

Nanomateriais à base de óxidos de ferro suportados com resíduos ricos em sílica

Nanomaterials based on iron oxides supported with silica rich residues

Marcela Trojahn Nunes¹, Fabiele Schaefer Rodrigues² e Jocenir Boita³

¹Universidade Federal de Santa Maria – Campus Cachoeira do Sul, Cachoeira do Sul, Brasil
marcelatrojahn@gmail.com; fabielesrodrigues@hotmail.com; jocenir.boita@ufsm.br

Resumo

As Nanopartículas podem ser obtidas através de diferentes componentes químicos, como por exemplo, os óxidos de ferro que apresentam como vantagens a facilidade de síntese, baixa toxicidade, biocompatibilidade, alta capacidade de adsorção e baixo custo. Uma vez que, as NPs possuem características bastante peculiares diferindo significativamente de outros materiais principalmente pelo aumento da área de superfície e também pelos efeitos quânticos. O trabalho tem o objetivo de obter Nanomateriais à base de óxidos de ferro suportados em diferentes resíduos (cinza de casca de arroz, cerâmica vermelha e ágata), compostos majoritariamente por SiO₂, através do método polirol, e avaliar a possibilidade do uso destes em diferentes aplicações, como por exemplo, na área da catálise e em diversos processos da engenharia. Os Nanomateriais foram caracterizados com técnicas experimentais existentes no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), que permitem a investigação eletrônica e estrutural dos Nanomateriais como a Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS). O estudo permitiu identificar que foi possível o uso de resíduos com SiO₂ na obtenção de NPs, bem como, confirmou que há diferenciação na estruturação destas. Possibilitando a expansão dos estudos com relação à aplicação destes Nanomateriais.

Palavras-chave: Nanopartículas; Resíduos; Sílica

Abstract

Nanoparticles can be obtained through different chemical components, such as iron oxides that have the advantages of easy synthesis, low toxicity, biocompatibility, high adsorption capacity and low cost. Since, the NPs have quite peculiar characteristics differing significantly from other materials mainly by the increase of the surface area and also by the quantum effects. The objective of this work is to obtain Nanomaterials based on iron oxides supported by different residues (rice husk ash, red ceramics and agate), composed mostly of SiO₂, using the polyol method, and to evaluate the possibility of using them in different applications, for example, in the field of catalysis and in various engineering processes. The Nanomaterials were characterized with experimental techniques existing in the National Synchrotron Light Laboratory (LNLS), which allow the electronic and structural investigation of Nanomaterials such as X-ray Induced Photoelectron Spectroscopy (XPS). The study allowed to identify that it was possible to use residues with SiO₂ in the obtaining of NPs, as well as, confirmed that there is differentiation in their structure. Enabling the expansion of studies in relation to the application of these Nanomaterials.

Keywords: Nanoparticles; Waste; Silica

1 Introdução

A nanotecnologia teve seus primeiros relatos em 1969 com o físico Richard Feynman, que adiantou conceitos que hoje fazem parte da nanotecnologia. Sua evolução veio como uma nova ferramenta para auxiliar na visualização e detecção de reações biológicas nos organismos vivos em escala nanométrica (Vo-Dinh, 2007).

Os nanomateriais possuem características bastante peculiares diferindo significativamente de outros materiais principalmente pelo aumento da área de superfície e também pelos efeitos quânticos. Desta forma, podem ter propriedades como reatividade, características elétricas e comportamentos de forma *in situ* modificados (Thassu et al, 2007).

Conforme Schulz (2013), são considerados nanomateriais todos aqueles constituídos por partículas ou aglomerados delas com tamanho que apresente entre 1 e 100 nm. Assim, é importante ressaltar que a nanotecnologia, ou seja, uma tecnologia que manipula de maneira controlada a matéria nessa escala relaciona-se diretamente apenas aos nanomateriais manufaturados, projetados para ter características de interesse na escala de nanômetros. Com tudo, o meio ambiente sempre interagiu com nanopartículas naturais, bem como a sociedade com a utilização de diferentes tecnologias também contribuiu com a produção de nanopartículas incidentais, sendo essas originadas como subprodutos de diferentes processos. Desta maneira, o controle e a caracterização de nanopartículas manufaturadas são de grande importância, uma vez que, permite melhorar a estimativa também da presença e impacto das nanopartículas naturais e incidentais.

A partir deste cenário, temos com a nanotecnologia e os nanomateriais a possibilidade de minimizar impactos ambientais e sociais do processo produtivo, por meio da inovação com o emprego das nanotecnologias nos processos produtivos. Onde, as possibilidades tecnológicas, como por exemplo, a biotecnologia, a nanotecnologia, entre outras, possuem como um dos seus princípios minimizar os impactos ambientais e sociais do processo produtivo através da inovação seja ela incremental ou revolucionária, (Martins, 2009). Assim, as pesquisas utilizando resíduos de materiais vêm sendo muito exploradas, com a finalidade de proporcionar um destino e uma finalidade a estes materiais que são gerados em quantidades exorbitantes, muitas vezes, segundo Sebrae – MS (2012).

As nanopartículas (NPs) podem ser obtidas através de diferentes componentes químicos, com destaque para o óxido de zinco, manganês e titânio, contudo a utilização dos óxidos de ferro apresenta vantagens, como facilidade de síntese, magnetismo, baixa toxicidade, biocompatibilidade, alta capacidade de adsorção e baixo custo (Hua et al., 2012; Xu et al., 2012).

Assim, há dois tipos de processos tradicionais utilizados na produção de NPs, o top-down e o bottom-up. Onde, o top-down envolve a redução de materiais de tamanho maior para micro e nano escala, partindo da macro escala, reduzindo todas as partículas numa escala tridimensional. O principal procedimento envolvido neste tipo de processamento é a moagem em altas energias (Santanna, 2008; Cótica et al., 2004). Já, os principais processos bottom-up utilizados para obtenção de nanomateriais são processos sol-gel, deposição química a vapor, pirólise a laser, condensação molecular, processo hidrotermal e outras técnicas desenvolvidas mais recentemente. Estas técnicas constroem a nanoestrutura átomo por átomo (Thassu et al, 2007; Vo-Dinh, 2007).

Contudo, há uma grande dificuldade com relação aos métodos tradicionais de síntese de NPs, pois ocorre a aglomeração dessas partículas e, na maioria dos casos, ocorrendo dificuldade no controle do tamanho e forma, implicando na restrição de aplicações (Kashevsky et al, 2008; Li et al, 2010).

1.1 Material suporte para as nanopartículas

Para a síntese de NPs pode-se utilizar diferentes materiais suportes, como por exemplo, aqueles ricos em sílica, ganhando destaque os resíduos dos processos de fabricação e utilização dos materiais que acabam retornando ao ambiente de forma indiscriminada e sem o tratamento correto, e que necessitam desta atenção devido ao problema ambiental acarretado, segundo Borges et al. (2012). Estes resíduos podem ser as cinzas de casca de arroz (CCA), cerâmica vermelha da construção civil e resíduo do beneficiamento de pedras preciosas, entre outros.

1.1.1 Resíduo do beneficiamento de ágata (AG)

Os processos de beneficiamento da ágata no Estado do Rio Grande do Sul é um exemplo de sistema gerador de resíduos, do qual necessitam soluções para o passivo de resíduos acumulados. Estes resíduos são compostos por duas partes distintas, sendo uma formada por fragmentos de rocha com granulometria variada e outra por uma pasta composta por pó da rocha misturado com o óleo diesel do processo de beneficiamento. O resíduo formado pelos fragmentos de rocha tem como destino, por tratar-se de um resíduo inerte, a deposição no pátio da indústria ou o uso em aterros, o que se torna um problema, pelo grande volume gerado. Já o resíduo da pasta é armazenado em tambores fechados, conforme determinação do órgão ambiental do Estado (FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental), aguardando um possível destino, segundo Betat (2009).

De acordo com Silva e Schneider (2015) o pó de AG é composto por aproximadamente 98% de SiO_2 , com característica granulométrica de 95% abaixo de 74 μm . Assim, este material acaba sendo utilizado atualmente para preenchimento de aterros em terrenos. Porém, conforme Casagrande et al. (1997) o resíduo de pó de ágata pode ser empregado na construção civil como material de preenchimento em argamassas.

1.1.2 Resíduo de cerâmica vermelha (RCV)

Diante do volume significativo de resíduo gerado anualmente pelas indústrias de cerâmica vermelha, estabelecer um destino adequado para esses se torna um grande desafio. Pois, geralmente o destino dos resíduos gerados pela indústria ceramista e também pela própria construção civil são os aterros e o descarte inadequado no meio ambiente, (Dias, 2004). Segundo Fortuna et al. (2012), o acúmulo desses materiais pode gerar risco de periculosidade, assoreamentos dos córregos e destruição das nascentes e olhos d'água, além da própria poluição visual.

Conforme Fastofski (2014), o RCV para ser utilizado, deve passar por um processo de britagem e moagem, visando diminuir seus grãos, com o objetivo de obter material passante pela peneira 75 μm . Contudo, a granulometria do resíduo vai depender da aplicação deste.

1.1.3 Cinza casca de arroz (CCA)

Segundo Zucco e Beraldo (2008), o aproveitamento de resíduos agrícolas tem-se tornado uma necessidade em função do alto custo ambiental proveniente do seu inadequado descarte na natureza. Desta maneira, a casca de arroz, assim como a cinza produzida pela sua queima indiscriminada tornaram-se preocupantes em determinadas regiões do Brasil, com destaque para a região Sul, em virtude do grande volume produzido anualmente. As pesquisas envolvendo a obtenção de materiais para a construção, empregando a CCA na aplicação industrial, principalmente na indústria cerâmica. Além do uso na construção civil (concreto e argamassa), uma vez que, as pesquisas apontam que a cinza deve ser de alta qualidade, com elevado grau de pureza e, principalmente, pela exigência de que apresente elevada reatividade química (estrutura amorfa).

O teor da sílica da CCA, quase sempre acima de 90%, quando queimada com controle de temperatura para obtenção de microestrutura amorfa, proporciona uma sílica ativa, quando finamente moída. Contudo, estima-se que a maior parte da produção de CCA tenha aplicações secundárias devido à queima sem controle de temperatura, o que lhe confere algum grau de cristalinidade, sendo então considerada cinza residual, devido à menor reatividade (Isaia et al., 2016).

Muitos estudos mostram que CCA produzida por queima controlada, com temperaturas de incineração entre os 550°C e os 700°C ao longo de uma hora, a maior parte do carbono é removido por oxidação, obtendo-se uma sílica amorfa, bastante similar a sílica de fumo, sendo sua reatividade diretamente proporcional à superfície específica da cinza (Pereira, 2008).

Portanto, o estudo tem como objetivo verificar o uso dos resíduos, ricos em sílica citados, como material suporte para nanopartículas a base de óxidos de ferro. Sendo a identificação e caracterização das NPs realizada pela técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS).

2 Material e métodos

O processo de produção das NPs foi conduzido no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCNano), da Universidade Federal de Santa Maria – Campus Cachoeira do Sul. Já a Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raio X foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

As nanopartículas de óxido de ferro suportadas com resíduos ricos em sílica foram realizadas conforme descrito na Patente BR 102016006952-1, Processo de obtenção de nanocompósito. As NPs são obtidas através do método poliol em meio aquoso, sendo o óxido de ferro sintetizado via rota hidrotérmica, do qual, seus componentes estão descritos na tabela 1.

Tabela 1 – Componentes da síntese de nanopartículas de óxido de ferro.

Agente	Função	Quantidade
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Precursor metálico	1,3 M
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Estabilizante	0,5 M
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Redutor	1,3 M
$\text{C}_6\text{H}_9(\text{NO})_n$	Encapsulador	1,8 M

Todos os reagentes descritos foram diluídos em água destilada. Onde para a formação das NPs com o material suporte, foram utilizadas as seguintes quantidades para cada resíduo:

- 2 g de cinza de casca de arroz;
- 1 g de resíduo de ágata;
- 1 g de resíduo de cerâmica vermelha.

Antes de cada resíduo ser suportado na síntese de NPs estes foram homogeneizados e apenas o material passante na peneira de 200 Mesh destinou-se para a reação.

A síntese permaneceu instável por 2h 30 min de duração, após este tempo permaneceu inalterada.

2.1 Caracterização das nanopartículas

Para a síntese de NPs pode-se utilizar diferentes materiais suportes, como por exemplo, aqueles ricos em sílica, ganhando destaque os resíduos dos processos de fabricação e utilização dos materiais que acabam retornando ao ambiente de forma

indiscriminada e sem o tratamento correto, segundo Borges et al. (2012). Estes resíduos podem ser as cinzas de casca de arroz, cerâmica vermelha da construção civil, resíduo do beneficiamento de pedra preciosas, entre outros.

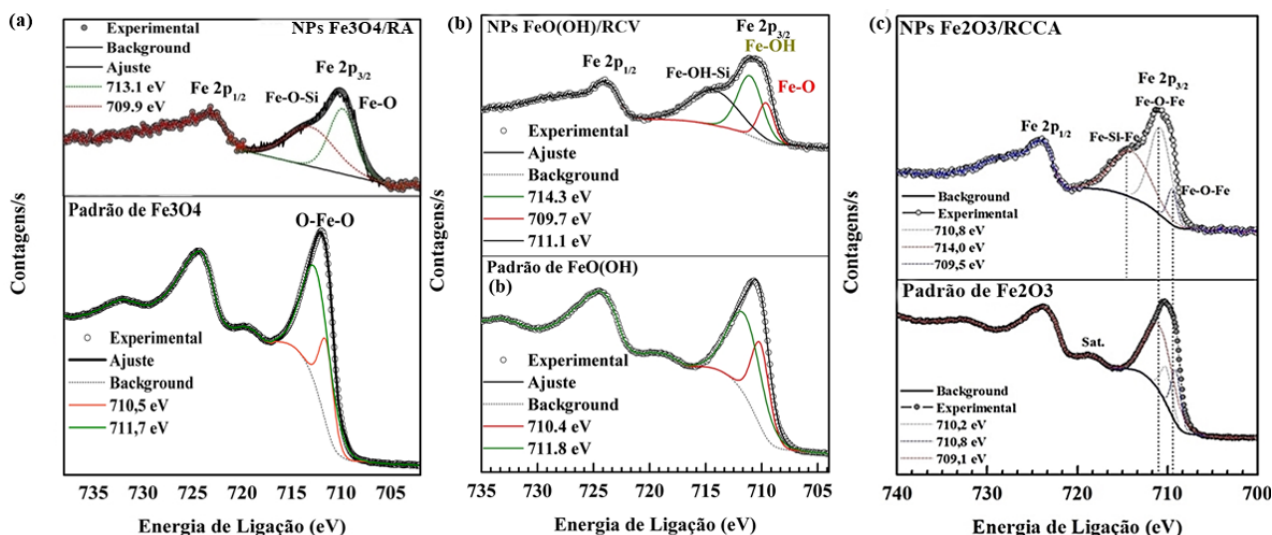
2.1.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)

A Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS) foi medida no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do CNPEM em Campinas - SP. As medidas foram feitas no modo convencional, em modelo K- Alpha (Thermo Scientific) com energia de 100 - 4000 eV, com sistema de compensação de carga. Para fins de tratamento de dados, os espectros foram corrigidos com base no pico do C 1s (284,5 eV), com precisão experimental de 0,1 eV e medidos com energia de 1486,6 eV através de ânodo de Al $\text{K}\alpha$. O tratamento de dados foi realizado com uso do software CASA XPS versão 2.3.14, ajustados com uma função soma Gaussiana - Lorentziana assimétrica (20 % de contribuição).

3 Resultados e discussão

As medidas de XPS permitiram sondar o ambiente químico local das NPs à base de ferro. A Figura 1 mostra a varredura local na região do Ferro 2p das NPs suportadas sobre os resíduos de ágata (Figura 1a), resíduo de cerâmica vermelha (Figura 1b) e de cinza de casca de arroz (Figura 1c), todos comparados à mesma amostra sem suporte, onde é possível identificar os possíveis ambientes químicos presentes nas nanoestruturas.

Figura 1 – Varredura local na região do Ferro 2p, comparadas ao padrão (a) NPs de magnetita suportadas em resíduo de ágata (b) NPs de goethita suportadas sobre resíduo de cerâmica vermelha (c) NPs de hematita suportadas em resíduos de cinza de casca de arroz.



A análise do ambiente químico do ferro apresenta muita similaridade, neste caso os resultados possuem fortes indícios de compostos do tipo Magnetita para ágata, Hematita para a cinza de casca de arroz e Goethita para o resíduo de cerâmica vermelha, pela grande similaridade com o padrão comercial destes mostrado junto à medida de XPS. Também existe a presença dos picos em torno de 714 eV, com pequenas variações de energia, isso ocorre devido à presença da fase de SiO_2 . Isso é causado pela presença de Si-O nos resíduos existentes como materiais suporte para as NPs.

4 Discussão

Neste trabalho foi possível reutilizar resíduos a base de SiO₂ no suporte de NPs, bem como, confirmou que há diferenciação na estruturação destas. É possível identificar ligações do tipo Fe-O-Si, Fe-O e Fe-OH, em função da oxidação das amostras e a presença de Si, advinda do material suporte. Os resultados apontam para as mais diversas aplicações possíveis com o uso destes nanomateriais, como por exemplo, em catálise heterogênea e em diversos processos de engenharia em substituição parcial ou total da areia convencional em processos que envolvam a mesma.

Agradecimentos

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (Processo: 403838/2016-9); Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) (Propostas: 20150185, XPS 21409).

Referências

- BETAT, EF; PEREIRA, FM; VERNEY, JCK. Concretos produzidos com resíduos do beneficiamento de ágata: avaliação da resistência à compressão e do consumo de cimento. *Revista Matéria*. 2009;14(3):1047-1060.
- BORGES, MS; RIELLA, HG; JANISSEK, PR. Demandas da gestão de resíduos ambientais, econômicos e tecnológicos: uma ferramenta de otimização. *Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*. 2012;1(2):123-157.
- CASAGRANDE, L; TRAMONTINA, LA; SCHNEIDER, IA. Caracterização e Aproveitamento do Resíduo da Serragem de Pedras Semi-Preciosas do RS. In: Salão de Iniciação Científica UFRGS [Internet]; 1997 Setembro 15-19; Porto Alegre – RS, Brasil. 1998 [cited 2018 Jul 18]. Available from: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/105924>.
- CÓTICA, LF, ZANATTA, SC; DE MEDEIROS, SN; DOS SANTOS, IA; PAESANO JR. A; DA CUNHA, JBM. Mechanical milling of the (alpha-Fe₂O₃) (x)(alpha-Al₂O₃)(1-x) system: an X-ray diffraction and Mossbauer spectral study. *Solid State Ionics*. 2004;171:283-288.
- DIAS, JF. Avaliação de resíduos da fabricação de telhas cerâmicas para o seu emprego em camadas de pavimento de baixo custo [thesis]. São Paulo: Escola Politécnica/USP; 2004. 251 p.
- FASTOFSKI, DC; SCHAFFER, M; TELES, RD; KULAKOWSKI, MP; GONZÁLEZ, MAS; KAZMIERCZAK, CS. Metodologia de caracterização de resíduo de cerâmica vermelha para emprego como material pozolânico em pasta de cimento. In: 5º Forum Internacional de Resíduos Sólidos [Internet]; 2014 Junho 04-05; São Leopoldo – RS, Brasil. 2014 [cited 2018 Jul 19]. Available from: http://www.institutoventuri.org.br/download/trabalhoscientificos/trabalhos_cientificos/trabalhos_cientificos/T04.pdf.
- FORTUNA, J; MARQUES, JA; BIASI, LH; ROSSO, P; BETIOLI, AM. Diagnóstico dos resíduos de construção civil em construtoras de criciúma/SC. *Revista Técnico Científica (IFSC)*. 2012;3(1):110-116.
- HUA, M; ZHANG, S; PAN, B; ZHANG, W; LV, L; ZHANG, Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;211-212:317-331.
- ISAIA, GC; ZERBINO, RL; GASTALDINI, ALG; SENSALE, GR. Viabilidade do emprego de cinza de casca de arroz natural em concreto estrutural (parte II): durabilidade. *Ambiente Construído*. 2017;17(2):233-252.
- KASHEVSKY, B; AGABEKOV, VE; KASHEVSKY, SB; KEKALO, KA; MANINA, EY; PROKHOROV, IV; et al. Study of cobalt ferrite nanosuspensions for low-frequency ferromagnetic hyperthermia. *Particuology*. 2008;6:322-333.
- LI, XH; XU, CL; HAN, XH; QIAO, L; WANG, T; LI, FS. Synthesis and magnetic properties of nearly monodisperse CoFe₂O₄ nanoparticles through a simple hydrothermal condition. *Nano Express*. 2010;5:1039-1044.
- MARTINS, P. Nanotecnologia e o meio ambiente para uma sociedade sustentável. *Estudios sociales*. 2009;17(34):1-20.
- PEREIRA, IG. Cinza de casca de arroz: Uma adição sustentável [dissertation]. Porto: Faculdade de Engenharia/Universidade do Porto; 2008. 109 p.

SANTANNA, YVB; DE MELO, MAC; SANTOS, IA; COELHO, AA; GAMA, S; CÓTICA, LF. Structural, microstructural and magnetocaloric investigations in high-energy ball milled Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga powders. *Solid State Commun.* 2008;148:289-292.

SCHULZ, PA. Nanomaterials and the interface between nanotechnology and environment. *Vigilância Sanitária em Debate.* 2013;1(4):53-58.

SEBRAE-MS, SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS DE MATO GROSSO DO SUL. Gestão de resíduos sólidos: uma oportunidade para o desenvolvimento municipal e para as micro e pequenas empresas [Internet]. São Paulo: Instituto Envolverde: Ruschel & Associados; 2012 [cited 2018 Jul 18]. Available from: http://www.resol.com.br/cartilhas/gestao_de_residuos_solidos-sebrae.pdf.

SILVA, RA; SCHNEIDER, IAH. Geração de resíduos no processamento de ágatas. *Revista de Engenharia Civil IMED.* 2015;2(1):11-16.

THASSU, D; DELEERS, M; PATHAK, YV. Nanoparticulate drug delivery systems. New York: Informa Healthcare; 2007.

XU, P; ZENG, GM; HUANG, DL; FENG, CL; HU, S; ZHAO, MH; et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of the Total Environment.* 2012;424:1-10.

ZUCCO, LL; BERALDO, AL. Efeito da adição de cinza de casca de arroz em misturas cimento-casca de arroz. *Engenharia Agrícola.* 2008;28(2):217-226.