

SÍNTESE VERDE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO OBTIDAS A PARTIR DA CASCA DE ABÓBORA HÍBRIDA (*TETSUKABUTO*)

CAROLINE V. MORAES*¹
RÚBIA M. B. RAMOS¹
TIRZHÁ L. P. DANTAS¹

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar nanopartículas (Np's) de óxido de ferro a partir da casca de abóbora, subtipo cabotiá. Além disso, avalia a sua atividade catalítica na decomposição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) através da quantificação de produção volumétrica de gás oxigênio. A síntese verde para a obtenção das Np's de óxido de ferro foi realizada por meio da metodologia de co-precipitação. Para a caracterização das Np's foi realizada análise Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); por meio da análise, foi possível observar nanopartículas com formatos e tamanhos variados, que podem ser associados ao maior tempo de secagem. Por fim, a análise de atividade catalítica das Np's em solução indicou a decomposição 95% do H₂O₂ exibindo alta atividade catalítica.

PALAVRAS-CHAVE: ROTA VERDE; ANTIBIÓTICO; NANOESTRUTURAS.

¹Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Departamento de Engenharia Química, 81531-980, Curitiba, PR, Brasil

*caroline.moraes@ufpr.br

1. INTRODUÇÃO

A maioria das rotas químicas utilizadas para a síntese de nanopartículas (Np's) envolve o uso de reagentes tóxicos, geração de resíduos nocivos para o meio ambiente e alto consumo de energia. Com o intuito de minimizar esses impactos, uma abordagem promissora é a síntese verde, uma metodologia que utiliza produtos químicos relativamente atóxicos, biodegradáveis e de baixa custo para geração das Np's. Dentre as fontes primárias para esse processo, vale ressaltar os produtos agroindustriais, que inicialmente, não possuem valor econômico (Silva et al., 2012).

Algumas das possíveis aplicações das Np's metálicas são o desenvolvimento de catalisadores com eficiência aprimorada e sistemas de biorremediação para remoção de metais pesados (SILVA et al., 2012). Sendo que, entre os métodos de tratamento de água e efluentes industriais, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) se destacam por apresentarem a mineração parcial ou total dos poluentes, ou ao menos, aumentam a biodegradabilidade do composto (SOUZA et al, 2010; TEIXEIRA et al, 2004).

Os POA's têm como base a reação de oxidação de compostos orgânicos poluentes devido a presença de radicais livres, principalmente do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). A geração dos radicais hidroxila pode ocorrer a partir da reação Fenton, que consiste na decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por Fe^{2+} em meio ácido.

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar Np's de óxido de ferro a partir da casca de abóbora híbrida, subtipo Cabotiá, além de avaliar a sua atividade catalítica na decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) através da quantificação de produção volumétrica de gás oxigênio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo do extrato de abóbora

A abóbora foi adquirida em supermercado local na cidade de Curitiba no estado do Paraná (PR). Foi produzida pela empresa Agro Comercial Fortaleza LTDA (Produto rastreado pelo site frutag.com.br/rastro).

Para o preparo do extrato, foram aquecidas 20 gramas de casca de abóboras, subtipo Cabotiá, em 100 ml de água destilada durante 1h no equipamento banho Dubnoff a 60°C , conforme a metodologia adaptada de Cheera et al. (2016). Sendo que, as cascas eram frescas e estavam previamente cortadas e lavadas com água destilada. O extrato final foi transferido para um recipiente fechado e armazenado em Freezer vertical a 2°C para uso posterior.

2.2 Síntese de nanopartículas de óxido de ferro

As nanopartículas de óxidos de ferro foram sintetizadas por meio do método de co-precipitação com base na síntese verde e de acordo com metodologia adaptada de Buazar *et al.* (2016). Para obtenção das Np's foram dissolvidos em 40 ml do extrato de casca de abóbora, preparado

anteriormente, 3 gramas do sulfato de ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). A solução teve o pH ajustado até 8,0 com adição de NaOH (1M). O precipitado foi filtrado com filtro “Whatman” e submetido a secagem em uma estufa com circulação forçada de ar (Solab, modelo SL-102, Brasil) a 70°C por 6h 30 minutos denominada NpFe.

2.3 Caracterização das nanopartículas de óxido de ferro

Para caracterização das nanopartículas de óxido de ferro foi realizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e o espectro de soma de mapas (ESM). As análises de MET (Marca Jeol, modelo JEM 1200 EX-II) e ESM (Marca Tescan, modelo VEGA3 LMU) foram realizadas no CME - Centro de Microscopia Eletrônica, no Setor de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Essas análises foram realizadas para que se observasse o tamanho, a forma, a disposição e a composição em massa das nanopartículas.

O pré-tratamento para as amostras que foram submetidas ao MET foi realizado com diluição da amostra em forma de pó com água deionizada, e tratamento com ultrassom por 10 minutos para fins de homogeneidade. Em seguida, uma gota da amostra foi depositada na grade contendo um filme de carbono para posterior análise.

2.4 Decomposição do H_2O_2 com catalisador em solução

A decomposição do peróxido de hidrogênio (INTEROX® 50-10) foi quantificada a partir da análise de produção volumétrica de oxigênio (GUIMARÃES, 2007). Para isso, montou-se o sistema conforme a Figura 1.

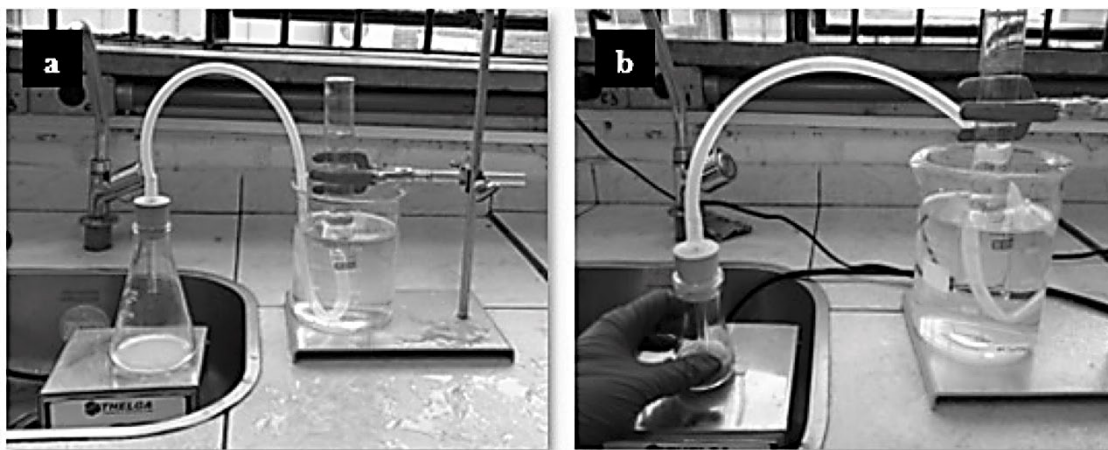


FIGURA 1 - SISTEMA UTILIZADO NA ANÁLISE CATALÍTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO H_2O_2 (A) SISTEMA MONTADO; (B) SISTEMA EM FUNCIONAMENTO

A solução preparada consistia em 5 ml de água destilada, 2 ml de peróxido de hidrogênio e 30 mg de nanopartículas de óxido de ferro, submetida a agitação magnética baixa em temperatura ambiente. Além disso, foi realizado um teste de controle sem o catalisador.

Durante 1 hora, a cada de 10 minutos, foi verificado quanto de oxigênio havia sido produzido através da medida do deslocamento volumétrico de água na proveta invertida. Por fim, através da Equação 1, foi quantificado quanto de peróxido de hidrogênio foi consumido.



Destaca-se que, a concentração verdadeira de peróxido de hidrogênio (INTEROX® 50-10) foi determinada utilizando o método de titulação com permanganato de potássio (APHA,1955).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das nanopartículas de óxido de ferro

3.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para avaliar da morfologia das Np's quanto ao formato e tamanho, foi utilizada a metodologia de microscopia eletrônica de transmissão (MET) que pode ser observada na Figura 2.

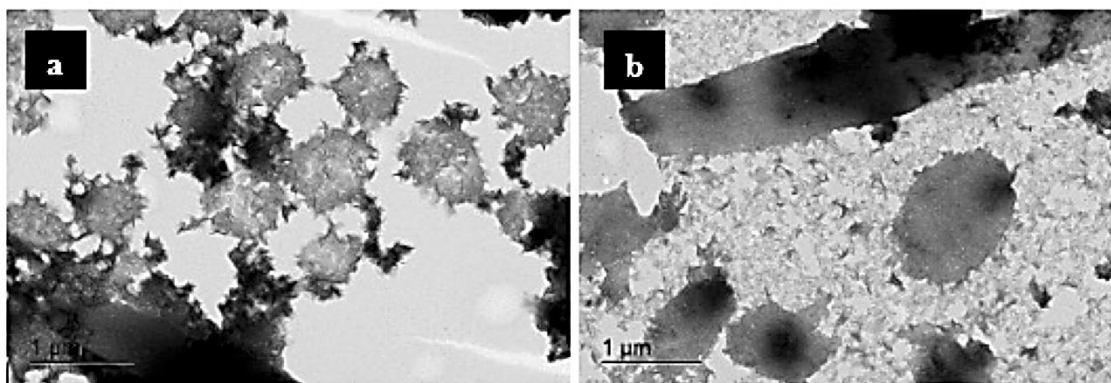


FIGURA 2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET): (a) E (b) NPFE NA ESCALA DE 1 μm.

Nas Figuras 2 (a) e (b), observam-se nanomateriais com tamanho e formas variadas, resultado similar ao obtido por Abisharani et al. (2019) que também utilizou síntese verde para produção de nanomateriais. Além disso, nota-se a predominância de nanomateriais em forma de “agulhas”, como os encontrados no estudo de Wang et al. (2009). De acordo com os autores, isso pode ser justificado devido a oxidação das Np's.

3.1.2 Espectro de soma de Mapas (ESM)

A Figura 3 mostra o espectro da soma de mapas (ESM) da amostra de ferro (NpFe). A análise de ESM indica que os elementos ferro e oxigênio são os que mais apresentam composição em massa 19,8 e 48,9 % respectivamente. Fato este que indica a formação de óxido de ferro. Porcentagem de semelhante massa de ferro (24,02%) foi encontrada por Dowlath et al. (2021). O extrato para síntese de nanopartículas dos autores foi de origem etanólica. Aqui, no presente trabalho, se usou extrato a base de água para preparação das

NpFe's. Outros elementos também foram identificados em menores quantidades. Estes elementos são provenientes do sulfato utilizado como precursor do ferro e alguns elementos presentes na casca da abóbora, como sódio e potássio. Vale ressaltar que o mesmo pico de absorção óptica observado por Cheera *et al.* (2016) foi também observado neste trabalho, podendo indicar a absorção de nanocristalitos metálicos.

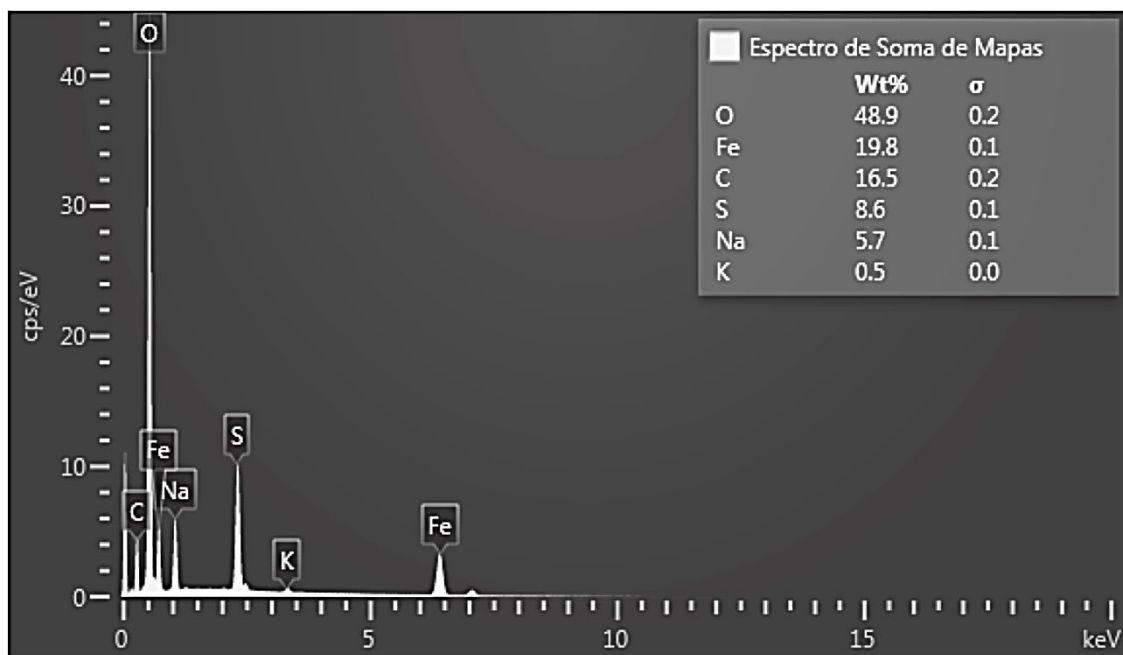


FIGURA 3 - ESPECTRO DE SOMA DE MAPAS (NpFe)

3.2 Avaliação da atividade catalítica na decomposição do peróxido de hidrogênio

Para a análise catalítica das Np's na decomposição do peróxido de hidrogênio, inicialmente foi determinada a concentração verdadeira de peróxido de hidrogênio (INTEROX® 50-10) a partir do método de titulação com permanganato de potássio (APHA,1955), sendo aferida em 30,70% (peso).

A Figura 4 mostra a decomposição do peróxido de hidrogênio ao longo do tempo com o catalisador em solução. Observa-se que ao final do experimento a NpFe decompôs o H_2O_2 em 94,7%.

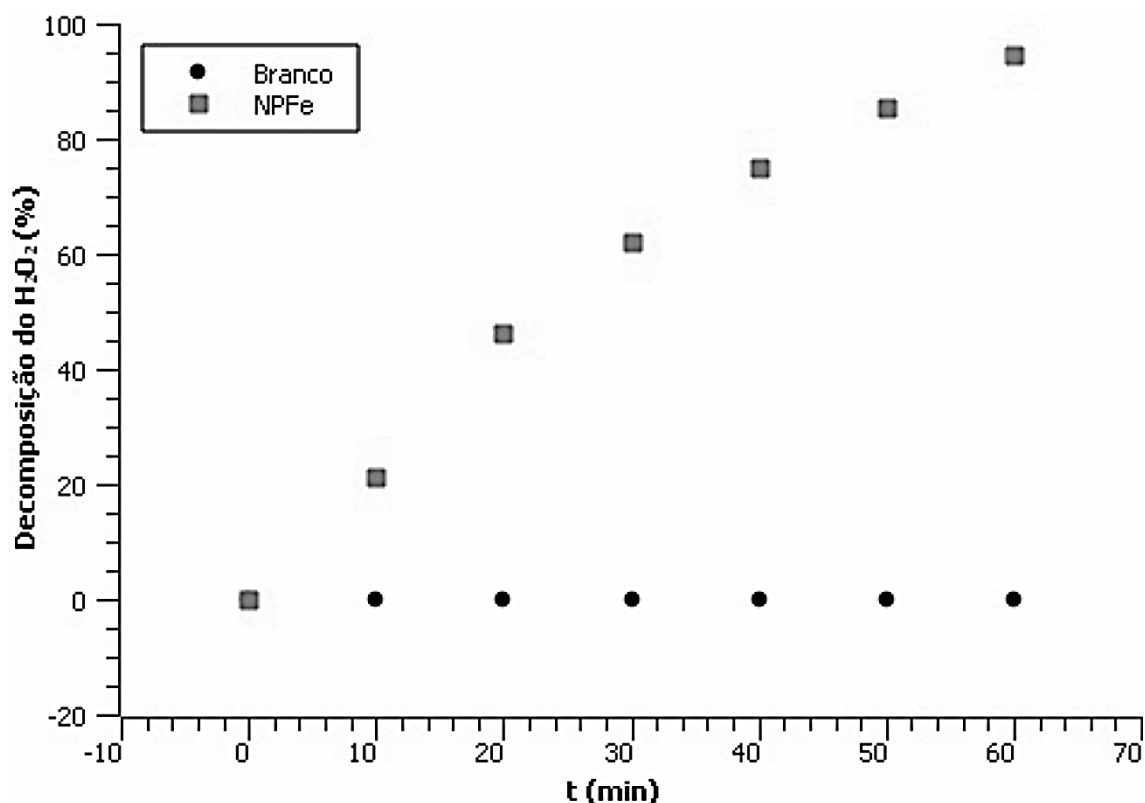


FIGURA 4 - DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO SEM E COM CATALISADOR EM SOLUÇÃO.

Além disso, destaca-se que não ocorreu decomposição do peróxido de hidrogênio quando o teste controle, sem adição de NpFe, foi realizado. Resultado similar foi obtido por trabalho anterior (GUIMARÃES, 2007) que apresentou maior decomposição de peróxido em catalisador sintetizado com ferro. Segundo os autores, Fe^{2+} atua como ativador em sistemas catalíticos com H_2O_2 além de ser capaz de regenerar os sítios ativos presentes na superfície das nanopartículas. Portanto, pode-se afirmar que as NpFe's obtidas a partir da casca de abóbora apresentam alta atividade catalítica e podem ser utilizadas em estudos envolvendo processos oxidativos avançados, como a fotocatalise. Por exemplo, elas podem ser aplicadas na degradação de compostos recalcitrantes.

4. CONCLUSÃO

As nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas com sucesso a partir da casca de abóbora híbrida *Tetsukabuto*, subtipo Cabotiá. Por meio da análise de MET, foram observados NpFe's com formatos e tamanhos variados, sendo a maioria formatos que se assemelham a agulhas, que podem ser associados ao tempo de exposição a secagem. Por meio das análises de ESM, pôde-se identificar a composição química dos nanomateriais e constatar a sua formação (FeO). Por fim, a partir da quantificação da produção volumétrica de oxigênio, foi possível avaliar sua atividade catalítica. Após uma hora de

experimento, foi registrada a decomposição de 95% do H_2O_2 , mostrando a alta atividade catalítica da nanopartícula e sugerindo sua aplicação em processos que envolvam catálises químicas, como processos oxidativos avançados para decomposição de compostos recalcitrantes.

GREEN SYNTHESIS AND EVALUATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF IRON OXIDE NANOPARTICLES OBTAINED FROM HYBRID PUMPKIN PEEL (*TETSUKABUTO*)

ABSTRACT: The aim of this work is to synthesize and characterize iron oxide nanoparticles (Np's) from pumpkin peel, cabotiá subtype. It also evaluates their catalytic activity in the decomposition of hydrogen peroxide (H_2O_2) by quantifying the volumetric production of oxygen gas. The green synthesis to obtain the iron oxide Np's was carried out using the co-precipitation methodology. Transmission Electron Microscopy (TEM) analysis was carried out to characterize the Np's; through the analysis, it was possible to observe nanoparticles with varying shapes and sizes, which can be associated with the longer drying time. Finally, analysis of the catalytic activity of the Np's in solution indicated that 95% of the H_2O_2 was decomposed, showing high catalytic activity.

REFERÊNCIAS

- ABISHARANI, J.M.; DEVIKALA, S.; KUMAR, R.D.; ARTHANAREESWARI, M.; KAMARAJ, P. Green synthesis of TiO_2 nanoparticles using *Curcubita pepo* seeds extract. **Materials Today: Proceedings**, n. 14, p. 302 – 307, 2019.
- APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, Washington DC., 19th edition, 1995.
- BUAZAR, F.; BAGHLANI-NEJAZD, M.H.; BADRI, M.; KASHISAZ, M.; KHALEDI-NASAB, A.; KROUSHAWI, F. Facile one-pot phytosynthesis of magnetic nanoparticles using potato extract and their catalytic activity, **Starch Journal**, n. 68, p. 796-804, 2016.
- CHEERA, P.; KARLAPUDI, S.; SELLOLA, G.; PONNERI, V. A facile green synthesis of spherical Fe_3O_4 magnetic nanoparticles and their effect on degradation of methylene blue in aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 993-998, 2016.
- DOWLATH, M.J.H.; MUSTHAF, S.A.; KHALITH, S.B.M.; VARJANI, S.; KARUPPANNAN, S.K.; RAMANUJAM, G.M. ARUNACHALAM, A.M.; ARUNACHALAM, K.D.; CHANDRASEKARAN, M.; CHANG, S.W.; CHUNG, W.J.; RAVINDRAM, B. Comparison of characteristics and biocompatibility of

green synthesizes iron oxides nanoparticles with chemical synthesizes nanoparticles. **Environmental Research**, v. 201 n. 111, p. 585, 2021.

SILVA, L.P.; BONATTO, C.C.; PEREIRA, F.D.E.S.; SILVA, L.D.; ALBERNAZ, V.L.; POLEZ, V.L.P. **Nanotecnologia verde para síntese de nanopartículas metálicas**. In: Rodrigo Ribeiro Resende. (Org.). *Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria: fundamentos e aplicações*. 1ed. São Paulo: Blucher, 2017, v. 4, p. 967-1012.

SOUZA, S.J.O.; LOBO, T.M.; SABINO, A.L.O.; OLIVEIRA, S.B.; COSTA, O.S. Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo fotofenton assistido no efluente de indústria farmoquímica. **Revista Processos Químicos**, v.4, n.7, p.59-67, 2010.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados**. Cadernos Temáticos. UNICAMP – Instituto de Química: Campinas, 2004, v.3.

WANG, Y.; CHEN, C.; ZHOU, D.; XIONG, H.; ZHOU, Y.; DONG, S.; RITTMANN, B.E. Eliminating partial-transformation products and mitigating residual toxicity of amoxicillin trough intimately coupled photocatalysis and biodegradation. **Chemosphere**, v. 237, p. 124491, 2019.