



## SÍNTESE DE MICROPARTÍCULAS DE MAGNETITA DOPADAS COM EURÓPIO(III) PARA A RECUPERAÇÃO DE ÍONS FOSFATO DE EFLUENTES

Carolina Volkweis De Oliveira <sup>1\*</sup>  
Giovanna Souza Barbaro Rosa <sup>1</sup>  
Helena Isabel Correia Alpalhão <sup>1</sup>  
Ingrid Mariano Pompeu <sup>1</sup>  
Isabella Vieira Aureliano <sup>1</sup>

Orientador: Prof. Dr. Klauss Engelmann

### RESUMO

A eutrofização é uma das principais problemáticas ambientais mundiais. Isso porque ela gera a diminuição do oxigênio dissolvido na água e reduz a biodiversidade dos corpos aquáticos. Esse fenômeno é propiciado pelo lançamento de resíduos domésticos e industriais, ademais da água proveniente de plantações, que contêm agentes eutrofizantes, como fosfato, amônia e nitrato. Sob essa ótica, algumas pesquisas foram realizadas com o intuito de diminuir a concentração dos nutrientes envolvidos nesse processo. Dentre elas, destacam-se as que utilizam magnetita e terras raras para a retirada de fosfato, agente limitante da reação de eutrofização. Tais componentes utilizados nos estudos possuem potenciais características, por exemplo a magnetita que apresenta um forte magnetismo, além de suas partículas poderem ser revestidas com diversas substâncias, sendo capaz de gerar compósitos com núcleo magnético e um invólucro com propriedades seletivas, a depender do composto escolhido. Também, o európio é conhecido por conter diferentes características luminescentes e por apresentar uma grande superfície de contato, que em associação ao fosfato forma um complexo. Essa exposição instiga a elaboração de um trabalho que una as duas substâncias, pois acredita-se que elas poderão desempenhar uma satisfatória melhoria para o meio ambiente. Dessa forma, esta pesquisa teve como objetivo aumentar a eficiência do tratamento de efluentes eutrofizados a partir da adsorção de íons fosfato com o uso de micropartículas de magnetita e de magnetita dopadas com cloreto de európio(III), obtendo uma eficiência de 96,35% para a micropartícula de magnetita e de 96,01% para a micropartícula dopada com a terra rara.

**Palavras-chave:** Európio, Eutrofização, Magnetita

### ABSTRACT

*Eutrophication is one of the world's major environmental problems. This is due to the fact that it causes a decrease in the dissolved oxygen in water and reduces the biodiversity of aquatic bodies. This phenomenon is caused by the discharge of domestic and industrial waste, as well as water from plantations, which contain eutrophication agents such as phosphate, ammonia, and nitrate. From this perspective, some research has been done in order to reduce the concentration of nutrients involved in this process. Among them, magnetite and rare earths are used to remove phosphate, the limiting agent of the eutrophication reaction. Such components used in the studies have potential characteristics, for example magnetite, which presents a strong magnetism, besides the fact that its particles can be coated with various substances, being able to generate composites with a magnetic core and a shell with selective properties, depending on the compound chosen. Also, europium is known to contain different luminescent characteristics and to have a large contact surface, which in association with phosphate forms a complex. This exposure instigates the elaboration of a work that unites the two substances, because it is believed that they can play a satisfactory role in improving the*

<sup>1</sup> Curso Técnico em Química – ETEC Irmã Agostina  
Av. Feliciano Correa s/n – Jardim Satélite - CEP 04815-240 - São Paulo – Brasil  
\* magnetita.dopadacom.europio@gmail.com

Recebido em: 29/11/2021

Apresentado à banca em: 08/12/2021

*environment. Thus, this research aimed to increase the efficiency of eutrophic effluent treatment from the adsorption of phosphate ions using microparticles of magnetite and magnetite doped with europium(III) chloride, obtaining an efficiency of 96.35% for the magnetite microparticle and 96.01% for the microparticle doped with rare earth. environment. Thus, this research aims to increase the efficiency of eutrophic effluent treatment from the adsorption of phosphate ions using magnetite microparticles doped with europium(III) chloride.*

**Keywords:** *Europium, Eutrophication, Magnetite*

## 1. INTRODUÇÃO

A eutrofização é resultante de um acréscimo de nutrientes essenciais para o fitoplâncton e plantas aquáticas superiores. A eutrofização natural pode ser desencadeada por nutrientes deslocados por chuvas e águas superficiais. No entanto, essa tem sido agravada nas últimas décadas pela eutrofização artificial, a qual é decorrente da propagação de efluentes domésticos, industriais e agrícolas. (CARVALHO, 2004)

Dessa forma, diversas atividades humanas emitem agentes eutrofizantes, como fosfato, amônia e nitrato. No Brasil, assim como na maioria dos países em desenvolvimento, a maioria do esgoto bruto é lançada, sem qualquer tratamento prévio nos cursos de água. Como essas substâncias estão diretamente relacionadas com o processo fotossintético das algas e das plantas aquáticas superiores, origina-se um baixo nível de oxigênio na água. Portanto, os efeitos da eutrofização antropogênica têm como consequência o desequilíbrio ecológico, em virtude do aumento da produção de matéria orgânica ser maior do que o sistema é capaz de decompor. Assim, as principais alterações observadas relacionam-se às condições físico-químicas e biológicas do meio. Resultando, também, em alterações qualitativas, como o surgimento de novas espécies e o desaparecimento de outras (CARVALHO, 2004; TUNDISI, 2003, apud MACEDO et al., 2010)

O fósforo pode ser removido de corpos hídricos a partir da adsorção de íons fosfato. Para isso, a magnetita, mineral magnético de fácil produção, já apresentou, em estudos como o de Daou et al. (2007), uma capacidade adsorptiva eficiente; essa também já foi comprovada nas terras raras, como em Ping et al. (2008) e Douglas et al. (2004), que, apesar de seu nome, são encontradas em abundância na crosta terrestre e possuem baixíssima toxicidade. Com isso, a capacidade adsorptiva de ambas pode apresentar resultados propícios para solucionar o impasse apresentado.

### 1.1 OBJETIVOS

#### 1.1.1 Objetivos Gerais

Sintetizar micropartículas de magnetita dopada com o cloreto de európio(III) para a adsorção de fosfato de efluentes.

#### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar micropartículas de magnetita;
- Sintetizar o cloreto de európio(III);

- Dopar a micropartícula de magnetita com íons európio;
- Avaliar a interação da magnetita no európio;
- Recuperar os íons fosfato de efluentes com a utilização de micropartículas de magnetita dopada íons európio;
- Comparar a eficiência da adsorção de fosfato com a aplicação da magnetita e da magnetita dopada com európio.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. A eutrofização

A eutrofização artificial é resultante da presença excessiva de nutrientes na água, provenientes da atividade humana, como a industrial e a aplicação de fertilizantes, tornando propícia a multiplicação de algas e de outras plantas aquáticas. O aumento da presença dessas espécies propicia aos efluentes uma turbidez e uma coloração esverdeada como a apresentada na figura 1.

**Figura 1:** Efluente eutrofizado



(Fonte: iGUi Ecologia, 2015).

Com isso, a eutrofização é uma das principais problemáticas em relação aos corpos de água na contemporaneidade, tendo como consequência, a redução do oxigênio dissolvido, o aumento da frequência de mortandade de peixes, mudanças na composição de espécies vegetais e o aumento de algas potencialmente tóxicas ou não comestíveis caracterizam uma coloração turva como a da figura 1 (SMITH; SCHINDLER, 2009)

Ademais, o tratamento desses ambientes aquáticos é encarecido e dificultado, já que é necessário aumentar a água de lavagem utilizada e aplicação de coagulantes e alcalinizantes, para o ajuste do pH, a utilização de polímeros para auxiliar a floculação e evitar a flotação. Assim como, reduzir a eficiência de remoção de flocos na decantação,

reduzir a duração da cadeia de filtros, podendo aumentar a possibilidade de formação de componentes tóxicos organoclorados, prejudiciais à saúde humana (RICHTER; NETTO, 2005)

Com isso, é importante que o fósforo seja adsorvido de efluentes em estado de eutrofização, para tal é necessário o entendimento acerca da biodisponibilidade do elemento mencionado.

## **2.2. Fósforo como nutriente limitante a sua biodisponibilidade**

O fósforo está naturalmente presente na maioria dos ecossistemas aquáticos e agrossistemas, em quantidades mais limitantes do que os outros elementos essenciais, sendo que o acréscimo, ou a falta dele, reflete imediatamente na produtividade do ambiente. Sua deficiência provoca um desbalanço nas reações bioquímicas do sistema, inviabilizando processos celulares e comprometendo o funcionamento do armazenamento e transporte de energia celular. (GOMES et. al, 2008)

A biodisponibilidade é definida como a capacidade de um elemento ser absorvido e utilizado pelo animal. Ou seja, quanto maior o valor, mais utilizado e menos excretado foi esse elemento. O fosfato possui alta biodisponibilidade, logo, uma maior porcentagem dele é utilizada em relação à que é excretada (CONEGLIAN, 2019)

De acordo com uma pesquisa realizada por Correll (1998) na Área Experimental de pesquisa de lagos no noroeste de Ontário, lagos inteiros foram enriquecidos com fósforo por um período de anos. Esses lagos utilizaram nitrogênio e carbono atmosféricos para produção de algas, resultando em aumentos significativos na sua produção primária. O conceito de nutriente limitante nesse caso significa que as células de algas têm um valor de exigência da quantidade mínima de fósforo por célula. Esses estudos descobriram que, sob condições que existe a limitação de fósforo, as taxas de divisão celular de algas são proporcionais a seu conteúdo de fósforo por célula (CORRELL, 1998)

Nos agroecossistemas, os mecanismos de conservação são alterados; as atividades agrícolas contribuem para o aumento da perda do fósforo dos ecossistemas. Dessa forma, há necessidade de reposição do elemento via adubação, que é a principal forma de entrada do fósforo nesses sistemas (GOMES et. al, 2008)

O papel do fósforo nos processos de eutrofização apresenta relações complexas com as características de qualidade da água, como a entrada de fósforo, concentração de oxigênio dissolvido, produtividade primária do fitoplâncton,

biodiversidade do ambiente aquático e a demanda bioquímica de oxigênio (GOMES et. al, 2008).

Tais características podem ser controladas com o auxílio da geoengenharia, reduzindo a incidência de ecossistemas eutrofizados.

## **2.3. A geoengenharia**

De acordo com a Universidade Harvard, a geoengenharia acopla tecnologias em desenvolvimento, que objetivam contrabalançar os impactos do aquecimento global por meio de tecnologias emergentes para manipulação do ambiente. Ao que concerne ecossistemas eutrofizados, uma das técnicas implementadas interfere nos ciclos biogeoquímicos, a partir da aplicação de materiais naturais ou inovações industriais para a redução do lançamento de fósforo e do ocasionamento de cianobactérias. Promovendo, assim, uma rápida recuperação ecológica do ambiente aquático (OLIVEIRA, 2017)

Dessarte, os estudos dentro desta área da engenharia são relevantes quanto a adsorção de fosfato em efluentes eutrofizados.

## **2.4. Adsorção de fosfato**

Segundo o documento “O que é adsorção num solo” disponibilizado pela Universidade Estadual Paulista, a adsorção é um processo espontâneo, e ocorre quando a superfície de um sólido entra em contato com um gás ou líquido. Definida como o enriquecimento de um dado fluido ou o aumento da densidade desse fluido. (ROUQUEROL et al., 1999).

É também um método que, nesse caso, busca retirar o fosfato da água sem que as espécies adsorvidas reajam com o meio ou entre si, causando o menor dano possível ao ambiente.

As terras raras são elementos que foram reconhecidos por suas diversas propriedades químicas, algumas delas bem particulares a esse grupo específico. Dentre suas notáveis propriedades, uma elevada capacidade de adsorção.

## **2.5. Elementos terras raras ou lantanídeos**

Os elementos terras-raras estão situados no grupo III-B da tabela periódica, padronizada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), que compreende os elementos de número atômico 57 a 71. Esses elementos estão amplamente distribuídos em pequenas quantidades pela crosta terrestre, o que torna a denominação “terras raras” imprópria. Os

lantânídeos são mais abundantes na natureza do que muitos outros elementos, a exemplo da prata. A denominação terras foi dada pois inicialmente, foram conhecidos seus óxidos, que têm uma aparência semelhante à de terra. (ISOLANI, MARTINS, 2004; VIEIRA, LINS, 1997).

Esse grupo apresenta propriedades químicas praticamente idênticas, existindo apenas pequenas diferenças em seus raios iônicos. Por essa similaridade, existem duas categorias de Terras raras: As leves (La-Eu) e pesadas” (Gd-Lu e Y). Os lantânídeos possuem configurações eletrônicas muito particulares, envolvendo elétrons 4f, que se encontram no interior dos átomos. (ZIANI, 2015). Dessa forma, são pouco afetados pelo ambiente químico no qual estão os íons, isso permite às TR uma característica única do grupo: Conservar as propriedades observadas em átomos livres em seus compostos no estado sólido, além de conferir propriedades relacionadas à absorção e emissão de luz e ao comportamento magnético. (GALAÇO; FILHO; SERRA; 2019)

O raio iônico de tamanho médio-grande confere às Terras Raras uma maior adsorção de íons, por possuírem camadas iônicas maiores, irregularidades nas partículas e porosidades, aumentando a superfície de contato com o composto desejado, quando comparadas a outros elementos das colunas 3b à 8a da tabela periódica. Devido a essa característica, uma grande quantidade de íons pode se alojar nas camadas do composto, o que diminui a quantidade de átomos necessários para a realização da prática. (GALLEGO, 2009)

Por sua grande aplicabilidade em diferentes áreas e indústrias, as Terras Raras apresentam uma grande relevância econômica, sendo assim importante conhecer o mercado que atendem e suas aplicações.

## 2.6. O mercado e as principais aplicações dos lantânídeos

Consoante a Filho (2013), a aplicação das terras raras em campos variados se deve às suas propriedades magnéticas, catalíticas e ópticas. Materiais constituídos de TR, como ímãs permanentes de alta eficiência, são essenciais para a confecção de produtos como geradores eólicos, discos rígidos, alto-falantes, entre outros. As TR possuem propriedades luminescentes, conferidas pelas intensas e estreitas bandas de emissão, gerando cores específicas em dispositivos luminescentes, como lâmpadas fluorescentes compactas. (FILHO; SERRA, 2013).

A pesquisa em TR nas universidades brasileiras encontra-se dispersa pelo território nacional: entre os anos de 2002 e 2012, foram

produzidas 1059 publicações indexadas relacionadas às TR, a maior parte dessas é relacionada à pesquisa de materiais luminescentes e magnéticos. Com base no número dessas publicações, os países com maior interação com o Brasil são: França, com 9%; Estados Unidos, com 6% e Alemanha, com 5%. (FILHO; SERRA, 2013).

Pode-se afirmar que, atualmente, o grau de desenvolvimento de uma nação é medido pelo consumo de TR para aplicações em tecnologia de ponta. Apesar do potencial, o Brasil ainda depende da China para aquisição das baixas quantidades que consome. As TR despertaram interesse governamental, devido à constatação da vulnerabilidade econômica proveniente da ausência de recursos. No entanto, a carência de políticas sólidas que abarcam pesquisas, desenvolvimento e confecção de produtos em torno das TR, não tem permitido o crescimento do país no campo da produção e aplicação desses elementos. (FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019).

O Brasil é detentor de expressivas reservas de TR (22.000.000 t em óxidos de TR), assim como Vietnã e Rússia. No entanto, devido a um intenso empenho científico na exploração de recursos e com uma política de processamento de TR com cautela ambiental insuficiente, a China ainda é o principal centro na exploração e extração de TR. Desde 2002, praticamente toda a TR empregada industrialmente ao redor do globo tinha procedência chinesa, o que suprimiu a maior parte dos produtores mundiais, causando o fechamento das indústrias de processamento mineral. (FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019)

Além da sua aplicação na indústria, os lantânídeos apresentam características relevantes para a recuperação de ambientes eutrofizados, auxiliando na interferência dos ciclos biogeoquímicos para o controle da concentração de nutrientes.

## 2.7. Lantânídeos na quimissorção de fosfato

A adsorção (processo de transferência de massa) química é chamada de quimissorção, na qual a partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato (espécie que se concentra na interface da matéria) e a superfície do adsorvente (matéria sólida, na qual o adsorvato concentra-se), ocasionando uma reação e uma nova ligação química. (NASCIMENTO, et al., 2014)

Em um estudo, Ping et al. (2008) foi aplicada a quimissorção para analisar a aplicabilidade do mineral zeólita, modificada com lantânio, na adsorção de fosfato de soluções aquosas. Obteve-se, então, uma taxa de adsorção de 99,5%, quando o adsorvente foi mantido em contato com a solução de fosfato, 1,5 mg. L<sup>-1</sup>, por 2

horas; seguindo a proporção de 0,8 g do adsorvente para 1L de solução, sendo assim, a capacidade adsortiva relatada da zeólita modificada com o lantanídeo foi de 24,6 mg de  $\text{PO}_4^{3-}$  por grama de adsorvente, com isso, foi observado um grande aumento da adsorção da zeólita com lantanídeos em comparação a zeólita unicamente. Ademais, como em Zhang et al. (2017), que estudaram o oxicarbonato de lantânio como adsorvente de ânions fosfato, a partir de 0,8 g do adsorvente, condicionado em agitação a 25°C por 12 horas. Com isso, a capacidade adsortiva fora investigada pela aplicação do adsorvente em uma amostra do rio chinês, Songhua, nele a concentração inicial de fosfato era cerca de 0,350  $\text{mg.L}^{-1}$ , com a aplicação do material sintetizado, a concentração reduziu para 0,01  $\text{mg.L}^{-1}$ .

Assim, os lantanídeos, como o Európio, elemento de estudo do projeto, são importantes quanto ao processo de adsorção de íons fosfato, podendo reverter as consequências da eutrofização artificial em ambientes aquáticos.

## 2.8. O európio

O európio (Eu) é um elemento químico, que faz parte dos lantanídeos na Tabela Periódica e possui número atômico 63. Por ser o elemento mais reativo entre os lantanídeos, o európio metálico oxida rapidamente ao entrar em contato com o ar, e reage de forma similar ao cálcio quando em contato com a água. O metal compõe e pode ser extraído de minerais como a monazita, e já foi também detectado no Sol e em outras estrelas pelo método analítico de espectroscopia. É possível obtê-lo através do aquecimento da mistura de óxido de európio 10% de lantânio metálico em cadinho à vácuo. (FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019)

Tem grande capacidade de adsorver ânions e entre suas principais características, destacam-se as propriedades espectroscópicas e magnéticas, sendo um bom adsorvente de nêutrons. Dessa forma, é utilizado para diversos processos em variadas indústrias como as de fabricação de superímãs, telas de tablets, computadores, celulares e painéis solares. Um outro exemplo de sua utilização é como marcador de proteínas e aminoácidos. (QUEIROZ, 2008)

## 2.9. A magnetita

A magnetita é caracterizada por um espinélio inverso padrão com alternância de camadas octaédricas e tetraédrica-octaédricas formando uma estrutura cristalina em temperatura ambiente apresentam dureza idêntica ao vidro, e seus cristais em microescala exibem brilho metálico e cor preta opaca, como pode ser observado na figura 2.

**Figura 2:** Magnetita



(FONTE: Navarro, 2017)

Quando micropartículas de magnetita (MNPs) são revestidas com diferentes materiais, é possível produzir adsorventes eficientes para múltiplos propósitos. Uma grande capacidade de adsorção é garantida devido à relação entre a área de superfície e uma massa muito alta, além de suas propriedades magnéticas facilitarem a separação da solução tratada. Em geral, a funcionalização desses materiais é conseguida revestindo sua superfície com compostos adequados por adsorção química e/ou física. Isso geraria um composto formado por um núcleo magnético e um invólucro, que pode ser orgânico ou inorgânico, dando-lhes propriedades seletivas como adsorventes (MOLINA et. al., 2018).

Embora vários tipos de sorventes funcionalizados quimicamente tenham sido descritos para procedimentos de remoção de lantanídeos, os métodos que empregam a separação magnética têm sido menos explorados. Os óxidos de ferro são sorventes mais interessantes para tecnologias de separação magnética devido à não toxicidade, baixo custo, comportamento magnético dependente do tamanho e mobilidade magnética forética adequada na água. (CARVALHO; SILVA; TRINDADE, 2016)

No artigo de Daou et al. (2007), em análise da adsorção de fosfato com a aplicação da magnetita, obteve-se adsorção de 90% do fosfato.

## 2.10. A volumetria de complexação

A volumetria de complexação é um método de análise quantitativa, no qual um íon metálico reage com um ligante propício para o desenvolvimento de um complexo. A determinação desses íons é realizada a partir de uma solução de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), essa apresenta mais de dois átomos coordenantes por molécula, possibilitando a ligação ao íon metálico mediante a dois ou mais elétrons, sendo um agente

de complexação. Além do EDTA é necessária a utilização de agentes mascarantes, que evitam interferências como a formação de complexos e alterando o pH da amostra. Para essa volumetria os indicadores, chamados de indicadores metalocromicos, são complexantes fracos, os quais apresentam diferentes colorações na sua forma livre e complexada. (SILVA,2016)

A complexometria será a técnica que tornará possível o reconhecimento da molaridade de cloreto de európio(III), apresentada posteriormente nesse trabalho.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Materiais

Os materiais utilizados: bastão de vidro, pinça, algodão hidrofóbico, termômetro, vidro de relógio, balão volumétrico, béquer, erlenmeyer, proveta, pipeta Pasteur, pipeta volumétrica, pipeta graduada, almofariz, pistilo, ponteiras plásticas, cubetas, suporte universal, bureta, garra borboleta, barra magnética, fita de pH, frasco âmbar de armazenamento e frasco de plástico com tampa, frasco de vidro com tampa, ímãs e um microtubo tipo Eppendorf.

#### 3.2. Equipamentos

Foram utilizados os seguintes equipamentos: agitador mecânico, dessecador, capela de exaustão, banho de ultrassom, agitador magnético (Hytrell, HTR 8068), balança analítica (Gehaka, AG 200), banho maria (Nova instrumente, NI 1254), estufa de secagem (Vatecnica, NT 513-i), espectrofotômetro de absorção molecular (Nova, NI 1600), pHmetro (Gehaka) e pipeta automática P 200 (20-200µL).

### 3.2. Reagentes

**Tabela 1:** Reagentes utilizados na metodologia

Reagente	Fórmula Química	Fornecedor
Ácido Ascórbico	$C_6H_8O_6$	Neon
Ácido Clorídrico	HCl	Synth
Ácido Sulfúrico	$H_2SO_4$	Synth
Água Destilada	$H_2O$	-
Cloreto de Ferro(III) Hexahidratado	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Synth
Hidróxido de Amônio P/A (28%)	$NH_4OH$	Synth
Molibdato de Amônio Tetrahidratado	$(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	Merck
Óxido de Európio(III)	$Eu_2O_3$	-
Propanona	$C_3H_6O$	Synth
Solução Padrão de Fósforo	$PO_4\text{-P}$ (total) em $H_2O$	SpecSol
Sulfato de Ferro(II) Heptahidratado	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Synth
Tartarato de Antimônio e Potássio	$K_2(C_4H_2O_6Sb)_2 \cdot 3H_2O$	Synth

#### 3.2. Métodos

##### 3.2.1. Síntese de magnetita por coprecipitação sob efeito de ultrassom

Em dois béqueres de 100 mL, adicionaram-se 50 mL de água destilada. Em um desses frascos, dissolveram-se 11,6 g de cloreto de ferro(III). Dentro de uma capela de exaustão, somaram-se 100 mL de água destilada a um erlenmeyer de 250 mL. Lentamente, verteram-se 27,5 mL de hidróxido de amônio (21%). A solução foi agitada, cuidadosamente, e o erlenmeyer foi tampado com um algodão hidrofóbico. Os três frascos foram levados ao banho-maria pré-aquecido à temperatura de 60 °C. (FERREIRA, 2009)

Quando os três frascos atingiram 60 °C, os béqueres foram retirados do banho-maria. Posteriormente, 6,3 g do sulfato de ferro(II) foram dissolvidos em 50 mL de água destilada aquecida. Dentro de um banho de ultrassom no interior de uma capela de exaustão, adicionaram-se as soluções de íons ferro em um béquer de 250 mL. Durante uma agitação ultrassônica a solução resultante homogeneizou-se. A solução amoniacal foi removida do banho-maria, cuidadosamente, e mantida dentro de uma capela de exaustão.

Misturou-se, rapidamente, a solução alcalina sobre a solução de íons ferro homogeneizada. O pH final da solução se estabeleceu próximo ao 10. O sistema ficou sob efeito do ultrassom, por cinco minutos, com um vidro de relógio sobre o béquer.

Por fim, o sistema passou por sete processos de decantação, com o auxílio de um ímã, e de lavagem com uma solução de 50 mL de propanona e 50 mL de água. Levou-se o sólido à estufa a 70 °C por 24 horas e, posteriormente, este foi triturado e armazenado no dessecador.

### 3.2.2 Síntese do sal de európio(III)

Foram pesados 5 g ± 0,1 g de óxido de európio(III) em uma balança analítica com auxílio de um vidro de relógio e uma espátula e transferidos aos béqueres contendo 50 mL de ácido clorídrico 10% e submetidos ao sistema de agitação de 100 rpm. Obtendo, assim, a formação de cloreto de európio(III), apresentada na equação 1:



A solução permaneceu sob agitação constante e em temperatura ambiente, até o óxido solubilizar completamente. Este procedimento foi conduzido sob o resguardo de um sistema de exaustão. Em um sistema sob agitação e aquecimento, o pH da solução de cloreto de európio foi ajustado, através da adição de porções de água destilada, até a faixa de pH entre 5,5 e 6. (ENGELMANN, 2012)

### 3.2.3. Determinação da concentração de $\text{EuCl}_3$

Para a determinação da concentração em quantidade de matéria de  $\text{EuCl}_3$  foi realizada a volumetria de complexação, em congruência dos estudos de Souza (2013). Foram preparados uma solução tampão de ácido acético-acetato pH 6,0 a partir de soluções de ácido acético 2 mol.L<sup>-1</sup> e acetato de sódio 2 mol.L<sup>-1</sup>, e EDTA 0,05 mol.L<sup>-1</sup>. O indicador utilizado foi uma mistura composta por alaranjado de xilenol 0,5% e KCl.

Para a volumetria, adicionou-se 10 mL de água destilada e 200 µl da solução de  $\text{EuCl}_3$ , recolhidos com auxílio de uma pipeta automática, a um erlenmeyer, ao qual, foi, então, acrescentado uma gota de HCl 37% e o sistema foi levado à ebulição. Então, para o início do procedimento, 15 mL do tampão e o indicador foram adicionados ao Erlenmeyer.

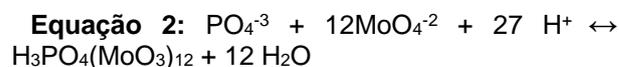
### 3.2.4. Dopagem de magnetita com sal de európio(III)

Utilizando como base os procedimentos descritos por Basualto (2015), os experimentos de dopagem foram conduzidos sob agitação manual por contato de 200 µl de uma solução de cloreto de európio(III) 0,25 mol.L<sup>-1</sup> com 1 g de micropartículas de magnetita por 30 minutos.

Em seguida, as micropartículas decantaram e o sobrenadante foi separado e armazenado. Por fim, as micropartículas secaram na estufa e foram armazenadas no dessecador.

### 3.2.5. Quantificação do fosfato em solução

A técnica para determinação do fósforo seguiu em conformidade às metodologias do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*–23 Ed. Método 4500-P I – de APHA (2012) e Procedimento Operacional de Controle da Qualidade do Produto Água e Esgoto, da SABESP (2019). Para a preparação do reagente combinado, foram utilizados 50 mL de ácido sulfúrico 20% e então foram pesados e solubilizados 0,01 g de tartarato de antimônio e potássio, 0,60 g de molibdato de amônio, e 0,5 g de ácido ascórbico. Após homogeneizar os reagentes em um béquer de 100 mL, foram transferidos para um balão volumétrico de 100 mL, que foi completado até o menisco com água destilada, após adicionadas as determinadas quantidades da solução de fosfato. A solução foi deixada em repouso por 10 minutos. Foram preparados 6 soluções padrões com 10 mL cada para a obtenção da curva de calibração, sendo a faixa de trabalho de 0,1 a 1 mg.L<sup>-1</sup>, preparadas a partir de uma solução estoque de 100 mg.L<sup>-1</sup> de fosfato e um branco com reagente combinado e água destilada. A solução estoque foi proveniente da diluição de um padrão de 1000 mg.L<sup>-1</sup>. Foram adicionados em cada balão, 4 mL do reagente combinado. Esse reagente forma o complexo azul de molibdênio proporcional à quantidade de fósforo, conforme equação 2:



Os balões foram completados com água destilada até a marca de aferição e posteriormente homogeneizados. Para a leitura no espectrofotômetro, 4 mL do reagente combinado recolhidos com uma pipeta graduada de 10 mL foram adicionados a 6 mL do sobrenadante das amostras, recolhido na aplicação do método de adsorção, e transferidos para balões volumétricos de 10 mL para padronização do volume. Para a quantificação da amostra inicial, o procedimento é o mesmo.

### 3.2.6. Ensaio de adsorção

Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, foram transferidos 25 mL da solução de fosfato de potássio monobásico  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  para dois balões volumétricos de 250 mL que tiveram seus meniscos completados com água desilada. Posteriormente essas soluções foram transferidas para béqueres de 500 mL onde, em um deles foram adicionadas 0,5 g de micropartículas de magnetita pura e no outro 0,5 g de micropartículas de magnetita dopada.

Para as análises, os sistemas foram colocados sob agitação mecânica, e em intervalos de tempo de 10, 30 e 60 minutos, uma alíquota de 10 mL foi retirada com auxílio de uma pipeta volumétrica. Em tubos de ensaio de vidro, as amostras foram centrifugadas por 4 minutos e em seguida, 6 mL do sobrenadante de cada amostra foram recolhidos e somados com 4 mL de reagente combinado. Posteriormente, as soluções foram mantidas em balões volumétricos de 10 mL e medidas pelo método espectrofotômetro.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Síntese de micropartícula de magnetita

O rendimento obtido pelo grupo foi de 59,6%. Isso porque, era-se esperado uma massa final de 8,3031 g de magnetita, e a atingida foi 4,95 g, essa discrepância pode ser explicada pela perda de magnetita na tentativa de filtração a vácuo pelo grupo. Como o método errôneo foi percebido, alterou-se pela decantação magnética da magnetita, seguindo com o procedimento e utilizando a quantidade de disponível após a primeira tentativa, pois era suficiente.

### 4.2. Quantificação de $\text{EuCl}_3$ em solução

A partir da volumetria de complexação de európio para o entendimento da molaridade, obteve-se os seguintes valores (Tabela 1):

**Tabela 2:** Concentração em quantidade de matéria da solução de európio em triplicata

Volumetria	Volume de EDTA $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (L)	Concentração $\text{EuCl}_3$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
1	0,00370	0,9305
2	0,00359	0,9029
3	0,00348	0,8752
	<b>Média</b>	<b>0,9029</b>

(FONTE: Do autor, 2021)

Segundo os cálculos do grupo, a molaridade média obtida é de  $0,9029 \pm 0,0277 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Na figura 3 pode-se verificar o erlenmeyer antes e depois da volumetria. A solução de cloreto de európio(III), tampão ácido acético-acetato pH 6,0, ácido clorídrico e indicador alaranjado de xilenol 0,5% e KCl. A coloração do indicador antes do ponto de viragem é rosada e alaranjada após a viragem.

**Figura 3:** Soluções de európio antes e depois da volumetria

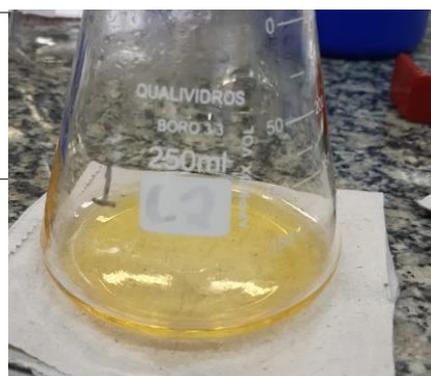


FONTE: Do autor, 2021

### 4.3. Dopagem de micropartícula de magnetita com íons európio e sua interação

Após a dopagem da magnetita com európio, o grupo realizou a complexometria novamente, com os tampões pH 3,5 e 6,0, avaliando tanto a complexação de ferro, quanto a de európio, podendo ser observada na figura 4. Quando o indicador foi adicionado ao erlenmeyer com tampão pH 6,0, percebeu-se imediatamente o ponto de viragem, já com o tampão 3,5, o mesmo foi identificado após a adição de 0,1 a 0,2 mL de EDTA  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ , desprendidos da micropartícula. Com isso, é depreendido que o európio fora agregado por completo às micropartículas de magnetita, constatando que a magnetita e o európio possuem boa interação.

**Figura 4:** Ponto de viragem da solução de európio

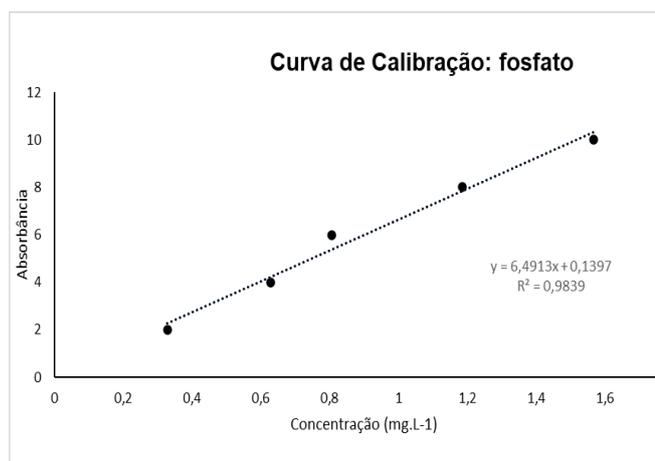


Fonte: Do autor, 2021.

#### 4.5. Recuperação dos íons fosfato com a utilização de micropartículas de magnetita

Ao realizar o ensaio de adsorção do fosfato, em 1 (uma) hora foi possível recuperar 9,8142 mg de fosfato utilizando 0,5 g de magnetita pura, o equivalente a 19,6284 mg de fosfato por grama de adsorvente, e a magnetita dopada com európio teve capacidade adsorvente de 19,494 mg de fosfato por grama de adsorvente.

Figura 5: Curva de calibração do fosfato



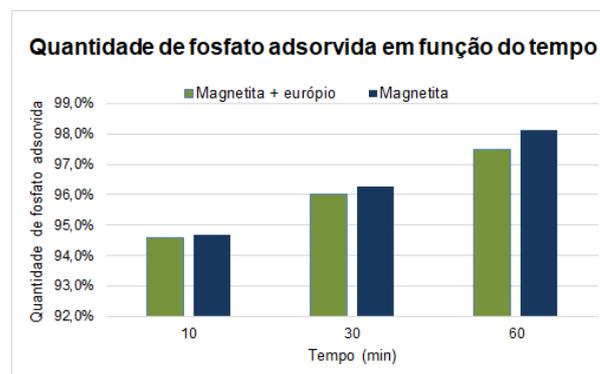
Fonte: Do autor, 2021

Na figura 5, é possível verificar a curva de calibração do fosfato, apresentando um  $r^2$  de 0,9839; o valor próximo a 1 demonstra que há linearidade nas concentrações das soluções preparadas para análise no espectro.

#### 4.6. Comparação de eficiência entre a micropartícula de magnetita e a micropartícula de magnetita dopada com európio

A micropartícula de magnetita tem uma eficiência de 96,35%, enquanto a micropartícula de magnetita dopada com európio tem eficiência de 96,01% de adsorção de fosfato em uma solução de 10 mg.L<sup>-1</sup>. Sendo assim podemos perceber que a diferença é pequena, entretanto a micropartícula de magnetita consegue adsorver mais fosfato quando comparada a dopada com európio, como é possível perceber na figura 7:

Figura 6: Quantidade de fosfato adsorvida durante o ensaio de adsorção



Fonte: Do autor, 2021

O fato apresentado anteriormente, pode ser explicado pelo európio, que ao ser adsorvido, reagiu com o fosfato, mas em uma quantidade reduzida, ocupando espaço na superfície da micropartícula, diminuindo a área de contato da micropartícula com a solução e impedindo uma maior adsorção do ânion de interesse.

A quantidade de európio em solução durante a dopagem foi completamente adsorvida pela magnetita, portanto há a possibilidade de a micropartícula ter capacidade para adsorver mais íons  $\text{Eu}^{3+}$ , e uma quantidade maior de európio na partícula pode ser mais eficiente na adsorção de fosfato.

Alternativamente, a micropartícula dopada sofreu maior oxidação em relação à magnetita pura, pois o európio entrou em contato com o oxigênio presente no ar durante a secagem e para a realização do ensaio de adsorção e, de acordo com Filho, Galaço e Serra (2019), o európio oxida quando em contato com oxigênio; outra hipótese, considerando a necessidade de trituração da magnetita dopada novamente após a secagem, dessa forma o tamanho das micropartículas em cada amostra pode estar distinto, e como descrito por Molina et. al. (2018), uma alta capacidade de adsorção é garantida devido à relação entre a área de superfície e a massa utilizada.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em conformidade com os valores obtidos pelo grupo, entende-se que o uso de micropartícula de magnetita para adsorção é vantajoso, uma vez que apresenta um custo baixo de produção e uma adsorção de fosfato idônea, mesmo que a magnetita dopada com európio apresenta

resultados similares, seu alto custo de produção torna o uso desvantajoso, mesmo assim, para a aferição da adsorção de fosfato correspondente a magnetita dopada com európio, é necessário a realização de mais testes.

Para futuras práticas, a micropartícula dopada com a terra rara, pode mostrar resultados mais propícios ao utilizar uma quantidade superior de cloreto de európio(III) durante a dopagem.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos, primeiramente por nossas famílias e funcionários da Escola Técnica Estadual (ETEC) Irmã Agostina por todo o apoio e ajuda.

Agradecemos ao nosso orientador Prof. Dr. Klaus Engelmann por todo auxílio, apoio e interesse ao longo de todo o desenvolvimento do trabalho, às professoras de Projeto do Trabalho de Conclusão de Curso, Dra. Aline Alves Ramos e Thais Taciano dos Santos por toda orientação durante o Projeto do Trabalho de Conclusão de Curso, ao Prof. Dr. Fábio Rizzo pelas explicações em relação aos procedimentos metodológicos.

Agradecemos ao Sr. Minori Muta Junior pela doação do ímã utilizado nas práticas e pela confiança transmitida ao grupo. Agradecemos aos nossos colegas Fernanda Yuri, Thomas Balzarini e Lucas Faria por ajudas que nos motivaram ao longo do projeto, ao Erick Aguiar, ex-aluno do ETIM de química por todo apoio e ao Gabriel Quintanilha pela ajuda com o espectrofotômetro de absorção molecular.

Ademais, agradecemos à ETEC Irmã Agostina por toda a infraestrutura fornecida e a todos os professores e amigos que nos auxiliaram durante o desenvolvimento desse trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALPHA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association. American Water Works Association – Method 4500, 23 ed. 2012. Washington.

BASUALTO, C. et al. **Lanthanide sorbent based on magnetite nanoparticles functionalized with organophosphorus extractants**. Science and Technology of Advanced Materials, Santiago, v. 16, n. 035010, p. 2-8, jun. 2015.

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

CARVALHO, S. **Eutrofização Artificial: um problema em rios, lagos e represas**. Universidade Estadual Paulista, 2004. Disponível em: <<https://www2.feis.unesp.br/irrigacao/ctl28082004.php>>. Acesso em 7 de abr. de 2021.

CARVALHO, R. S.; DANIEL-DA-SILVA, A. L.; TRINDADE, T. **Uptake of Europium(III) from Water using Magnetite Nanoparticles**. University of Aveiro, Portugal. 2016.

CONEGLIAN, S. M. **“Fósforo: solubilidade x biodisponibilidade.”** outubro 28, 2019. Disponível em: <<https://nutricaoodesafras.com.br/fosforo-solubilidade-x-biodisponibilidade/>>. Acesso em 31 de maio de 2021.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides**. 2ª edição. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

CORRELL, D. L. **Phosphorus: A Rate Limiting Nutrient in Surface Waters**. Poultry Science, Anne Arundel, v. 100, n. 8, p. 676-680, dec. 1998.

DAOU, T. J. et al. **Phosphate Adsorption Properties of Magnetite-Based Nanoparticles**. Chem. Mater. 2007, 19(18), 4494–4505.

DA SILVA, M.; DA SILVA, L.; CUNHA, R.; RUGGIERO, R. **Influência do pH na adsorção de íons fosfato em soluções aquosas utilizando como agente adsorvente lignina modificada**. (Química ambiental) Instituto de Química - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, São Paulo, 2012.

DOUGLAS, G. B. et. al. **A review of solid phase adsorbents for the removal of phosphorus from natural and wastewaters**. In: Valsami-Jones, E. (Ed.), Phosphorus in Environmental Technology and Removal, Recovery, Applications. IWA Publishing, p. 291-320 (Chapter 13), 2004.

ENGELMANN, K. **Síntese de nanomarcadores luminescentes contendo íons terras raras para aplicação em testes de diagnóstico para doença de chagas**. 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo/IPEN.

FERREIRA, R. V. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com núcleo magnético de magnetita**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG. 2009.

FILHO, P. C. S; GALAÇO, A. R. B. S; SERRA, O. A. **Terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações**. Artigo (Especialização em Química inorgânica). - Faculdade de Filosofia, Ciências e

Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

FILHO, P. C. S.; SERRA, O. A. **Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas.** (Assuntos gerais) Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

GALLEGO, J. **Interações entre átomos** [3]. 15p. (Materiais de Construção Mecânica I). Unesp - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2009.

GOMES, M. A. F. et. al. **Nutrientes vegetais no meio ambiente: ciclos bioquímicos, fertilizantes e corretivos.** Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, v. 66, n. 2, p. 62, 2008.

HARVARD. **Geoengineering.** Harvard's Solar Geoengineering Research Program. Disponível em: <<https://geoengineering.environment.harvard.edu/geoengineering>>. Acesso em 27 de maio de 2021.

HUTAGALUNG, S. D. **Materials Science and Technology.** Rijeka: InTech, 2012. 1400 p.

ISOLANI, P. C. MARTINS, T. S.; **Terras raras: aplicações industriais e biológicas.** Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.

MACEDO, C.; SIPAÚBA-TAVARES, L. **Eutrofização e qualidade da água na piscicultura: consequências e recomendações.** Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 2010.

MOLINA, L. et al. **Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles functionalized with organophosphorus compounds and its application as an adsorbent for La (III), Nd (III) and Pr (III) ions from aqueous solutions.** Journal of Molecular Liquids. Molliq, 2018.

NASCIMENTO, E. **Estudo sobre metal Európio (Eu) é publicado em periódico internacional.** Farmácia do Centro Universitário Saúde ABC - FMABC, Santo André, 2021.

NASCIMENTO et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2014.

NAVARRO, G. R. B. **Livro de referências de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: Óxidos.** Disponível em: <<https://museuho.com.br/mineral/magnetita-magnetite/>>. Acesso em: 24, jun. 2021.

**O que é adsorção num solo?** Universidade Estadual Paulista.

LabNetwork. **O que é Európio?** Disponível em: <<https://www.labnetwork.com.br/noticias/o-que-e-europio/>> publicado em: 16 de julho de 2018. Acesso em: 02 de junho de 2021.

OLIVEIRA, J. N. P. **Aplicação da geoengenharia como ferramenta para controle de florações de algas e da fertilização interna de fósforo em um ecossistema aquático eutrofizado.** Tese doutorado, em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

**Peixe Eutrofização.** iGUi Ecologia. Disponível em: <<https://www.iguiecologia.com/eutrofizacao/peixe-eutrofizacao/>>. Acesso em 16 de dez. de 2021.

PING, N.; HANS-JORG, B.; BING, L.; XIWU, L.; YONG, Z. **Phosphate removal from wastewater by model-La (III) zeolite adsorbents.** Journal of environmental sciences, 2008, v. 20, n. 6, p. 670-674.

QUEIROZ, T. B. et. al. **Caracterização estrutural de cerâmicas ferroelétricas de PLZT dopadas com íons terras raras, ítrio, escândio e neodímio.** In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 31., São Carlos. Resumos, São Carlos: USP, 2008. p. 1.

RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. A. **Tratamento de água: tecnologia atualizada.** São Paulo: Edgar Blücher, 2005.

RODRIGUES, L. A.; SILVA DA, M. L. C. P. **Estudo da adsorção de íons fosfato em matriz inorgânica.** 96p. (Departamento de Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, São Paulo, 2008.

ROUQUEROL, F. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids.** San Diego: Academic Press, 1999.

SABESP. Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. **Determinação de fósforo total e fosfato total pelo método colorimétrico com ácido ascórbico.** 1. ed. São Paulo: [s. n.], 2019.

SOUZA, Ingrid Soares; SILVA, Jefferson Pereira; NUNES, Lucas de Souza; et al. **Síntese de micropartículas do compósito argila hematita-magnetita para remoção de íons fosfato de efluentes.** Trabalho de Conclusão de Curso; Escola Técnica Estadual Irmã Agostina.

SILVA, M. A. A.; GABANI, L. M.; ORTIZ, N. **Processo de adsorção para remoção de fosfato - estudo científico e modelo de Freundlich.** 6p. Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN.

SILVA, Lilian. **Volúmetria de Complexação**. Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas, departamento de química, 2016.

SMITH, V. H.; SCHINDLER, D. W. **Eutrophication science: where do we go from here? Trends in Ecology and Evolution**. 2009.

TUNDISI, J. G. **Água no século XXI: Enfrentando a escassez**. São Carlos: RiMa, IIE, 2003. 248 p. ISBN 85-86552-51-8.

VIEIRA, E. V.; LINS, F. F. **Concentração de minérios de Terras-raras: uma revisão**. 53p. (Série Tecnologia Mineral, 73) CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 1997.

ZHANG, X. et al. **Robust phosphate capture over inorganic adsorbents derived from lanthanum metal organic frameworks**. Chemical Engineering Journal, 2017, v. 326, p. 1086-1094.

ZIANI, P. R. **Elementos terras-raras: características e aplicações**. Tese bacharelado. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2015.