PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO A PARTIR DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL

Autores:

Raphael Valle Ferreira[1], Marcia Parente Melo da Costa[1] e Ivana Lourenço de Mello Ferreira[1*].

1 – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
ivanalmellof@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho, foi produzido um nanocompósito magnético à base de casca de aveia, um resíduo agroindustrial de alta disponibilidade, e óxido de ferro, na proporção 1:2, respectivamente. A casca de aveia foi triturada e peneirada em mesh 270, e o óxido de ferro foi sintetizado no laboratório pela técnica de coprecipitação. As micrografias de TEM comprovaram a presença e o tamanho nanométrico das partículas de óxido de ferro sintetizadas confirmando o caráter superparamagnético do material, sem ciclos de histerese e a magnetização residual ficou próxima de zero. Foi possível identificar, nos espectros de FTIR, os principais grupos funcionais relacionados ao óxido de ferro e aos constituintes da casca de aveia. O difratograma de XRD apresentou a fase da maghemita (γ-Fe_2O_3). Os resultados comprovaram, assim, a formação do nanocompósito com propriedades superparamagnéticas, que pode ter potencial para ser aplicado no tratamento de efluentes para remoção de metais pesados.

Palavras-chave: nanocompósito; superparamagnético; efluentes; aveia; maghemita.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolver do meio técnico-científico trás consigo melhorias que podem ser utilizadas no tratamento de doenças, desenvolvimento de medicamentos, aparelhos eletrônicos, alimentos entre outros avanços. Entretanto, no mesmo ritmo que há essa evolução para a sociedade, também há uma geração de poluentes sem precedentes. Poluentes esses que, de forma geral, causam impactos ambientais como, por exemplo, efeito estufa,

aquecimento global, chuva ácida entre outras contaminações terrestres e aquáticas.

A atividade industrial é a principal responsável pelo despejo de metais pesados em ambientes aquáticos contaminando fauna e flora local onde, pelo processo de bioacumulação, os íons chegam em alta concentração nos seres humanos podendo desencadear problemas de saúde (1).

Para remediar esse problema uma das técnicas mais utilizadas é a adsorção com carvão. Dessa forma, no desenvolvimento de novas tecnologias mais baratas e ambientalmente aceitas, surge a bioadsorção ou biossorção, processo físico-químico com objetivo de retirar alguma substância através de matrizes biológicas (2-4). O uso de biomassas tem se tornado um atrativo já que utiliza materiais com alta disponibilidade, biocompatibilidade e não são tóxicos. Neste trabalho, a biomassa escolhida foi a casca de aveia.

A aveia é um cereal amplamente consumido mundo afora. No Brasil, a Região Sul é a principal produtora desse grão, especialmente em Estados como Rio Grande do Sul e Paraná com produção de 841,6 mil toneladas e 244,7 mil toneladas, respectivamente (5). No entanto, apenas o grão é utilizado, enquanto a casca é descartada. Essa casca representa de 25 % a 30 % do peso total da aveia (6), tornando essencial agregar valor a esse resíduo agrícola. Isso não só ajudaria a evitar o acúmulo do resíduo e seu impacto ambiental, mas também poderia transformá-lo em uma fonte valiosa de aplicações na indústria.

É possível adicionar nanopartículas de óxido de ferro que, em conjunto com o resíduo agrícola, poderão atuar como um biossorvente de metais pesados em águas residuais. Dessa maneira, o nanocompósito desenvolvido ganha em dois aspectos: i. se encaixa no conceito de Economia Circular trazendo de volta à sociedade um material que seria descartado e ii. baixo custo de produção por se tratar de um resíduo. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi produzir um nanocompósito magnético à base de casca de aveia e óxido de ferro, com propriedades superparamagnéticas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, foi realizada a síntese do material magnético. Para isto, a técnica utilizada foi a de coprecipitação baseada nos trabalhos de (7-8).

Primeiramente, pesaram-se 27 g de cloreto férrico ($FeC\ell_3$) (B Herzog) e 14 g de sulfato ferroso ($FeSO_4$) (Vetec Química Fina Ltda.) em béqueres separados, aos quais foram adicionados 50 mL de água destilada cada. Em seguida, as soluções foram transferidas para um balão de três bocas com capacidade de 500 mL, sob atmosfera de nitrogênio, a temperatura ambiente, e com agitação mecânica. De maneira lenta e controlada, foram adicionados 130 mL de solução concentrada de NH_4OH (Vetec Química Fina Ltda.) e 10 mL de ácido oleico (B Herzog). A temperatura foi então elevada para 80 ºC e mantida por trinta minutos em um banho termostatizado.

Após essa etapa, formou-se um precipitado escuro, que foi separado com a ajuda de um ímã posicionado abaixo do béquer e lavado com etanol várias vezes até que atingisse a neutralidade, com pH = 7 através do uso de papel indicador (Macherey-Nagel). Nessa fase, o material estava em forma de lama, uma vez que ainda continha água em sua composição.

Para que a lama do material magnético se tornasse seca e de fácil manuseio, foi acondicionada em uma placa de Petri e levada à estufa a 70ºC por 24 horas, garantindo assim a completa evaporação do solvente.

2.1. Preparo do nanocompósito

A casca de aveia *in natura,* gentilmente cedida por Dubai Alimentos, foi triturada e colocada em um peneirador (Retsch, modelo AS 2000 basic) com malhas de tamanho variados (mesh 150, 200, 270 e 325) até se obter um pó fino e homogêneo, o qual foi misturado posteriormente com o material magnético sintetizado previamente.

Para a produção nanocompósito foi escolhida a casca triturada em *mesh* 270, a qual foi misturada com o material magnético sintetizado, na proporção de duas partes de óxido de ferro para uma parte de casca de aveia. Após isso, a amostra foi caracterizada por diferentes técnicas.

2.2. Caracterização do nanocompósito

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (XRD), utilizando-se o difratômetro BRUKER D8 ADVANCE, com fonte de Cu, 40 kV, corrente 40 mA, radiação de KαCu (λ =1,9373) e varredura 2θ = (5 a 60º).

A caracterização por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Frontier MIR/FIR. As análises foram feitas com pastilha de brometo de potássio (KBr) na faixa espectral de 4000 – 600 cm^{-1}.

Para a análise da morfologia foi usado o microscópio eletrônico por varredura de transmissão (STEM) FEI Tecnai G2 F20 junto ao espectrômetro de energia dispersiva por raios X (EDX) para análise da composição química em tensão de 200 kV. A amostra foi triturada em graal de ágata junto ao álcool metílico. O sobrenadante obtido foi diluído em 1 mL do mesmo álcool e levado ao ultrassom por 10 minutos. Uma gota dessa mistura foi levada a uma grade de cobre com filme de carbono para análise.

As propriedades magnéticas foram avaliadas por meio de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) marca MicroSense, modelo EZ7. A amostra foi presa na extremidade de uma haste rígida onde uma fonte de corrente alternada fornece eletricidade para os eletroímãs que fazerem a amostra vibrar gerando um campo magnético, caso apresente tais características. Busca-se, então, verificar a magnetização de saturação, residual, coercividade e se há ciclo de histerese. A amostra foi colocada em um cilindro de níquel com tempo de análise de aproximadamente dez minutos e massa de aproximadamente 0,01g. O ciclo foi de 1s e campo de magnetização variando entre -15000 e +15000 Oe.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

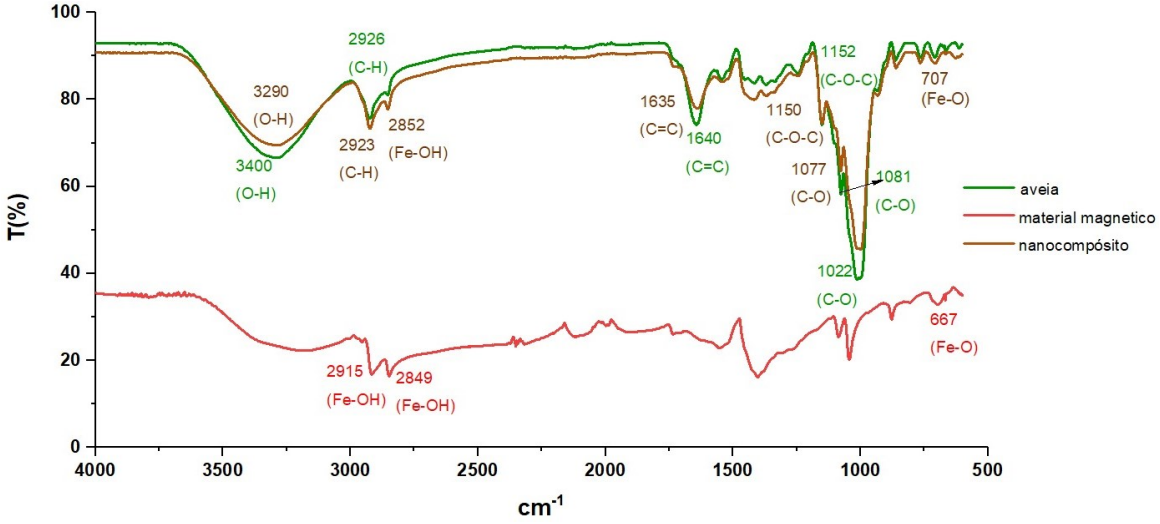
Em testes preliminares, a casca de aveia foi padronizada em *mesh* 270 já que a casca de aveia em *mesh* 200 encontrava-se muito aglomerada e em *mesh* 270 pôde-se encontrar um pó mais finamente dividido e sem a formação de aglomerados.

3.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Com essa caracterização serão vistos os grupos funcionais que estão presentes em cada amostra analisada. Alguns estudos mostram que a casca de aveia têm como principais constituintes a celulose, hemicelulose, lignina (9-10) e traços de amido devido ao seu processamento (11).

A Figura 1 mostra o espectro da casca de aveia pura, onde foi possível, identificar a presença dos principais constituintes por meio dos seus grupos funcionais. Na mesma imagem encontram-se, também, os espectros do material magnético puro e do nanocompósito desenvolvido.

Figura 1 – Espectro de FTIR das amostras analisadas.



Para a aveia pura evidencia-se o estiramento da ligação O-H, na região entre 3400-3200 cm^{-1} proveniente da ligação O-H a interação intermolecular e intramolecular, foi observado; um pico fino (1152 cm^{-1}) indicando o estiramento da ligação C-O-C comum em éteres cíclicos e estiramento da ligação C-O de éter de cadeia aberta próximo da região entre 1140-1070 cm^{-1} e entre 1150-1050 cm^{-1}, respectivamente, características presentes nas estruturas da celulose e lignina (12-13).

Foi possível verificar o estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H na região entre 2970-2950 cm^{-1} e na região entre 1680-1620 cm^{-1} ocorre a presença da vibração da ligação C=C de anel aromático que pode ser relacionada com a lignina (14). Os estiramentos das ligações C-O-C, C-O e C-H

são característicos de carboidratos como, por exemplo, celulose, hemicelulose e lignina presentes em diversas biomassas (6). Verifica-se também a presença, na mesma faixa da vibração C=C da lignina, da deformação da ligação C-O-H de anel de glicose presente no amido e estiramento da ligação C-O também do amido próximo a 1022 cm^{-1} (6).

O óxido de ferro, outro componente do nanocompósito produzido, tem como principais bandas: entre 2915 e 2849 cm^{-1} ocorre o estiramento da ligação entre o Fe e OH. Em 667 cm^{-1} é possível verificar a presença do estiramento da ligação Fe-O característico da fase maghemita (15-16).

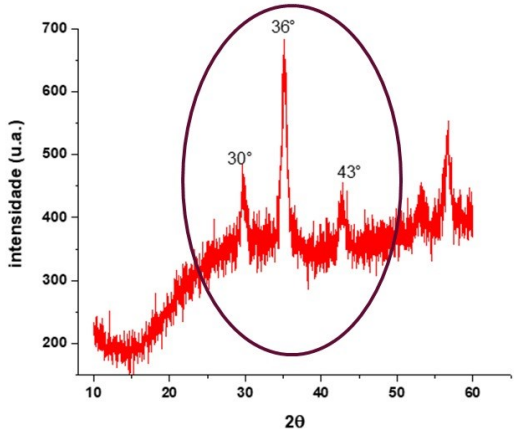
Quando se analisa o espectro do nanocompósito desenvolvido neste trabalho, é possível observar que muito se assemelha aos dos materiais puros com pequenos deslocamentos em seus sinais.

Esses deslocamentos, observados em algumas bandas como, por exemplo, da ligação O–H, C=C e Fe–O, podem estar relacionados com a interação intermolecular entre os constituintes do nanocompósito, principalmente dos tipos Van der Waals e ligação de hidrogênio. Essas pequenas variações estão relacionadas com o comprimento de ligação, onde ligações mais energéticas apresentarão número de onda maior. Junto a isso, ocorre deformação no ângulo das ligações devido à presença das interações intermoleculares entre os constituintes.

3.2. Difratometria de raios-x (XRD)

A Figura 2 apresenta o difratograma do material magnético sintetizado, identificando a sua fase obtida: maghemita (γ-Fe_2O_3). A intenção era a produção de nanopartículas de magnetita, seguindo as orientações encontradas nos trabalhos (7-8). Entretanto, de acordo com os dados obtidos pelo FTIR, e seguindo os padrões dos cristalitos obtidos no XRD, o que se pôde observar foi a produção de maghemita.

Figura 2 – Curva de XRD do material magnético sintetizado.

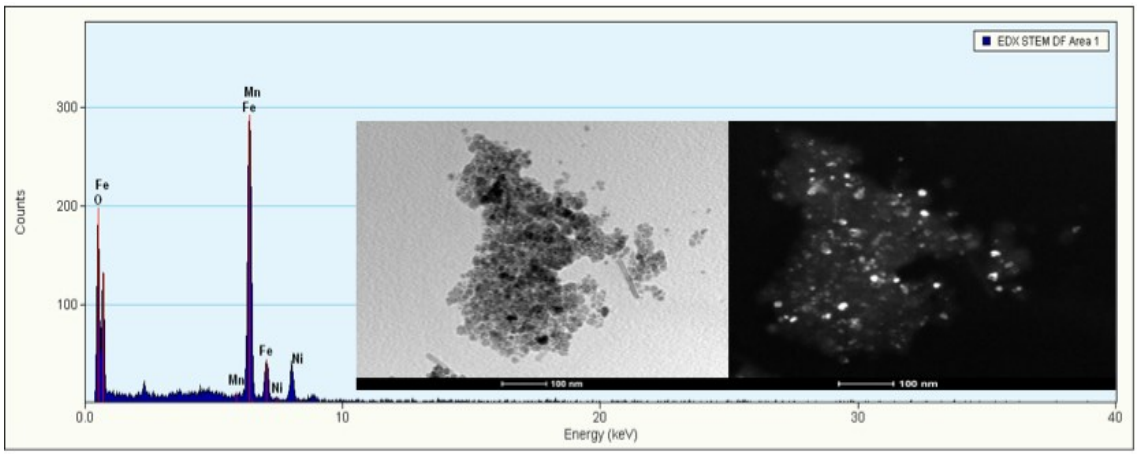


Os três picos observados apresentam 2θ entre 30º e 45º, comumente encontrados na fase maghemita do óxido de ferro, principalmente o maior pico com 2θ = 36º (8). Essa mudança no produto que era esperado (magnetita) pode ser motivada pela alta instabilidade da magnetita, pois para que o óxido de ferro se encontre nessa fase é necessária uma razão molar 2 Fe^{3+}: 1 Fe^{2+}. É difícil de se obter essa proporção devido ao alto potencial de oxidação da espécie Fe^{2+} indo a Fe^{3+} necessitando de uma atmosfera inerte de N_2 durante o processo reacional que, mesmo assim, após a síntese pode acabar oxidado pelo ar atmosférico.

3.3. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Por meio das micrografias de TEM da amostra preparada com a casca de aveia e a maghemita (Figura 3) foi possível verificar o tamanho nanométrico do óxido de ferro, característica esta que confirma o preparo de um nanocompósito, além de conferir propriedades superparamagnéticas a este. Pelo espectro de EDS confirmou-se a presença de ferro na amostra.

Figura 3 – Micrografias de TEM e espectro de EDX do nanocompósito.



A partir dos resultados alcançados, e por existir trabalhos na literatura (17-18) que utilizaram biomassas como material adsorvente, propõem-se que o nanocompósito, produzido neste trabalho, pode ser considerado um bioadsorvente para ser aplicado na remoção de metais pesados de águas residuais, uma vez que é possível ocorrer interação do tipo físico-química entre os grupos funcionais (hidroxila, por exemplo) da biomassa e os íons metálicos (4) retirando, assim, esses íons tóxicos da água residual. Além disso, apresentar características superparamagnéticas permite que esse adsorvente seja retirado do meio apenas pela aplicação de um campo magnético, não havendo a necessidade da etapa de filtração.

4. CONCLUSÃO

Foi obtido um nanocompósito à base de casca de aveia e nanopartículas de maghemita, com potencial para ser aplicado como bioadsorvente, tornando o processo viável por apresentar um bom custo-benefício e, do ponto de vista ambiental, diminuindo o impacto causado pelo descarte inadequado da casca de aveia, e retirada dos metais pesados das águas residuais. Somado a isso, existe também a movimentação da Economia Circular onde o resíduo pode ser reinserido na sociedade adquirindo uma nova função (19-20).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro. Esse estudo foi também, em parte, financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Código Financeiro 001.

REFERÊNCIAS

1. CAVALCANTE, D. F. et al. Adsorção de metais pesados utilizando fibras residuais da indústria de alimentos. BRAZILIAN APPLIED SCIENCE REVIEW, v. 3, n. 4, p. 1737-1743, 2019. DOI: 10.34115/basrv3n4-003

2. NAZARI, B; ABDOLALIAN, S; TAGHAVIJELOUDAR, M. An environmentally friendly approach for industrial wastewater treatment and bio-adsorption of heavy metals using Pistacia soft shell (PSS) through flocculation-adsorption process. ENVIRONMENTAL RESEARCH, v. 235, 2023. https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116595

3. MARZUKI, I. et al. Performance of cultured marine sponges-symbiotic bacteria as a heavy metal bio-adsorption. BIODIVERSITAS, v. 22, n. 12, 2021. https://doi.org/10.13057/biodiv/d221237

4. DAVI, D. M. B. et al. Biossorção do íon metálico Cd^{2+} por biomassa bacteriana isolada do efluente da indústria petrolífera imobilizada em alginato. BRAZILIAN JOURNAL OF DEVELOPMENT, v. 6, n. 11, p. 92436-92463, 2020. DOI:10.34117/bjdv6n11-596

5. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Produção agrícola – Lavoura Temporária*. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/mg/pesquisa/14/10226?tipo=cartograma&indicador=10228> . Acesso em 20 de agosto de 2024.

6. RUVIARO, A. S. et al. Characterization and investigation of the use of oat husk ash as supplementary cementitious material as partial replacement of Portland cement: analysis of fresh and hardened properties and environmental assessment. CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS, v. 363, 2022. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129762

7. TSENG, J. et al. Synthesis of microsized magnetic polymer adsorbent and its application for the removal of Cu (II) ion. COLLOIDES AND SURFACES A, v. 295, p. 209-216, 2007.
8. FERREIRA, I. L. M; ARAÚJO, L. S.; DA SILVA, M. R. Superparamagnetic Nanocomposite Based on Alginate/Maghemite/Montmorillonite Clay: Evaluation of Thermal, Morphological and Magnetic Properties. SCIENCE OF ADVANCED MATERIALS, v. 8, n. 5, p. 956-965, 2016. DOI:10.1166/sam.2016.2659
9. TAMANINI, C. *et al*. Avaliação da casca de aveia para produção biotecnológica de xilitol. ACTA SCIENTIARIUM TECHNOLOGY, v. 26, n. 2, p. 117-125, 2004.
10. QAZANFARZADEH, Z; KADIVAR, M. Properties of whey protein isolate nanocomposite films reinforced with nanocellulose isolated from oat husk. INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES, v. 91, p. 1134-1140, 2016. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.06.077
11. SCHMITZ, E.; KARLSSON, E. N.; ADLERCREUTZ, P. Warming weather changes the chemical composition of oat hulls. PLANT BIOLOGY, v. 22, p. 1086-1091, 2020. https://doi.org/10.1111/plb.13171
12. DEHKHODA, S. *et al*. Extraction of carboxylated nanocellulose from oat husk: Characterization, surface modification and in vitro evaluation of indomethacin drug release. INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES, v. 212, p. 165-171, 2022. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.05.125
13. WATKINS, D. *et al*. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY, v. 4, n. 1, p. 26-32, 2015. doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009
14. OLIVEIRA, J. P. *et al.* Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogels. FOOD CHEMISTRY, v. 221, p. 153-160, 2017. doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.048
15. DEMIREZEN, D. A. *et al*. Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using Ficus carica (common fig) dried fruit extract. JOURNAL OF BIOSCIENCE AND BIOENGINEERING, v. 127, n. 2, p. 241-245, 2019. doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.07.024
16. MACIEL, D. J. *et al.* Nanocomposite hydrogels based on iota-carrageenan and maghemite: Morphological, thermal and magnetic properties. EUROPEAN

POLYMER JOURNAL, v. 76, p. 147-155, 2016. doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.043

17. PANDEY, A; KALAMDHAD, A; SHARMA, Y. C. Recent advances of nanocellulose as biobased adsorbent for heavy metal ions removal: A sustainable approach integrating with waste management. ENVIRONMENTAL NANOTECHNOLOGY, MONITORING & MANAGEMENT, v. 20, 2023. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100791

18. GHOSH, K. et al. Removal of Methylene Blue (aq) using Untreated and Acid-TreatedEucalyptus Leaves and GA-ANN Modelling. THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, v. 97, 2019.

19. DE ALMEIRA, G. A.; AGUIAR, M. F.; JUGEND, D. Estímulos e barreiras para a economia circular no setor alimentício: uma revisão sistemática e de conteúdo. REVISTA PRODUÇÃO ONLINE, v. 21, n. 3, p. 837-862, 2021. doi.org/10.14488/enegep2021_ti_pts_366_1880_41872

20. LEPRE, P. R. Economia circular inclusiva: a inclusão social como atributo sistêmico do Design para a Economia Circular em contextos econômicos emergentes. REVISTA ESTUDOS EM DESIGN, v. 30, n. 3, p. 36-49, 2022.

TITLE

Preparation and Characterization of Magnetic Nanocomposite from Agroindustrial Waste

ABSTRACT

In this work, a magnetic nanocomposite based on oat husk, a highly available agroindustrial waste, and iron oxide, in a 1:2 ratio, respectively, was produced. The oat husk was crushed and sieved using mesh 270, and the iron oxide was synthesized in the laboratory using the co-precipitation technique. TEM micrographs confirmed the presence and nanometric size of the synthesized iron oxide particles, confirming the superparamagnetic nature of the material, with no hysteresis cycles, and the residual magnetization was close to zero. It was possible to identify, in the FTIR spectra, the main functional groups related to iron oxide and to the constituents of oat husk. The XRD diffractogram presented the phase of maghemite (γ-Fe_2O_3). The results thus confirmed the formation of the

nanocomposite with superparamagnetic properties, which may have potential for application in effluent treatment for the removal of heavy metals.

Keywords: nanocomposite; superparamagnetic; effluents; oats; maghemite.