

SÍNTESE DE ÓXIDOS METÁLICOS A PARTIR DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA

Higor V. Silva (PIBIC/CNPq/FA/UEM); Aline A. R. Andrade (PG); André L. Cazetta (Coorientador); Vitor C. Almeida (Orientador). E-mail: vcalmeida@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra/Química/Química Analítica.

Palavras-chave: Sustentabilidade; Reaproveitamento; Caracterização de Óxidos.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo utilizar resíduos da indústria agroquímica para a síntese de óxidos metálicos. Para o precursor, foi determinado o teor de sólidos totais, e análise da composição de metais (K, Ca, Fe, Zn, Mn, Cu, Mg). Após o tratamento hidrotermal do precursor, sua calcinação (CAL) e purificação com água (OPA) e solução ácida (OPAC), os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas, que evidenciaram uma morfologia consistente com aquelas reportadas na literatura para óxidos metálicos, porém, como área superficial BET superior ao relatado. Verificou-se, ainda, que os materiais apresentam bandas na região do infravermelho consistentes à materiais óxidos, no entanto, com presença de uma matriz orgânica. O trabalho demonstrou a conversão eficiente de um resíduo da indústria agroquímica em óxidos metálicos.

INTRODUÇÃO

Óxidos metálicos são formados quando um metal eletropositivo que reage com um oxigênio eletronegativo formando um composto estável sendo comumente encontrado na natureza. Estes óxidos possuem propriedades que os permitem serem aplicados em diversas áreas como supercondutores, nanomateriais e semicondutores. Atualmente, devido ao crescente desenvolvimento da indústria, surge a emergente necessidade de remediação ambiental, onde, é possível a aplicação de diversos óxidos metálicos como o óxido de ferro (FeO), óxido de zinco (ZnO), óxido de magnésio (MgO) entre outros em áreas como o tratamento de água e energia (SALEH, 2022). Devido a crescente geração e preocupação no descarte eficiente dos resíduos da agroindústria, a reciclagem dos metais de interesse econômico dos mesmos apresenta-se como uma alternativa viável e sustentável. Assim, o objetivo do presente trabalho consiste na obtenção e caracterização de óxidos metálicos a partir de resíduos da indústria agroquímica.

MATERIAIS E MÉTODOS

O precursor consiste em resíduos do processo de produção de fertilizantes foliares e foi disponibilizado por uma empresa agroquímica de Cambé-PR. O teor de materiais sólidos (ST) foi determinado em triplicata por meio da secagem a 100°C por 24 h, pesando-se o material antes e depois da secagem em cadinhos de porcelana. Para obtenção de óxidos nanoestruturados, o tratamento hidrotermal (TH) foi empregado, utilizando-se 50 mL do resíduo em meio aquoso, usando reatores hidrotermais, os quais foram mantidos em estufa a 180°C por 4 h. Após o TH, o material foi filtrado, seco em estufa a 100°C por 48 h. O material resultante do TH (2,0000 g) foi calcinado em forno mufla a 400°C por 4 h. Após o processo de calcinação, o material resultante (CAL) foi purificado com H₂O destilada (OPA) ou com solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 0,01 mol L⁻¹ (OPAC). Ao final de cada processo, o rendimento foi calculado. A composição em metais do precursor (K, Ca, Fe, Zn, Mn, Cu, Mg) foi determinada por meio da digestão ácida com água regia (HCl e HNO₃, 3:1), seguida de leitura em espectrômetro de absorção atômica. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para observar a morfologia antes e após lavagens do material. A área superficial específica dos materiais foi calculada a partir da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir dos dados de adsorção de N₂ obtidos em um equipamento Quantachrome, Nova 1200e operando a 77 K na faixa de P/P⁰ de 0,05 a 0,35. Por fim, a análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para avaliar os grupos químicos presentes nos materiais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de sólidos totais demonstrou que o precursor possui 36,99% de materiais sólidos. Após a submissão do precursor ao processo HT, o rendimento obtido foi de 90,05%. Com o objetivo de consolidar a formação de espécies óxidos, o material HT foi submetido ao processo de calcinação, o qual apresentou rendimento de 81,18%. Como a análise de composição em metais realizada a partir do sólido obtido pelo processo ST demonstrou a presença de K (569 mg L⁻¹), Ca (98.379 mg L⁻¹), Fe (8.570 mg L⁻¹), Zn (20.112 mg L⁻¹), Mn (9.937 mg L⁻¹), Cu (223 mg L⁻¹) e Mg (26.508 mg L⁻¹), foi realizada uma etapa de purificação com água destilada (OPA) e com ácido clorídrico 0,01 mol L⁻¹ (OPAC) com o objetivo de remover os óxidos mais solúveis (de metais alcalinos e alcalinos-terrosos). Após a etapa de purificação, os rendimentos foram de 99,25% e 93,95% para o OPA e OPAC, respectivamente.

A Fig. 1a-c abaixo apresenta as micrografias do CAL (Fig. 1a), OPA (Fig. 1b) e OPAC (Fig. 1c). O perfil morfológico observado na micrografia da Fig. 1a é consistente com o apresentado por GAVRIKOV *et al* (2021), os quais sintetizaram óxidos policristalinos a partir de tratamento térmico do precursor e verificaram a presença de cavidades consistentes na superfície do material. Após os processos de purificação, observa-se alterações significativas na morfologia dos materiais. A micrografia para o OPA (Fig. 1b) e OPAC (Fig. 1c) demonstram uma prevalência de aglomerados maiores, que podem estar associados com a permanência de óxidos específicos, menos solúveis nos solventes empregados na purificação. Estudos futuros serão realizados com o objetivo de avaliar quais são os óxidos remanescentes.

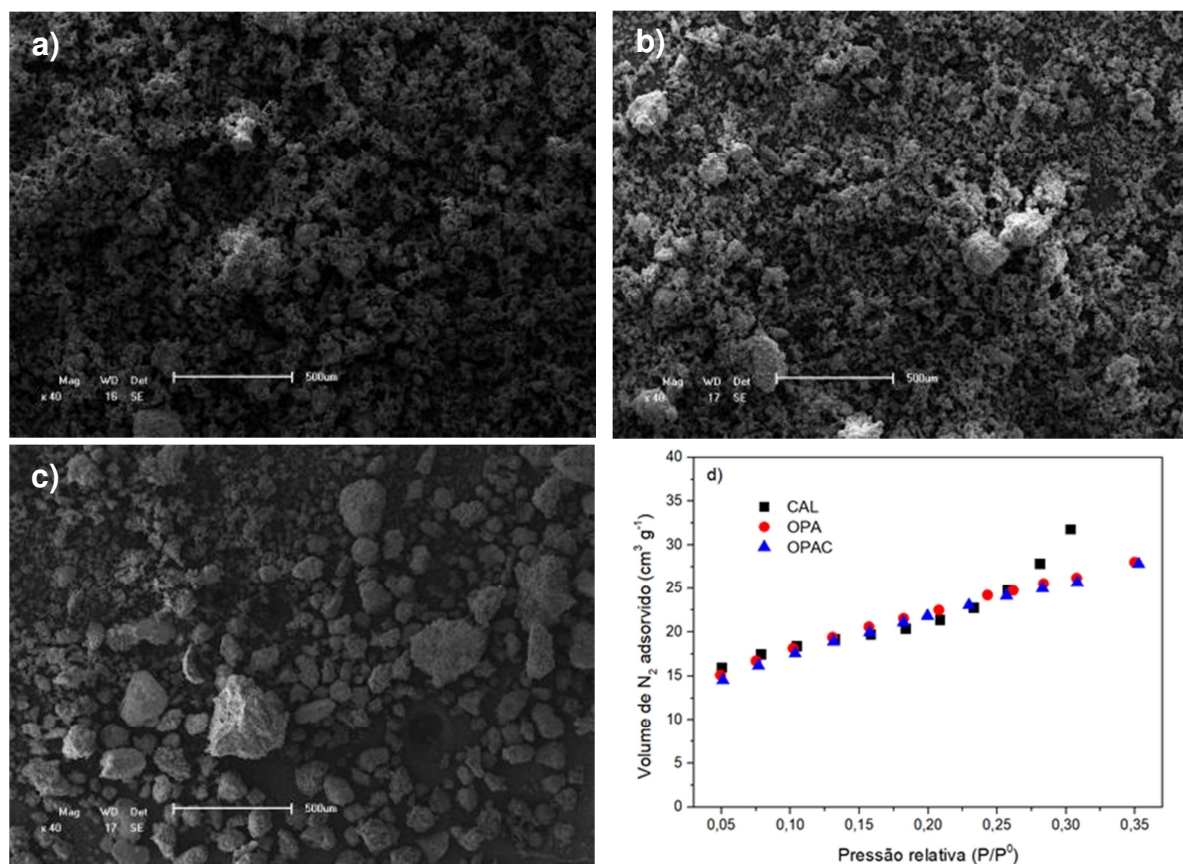


Figura 1 – Imagens de MEV para o material submetido ao processo de calcinação (a) e que foi purificado com água destilada (b) e solução de HCl (c). O gráfico (d) apresenta a análise fisisorção de N₂ simplificada para o cálculo da área superficial BET.

Os valores de área superficial específica (S_{BET}) determinadas a partir das isotermas simplificadas apresentadas na Fig. 1d demonstraram que o CAL possui uma S_{BET} de 75 m² g⁻¹. Após o processo de purificação com água (OPA), o valor de S_{BET} aumentou para 82 m² g⁻¹, enquanto que para o material purificado com ácido (OPAC), o valor de S_{BET} foi de 80 m² g⁻¹. Essas alterações observadas nos valores de S_{BET} podem estar relacionadas às alterações morfológicas visíveis nas micrografias (Fig. 1a-c), indicando a desobstrução de poros por meio do processo de purificação. GAVRIKOV *et al* (2021) reportou valores de S_{BET} variando entre 5,89 e 7,40 m² g⁻¹ para a síntese de óxidos policristalinos.

A Fig. 2 apresenta os espectros de FTIR comparativos entre os materiais sintetizados (CAL, OPA e OPAC). Como pode ser observado, todos os materiais apresentam um padrão de picos semelhante. Na região de 3500 cm⁻¹ verifica-se uma banda larga que pode ser associada ao estiramento vibracional das ligações O-H e N-H, esta última devido a presença de amônio no resíduo da agroindústria. As bandas na região de 2930 cm⁻¹ são características ao estiramento vibracional da ligação C-H alifática. A banda na região de 1480 cm⁻¹ é característica ao estiramento vibracional da ligação C=O, enquanto que a banda na região de 1000 cm⁻¹ à ligação O-C-O. Nessa região também são descritos estiramentos vibracionais associados à ligação S=O e S-O simétrica (NAYEBZADEH e HOJJAT,

2020). O enxofre é um dos micronutrientes presentes nas formulações dos fertilizantes foliares, portanto, sua presença é esperada.

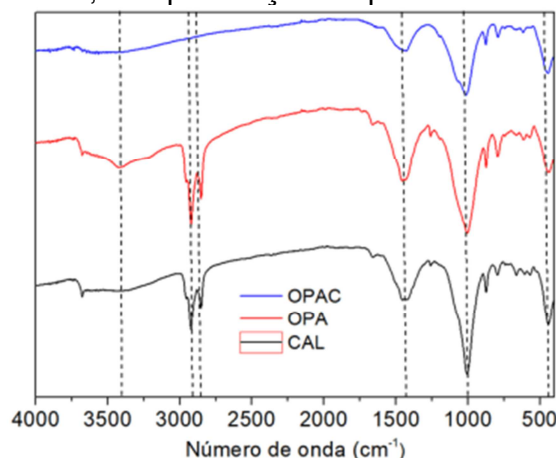


Figura 2 – Espectro de FTIR do material calcinado (CAL), purificado com água (OPA) e solução de HCl (OPAC).

As bandas na região de baixos números de onda ($\approx 500 \text{ cm}^{-1}$) são características aos óxidos metálicos formados (NAYEBZADEH e HOJJAT, 2020). A presença de bandas características à grupos orgânicos evidencia que o processo de calcinação a 400°C não foi suficiente para decomposição da fração de moléculas presentes no precursor.

CONCLUSÕES

O presente estudo apresentou uma rota viável para a reciclagem de íons metálicos a partir de resíduos da indústria agroquímica. A conversão dos íons metálicos em óxidos foi realizada por meio do tratamento hidrotérmal seguido da calcinação do sólido, o qual foi purificado com água ou solução aquosa de HCl. As micrografias evidenciam alterações morfológicas significantes nos materiais, as quais foram confirmadas por meio do cálculo da S_{BET} . Os espectros de FTIR demonstram a formação dos óxidos, mas com permanência de uma fração orgânica. Estudos futuros serão realizados com o objetivo de evidenciar quais óxidos permaneceram após a purificação e a cristalinidade dos mesmos.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da CAPES, CNPq e Fundação Araucária; e ao COMCAP-UEM.

REFERÊNCIAS

- GAVRIKOV, A. V.; ILYUKHIN, A. B.; BELOVA, E. V. et al. **New simple La-Ni complexes as efficient precursors for functional LaNiO₃-based ceramics**. Applied Organic Chemistry, 36 (2021) e6519.
- NAYEBZADEH, H.; HOJJAT, M. **Fabrication of SO₄²⁻/MO-Al₂O₃-ZrO₂ (M=Ca, Mg, Sr, Ba) as Solid Acid-Base Nanocatalyst Used in Trans/Esterification Reaction**. Waste and Biomass Valorization. 11 (2020) 2027–2037.

34º Encontro Anual de Iniciação Científica
14º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



12 e 13 de novembro de 2025

SALEH, T. A. **Properties of nanoadsorbents and adsorption mechanisms.** In: Interface Science and Technology. San Diego: Academic Press. 34 (2022) 233-263.