

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**

**CRISTIANO COUGO OLIVEIRA**

**OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO A PARTIR DO  
RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DO CARVÃO MINERAL**

Bagé  
2023

**CRISTIANO COUGO OLIVEIRA**

**OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO A PARTIR DO  
RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DO CARVÃO MINERAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Pampa como requisito parcial para obtenção do Título Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carolina  
Ferreira de Matos Jauris

**Bagé  
2023**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais)

0048o Oliveira, Cristiano Cougo

Obtenção de nanopartículas de óxido de ferro a  
partir do resíduo do beneficiamento do carvão  
mineral / Cristiano Cougo

Oliveira.

71 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Pampa, MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS, 2023.

"Orientação: Carolina Ferreira de Matos  
Jauris".

1. Geração termelétrica a carvão mineral. 2.  
Beneficiamento do carvão mineral. 3.  
Aproveitamento de resíduos de geração termelétrica  
a carvão mineral. 4. Nanopartículas de óxido de  
ferro. I. Título.

**CRISTIANO COUGO OLIVEIRA**

**OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO A PARTIR DO RESÍDUO DO  
BENEFICIAMENTO DO CARVÃO MINERAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Dissertação defendida e aprovada em: 03 de fevereiro de 2023.

Banca examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carolina Ferreira de Matos Jauris  
Orientador  
(Unipampa)

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lais Cristine Lopes  
(UNESP)

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luana Wouk  
(UnB)



Assinado eletronicamente por **CAROLINA FERREIRA DE MATOS JAURIS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 03/02/2023, às 11:35, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **LUANA CRISTINA WOUK, Usuário Externo**, em 07/02/2023, às 12:24, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Lais Cristine Lopes, Usuário Externo**, em 10/02/2023, às 10:10, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1046347** e o código CRC **84C24A91**.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, pela graça de me conduzir por este caminho que revelou um novo horizonte de conhecimento. Também agradeço por ter me permitido conhecer pessoas com tantas virtudes e generosidade.

Agradeço à minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carolina Ferreira de Matos Jauris, por todos os conhecimentos passados, além da paciência e sensibilidade para encontrar a melhor forma de transmitir ideias e metodologias. Ao final desta jornada, registro minha admiração por esta talentosa pesquisadora e educadora.

Especial agradecimento para o Eng. Me. Rodrigo Lucas Bortoluzzi, que sempre instiga e alavanca a busca pela pesquisa, o desenvolvimento humano e tecnológico. Sem sua intransigente luta pelo acesso ao conhecimento, este trabalho não existiria.

À Ana Helena Karsburg, que generosamente dispôs de conhecimento e atitude, contribuindo com as sínteses e as primeiras análises deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores e ao Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira pelas análises, ajudas e contribuições, fundamentais ao desenvolvimento do trabalho.

Ainda ao Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores e à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jéssica Weiler pela participação na banca de qualificação, cujas contribuições foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

À Ângela Cristina Beto Fleck, pelas análises executadas no laboratório LATRAM da UNIPAMPA de Caçapava do Sul, RS.

Aos colegas e amigos do GQMate.

Ao grupo GQM-UFPR pelas caracterizações.

Ao apoio financeiro da CNPQ, FAPERGS e INCT de Nanomateriais de Carbono.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, PPGCEM, pela oportunidade de aprendizado, com destaque aos professores que, com muita dedicação, não mediram esforços para ensinar e auxiliar seus alunos, especialmente num momento tão difícil provocado pela pandemia de Covid-19.

À Universidade Federal do Pampa que proporcionou acesso ao conhecimento e materiais necessários para este trabalho.

Aos meus familiares e à minha namorada, Marisa Estamer Berndt, pela compreensão e incentivo, dividindo nosso tempo e espaço com minha pesquisa e suas ferramentas.

## RESUMO

O carvão mineral é o minério mais abundante no mundo, sendo o principal combustível da matriz energética mundial. Seu beneficiamento gera resíduos que apresentam problemas do ponto de vista econômico, como logística e disposição adequadas, bem como ambiental, já que é fonte de contaminantes. Esse resíduo, chamado de ganga, possui teores consideráveis de ferro e outros elementos, como silício, alumínio, magnésio e enxofre. Buscando uma destinação que agregue valor à ganga, de forma a contribuir com a sustentabilidade, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de rotas para a produção de nanopartículas de óxido de ferro a partir desse material normalmente descartado. Nanopartículas de óxido de ferro possuem propriedades especiais, como alta reatividade e capacidade de adsorção, o que tem despertado grande interesse pelo amplo leque de aplicações. Através das etapas de moagem, peneiramento e dissolução em ácido clorídrico, foi possível extrair 16,11% do ferro disponível em 2 horas de extração ácida, sob agitação de 1500 rpm, e 17,26% aumentando o tempo para 4 horas, quantidades suficientes para as sínteses desenvolvidas. Com o extrato de 4 horas de extração ácida, foi feita síntese de nanopartículas de óxido de ferro, cujas principais etapas foram neutralização do pH e, na sequência, a passivação utilizando citrato de sódio dihidratado. O material obtido é formado por partículas esféricas de dimensões nanométricas e placas bem maiores aparentando folhas amassadas. Uma segunda síntese foi realizada adicionando o passivante citrato de sódio antes da correção do pH, resultando em um material composto por placas disformes, provenientes provavelmente da coalescência de partículas. Entre as placas, se formaram partículas esféricas de dimensões reduzidas, em escala nanométrica. Esta mesma síntese foi executada com o extrato de 2 horas, resultando em partículas elipsoidais coalescidas entre si, com partículas esféricas de dimensões muito reduzidas, de diâmetros em escala nanométrica, nos espaços entre as placas. Os resultados das análises por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de absorção no UV-Vis indicaram a formação principalmente de óxidos de ferro, misturadas a pequenas quantidades de hidróxido de ferro e de óxido de alumínio. Já a espectroscopia Raman indicou apenas a formação de óxidos de ferro. Os processos agregaram valor a um resíduo descartado, transformando-o em um material tecnológico com grande potencial para tratamento ambiental.

Palavras-Chave: Nanomateriais sustentáveis. Nanopartículas de ferro. Ganga de carvão mineral. Beneficiamento de carvão.



## ABSTRACT

Mineral coal is the most abundant mineral in the world and the main fuel source for global energy. However, its processing generates waste that presents economic problems, such as adequate logistics and disposal, and environmental concerns because it is a contamination source. This residue, called Coal gangue, has considerable amounts of iron and other elements, such as silicon, aluminum, magnesium, and sulfur. This work aims to develop routes for producing iron oxide nanoparticles from coal gangue, adding value and contributing to the sustainability of a waste material that is usually discarded. Iron oxide nanoparticles have unique properties, such as high reactivity and adsorption capacity, which have aroused great interest due to the wide range of applications. Through the steps of grinding, sieving and dissolving in hydrochloric acid, it was possible to extract 16,11% of the available iron in 2 hours of acid extraction, under stirring at 1500 rpm 17,26% when the time was increased to 4 hours, enough for developed syntheses needs. Iron oxide nanoparticles were synthesized using the 4 hours extract for acid extraction. The main steps were pH neutralization and passivation using dihydrate sodium citrate. The material obtained has spherical nanoparticles and plates resembling crumpled sheets with much larger dimensions. A second synthesis was carried out by adding the passivating sodium citrate before pH correction, resulting in a material composed of misshapen plaques, probably resulting from the coalescence of particles. It has spherical particles of reduced dimensions between the plaques on a nanometric scale. This same synthesis was carried out with the 2-hour extract, resulting in ellipsoidal coalesced plaques with spherical nanoparticles of significantly reduced dimensions in the spaces between the coalesced plaques. The analyzes by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and UV-Vis absorption spectroscopy indicated the formation mainly of iron oxides mixed with small amounts of iron hydroxide and aluminum oxide. Raman spectroscopy showed only iron oxide formation. The processes added value to discarded waste, transforming it into a technological material with great potential for environmental treatment.

Keywords: Sustainable nanomaterials. Iron nanoparticles. Mineral coal Ganga. Coal processing.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Geração de energia elétrica mundial por tipo de fonte de energia: a) em 2010, b) em 2016 e c) em 2017. ....	17
Figura 2 – Consumo de energia no Brasil por fonte: a) em 2019 e b) projeção para 2029. ....	20
Figura 3 – Aplicações das nanopartículas de óxido de ferro. ....	27
Figura 4 – Processo de produção de nanopartículas de óxido de ferro. ....	32
Figura 5 – Significado das siglas usadas para denominar as amostras. ....	34
Figura 6 – Principais elementos na composição a) ganga britada, b) ganga moída passante na peneira de 60 MESH e c) ganga moída retida na peneira de 60 MESH. ....	39
Figura 7 – Espectros de absorção de UV-Vis obtidos para a construção da curva analítica com diferentes concentrações de ferro II. ....	41
Figura 8 – Curva analítica da análise UV-Vis obtida pela regressão linear da relação entre a absorbância e a concentração de ferro. ....	42
Figura 9 – a) amostra 4hagNaOHCi, b) amostra 2hagCiNaOH e c) amostra 4hagCiNaOH. ....	44
Figura 10 – Difractogramas da análise de DRX das amostras das sínteses: a) 4hagCiNaOH, b) 2hagCiNaOH e c) 4hagCiNaOH. ....	45
Figura 11 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da 4hagNaOHCi: a), b) e c). Imagens de microscopia eletrônica de varredura da 2hagCiNaOH: d), e) e f). Imagens de microscopia eletrônica de varredura da 4hagCiNaOH: g), h) e i). .	50
Figura 12 – Análise de tamanho de partículas: a), c) e e) através das imagens da MEV; b) e d) por espectroscopia de espalhamento dinâmico de luz. ....	53
Figura 13 – Espectrometria FTIR das amostras 4hagNaOHCi, 2hagCiNaOH e 4hagCiNaOH. ....	54
Figura 14– Espectrofotometria de absorbância no UV-Vis das 3 amostras. ....	58
Figura 15 – Espectroscopia Raman da ganga passante na peneira de 60 MESH e das amostras 4hagNaOHCi, 2hagCiNaOH e 4hagCiNaOH. ....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais elementos da composição da ganga. ....	38
Tabela 2 – Picos dos difratogramas de DRX das diferentes amostras. Continua. ....	46
Tabela 3 – Valores das bandas de vibração obtidas na análise por FTIR das 3 amostras.....	55

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs – absorvância

BET – Brunauer, Emmett, Teller

CGT Eletrosul – Companhia de Geração e Transmissão de Energia Elétrica do Sul do Brasil

Conc – concentração

DLS – espectroscopia de espalhamento dinâmico de luz

DRX – espectroscopia por difração de raios X

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – cloreto férrico hexahidratado

FRX – espectroscopia de fluorescência de raios X

FTIR – espectroscopia no infravermelho

GQM – UFPR – Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná

$\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{OONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – citrato de sódio dihidratado

ISO – TC – International Organization for Standardization – Technical Committee

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

$\text{NaBH}_4$  – boro hidreto de sódio

$\text{NH}_4\text{SCN}$  – tiocianato de amônio

NNI – The National Nanotechnology Initiative

$\text{NO}_x$  – óxidos de nitrogênio

PAC – policloreto de alumínio

PAF – estruturas aromáticas porosas

pH – potencial hidrogeniônico

rpm – rotações por minuto

UNESCO – Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

UV – ultravioleta

UV-Vis – ultravioleta visível

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Relação entre concentração de ferro e absorbância ao UV-Vis..... 42

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>14</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>14</b>
<b>2.3</b>	<b>Justificativa.....</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>Principais fontes de geração de energia elétrica .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Energias renováveis.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Energias não renováveis .....</b>	<b>18</b>
<b>3.2</b>	<b>Geração termelétrica a carvão mineral.....</b>	<b>20</b>
<b>3.3</b>	<b>Aproveitamento de resíduos sólidos de geração termelétrica a carvão mineral .....</b>	<b>21</b>
<b>3.4</b>	<b>Nanotecnologia e nanopartículas .....</b>	<b>24</b>
<b>3.5</b>	<b>Nanopartículas de óxido de ferro.....</b>	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTAL.....</b>	<b>30</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais .....</b>	<b>30</b>
<b>4.2</b>	<b>Métodos.....</b>	<b>30</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Extração de íons ferro da ganga .....</b>	<b>31</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Determinação da quantidade de ferro extraída da ganga.....</b>	<b>31</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Síntese das nanopartículas .....</b>	<b>31</b>
<b>4.2.3.1</b>	<b>Primeira síntese .....</b>	<b>33</b>
<b>4.2.3.2</b>	<b>Segunda síntese .....</b>	<b>34</b>
<b>4.2.3.3</b>	<b>Terceira síntese .....</b>	<b>34</b>
<b>4.3</b>	<b>Técnicas de caracterização .....</b>	<b>35</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Espectroscopia de fluorescência de raio X (FRX).....</b>	<b>35</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Espectroscopia do extrato no UV-Vis.....</b>	<b>35</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Espectroscopia das amostras no UV-Vis.....</b>	<b>35</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Difratometria de Raios X (DRX).....</b>	<b>35</b>
<b>4.3.5</b>	<b>Espectroscopia Raman .....</b>	<b>36</b>
<b>4.3.6</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>36</b>
<b>4.3.7</b>	<b>Espectroscopia de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) .....</b>	<b>36</b>
<b>4.3.8</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....</b>	<b>36</b>

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização da ganga .....</b>	<b>38</b>
<b>5.2</b>	<b>Quantidade de ferro extraída.....</b>	<b>41</b>
<b>5.3</b>	<b>Caracterização das amostras .....</b>	<b>43</b>
<b>5.3.1</b>	<b>Análise de difração de raios X (DRX).....</b>	<b>44</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>48</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Avaliação do tamanho das partículas.....</b>	<b>51</b>
<b>5.3.4</b>	<b>Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR).....</b>	<b>54</b>
<b>5.3.5</b>	<b>Análise das amostras por espectrofotometria no UV-Vis.....</b>	<b>58</b>
<b>5.3.6</b>	<b>Análise por espectroscopia Raman.....</b>	<b>59</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>61</b>
<b>7</b>	<b>ETAPAS FUTURAS .....</b>	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>63</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A geração termelétrica a carvão mineral ainda supre 40% da demanda mundial, tendo como principais vantagens o custo e a disponibilidade de reservas<sup>1</sup>. No Brasil, as termelétricas representam 25,1% da potência instalada, sendo que 8,0% delas utilizam carvão mineral como combustível<sup>2</sup>. No Rio Grande do Sul, a geração termelétrica representava 21,6% em 2017<sup>3</sup>. A região de Candiota, RS, apresenta a maior jazida de carvão mineral do Brasil, com cerca de 1 bilhão de toneladas que podem de ser mineradas a céu aberto, em profundidades de até 50 metros<sup>4</sup>. Atualmente, existem duas usinas termelétricas a carvão mineral operando no município e duas empresas mineradoras. Portanto, fica clara a importância da geração termelétrica a carvão mineral, tanto no contexto mundial, como nacional e regional no estado do Rio Grande do Sul.

Dentre os problemas da geração elétrica utilizando o carvão mineral, destaca-se a questão ambiental, tendo grande relevância o nível de emissão de dióxido de enxofre,  $\text{SO}_2$ <sup>5</sup>. Para controle dessa emissão, é conveniente reduzir o teor de enxofre do carvão mineral, o qual pode ser mitigado pelo beneficiamento por separação gravimétrica a ar, conhecido como jigagem, onde as porções com alta concentração de enxofre são retiradas<sup>6</sup> bem como alguns outros contaminantes do carvão, especialmente os rochosos (pedras calcárias, arenitos e argilosas). O material retirado é chamado de ganga e, como um resíduo direto do beneficiamento de um dos combustíveis mais utilizados no mundo<sup>7</sup>, é um material abundante, cuja quantidade normalmente varia entre 10 a 20% do carvão mineral bruto<sup>8</sup>, chegando a 5 bilhões de toneladas anuais a nível mundial<sup>9</sup>. Com exceção dos elementos relacionados à pirita, a composição da ganga é similar à do carvão<sup>10</sup>, variando de composição conforme a região da jazida<sup>9</sup>. A ganga é composta, principalmente, por Al, Si, Fe, Mg, Na, K e Ca, podendo ter traços de V, Ga, Sc, Hf, Nb, Sr<sup>10</sup>.

A ganga constitui um resíduo potencialmente perigoso, seja pela grande área necessária para sua deposição, seja pela possibilidade da contaminação de solos e águas pela lixiviação dos seus componentes, já que pode conter metais pesados como Fe, Pb, Cu, Mn e Zn. Também pode contaminar a atmosfera por sua característica de autocombustão, onde contaminantes como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$



são liberados<sup>9; 11</sup>. Dessa forma, tornam-se fundamentais pesquisas relacionadas ao aproveitamento desse resíduo.

Apesar de possuir elementos que podem servir de matéria-prima em diversas aplicações, a ganga tem sido descartada como resíduo, sendo acumulada em depósitos ou retornando para a mina como material auxiliar para preenchimento de cavas esgotadas. As principais aplicações sugeridas para a ganga propõem a geração de calor, material de base para ferrovias e rodovias, fabricação de substitutos do cimento, reforço de cimento, produtos químicos baseados no alumínio, produtos químicos baseados no silício, reforço de polímeros e materiais compósitos, fabricação de tijolos, ácido sulfúrico, fertilizantes e iodo no tratamento de água<sup>9</sup>.

Ainda que existam importantes variações de composição, conforme a região de origem, o ferro é um dos principais constituintes, com concentrações que podem chegar 12,46% de óxido de ferro<sup>8</sup>. No caso da ganga gerada em Candiota, o teor de ferro na composição corresponde a 21,6 g/kg, conforme documentos internos da empresa CGT Eletrosul, havendo a possibilidade de extração de íons de ferro que podem ser utilizados na síntese de nanopartículas.

Materiais em nanoescala propiciam o surgimento e aproveitamento de propriedades distintas daquelas na escala dos átomos, das moléculas e da matéria a granel (bulk), encontrando aplicações que se valem das vantagens de suas características especiais<sup>12; 13</sup>. As nanopartículas de ferro apresentam um campo de atuação relevante em diversas aplicações, dentre os quais cabe citar aqui a mitigação de problemas ambientais<sup>14</sup>, como no tratamento de águas residuais, em barreiras reativas permeáveis, para destruir ou estabilizar hidrocarbonetos halogenados, tetracloreto de carbono e policloreto bifenílicos e uma ampla variedade de contaminantes ambientais comuns, como solventes orgânicos clorados, pesticidas organoclorados, corantes orgânicos, vários compostos inorgânicos e íons metálicos.

Um material interessante é o óxido de ferro. A produção de nanopartículas de óxido de ferro a partir da ganga do carvão mineral tem duplo benefício. O primeiro benefício é transformar em matéria-prima um material tratado como resíduo, com todo um controle e custo com destinação. O segundo benefício consiste no próprio material obtido, cujo leque de importantes aplicações já foi citado. Essas aplicações podem ser consideradas ferramentas para o avanço de

alguns dos 17 objetivos do desenvolvimento sustentável da UNESCO<sup>15</sup>. Pode ser destacada a sua capacidade de neutralização de contaminantes, que possibilita uma agricultura mais sustentável, maior disponibilidade de água potável, industrialização e cidades mais sustentáveis, conservação da vida na água e vida terrestre, como também suas aplicações na medicina, que podem garantir maior saúde e bem estar para as populações.

No melhor do nosso conhecimento, não existem trabalhos de produção de óxidos de ferro, em escala nanométrica, utilizando ferro extraído diretamente da ganga do beneficiamento gravimétrico do carvão brasileiro.

Dessa forma, neste trabalho, foram propostas metodologias para a obtenção de nanopartículas de óxido de ferro a partir de conceitos de sustentabilidade, seja pelo aproveitamento de um resíduo como precursor, seja pelo seu potencial na aplicação para degradação de contaminantes.

Assim, a metodologia desenvolvida, junto com outras tecnologias, pode justificar a continuidade da exploração desse mineral tão abundante e importante no cenário econômico nacional. Considerando o exposto, foram executadas três sínteses de nanopartículas de óxido de ferro. O primeiro fator de diferenciação entre as sínteses foi o tempo de extração ácida do extrato utilizado, de forma a avaliar quais elementos teriam sua quantidade alterada assim como sua influência no material produzido. O segundo fator foi a ordem de adição do passivante citrato de sódio, verificando sua influência no tamanho e na morfologia das partículas obtidas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O presente trabalho tem como objetivo principal a síntese e a caracterização de nanopartículas de óxido de ferro obtidas a partir do extrato ácido do rejeito do beneficiamento gravimétrico (ganga) do carvão mineral.

### **2.2 Objetivos específicos**

- a) Pré-processamento e caracterização da ganga por meio de fluorescência de raios X (FRX) e espectroscopia Raman;
- b) extração do ferro da ganga e quantificação de íons extraídos;
- c) otimização da metodologia para produção de nanopartículas de óxido ferro a partir do extrato ácido da ganga pré-processada;
- d) caracterização das nanopartículas obtidas a partir da ganga por meio de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopias Raman, no infravermelho e no UV-Vis.

### **2.3 Justificativa**

O carvão mineral é a fonte de energia mais utilizada no mundo. Uma de suas principais aplicações é na geração de energia elétrica. Apesar do crescente aumento da representatividade de energias renováveis na composição da matriz energética, a utilização do carvão mineral ainda vai continuar significativa por um bom tempo. No Brasil, o Rio Grande do Sul possui as maiores jazidas deste minério. Sua utilização traz desenvolvimento socioeconômico e estabilidade energética. Uma forma de diminuir seus impactos ambientais é o beneficiamento. Por isso, a maior parte do carvão produzido e consumido no nosso país é beneficiada. Esse processo gera o resíduo chamado de ganga. A produção de nanopartículas de óxido ferro, a partir da ganga do beneficiamento gravimétrico, proporciona uma alternativa de utilização desse rejeito na produção de um material tecnológico nobre. As nanopartículas de óxido de ferro têm uma ampla gama de aplicações pela alta reatividade e características magnéticas. No melhor

do nosso saber, não há trabalho propondo a produção de nanopartículas de óxido de ferro diretamente da ganga do beneficiamento gravimétrico do carvão mineral nacional.

As nanopartículas de óxido de ferro produzidas pela rota proposta são materiais sustentáveis, considerando que partem da utilização de um resíduo considerado problemático como matéria prima. Outro aspecto de sustentabilidade é o incentivo a utilização de um produto nacional, através de metodologias simples e efetivas de síntese. Suas aplicações tendem auxiliar no tratamento de problemas ambientais que causam preocupações e impactos na sustentabilidade, tanto ao nível da utilização de carvão mineral para geração termelétrica como da sociedade como um todo.

### **3 REFERENCIAL TEÓRICO**

#### **3.1 Principais fontes de geração de energia**

Considerando a correlação entre o desenvolvimento e disponibilidade de energia<sup>16; 17</sup>, há necessidade de diversificação da matriz energética utilizando fontes alternativas, de forma a evitar vulnerabilidade pela escassez de combustíveis fósseis ou variações de condições naturais que afetem uma determinada fonte alternativa<sup>18</sup>. As fontes de energia podem ser renováveis ou não renováveis.

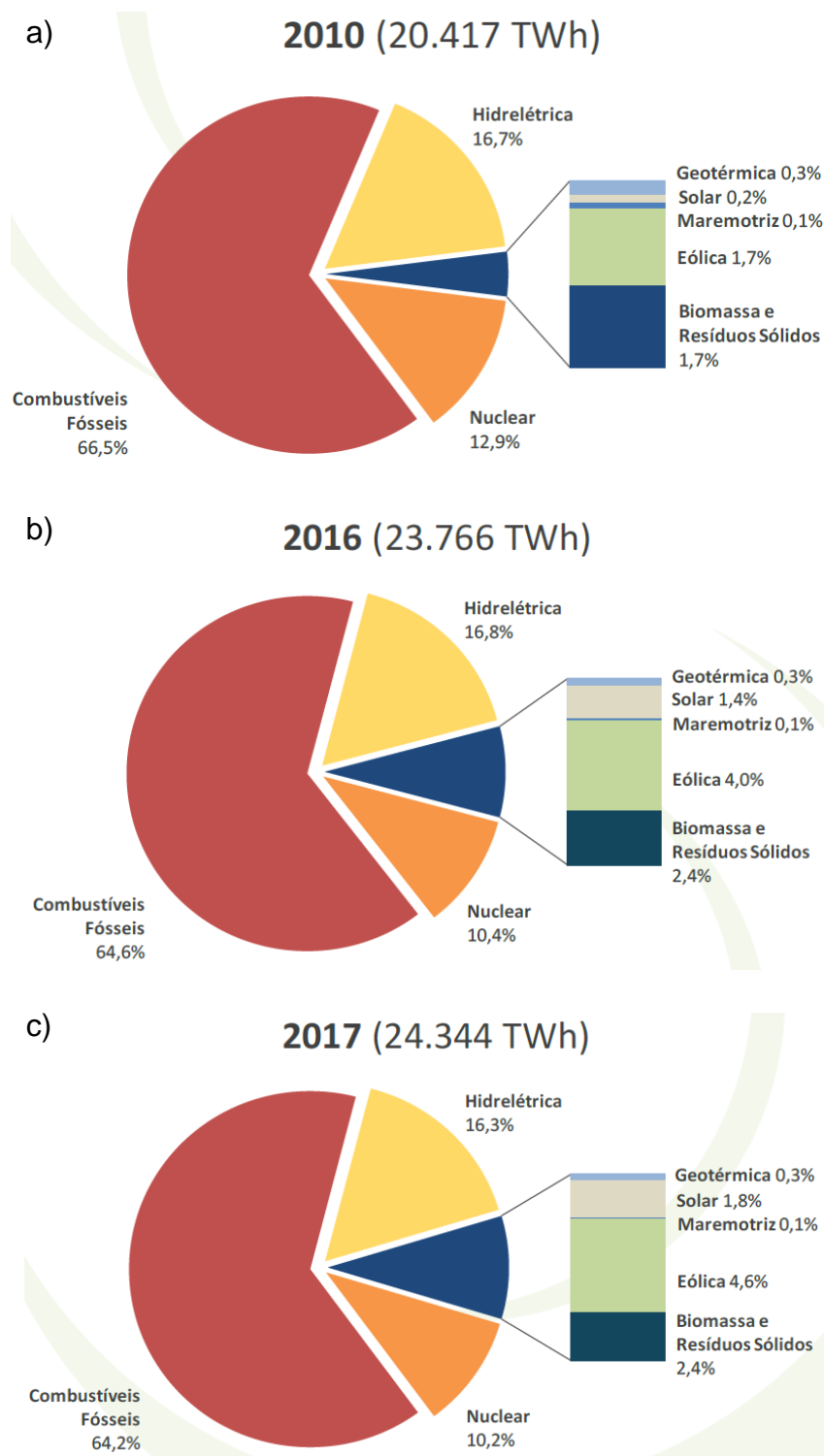
##### **3.1.1 Energias renováveis**

Energias renováveis são aquelas derivadas de processos naturais que são reabastecidos em uma taxa mais rápida do que são consumidos, podendo ser destacadas a solar, a eólica, a geotérmica, a hídrica, os biocombustíveis, a biomassa<sup>19</sup>, a oceânica e a base de hidrogênio<sup>20</sup>. Por serem energias provenientes de ciclos de transformação da energia solar, as energias renováveis não alteram o balanço térmico do planeta<sup>18</sup>.

As principais vantagens dessas fontes de energia são ser um recurso inesgotável, causar baixo impacto ambiental, permitir a diversificação da matriz energética, evitando vulnerabilidades, proporcionar o aproveitamento dos recursos locais, eliminando a dependência de outros países e, ainda, a possibilidade de utilização de infraestrutura adaptada às condições específicas regionais<sup>17; 21</sup>.

No atual contexto mundial, a escassez de petróleo e elevação de preços, agravadas pelo conflito entre Rússia e Ucrânia<sup>22</sup>, somada aos efeitos da queima de combustíveis fósseis no clima, têm impulsionado a pesquisa de alternativas renováveis na produção de energia<sup>18</sup>. Na Figura 1, pode ser observado um aumento da representatividade das energias renováveis na geração de energia elétrica no mundo.

Figura 1 – Geração de energia elétrica mundial por tipo de fonte de energia: a) em 2010, b) em 2016 e c) em 2017.



Fonte: Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020 da Empresa de Pesquisa Energética <sup>23</sup>.

Na Figura 1, a soma das energias renováveis (hidrelétricas, geotérmicas, solar, maremotriz, eólica, biomassa e resíduos sólidos) passou de 19,0% em 2010 para 23,1% em 2017, aumento de 4,1% de participação na matriz energética.

O Brasil possui grande biodiversidade, o que proporciona oportunidade de geração de energia por vários meios alternativos, desde hidrelétricas, biomassa, álcool entre outros, fazendo com que o país possa se destacar no cenário mundial. Em 2017 o país contribuiu em 4,2% de geração por fontes alternativas no mundo, ficando em 7º lugar no ranking, o que representou cerca de 45% de sua matriz energética<sup>23</sup>.

Apesar das energias renováveis possuírem vários aspectos positivos, há também aspectos negativos, como em toda produção de energia<sup>17</sup>. A principal desvantagem apontada na literatura é a sazonalidade, ou seja, o período e a quantidade de energia disponível dependem de fatores da natureza, podendo acontecer escassez em determinados momentos. Este é um ponto crucial, haja vista que o suprimento de energia está diretamente relacionado ao desenvolvimento e bem-estar da sociedade. Outras desvantagens citadas são a necessidade de grandes áreas para sua implementação e impactos ambientais durante a implantação. Também ocorre o deslocamento de comunidades da área onde os empreendimentos são instalados, bem como o oposto, comunidades indo para o redor da área onde operam. Há, ainda, efeitos nocivos sobre a saúde por ruídos e intermitência luminosa, alterações do ecossistema e fluxo migratório de animais. Também existe a necessidade de construção de redes de transporte e distribuição elétrica próximas do local de geração, o que causa impactos ambientais<sup>7; 17; 19</sup>.

### **3.1.2 Energias não renováveis**

Energias não renováveis são aquelas cuja disponibilidade é finita ou esgotável. Vale notar que, apesar da possibilidade de haver meios naturais de reposição, esses processos são lentos, na casa de milhões de anos, necessitando condições muito específicas, entre elas temperatura e pressão<sup>24</sup>. São as fontes de energia mais utilizadas atualmente<sup>7</sup> e, conforme mostrado na Figura 1, em 2017 representavam 74,4% (combustíveis fósseis e nucleares somados) da utilização mundial. Fazem parte desse grupo de fontes de energia o petróleo, o carvão mineral, o gás natural e a energia nuclear<sup>20; 24</sup>.

Dentre as principais vantagens está a disponibilidade, não dependendo de fatores sazonais, proporcionando confiabilidade no fornecimento de energia

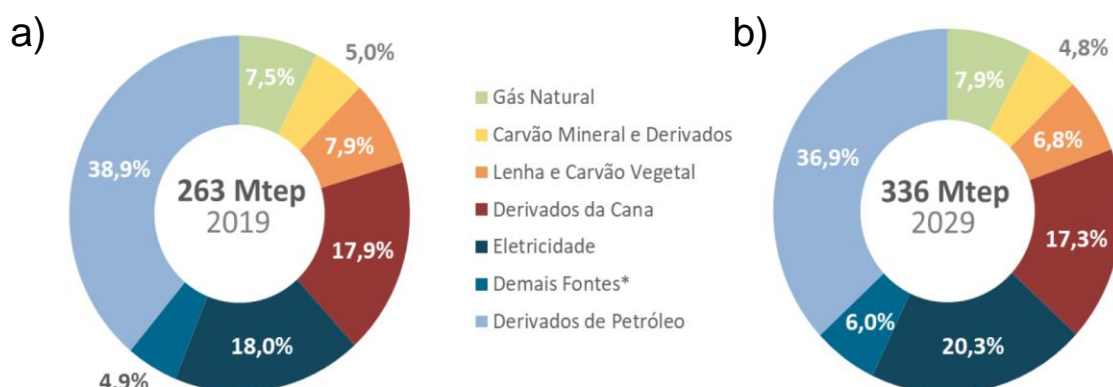
(talvez o maior diferencial e a razão da predominância dentre as fontes de energia utilizadas). Outra vantagem é o custo, mais baixo que o das energias renováveis. A tecnologia é madura, como no caso do carvão, combustível abundante, que conta com uma estrutura bem desenvolvida de leis, regramentos e regulação, desde a implantação, operação, transmissão e distribuição. Fontes de energia não renováveis possuem facilidade de transporte e comércio entre países, bem como alta capacidade energética<sup>24; 25</sup>.

Existem duas desvantagens principais. A primeira é o fato de serem recursos finitos, suas reservas se esgotam<sup>21</sup>. A outra é o impacto ambiental. Os danos ambientais provêm da emissão de CO<sub>2</sub> e outros gases de efeito estufa sem que haja um ciclo de captação compensatório<sup>26</sup> ou, ainda, do contato nocivo acidental com ecossistemas, como no caso de derramamentos. Outras desvantagens podem ser citadas, dependendo da fonte, como a dependência de outras nações produtoras (petróleo e gás natural, por exemplo), ocupação de grandes áreas (carvão mineral), liberação de partículas radioativas e tóxicas (carvão) e fato de poder ser explosivo (gás natural e derivados do petróleo)<sup>24</sup>.

Apesar das desvantagens citadas, a substituição de energias não renováveis por fontes renováveis leva tempo. No Brasil, há uma previsão de redução das fontes não renováveis na composição da matriz energética. Mas, ainda em 2029, seu emprego será bastante significativo, conforme informações do Plano de Desenvolvimento Energético 2029<sup>27</sup> (Figura 2).



Figura 2 – Consumo de energia no Brasil por fonte: a) em 2019 e b) projeção para 2029.



Notas: \*Inclui biodiesel, lixívia, outras renováveis e outras não renováveis.

Fonte: extraído do Plano de Desenvolvimento Energético 2029 da EPE <sup>27</sup>.

Pelo apresentado na Figura 2, as energias não renováveis como gás natural, carvão mineral e derivados do petróleo serão as fontes de energia majoritárias no Brasil em 2029. Observa-se, ainda, que o carvão mineral seguirá com seu espaço como fonte de energia, mesmo com um ligeiro declínio.

### 3.2 Geração termelétrica a carvão mineral

O carvão mineral é minério mais abundante no mundo<sup>1</sup>. Suas principais aplicações são na geração termelétrica e na siderurgia<sup>24</sup>. A maior parte da geração elétrica mundial, cerca de 40%, vem desse combustível fóssil <sup>28</sup>. No Brasil, em 2019 a geração termelétrica representou 1,9% da capacidade instalada e 2,4% da geração elétrica realizada<sup>23</sup>. Para o futuro, está prevista a retirada de operação de parte do parque termelétrico a carvão. Essa retirada deve ser compensada por programas de modernização e ganho de eficiência, chamados de retrofit, bem como estão previstos novos empreendimentos<sup>27</sup>. As principais vantagens desta fonte de energia são o custo, a disponibilidade abundante e sem características de sazonalidade, assim como a estrutura comercial consolidada<sup>14</sup>; <sup>24</sup>. Entretanto, esse tipo de termelétrica utiliza um recurso finito como combustível e gera resíduos que trazem preocupações do ponto de vista ambiental, tais como:

- efluentes líquidos: água com contaminantes<sup>28; 29</sup>;
- resíduos sólidos da combustão: cinzas leves ou volantes, cinzas pesadas ou de fundo de caldeira e escória de caldeira<sup>30</sup>;

- resíduos sólidos do processo de dessulfurização<sup>31</sup>;
- resíduos sólidos do beneficiamento do carvão mineral usado como combustível<sup>10; 32</sup>;
- emissões gasosas e de arraste: material particulado, óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)<sup>26</sup>;  
33.

Os níveis de emissões de efluentes permitidos são determinados por órgãos governamentais<sup>29</sup>. Ainda que operação ocorra dentro dos limites legais, é sempre conveniente o aprimoramento do controle, do tratamento e da destinação de resíduos. E o reaproveitamento de resíduos se destaca em relevância e adequação para o quesito destinação.

### **3.3 Aproveitamento de resíduos sólidos de geração termelétrica a carvão mineral**

Alguns trabalhos propõem o aproveitamento de resíduos de termelétricas a carvão mineral. Esses trabalhos demonstram tanto a preocupação com a destinação dos resíduos, mitigando seus efeitos nocivos, como a relevância dos produtos obtidos a partir desses materiais descartados, com alto potencial de aplicabilidade.

Sulfato de ferro é um material utilizado no tratamento de água bruta para torná-la potável e foi produzido a partir da pirita obtida dos resíduos do carvão mineral. A síntese foi feita em laboratório através da oxidação da pirita em meio aquoso numa coluna de lixiviação de leito fixo, em ambiente oxidante, com a presença de bactérias acidofílicas (*acidithiobacillus ferrooxidans*). Comparado ao sulfato férrico comercial, o desempenho no tratamento de água bruta foi similar, de forma que foi obtida água tratada que atendeu aos padrões brasileiros de potabilidade<sup>34</sup>.

Outra possibilidade de aproveitamento de resíduos de termelétricas é a produção de material compósito formado por uma matriz polimérica agregando reforço de carvão mineral em proporções que variam de 20% a 80%. O reforço proporciona incremento na reometria ao torque, aumento de até 140% na tensão de ruptura, elevação 400% do módulo de elasticidade e, ainda, aumento na dureza e na temperatura de degradação. Testes de ecotoxicidade indicam um

material atóxico. A fabricação de tijolos de encaixe, telhas, produtos de arquitetura e/ou design de interiores são possíveis aplicações para o composto<sup>35</sup>.

As cinzas da queima do carvão mineral podem servir de precursores para a elaboração de materiais tecnológicos. Um exemplo é a produção de zeólitas tipo A que podem ser feitas tanto a partir das cinzas leves, também chamadas de cinzas volantes, como das cinzas de ciclone e das cinzas pesadas, também conhecidas como cinzas de fundo. O material produzido é identificado como zeólita A na fase cristalina com traços de quartzo, havendo predominância de formas cúbicas bem definidas. Quanto à utilização, podem ser aplicadas no tratamento de água da indústria de detergentes, no tratamento de efluentes radioativos e industriais, assim como na adsorção do dióxido de carbono. A produção a partir de cinzas apresenta vantagens sobre outros métodos, como tempo de execução, aplicabilidade a qualquer tipo de cinza, temperatura mais baixa que em outros processos, bem como não precisar de semente para direcionamento da estrutura cristalina. Outra vantagem é, obviamente, a destinação das cinzas, resíduo muitas vezes problemático<sup>36</sup>.

Mais um exemplo de aproveitamento das cinzas leves é a produção de nano partículas de ferro. Yoon *et al.*<sup>14</sup> desenvolveram uma rota para a produção de nanopartículas de ferro zerovalente a partir da cinza leve da queima do carvão mineral em termelétricas. O processo basicamente consistiu da dissolução da cinza leve em ácido clorídrico, quelação seletiva de Fe em HCl utilizando metilisobutilcetona, da redução do Fe quelatado em nanopartículas de ferro zero valentes através da reação com NaBH<sub>4</sub>. Foram produzidas nanopartículas de ferro similares às produzidas a partir de reagente comercial. Ainda foi constatada a viabilidade da reciclagem do ácido clorídrico e do metilisobutilcetona utilizados no processo, dentro de limites de perda de rendimento. Em teste de aplicação na degradação oxidativa de laranja de metila por reação de Fenton, foi obtida uma descoloração acima de 96% assim como redução de 22% do carbono orgânico total após 7 minutos de reação, indicando o potencial de degradação de poluentes.

Outra abordagem para obtenção de nanopartículas de ferro a partir da cinza leve foi bem sucedida, tendo como principais etapas a dissolução da cinza leve em água deionizada, separação da porção magnética com imã, digestão em HCl, redução por NaBH<sub>4</sub> e separação magnética das nanopartículas de ferro. As

nanopartículas produzidas a partir da cinza leve apresentaram características similares às produzidas a partir do cloreto férrico, um reagente comercial, exceto o resultado do BET para área superficial, que foi menos da metade da obtida pelas nanopartículas produzidas a partir do reagente comercial. No teste feito para tratamento de drenagem ácida de mina, as nanopartículas de ferro feitas a partir da cinza leve apresentaram melhor desempenho que as feitas com reagente comercial na redução das concentrações de K, Mn e Ti e ligeiramente inferior na elevação do pH, na diminuição condutividade elétrica, na redução da concentração de Li, Sr, Ba, B, Al, Na e Co e na dessorção dos elementos adsorvidos após algum tempo. Mesmo assim, a redução das concentrações dos contaminantes foi significativa, validando o processo<sup>37</sup>.

Também existem possibilidades de aplicação e aproveitamento da ganga do beneficiamento do carvão mineral, outro resíduo de geração termelétrica. Luo *et al.*<sup>10</sup> propuseram uma rota para produção de alumina, tobermorite e óxido de titânio, silício a partir da ganga do beneficiamento de carvão. Foi obtido concentrado de alumina com 69,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e razão em massa de alumina para sílica (Al/Si) de 5,9. Também foram obtidos bigodes de tobermorita pura com 1,1 nm e material rico em  $\text{TiO}_2$  contendo 33% de  $\text{TiO}_2$ . Além disso, a taxa real de digestão da alumina do concentrado de alumina atinge 80,4% a 270°C por 40 min no processo Bayer.

A ganga também pode servir de matéria prima para a produção de geopolímeros pela ativação alcalina e calcinação, onde os minerais que compõe a ganga se decompõem em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . Em condições otimizadas e tempo suficiente de polimerização, a resistência a compressão pode chegar a 65 MPa<sup>9</sup>.

Como aditivo no cimento Portland comum, a ganga proporciona melhores resultados em termos de resistência à flexão do concreto do que a sílica ativa comumente estudada, bem como proporciona maior resistência, durabilidade e facilidade de trabalhar durante a aplicação. Por poder ser fonte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que melhora a ligação do concreto, proporciona redução da penetração de íons cloreto, diminuindo a corrosão do aço do concreto armado<sup>9</sup>.

Possuindo comportamento pozolânico, a ganga também se destaca na melhoria de solos de baixa resistência quando utilizada juntamente com cimento Portland comum, aumentando a resistência máxima e reduzindo o tempo para que

esta seja atingida, desde que sejam estudadas proporções ideais para cada aplicação em função do tipo de solo<sup>9</sup>.

Outra aplicação conjunta com cimento Portland é na solidificação de efluentes de esgoto urbano nos aterros municipais, onde sua abundância como resíduo descartado se torna vantajosa<sup>9</sup>.

A utilização da ganga também é vantajosa na proteção de solo de aterros sanitários por sua capacidade de sorção de metais pesados, como  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , tanto aplicada sozinha como em conjunto com outros materiais como argila<sup>9</sup>.

Cloreto férrico de polialumínio, um novo tipo de coagulante de alta eficiência, pode ser obtido de gangas do carvão mineral que contenham alto teor de ferro em um processo que envolve como principais etapas a calcinação, reação com  $CaF_2$  e ácido clorídrico, oxidação por  $CaCO_3$  e aquecimento por microondas. A taxa de extração de íons de alumínio chega a 90% e a de íons de ferro a 91%. Comparado a produtos comerciais no tratamento de água residual de mina de carvão, o coagulante produzido a partir da ganga obteve uma remoção de turbidez de 99,6% contra 96,4% do policloreto de alumínio (PAC) e 93,7% do cloreto de ferro polimérico (PAF ou estruturas aromáticas porosas)<sup>8</sup>.

Conforme demonstrado nas aplicações apresentadas, a possibilidade de utilização de resíduos de termelétricas é concreta e variada, incluindo produção de materiais tecnológicos em escala nanométrica, cujas propriedades podem ser distintas das dos materiais a granel (bulk), proporcionando possibilidades para novas aplicações.

### **3.4 Nanotecnologia e nanopartículas**

O termo nanotecnologia apresenta duas definições principais<sup>12</sup>. A primeira vem do Comitê Técnico da Organização Internacional de Padronizações (ISO – TC *International Organization for Standardization – Technical Committee*), definindo como sendo a compreensão e controle da matéria e processos em escala nanométrica, associando ao tamanho que, em geral (mas não exclusivamente), deve ser de até 100 nanômetros em uma ou mais dimensões; ainda condicionando ao surgimento propriedades ligadas ao tamanho, viabilizando a possibilidade de novas aplicações. A outra definição vem pela Iniciativa Nacional de Nanotecnologia nos Estados Unidos (NNI – *The National Nanotechnology*

*Initiative*), que conceitua como a utilização de propriedades dos materiais em nanoescala, propriedades estas distintas daquelas na escala dos átomos, das moléculas e da matéria a granel (bulk), utilizando em aplicações que aproveitem suas vantagens. As definições envolvem não somente as dimensões, mas as propriedades que são diretamente ligadas à nanoescala<sup>12; 13</sup>. Zarbin<sup>38</sup> apresenta o conceito de tamanho crítico que é o tamanho de partícula a partir do qual o material apresenta propriedades diferenciadas. Ou seja, não basta que as partículas que compõe o material estejam em escala nanométrica, mas a dimensão deve ter uma redução específica para que seja obtida uma propriedade diferente ou mesmo nova em relação a tamanhos maiores, sendo a magnitude desta redução uma característica de cada material.

As nanopartículas podem oferecer uma série de propriedades físicas vantajosas como cor, índice de opacidade, capacidade de absorção e reflexão de luz e radiação UV, elasticidade, ductilidade, resistência à tração e flexão, hidrofiliabilidade, hidrofobicidade, capacidade de ficar em suspensão, de difusão e de sedimentação, condutividade, semicondutividade, resistividade e condutividade térmica, proporcionando um amplo campo de aplicações. Por terem alta capacidade reativa, também oferecem propriedades químicas interessantes, de acordo com sua estabilidade, podendo encontrar aplicações como antibactericida, antifúngico, degradação de poluentes entre outras aplicações<sup>14; 41</sup>.

A nomenclatura dos materiais nanoestruturados pode ser feita a partir de suas formas e dimensões individuais, desde que ao menos uma das dimensões esteja em escala nanométrica, conforme definição anterior, podendo ser denominados como partículas, tubos, fios, filmes, flocos ou reservatórios<sup>12</sup>. Uma classificação das nanopartículas é como orgânica, inorgânica, baseadas em carbono (foleno, grafeno, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e carbono escuro), baseadas em metal e baseadas em óxido<sup>13</sup>. Também podem ser chamadas zero dimensionais ou nano pontos, unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais, conforme as dimensões que possuem. As nanopartículas variam em forma, tamanho e estrutura. Quanto à forma, existem várias possibilidades, desde cones, núcleo oco, espiral, plana entre outras. O tamanho varia conforme já comentado. Podem ter várias formas de superfície e ainda se organizar de forma cristalina ou amorfa<sup>13</sup>.

Partindo-se de um problema ou uma necessidade específica, começa a pesquisa de um material que possua propriedades para atender os requisitos. Essas propriedades a serem buscadas devem estar bem definidas. Tendo-se essa definição, é traçada qual a composição química e que tipo de estrutura deve possuir. Após, é investigada a forma ou síntese capaz de produzir exatamente aquele material com a composição química e estrutura desejada<sup>38</sup>. A relação área por volume normalmente é bem maior quando os materiais estão estruturados por nanopartículas, o que pode alterar suas propriedades, aumentando, por exemplo, a reatividade do material. As propriedades diferenciadas dos nanomateriais propiciam soluções às mais diversas áreas<sup>12; 13; 38</sup>.

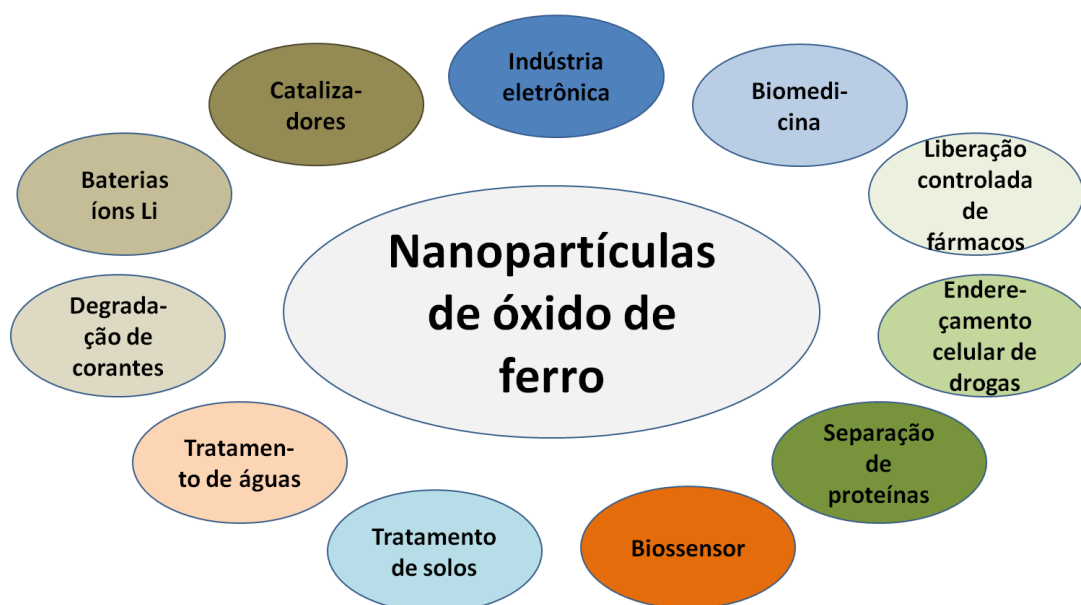
Os principais processos de síntese envolvem abordagens *bottom-up* e *top down*. Os métodos *bottom-up* partem de átomos para formar grupos de nanopartículas e os principais tipos são o sol-gel, o spinning, a deposição química no vapor, a pirólise e a biossíntese. Já os métodos *top-down* consistem na redução de dimensões da matéria prima bruta até a escala nanométrica, podendo ser destacados a moagem, a nanolitografia, a ablação a laser, a pulverização catódica e a decomposição térmica<sup>14; 41</sup>. Muitas nanoestruturas ainda não estão acessíveis. Na natureza, há vários materiais que funcionam em nanoescala. O estudo pode levar ao conhecimento de novos fenômenos e propriedades<sup>12</sup>.

Os métodos químicos apresentam vantagens sobre os demais, como maior controle do material produzido, tanto em composição como de tamanho, forma, propriedades químicas, físicas, elétricas, magnéticas e óticas. Também permitem a funcionalização da superfície das nanopartículas, de forma a conciliar mais de uma característica no mesmo material. Ainda, a probabilidade de contaminação nesses processos é bem menor. Por isso são métodos muito utilizados na produção de nanomateriais<sup>39; 40</sup>. Entre estes métodos, a síntese hidrotérmica se destaca pela simplicidade, reações mais controláveis, controle das características de formação, morfologia e dimensional dos materiais obtidos, mesmo com temperaturas inferiores a 200°C<sup>41</sup>.

### 3.5 Nanopartículas de óxido de ferro

Ferro é o quarto elemento mais abundante na Terra<sup>14; 42</sup> e o que tem as melhores características ferromagnéticas a temperaturas ambientes ou próximas dela. Por esses fatores, tem despertado grande interesse e uma ampla gama de aplicações<sup>42</sup>. Nanopartículas de ferro são altamente reativas, com grande capacidade de redução, bem como de adsorção, podendo possuir propriedades superparamagnéticas. Essas características permitem soluções para um amplo campo de aplicações, como biomedicina, eletrônica, armazenamento de dados, catálise e outros<sup>12</sup>, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Aplicações das nanopartículas de óxido de ferro.



Fonte: o autor.

Existem várias técnicas para a produção de nanomateriais contendo ferro, tais como métodos baseados no mercúrio, decomposição térmica, redução de óxidos e sais de ferro, micela reversa, decomposição em vapor e métodos de redução mecânica como moagem e decomposição sônica<sup>37; 42</sup>. Os métodos químicos e físicos apresentam como principais desafios o custo elevado e a produção de resíduos tóxicos. Esses problemas podem ser superados pela chamada síntese verde ou biossíntese, onde microorganismos, plantas e fungos são utilizados com sucesso na produção de nanopartículas, apresentando como principais vantagens a redução de custos, resíduos menos perigosos do ponto de



vista ambiental, maior controle da morfologia e tamanho das partículas produzidas<sup>43</sup>. Ainda assim, a possibilidade de produção por processos químicos constitui uma vantagem<sup>12</sup>.

Não apenas materiais comerciais, como sais férricos, podem ser usados na elaboração de nanopartículas com ferro. Métodos utilizando a cinza da queima do carvão mineral indicam a possibilidade de usar produtos alternativos como precursores, inclusive alguns resíduos, de forma a obter duplo benefício: primeiramente a transformação de um material descartado em outro tecnológico e útil, segundo a despoluição obtida com as aplicações das nanopartículas<sup>14; 37</sup>. Nessa linha, o aproveitamento de resíduos orgânicos, tanto na síntese de nanopartículas de ferro, como na construção de compósitos<sup>43; 44</sup> mostra viabilidade e potencial de uso.

Dentre as aplicações de nanopartículas superparamagnéticas na biomedicina, podem ser citados os exames por imagem (ressonância magnética e fluorescência), a hipertermia, a liberação controlada de drogas, os marcadores celulares entre outras<sup>12</sup>.

As propriedades das nanopartículas de ferro também são interessantes na mitigação de problemas ambientais<sup>14</sup>. Nanopartículas de materiais, tais como óxidos de ferro, ferro zero valente e compósitos tem a capacidade de degradar uma ampla gama de poluentes, como antibióticos e remédios<sup>43; 45</sup>, corantes industriais<sup>14; 43</sup>, poluentes agrícolas<sup>46</sup>, metais pesados<sup>43; 44</sup> e hidrocarbonetos clorados<sup>47; 48</sup>. Também são aplicáveis no tratamento de águas residuais, em barreiras reativas permeáveis, para destruir ou estabilizar hidrocarbonetos alógenos, tetracloreto de carbono e policloreto bifenílicos e uma ampla variedade de contaminantes ambientais comuns, como solventes orgânicos clorados, pesticidas organoclorados, corantes orgânicos, vários compostos inorgânicos e íons metálico<sup>37; 49</sup>. As propriedades redutivas do ferro elementar também podem ser usadas para reduzir as concentrações de metais na água através de alterações no estado de oxidação e/ou por adsorção<sup>37</sup>.

Para o tratamento de efluentes líquidos e recuperação de áreas degradadas, os processos oxidativos avançados, como as reações de Fenton e Foto-Fenton, que utilizam nanopartículas de óxidos de ferro, representam uma possibilidade que tem chamado a atenção dos pesquisadores. Essas reações possuem importantes limitações<sup>45; 50</sup> que podem ser superadas pela otimização de

parâmetros da reação<sup>51</sup>, introdução de catalisadores<sup>50</sup> e também de compósitos<sup>45</sup>. Outras formas de tratamento consistem da aplicação direta de nanopartículas de ferro zero valente<sup>52; 53</sup>, óxidos de ferro<sup>14; 37</sup> e compósitos contendo óxido de ferro<sup>44; 54</sup>.

Também no tratamento de contaminação do solo, a utilização de nanomateriais com ferro se mostra bastante adequada. Os principais métodos usam a aplicação de nanopartículas contendo ferro diretamente no solo<sup>46; 55</sup>, havendo outras metodologias interessantes como aplicação conjunta com organismos vivos, obtendo efeito sinérgico no tratamento<sup>48</sup>.

Algumas técnicas simples podem potencializar os resultados da aplicação de nanopartículas de ferro tradicionais, como a utilização de corrente elétrica<sup>47</sup> ou mesmo aplicação conjunta com invertebrados<sup>48</sup>. Essas técnicas inferem que a pesquisa contínua pode trazer várias outras abordagens com resultados similarmente incrementados.

Outro aspecto vantajoso da utilização de nanopartículas de ferro é a possibilidade de reutilização por alguns ciclos<sup>14; 44; 45</sup>, diminuindo o gasto e o impacto das sínteses.

Pelas propriedades, ampla gama de aplicações e possibilidade do uso de resíduos como matéria-prima, fica demonstrada a importância da produção de nanopartículas de óxido de ferro via rota química e a partir de um resíduo descartado, foco deste trabalho.

## 4 EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

A amostra de ganga de carvão mineral foi coletada no silo de rejeitos do sistema de beneficiamento de carvão mineral da Usina Termelétrica Candiota III da Companhia de Geração e Transmissão de Energia Elétrica do Sul do Brasil, CGT Eletrosul.

O ácido clorídrico (HCl) citado como reagente neste trabalho é da marca CRQ Química.

Foram utilizados filtros de papel com 150 mm de diâmetro e gramatura 80.

O cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), usado como reagente, é identificado por Cloreto de Ferro III (ico) Hexahidratado P. A., marca Vetec, teor entre 97,0% e 102,0%.

O tiocianato de amônio ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ), utilizado como reagente, é identificado por Tiocianato de Amônio P. A., marca Dinâmica, teor mínimo de 97,5%).

O reagente citrato de sódio dihidratado [ $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{OONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] possui nomenclatura comercial de Citrato de Sódio Dihidratado P. A. (marca NEON, teor mínimo 99,0%).

### 4.2 Métodos

No laboratório LATRAM da UNIPAMPA, Campus Caçapava do Sul, RS, foi feita a britagem da amostra de ganga para redução de tamanho de partículas utilizando um britador de mandíbulas (marca Solab, modelo SL – 800). Para evitar a contaminação por resíduos de materiais anteriormente britados no equipamento, uma pequena quantidade de ganga foi processada e descartada. A quantidade restante foi britada em uma única passagem pelo britador. A ganga britada foi colocada em uma bandeja. Utilizando uma pequena pá, foram efetuadas 6 transferências/tombos de uma bandeja a outra fazendo coletas sucessivas das bordas externas da pilha da primeira bandeja, buscando percorrer um trajeto espiral externo. Cada porção coletada com a pá foi depositada no centro da outra bandeja, de maneira que o material fosse escorrendo e espalhando naturalmente pela gravidade na pilha que se formava, de forma que a amostra fosse homogeneizada.

A ganga britada foi colocada para secagem em estufa a 70°C por aproximadamente 20 horas. Após secagem, a amostra foi moída em moinho de bolas (marca Marconi, modelo MA 500) por uma hora. O produto da moagem foi peneirado em peneira de 60 MESH (abertura 250 µm) e foram coletadas as porções do material retido e do material passante na peneira.

#### **4.2.1 Extração dos íons de ferro da ganga**

Em béqueres de 250 mL, foram adicionados 5 g de ganga passante na peneira de 60 MESH, 25 mL com uma solução aquosa de HCl (14,8%) e submetidos à agitação de 1500 rpm por 2 ou 4 horas. Após a agitação, o conteúdo de cada um dos béqueres foi filtrado com filtro de papel e a solução resultante (extrato) foi armazenada.

#### **4.2.2 Determinação da quantidade de ferro extraída da ganga**

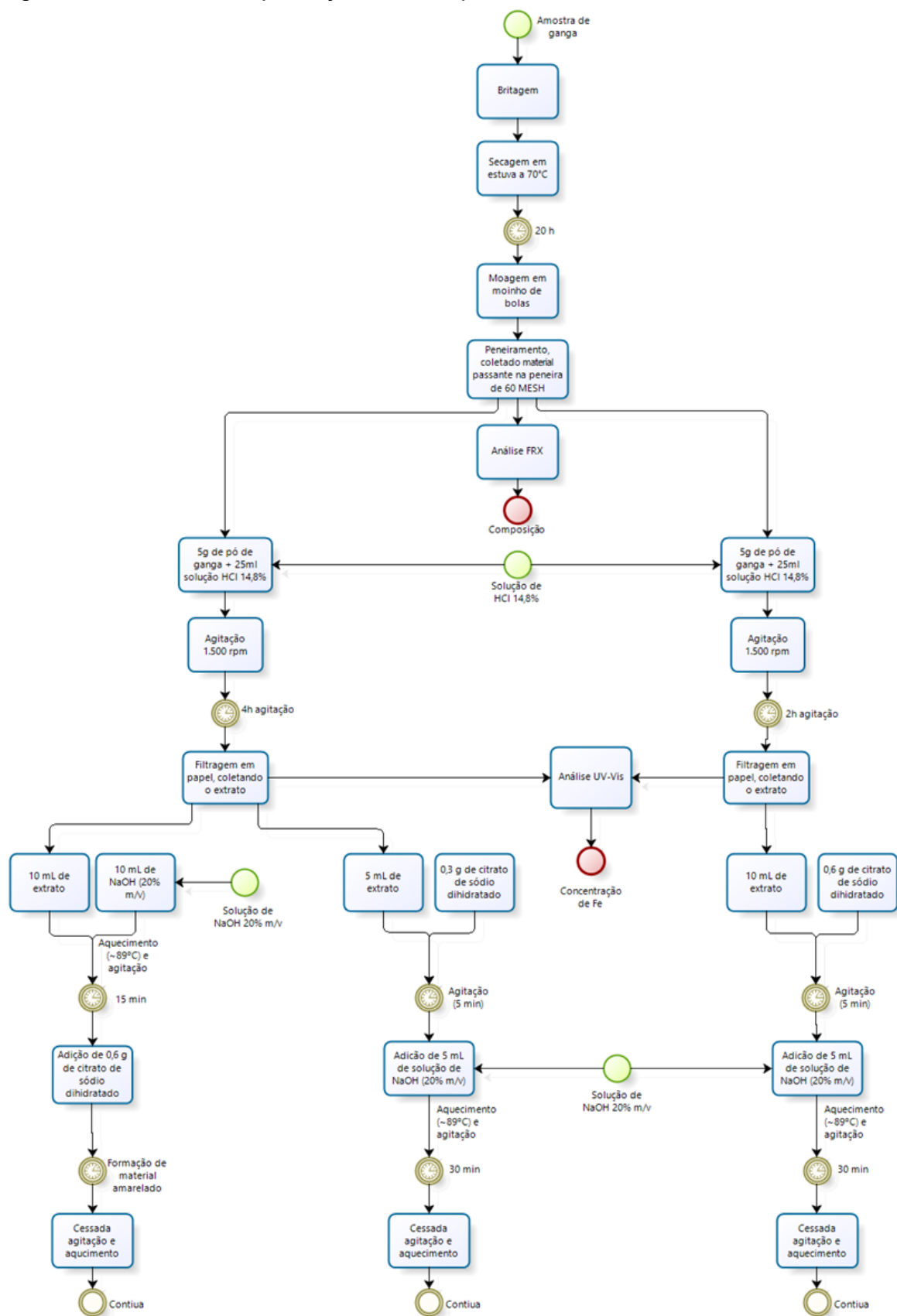
Para determinar a concentração de íons de ferro extraída da ganga, foi executado o método colorimétrico tradicional utilizando o tiocianato de amônio (NH<sub>4</sub>SCN) e a espectrofotometria no UV-Vis<sup>56</sup>.

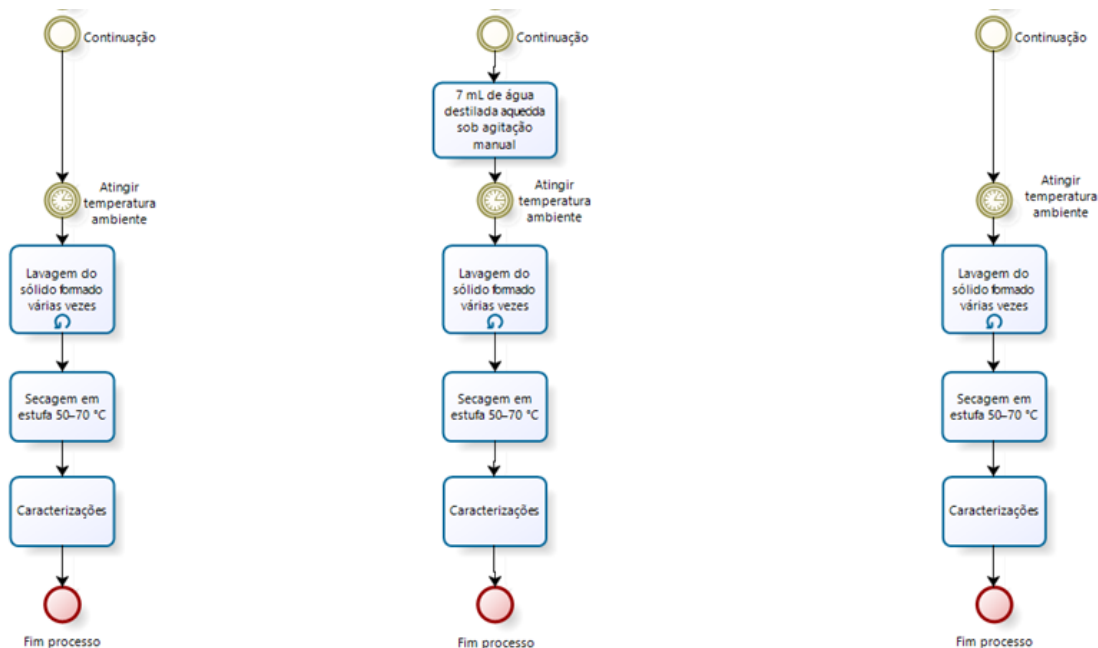
Inicialmente construiu-se uma curva analítica utilizando uma solução aquosa de 0,27 g/L de cloreto férrico, uma solução aquosa de 152,8 g/L de tiocianato de amônio e uma solução aquosa 14,8% de ácido clorídrico. Foram feitas leituras de absorvância no UV-Vis nas faixas de comprimento de onda de 300 – 600 nm com incremento de 10 nm.

#### **4.2.3 Síntese das nanopartículas**

Com o extrato da ganga, foram feitas as sínteses das nanopartículas, conforme fluxograma esquemático a seguir.

Figura 4 – Processo de produção de nanopartículas de óxido de ferro.





Fonte: o autor.

#### 4.2.3.1 Primeira síntese

Em um Erlenmeyer de 250 mL, foram colocados sob agitação 10 mL do extrato de 4 h de dissolução ácida e 10 mL de solução aquosa de NaOH 20% m/v. A solução foi aquecida até começar a borbulhar, com temperatura chegando a aproximadamente 89°C e ficou sob agitação por 15 minutos. Após esse período, foram adicionados 0,6 g de citrato de sódio dihidratado, mantendo a agitação e a temperatura até a formação de um material amarelado. Então, foram cessadas a agitação e o aquecimento. Quando a amostra atingiu a temperatura ambiente, foi transferida para um frasco e retirada a porção líquida. A porção sólida foi lavada com água destilada várias vezes. Na sequência, foi feita a secagem em estufa com temperatura 50 – 70°C. A amostra formada nessa síntese será chamada de **4hagNaOHci**.

A identificação das amostras, neste trabalho, é feita por siglas. Os 3 primeiros caracteres indicam o tempo, em horas, de dissolução ácida sob agitação do extrato utilizado para a síntese. Os 6 caracteres seguintes indicam a ordem de adição das soluções de hidróxido de sódio e de citrato de sódio dihidratado. A Figura 5 demonstra esquematicamente o significado das siglas adotadas:

Figura 5 – Significado das siglas usadas para denominar as amostras.

1ª síntese:	<b>4hag</b>	<b>NaOHCi</b>
2ª síntese:	<b>2hag</b>	<b>CiNaOH</b>
3ª síntese:	<b>4hag</b>	<b>CiNaOH</b>
	Tempo de extração ácida	Ordem de adição dos reagentes

Fonte: o autor.

#### 4.2.3.2 Segunda síntese

Em um Erlenmeyer de 250 mL, foram colocados sob agitação 10 mL do extrato de 2 h de dissolução ácida e 0,6 g de citrato de sódio dihidratado. Quando dissolveu, foi aplicado aquecimento até a solução começar a borbulhar, o que ocorreu ao atingir aproximadamente 89°C. Em seguida, foram adicionados 10 mL de solução aquosa de NaOH 20% m/v, mantida a agitação e temperatura por 30 minutos e cessados agitação e aquecimento. Quando a amostra atingiu a temperatura ambiente, foi transferida para um frasco e foi retirada a porção líquida. A porção sólida foi lavada com água destilada várias vezes. Após, foi feita a secagem em estufa com temperatura 50 – 70°C. A amostra formada nessa síntese será chamada de **2hagCiNaOH**.

#### 4.2.3.3 Terceira síntese

Em um Erlenmeyer de 125 mL, foram colocados sob agitação 5 mL do extrato de 4 h de dissolução ácida e 0,3 g de citrato de sódio dihidratado. Quando dissolveu, foi aplicado aquecimento até a solução começar a borbulhar (cerca de 89°C) e adicionados 5 mL de solução aquosa de NaOH 20% m/v. Transcorridos 30 minutos, foram cessados agitação e aquecimento, observando que a amostra estava quase seca. Foram adicionados 7,0 mL de água destilada aquecida e foi homogeneizado através de agitação manual. Quando a amostra atingiu a temperatura ambiente, foi transferida para um frasco e foi retirada a porção líquida. A porção sólida foi lavada com água destilada várias vezes. A amostra formada nessa síntese será chamada de **4hagCiNaOH**.

Após a lavagem, as amostras das sínteses foram transferidas para placas de vidro e colocadas para secagem em estufa entre 50 – 70°C.

### **4.3 Técnicas de caracterização**

#### **4.3.1 Espectroscopia de fluorescência de raio X (FRX)**

Foi utilizado um Espectrômetro de Fluorescência de Raio X, marca Brüker, modelo S1 TurboSD Handheld XRF Analyser, para análise química da ganga britada, da porção de ganga moída passante na peneira de 60 MESH e da porção retida na mesma peneira. As análises foram feitas no laboratório LATRAM da UNIPAMPA, Campus Caçapava do Sul, RS.

#### **4.3.2 Espectrofotometria do extrato no UV-Vis**

A concentração de ferro no extrato foi determinada por espectrofotometria no UV-Vis em um espectrofotômetro BEL SP 2000 UV, a partir da leitura da absorbância da dispersão de óxido de ferro no comprimento de onda de 480 nm e utilizando a equação obtida no levantamento da curva analítica para determinar o teor de ferro. As análises foram feitas no laboratório do GQ MATE da UNIPAMPA, Campus Caçapava do Sul, RS.

#### **4.3.3 Espectrofotometria das amostras no UV-Vis**

As amostras produzidas passaram por análise de espectrofotometria no UV-Vis realizadas em um espectrofotômetro Kasuaki IL-593, na faixa de 190 – 800 nm com incremento de 2 nm. As análises foram feitas no laboratório do GQ MATE da UNIPAMPA, Campus Caçapava do Sul, RS.

#### **4.3.4 Difractometria de Raios X (DRX)**

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando a geometria de Bragg-Brentano (Theta/2Theta) em um difratômetro Rigaku, modelo ULTIMA IV, com raio de 285 mm. O equipamento opera com radiação da linha Kalfa do cobre aplicando uma potência no tubo de raios X de 1 kW (40 kV/20 mA) e comprimento de onda de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm). O conjunto de fendas selecionado foi DS= $\frac{2}{3}$  de graus,



DHL = 10 mm,  $SS=2/3$  de graus, RS = 0,3 mm e fendas Soller de 5 graus entre as fendas DS e DHL. O passo das medições foi de 0,05 graus com um tempo de integração de 1 s por ponto para todas as medidas. As medições foram efetuadas na UNIPAMPA, Campus Bagé.

#### **4.3.5 Espectroscopia Raman**

As análises por espectroscopia Raman foram efetuadas à temperatura ambiente utilizando um espectrômetro Confocal Raman Voyage, BWTEK, com comprimento de onda de excitação de 785 nm, largura de linha < 0,03 nm e resolução espectral de  $3 \text{ cm}^{-1}$ . As análises foram efetuadas na UNIPAMPA, Campus Bagé.

#### **4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Para a obtenção das imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as amostras dos materiais produzidos foram analisadas em um microscópio MIRA 3 FEG-SEM. As amostras foram dispostas em fitas dupla-face de cobre, previamente coladas sobre o porta amostras. A tensão da fonte utilizada foi de 10 kV. Estas caracterizações foram realizadas no Laboratório do Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná (GQM – UFPR).

#### **4.3.7 Espectroscopia de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)**

A análise de tamanho das amostras através de Espectroscopia de Espalhamento Dinâmico de Luz foi efetuada em um equipamento Microtrac S3500 Particle Size Analyser do laboratório LATRAM da UNIPAMPA, Campus Caçapava do Sul, RS.

#### **4.3.8 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)**

As amostras foram caracterizadas por FTIR-NIR no modo de refletância total atenuada (ATR) em um equipamento Bruker Vertex 80. Foram realizadas varreduras na região de 200 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Cada espectro foi acumulado 128 vezes,

com uma resolução de  $1\text{ cm}^{-1}$ . As espectroscopias no infravermelho foram realizadas no Laboratório do Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná (GQM – UFPR).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da ganga

Para determinação da composição química da ganga, foram coletadas amostras da ganga britada, da ganga moída passante na peneira de 60 MESH e da ganga moída retida na peneira de 60 MESH e foi efetuada a análise de fluorescência de raios X (FRX). Os percentuais obtidos estão apresentados na Tabela 1 e a representação gráfica na Figura 6.

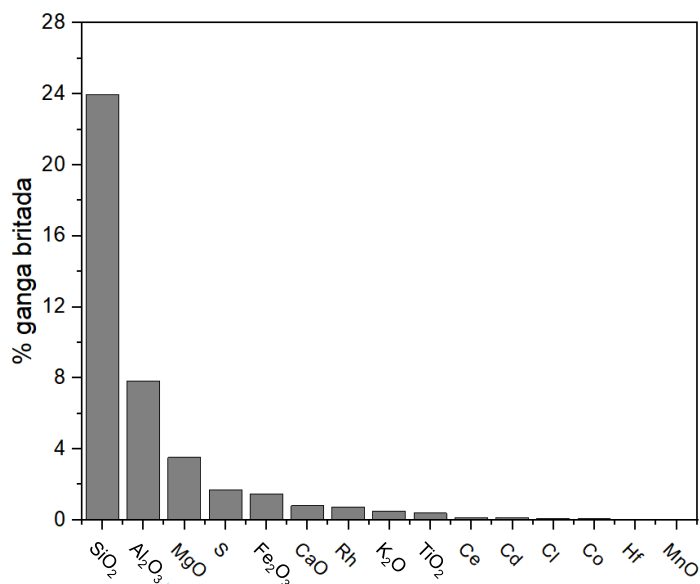
Tabela 1 – Principais elementos da composição da ganga.

Elemento	FRX		
	% na ganga britada (%)	% na ganga moída passante peneira 60 MESH	% na ganga moída retida peneira 60 MESH
<b>SiO<sub>2</sub></b>	24,00	39,47	20,67
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,81	10,47	5,46
<b>MgO</b>	3,50	2,94	4,10
<b>S</b>	1,69	2,59	1,65
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,46	2,18	1,44
<b>CaO</b>	0,77	1,10	1,31
<b>Rh</b>	0,70	1,04	0,47
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,48	0,62	0,33
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,35	0,38	0,28
<b>Ce</b>	0,10	0,13	0,10
<b>Cd</b>	0,09	0,10	0,09
<b>Cl</b>	0,06	0,04	0,08
<b>Co</b>	0,04	0,03	0,02
<b>Hf</b>	0,02	0,02	0,01
<b>MnO</b>	0,01	0,01	

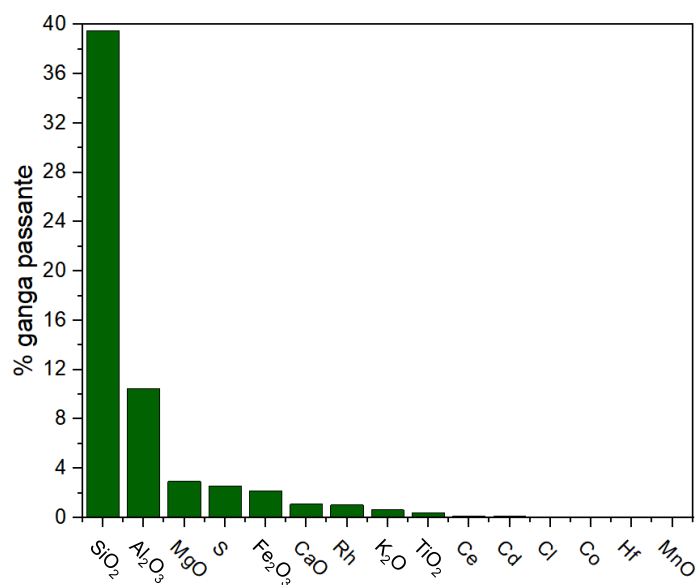
Fonte: o autor.

Figura 6 – Principais elementos na composição a) ganga britada, b) ganga moída passante na peneira de 60 MESH e c) ganga moída retida na peneira de 60 MESH.

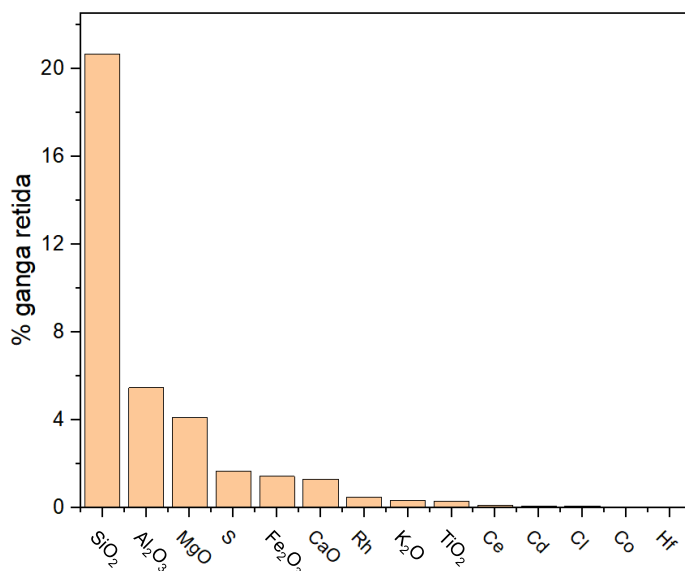
a) **FRX ganga britada**



b) **FRX ganga passante na peneira de 60 MESH**



c) **FRX Ganga retida na peneira de 60 MESH**



Fonte: o autor.

Alguns compostos apresentam maior índice de moabilidade, resultando numa menor granulometria para o mesmo tempo de moagem. É o que pode ser observado na Tabela 1, onde a proporção de certos elementos é maior nas granulometrias mais finas (passantes na peneira de 60 MESH) do que no material inicial, ganga britada, e maior ainda que no material retido.

Conforme demonstram a Tabela 1 e a Figura 6, o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é um dos principais componentes da ganga. O valor obtido de 1,46% de óxido de ferro corresponde a 1,02% de ferro, valor muito inferior aos 21,7 g/kg ou 2,17% registrados em documentação interna da empresa CGT Eletrosul. A diferença pode ser atribuída à utilização de equipamento do tipo portátil. Esses equipamentos retornam medições úteis como indicativos da composição e da proporção relativa entre cada componente, mas carecem de precisão em termos de valores percentuais de cada componente. Também deve ser considerada a origem da amostra, já que os dados da documentação da empresa provêm de outra amostra de ganga de uma produção bem mais antiga. A própria característica do material, um resíduo complexo formado por vários elementos e materiais e que possui muitas variações na composição, justifica a diferença observada. Os resultados também se alinham

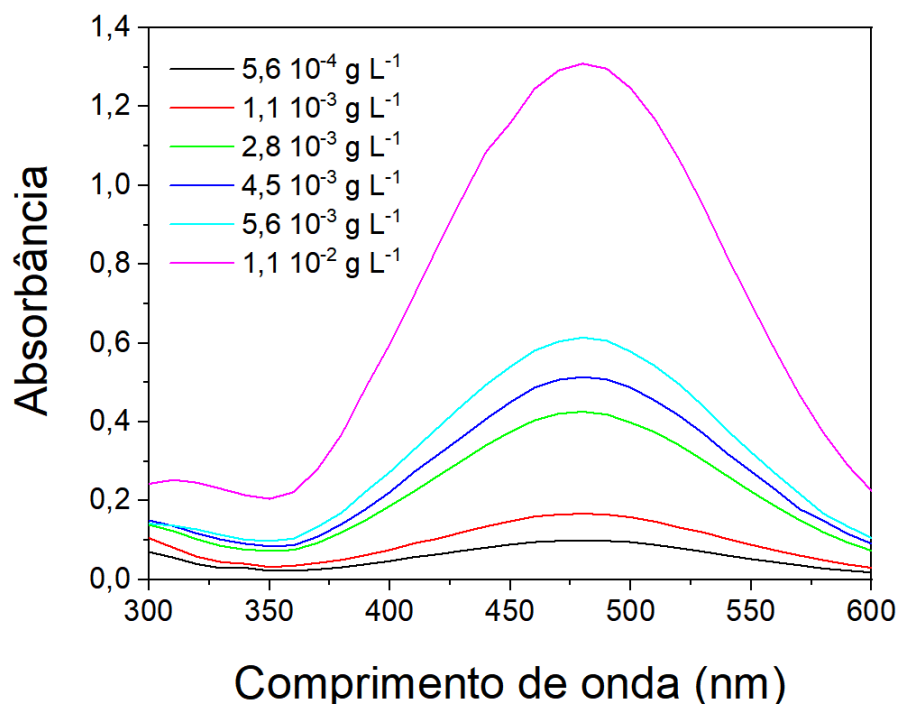
ao que é citado na literatura, onde o teor de ferro depende da jazida e da partida da amostra.

Para maior controle do precursor das sínteses, foi feita a análise por espectroscopia Raman. Esse resultado será discutido conjuntamente com os resultados para as amostras sintetizadas.

## 5.2 Quantidade de ferro extraída

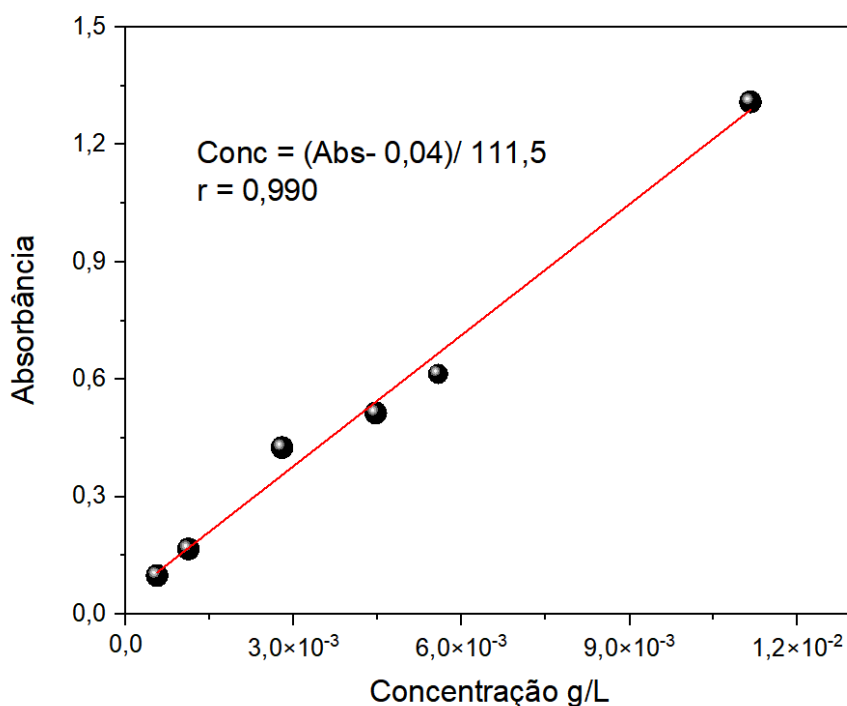
Utilizando o método colorimétrico tradicional com tiocianato de amônio ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) e a espectrofotometria no UV-Vis, a máxima absorvância ocorreu no comprimento de onda de 480 nm (Figura 7). Com as leituras de absorvância nas faixas de comprimento de onda de 300 – 600 nm e incremento de 10 nm, foi construída a curva analítica utilizando regressão linear das absorvâncias em função das concentrações de ferro para os seus máximos de absorção (Figura 8).

Figura 7 – Espectros de absorção de UV-Vis obtidos para a construção da curva analítica com diferentes concentrações de ferro II.



Fonte: o autor.

Figura 8 – Curva analítica da análise UV-Vis obtida pela regressão linear da relação entre a absorbância e a concentração de ferro.



Fonte: o autor.

Da mesma forma que foi obtida a curva analítica da absorbância do UV-Vis, também se obteve a sua equação (Equação 1) que relaciona a concentração de ferro em função da absorbância.

Equação 1 – Relação entre concentração de ferro e absorbância ao UV-Vis.

$$\text{Concentração} = \frac{\text{Abs}_{480} - 0,04}{111,5} \quad (1)$$

Os 5 g de ganga moída e passante na peneira de 60 MESH utilizados nas sínteses correspondem a 7,21 g de ganga britada, seguindo a proporção obtida no peneiramento. A análise por FRX indicou um percentual de 1,02% de ferro na ganga, de onde se obtém 73,6 mg de ferro disponíveis inicialmente.

Com os valores de absorbância obtidos na análise de UV-Vis do extrato da ganga de 2 h de dissolução ácida, do extrato da ganga de 4 h de dissolução ácida e utilizando a Equação 1, chegou-se as concentrações de 474,6 mg/L de Fe no extrato de 2 h de dissolução e 508,2 mg/L de Fe no extrato de 4 h de dissolução. Considerando o volume utilizado de 25 mL, a quantidade de ferro extraída para 2

horas de dissolução foi de 11,86 mg de ferro, cujo percentual de extração foi de 16,11% em relação ao ferro existente na ganga. Já para a amostra de 4 horas de dissolução, a quantidade extraída de Fe foi de 12,71 mg, correspondendo a 17,26% do ferro disponível na ganga.

Um dos fatores que podem ter minimizado a extração de ferro são componentes de alta dureza na ganga, ligados ao ferro, que impediram a total moagem, parcela esta que não foi utilizada na dissolução ácida. Outro fator que pode ter interferido na dissolução do ferro é a capacidade de adsorção dos materiais carbonosos, especialmente o carvão mineral, que pode ter adsorvido o ferro, impedindo a extração. Outra hipótese é que tenha ocorrido a ligação do ferro com outros elementos, considerando que o carvão mineral é um material complexo, formado por vários materiais e, especialmente sua ganga, contém uma série de componentes heterogêneos. Seguindo a linha da complexidade da matriz de composição do carvão e da ganga, o ferro, além de ligado, pode ter ficado enclausurado, sem ser liberado na extração. Também é possível que a solução de HCl não tenha tido uma concentração suficiente de forma a promover uma maior taxa de extração de ferro. De qualquer forma, a quantidade obtida foi significativa e suficiente para a síntese de nanomateriais.

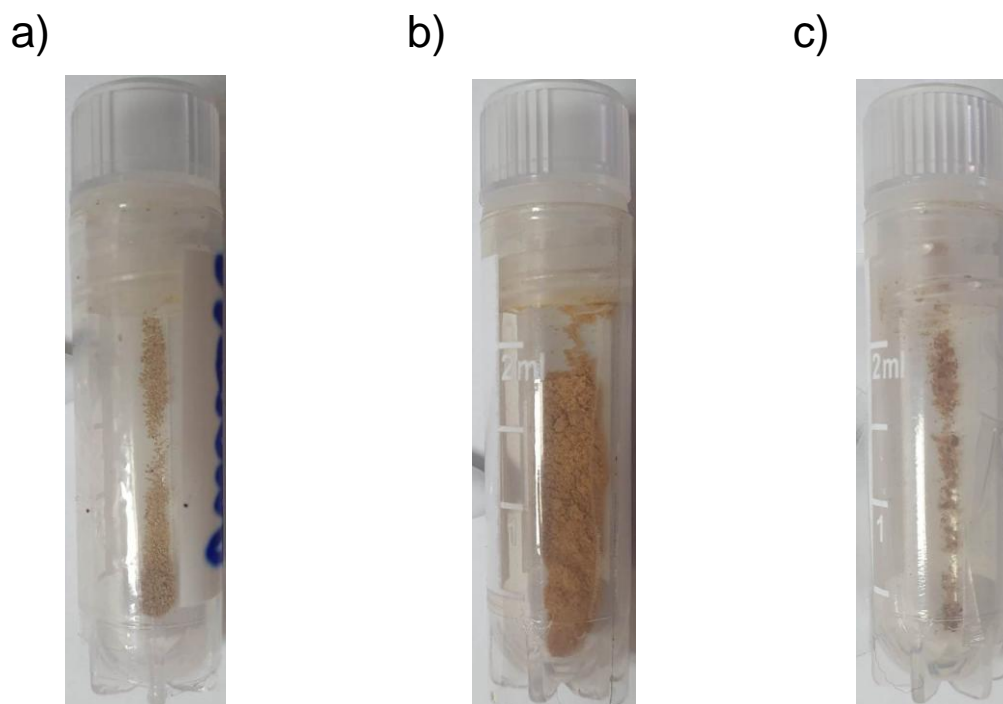
A diferença de 1,15% de Fe extraído a mais ao passar de 2 horas para 4 horas de extração não justifica a energia e recursos gastos. Entretanto, considerando a complexidade de materiais na formação do carvão mineral e da ganga, optou-se por também realizar sínteses com o extrato de 4 horas de agitação para averiguar a possível influência de elementos não detectados e que só se dissolvem com um tempo maior de extração.

### **5.3 Caracterização das amostras**

As amostras das sínteses são apresentadas na Figura 9. O aspecto visual dos três materiais ficou bastante próximo, cuja coloração castanha amarelada é atribuível a óxidos de ferro II, com ligeira diferença de tonalidade, condizendo com os resultados da análise de DRX.



Figura 9 – a) amostra 4hagNaOHCi, b) amostra 2hagCiNaOH e c) amostra 4hagCiNaOH.

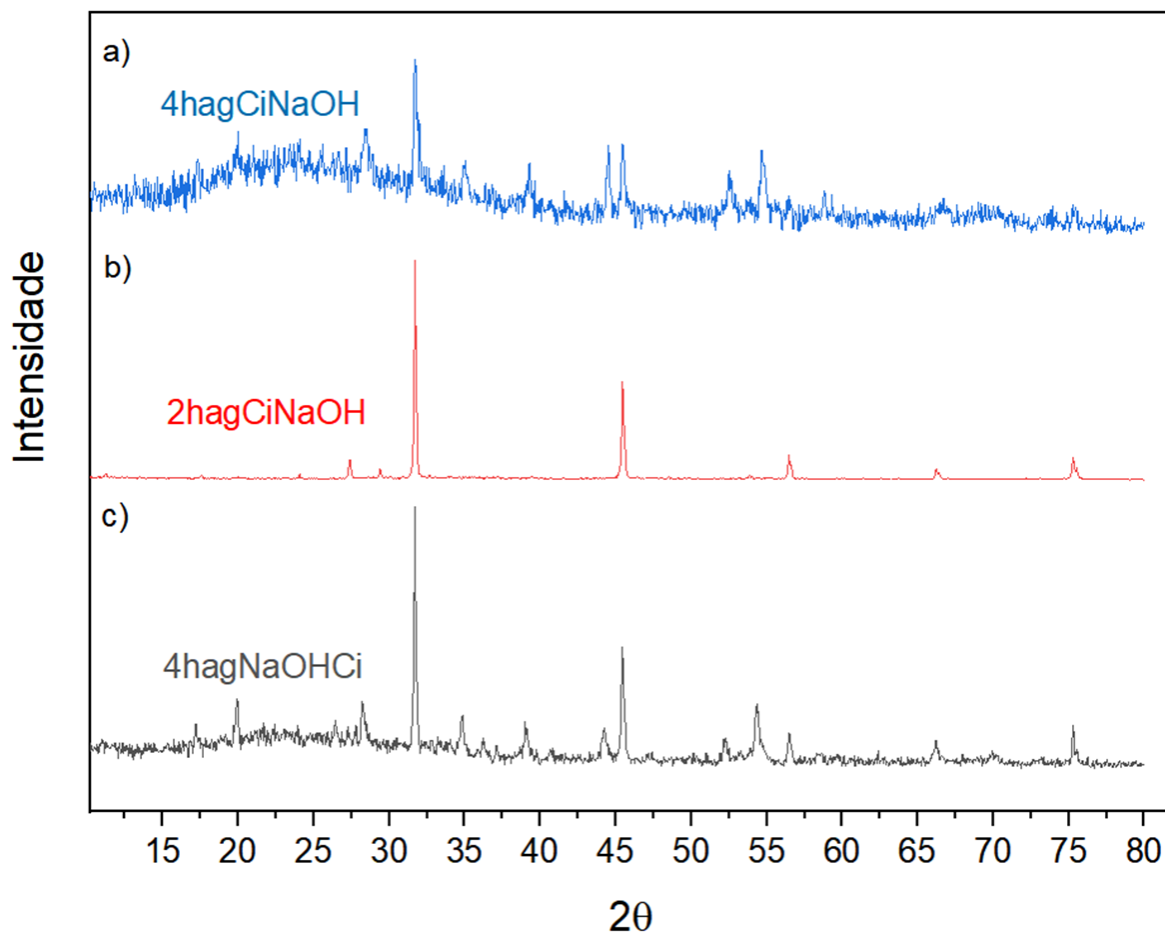


Fonte: o autor.

### 5.3.1 Análise de difração de raios X (DRX)

Os materiais 4hagNaOHCi, 2hagCiNaOH e 4hagCiNaOH foram analisados por difratometria de raios X para investigação de sua estrutura cristalina. A Figura 10 mostra os respectivos difratogramas.

Figura 10 – Difratogramas da análise de DRX das amostras das sínteses: a) 4hagCiNaOH, b) 2hagCiNaOH e c) 4hagCiNaOH.



Fonte: o autor.

As três amostras apresentaram picos predominantes comuns em  $2\theta \sim 31,70^\circ$  e  $\sim 45,45^\circ$ . Os picos mais largos apresentados pelo 4hagCiNaOH indicam a formação de partículas com cristaltos de menor tamanho, enquanto que os picos estreitos do 2hagCiNaOH demonstram partículas maiores, em concordância com o resultados da MEV. Também se observa que um período maior de agitação na dissolução ácida, 4 h em relação a 2 h, permitiu a extração de outros elementos além de ferro, fato evidenciado pelos inúmeros picos de menor intensidade nos difratogramas de DRX da 4hagNaOHCi e da 4hagCiNaOH. Conforme Tabela 2, os picos principais podem ser atribuídos a óxidos de ferro. Interessante notar picos atribuíveis ao  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , uma fase do óxido de ferro que possui propriedades intermediárias entre as fases  $\alpha$  e  $\gamma$ <sup>57</sup> cujo alto valor de campo magnético coercitivo a temperatura ambiente<sup>58</sup> e capacidade de ressonância ferromagnética têm despertado interesse<sup>59</sup>.

Também existem vários picos atribuíveis ao óxido de alumínio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , indicando a formação de uma mistura. O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possui diversas fases termodinamicamente metaestáveis<sup>60</sup>, o que explica a diversidade de difratogramas de FRX existentes, apresentando alta variação de valores e distribuição, distintas entre si<sup>61</sup>. Esses resultados inferem uma mistura entre óxidos de ferro e óxidos de alumínio nos materiais produzidos. Considerando o aspecto visual de coloração do extrato e o das amostras finais, a proporção de óxidos de ferro é preponderante sobre os demais.

Os principais picos ocorreram  $31,7^\circ$  (mais intenso) e  $45,45^\circ$ , diferindo dos obtidos por trabalhos que utilizaram outro resíduo do carvão mineral, a cinza, os quais apresentaram  $34,8^\circ$  e  $44,7^\circ$  (mais intenso)<sup>37</sup> e  $44,6^\circ$  (mais intenso),  $65,0^\circ$  e  $82,3^\circ$ <sup>14</sup>. Essas diferenças podem ser atribuídas à estrutura cristalina dos materiais, de forma que os picos correspondem à orientação de planos basais distintos. Um dos trabalhos possui picos menos intensos<sup>37</sup> que os deste trabalho, mas nos dois trabalhos a partir de cinza leve, a variação do sinal de resposta é ampla formando uma linha espessa ou ruidosa no gráfico, comportamento similar ao apresentado pelas amostras oriundas de 4 horas de extração ácida, indicando possível presença de pequenas quantidades de outros elementos. Já na abordagem da síntese hidrotérmica de oxi-hidróxidos e óxidos mistos de Fe-Al<sup>41</sup>, percebe-se a similaridade de vários picos menores e a formação de diversos materiais, da mesma forma que ocorreu nas amostras obtidas das sínteses. Outra vez existe maior correspondência com as amostras sintetizadas a partir do extrato de 4 horas de extração ácida, inferindo a formação de misturas de compostos de ferro com compostos de alumínio quando são utilizados precursores que contêm quantidades significativas destes elementos.

Tabela 2 – Picos dos difratogramas de DRX das diferentes amostras. Continua.

Fase cristalina	Amostra	Picos $2\theta$ ( $^\circ$ )
	4hagNaOHCi	$31,70^{57; 58; 59; 62}$ , $34,85^{57; 59}$ , $39,00^{59}$ , $45,45^{57; 59; 62}$
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2hagCiNaOH	$27,40^{59}$ , $31,70^{57; 58; 59; 62}$ , $45,45^{57; 59; 62}$
	4hagCiNaOH	$28,40^{57}$ , $31,70^{57; 58; 59; 62}$ , $39,30^{59}$ , $44,50^{59}$ , $45,45^{57; 59; 62}$ , $52,50^{57; 59; 62}$

Tabela 2 – Picos dos difratogramas de DRX das diferentes amostras. Continuação.

	4hagNaOHCi	28,20 <sup>63</sup> ; 31,70 <sup>58</sup>
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2hagCiNaOH	31,70 <sup>58</sup>
	4hagCiNaOH	28,40 <sup>63</sup> ; 31,70 <sup>58</sup> ; 35,05 <sup>58</sup>
Hematita	4hagNaOHCi	40,65; 40,85 <sup>41</sup> ; 45,45 <sup>64</sup> ; 54,35; 62,40 <sup>41</sup>
( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2hagCiNaOH	24,05 <sup>41</sup> ; 45,45 <sup>64</sup>
	4hagCiNaOH	24,10; 28,40 <sup>58</sup> ; 33,60; 35,05 <sup>41</sup> ; 45,45 <sup>64</sup>
	4hagNaOHCi	31,70 <sup>64; 65; 66</sup> ; 45,45 <sup>64; 66</sup> ; 56,50; 75,25 <sup>66</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2hagCiNaOH	31,70 <sup>64; 65; 66</sup> ; 45,45 <sup>64</sup> ; 56,45; 75,30 <sup>66</sup>
	4hagCiNaOH	31,70 <sup>64; 65; 66</sup> ; 35,05 <sup>65</sup> ; 45,45 <sup>64</sup> ; 52,50 <sup>65</sup> ; 56,45; 75,30 <sup>66</sup>
	4hagNaOHCi	45,45 <sup>67</sup> ; 54,35 <sup>67</sup>
Al/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2hagCiNaOH	45,45 <sup>67</sup>
	4hagCiNaOH	44,50; 45,45; 54,65 <sup>67</sup>
	4hagNaOHCi	56,50 <sup>68</sup>
Magnetita	2hagCiNaOH	56,45 <sup>68</sup>
(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	4hagCiNaOH	56,45 <sup>68</sup>
	4hagNaOHCi	56,50 <sup>69</sup>
Fe(OH) <sub>2</sub>	2hagCiNaOH	56,45 <sup>69</sup>
	4hagCiNaOH	56,45 <sup>69</sup>
Óxido de ferro	4hagNaOHCi	29,40 <sup>41</sup>
hidratado	4hagCiNaOH	35,05 <sup>41</sup>
	4hagNaOHCi	17,20; 19,90; 28,20; 31,70; 34,85; 39,00; 44,25; 45,45 <sup>61</sup> ; 52,30 <sup>61; 69; 70</sup> ; 54,35; 56,50; 66,20; 75,30 <sup>61</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2hagCiNaOH	17,55; 27,40; 29,40; 31,70; 45,45; 53,85; 54,65; 56,45; 66,25; 75,30 <sup>61</sup>
	4hagCiNaOH	13,15; 17,35; 20,00; 31,70; 35,05; 39,30; 44,50; 45,45; 52,50; 56,45; 66,70; 75,25 <sup>61</sup>
	4hagNaOHCi	19,90; 39,00; 45,45; 66,20 <sup>60</sup>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2hagCiNaOH	45,45; 66,25 <sup>60</sup>
	4hagCiNaOH	39,30; 45,45 <sup>60</sup>

Tabela 2 – Picos dos difratogramas de DRX das diferentes amostras. Conclusão.

	4hagNaOHCi	19,90; 45,45; 66,20 <sup>60</sup>
$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2hagCiNaOH	45,45; 66,25 <sup>60</sup>
	4hagCiNaOH	45,45 <sup>60</sup>
$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4hagNaOHCi	19,90; 31,70; 45,45; 66,20 <sup>60</sup>
	2hagCiNaOH	31,70; 45,45; 66,25 <sup>60</sup>
	4hagCiNaOH	31,70; 39,30; 45,45 <sup>60</sup>
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4hagNaOHCi	34,85 <sup>71</sup> ; 45,45 <sup>60</sup> ; 66,20 <sup>70; 71</sup>
	2hagCiNaOH	45,45 <sup>60</sup> ; 66,25 <sup>70; 71</sup>
Hidróxido	4hagCiNaOH	35,05 <sup>70; 71; 72</sup> ; 45,45 <sup>60</sup> ; 52,50 <sup>72; 73</sup> ; 66,70 <sup>70; 71</sup>
	4hagNaOHCi	31,70; 36,20; 39,00 <sup>41</sup>
carbonato de ferro e amônio hidratado	2hagCiNaOH	11,25; 31,70 <sup>41</sup>
	4hagCiNaOH	31,70; 39,30 <sup>41</sup>
Hidroxinitrato de ferro	2hagCiNaOH	17,55; 29,40 <sup>41</sup>
Hidroxicarbonato de ferro	4hagNaOHCi	36,20 <sup>41</sup>
	2hagCiNaOH	29,40 <sup>41</sup>
Hidroxicarbonato de ferro hidratado	4hagNaOHCi	21,65; 29,45; 27,25 <sup>41</sup>
	2hagCiNaOH	17,55; 29,40 <sup>41</sup>
	4hagCiNaOH	28,40 <sup>41</sup>
Hidroxiclreto de alumínio	4hagNaOHCi	39,00 <sup>41</sup>
	4hagCiNaOH	39,30 <sup>41</sup>
Óxido de alumínio	4hagCiNaOH	45,45; 47,40 <sup>41</sup>
	4hagNaOHCi	45,45 <sup>41</sup>
	4hagCiNaOH	45,45 <sup>41</sup>

Fonte: o autor.

### 5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 11 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura das 3 amostras. Nela é possível observar que a 4hagNaOHCi é composta por partículas esféricas, conforme destacado nos círculos, havendo também algumas placas de dimensões bem maiores, semelhantes a folhas amassadas, assinaladas

nas setas da Figura 11a, b e c. A Figura 11c, com maior ampliação, mostra o detalhe da forma das partículas, corroborando a morfologia esférica.

Já na amostra 2hagCiNaOH, observam-se duas morfologias diferentes, sendo uma delas partículas elipsoidais maiores, coalescidas entre si, conforme setas nas Figura 11d, e e f. Nos espaços entre as partículas maiores, há partículas esféricas de dimensão muito reduzidas, com diâmetros em escala nanométrica, destacadas na Figura 11f.

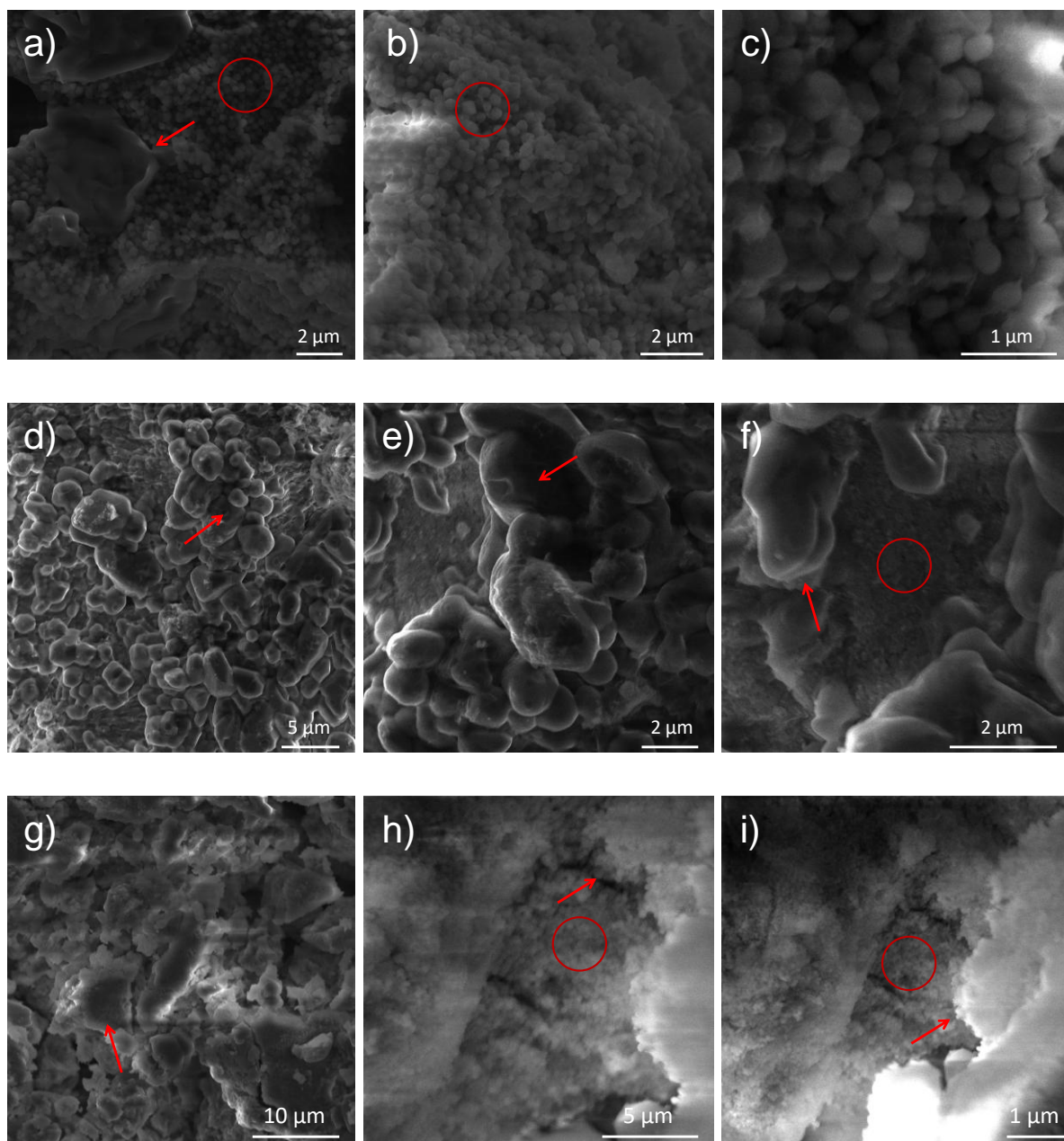
A 4hagCiNaOH é formada por placas disformes, aparentemente originadas pela coalescência de partículas menores, já que é possível visualizar partículas coalescidas nas bordas das placas (setas nas Figura 11h e i). Entre as placas, existem partículas esféricas de dimensões muito reduzidas, em escala nanométrica (círculos Figura 11h e i).

Nas 3 amostras houve a formação de placas, aparentemente pela coalescência das partículas. A formação de partículas esféricas de menor dimensão também pode ser vista nas imagens de maior magnificação das 3 amostras.

A tendência de aglomeração de partículas de ferro é apontada em outros trabalhos como consequência da alta reatividade e da grande área superficial das partículas de ferro<sup>14; 37</sup>. Esse processo pode ser acentuado na secagem<sup>68</sup>.

Os resultados obtidos indicam que a adição do passivante citrato de sódio depois da alteração do pH proporcionou a formação de partículas esféricas mais uniformes, com menor tendência à coalescência entre elas. Quando o citrato de sódio é acrescentado antes do ajuste do pH, há maior tendência de coalescência das partículas, formando placas de grande dimensão. Ainda nesse caso, as partículas tendem a não crescer tanto, ficando com formato esférico e dimensão bastante reduzida, ocupando espaços entre as placas. Assim, maior tempo de reação do passivante aumenta a tendência de coalescimento entre as partículas e inibe o crescimento das mesmas.

Figura 11 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da 4hagNaOHCi: a), b) e c). Imagens de microscopia eletrônica de varredura da 2hagCiNaOH: d), e) e f). Imagens de microscopia eletrônica de varredura da 4hagCiNaOH: g), h) e i).



Fonte: o autor.

Placas aparentemente formadas pela coalescência de partículas, assim como partículas esféricas de menor dimensão entre as placas também ocorreram na síntese de nanopartículas de ferro obtidas a partir da cinza leve da queima do carvão mineral<sup>37</sup>. Em outra metodologia de produção de nanopartículas de ferro a partir da cinza leve da queima do carvão mineral, as partículas esféricas se apresentaram agrupadas em cadeias. Também é possível perceber a existência de placas similares às ocorridas na outra síntese a partir de cinzas de carvão

mineral, mas numa quantidade bem inferior<sup>14</sup>. A mesma tendência pode ser observada para oxi-hidróxido de ferro e alumínio, tendo similaridade morfológica com as amostras sintetizadas neste trabalho<sup>41</sup>.

### 5.3.3 Avaliação do tamanho das partículas

Para determinação do tamanho médio das partículas, foram utilizadas duas técnicas. Uma delas, a análise das imagens da MEV utilizando o software ImageJ, faz uma relação entre os pixels de uma imagem com o tamanho real, através de uma escala conhecida. A outra técnica foi medição por Espectroscopia de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS).

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 12. Para a amostra 4hagNaOHCi, a DLS indicou 2 grupos de tamanhos médios (Figura 12a), um ao redor de 84  $\mu\text{m}$  e outro ao redor de 238  $\mu\text{m}$ . Essa distribuição pode ter ocorrido em função dos níveis de coalescência causados por pequenas quantidades de outros elementos, como o alumínio, que tendem a ficar segregados em determinadas porções dentre as partículas formadas, influenciando na reatividade, no crescimento e na tendência ao coalescimento. De qualquer forma, esses valores são muito superiores aos obtidos através da análise das imagens da MEV com o ImageJ para as partículas esféricas, cuja média foi de 310 nm.

A DLS indicou tamanho médio de partículas em torno de 21  $\mu\text{m}$  para a amostra 2hagCiNaOH (Figura 12c). A análise das imagens da MEV ficou prejudicada pela definição, que não permitiu quantificar o tamanho das partículas esféricas menores. Ao ampliar a imagem, a definição reduziu de tal forma que foi impossível avaliar seu tamanho. Para as partículas maiores, na maioria sem uma forma geométrica definida, mas possíveis de efetuar a avaliação de tamanho, o valor obtido foi de, em média, 1480 nm (Figura 12d).

Já para a amostra 4hagCiNaOH, pela análise do gráfico da DLS (Figura 12e) o tamanho médio obtido foi de 196  $\mu\text{m}$ . Percebe-se uma distribuição que, como na amostra 4hagNaOHCi, também apresenta 2 grupos de tamanhos médios, um ao redor de 148  $\mu\text{m}$  e outro em cerca de 209  $\mu\text{m}$ . Só que, no caso desta amostra, os grupos não estão bem definidos. De qualquer forma, similarmente à amostra 4hagNaOHCi, pequenas quantidades de outros elementos, como o alumínio, podem ter interferido no crescimento de grupos de



partículas e causado essa distribuição de tamanhos. As imagens da MEV não possuíram definição suficiente para análise das partículas desta amostra, ainda que visualmente seja possível perceber a presença de partículas esféricas de diâmetro reduzido.

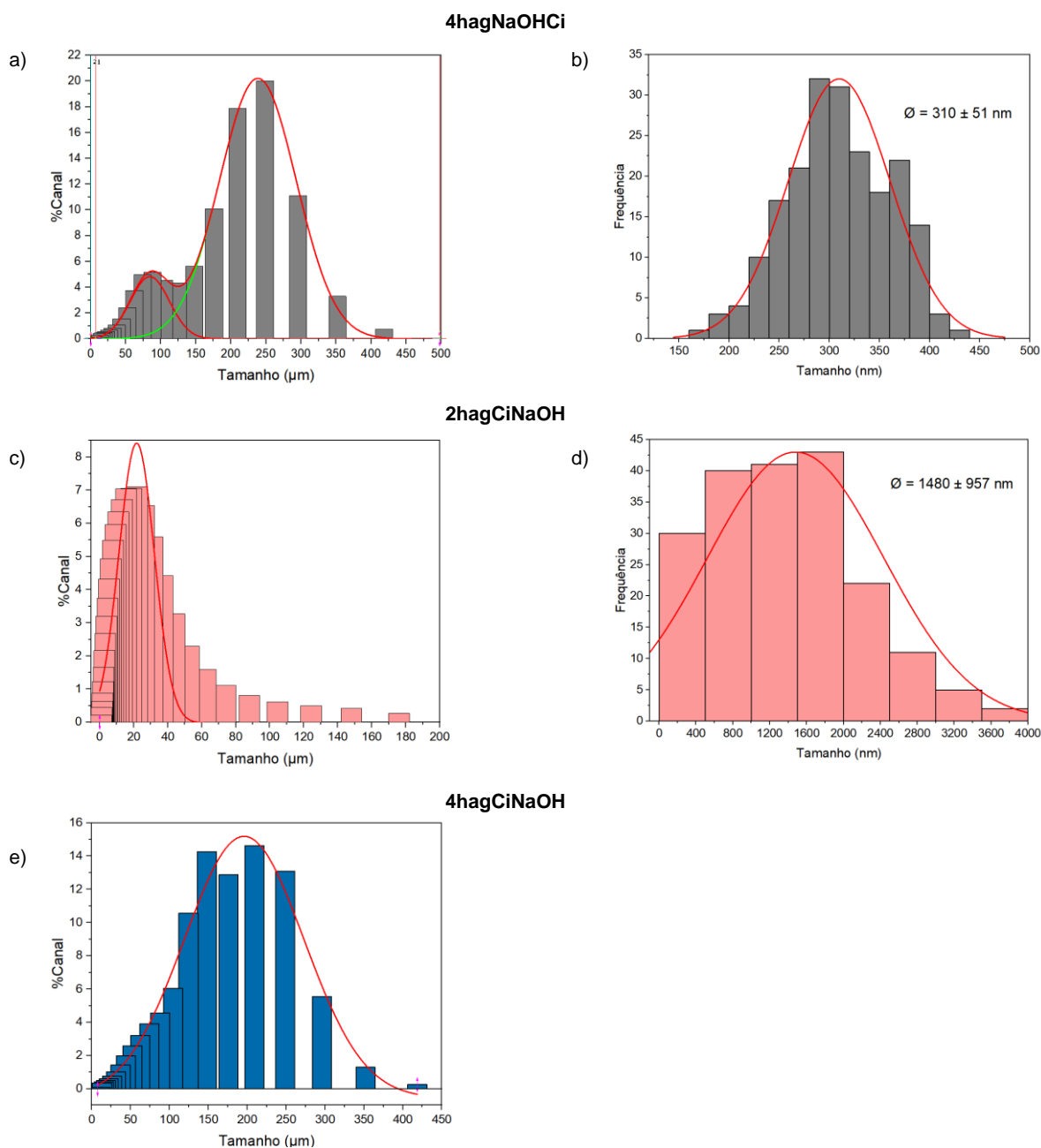
Considerando os resultados da análise de DLS, a amostra 2hagCiNaOH apresentou tamanho médio inferior ao das demais, tamanho este provavelmente relacionado às partículas coalescidas. Já as amostras 4hagNaOHCi e 4hagCiNaOH, que utilizaram o extrato de 4 horas de extração ácida, apresentaram distribuições que indicam a formação de 2 grupos principais de partículas, provavelmente pela influência de pequenas quantidades de outros elementos, como o alumínio.

Ambas as técnicas apresentaram limitações para a determinação do tamanho de partículas. A de DLS retornou valores médios muito superiores aos esperados, não condizentes com uma avaliação visual das imagens da MEV e suas escalas, onde podem ser observadas muitas partículas esféricas de diâmetro reduzido. Esses resultados podem ter sido afetados pelas placas de grandes dimensões que ocorreram nas 3 amostras que acabaram ocultando as partículas menores dos feixes de fótons. Outro fator que pode ter influenciado é a tendência à aglomeração apresentada por partículas de óxido de ferro<sup>14; 37</sup>. Essa aglomeração pode ter causado maior espalhamento de fótons, causando uma distorção da medição para maior. Da mesma forma, a dificuldade de solubilização das amostras em água, onde permanecem porções de maiores dimensões, pode ter acarretado maior espalhamento de luz e, conseqüentemente, maior ordem de grandeza das medições.

Por outro lado, a medição de tamanhos de partículas através das imagens da MEV, utilizando o software ImageJ, também não foi efetiva. A falta de definição das imagens, quando ampliadas, impediu avaliar as partículas esféricas menores da amostra 2hagCiNaOH, bem como inviabilizou a verificação de tamanhos das partículas da amostra 4hagCiNaOH. Para utilização desta técnica, as imagens por microscopia eletrônica de transmissão (MET) podem ser mais adequadas, já que normalmente apresentam uma definição tal que permite a ampliação necessária. Assim, é conveniente submeter as amostras à referida análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Embora a quantificação de tamanhos médios não tenha sido efetiva, é possível perceber, pela escala das imagens da MEV em relação às partículas formadas nas 3 amostras, que houve a formação de partículas esféricas em escala nanométrica.

Figura 12 – Análise de tamanho de partículas: a), c) e e) através das imagens da MEV; b) e d) por espectroscopia de espalhamento dinâmico de luz.

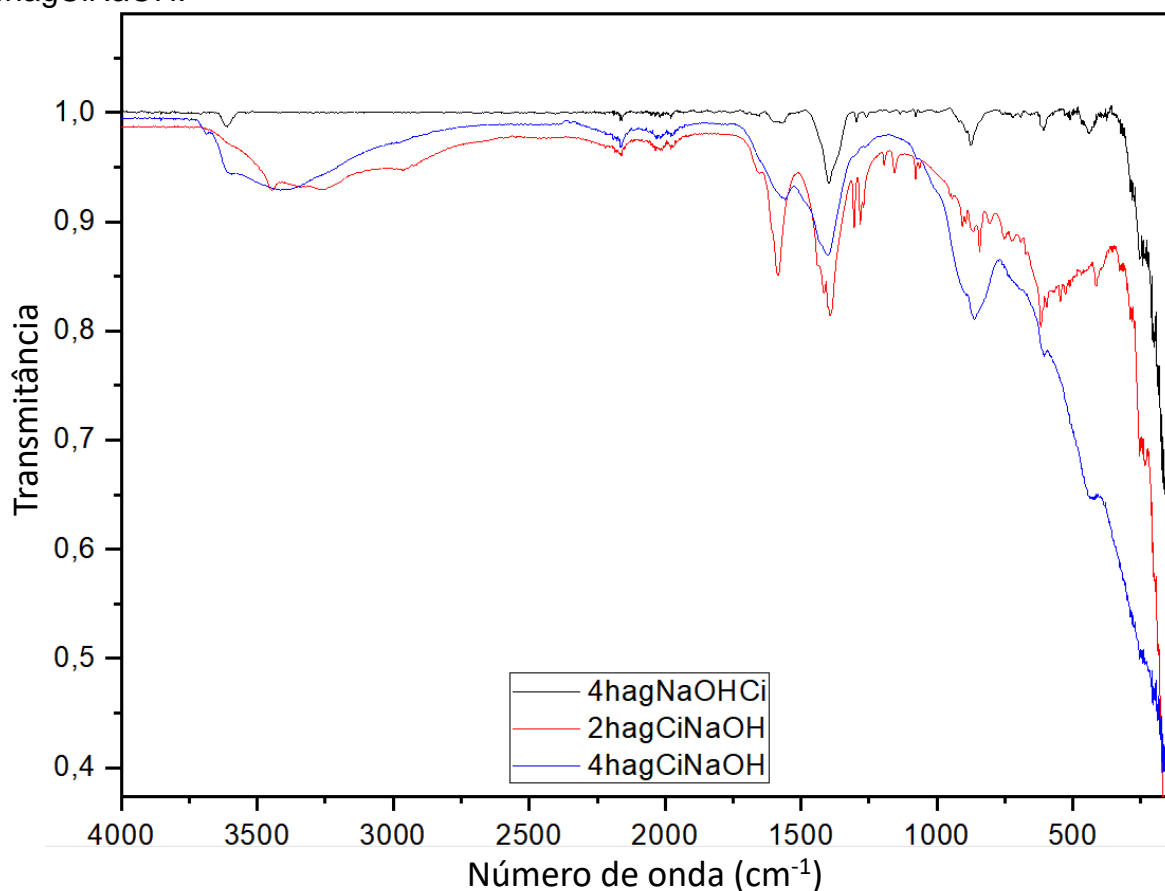


Fonte: o autor.

### 5.3.4 Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As nanopartículas obtidas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho. Os resultados são apresentados na Figura 13, com as respectivas curvas, e na Tabela 3, onde são discriminados os valores das principais bandas de vibração obtidas.

Figura 13 – Espectrometria FTIR das amostras 4hagNaOHCi, 2hagCiNaOH e 4hagCiNaOH.



Fonte: o autor.

Tabela 3 – Valores das bandas de vibração obtidas na análise por FTIR das 3 amostras.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			Atribuição
4hagNaOHCi	2hagCiNaOH	4hagCiNaOH	
	~3689		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>74</sup>
~3618			Nanopartículas de ferro <sup>75</sup>
	~3447		Óxido de ferro <sup>76</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>74</sup> γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>77; 83</sup>
			Citrato de sódio dihidratado <sup>78</sup>
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>79</sup>
		~3410	Óxido de ferro <sup>76; 80</sup> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>81</sup>
			Óxi-hdróxido de ferro <sup>82</sup>
			Citrato de sódio dihidratado <sup>80; 83</sup>
	~3266		Citrato de sódio dihidratado <sup>78</sup>
			Magnetita <sup>80</sup>
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>81</sup>
	~1656		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>74</sup> γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>77; 83</sup>
			Citrato de sódio dihidratado <sup>80</sup>
	~1583		Citrato de sódio dihidratado <sup>78; 83; 84</sup>
~1566		~1566	
			Nanopartículas de ferro <sup>75</sup>
~1398	~1398	~1398	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>77</sup>
			Citrato de sódio dihidratado <sup>78; 83</sup>
	~1281		Citrato de sódio dihidratado <sup>78</sup>
	~1155		AlOOH <sup>85</sup>
			Citrato de sódio dihidratado <sup>78</sup>
	~1077		Citrato de sódio dihidratado <sup>78</sup>
~872			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>75</sup> δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>60</sup>
		~861	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>60</sup>
	~626		Óxido de ferro <sup>86</sup> AlOOH <sup>85</sup>
			Citrato de sódio dihidratado <sup>78</sup>
~607		~607	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>73</sup>
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>74</sup>
~442			Hematita (α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>75</sup>
			γ- Hematita <sup>76</sup>
		~430	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>76</sup> Hematita <sup>41</sup>

Fonte: o autor.

Para cada banda verificada nas amostras, pode ser inferido um tipo de ligação, constituindo mais um dado para a determinação da estrutura das

amostras. Os resultados apresentam uma série de bandas correspondentes ao citrato de sódio, corroborando a presença deste nas amostras produzidas.

Das bandas apresentadas, a de  $\sim 3447\text{ cm}^{-1}$  da amostra 2hagCiNaOH pode ser atribuída:

- ao estiramento do hidroxil na formação do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>74</sup>;
- ao estiramento da ligação O-H<sup>76</sup>;
- às ligações do hidrogênio no grupo hidroxil<sup>77</sup> e à absorção de água<sup>85</sup> na formação do  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Já a banda de  $\sim 3410\text{ cm}^{-1}$  da amostra 4hagCiNaOH pode ser atribuída:

- aos grupos –OH, indicando ligações destes às nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>79</sup>;
- ao estiramento da ligação O-H<sup>41; 76</sup>;
- ao estiramento da vibração do grupo hidroxil das nanopartículas de óxi-hidróxido de ferro<sup>82</sup>.

A banda de  $\sim 1656\text{ cm}^{-1}$  da amostra 2hagCiNaOH:

- representa o estiramento da água na formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>74</sup>;
- pode ser atribuída à absorção de água na formação do  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>85</sup>.

As 3 amostras tiveram espalhamento na banda  $\sim 1398\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao íon  $\text{CO}_3^{2-}$  em carbonatos<sup>41</sup>.

Para a banda em  $\sim 1155\text{ cm}^{-1}$  da amostra 2hagCiNaOH, verifica-se que é consistente com  $\text{AlOOH}$ <sup>85</sup>.

A banda de  $\sim 1077\text{ cm}^{-1}$ , apresentada pela amostra 2hagCiNaOH, é atribuída à assimetria na ligação Al-OH, ao estiramento da ligação  $\text{CO}_3^{2-}$ , ao hidroxicarbonato de ferro e à ligação  $\text{C}=\text{O}$ <sup>41</sup>.

A banda  $\sim 872\text{ cm}^{-1}$  da amostra 4hagNaOHCi:

- pode ser atribuída à ligação Al-O-Al sob efeito de tamanho de confinamento na formação do  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>60</sup>;
- é causada pela vibração da ligação do  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  de nanopartículas de óxido de ferro<sup>75</sup>.

Para a banda  $\sim 861\text{ cm}^{-1}$  da amostra 4hagCiNaOHCi, pode ser inferida a ligação Al-O-Al que ocorre no  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>60</sup>.

A banda de  $\sim 626\text{ cm}^{-1}$  apresentada pela amostra 2hagCiNaOH:

- é consistentes com  $\text{AlOOH}$ <sup>85</sup>;
- pode ocorrer devido à ligação Fe-O, confirmando se tratar de um óxido de ferro.

A banda de  $\sim 607\text{ cm}^{-1}$ , apresentada pelas amostras 4hagNaOH*Cl* e 4hag*Cl*NaOH, representa a vibração assimétrica da ligação C=O<sup>73</sup>, deformação da vibração das ligações O=Al-OH e estiramento na ligação Al-O<sup>41</sup>.

Banda atribuível a formação das fases hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>75</sup> e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>41</sup> do óxido de ferro,  $\sim 440\text{ cm}^{-1}$ , pode ser observada na amostra 4hagNaOH*Cl*<sup>75</sup>.

Na amostra 2hag*Cl*NaOH, pode ser verificada a ocorrência da banda  $\sim 430\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>76</sup> e à ligação Fe-O da hematita<sup>41</sup>.

Os resultados do FTIR, de maneira mais ampla, estão alinhados com a análise de DRX, indicando uma mistura entre óxidos de ferro, oxi-hidróxidos de ferro e óxidos de alumínio. Percebe-se, ainda, uma maior quantidade de bandas de vibração relativas às ligações do citrato de sódio nas amostras onde este foi adicionado antes na síntese, permanecendo aderido às partículas. A amostra 2hag*Cl*NaOH, conforme imagens por MEV, apresentou maior tendência de coalescência de partículas, o que implica em menor área superficial e menor reatividade. Assim, foi a que permaneceu com mais citrato livre, mesmo após a lavagem.

Considerando a extração de nanopartículas de ferro a partir da cinza leve do carvão mineral, foram encontradas bandas similares em  $\sim 3422\text{ cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento da ligação O-H de água adsorvida pelas nanopartículas, bem como  $\sim 650$  e  $\sim 870\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas ao estiramento da ligação Fe-O<sup>14</sup>. Como a síntese utilizada foi diferente deste trabalho, as demais bandas encontradas são relativas a outros reagentes, não sendo encontradas mais similaridades.

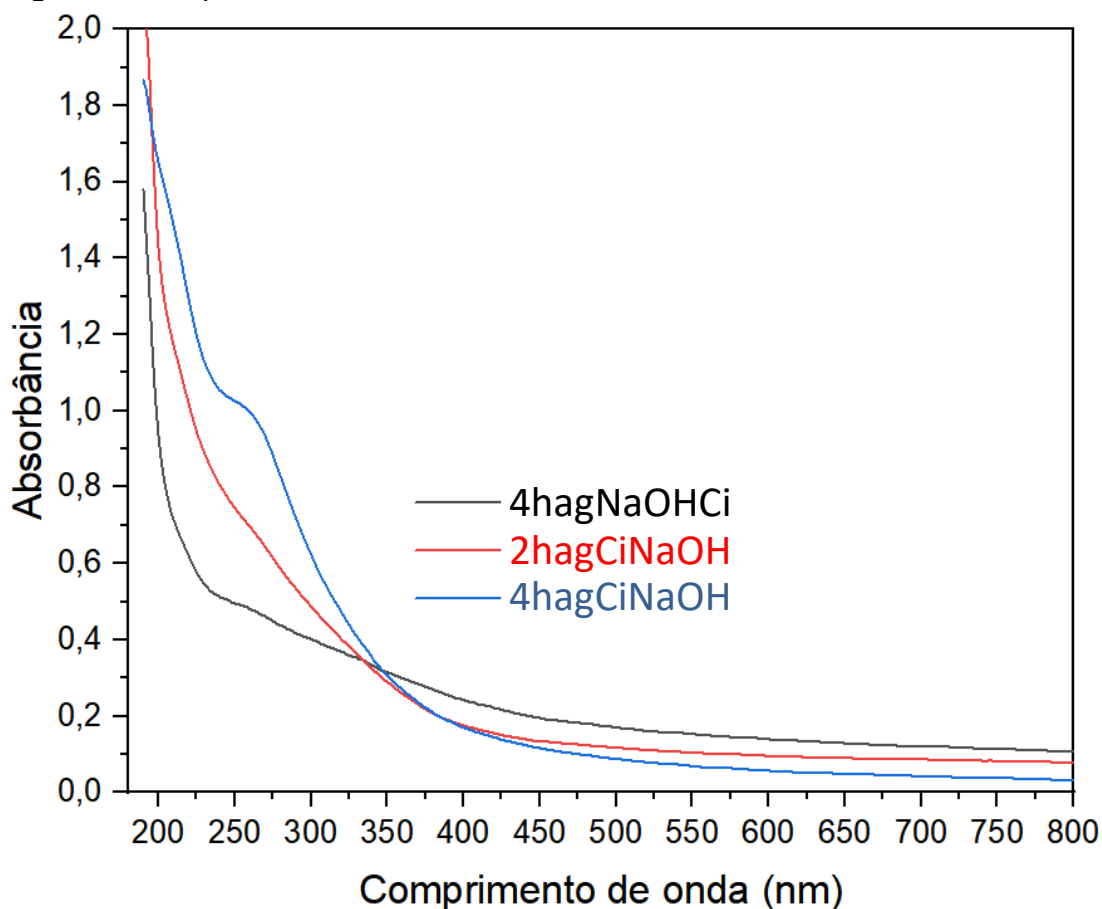
Para a síntese hidrotérmica de oxi-hidróxidos de ferro e alumínio, mas a partir de outros precursores, é possível constatar várias bandas similares,  $\sim 430\text{ cm}^{-1}$  (ligação Fe-O da hematita),  $\sim 440\text{ cm}^{-1}$  (relacionada à  $\gamma$ -hematita),  $\sim 600\text{ cm}^{-1}$  (deformação da vibração das ligações O=Al-OH e estiramento na ligação Al-O),  $\sim 1075\text{ cm}^{-1}$  (assimetria na ligação Al-OH, estiramento do íon  $\text{CO}_3^{2-}$  em carbonatos, hidroxicarbonato de ferro e ligação C=O),  $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$  (íon  $\text{CO}_3^{2-}$  em carbonatos) e  $3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  (estiramento da ligação O-H). A similaridade indica a formação de várias espécies de materiais relacionados ao ferro e ao alumínio, alinhado aos resultados da DRX.

### 5.3.5 Análise das amostras por espectrofotometria no UV-Vis

Para investigação da composição das amostras, adicionalmente às demais técnicas apresentadas, foi feita análise de espectrofotometria no UV-Vis nas faixas de comprimento de onda de 190 – 800 nm com incremento de 2 nm.

As 3 amostras apresentaram uma banda em ~260 nm (Figura 14), bem mais definida para a amostra 4hagCiNaOH. Essa banda é similar às apresentadas por outros trabalhos onde foram produzidas nanopartículas de óxido de ferro<sup>87; 88</sup>. Da mesma forma que nas outras caracterizações, também há trabalhos de produção de nanopartículas de óxido de alumínio  $Al_2O_3$  onde as bandas ocorreram ao redor desse valor, tendo trabalho que atribui à fase  $\alpha$  especificamente<sup>89</sup>. Embora o valor da banda para as amostras produzidas encontre similaridade com óxido de alumínio, a posição das bandas e o formato do espectro possuem mais similaridade com óxido de ferro.

Figura 14– Espectrofotometria de absorbância no UV-Vis das 3 amostras.

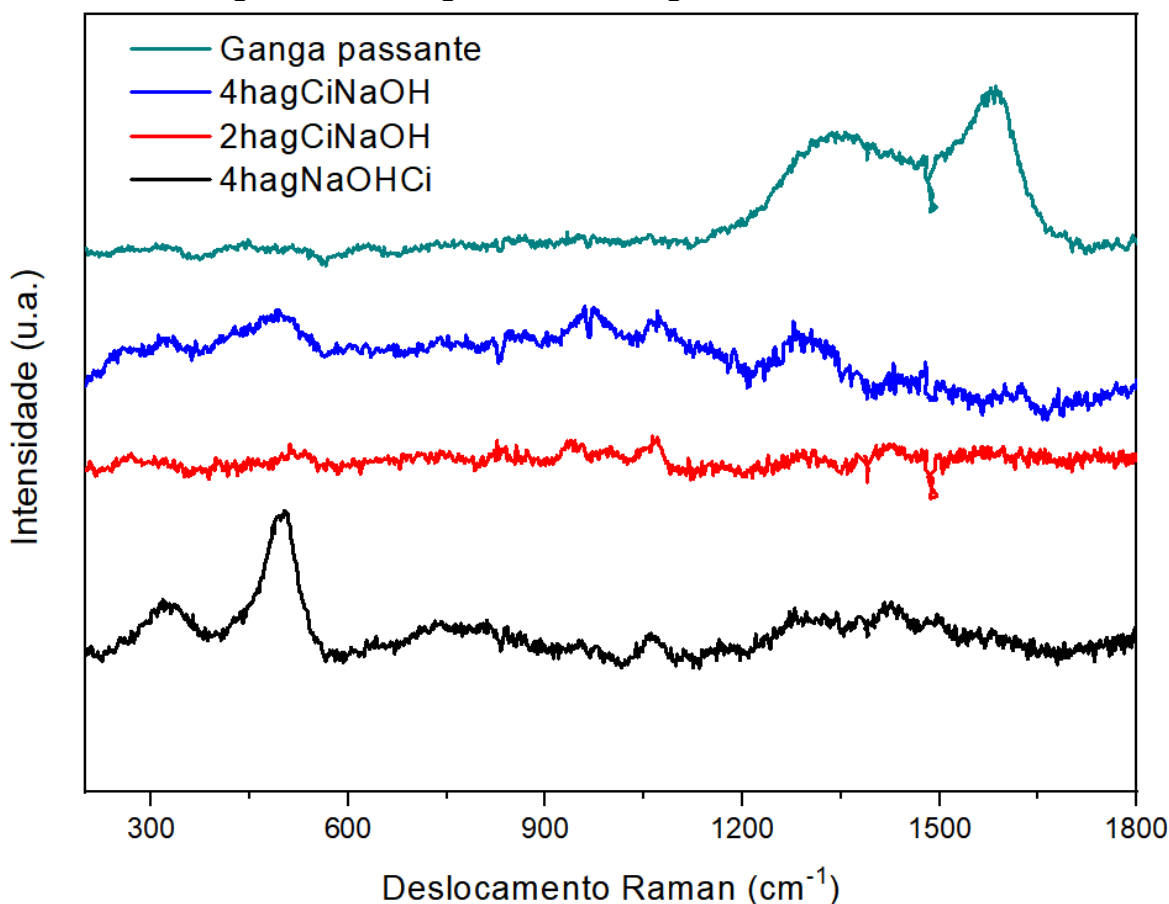


As nanopartículas de óxido de ferro podem apresentar variações na banda de absorção no UV-Vis em função, especialmente, do tamanho de partícula, estado de oxidação e cobertura da partícula (estrutura casca coração)<sup>64; 90</sup>, o que explica pequenas variações de valores em relação a outros trabalhos.

### 5.3.6 Análise por espectroscopia Raman

Análises de espectroscopia Raman foram executadas para a ganga moída passante na peneira de 60 MESH e para as amostras 4hagNaOHCi, 2hagCiNaOH e 4hagCiNaOH. A Figura 15 apresenta os respectivos difratogramas.

Figura 15 – Espectroscopia Raman da ganga passante na peneira de 60 MESH e das amostras 4hagNaOHCi, 2hagCiNaOH e 4hagCiNaOH.



Fonte: o autor.

A análise da ganga moída passante na peneira de 60 MESH, utilizada nas sínteses, resultou nas bandas de espalhamento D,  $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ , e G, em  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ , cuja proporção indica a presença de um carbono amorfo,



característico de carvão mineral e de ganga de carvão mineral <sup>91</sup>, conforme esperado.

Já para os materiais produzidos, verificam-se bandas em  $\sim 325 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 502 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras 4hagCiNaOH e, especialmente, 2hagCiNaOH apresentaram bandas de baixa intensidade, possivelmente pelas características do laser utilizado. Esse fato também ocorreu em outros trabalhos, não invalidando os resultados<sup>92</sup>.

A análise por espectroscopia Raman, apesar de consolidada, exige cuidados quando se trata de óxidos de ferro, já que o ferro possui estrutura bivalente e a energia do laser pode provocar alterações da amostra por oxidação<sup>92; 93</sup>. Por isso, a energia empregada no teste deve ser a mínima possível. Pequenas diferenças entre os valores obtidos e algumas publicações podem ser atribuídas a características dos equipamentos, do laser utilizados e a condições na realização dos testes.

A banda de  $325 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao óxido de ferro<sup>93; 94</sup>, com alguns trabalhos indicando  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>95</sup> e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>92</sup>.

Já a banda  $502 \text{ cm}^{-1}$  tem correspondência com  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>95</sup>.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>92; 96</sup> e óxido de ferro<sup>93; 94</sup>. Importante salientar que essas bandas não são atribuíveis a óxidos de alumínio, indicando que sua presença detectada pelas análises de DRX, UV-Vis e FTIR são consequências de quantidades bem inferiores às dos materiais ferrosos.

Uma análise comparativa entre as 3 amostras é prejudicada pelo fato dos espectros estarem ruidosos e os picos com pouca definição. Uma nova análise utilizando outro equipamento e laser pode trazer resultados mais definidos, sendo necessários cuidados quanto à energia aplicada para que não ocorram alterações nas amostras, conforme supracitado.

## 6 Conclusões

O objetivo do trabalho foi atingido com sucesso, pois foram obtidas nanopartículas de óxido de ferro, comprovando a possibilidade de se produzir material tecnológico e relevante partindo do resíduo do beneficiamento do carvão mineral. As caracterizações realizadas sugerem uma composição constituída majoritariamente por óxidos de ferro. Também foram encontradas evidências da presença de óxido de alumínio nos materiais formados. Mais estudos devem ser conduzidos para avaliar a possibilidade de terem sido formados oxi-hidróxidos e óxidos mistos de Fe-Al.

O maior tempo de agitação durante a etapa de extração ácida não proporcionou um aumento significativo na extração de ferro, mas determinou a produção de partículas de dimensões muito reduzidas em meio a placas provavelmente oriundas da coalescência das nanopartículas.

Os métodos utilizados proporcionaram a extração de parcelas úteis de um material descartado, numa logística que envolve custos, além de ser potencialmente problemático do ponto de vista ambiental. A metodologia se mostrou simples e viável, proporcionando alto valor agregado, cujos ganhos ambientais podem ser aumentados através da utilização no tratamento de contaminantes em efluentes líquidos, obtendo resultados em consonância com os objetivos de sustentabilidade da UNESCO.

## **7 ETAPAS FUTURAS**

Para melhor análise das partículas produzidas, deve ser realizada análise por MET que também pode permitir análise efetiva do tamanho e sua distribuição dimensional. Outra análise conveniente é a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). Também serão avaliadas as propriedades magnéticas das amostras.

Complementando o trabalho, deve ser feita a aplicação dos materiais sintetizados no tratamento de águas contaminadas, avaliando seu desempenho através das respectivas taxas de redução dos poluentes. Devem, ainda, ser verificadas as condições otimizadas para a descontaminação.

## REFERÊNCIAS

- 1 ENERGÉTICA, E. D. P. Plano Nacional de Energia 2030 - Carvão Mineral. 2006. Disponível em: < <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-165/topico-175/PNE%202030%20-%20Carv%C3%A3o%20Mineral.pdf> >. Acesso em: 11/02/2023.
- 2 ELÉTRICA, A. N. D. E. Boletim de Informações Gerencias - 1º Semestre de 2019. 2019. Disponível em: < <https://www.aneel.gov.br/documents/656877/14854008/Boletim+de+Informa%C3%A7%C3%B5es+Gerenciais+-+1%C2%BA+trimestre+de+2019/b860054f-79ec-6608-951a-fb2288701434?version=1.1> >. Acesso em: 02/12/2020.
- 3 SECRETARIA DE PLANEJAMENTO, O. E. G. D. R. G. D. S. Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul. Julho de 2020 2020. ISSN 978-65-87878-00-3. Disponível em: < <https://atlassocioeconomico.rs.gov.br/geracao-e-transmisao-de-energia> >. Acesso em: 11/02/2023.
- 4 MINERAÇÃO, C.-C. R. D., 2020. Disponível em: < <https://www.crm.rs.gov.br/minas> >. Acesso em: 11/02/2020.
- 5 CARMO, R. M. D. Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018. Diário Oficial da União, 2018. Disponível em: < [https://www.in.gov.br/web/guest/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603](https://www.in.gov.br/web/guest/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603) >. Acesso em: 11/02/2023.
- 6 PACHECO, E. T. Estudo do beneficiamento a seco do carvão da Mina de Candiota-RS. 2008.
- 7 SEBESTYÉN, V. Renewable and Sustainable Energy Reviews: Environmental impact networks of renewable energy power plants. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 151, p. 111626, 2021. ISSN 1364-0321.
- 8 KONG, D. et al. Preparation of Poly Aluminum-Ferric Chloride (PAFC) Coagulant by Extracting Aluminum and Iron Ions from High Iron Content Coal Gangue. **Materials**, v. 15, n. 6, p. 2253, 2022. ISSN 1996-1944.
- 9 MOGHADAM, M. J.; AJALLOEIAN, R.; HAJIANNIA, A. Preparation and application of alkali-activated materials based on waste glass and coal gangue: A review. **Construction and Building Materials**, v. 221, p. 84-98, 2019. ISSN 0950-0618.

- 10 LUO, J. et al. Conversion of coal gangue into alumina, tobermorite and TiO<sub>2</sub>-rich material. **Journal of Central South University**, v. 23, n. 8, p. 1883-1889, 2016. ISSN 2095-2899.
- 11 LI, J.; WANG, J. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 239, p. 117946, 2019. ISSN 0959-6526.
- 12 FERREIRA, M. et al. **Nanoestruturas**. Elsevier Brasil, 2016. ISBN 8535280928.
- 13 EALIAS, A. M.; SARAVANAKUMAR, M. **A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application**. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng, 2017. 032019 p.
- 14 YOON, S.; BAE, S. Novel synthesis of nanoscale zerovalent iron from coal fly ash and its application in oxidative degradation of methyl orange by Fenton reaction. **Journal of hazardous materials**, v. 365, p. 751-758, 2019. ISSN 0304-3894.
- 15 CALIMAN, G. Cátedras UNESCO e os Desafios dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável.
- 16 HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M. **Energia e meio ambiente**. Cengage Learning Editores, 2003. ISBN 8522103372.
- 17 GONZÁLEZ, M. O. A.; GONÇALVES, J. S.; VASCONCELOS, R. M. Sustainable development: Case study in the implementation of renewable energy in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 461-475, 2017. ISSN 0959-6526.
- 18 PACHECO, F. Energias Renováveis: breves conceitos. **Conjuntura e Planejamento**, v. 149, p. 4-11, 2006.
- 19 HARJANNE, A.; KORHONEN, J. M. Abandoning the concept of renewable energy. **Energy policy**, v. 127, p. 330-340, 2019. ISSN 0301-4215.
- 20 ENERGÉTICA, E. D. P. ABCDEnergia. Disponível em: < <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/fontes-de-energia> >. Acesso em: 11/02/2023.
- 21 AQUILA, G. et al. An overview of incentive policies for the expansion of renewable energy generation in electricity power systems and the Brazilian experience. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 1090-1098, 2017. ISSN 1364-0321.
- 22 MBAH, R. E.; WASUM, D. F. Russian-Ukraine 2022 War: A Review of the Economic Impact of Russian-Ukraine Crisis on the USA, UK, Canada, and Europe. **Advances in Social Sciences Research Journal**, v. 9, n. 3, 2022.

- 23 ENERGÉTICA, E. D. P. Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020. 2020. Disponível em: < <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/anuario-estatistico-de-energia-eletrica> >. Acesso em: 11/02/2023.
- 24 LAVADO, A. L. C. **Os actuais desafios da energia: implementação e utilização de energias renováveis**. 2009.
- 25 BURKE, M. J.; STEPHENS, J. C. Political power and renewable energy futures: A critical review. **Energy Research & Social Science**, v. 35, p. 78-93, 2018. ISSN 2214-6296.
- 26 OBERSCHELP, C. et al. Global emission hotspots of coal power generation. **Nature Sustainability**, v. 2, n. 2, p. 113-121, 2019. ISSN 2398-9629.
- 27 ENERGÉTICA, E. D. P. Plano Decenal de Expansão de Energia 2029. 2020. Disponível em: < <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/PDE%202029.pdf> >. Acesso em: 11/02/2023.
- 28 MA, X. et al. How much water is required for coal power generation: an analysis of gray and blue water footprints. **Science of the Total Environment**, v. 636, p. 547-557, 2018. ISSN 0048-9697.
- 29 GINGERICH, D. B.; GROL, E.; MAUTER, M. S. Fundamental challenges and engineering opportunities in flue gas desulfurization wastewater treatment at coal fired power plants. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 4, n. 7, p. 909-925, 2018.
- 30 DE CARVALHO IZIDORO, J. et al. Physical and chemical characteristics of feed coal and its by-products from a Brazilian thermoelectric power plant. **Journal of Applied Materials and Technology**, v. 1, n. 1, p. 1-14, 2019. ISSN 2686-0961.
- 31 SANTANA, R. A. D. A. Avaliação do uso dos subprodutos da dessulfurização semi-seca dos gases da combustão da termelétrica do Pecém como insumo para a construção civil. 2018.
- 32 AMARAL FILHO, J. R. D. et al. Caracterização de um depósito de rejeitos para o gerenciamento integrado dos resíduos de mineração na região carbonífera de Santa Catarina, Brasil. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 66, p. 347-353, 2013. ISSN 0370-4467. Disponível em: < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0370-44672013000300012&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672013000300012&nrm=iso) >. Acesso em: 11/02/2023.
- 33 OUYANG, T. et al. A novel design of low-grade waste heat utilization for coal-fired power plants with sulfuric acid recovery. **Energy Conversion and Management**, v. 227, p. 113640, ISSN 0196-8904.

- 34 COLLING, A. V.; DOS SANTOS MENEZES, J. C. S.; SCHNEIDER, I. A. H. Bioprocessing of pyrite concentrate from coal tailings for the production of the coagulant ferric sulphate. **Minerals Engineering**, v. 24, n. 11, p. 1185-1187, 2011. ISSN 0892-6875.
- 35 GRYCZAK, M.; PETZHOLD, C. L. Compósito compreendendo matriz polimérica e reforço composto de resíduo de carvão mineral, uso e processo de produção do mesmo. 2018.
- 36 MELLO, D. A. F. C. E. R. D. S. D. H. D.; IZIDORO, C. J. D. C. **PROCESSO DE SÍNTESE DE ZEÓLITA A DE ALTA PUREZA UTILIZANDO DIFERENTES TIPOS DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL**. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. NUCLEAR, C. N. D. E. Brasil 2019.
- 37 GILBERT, C. et al. A Novel Method of Using Iron Nanoparticles from Coal Fly Ash or Ferric Chloride for Acid Mine Drainage Remediation. **Mine Water and the Environment**, v. 38, n. 3, p. 617-631, 2019/09/01 2019. ISSN 1616-1068. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s10230-019-00605-5> >. Acesso em: 11/02/2023.
- 38 ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, p. 1469-1479, 2007. ISSN 0100-4042. Disponível em: < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422007000600016&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000600016&nrm=iso) >. Acesso em: 11/02/2023.
- 39 DE SOUZA, C. D.; NOGUEIRA, B. R.; ROSTELATO, M. E. C. Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 798, p. 714-740, 2019. ISSN 0925-8388.
- 40 YAQOUB, A.; UMAR, K.; IBRAHIM, M. **Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review**. **Appl Nanosci** 10: 1369–1378 2020.
- 41 BERTOLDI, J.; MARANGONI, R.; ZATTA, L. Caracterização de oxi-hidróxidos e óxidos mistos de Fe-Al obtidos por síntese hidrotérmica empregando nitratos, cloretos e ureia como precursores. **Cerâmica**, v. 68, p. 1-12, 2022. ISSN 0366-6913.
- 42 HUBER, D. L. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. **Small**, v. 1, n. 5, p. 482-501, 2005. ISSN 1613-6810.
- 43 PATTANAYAK, D. et al. Bio-synthesis of iron nanoparticles for environmental remediation: Status till date. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 3150-3155, 2021. ISSN 2214-7853.
- 44 BAI, L. et al. Preparation of sugarcane bagasse biochar/nano-iron oxide composite and mechanism of its Cr (VI) adsorption in water. **Journal of Cleaner Production**, v. 320, p. 128723, 2021. ISSN 0959-6526.

- 45 YANG, L. et al. Photo-thermal synergy for boosting photo-Fenton activity with rGO-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Novel photo-activation process and mechanism toward environment remediation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 292, p. 120198, 2021. ISSN 0926-3373.
- 46 LIU, M. et al. Poorly crystalline Fe (II) mineral phases induced by nano zero-valent iron are responsible for Cd stabilization with different soil moisture conditions and soil types. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 223, p. 112616, 2021. ISSN 0147-6513.
- 47 PAVELKOVÁ, A. et al. Advanced remediation using nanosized zero-valent iron and electrical current in situ– A comparison with conventional remediation using nanosized zero-valent iron alone. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 106124, 2021. ISSN 2213-3437.
- 48 HOU, J. et al. Nano–Zoo Interfacial Interaction as a Design Principle for Hybrid Soil Remediation Technology. **ACS nano**, v. 15, n. 9, p. 14954-14964, 2021. ISSN 1936-0851.
- 49 WANG, Z.; CHOI, F.; ACOSTA, E. Effect of Surfactants on Zero-Valent Iron Nanoparticles (NZVI) Reactivity. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 20, n. 3, p. 577-588, 2017. ISSN 1097-3958.
- 50 VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal of hazardous materials**, v. 372, p. 103-112, 2019. ISSN 0304-3894.
- 51 NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007. ISSN 0100-4042.
- 52 LI, J. et al. Cr (VI) removal from groundwater using double surfactant-modified nanoscale zero-valent iron (nZVI): Effects of materials in different status. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 137112, 2020. ISSN 0048-9697.
- 53 ELJAMAL, R. et al. Improvement of the chemical synthesis efficiency of nano-scale zero-valent iron particles. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 4, p. 4727-4735, 2018. ISSN 2213-3437.
- 54 KHAN, S. et al. Engineered nanoparticles for removal of pollutants from wastewater: Current status and future prospects of nanotechnology for remediation strategies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 106160, 2021. ISSN 2213-3437.
- 55 TIAN, H. et al. Characteristics of PVP–stabilised NZVI and application to dechlorination of soil–sorbed TCE with ionic surfactant. **Chemosphere**, v. 239, p. 124807, 2020. ISSN 0045-6535.



- 56 ADAMS, V. D. **Water and wastewater examination manual**. Routledge, 2017. ISBN 0203734130.
- 57 LU, L. Y. Magnetic Properties and Phase Transformation Of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 58 DAVID, B. et al.  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized in atmospheric-pressure microwave torch. **Materials Letters**, v. 116, p. 370-373, 2014. ISSN 0167-577X.
- 59 WANG, Y. et al. Tailorable magnetic properties of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> hybrid via alkaline etching. **Ceramics International**, v. 43, n. 18, p. 16482-16487, 2017. ISSN 0272-8842.
- 60 GANGWAR, J. et al. Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures with different morphogenesis. **Nanoscale**, v. 7, n. 32, p. 13313-13344, 2015.
- 61 **Materials Project**. Disponível em: < <https://materialsproject.org/> >. Acesso em: 11/02/2023.
- 62 BHATTACHARYA, S. et al. Multi-functional biomimetic graphene induced transformation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at room temperature. 2015. ISSN 2046-2069.
- 63 KHEZRI, S. H.; YAZDANI, A.; KHORDAD, R. Pure iron nanoparticles prepared by electric arc discharge method in ethylene glycol. **The European Physical Journal-Applied Physics**, v. 59, n. 3, 2012. ISSN 1286-0042.
- 64 SURYAWANSHI, P. et al. Synthesis of iron oxide nanoparticles in a continuous flow spiral microreactor and Corning® advanced flow™ reactor, Green Process. Synth. 7 (2018) 1–11. **DOI**, v. 10, p. 1-11,
- 65 XUE, B.-J. et al. Biodiesel production from soybean and Jatropha oils by magnetic CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based catalyst. **Energy**, v. 68, p. 584-591, 2014. ISSN 0360-5442.
- 66 NAZEER, A. A. et al. Surface modification of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO nanoparticles with agrowastes for the treatment of chlorosis in Glycine max. **Nano Convergence**, v. 5, n. 1, p. 1-8, 2018. ISSN 2196-5404.
- 67 ZHANG, T. et al. Thermal behavior of nitrocellulose-based superthermites: Effects of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with three morphologies. **RSC advances**, v. 7, n. 38, p. 23583-23590, 2017.
- 68 WEI, X.; VIADERO JR, R. C. Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: Implications for environmental engineering. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 294, n. 1-3, p. 280-286, 2007. ISSN 0927-7757.

- 69 FINOTELLI, P. et al. Magnetic studies of iron (III) nanoparticles in alginate polymer for drug delivery applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 24, n. 5, p. 625-629, 2004. ISSN 0928-4931.
- 70 ESFANDYARI BAYAT, A. et al. Transport and retention of engineered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles through various sedimentary rocks. **Scientific reports**, v. 5, n. 1, p. 1-12, 2015. ISSN 2045-2322.
- 71 MOHAMMED, A. A.; KHODAIR, Z. T.; KHADOM, A. A. Preparation and investigation of the structural properties of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles using the sol-gel method. **Chemical Data Collections**, v. 29, p. 100531, 2020. ISSN 2405-8300.
- 72 LISBOA, A. et al. Study of the thermal resistance of alpha-phase aluminum oxide (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) films deposited on the paper substrate. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 9509-9516, 2014. ISSN 0272-8842.
- 73 FARAHMANDJOU, M.; GOLABIYAN, N. New pore structure of nano-alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) prepared by sol gel method. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 16, n. 2, p. 1-4, 2015.
- 74 AALAM, C. S.; SARAVANAN, C.; KANNAN, M. Experimental investigations on a CRDI system assisted diesel engine fuelled with aluminium oxide nanoparticles blended biodiesel. **Alexandria engineering journal**, v. 54, n. 3, p. 351-358, 2015. ISSN 1110-0168.
- 75 FARAHMANDJOU, M.; KHODADADI, A.; YAGHOUBI, M. Low concentration iron-doped alumina (Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles using Co-precipitation method. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 33, n. 11, p. 3425-3432, 2020. ISSN 1557-1947.
- 76 SHARMA, G.; JEEVANANDAM, P. Synthesis of self-assembled prismatic iron oxide nanoparticles by a novel thermal decomposition route. **RSC advances**, v. 3, n. 1, p. 189-200, 2013.
- 77 HOSSEINI, S. A.; NIAEI, A.; SALARI, D. Production of γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Kaolin. **Open Journal of Physical Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 23-27, 2011.
- 78 THOTTOLI, A. K.; UNNI, A. K. A. Effect of trisodium citrate concentration on the particle growth of ZnS nanoparticles. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 1-12, 2013. ISSN 2193-8865.
- 79 XU, B. et al. Synthesis, characterization, and antifogging application of polymer/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite hydrogels with high strength and self-healing capacity. **Polymers**, v. 10, n. 12, p. 1362, 2018. ISSN 2073-4360.
- 80 DONG, Y.-L. et al. Protein adsorption on citrate modified magnetic nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, n. 3, p. 2598-2606, 2012. ISSN 1533-4880.

- 81 XU, J. et al. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles and its application in lipase immobilization. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 34, n. 8, p. 2408-2412, 2013. ISSN 0253-2964.
- 82 RAUL, P. K. et al. Removal of fluoride from water using iron oxide-hydroxide nanoparticles. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 12, n. 5, p. 3922-3930, 2012. ISSN 1533-4880.
- 83 MOHAN, J. C. et al. Functionalised gold nanoparticles for selective induction of in vitro apoptosis among human cancer cell lines. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 8, n. 1, p. 32-45, 2013. ISSN 1745-8080.
- 84 PATTANAYAK, S.; PRIYAM, A.; PAIK, P. Facile tuning of plasmon bands in hollow silver nanoshells using mild reductant and mild stabilizer. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 29, p. 10597-10607, 2013.
- 85 ABDOLLAHIFAR, M. et al. Synthesis of micro-mesopores flowerlike  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nano-architectures. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 79, n. 8, p. 1007-1017, 2014.
- 86 HWANG, S. et al. Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles for phenyl hydrazine sensor applications. **Sensor Letters**, v. 12, n. 1, p. 97-101, 2014. ISSN 1546-198X.
- 87 BALU, P.; ASHARANI, I.; THIRUMALAI, D. Catalytic degradation of hazardous textile dyes by iron oxide nanoparticles prepared from Raphanus sativus leaves' extract: a greener approach. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 13, p. 10669-10676, 2020. ISSN 1573-482X.
- 88 LAID, T. M. et al. Optimizing the biosynthesis parameters of iron oxide nanoparticles using central composite design. **Journal of Molecular Structure**, v. 1229, p. 129497, 2021. ISSN 0022-2860.
- 89 DHAWALE, V. P.; LATE, D. J.; KULKARNI, S. D. Synthesis, Characterization of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Nanoparticles and Its Application in Decolorization of Methyl Orange Azo Dye in the Presence of UV Light. **Journal of Nanoscience and Technology**, p. 580-583, 2019. ISSN 2455-0191.
- 90 KEBEDE, A.; GHOLAP, A. V.; RAI, A. K. Impact of laser energy on synthesis of iron oxide nanoparticles in liquid medium. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 1, n. 4, p. 89-92, 2011.
- 91 YANG, X.; ZHANG, Y.; LI, Z. Embankment Displacement PLAXIS Simulation and Microstructural Behavior of Treated-Coal Gangue. **Minerals**, v. 10, n. 3, p. 218, 2020. ISSN 2075-163X.

- 92 SANTILLÁN, J. M. et al. Optical and magnetic properties of Fe nanoparticles fabricated by femtosecond laser ablation in organic and inorganic solvents. **ChemPhysChem**, v. 18, n. 9, p. 1192-1209, 2017. ISSN 1439-4235.
- 93 SONG, K. et al. Comprehensive design of carbon-encapsulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals and their lithium storage properties. **Nanotechnology**, v. 23, n. 50, p. 505401, 2012. ISSN 0957-4484.
- 94 HUFSCHMID, R. et al. Synthesis of phase-pure and monodisperse iron oxide nanoparticles by thermal decomposition. **Nanoscale**, v. 7, n. 25, p. 11142-11154, 2015.
- 95 AZEVEDO, J. et al. Double-walled iron oxide nanotubes via selective chemical etching and Kirkendall process. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-8, 2019. ISSN 2045-2322.
- 96 LI, Y.-S.; CHURCH, J. S.; WOODHEAD, A. L. Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 8, p. 1543-1550, 2012. ISSN 0304-8853.