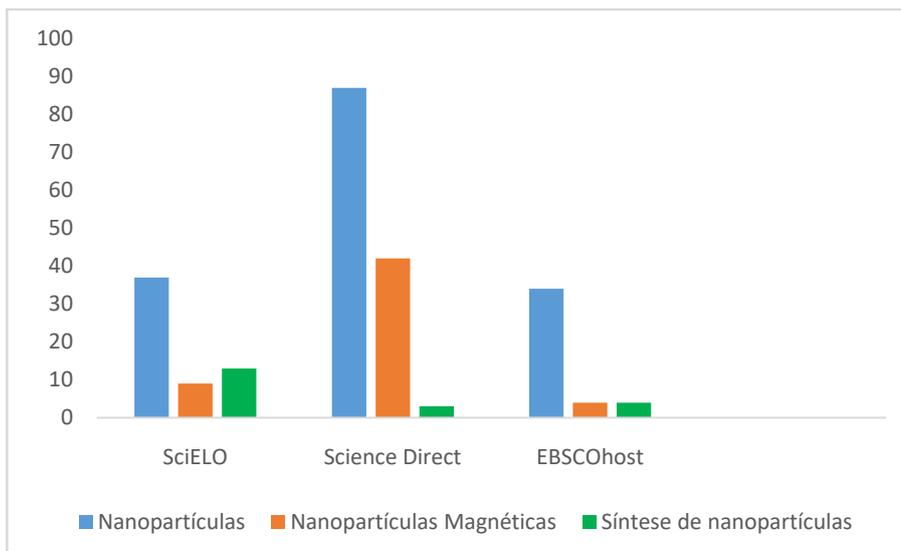


Gráfico 3. Comparação dos resultados referente ao critério de inclusão ano de publicação.

A descrição individual aleatória de alguns estudos referentes às consultas das bases de dados foi apresentada na Tabela 3, seguindo a ordem cronológica de publicações.

O estudo de Melo et al. publicado em 2012 e selecionado na base de dados SciELO apresentou o preparo e caracterização de nanopartículas de prata e ouro como método para introdução da nanociência em laboratório de ensino.

O preparo e caracterização das nanopartículas se deram a partir da redução dos íons Ag^+ e Au^{3+} em meio aquoso, desenvolvidas em uma aula experimental de 6 horas em laboratório de ensino de Química Inorgânica para a Graduação, em 2010.

A instrumentação utilizada no estudo foi um espectrofotômetro para obter os espectros eletrônicos das soluções coloidais e um microscópio eletrônico de transmissão, para examinar as nanopartículas. Verificou-se a diversidade de cores das nanopartículas metálicas em função do tamanho explicada pelo efeito de confinamento quântico e ressonância de plasmon de superfície.

A produção de nanopartículas de Al_2O_3 utilizando água de coco maduro (coco seco) foi apresentado por Soares et al., 2013 na base de dados SciELO. No trabalho foi proposto uma nova rota sol-gel proteico utilizando água de coco maduro como fluido precursor molecular para produção de nanopartículas para aplicação em indústria de cerâmica.

As nanopartículas foram sintetizadas a partir da dissolução de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na água de coco a uma concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. As soluções foram mantidas sob

agitação por 10 minutos e em seguida foram levadas à estufa para secar a temperatura de 100°C por 24 horas. Após seco, o material foi calcinado a temperatura de 500 °C por 5 horas para ocorrer à decomposição térmica do polímero e obter o aerogel.

Os instrumentos utilizados para as análises das nanopartículas de Al₂O₃ foram difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, termogravimétrica-térmica diferencial e microscopia de força atômica. A utilização da água de coco maduro apresentou benefícios econômicos, além da consciência ambiental, devido a possibilidade de aproveitamento de resíduos da indústria e produção de nanopartículas de Al₂O₃ de elevado valor agregado.

Na pesquisa de Fontanive et al., 2014 publicado na Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada apresentada na base de dados EBSCOhost, foi descrito um novo método de síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos magnéticos usados em aplicações biomédicas.

A síntese foi baseada na decomposição térmica de uma solução de etilenoglicol e nitratos dos íons de interesse. Para isso, foram misturadas sob agitação magnética, quantidades de etilenoglicol e nitrato. O produto obtido foi calcinado, resfriado naturalmente e pulverizado para desaglomeração e realização de testes físicos e biológicos.

As aplicações das nanopartículas no âmbito desenvolvimento de novas formas de tratamentos demonstraram importantes resultados, tais como: desempenho terapêutico superior em relação a fármacos veiculados; onde a eficiência é elevada através de concentrações locais, impossibilitando os efeitos secundários gerais.

Caldas et al., 2015 estudaram o efeito de óxidos de níquel na sintetização de nanopartículas de óxido de cério dopado com samário (SDC) para aplicação em pilhas a combustível, publicada na revista Matéria e levantada na base de dados SciELO.

Tabela 3. Breve análise dos artigos inclusos.

Referência	Revista	Nanopartículas	Instrumentos	Base de dado
MELO et al., 2012	Química Nova	Prata e ouro	Espectrofotômetro e microscópio eletrônico	SciELO
SOARES et al., 2013	Cerâmica	Óxido de alumínio	Difração raios X, microscopia de varredura, microscopia de força atômica e termogravimétrica-térmica diferencial	SciELO

FONTANIVE et al., 2014	Ciências Farmacêuticas Básicas e aplicadas	Óxido magnético	Não foi apresentada a instrumentação utilizada para caracterizar a nanopartícula	EBSCOhost
CALDAS et al., 2015	Matéria	Óxido de cério	Espectroscopia (IV), Espectroscopia Raman, Difração de Raios X, Análise Térmica e Microscopia Eletrônica de Transmissão	SciELO
MAIA et al., 2016	Cerâmica	Óxido de zinco	Espectroscopia Raman, espalhamento de luz, difração raios X, microscopia eletrônica de varredura, célula solar com polímero e fotocronoamperometria.	SciELO

A síntese se deu através do método do precursor, de nanopartículas de óxido de cério dopado com 20% mol de SDC. O efeito do óxido de níquel e do óxido de níquel dopado com 10% de cobalto na sinterização de pastilhas de SDC, a 1200°C foi analisado, visando obter porcentuais superiores a 90% de sinterização. Os materiais foram caracterizados por Espectroscopia do Infravermelho (IV), Espectroscopia Raman, Difração de Raios X (DRX), Análise Térmica (TG/DTA) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

O aperfeiçoamento da produção de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares foi pesquisado por Maia et al., 2016, publicado na revista Cerâmica e encontrado na base de dados SciELO.

A pesquisa apresentou a influência das variáveis da síntese das nanopartículas de ZnO, visando a aplicabilidade em células solares. Um delineamento fatorial incompleto foi aplicado de acordo com o método de co-precipitação, de três variáveis: a temperatura do meio reacional (°C), concentração de $Zn(NO_3)_2$ (mol. L⁻¹), e o tempo de reação (h).

As nanopartículas em estudo foram caracterizadas por espectroscopia Raman, espalhamento de luz, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV),

aplicação do óxido de zinco em célula solar com polímero (poli-3-hexiltiofeno - P3HT) e fotocronoamperometria.

A limitação na produção deste estudo foi selecionar artigos conforme os critérios de inclusão - período e idioma - devido ao fato de que a maioria dos trabalhos encontrados nas bases de dados estavam no idioma inglês e não se encontravam no período de busca estipulado.

CONCLUSÃO

Em sinopse, pode-se afirmar que a produção científica sobre a síntese de nanopartículas magnéticas no Brasil tem sido crescente em vista dos benefícios e aplicações.

Através da revisão sistemática da literatura observa-se a multiplicidade de métodos de sínteses, características dos produtos obtidos e o crescente interesse nas aplicações das nanopartículas magnéticas.

A aplicação de nanopartículas magnéticas no desenvolvimento de novas formas de tratamentos demonstram importantes resultados. Estes apresentam algumas vantagens que justificam a sua utilização nas áreas da ciência e tecnologia.

Apesar da utilização de fluidos magnéticos serem ainda experimental, com exceção da aplicação na ressonância magnética, a busca por novas tecnologias de síntese e principalmente funcionalização, tornam as nanopartículas magnéticas promissoras sistemas para aplicações biomédicas.

Contudo, mesmo considerando os avanços das pesquisas científicas sobre o tema no Brasil, são necessários maiores investimentos nessas pesquisas envolvendo profissionais de outras áreas.

REFERÊNCIAS

CALDAS, F. R. R; GUIMARÃES, J. O; MEDEIROS, M. E; GARRIDO, F. M. S. Efeito de óxidos de níquel na síntese de nanopartículas de óxido de cério dopado com samário (SDC) para aplicação em pilhas a combustível. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 2. Abr./ jun. 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S151770762015000200491&lang=pt>. Acesso em: 11. jun. 2016.

CERDA, G; HERRERA, E. M; CHACÓN, B. G; GONZÁLEZ, O. M. **Método de Sol-Gel para la Síntesis de Nanopartículas Magnéticas**. Informacion Tecnologica. La Serena/ Chile: Valderrama. v. 14, n.1. 2003.

CORREIA, A. M; MESQUITA, A. **Mestrados e Doutoramentos - Estratégias para a elaboração de trabalhos científicos: o desafio da excelência**. 2. ed. Porto: VidaEconómica, 2014.

COSTA, A. B; ZOLTOWSKI, A. P. C. **Como escrever um artigo de revisão sistemática**. p. 55-70. KOLLER, S; COUTO, M; HOHENDORFF, J. Manual de produção científica. Porto Alegre: Penso, 2014.

DRESH, A; LACERDA. D; JÚNIOR; J. **Design Science research: método de pesquisa para avanço da ciência e tecnologia**. Porto Alegre: Bookman, 2015.

FONTANIVE, V. C. P; KHALIL, N. M; COTICA, L. F; MAINARDES, R. M. Aspectos físicos e biológicos de nanopartículas de ferritasmagnéticas. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicadas**. v. 35, n. 4. out. 2014. Disponível em: <<http://web.b.ebscohost.com/ehost/pdfviewer/pdfviewer?sid=30f8a3aa-1cde-46a1-8b4e-0b648c90d715%40sessionmgr105&vid=16&hid=124>>. Acesso em: 09 jun. 2016.

MAIA, G. A. R; LARSSON, L. F. G; VIOMAR, A; MAIA, E. C. R; SANTANA; H, RODRIGUES, P. R. P. Aperfeiçoamento da produção de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares. **Revista Cerâmica**. São Paulo, v.62, n. 361, jan./ mar. 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132016000100014&lang=pt>. Acesso em: 11 jun. 2016.

MARQUES, E. F. Da nanociência à tecnologia: A realidade do futuro. **Revista de Ciência Elementar**, Porto, v. 2, n. 3, jul./ set. 2014. Disponível em: <http://rce.casadasciencias.org/vol_2_num_3_opiniao7.html>. Acesso em: 09 de jun. 2016.

MELO, M. A. J; SANTOS, L. S. S; GONÇALVES, M. C; NOGUEIRA, A. F. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 9, jul./ ago. 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000900030&lang=pt>. Acesso em: 09 jun. 2016.

MOLINS, R. **Opportunities and Threats from Nanotechnology in Health, Food, Agriculture and the Environment**. Comunicca. Costa rica, IICA, Fourth year; Second phase, jan, 2008.

LIMA, E. G. **Dicionário de termos e nomenclaturas em nanotecnologia, biotecnologia e novas ciências**. São Paulo: Estudos acadêmicos, 2005.

RODRIGUES, Diego. **Laboratório de IQ concretiza promessas das nanopartículas**, 2012. Disponível em: <<http://www5.usp.br/6046/laboratorio-do-iq-concretiza-promessas-das-nanoparticulas>>. Acesso em: 08 de jun. 2016.

RÓZ, A. L; LEITE, F. L; FERREIRA, M. OLIVEIRA, O. N. **Nanoestruturas: princípios e aplicações**. 1. ed. Vol 1. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

SAMPAIO, R. F; MANCINI, M. C. Estudo de revisão sistemática: um guia para síntese criteriosa da evidência científica. **Revista Brasileira de Fisioterapia**. São Carlos, v. 11, n. 1, p. 83-89, jan./ fev. 2007. Disponível em: <www.scielo.br/pdf/rbfis/v11n1/12.pdf>. Acesso em: 08 jun. 2016.

SCHETTINO, M. A. J. Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil ferro. 2009. 162 f. **Tese (Doutorado em Física)** – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória/ Espírito Santo. 2009.

SOARES, V. K. S; GOMES, M. de A; SILVA, R. S. da; MACEDO; HAYASI, C. H. Produção de nanopartículas de Al₂O₃ utilizando água de coco maduro (coco seco). **Revista Cerâmica**, São Paulo, v. 59, n. 349, jan./ mar. 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132013000100019&lang=pt>. Acesso em: 09 jun. 2016.

TOMA, H. E. **O mundo nanométrico: a dimensão do novo século**. 2. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2004.

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO PELA
NANOPARTÍCULA DE ÓXIDO DE FERRO**

Reinaldo Aparecido Bariccatti (PQ), Thaynara Marjô Zanette Schäfer (PG) e-mail:
bariccatti@yahoo.com.br, thaynara.z@hotmail.com

Universidade Estadual do Oeste do Paraná/Programa de Pós-Graduação em Ciências
Ambientais/Toledo, PR.

EIXO TEMÁTICO: Inovação tecnológica para questões ambientais

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; nanopartícula; corante

INTRODUÇÃO

Dos setores industriais, o esgoto do setor têxtil tem sido taxado como o mais poluente (PEIXOTO et al., 2013), devido ao elevado volume de efluente gerado contendo forte coloração dada pela presença dos corantes que não se fixam adequadamente as fibras, e também, devido aos contaminantes complexos, quimicamente resistentes e persistentes aos processos de biodegradação (QUEIROZ et al., 2016).

Um corante amplamente utilizado na indústria têxtil e responsável pela forte coloração nos efluentes é o azul de metileno (AM), classificado como corante do tipo básico, com fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$ e massa molar $319,8 \text{ g.mol}^{-1}$ (JORGE et al., 2015), que mesmo em pequena quantidade, assim como os demais corantes têxteis são bastante visíveis e afetam a estética, a transparência e a solubilidade dos gases, prejudicando tanto a flora como a fauna aquática (SILVA, 2011).

Um dos processos que vem sendo amplamente estudados para a remoção de corantes de águas é o processo de adsorção, que envolve menores custos, simplicidade de operação, além de apresentar alta eficiência (JORGE et al., 2015).

A adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas residuárias e está sendo empregada nos efluentes das indústrias, a fim de reduzir os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (NASCIMENTO et al., 2014). Em alguns casos, a adsorção possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química por ser um método não destrutivo (PERINI et al., 2012).

Um material que vem sendo aplicado como adsorvente para a remoção de corante no tratamento de águas residuárias é a nanopartícula de óxido de ferro, pois possui alta capacidade de adsorção, baixo custo e forte caráter magnético (MELO, 2016).

O termo nanopartícula descreve uma partícula com diâmetro de 1 a 100 nm que possuem propriedades elétricas, estruturais, químicas e magnéticas únicas principalmente pela propriedade em volume (CERDA et al., 2003).

Este trabalho teve por objetivo, aplicar a nanopartícula de óxido de ferro (Fe_3O_4) em amostras com concentrações variadas do corante azul de metileno, afim de, se utilizar como descontaminante de meios que apresente o corante.

METODOLOGIA DA PESQUISA

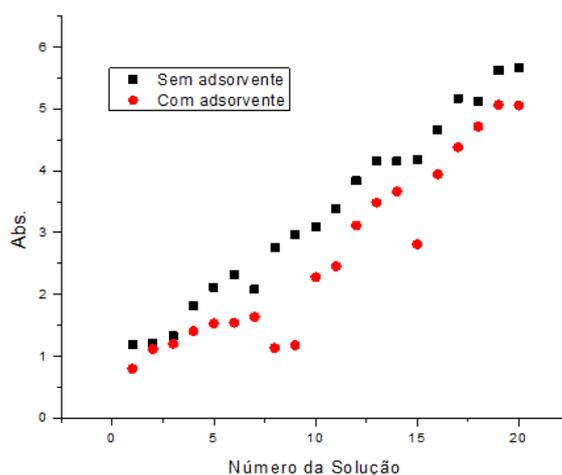
A partir de uma solução padrão $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de corante azul de metileno foram preparadas soluções diluídas de concentrações $3,6 \times 10^{-6}$ a $8,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Em frascos de vidro contendo as soluções diluídas de azul de metileno, foi adicionado 0,1 g da nanopartícula de óxido de ferro (Sigma-Aldrich), a fim de testar a capacidade de adsorção da mesma. Os frascos foram colocados em uma incubadora refrigerada (TECNAL TE-421), com agitação 150 rpm e temperatura de 30°C por 24 horas. A leitura das absorvâncias das soluções foi realizada com cubetas quadradas de quartzo de 1 mm e 10 mm (Microsanal S/A) em um espectrofotômetro (PG T80 UV/VIS) na faixa de comprimento de onda 200 nm a 800 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do procedimento explicado, a isoterma de adsorção foi construída, e os dados foram ajustados ao modelo de Langmuir. O gráfico da leitura das absorvâncias em função do número de soluções de azul de metileno sem e com adsorvente está representado na figura 1.

FIGURA n°1. Gráfico da leitura das absorvâncias em função das concentrações das soluções de azul de metileno na presença e ausência do adsorvente.

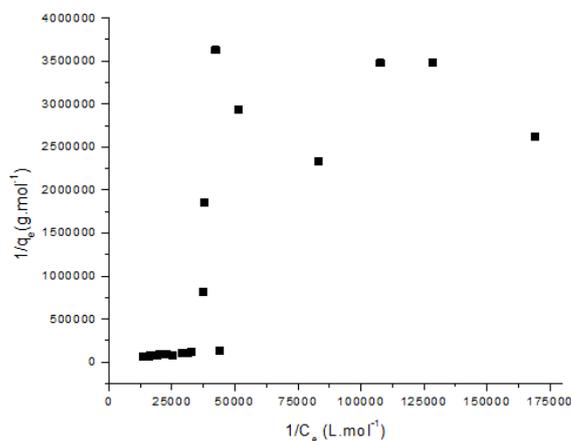


Fonte: Própria autora (2017)

A isoterma experimental apresentou um comportamento favorável, indicando que o adsorvente escolhido obteve um desempenho satisfatório. Além disso, quanto maior a concentração inicial, maior o valor de adsorção máxima obtido. Foi possível verificar que a absorvância do corante sem adsorvente foi maior do que a absorvância do corante com adsorvente, que pode ser explicada pela adsorção de corante pela nanopartícula de óxido de ferro.

Com base na isoterma de adsorção de Langmuir, construiu-se um gráfico de $1/q_e$ versus $1/C_e$ que apresentou comportamento linear entre os valores 0 e 50000 (Figura 2). Acima de 50000, os pontos apresentam-se dispersos seguindo um método não linear ainda não definido.

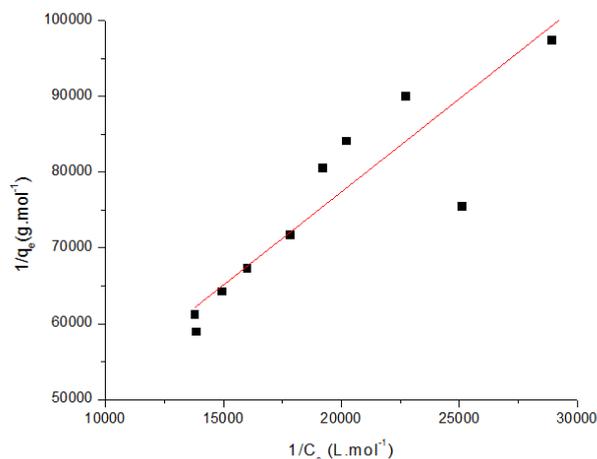
FIGURA n°2. Gráfico de $1/q_e$ versus $1/C_e$ para determinação da isoterma de adsorção



Fonte: Própria autora (2017)

A faixa contendo os primeiros dados obtidos na Figura 2 foi ampliada de 0 a 50000, a fim de demonstrar que estes atendem ao modelo de adsorção de Langmuir ajustado ao modelo da reta. A faixa ampliada contendo os primeiros dados foi apresentada na Figura 3.

FIGURA 3. Gráfico de $1/q_e$ versus $1/C_e$ para determinação dos parâmetros de Langmuir



Fonte: Própria autora (2017)

Na Figura 3, o gráfico plotado correspondeu a $1/q_e$ versus $1/C_e$ produzindo uma linha reta obtida por um processo de ajuste linear. A partir do valor $28.261 \pm 5800 \text{ mg}^{-1}$ g obtido para o inverso da quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($1/q_e$) foram calculados os valores de $8,70 \times 10^{-5} \pm 0,92 \times 10^{-5} \text{ L mg}^{-1}$ para a constante de interação adsorvato/adsorvente ($1/K_L$) e $3,5 \times 10^{-5} \text{ mg g}^{-1}$ para a concentração das espécies adsorvidas sobre a superfície (q_{max}).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi estudada a adsorção do corante azul de metileno pela nanopartícula de óxido de ferro em diferentes concentrações. A dinâmica de agregação do corante está relacionada com a concentração da solução. Em altas concentrações há predominância de dímeros em relação a monômeros e este efeito é revertido gradativamente com a diminuição da concentração.

Através da variação das absorbâncias do corante azul de metileno na presença e ausência do adsorvente foi possível verificar que houve adsorção de corante pelas nanopartículas.

A isoterma de adsorção de Langmuir apresentou um comportamento favorável aos resultados obtidos, indicando que o adsorvente escolhido obteve um desempenho satisfatório.

REFERÊNCIAS

CERDA, G; HERRERA, E. M; CHACÓN, B. G; GONZÁLEZ, O. M. **Método de Sol-Gel para la Síntesis de Nanopartículas Magnéticas**. Informacion Tecnologica. La Serena/ Chile: Valderrama. v. 14, n.1. 2003.

JORGE, I. R; TAVARES, F. P; SANTOS, K. G. **Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar**. Congresso brasileiro de sistemas particulados, São Carlos, 2015.

MELO, N. H. **Utilização de Carvão Ativado e Nanopartículas de Magnetita na Adsorção do Corante Reativo Azul BF-5G**. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

NASCIMENTO, R. F; LIMA, A. C. A; VIDAL, C. B; MELO, D. Q; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

PEIXOTO, F; MARINHO, G; RODRIGUES, K. **Corantes Têxteis: Uma Revisão**. HOLOS. v. 5. Ceará. Out. 2013.

PERINI, B. L; DREWS, J. L; CUNHA, S. K; KROHL, D. R; SELLIN, N. **Adsorção de Corantes de Efluente Têxtil por Resíduos da Bananicultura**. Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Goiânia, 2012.

QUEIROZ, M. T; LIMA, M. R; ALVIM, L. B; LEÃO, M. M; AMORIM, C. C. **Gestão de Resíduos na Indústria Têxtil e sua Relação com a Qualidade da Água: Estudo de Caso**. Revista Iberoamericana de Engenharia Industrial. v. 8. n. 15. Florianópolis. 2016.

SILVA, M. C. **Degradação de Corantes e Remediação de Efluentes Têxteis por Extrato Bruto de Peroxidase de Nabo**. 2011. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica - Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2011.