

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS**

**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**

**ESCOLA DE ENGENHARIA**

**PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM INOVAÇÃO TECNOLÓGICA**

**Lida Liliana Arias Parra**

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO DE  
NANOFERRITAS-NIÓBIO MAGNÉTICAS PARA REMOÇÃO DE METAIS  
DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA.**

**Belo Horizonte  
2022**

**Lida Liliana Arias Parra**

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO DE NANOFERRITAS-NÍÓBIO MAGNÉTICAS PARA REMOÇÃO DE METAIS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA.

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em inovação Tecnológica e Biofarmacêutica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em inovação Tecnológica, Área de Concentração: Novos Materiais, Nanotecnologia e Química.

Orientador: Prof Dr Rubén Dario Sinisterra Millán

**Belo Horizonte  
2022**

Ficha Catalográfica

A696p Arias Parra, Lida Liliana.  
2022 Preparação, caracterização físico-química e avaliação de  
D nanoferritas-nióbio magnéticas para remoção de metais de águas  
superficiais e prospecção tecnológica [manuscrito] / Lida Liliana Arias  
Parra. – 2022.  
133 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Rubén Dario Sinisterra Millán.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais –  
Departamento de Química (Inovação Tecnológica).  
Inclui bibliografia.

1. Inovações tecnológicas – Teses. 2. Nanopartículas – Teses. 3.  
Ferritas – Teses. 4. Nióbio – Propriedades magnéticas – Teses. 5.  
Metais pesados – Teses. 6. Água – Purificação – Adsorção – Teses. 7.  
Íons metálicos – Teses. 8. Prospecção – Teses. I. Sinisterra Millán,  
Rubén Dario, Orientador. II. Universidade Federal de Minas Gerais.  
Departamento de Química. III. Título.

CDU 043

Elaborada por Sérgio Ferreira da Silva – CRB6-2719.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-graduação em Inovação Tecnológica

**“PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO DE NANOFERRITAS-NIÓBIO MAGNÉTICAS PARA REMOÇÃO DE METAIS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA.”**

**LIDA LILIANA ARIAS PARRA, Nº DE REGISTRO 2020658806.**

Dissertação **Aprovada** pela Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores:

Professor Doutor Rubén Dario Sinisterra Millán (Orientador)  
(PPG em Inovação Tecnológica da UFMG)

Professora Doutora Miriam Cristina Santos Amaral  
(Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG)

Professor Doutor Luiz Carlos Alves de Oliveira  
(PPG em Inovação Tecnológica da UFMG)

Belo Horizonte, 25 de fevereiro de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Ruben Dario Sinisterra Millan, Professor do Magistério Superior**, em 14/04/2022, às 14:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Carlos Alves de Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 19/04/2022, às 23:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Miriam Cristina Santos Amaral Moravia, Professora do Magistério Superior**, em 03/05/2022, às 09:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Ado Jorio de Vasconcelos, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 03/05/2022, às 11:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1281647** e o código **CRC 9B92437F**.

---

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao Deus da vida e a virgem pelas suas infinitas abençoes, por sua proteção, seu amor, sua misericórdia e sua bondade infinita. Por me dar força, sabedoria e paciência em cada dia da minha vida.

Aos meus pais e irmãos pelo seu amor, fé, admiração, companhia e apoio incondicional em cada uma de minhas decisões.

Aos meus primos, tios e demais familiares que de uma ou outra forma sempre tentaram estar presentes apoiando-me ainda na distância.

Ao Prof. Dr. Rubén Dario Sinisterra, pela orientação desse trabalho, pelo aprendizado, dedicação, amizade e confiança.

À Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Esperanza Cortés, pelo ensino, apoio e amizade.

A minha afilhada que rouba os meus sorrisos e aos meus compadres que me permitiram fazer parte das suas vidas.

Aos meus amigos da graduação que estiveram presentes durante todo o meu processo de formação.

A meus amigos queridos que se converteram na minha família, Dani Motta, Luis M. Chávez, Oscar Barón, Daniel Grajales, Manuel Ramírez, Manuela Puerta, Alfonso Martínez, Alix Bastidas, Mayra Tellez, Alejandra Moreno, Luis Pedraza, Juli Urbiña, Meli Bayona, Jennifer Cáceres, Laurita Mejía, Laurita Sierra e Andrea Bernal. Também a Lisandra e Omar, agradeço infinitamente seus conselhos, orientações, conversas e momentos inesquecíveis.

Aos meus professores de graduação, Ruth, Gabriel e Tebbie que me acompanharam durante a minha formatura como Engenheira e estiveram atentos ao meu processo de mestrado.

Aos meus colegas do Laboratório de Encapsulamento Molecular e Biomateriais – LEMB, Lucius, Isabella, Xênia e Richard pelo aprendizado e bons momentos.

A Balena, Bruna, Sunday, Taiane, Luiz, Vitor, Daniela, e demais colegas do departamento de química e física, pelo apoio recebido.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, ao Laboratório de Difração de Rios X do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDNT), ao Laboratório de Caracterização e processamento de Nanomateriais LCP nano, ao Laboratório de Mössbauer e EPR do Departamento de Física da UFMG, pelas análises realizadas.

Aos professores Roberto Paniago, Klaus Krambrock, José Domingos Ardisson, Clésia nascentes, Nelcy Della Santina Mohallem pela ajuda com as técnicas de caracterização dos nanomaterial e aprendizado adquirido nas discussões.

Aos técnicos dos Laboratórios do Departamento de Química pela sua ajuda e atendimento gentil, inclusive durante o período da pandemia.

As secretarias da Pós-Graduação em Inovação Eni, Rocha e Leticia pela gestão e apoio.

Aos órgãos de fomento, FAPEMIG, CAPES, CNPq, Pós-Graduação em Inovação e à rede de estudo, desenvolvimento e aplicação de tecnologias baseadas em nanomateriais sustentáveis para a recuperação das águas da bacia do Rio Doce pelo apoio.

Ao Prof. Luiz Carlos Oliveira e à Profa. Miriam Cristina Santos Amaral pela participação como membros da banca e pelas contribuições técnicas na conclusão desse trabalho.

## RESUMO

Nanopartículas magnéticas (MNPs) têm recebido especial interesse pelo amplo escopo de aplicações tecnológicas tais como nanoadsorventes magnéticos eficientes e de baixo custo para remoção de metais contaminantes na água.

No presente trabalho, nanoferritas e nanoferritas nióbio foram sintetizadas pelo método de co-precipitação, caracterizadas e avaliadas como materiais nanoadsorventes na remoção de íons metálicos de  $Pb^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$  de soluções aquosas e em condições reais com água do Rio Doce.

Foi realizado um estudo de prospecção tecnológica da tecnologia com o uso das nanopartículas de ferritas nióbio em aplicações de remoção de metais na água com o fim de avaliar a maturidade da tecnologia quando comparado com os outros nanoadsorventes magnéticos e encontrou-se que o nanomaterial não tem alto grau de maturidade, porém a novidade do material na remoção de metais na água. As nanopartículas preparadas foram caracterizadas por FTIR, DRS, medições de tamanho e potencial zeta, fluorescência de raios X por reflexão total – TXRF, espectroscopia raman, difração de raios X, termogravimetria, microscopias de transmissão e varredura TEM e MEV, medidas de magnetização, espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica - EPR, espectroscopia Mössbauer e análise de adsorção gasosa de Nitrogênio.

Os resultados mostraram partículas magnéticas de dimensões nanométricas, morfologias esféricas variáveis com diâmetros entre 3 e 20 nm e comportamento superparamagnético a temperatura ambiente. O recobrimento com citrato e  $\beta$ -ciclodextrina, mostrou uma diminuição na agregação das nanopartículas. Os resultados de adsorção de metais, mostraram a remoção de 100% dos íons de  $Pb^{+2}$  e de 63% dois íons de  $Fe^{+3}$  em solução aquosa. A prova de conceito feita com a água do Rio Doce, mostra a remoção de 74,8% de íons de  $Mn^{+2}$  e 38,9% de íons de  $Pb^{+2}$ .

Em função dos resultados obtidos nesse trabalho, concluiu-se que as nanoferritas de nióbio apresentam um grande potencial tecnológico como material magnético nanoadsorvente de alta eficiência na remoção de íons como  $Pb^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  e  $Mn^{+2}$  de águas contaminadas.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas. Ferritas. Nióbio. Metais. Adsorção. Água.

## ABSTRACT

Magnetic nanoparticles (MNPs) have received special interest due a wide range of technological applications, including efficient and low-cost magnetic nanoadsorbents for the removal of contaminating metals in water.

In the present work, nanoferrites and niobium nanoferrites were synthesized by co-precipitation method, characterized, and evaluated as nanoadsorbent materials in the removal of  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$  metal ions from aqueous solutions and under real-world conditions with water from the Rio Doce.

The use of niobium ferrite nanoparticles in metal removal applications in water were compared to other magnetic nanoadsorbents to assess the maturity of the technology, and it was discovered that the nanomaterial lacks technological maturity, nevertheless the novelty of the material is metal removal in water.

To characterize the nanoparticles, researchers used FTIR, DRS, size and zeta potential measurements, total reflection X-ray fluorescence - TXRF, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetry, transmission and scanning microscopy TEM and SEM, magnetization measurements, electron paramagnetic resonance spectroscopy - EPR, Mössbauer spectroscopy, and nitrogen gas adsorption analysis.

The findings revealed magnetic particles with nanometric dimensions, variable spherical morphologies with diameters ranging from 3 to 20 nm, and superparamagnetic behavior at room temperature. The aggregation of nanoparticles was reduced when they were coated with citrate and  $\beta$ -cyclodextrin. The metal adsorption results showed that 100% of  $\text{Pb}^{+2}$  ions and 63% of two  $\text{Fe}^{+3}$  ions were removed in aqueous solution, The proof of concept using Rio Doce water demonstrate the removal of 74.8% of  $\text{Mn}^{+2}$  ions and 38.9% of  $\text{Pb}^{+2}$  ions.

According to the result of this research, niobium nanoferrites have significant technological potential as a high efficiency nanoadsorbent magnetic material for removing ions such as  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ , and  $\text{Mn}^{+2}$  from contaminated water.

Key-words: Magnetic nanoparticles. Ferrites. Niobium. Metals. Adsorption. Water

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina de uma célula tipo espinélio. (a) célula unitária, (b) Segmento isolado tetraédrico (Sitio A) e (c) segmento octaédrico isolado (Sitio B) .....	28
Figura 2. Localização das principais reservas minerais brasileiras.....	30
Figura 3. Mapeamento das palavras-chaves encontradas na base de dados Web of Science. Visualização e exploração do uso das nanopartículas magnéticas na remoção de metais.....	33
Figura 4. Mapeamento das palavras-chaves encontradas na base de dados Scopus. Visualização e exploração do uso das nanopartículas magnéticas na remoção de metais. ....	37
Figura 5. Visualização em rede das nanopartículas magnéticas como cluster principal das palavras-chave frequentemente relacionadas no estudo comparando os dados obtidos nas bases de dados (a) Web of Science e (b) Scopus.....	38
Figura 6. Análise categórica da tecnologia das nanoferritas e nanoferritas nióbio usadas para a remoção de metais. Bases de dados Orbit, Derwent Innovation Index e Lens.org .....	44
Figura 7. Gráfico referente à situação legal atual das patentes da tecnologia das nanoferritas aplicada à remoção de metais da água. ....	46
Figura 8. Principais aplicantes de patentes da tecnologia das nanoferritas aplicada à remoção de metais da água.....	47
Figura 9. Gráfico referente à distribuição geográfica das patentes depositadas da tecnologia das nanoferritas aplicada à remoção de metais da água. ....	48
Figura 10. Curvas de potencial zeta em função do pH para os nanomateriais estudados: a) A-Ferrita pura, b) Nanoferritas-nióbio/ citrato B-FeNb3%, C-FeNb20%, D-FeNb50%, E-FeNb80% e c) Nanoferritas nióbio/ $\beta$ -ciclodextrina F-FeNb20% e G-FeNb3% .....	71
Figura 11. Distribuição de tamanho das nanopartículas de ferritas e ferrita- nióbio: A- Ferrita pura, ferritas nióbio citrato: B-FeNb3%, C-FeNb20%, D-FeNb50%,E-FeNb80% e	

ferritas nióbio/ $\beta$ -ciclodextrina F-FeNb20% e G-FeNb3%. Medições feitas por triplicata. .....	74
Figura 12. Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos nanomateriais em estudo: a) amostra A- (Ferrita), B, C, Ox. Nb-(Oxalato de nióbio) e b) amostras D, E e Ox. Nb.....	76
Figura 13. Curvas de reflectância difusa obtidas para amostras ferritas-nióbio sintetizadas .....	78
Figura 14. Espectros Raman das nanopartículas de ferritas e ferritas-nióbio: .....	81
Figura 15. Curvas TG das substâncias puras: citrato de sódio, $\beta$ -ciclodextrina e oxalato amoniaco de nióbio.....	83
Figura 16. Curvas termogravimétricas (TGA) e de análise térmica diferencial (DTA) da ferrita pura A e ferritas nióbio B,C,D e E sintetizadas.....	85
Figura 17. Difractogramas de Raios X em pó das nanoferritas e nanoferritas-nióbio sintetizadas pelo método de co-precipitação A, B,C,D e E.....	86
Figura 18. Espectros mössbauer para as ferritas-nióbio sintetizadas.....	89
Figura 19. Espectros EPR das amostras a) D, E e F a temperatura ambiente e b) Espectros EPR da amostra D a baixas temperaturas.....	92
Figura 20. Curva de histerese das nanopartículas sintetizadas à temperatura ambiente de: ferrita pura- A e ferritas nióbio B, C, D e E.....	94
Figura 21. Micrografias MEV: (a) ferrita pura- <b>A</b> , (b) ferritas nióbio- <b>D</b> e (c) ferritas nióbio- <b>E</b> .....	96
Figura 22. Micrografias MET e distribuição do tamanho das partículas: (a) ferrita pura A e ferritas nióbio: (b) C e (c) E .....	98
Figura 23. Isotermas de adsorção/ dessorção para os diferentes nanomateriais sintetizados .....	101
Figura 24. Estudo preliminar de adsorção de íons de a) $Pb^{+2}$ , b) $Fe^{+3}$ , c) $Al^{+3}$ e d) $Mn^{+2}$ , empregando 1mg e 4 mg de nanomaterial sintetizado para cada mililitro de solução....	105

Figura 25. Micrografias da ferrita de nióbio C, após adsorção da solução de (a) $Pb^{2+}$ e (b) $Fe^{3+}$ .....	107
Figura 26. Micrografias MET e distribuição do tamanho das partículas das nanoferritas nióbio D após adsorção da solução de: (a) $Pb^{2+}$ e (b) $Fe^{3+}$ .....	108
Figura 27. Avaliação do efeito da dosagem Vs o tempo na adsorção de íons de .....	109
Figura 28. Mudança no perfil de concentração das soluções metálicas (a) $Pb^{+2}$ e (b) $Fe^{+3}$ com o pH sem centrifugar e quando as soluções são submetidas ao processo de centrifugação. ....	112
Figura 29. Perfis de superfície e contorno de resposta no processo de adsorção de: (a) $Pb^{+2}$ e (b) $Fe^{+3}$ .....	115

## LISTA DE TABELA

Tabela 1. Parâmetros de busca no estado da técnica das nanoferritas na adsorção de metais em solução aquosa.....	42
Tabela 2. Nanomateriais sintetizados e rendimentos de reação. ....	66
Tabela 3. Dados referentes as proporções de Fe e Nb nas amostras de ferritas nióbio de acordo com resultado apresentado na análise por TXRF .....	68
Tabela 4. Medidas de tamanho das nanopartículas, dispersão e potencial Zeta obtidos pelas medidas de espalhamento de luz dinâmico .....	69
Tabela 5. Energias de band gap calculados para amostras de ferritas-nióbio sintetizadas .....	80
Tabela 6. Tamanho médio do domínio cristalográfico para as ferritas-nióbio sintetizadas .....	88
Tabela 7. Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para as ferritas-nióbio. Onde $\delta$ - desdobramento isomérico; $\Delta$ - desdobramento quadrupolar; $B_{hf}$ - campo magnético hiperfino e I (%) área relativa de cada medição. ....	91
Tabela 8. Resultados de área de superfície específica aparente, volume total de poros e diâmetro de poros das amostras preparadas da nanoferrita pura A e nanoferritas-nióbio B, C, D e E. ....	102
Tabela 9. Tabela comparativa de algumas ferritas nanoadsorventes na remoção de íons metálicos. ....	118
Tabela 10. Resultados da concentração de metais em estudo nas águas do Rio Doce. ....	119
Tabela 11. Resultados dos porcentagem de adsorção apresentados pelas nanoferritas nióbio nas águas do Rio Doce. ....	121

## LISTA DE ABREVIATURAS

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  - Fórmula da Magnetita

$\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – Fórmula da Hematita

$\gamma$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – Fórmula da Maghemita

BET – Brunauer, Emmet e Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

DRX – Difractometria de raios-X

emu/g – Unidades eletromagnéticas por grama.

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)

IPC – Classificação Internacional de Patentes

JCPDS PDF – Joint Comitee on Powder Diffraction Standarts –Powder Diffraction File

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NPMs – Nanopartículas magnéticas

Nb – Nióbio

OMS – Organização Mundial da Saúde

TRL – Nível de Maturidade Tecnológica

## Sumário

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	21
1.1 INTRODUÇÃO.....	21
1.1.1 Nanoferritas magnéticas .....	26
1.1.2 Nióbio .....	29
1.2 ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA.....	32
1.2.1 Mapeamento da tecnologia .....	32
1.2.2 Prospecção tecnológica .....	42
1.3 OBJETIVOS .....	52
1.3.1 Objetivo geral.....	52
1.3.2 Objetivos específicos.....	52
<b>CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS:</b> .....	53
2.1 Reagentes utilizados.....	53
2.1.1 Cloreto de Ferro (II) .....	53
2.1.2 Cloreto de Ferro (III) .....	53
2.1.3 Oxalato de Nióbio amoniacal .....	53
2.1.4 Citrato de sódio dihidratado.....	54
2.1.5 $\beta$ -ciclodextrina.....	54
2.1.6 Outros Reagentes:.....	55
2.2 Equipamentos .....	56
2.2.1 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho.....	56

2.2.2 Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS-UV-Vis)	56
2.2.3 Espectroscopia Raman	56
2.2.4 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	57
2.2.5 Difractometria de Raios-X (DRX)	57
2.2.6 Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (EPR)	57
2.2.7 Espectroscopia Mössbauer	57
2.3.8 Liofilização	58
2.2.9 Medidas de Magnetização	58
2.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
2.2.11 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	59
2.2.12 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (Total Reflection X-Ray Fluorescence – TXRF)	59
2.2.13 Análise de adsorção gasosa de Nitrogênio	60
2.2.14 Espectrometria de Absorção Atômica	60
2.2.15 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)	61
2.2.16 Determinação do potencial Zeta (PZ) vs pH do nanomaterial	61
2.2.17 Estudo da variação da massa do nanoadsorvente vs tempo de contacto	62
2.2.18 Estudo da influência da variação do pH para as soluções dos metais	62
2.3 Síntese das nanopartículas magnéticas	63
2.3.1 Síntese das nanopartículas magnéticas com nióbio recobertas com citrato	63
2.3.2 Síntese das nanopartículas magnéticas com Nióbio recobertas com $\beta$ -ciclodextrina	64

2.4 Quantificação dos metais $Pb^{+2}$ , $Fe^{+3}$ , $Al^{+3}$ , $Mn^{+2}$ por espectroscopia de absorção atômica com chama.....	64
<b>CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>66</b>
3.1 Sínteses das nanopartículas ferritas-nióbio .....	66
<b>CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFERRITAS-NIÓBIO.....</b>	<b>68</b>
3.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF).....	68
3.3 Tamanho hidrodinâmico, Potencial Zeta (PZ) e distribuição das nanoferritas nióbio.....	69
.....	74
3.4 Espectroscopia de Adsorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	75
3.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Visível .....	77
3.6 Espectroscopia Raman .....	81
3.7 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) .....	83
.....	85
3.8 Difractometria de Raios-X (DRX).....	86
3.9 Espectroscopia Mössbauer.....	89
3.10 Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (EPR) .....	92
3.11 Medidas de Magnetização .....	94
3.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	96
3.13 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	98
3.14 Análise de adsorção de Nitrogênio- Método BET .....	101
<b>AValiação da Eficácia de Adorção das Nanoferritas-Nióbio.....</b>	<b>104</b>

3.15 Resultados preliminares de quantificação dos metais $Pb^{+2}$ , $Fe^{+3}$ , $Al^{+3}$ , $Mn^{+2}$ por espectroscopia de absorção atômica com chama.....	104
3.16 Efeito da dosagem do nanoadsorvente nanoferritas nióbio C na adsorção de $Pb^{+2}$ e $Fe^{+3}$ .....	109
3.17 Influência do pH na concentração das soluções dos metais .....	112
3.17 Análise fatorial da adsorção de chumbo e ferro em solução aquosa com o nanoadsorvente ferritas nióbio magnéticas .....	114
3.18 Prova de conceito.....	119
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>123</b>
4.1 Conclusões.....	123
4.2 Perspectivas futuras.....	124
4.3 Referências Bibliográficas.....	125

# CAPÍTULO 1

## 1.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a mudança climática, o desenvolvimento socioeconômico e aumento da população, tem gerado impactos significativos e cada vez maiores nas demandas dos recursos hídricos (ALMOMANI, F. *et al.*, 2020). O crescimento industrial e populacional, no mundo trouxe consigo problemáticas ambientais, principalmente quando falamos do descarte de água residual (industrial e doméstica) nas fontes de água sem um tratamento prévio adequado. As águas contaminadas, o saneamento deficiente e gestão inadequada de resíduos, são algumas das causas de transmissão de doenças que padecem centenas de milhões de pessoas que bebem água poluída no mundo (WORLD HEALTH ORGANIZATION-WHO, 2019). Pensando nisso, temos que esses poluentes podem ser orgânicos, inorgânicos, radiativos ou de natureza ácida ou básica, os quais, em exposição frequente, podem ter consequências na saúde humana, como diarreia, disenteria, cólera, tuberculoses, febre tifoide, e outras infecções e doenças (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2019). De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), em 2019 ocorreram 370.000 mortes de crianças menores de 5 anos devido a doenças diarreicas. Além disso, 829.000 pessoas morrem a cada ano devido a insalubridade da água, saneamento e deficiência de higiene (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2019).

A poluição da água é considerada um fator importante na produção dessas estatísticas sombrias. Desde a década de 1990, a poluição da água piorou em quase todos os rios da América Latina, África e Ásia. Das 1,1 bilhão de pessoas sem acesso a

fontes de água potável em todo o mundo, cerca de 84% vivem em áreas rurais (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2006).

Além dessa situação de contaminação das águas há outros fatores para o agravamento dessa situação como a contaminação devido às atividades antropomórficas, bem como desastres ocorridos a partir de dejetos ou rompimento de barragens de atividades como a mineração. Recentemente, o rompimento de duas barragens em Mariana (2015) e Brumadinho (2019), ambas localizadas no estado de Minas Gerais, Brasil, impactaram de forma direta as águas do Rio Doce. Esse desastre causou danos nos ecossistemas e afetou a saúde dos povos que moravam na bacia do rio, devido à contaminação das águas com metais pesados, produtos do rejeito da mineração (GERÊNCIA DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS; INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS; ASSESSORIA DE COMUNICAÇÃO - SISEMA, 2020).

Desde a ocorrência dos desastres, os resultados de qualidade da água e seus sedimentos, mostram alterações significativas em alguns teores de metais como: alumínio (Al), ferro (Fe), cobre (Cu), cromo (Cr), cádmio (Cd) chumbo (Pb), manganês (Mn), mercúrio (Hg), e níquel (Ni) (GERÊNCIA DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS; INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS; ASSESSORIA DE COMUNICAÇÃO - SISEMA, 2020). Analisando o último relatório apresentado pelo Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM), no ano 2020, e considerando a remobilização do material depositado ao fundo por causa do período chuvoso do estado de Minas Gerais, ao longo do Rio Doce, ocasiona-se uma interferência que tem como consequência a piora nos resultados de alguns metais em comparação com dados registrados nos anos anteriores pelo instituto (IGAM – INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS, 2015).

Observou-se que o metal manganês apresentou a maior elevação nos valores de concentração nos pontos de monitoramento no ano de 2020 do Rio Gualaxo e Resplendor, 4,155 e 0,109 mg/L respectivamente, em comparação com o ano 2019, onde se apresentaram valores de 0,609 e 0,164 mg/L. Para o ferro dissolvido, os valores máximos estiveram em 1,145 mg/L, no rio Doce, em Marliéria, e 0,9173 mg/L, em Governador Valadares. Nota-se como esses valores são elevados em comparação com o ano 2019 que alcançou valores de 0,4899 e 0,9173 mg/L. Enquanto as concentrações de chumbo total, apresentaram valores acima do limite permitido pela legislação em alguns pontos de monitoramento: nos municípios de Rio Casca, Tumiritinga e Conselheiro Pena, os valores são de 0,006, 0,012 e 0,009 mg/L em 2019 e de 0,015, 0,015, e 0,022 mg/L em 2020, respectivamente. Para o alumínio dissolvido e o cádmio total, os valores estiveram abaixo do limite legal em todas as estações de monitoramento nos anos de 2019 e 2020 (GERÊNCIA DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS; INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS; ASSESSORIA DE COMUNICAÇÃO - SISEMA, 2020).

Visando encontrar soluções aos problemas mencionados, têm sido desenvolvidas diversas tecnologias de tratamento de água, tais como os, tratamentos físicos, químicos, biológicos e combinações deles visando mitigar os efeitos prejudiciais dos poluentes da água. Os avanços recentes no campo da nanotecnologia, oferecem soluções inovadoras na aplicação de tratamento de águas com alta eficiência e baixo custo. Considerando-se a natureza do nanomaterial, podem-se destacar três categorias: nanoadsorventes, nano-catalisadores, nano-membranas (MACHADO, A. B. *et al.*, 2019),(ANJUM *et al.*, 2019).

Os nanoadsorventes são nanopartículas orgânicas ou inorgânicas com altas áreas superficiais, alta porosidade e, por tanto, maior número de sítios ativos que visam melhorar a reatividade com diferentes espécies químicas. Diversos estudos têm reportado alta eficiência e rapidez na remoção de poluentes metálicos em soluções

aquosas além da regeneração, separação e reciclagem após adsorção (KUMARI; ALAM; SIDDIQI, 2019), (SHARMA, Y. C. *et al.*, 2009), (MACHADO, A. B. *et al.*, 2019).

Nessa categoria, encontram-se os nanomateriais carbonosos (carbono ativado, nanotubos, grafeno, fullerenos etc.), óxidos metálicos (óxido de titânio, zinco, magnésio, alumínio, manganês, óxidos de ferro, etc.), nanopartículas poliméricas e nanocompósitos (KUMARI; ALAM; SIDDIQI, 2019)(MANIKANDAN *et al.*, 2021), (RAY; SHIPLEY, 2015).

A nanocatálise envolve o uso de nanopartículas metálicas ou materiais inorgânicos como fonte de interação da luz num suporte ou sólidos maiores para uma variedade de aplicações de catálise homogênea e heterogênea (RAHIM POURAN *et al.*, 2015). (SOMWANSHI; SOMVANSHI; KHARAT, 2020). As atividades fotocatalíticas que apresentam aqueles materiais, permitem degradar, quase todos os poluentes orgânicos e inorgânicos presentes nas águas, isto devido aos processos de degradação, mineralização e redução dos metais que podem ser gerados pela liberação de radicais livres dos processos de oxidação (VIJWANI; NADAGOUDA; MUKHOPADHYAY, 2018), (ANJUM *et al.*, 2019) (MACHADO, A. B. *et al.*, 2019) (HILDEBRAND *et al.*, 2010). Outra aplicação dos nanomateriais são as nano membranas. A tecnologia de membranas, surgiu como técnica de separação de metais, corantes e outros poluentes e tem recebido especial interesse nos campos da engenharia (MACHADO, A. B. *et al.*, 2019). Esta tecnologia, combina as propriedades que exhibe a incorporação de nanopartículas em matrizes altamente porosas, mostrando como resultado um efeito sinérgico dos materiais envolvidos no uso de dispositivos de tratamento de água (VIJWANI; NADAGOUDA; MUKHOPADHYAY, 2018), (PURI; GUPTA; MISHRA, 2021). Nanomembranas modificadas e funcionalizadas são apresentadas em diversos estudos. Por exemplo, BASHAMBU e colaboradores descreveram e compararam os últimos avances da tecnologia de membranas, membranas poliméricas de metal / óxido de metal (zircônio, ferro, prata, titânio, alumínio etc.). Foram analisadas com especial atenção para visar os

processos mais eficientes no tratamento de água (BASHAMBU; SINGH, R.; VERMA, 2021).

A eficiente capacidade adsorção, bem como a alta reatividade, atividade fotocatalítica, afinidade química, alta relação superfície/ volume, entre outras, são alguns das propriedades que desempenham os materiais a nanoescala e que têm destacado o uso em tecnologias de tratamento e remoção de poluentes da água.

### 1.1.1 Nanoferritas magnéticas

As nanopartículas magnéticas (NPMs) tem recebido muito interesse na remoção de metais pesados além de ser usadas em outras aplicações tecnológicas (LASSOUED *et al.*, 2017). As propriedades magnéticas que apresentam esses materiais permitem que seja fácil a separação e recuperação das nanopartículas e contaminantes através de um campo magnético externo (ALMOMANI, F. *et al.*, 2020). Alguns estudos mostram que as propriedades intrínsecas das nanopartículas magnéticas são dependentes das condições de síntese, como controle de pH, natureza dos sais (cloretos, sulfetos, nitretos), razão estequiométrica, método de síntese, temperatura, agitação, tempo de reação, lavagem e secagem. O ajuste desses parâmetros irá influir diretamente na mudança do tamanho, morfologia e estado cristalino das nanopartículas. (LAURENT *et al.*, 2008, FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, J. A., 2014). Os métodos como a microemulsão, sol-gel, reações de decomposição térmica, sono químicas, hidrotermais e co-precipitação são as mais utilizadas na produção de nanopartículas magnéticas (LAURENT *et al.*, 2008; REDDY, L. H. *et al.*, 2012; CARLOS *et al.*, 2013; LASSOUED *et al.*, 2017; KUMARI; ALAM; SIDDIQI, 2019).

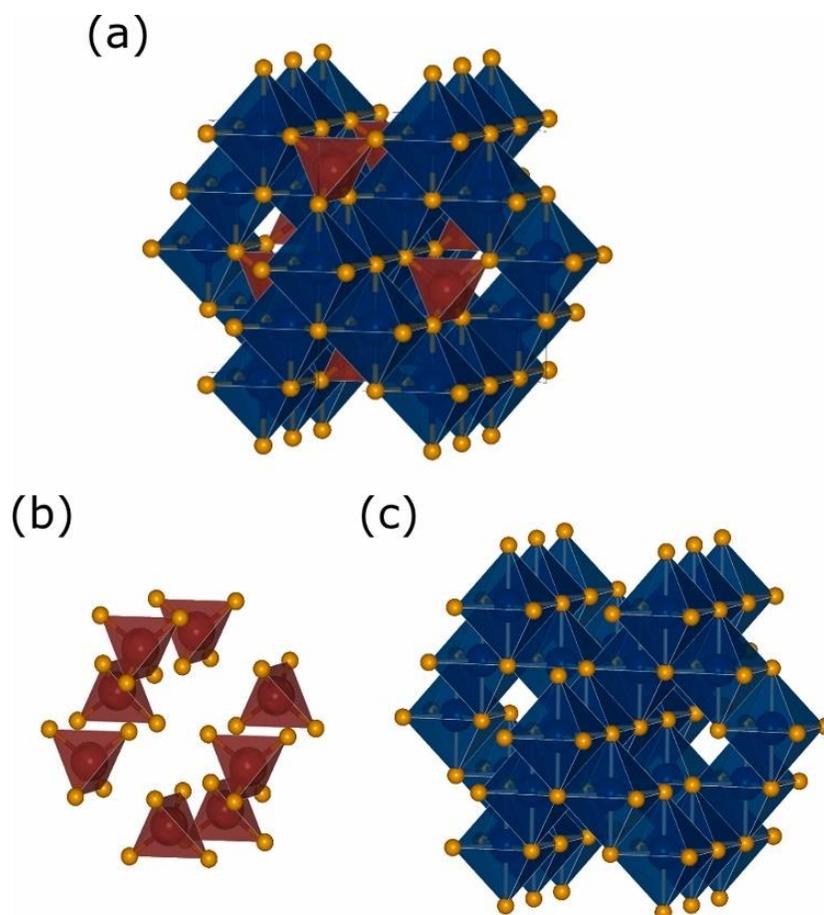
Entre os óxidos magnéticos, as nanopartículas de ferritas tipo espinélio, têm mostrado grande potencial como nano adsorvente alternativo na remoção de metais traços na água, possuem uma alta área superficial em relação ao volume, fácil controle do tamanho de grão, fácil separação após adsorção, baixo custo e alta eficiência (LASSOUED *et al.*, 2017), (LOZANO DE LA PEÑA *et al.*, 2019).

De acordo com a estrutura cristalina, as nanoferritas são classificadas em: (a) Ferrita espinélio ( $M^{+2} - Fe_2O_4$ , onde  $M^{+2} = Co, Cu, Zn, Ni, Mg, Mn, Zn$ ), (b) Ferritas Hexagonais ( $M^{+3} - FeO_3$ ) e (c) Ferritas Garnet ( $M^{+3} - Fe_5O_{12}$  onde  $M^{+3} = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$  e  $Lu$ ); (HAZRA; GHOSH, 1983).

A estrutura tipo espinélio ( $AB_2O_4$ ), é compreendida pelo empacotamento cúbico compacto dos átomos dos óxidos. No conjunto de 8 células unitárias na rede cristalina, compreende-se um total de 64 sítios intersticiais tetraédricos e 32 sítios intersticiais octaédricos, rodeados de íons oxigênio e distribuídos respectivamente (STOPA B, 2007), (SANTOS RIBEIRO, DOS *et al.*, 2018). Dos sítios intersticiais mencionados, os íons metálicos ocupam 8 e 6 sítios (referidos como sítios A e B respectivamente). Em um espinélio normal, o íon M divalente ocupa o sítio tetraédrico (A), enquanto o íon  $Fe^{+3}$  ocupa o local octaédrico (B). Na estrutura espinélio inverso, os íons M divalentes ocupam um dos sítios (B) e os íons  $Fe^{+3}$  ocupam o outro sítio, o sítio A.

A Figura 1 ilustra a estrutura tipo espinélio das ferritas (PURNAMAWATI; SEMBIRING, 2019),(MILAM G.; NEER; MELOT, 2019).

Figura 1. Estrutura cristalina de uma célula tipo espinélio. (a) célula unitária, (b) Segmento isolado tetraédrico (Sitio A) e (c) segmento octaédrico isolado (Sitio B)

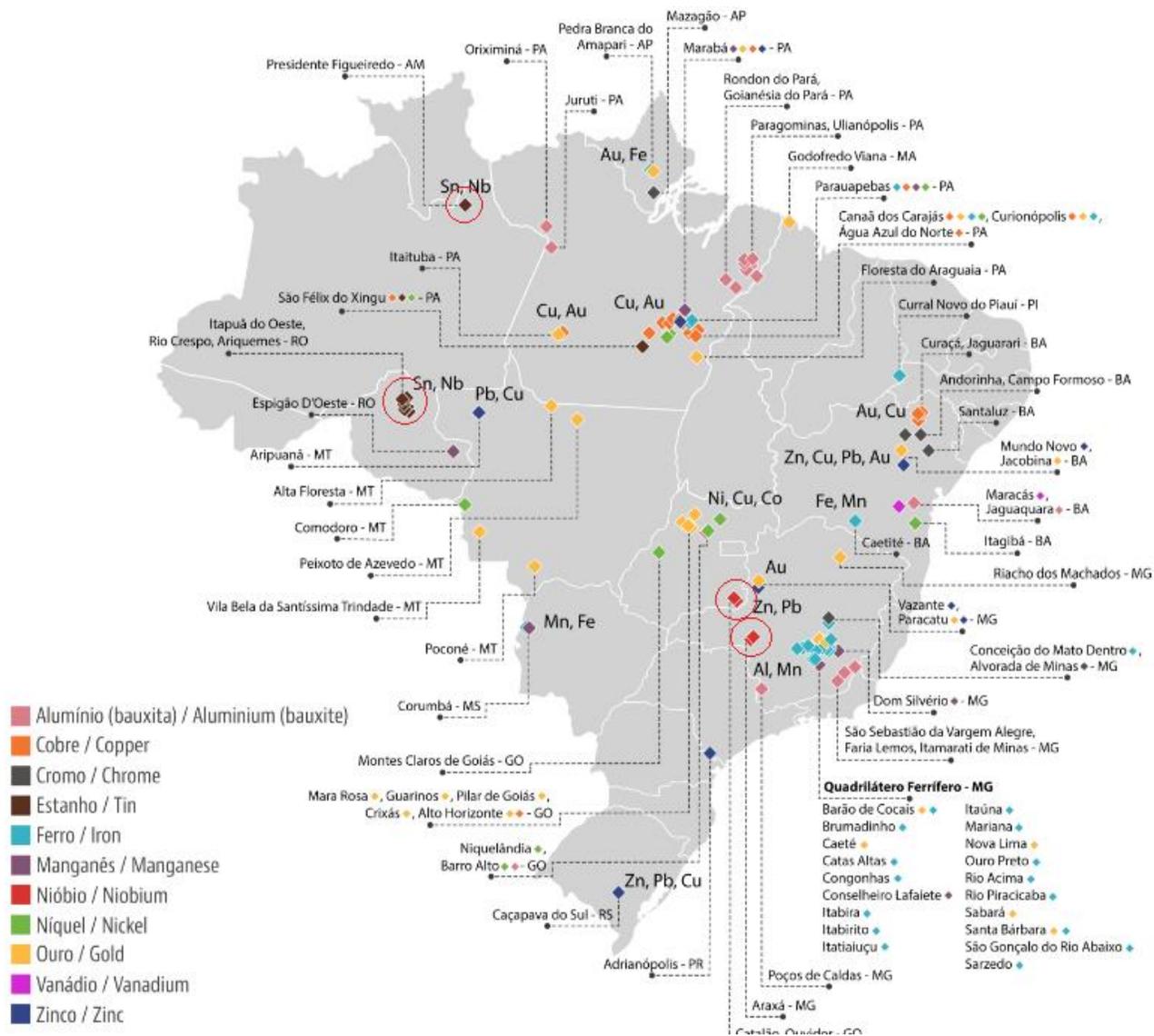


Fonte: Milam, Neer e Melot (2019)

### 1.1.2 Nióbio

As nanoferritas na forma de espinélio podem sofrer substituição de um dos metais nas estruturas tetraédricas ou octaédricas por íons metálicos como Nb buscando novas propriedades magnéticas entre outras. O nióbio (Nb), elemento do grupo 5 da tabela periódica e pertencente aos metais de transição, tem ganhado potencial interesse em diversos setores da indústria por sua versatilidade, suas propriedades e importantes aplicações tecnológicas (BRUZIQUESI *et al.*, 2019), (ALVES; REIS COUTINHO, DOS, 2015). O setor aeroespacial, naval, nuclear, energético, automobilístico, eletrônico, da construção civil, entre outros, têm levado o nióbio metálico e seus compostos a mercados internacionais em mais de 50 países. Entre os principais consumidores de nióbio encontram-se, China, Japão, Estados Unidos e Países Baixos (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO (CBMM), [s.d.]), (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM), 2020), (AQUINO E MELO, 2017). As maiores reservas de Nb encontram-se localizadas no Brasil, principalmente nos estados de Minas Gerais (Araxá) e Goiás (Catalão e Ouidor), com cerca de 98% da comercialização no mundo, o Brasil torna-se país estratégico para o fornecimento de produtos de nióbio, tecnologia e expertise para os grandes desafios da atualidade. A Figura 2 mostra a localização das principais substâncias minerais no Brasil, segundo o Anuário Nacional Brasileiro-2020 ((COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO (CBMM), [s.d.]), (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2019),(AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM), 2020).

Figura 2. Localização das principais reservas minerais brasileiras.



Fonte: ANM (2020).

A companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia – CBMM, maior mineradora, siderúrgica e líder em produção de Nióbio no mundo, tem desenvolvido tecnologias que levam para o mercado produtos de Nb de alto valor agregado (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO (CBMM), [s.d.]) (AQUINO E MELO, 2017). A principal aplicação de Nb dá-se na indústria siderúrgica, sendo ele usado como insumo na produção de ligas metálicas de ferro-nióbio. Ademais, o nióbio confere melhoras físico-mecânicas como resistência, ductibilidade, tenacidade, alta condutividade térmica e elétrica, resistência a corrosão entre outros (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA, 2021).

Além disso, a CBMM tem aprimorado aplicações com o Nb, entre as que se destacam as baterias, aços estruturais, tubulações e o uso em veículos. Da mesma forma, são destinados investimentos no desenvolvimento de projetos inovadores para diversificar o mercado do Nb, em parceria com universidades, institutos de pesquisa e parceiros de todo o mundo (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO (CBMM), [s.d.]).

Vários estudos têm mostrado o desenvolvimento de catalizadores a base de Nióbio, vidros especiais, supercapacitores, remoção de corantes da água e até produtos fungicidas, bactericidas e virucidas (BRUZIQUESI *et al.*, 2019), (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, [s.d.]), (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG), 2021), (ALVES; REIS COUTINHO, DOS, 2015),(GONÇALVES; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, 2008)).

Pensando nossas fontes de recursos minerais, aproveitando a evolução da produção de nióbio e suas principais aplicações industriais e tecnológicas assim como aproveitar as propriedades magnéticas dos óxidos de ferro (ferritas) na remoção de metais, a presente dissertação teve como objetivo sintetizar, caracterizar e estudar as nanoferritas com nióbio como material nanoadsorvente na remoção de metais poluentes.

## **1.2 ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA**

### **1.2.1 Mapeamento da tecnologia**

Nesta seção da dissertação será apresentado o estado da arte (artigos científicos) e estado da técnica (patentes) do uso de nanopartículas magnéticas para a remoção de metais de águas contaminadas, visando encontrar as oportunidades para o desenvolvimento de novas tecnologias.

A literatura publicada sobre nanopartículas magnéticas e o uso na remoção de metais da água nos últimos 10 anos foram pesquisados usando o banco de dados da coleção *Web of Science* e *Scopus* usando a seguinte equação de busca: (“Iron oxide\*” OR magnetic AND nano\*) AND (METAL AND (remo\* OR adsorption)) AND (“waste water” OR “water contaminant”) foram usados como palavras-chave para analisar as redes bibliométricas. Os dados foram extraídos e submetidos à análise e visualização no software VOSviewer.

Na Figura 3 está apresentado o mapeamento dos artigos científicos usando a equação de busca acima usando a base de dados Web of Science.



Figura 3, são visualizadas 2624 palavras-chave as quais foram definidas usando o software VOSviewer e cinco como o mínimo de ocorrências por palavra citada pelos autores. Os clusters foram formados calculando a frequência de co-ocorrência das palavras-chave, e desse modo foi possível visualizar os fluxos com maior interação entre os artigos. Quanto maior a frequência da palavra, maior o tamanho do cluster (PROCHASKA; GALLIOS, 2021) (YEUNG *et al.*, 2020). As cores da rede, representam o relacionamento das palavras com o cluster de maior similitude (YEUNG *et al.*, 2020).

Na rede analisada, podem ser visualizados 3 clusters, o vermelho está associado aos tipos de tratamentos de água, uso de nanopartículas e nanocompositos para remoção de corantes, contaminantes orgânicos e alguns metais. Por exemplo, estudos realizados por LU *et al.* (2017, p.1144), demonstraram, por meio de uma síntese solvo-térmica em uma etapa, o desenvolvimento de nanocompositos magnéticos funcionalizados com nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs, pelas siglas em inglês) (MNP/MWCNTs), para a remoção eficiente de Cr (VI) em solução aquosa.

A combinação de nanopartículas magnéticas com matrizes sólidas para remoção de íons metálicos e corantes, também são apresentadas neste mapeamento. O uso de sílicas, zeólitas, argilas, carvão ativado, grafeno e suas funcionalizações além do uso de nano fibras poliméricas e membranas na remoção efetiva de poluentes (ABDULLAH, N. H. *et al.*, 2019).

Nos clusters azul e verde, têm-se associado a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), principais óxidos de ferro usados na remoção de metais (IANOŞ *et al.*, 2018). O *Iron oxide nanoparticles* é o cluster com maior número de aparições conjuntas em articulação com *heavy metal*. Dentro desta análise, destaca-se as vantagens do material magnético na remoção e na separação após a adsorção, regeneração e reuso.

O uso de polímeros biodegradáveis ou biopolímeros como a quitosana, alginato de sódio ou as ciclodextrinas, agentes de encapsulação de nanopartículas magnéticas

têm sido estudados como nanocompositos de hidrogel, exibindo excelentes resultados adsorptivos e remoção efetiva de corantes catiônicos, aniônicos e até metais, proporcionando um material de baixo custo, promissores e sustentáveis (IANOŞ *et al.*, 2018), (PURNAMAWATI; SEMBIRING, 2019),(CRESPI *et al.*, 2016). A funcionalização das nanopartículas magnéticas com quitosana para remover íons de uranio na forma do íon uranilo -  $UO_2^{2+}$  foi proposta por STOPA 2007, p.17. Nos estudos de cinética de adsorção levando em consideração parâmetros como o pH, tempo de contato e dose de material adsorvente, são alguns critérios que devem-se ter presentes no momento de usar os materiais, devido a que estes influenciam diretamente no processo de remoção (CRESPI *et al.*, 2016).

Analisando os dados obtidos usando a base de dados de *Scopus*, foram encontrados 1.533 artigos, 392 documentos a mais do que os dados achados na base de dados da *Web of Science* utilizando a mesma equação de busca e a mesma metodologia de visualização. A Figura 4 vincula a agrupação das palavras-chave mais predominantes pelos autores em 4 clusters diferenciados por cor.

O cluster de cor amarelo, representa a rede das técnicas de caracterização mais comuns usadas para identificar, quantificar e avaliar as propriedades físico-químicas das partículas magnéticas. No cluster vermelho, pode se visualizar a forte interação da adsorção de metais e os diferentes nanocompositos magnéticos. Metais como o Pb (II), Cd (II), Cu (II) e Co (II) são os metais mais referenciados pelos autores.

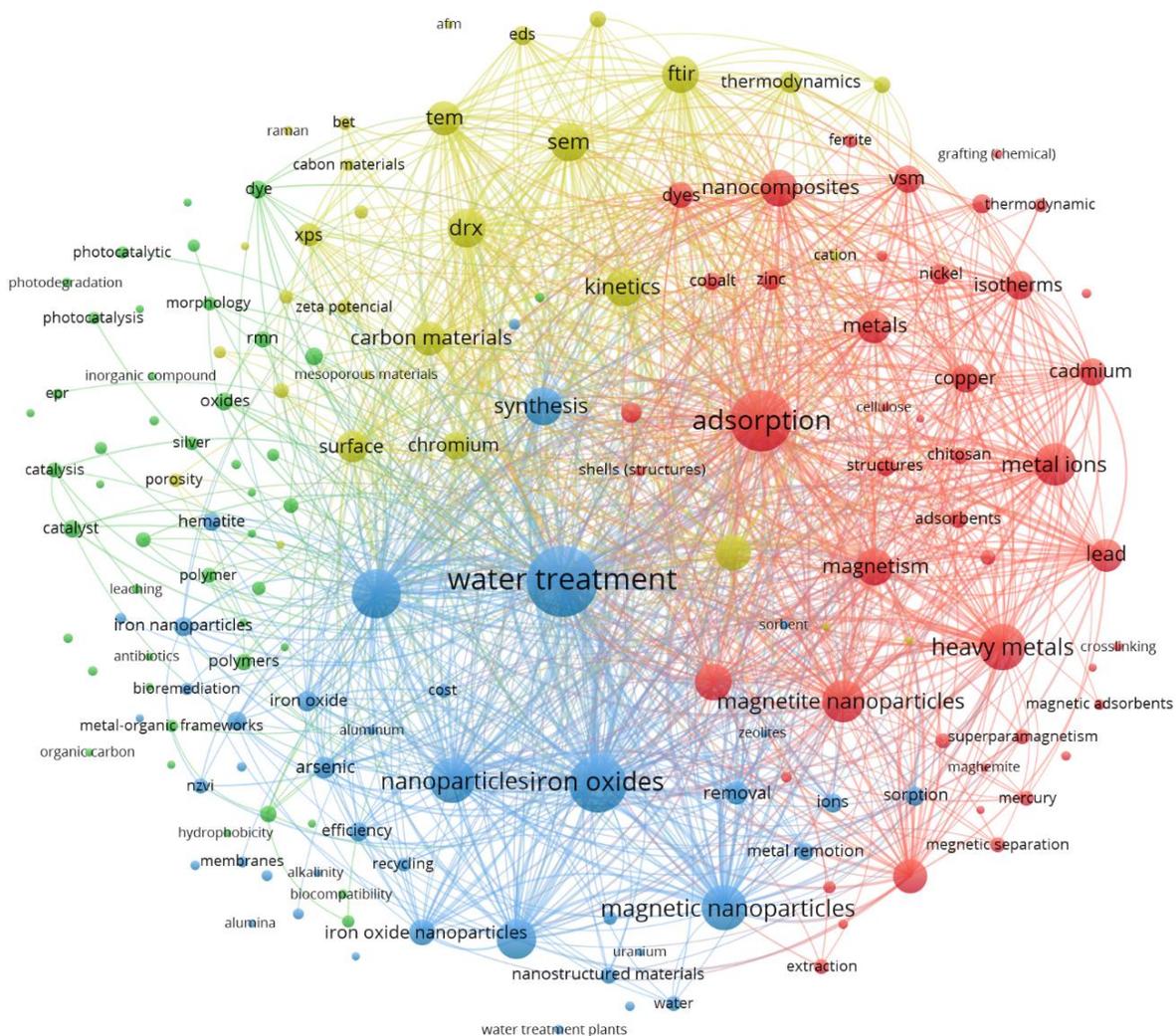
O cluster azul, refere-se ao uso dos óxidos de ferro, síntese e funcionalização de adsorventes magnéticos ou mesmo soroados em matrizes orgânicas (polímeros, biomoléculas, polissacarídeos) ou inorgânicas (materiais carbonosos, grafeno, sílica, zeólitas, cerâmicos). Identificam-se claramente sub-clusters de cor azul representando o uso de nanopartículas de ferro em processos catalíticos, remediação e remoção de corantes.

O uso de *Metal-Organic Frameworks* (MOFs), tem recebido cada vez mais atenção. A porosidade, cristalinidade, área superficial elevada, estabilidade química etc., torna o material promissor para a remoção de íons de metais pesados (PENG *et al.*, 2018), (SHAMIM *et al.*, 2022),(GOYAL; TIWARY; MISRA, 2021).

Compósitos baseados em (MOFs) e as nanopartículas de ferro têm mostrado possuir propriedades funcionais únicas, porém, somente quando são avaliadas em aplicações de adsorção, separação, catálise, liberação controlada de fármacos e energias renováveis (FALCARO *et al.*, 2016),(WIBOWO *et al.*, 2021). Por exemplo, Zhang *et al.*(2021), desenvolveram adsorventes 3D (N-MPC-EDTA), usando carbono poroso dopado com nitrogênio magnético para a remoção eficiente de Cd (II) além de, aproveitaram os materiais após a adsorção garantindo a reciclagem dos mesmos (ZHANG, T. *et al.*, 2021).

Na Figura 4 está apresentada o mapeamento das palavras-chave da equação de busca acima usando a base de dados Scopus.

Figura 4. Mapeamento das palavras-chave encontradas na base de dados *Scopus*. Visualização e exploração do uso das nanopartículas magnéticas na remoção de metais.



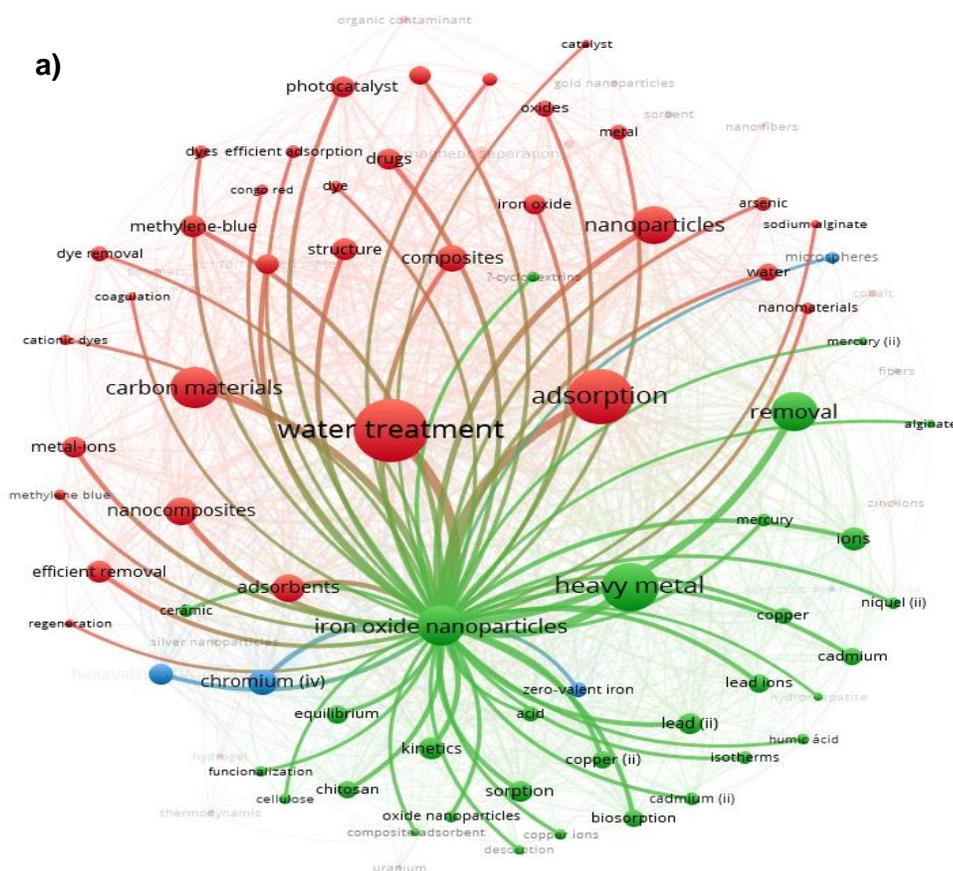
Fonte: Elaborado pela autora.

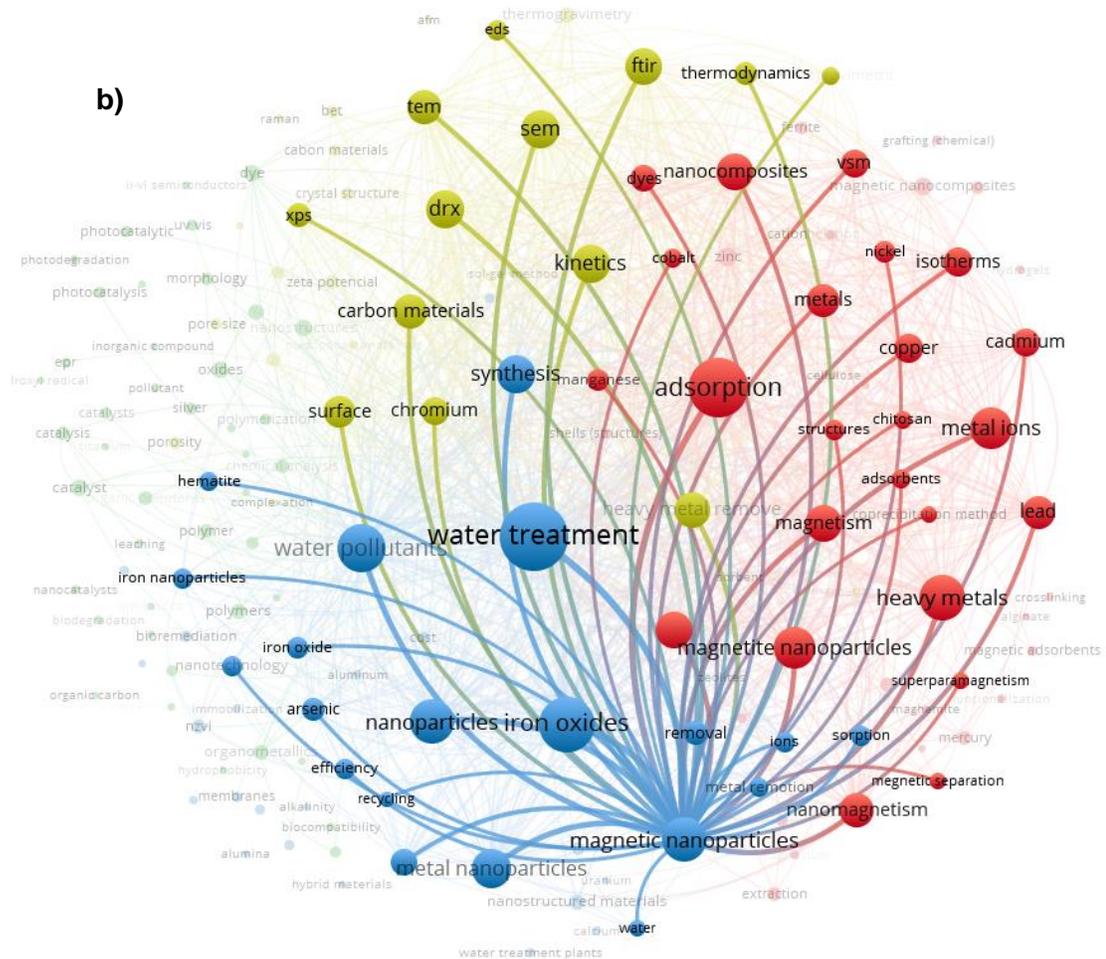
Analisando os dados apresentados na Figura 4 observa-se que o uso de nanopartículas magnéticas e sus propriedades em aplicações de tratamento de água

apresentam grandes contribuições e aprimoramentos de processos de adsorção, como por exemplo o uso de materiais carbonosos, nanocompositos, polímeros e biopolímeros e matrizes sólidas, como alternativas eficientes e de baixo custo.

Na Figura 5 está apresentado o mapeamento das redes de nanopartículas magnéticas como cluster principal das palavras-chave frequentemente relacionadas no estudo, comparando os dados obtidos nas bases de dados (a) Web of Science e (b) Scopus.

Figura 5. Visualização em rede das nanopartículas magnéticas como cluster principal das palavras-chave frequentemente relacionadas no estudo comparando os dados obtidos nas bases de dados (a) Web of Science e (b) Scopus.





Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando a Figura 5, os óxidos de ferro mais comuns (hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )) reportados na literatura para a remoção de metais, corantes ou outros contaminantes, encontram-se agrupados nos clusters *Iron Oxide nanoparticles*. Na Figura 5a, observa-se a forte interação do agrupamento de materiais carbonosos (nanotubos de carbono, carbono ativado, óxidos de grafeno etc.)

com as nanopartículas magnéticas como compósitos na remoção de outros tipos de contaminantes.

Verifica-se ainda que, as palavras-chave com maior co-ocorrência tem se relacionado com *sub-clusters* como nanocompositos e materiais poliméricos (alginato de sódio,  $\beta$ -ciclodextrina, quitosan, celulose), como nanosistemas poliméricos magnéticos em uma outra alternativa na remoção de metais (STOPA B, 2007),(PURNAMAWATI; SEMBIRING, 2019),(KAZEMI; JAVANBAKHT, 2020).

Os trabalhos mapeados na Figura 5a, mostraram que os íons dos metais pesados ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  e até  $UO_2^{2+}$ ) têm sido reportados como metais de maior ocorrência em função da eficácia de adsorção com as nanopartículas magnéticas. Também pode se localizar análises de adsorção e dessorção, regeneração e alguns tipos de tratamento água.

Analisando a Figura 5b, verifica-se que uma forte presença de artigos científicos relatando as técnicas físico-químicas de caracterização e determinação de superfície tais como: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Difração de Raios-X em Pó (XRD), Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), Análise Termogravimétrica (TGA), Área Superficial Específica (BET), Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM), Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS), Mössbauer, Espectroscopia Raman, Potencial Zeta e distribuição de tamanho. Além disso, podem se destacar alguns *cluster* dispostos na periferia do mapeamento, indicando menos co-ocorrência das palavras-chave selecionadas, mas vinculadas com outras técnicas alternativas de tratamentos de água (fotocatálise, nanocatálise, biorremediação, degradação etc.), propriedades específicas do material como o superparamagnetismo e processos de separação eficientes com membranas e nanofibras.

Foi proposta uma segunda equação de busca visando verificar o estado da arte (artigos científicos usando o Nb nas nanoferritas: Nanoferritas com Nióbio, (((("Iron oxide\*" OR magnetic) AND "**Niobium**") AND (metal AND (remo\* OR adsorption))) AND ( "Waste water" OR "water contaminated" OR "Wastewater treatment"))) foram as palavras-chave usadas na base de dados de *Web of Science*.

Foram encontrados 2 resultados onde as nanopartículas de magnetita foram substituídas pela adição de Nióbio. O nanomaterial foi sintetizado, caracterizado e usado para avaliar as atividades catalíticas usando o processo Femton na remoção de contaminantes (RAHIM POURAN *et al.*, 2015b). Por outro lado, Gonçalves e colaboradores, estudaram o efeito da temperatura e o pH na absorção do corante aniônico vermelho drimarem , utilizando materiais à base de óxido de ferro e nióbio (GONÇALVES; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, 2008).

Com base nas buscas feitas foi verificado no estado da arte pouca ou nenhuma informação do uso de nanopartículas magnéticas ou nanoferritas com Nióbio para a remoção de metais da água, foi preciso usar as bases de dados de patentes abertas e pagas para fazer uma pesquisa mais aprofundada da tecnologia apresentada deste material.

### 1.2.2 Prospecção tecnológica

As tecnologias baseadas em nanomateriais continuam sendo alternativas promissoras no tratamento de água a custos baixos e altas eficiências (ARAGAW, T. A.; BOGALE; ARAGAW, B. A., 2021). Entre os nanomateriais de maior interesse, encontrou-se as nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro, materiais de grande potencial tecnológico por suas propriedades intrínsecas, sua alta relação superfície volume, alta reatividade, propriedades magnéticas e eficiência de remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos na água.

Com a ideia de avaliar o potencial tecnológico, descrever o grau de maturidade e atuais inovações da tecnologia apresentada no presente trabalho, foi realizado um estudo de prospecção tecnológica das ferritas e nanoferritas-nióbio na remoção de metais da água usando a plataforma internacional paga para a busca e análise de patentes *Orbit Intelligence* e as bases de livre acesso como *Lens.org* e *Derwent Innovation Index* usando os parâmetros de busca da Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de busca no estado da técnica das nanoferritas na adsorção de metais em solução aquosa.

<b>Parâmetros de busca</b>	<b>Dados</b>
Equação de busca	Title, abstract, claim: (((("Iron Oxide*" OR "magnetic nanoparticle*" OR ferrite* OR magnetite OR hematite) AND (metal* AND (adsorp* OR remo*))) AND ("wastewater" OR "water contaminant" OR "water pollution")) NOT (photocataly* OR cataly*))  Title, abstract, claim: (((("Iron Oxide*" OR "magnetic nanoparticle*" OR ferrite* OR magnetite OR hematite) AND (Niobium OR Nb)) AND (metal* AND (adsorp* OR remo*))) AND ("wastewater" OR "water contaminant" OR "water pollution")) NOT (photocataly* OR cataly*))  IPC:(C02F*)
Base de dados	Orbit <sup>a</sup> – Lens <sup>b</sup> – Derwent <sup>c</sup>
Intervalo de tempo	2012 até 2022
Tipo de documentos	Patentes

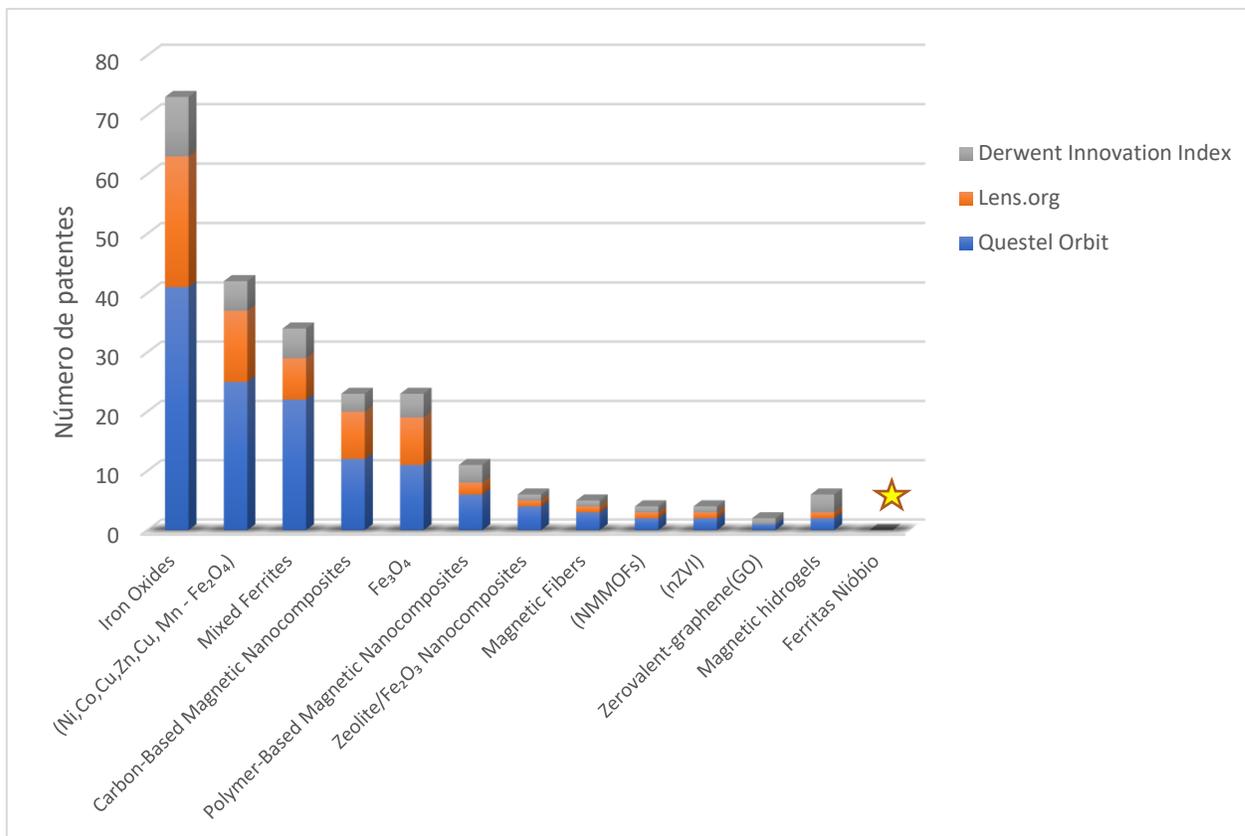
Data da busca	13/02/2022
Resultados	131 <sup>a</sup> – 64 <sup>b</sup> – 51 <sup>c</sup>

---

Como apresentado na Tabela 1, usou-se a mesma equação de busca como estratégia para comparar os resultados de busca nas bases de dados apresentadas. Conseguiu-se auxiliar mais a busca, ou introduzir o código IPC da aplicação do material, tratamento de águas, C02F. Os resultados mostraram um considerável número de patentes, mais documentos na base de dados paga quando comparado com os resultados das bases de dados gratuitas.

Com as patentes achadas, realizou-se uma categorização dos diferentes tipos de nanomateriais magnéticos a fim de avaliar as tendências e perspectivas futuras das MNPs de ferrita. Notasse um maior registro dos dados na base de dados com acesso por subscrição comparado com as bases de dados de acesso aberto, porém a importância de fazer a busca num escopo maior para que a análise final não resulte limitada.

Figura 6. Análise categórica da tecnologia das nanoferritas e nanoferritas nióbio usadas para a remoção de metais. Bases de dados Orbit, Derwent Innovation Index e Lens.org



Na Figura 6, apresentam-se os resultados gráficos das três bases de dados em relação ao número de patentes e as principais categorias dos ferritas na remoção de metais. O gráfico apresenta de modo geral, que os maiores atos inventivos se encontraram com o uso dos óxidos de ferro, ato seguido as ferritas de metais divalentes e depois as ferritas combinadas com metais de transição. Na mesma tendencia, pode se identificar materiais híbridos de compósitos carbonosos e nanopartículas magnéticas, materiais que tem atraído grande interesse na área tecnológica por sua alta afinidade, características únicas e ótimo potencial na remoção de íons pesados na água. Na patente

número US2014374646-A1, destacasse a fabricação de um nanocompósito magnético a base de grafeno para remover metais pesados em águas residuais.

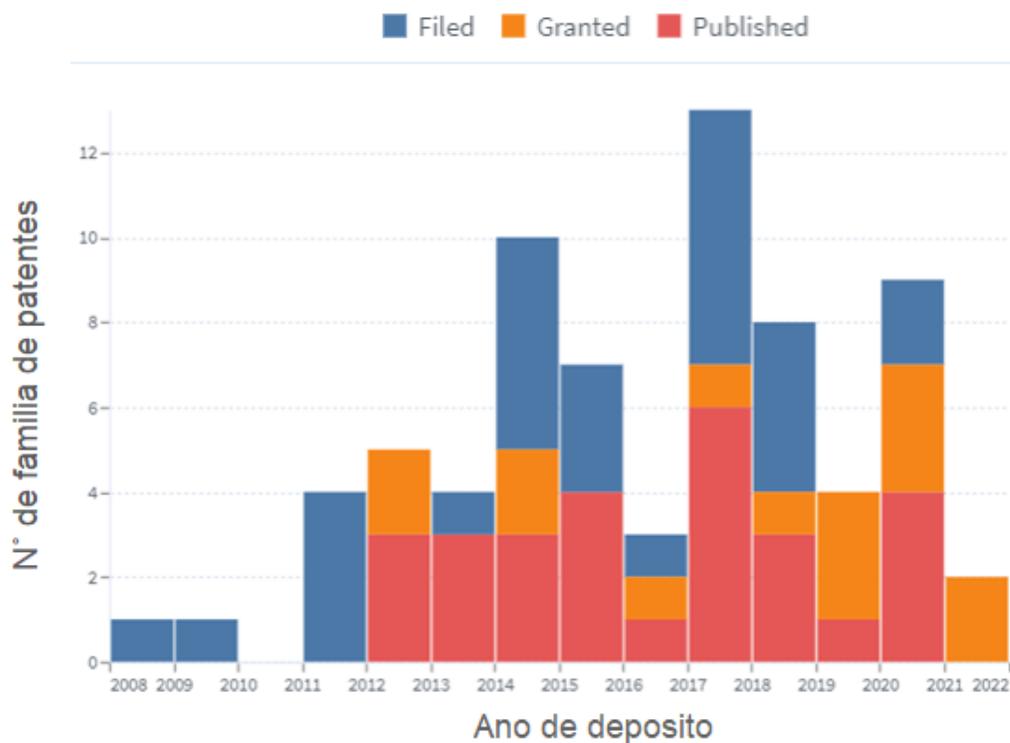
Em particular, foram achadas várias patentes que usam a magnetita- $\text{Fe}_2\text{O}_4$  como material muito promissor usado no tratamento de água, particularmente para metais pesados e corantes, devido à sua facilidade de separação através de um campo magnético externo, alta área de superfície, morfologia única e alta estabilidade. No documento JP80033675-B, a remoção de íons de metais traços de águas residuais ocorre pela dosagem de magnetita, ajustando o pH numa faixa indicada para depois separar os flocos ferromagnéticos resultantes com um campo magnético.

Mostrou-se também uma porção pequena de documentos onde são usados nanocompósitos poliméricos magnéticos. Microesferas magnéticas de quitosana-PVA são obtidas para obter o adsorvente magnético, CN105664884.

Notou-se que para materiais mais sofisticados como, zeólitas, fibras, redes metalorgânicas magnéticas (NMMOFs), encontrou-se entre 1 e 3 documentos, evidenciando a pouca atividade inventiva nestes nanomateriais. Caso parecido encontrou-se com nanopartículas zero valentes e as mesmas funcionalizadas, onde só aparece 1 documento por cada, mostrando a pouca aplicação do material na remoção de metais em matrizes aquosas.

No caso das ferritas nióbio, não se encontrou nenhum documento na remoção de metais em solução aquosa nas bases de dado de pesquisa, porém é de interesse particular no presente trabalho mostrar o potencial tecnológico deste nanomaterial em aplicações de tratamento de águas para remoção de metais pesados.

Figura 7. Gráfico referente à situação legal atual das patentes da tecnologia das nanoferritas aplicada à remoção de metais da água.



Fonte: Base de dados Lens.org

Nos registros da base de dados de Lens.org, encontra-se maior número de depósitos de patentes entre os anos 2012 e 2020. Nota-se as baixas quantidades de patentes concedidas, principalmente devido a altas proporções de pedidos rejeitados. Também pode se ver uma boa quantidade de pedidos publicados mesmo que, não conseguirem ser concedidos, já que mantem atualizados e incentiva a inovação e avanço em todos os setores tecnológicos. Na Figura 8 é possível observar os principais aplicantes da tecnologia.

Figura 8. Principais aplicantes de patentes da tecnologia das nanoferritas aplicada à remoção de metais da água.

Anhui normal university (1) | Anhui university of technology (1) | Baoji university of arts & sciences (1) | **Central south university** (2) | Changsha university of science & technology (1) | Changzhou boshi weiye biological technology (1) | China university of geosciences beijing (1) | China university of petroleum east china (1) | Csiro - commonwealth scientific & industrial research organisation (1) | Dongying spring petroleum engineering technology (1) | East china university of science & technology (1) | General research institute for nonferrous metals (1) | Gohigher environmental technology (1) | Haining yuanhua town industrial investment (1) | Hangzhou chuanyi technology (1) | Huatian engineering & technology (1) | Huazhong university of science & technology (1) | Hunan agricultural university (1) | **Hunan university** (2) | Inner mongolia university of science & technology (1) | Jiangsu provincial academy of environmental science (1) | Jiaxing deyang biotechnology (1) | Kunming university of science & technology (1) | Liaocheng university (1) | Nanjing university of science & technology (1) | Nippon steel chemical (1) | Northeast normal university (1) | Northwest normal university (1) | **Southwest university of science & technology** (2) | **Zhejiang university of technology** (2) |

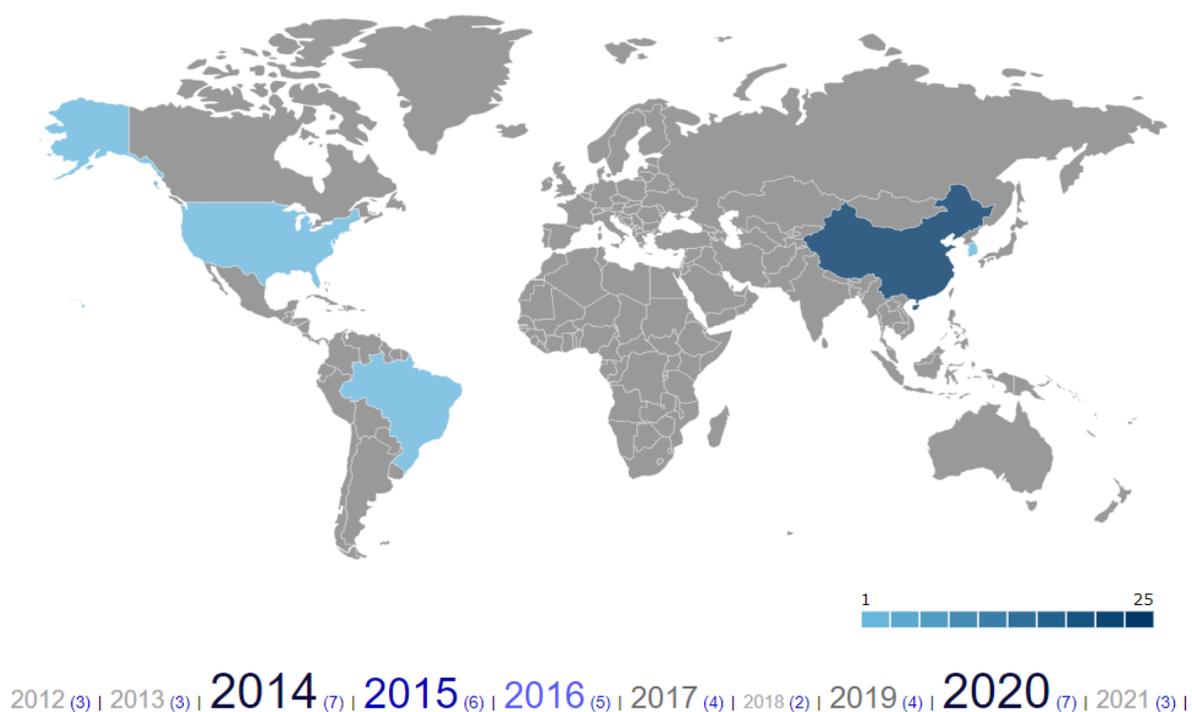
© Questel 2022

Destacam-se o cenário dominado pelas universidades como principais líderes na produção de propriedade intelectual em matéria de patentes, seguido de institutos de pesquisa e empresas privadas destacadas em aplicações de tratamento de água. Os sistemas nacionais de inovação dos países onde se está sendo desenvolvida a tecnologia têm representado um fator importante na pesquisa, investimento, desenvolvimento e mercado da tecnologia de tratamento de água. O governo chinês por exemplo, têm implementado planes ambiciosos de políticas públicas que permitem grandes investimentos do governo nas universidades, na pesquisa e atuando de maneira sinérgica com as necessidades das empresas, posicionando-se como país líder em inovação científica e tecnológica. O Nippon Steel Chemical and Material Group aparece com produtos, serviços e tecnologias avançadas no uso de novos materiais em negócios relacionado com águas. Deste modo, se conhece que os principais aplicantes de patentes da tecnologia de tratamento de água com o uso de nanopartículas magnéticas são as universidades e empresas do setor privado maioritariamente da China.

O variado escopo de aplicações das MNP de ferrita, em especial, das aplicações na remoção de poluentes da água, traz consigo aos países com maior investimento e

desenvolvimento de materiais. Na Figura 7, foram identificados os principais países depositantes na tecnologia, ressaltando-se a China(CN) como o maior país depositante com um 82,2% das famílias, seguido dos Estados Unidos (US) com 12,6%, 3,2% na Korea (KR) e 2% no Brasil (BR).

Figura 9. Gráfico referente à distribuição geográfica das patentes depositadas da tecnologia das nanoferritas aplicada à remoção de metais da água.

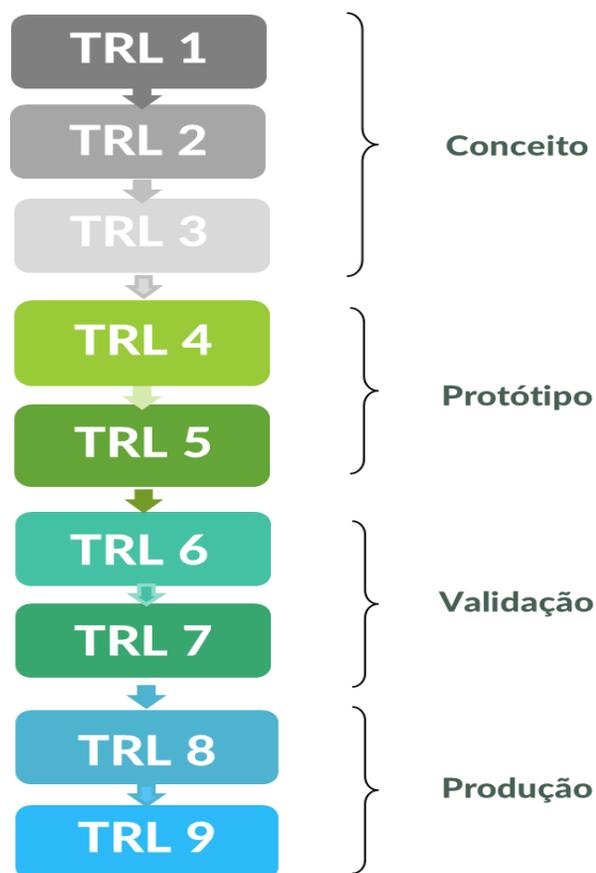


Como era de se esperar, a China permanece como país líder no crescimento de tecnologias. Os Estados Unidos também têm uma importante contribuição com a tecnologia além de ter ao Brasil impulsionando seu potencial industrial e tecnológico em matéria de tratamento de água.

Nos últimos anos, Brasil têm se visualizado como país com alto desempenho em pesquisas, desenvolvimento, aperfeiçoamentos e de investimento em materiais estratégicos, como é o caso do minério de ferro e nióbio. Porém, foi feita uma busca local de patentes no instituto de propriedade intelectual de Brasil (INPI) para conhecer se têm depositado documentos onde se apareça a atividade inventiva do material em estudo no presente trabalho: nanoferritas nióbio para remoção de metais em água.

Foram encontradas 167 patentes referentes a compósitos magnéticos com nióbio para uso em sistemas catalíticos, ferroligas metálicas FeNb, revestimentos ou na forma de niobatos, e para avaliar a atividade antimicrobiana. Dentro desses estudos, não se destaca nanoadsorventes magnéticos com nióbio para seu uso em aplicações de adsorção de metais, evidenciando o número reduzido de pesquisa e grande potencial tecnológico que têm este nanomaterial.

De acordo com os resultados encontrados da tecnologia, revisou-se o desenvolvimento da maturidade da tecnologia em remoção de metais na água pelas nanoferritas nióbio magnéticas com base na escala de avaliação da métrica TRL desenvolvida pela NASA na década de 1980 (MANKINS, 1995).



Fonte: MANKINS, 1995

A métrica indica 9 níveis de desenvolvimento da tecnologia, onde o TRL 1, indica pesquisa básica, ou seja, que está começando e os resultados estão sendo traduzidos em pesquisas e desenvolvimentos futuros. O TRL 2 pode se considerar quando as aplicações práticas podem ser aplicadas. Quando se tem feitos estudos analíticos e laboratoriais da tecnologia, se diz que se pode conhecer sem a tecnologia é viável e pode continuar no processo de desenvolvimento, TRL 3. No TRL 4 validasse a

tecnologia, no TRL 5 também se efetuam testes para validar a tecnologia só que em ambientes mais próximos da realidade. Quando a tecnologia possui um protótipo funcional, alcança o TRL 6 e no TRL 7 demonstra a funcionalidade do protótipo. Quando a tecnologia já está qualificada e está pronta para a implantação está no nível TRL 8 e se aprovou se sua eficácia, a tecnologia é implementada com sucesso e pode ser chamada de TRL9 (“Technology Readiness Levels - NASA Earth Science and Technology Office”, [s.d.]).

As pesquisas das nanoferritas magnéticas vem revolucionando uma variedade de aplicações científicas e tecnológicas. Por tanto, analisando a escala do TRL segundo os resultados de análise da literatura e as patentes, é possível sugerir que a tecnologia apresentada das nanoferritas nióbio encontrou-se em estágios de maturidade iniciais, devido a que esta tecnologia se encontra-se na pesquisa básica e uma parte na pesquisa aplicada, como por exemplo as provas de conceito iniciais no ambiente real com as águas do Rio Doce apresentadas neste trabalho. Razão disso, encontrou-se pouca informação deste material no estado da arte e da técnica. Evidencia-se o potencial tecnológico que apresenta esta material em aplicações de remoção de metais nas águas, assim como em campos de aplicações biomédicas, catálise e aplicações futuras. Pesquisas futuras podem ser estudadas a maior profundidade e assim ter maior conhecimento do nanomaterial, enquanto ao impacto ambiental, econômico e de segurança.

## **1.3 OBJETIVOS**

### **1.3.1 Objetivo geral**

Preparar, caracterizar e aplicar nanoferritas-nióbio magnéticas visando a remoção de íons de  $Pb^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$  de águas superficiais.

### **1.3.2 Objetivos específicos**

- Determinar a maturidade e prospecção tecnológica do uso das nanoferritas nióbio magnéticas na remoção de metais da água mediante uma revisão bibliográfica e um análise patentométrico.
- Sintetizar, caracterizar e avaliar nanoferritas-nióbio magnéticas para seu uso como material nanoadsorvente na remoção de íons de  $Pb^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$  em solução aquosa.
- Realizar uma prova de conceito do nanomaterial sintetizado com águas do Rio Doce para avaliar o potencial de remoção em águas superficiais.

## CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS:

### 2.1 Reagentes utilizados

#### 2.1.1 Cloreto de Ferro (II)

---

Fórmula molar:  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  p.a.,  $\geq 99.0\%$  (RT)

Massa molar:  $198,81 \text{ g mol}^{-1}$

Solubilidade em água a  $10^\circ\text{C}$ :  $1600 \text{ g.mL}^{-1}$

Ponto de fusão:  $105 - 110^\circ\text{C}$

Aspecto: Cristais finos de cor verde-claro

Fabricante: Sigma-Aldrich

Lote: BCCD7595

---

#### 2.1.2 Cloreto de Ferro (III)

---

Fórmula molar:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Massa molar:  $270,3 \text{ g mol}^{-1}$

Solubilidade em água a  $20^\circ\text{C}$ :  $920 \text{ g mL}^{-1}$

Ponto de fusão:  $37^\circ\text{C}$

Aspecto: sólido alaranjado

Fabricante: Synth

Lote: 79327

---

#### 2.1.3 Oxalato de Nióbio amoniacal

---

Fórmula molar:  $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Massa molar:  $393,05 \text{ g mol}^{-1}$

Solubilidade em água a  $20^\circ\text{C}$ :

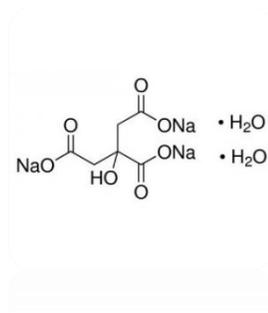
Aspecto: sólido branco

Fabricante: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM

---

### 2.1.4 Citrato de sódio dihidratado

Fórmula estrutural



Nomenclatura IUPAC: tri sódio 2-hidroxiopropano-1,2,3-tricarboxilato

Fórmula molar:  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Massa molar:  $294,10 \text{ g mol}^{-1}$

Solubilidade em água a  $25^\circ\text{C}$ :  $425 \text{ g mol}^{-1}$

Ponto de decomposição:  $150^\circ\text{C}$

Aspecto: sólido branco semicristalino

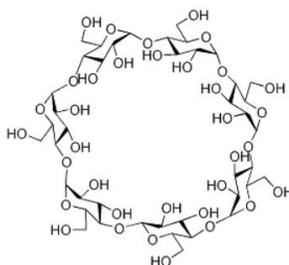
Fabricante: Synth

Lote:133675

---

### 2.1.5 $\beta$ -ciclodextrina

Fórmula estrutural



---

Nomenclatura IUPAC: ciclo-hepta-glucoamilose

Fórmula molar:  $C_{42}H_{70}O_{35} \cdot 11H_2O$

Massa molar:  $1135 \text{ g mol}^{-1}$

Solubilidade em água a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ :  $15,9 \text{ mmol L}^{-1}$

Ponto de fusão:  $311,3 \text{ }^\circ\text{C}$

Aspecto: sólido branco semicristalino

---

### 2.1.6 Outros Reagentes:

Hidróxido de amônio, água destilada, água MiliQ.

## **2.2 Equipamentos**

### **2.2.1 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho**

Os espectros de infravermelho usando refletância difusa atenuada foram obtidos pelo espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier do Departamento de Química da UFMG. As amostras foram analisadas na região entre  $1200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  e plotadas empregando o programa OriginPro 2021b.

### **2.2.2 Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS-UV-Vis)**

Os espectros de reflectância difusa UV-Vis foram obtidos pelo espectrofotômetro Shimadzu UV-vis modelo 3550 usando BaSO<sub>4</sub> como referência, equipamento pertencente ao Departamento de Química locado no Laboratório 147 da UFMG. Os espectros de reflectância foram medidos e plotados numa longitude de onda entre 200 e 800 nm no programa OriginPro 2021b.

### **2.2.3 Espectroscopia Raman**

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos através do equipamento WITec Alpha 300, com o laser 633 ao 0,6 mW de potência, na região de entre  $100\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  no Laboratório de Caracterização e processamento de Nanomateriais LCP nano do Departamento de Física/UFMG. Os espectros foram plotados no programa WITec Project FOUR.

### **2.2.4 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)**

As curvas de TG/DTA foram obtidas no equipamento TA Instruments, Modelo SDT Q600 do Laboratório de Encapsulamento Molecular e Biomateriais LEMB/DQ-UFMG. As amostras foram colocadas em cadinhos de Alumina com uma massa entre 5 e 10 mg. Os parâmetros de operação do equipamento foram: Fluxo de Nitrogênio de 100 mL.min<sup>-1</sup>, e uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> de 50 até 800°C.

### **2.2.5 Difratoimetria de Raios-X (DRX)**

Os difratogramas de Raios-X foram obtidos no difratômetro de raios-X de fabricação Rigaku, modelo DMAX ÚLTIMA automático do Laboratório de Difração de Raios X do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDNT), utilizando-se goniômetro  $\theta$ - $\theta$ , tubo de Raios-X de cobre com radiação  $K\alpha$  1,5432 na faixa de  $2\theta$  (4 a 80 graus). Os dados foram plotados utilizando a linguagem de programação de Python.

### **2.2.6 Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (EPR)**

As amostras foram medidas no Espectrômetro EPR de bancada Magnettech, Alemanha no Departamento de Física da UFMG. Os espectros foram obtidos no campo central 350 mT com variação até 500 mT, modulação 0.2 mT, scan de 60 s, e uma potência de microondas de 10 dB = 20 mW.

### **2.2.7 Espectroscopia Mössbauer**

Os espectros Mössbauer foram obtidos no espectrofotômetro Mössbauer convencional com fonte de <sup>57</sup>Co em matriz de ródio, em modo de aceleração constante

(função triangular) e conduzidas a temperatura ambiente, aparelho pertencente ou Departamento de Física da UFMG.

### **2.3.8 Liofilização**

Foi utilizado o Liofilizador Savant Mdulyo D-Freeze Dryer, Thermo Electron Corp do Laboratório de Encapsulamento Molecular e Biomateriais do Departamento de Química da UFMG para a secagem dos materiais sintetizados.

### **2.2.9 Medidas de Magnetização**

As medidas de magnetização das amostras foram feitas em um magnetômetro VSM – Vibrating Sample Magnetometer Lakeshore modelo 7400, equipamento pertencente ao CDTN. As curvas de histereses magnéticas foram realizadas mediante a variação do campo magnético externo (1,8 T até -1,8 T) em função da intensidade desse campo à temperatura ambiente.

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

As imagens de varredura foram obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura - FEI Quanta 200 FEG do Centro de Microscopia da UFMG. Para as análises, todas as amostras foram dispersas em acetona e submetidas ao ultrassom por 2 minutos. Em seguida, as amostras foram montadas sobre fitas adesivas dupla face no suporte porta-amostras do MEV (“stub”). Depois da montagem, as análises MEV foram realizadas

juntamente com a análise de EDS (espectroscopia de raios X por energia dispersiva) para cada material.

### **2.2.11 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Para a análise do tamanho, distribuição, morfologia, cristalinidade das nanopartículas, foi usado o Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 FEI Super Twin 200 Kv pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. Para as análises, as amostras foram dispersas em água e dispersas ao ultrassom por 3 minutos. Seguidamente, as suspensões foram depositadas em grades de cobre com filme de carbono para suas respectivas medições. Para processar, encontrar e analisar a distribuição do tamanho das partículas das imagens obtidas, foi empregado o software Imagej.

### **2.2.12 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (Total Reflection X-Ray Fluorescence – TXRF)**

Para determinar os componentes inorgânicos dos materiais sintetizados, foi usada a análise por fluorescência de Raios-X. O preparo das amostras foi realizado usando solução padrão (P) de Ga 1000 mg L<sup>-1</sup>. Utilizou-se 0,20 µL de solução de Ga 10,0 mg L<sup>-1</sup> para se obter uma concentração final de Ga 5 mgL<sup>-1</sup>. A essa suspensão foram adicionados 425 µL de Triton como surfactante para dispersar o material. Após homogeneização, uma alíquota de 10,0 µL da mistura foi transferida para um porta-amostra de quartzo, e deixou-se secar na estufa, antes da análise por TXRF. Depois da secagem, formou-se um filme fino e circular sobre o porta-amostra. Esse estudo foi realizado em duplicata no espectrômetro de fluorescência de Raios X por reflexão total BRUKER® modelo S2 PICOFOXTM. O tubo de molibdênio (17,5 keV) foi operado a 50 kV e 600 µA. Os raios X emitidos foram detectados por meio de um detector de silício

(Silicon-Drift Detector) de 10 mm<sup>2</sup> de área, em atmosfera de ar pertencente ao Departamento de Química da UFMG. O tempo de excitação foi de 250 segundos. A análise dos espectros e a quantificação de elementos foram executadas no software PICOFOX da BRUKER®, de acordo com o método de quantificação com padrão interno.

### **2.2.13 Análise de adsorção gasosa de Nitrogênio.**

Na determinação da área superficial específica e distribuição do tamanho de poro foi empregado o equipamento AUTOSORB-1 (Quantachrome), temperatura de degaseificação 80 °C, por 12 horas. O equipamento pertence ao Departamento de Química da UFMG. Os dados foram plotados no software Quantachrome NovaWin usando o método de análise BET e BJH.

### **2.2.14 Espectrometria de Absorção Atômica**

A quantificação dos metais foi realizada no Espectrofotômetro Varian modelo AA 240FS pertencente ao Laboratório de absorção atômica do Departamento de Química da UFMG. Para a determinação do metal Pb (II) foi usada a curva de calibração nas concentrações de 2 mg L<sup>-1</sup>; 4 mg L<sup>-1</sup> e 8 mg L<sup>-1</sup>, no comprimento de onda de 217,0 nm; largura da fenda de 1,0 nm e corrente da lâmpada: 7,5 mA. Para a determinação do metal Fe(III) foi usada a curva de calibração nas concentrações de 2 mg L<sup>-1</sup>; 4 mg L<sup>-1</sup>; 8 mg L<sup>-1</sup> e 16 mg L<sup>-1</sup>, no comprimento de onda de 248,3 nm; largura da fenda de 0,2 nm e corrente da lâmpada: 5,0 mA. Para a determinação do metal Al(II) foi usada a curva de calibração nas concentrações de 20 mg L<sup>-1</sup>; 40 mg L<sup>-1</sup> e 80 mg L<sup>-1</sup>, no comprimento de onda de 309,3 nm; largura da fenda de 0,5 nm e corrente da lâmpada: 7,5 mA. Para a determinação do metal Mn (II) foi usada a curva de calibração nas concentrações de

1 mg L<sup>-1</sup>; 2 mg L<sup>-1</sup>; 4 mg L<sup>-1</sup> e 8 mg L<sup>-1</sup>, no comprimento de onda de 279,5 nm; largura da fenda de 0,2 nm e corrente da lâmpada: 5,0 mA. Para a leitura de Pb, Fe e Mn a chama usada foi de Ar/ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, o fluxo de Ar foi de 13,50 L min<sup>-1</sup> e o fluxo de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> foi de 2,00 L min<sup>-1</sup>. A chama usada para a leitura de Al foi de N<sub>2</sub>O/ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, o fluxo de N<sub>2</sub>O foi de 9,60 L min<sup>-1</sup> e o fluxo de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> foi de 7,65 L min<sup>-1</sup>. O tempo de leitura para cada metal foi de 1,5 s.

### **2.2.15 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)**

As medidas foram realizadas no Zetasizer ZS NanoSeries, Malvern Instruments, pertencente ao LEMB/DQ-UFMG. Para as análises de tamanho de partículas e potencial Zeta (PZ) foram feitas 3 medias com 10 leituras cada uma. A análise foi realizada com suspensões aquosas concentração de 500 µg.mL<sup>-1</sup> das amostras das ferritas-nióbio. Após 3 minutos no banho de ultrassom, foi retirado 1mL de suspensão de partículas para medições de tamanho e Potencial Zeta.

### **2.2.16 Determinação do potencial Zeta (PZ) vs pH do nanomaterial**

Para conhecer a variação do PZ com o pH dos nanomateriais em estudo, foram preparadas soluções de NaOH 0,242M e HCl 0,254M para ajustar o pH das soluções quando necessário. 5 mg de cada nanomaterial foi adicionado em 40mL de água destilada e sonicado no ultrassom de ponta por 3 minutos. Foram ajustados os pH das soluções no Autotitrator MPT-2 e o Zetasizer ZS Nanoseries da Malvern Instruments, os valores utilizados foram de 2 até 9. Os dados foram plotados e pode se observar o efeito do pH sobre o potencial Zeta de cada nanomaterial.

### **2.2.17 Estudo da variação da massa do nanoadsorvente vs tempo de contacto**

Para este estudo, utilizou-se o nanomaterial com maior % de adsorção de íons de  $Pb^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ . Foi feito o estudo da variação de massa de nanopartículas para e a capacidade de adsorção de íons metálicos na solução. As massas do adsorvente usado foram: 12,5, 17,5, 25,0 37,5 mg, as concentrações dos metais de 4 ppm e 8 ppm respectivamente, o tempo de contato foi de 120 minutos a temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C). As amostras foram levadas para quantificação da concentração dos metais pôr a técnica de adsorção atômica.

### **2.2.18 Estudo da influência da variação do pH para as soluções dos metais**

O estudo da variação do valor do pH foi realizado para determinar o comportamento das soluções dos metais e fixar o pH mais adequado para realizar os experimentos de adsorção. Utilizou-se soluções com concentrações fixas de metais e o experimento foi feito em temperatura ambiente. Foram ajustados os pHs nos valores entre 2 e 9 com ajuda do pHmetro MS TECNOPON Instrumentação, eléctrodo de vidro modelo AF 405 pertence ou Laboratório de Encapsulamento Molecular e Biomateriais LEMB/DQ-UFMG e soluções de NaOH e HCl nas concentrações de  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Foram extraídas por duplicata alíquotas de 2 mL por cada valor de pH. Uma alíquota de cada foi centrifugada a 10000 rpm por 5 minutos. Após isso, as amostras foram levadas para análise por absorção atômica para a quantificação da concentração dos metais.

## 2.3 Síntese das nanopartículas magnéticas

As nanopartículas magnéticas foram sintetizadas pela técnica de co-precipitação. Tomou-se como base o método reportado por (MONTEIRO, A. P., 2014b). Foram preparadas 200 mL de solução dissolvendo os sais de ferro ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) em água MiliQ em proporção 2:1 respectivamente, deixando o sistema em agitação em fluxo de Nitrogênio por 30 minutos. Posteriormente foram gotejados 15 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  na solução e partículas negras em suspensão foram formadas imediatamente. Em seguida foram adicionados 2 mL de solução de citrato de Sódio  $0,5 \text{ gmL}^{-1}$  para recobrir as nanopartículas. O sistema foi deixado aberto sob agitação por 18 horas. Após, o precipitado foi decantado magneticamente e lavado várias vezes com água destilada até pH neutro para remoção do excesso do sal e seguidamente congelado com nitrogênio líquido e submetido ao processo de liofilizado para remoção de água. Em seguida, o material foi calcinado até  $250^\circ\text{C}$ .

### 2.3.1 Síntese das nanopartículas magnéticas com nióbio recobertas com citrato

Semelhante ao método anterior, as ferritas com nióbio foram preparadas misturando os sais de ferro na mesma proporção 2:1 em um béquer de 200 mL e foram adicionados, da mesma forma, quantidades mássicas exatas de oxalato amoniacal de nióbio nas amostras **B-E**, sendo  $x\text{Nb}-y\text{Fe}_2\text{O}_4$ , ( $x = 5\%, 20\%, 50\%, 80\%$ ) respectivamente. Logo após desoxidação no fluxo de nitrogênio durante 30 minutos, foram adicionados 15 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  sob vigorosa agitação e após adicionado o citrato para o recobrimento das nanopartículas. Depois de 18 horas em agitação, o material foi decantado com ajuda da ultracentrífuga ao 12000 rpm por 5 minutos y lavado várias vezes até pH neutro. O

material foi liofilizado para remoção de água. Após isso, o material foi calcinado até 250°C.

### **2.3.2 Síntese das nanopartículas magnéticas com Nióbio recobertas com $\beta$ - ciclodextrina**

Do mesmo jeito, com o método descrito acima, as nanopartículas com Nióbio foram preparadas misturando os sais de ferro na mesma proporção 2:1 em um béquer de 200 mL e foi adicionado 20% e 5% de oxalato amoniacal de nióbio nas amostras **F** e **G** respectivamente. Após adição do Oxalato de Nióbio, a solução tornou-se amarelo pálido. Em seguida a desoxidação no fluxo de nitrogênio durante 30 minutos, foram adicionados 15 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  sob vigorosa agitação, e após, foram adicionado 450 mg de  $\beta$ - ciclodextrina para o recobrimento das nanopartículas. O material então tornou-se laranja obscuro. Depois de 18 horas em agitação, o material foi liofilizado e calcinado ao 250°C para remoção de água.

### **2.4 Quantificação dos metais $\text{Pb}^{+2}$ , $\text{Fe}^{+3}$ , $\text{Al}^{+3}$ , $\text{Mn}^{+2}$ por espectroscopia de absorção atômica com chama.**

Com o objetivo de avaliar a adsorção dos materiais sintetizados após o contacto com os metais, foram preparadas soluções de Pb (II), Fe (III), Al (III), e Mn (III) nas concentrações de 4 ppm, 8 ppm, 10 ppm e 4 ppm, respectivamente. Estas concentrações foram selecionadas de acordo aos resultados dos relatórios técnicos de monitoramento e acompanhamento da qualidade das Águas do Rio Doce após o rompimento da Barragem (GERÊNCIA DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS; INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS; ASSESSORIA DE COMUNICAÇÃO - SISEMA, 2020).

Os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata para se estimar a capacidade de adsorção dos nanomateriais sintetizados. Foram pesados e adicionados

os nanomateriais em concentrações conhecidas: 0,25, 0,35, 0,5 e 0,75 mg/mL em uma solução de 50 mL de cada metal. Foi mantido um pH específico para cada metal e a solução mantida sob agitação à temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C). Foram extraídas alíquotas de 2 mL cada 5 minutos até completar 30 minutos em tubos *ependorff*, em seguida as alíquotas foram extraídas cada 10 minutos até completar um tempo de contato de 120 minutos. Cada alíquota foi centrifugada por 3 minutos a 9000 rpm e com ajuda de um imã como campo magnético externo, as nanopartículas ficaram no fundo e foi retirado o sobrenadante, posteriormente disposto para medição por absorção atômica.

Para determinar a porcentagem de adsorção ou remoção (% Ads) e a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) por unidade de massa de adsorvente (mg / g), foram utilizadas as seguintes equações:

$$(\% Ads) = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100\% \quad (1)$$

$$(q_e) = \frac{(C_o - C_f) V}{m} \quad (2)$$

Onde  $C_o$  e  $C_f$  são, as concentrações inicial e final dos metais na solução em mg/L,  $m$  a massa do adsorvente (g) e  $V$  igual ao volume da solução (L).

## CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Sínteses das nanopartículas ferritas-nióbio

Das metodologias apresentadas na literatura para produzir nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro, a co-precipitação é a mais usada pela simplicidade da síntese, eficiência e baixo custo. A rota de síntese não envolve solventes orgânicos perigosos nem tratamentos de temperatura ou de alta pressão, ou que faz que o método seja ecológico e possa ser usado em uma escala maior em aplicações industriais (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, J. A., 2014),(CRUZ, Es F. *et al.*, 2018). Funcionalizar ou revestir as nanopartículas com matrizes orgânicas, permite ter maior controle no grau de agregação e estabilidade na distribuição de tamanho (ASTRUC; LU; ARANZAES, 2005),(MONTEIRO, A. P., 2014a), (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, J. A., 2014), (CRUZ, Es F. *et al.*, 2018).

As sínteses feitas nesse trabalho foram realizadas por triplicata como descrito na metodologia pelo método de co-precipitação. O rendimento após o preparo e secagem dos nanoadsorventes são apresentados na Tabela 1.

Tabela 2. Nanomateriais sintetizados e rendimentos de reação.

<b>Nanomaterial</b>	<b>Agente de recobrimento</b>	<b>% Rendimento</b>
<b>A-Ferrita pura</b>	-	48
<b>B-Ferritas- 3%Nb</b>	Citrato de Sódio	51
<b>C-Ferritas- 20%Nb</b>	Citrato de Sódio	62
<b>D-Ferritas- 50%Nb</b>	Citrato de Sódio	60

<b>E-Ferritas- 80%Nb</b>	Citrato de Sódio	57
<b>F-Ferritas- 20%Nb</b>	$\beta$ - ciclodextrina	56
<b>G-Ferritas- 5%Nb</b>	$\beta$ - ciclodextrina	53

O rendimento obtido para os materiais sintetizados pelo método empregado, mostra que as porcentagens de rendimento da reação podem-se ver afetados pela adição de nióbio e o agente de recobrimento. Observou-se que, na medida que se adiciona maior quantidade de nióbio, a solução tornou-se laranja, porém o precipitado obtido era mais difícil de separar por decantação magnética da solução sobrenadante.

Os nanomateriais **D** e **E** foram centrifugados a 12000 RPM por 10 minutos para que a maior quantidade de partículas em suspensão pudesse ser separada e lavadas até pH neutro. Nesta etapa do processo, evidenciou-se a perda de material devido à dificuldade de separar o material do sobrenadante, baixo rendimento no produto como reportado na Tabela 1, com porcentagens de 56% e 53% para os materiais **E** e **D** respectivamente em comparativa com o material **C** que, apresentou o maior rendimento de todos os nanomateriais. Além disso, o processo de secagem por liofilização poderia ter influência na dependência do processo de congelamento do material, o tratamento térmico na cristalinidade do material, e a o grau de agregação entre as nanopartículas com citrato ou ciclodextrina.

## CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFERRITAS-NIÓBIO

### 3.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF)

Para conhecer as proporções de nióbio inserido na estrutura das nanoferritas **B-E**, foram determinadas as porcentagens molares dos átomos de Fe e Nb por meio de análise de fluorescência de Raios X por reflexão total. Na Tabela 3 estão apresentados os resultados calculados e experimentais obtidos das amostras de ferritas-nióbio sintetizadas.

Tabela 3. Dados referentes as proporções de Fe e Nb nas amostras de ferritas nióbio de acordo com resultado apresentado na análise por TXRF

Amostra	Relação entre elementos			
	Experimentais		Calculados	
	(%) Fe	(%) Nb	(%) Fe	(%) Nb
<b>A</b>	100	-	100	-
<b>B</b>	97,46	2,54	97	3
<b>C</b>	84,23	15,77	80	20
<b>D</b>	47,80	52,20	50	50
<b>E</b>	24,55	75,45	20	80

Fonte: Elaborado pela autora com base nos resultados da quantificação por TXRF

Analisando os resultados apresentados na Tabela 2, verifica-se a concordância entre os valores calculados para a síntese e os resultados obtidos pela técnica TXRF. Observa-se um aumento significativo na quantidade de nióbio inserido nas amostras apresentadas. Como planejado no estudo da síntese, as nanoferritas com menor conteúdo de nióbio inserido na estrutura foi a amostra B com (2,54%), e o nanomaterial com maior adição de nióbio (75,45%) pertencente à amostra E.

Os estudos de caracterização apresentados seguidamente, vão permitir estudar o tamanho, mudança da morfologia, cristalinidade e comportamento das nanoferritas na medida que é inserido o nióbio na estrutura.

### 3.3 Tamanho hidrodinâmico, Potencial Zeta (PZ) e distribuição das nanoferritas nióbio

A medição do tamanho hidrodinâmico e as medidas de potencial Zeta das NPs obtidas foram feitas com as partículas dispersas em água Millipore, usando a técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS). Na Tabela 4, estão apresentadas medidas de tamanho das nanopartículas, dispersão e potencial Zeta obtidos pelas medidas de espalhamento de luz dinâmico dos diferentes nanomateriais sintetizados de **A, B, C, D, E, F, G**.

Tabela 4. Medidas de tamanho das nanopartículas, dispersão e potencial Zeta obtidos pelas medidas de espalhamento de luz dinâmico

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho de partícula (nm)</b>	<b>Índice de polidispersão (Pdl)</b>	<b>Potencial Zeta (mV)</b>
<b>(A) Ferrita pura</b>	670	0,482	-20,9
<b>(B) Fe Nb 3%</b>	279	0,54	-12,3
<b>(C) Fe Nb 20%</b>	314	0,489	-13,6
<b>(D) Fe Nb 50%</b>	327	0,514	-16,7
<b>(E) Fe Nb 80%</b>	356	0,29	-14,1
<b>(F) Fe Nb 20%</b>	395	0,344	-20,3
<b>(G) Fe Nb 3%</b>	313	437	-18

Analisando os dados da Tabela 4, observa-se que o tamanho hidrodinâmico médio das ferritas apresentadas, diminui com a adição de citrato bem como da  $\beta$ -ciclodextrina. Por outro lado, verifica-se o aumento de tamanho do nanomaterial na medida que se vai-se aumentando o teor do íon nióbio.

A agregação das nanopartículas ocorre quando têm uma baixa energia de superfície. Desta forma a repulsão eletrostática ajuda na estabilização da dispersão de NPs em solução, que geralmente é causada por cargas elétricas introduzidas na superfície dos NPs como resultado da adsorção de íons carregados ou ionização de grupos hidroxila (KOVÁŘ *et al.*, 2017). O revestimento e/ou funcionalização de nanopartículas magnéticas com matrizes orgânicas, proporcionam estabilidade estérica, química e maior domínio no controle do grau de agregação (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, J. A., 2014; KOVÁŘ *et al.*, 2017).

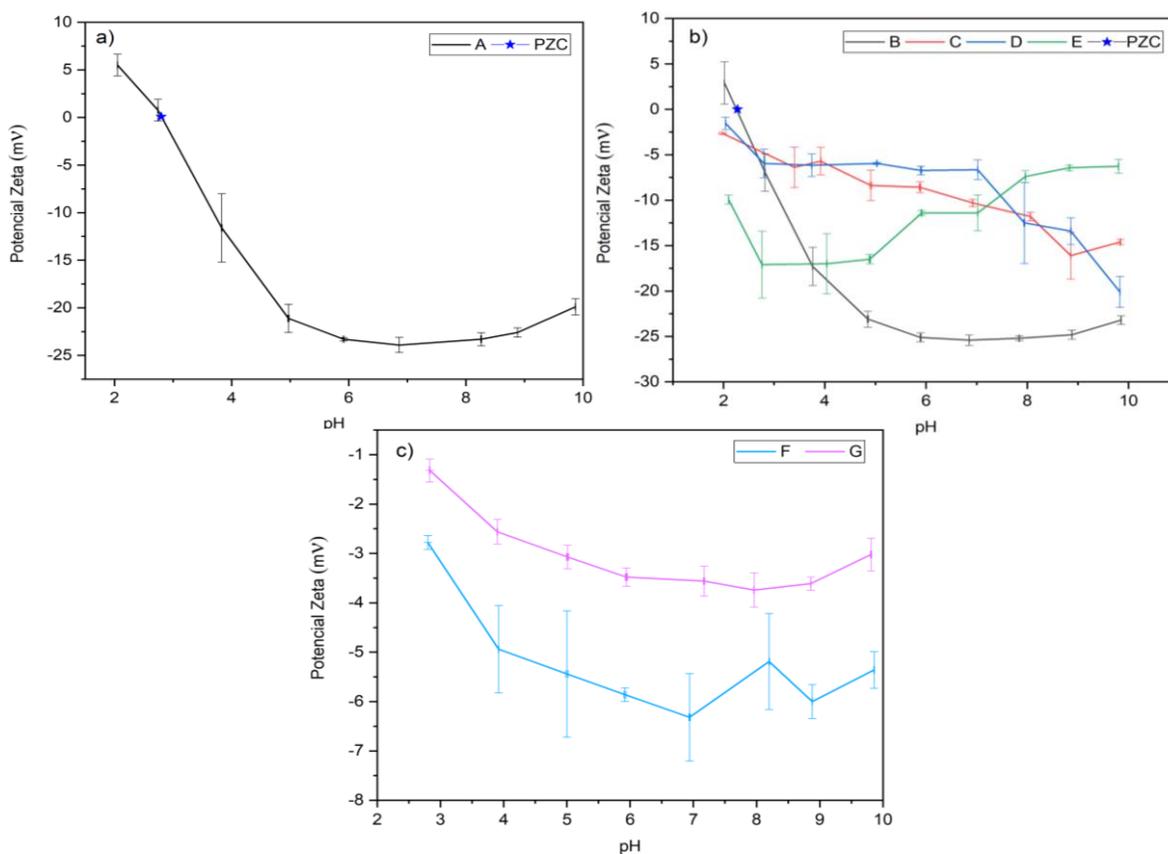
Nota-se que as nanopartículas da amostra **E** apresentam o menor grau de dispersão do tamanho, isso possivelmente pela maior incorporação de nióbio dentro da estrutura das ferritas. Entretanto, as nanopartículas funcionalizadas com  $\beta$ -ciclodextrina, **F** e **G**, tiveram tamanhos maiores em relação com a mesma quantidade de nióbio adicionado e a funcionalização com citrato (**C** e **B**), além de apresentar uns dos maiores valores de potencial Zeta, ou seja, a suspensão é mais estável quando comparadas com as amostras sem adição de agentes dispersantes.

De modo geral, observa-se que o uso do citrato e a ciclodextrina provoca a diminuição de tamanho nas nanopartículas, bem como a maior quantidade de nióbio nas ferritas implica um maior tamanho das nanopartículas e maior grau de agregação.

Com o intuito de conhecer a estabilidade das nanopartículas em suspensões aquosas em função do pH foram desenvolvidos os testes de variação do potencial Zeta versus mudança de pH (HENRIQUES' *et al.*, 2011; CRUZ, I. F. *et al.*, 2018) .

As curvas de potencial Zeta versus pH das nanopartículas de ferrita e ferritas nióbio são apresentadas nas Figura 10.

Figura 10. Curvas de potencial zeta em função do pH para os nanomateriais estudados: a) A-Ferrita pura, b) Nanoferritas-nióbio/ citrato B-FeNb3%, C-FeNb20%, D-FeNb50%. E-FeNb80% e c) Nanoferritas nióbio/ $\beta$ -ciclodextrina F-FeNb20% e G-FeNb3%



Analisando a Figura 10, verifica-se que a estabilidade da suspensão coloidal de nanopartículas das ferritas aumenta na medida em que o pH aumenta, apresentando valores de potencial Zeta na faixa de 5 mV a -26 mV. O ponto isoelétrico (PZC) para as amostras **A** e **B** está em torno de pH 2,8. Vale salientar que o valor é mais baixo do que o valor encontrado na literatura em um pH entre 6 e 7, fato esse que pode ser explicado pela presença de impurezas do produto da síntese como talvez cloreto de

amônio subproduto da reação de preparação das nanoferritas (HENRIQUES' *et al.*, 2011). Ainda é importante destacar que o presente trabalho usou moléculas para evitar a agregação das nanopartículas, tais como o citrato e a  $\beta$ -ciclodextrina. Nos estudos feitos por Monteiro.,(2014), o íon citrato, agente recobrimento usado na sua pesquisa, mostrou uma proteção contra oxidação e na diminuição da agregação das nanopartículas magnéticas.

Nota-se um comportamento similar da curva **A** e curva **B** na Figura 10, começando por ter valores de PZC próximos, entre pH 2-3, além de apresentar valores de potencial zeta positivos em  $\text{pH} < 3$  e segundo o pH aumenta, os valores de potencial zeta tornam-se com valores maiores muito negativos  $> -20$  mV.

Analisando os resultados de mudança do potencial Zeta em função do pH das ferritas **B**, **C**, **D** verifica-se que as mesmas apresentam estabilidade coloidal intermediária na medida em que foi sendo aumentado o pH aumenta, e por outro lado, não foi observado o ponto isoelétrico nessas suspensões de nanopartículas. Esse resultado sugere a baixa estabilidade das suspensões em baixo pH ao contrário do observado em altos pHs. Esse último resultado pode ser consequência das fortes forças de repulsão elétrica entre as nanopartículas em pH altos. Essa repulsão evita a agregação das nanopartículas por interações não covalentes, como interações  $\pi - \pi$  ou ligação H, possivelmente pelo presença de -OH na superfície das nanopartículas de ferrita (VICENTE, DE *et al.*, 2000)(POMPEU *et al.*, 2018).

A curva do material **E** mostra uma diminuição no valor de PZ indo de de -16 mV para -6 mV com o aumento do pH. Esse resultado é diferente quando comparado com o comportamento dos outros materiais. Este resultado pode ser entendido com base no estudo feito por Lacerda (2020), onde se discute a modificação de uma argila com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em diferentes quantidades, e observou-se a diminuição do potencial Zeta com o aumento da quantidade de nióbio em função do aumento de pH da suspensão. Nesse caso poder-se-ia pensar que ocorre uma troca e substituição de cátions polivalentes adsorvidos na

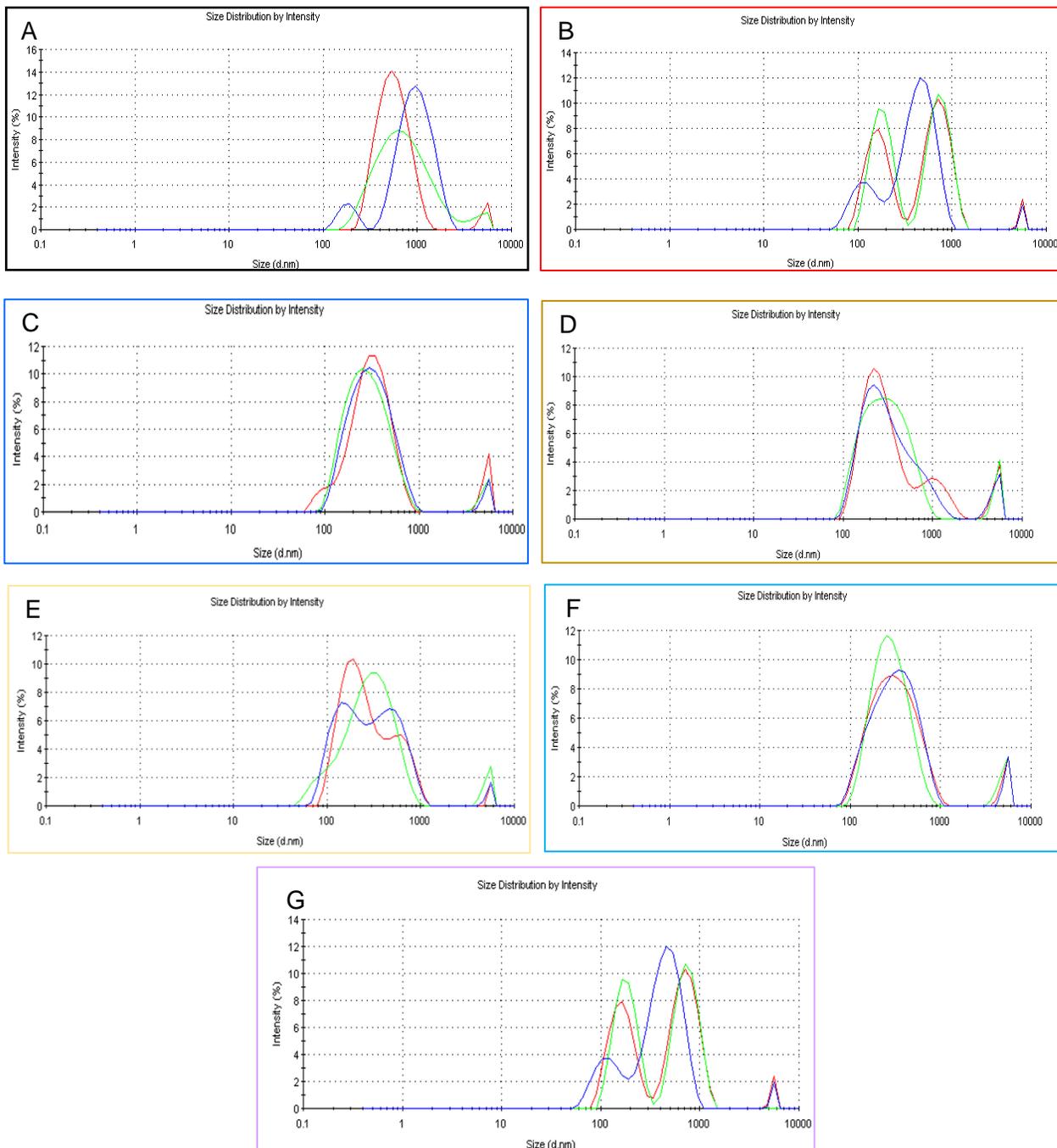
superfície da partícula de argila, exibindo a redução da carga residual negativa e o potencial da superfície da partícula. Outra hipótese que pode ser possível para explicar essa diminuição do potencial Zeta neste caso, é a presença de ferritas na superfície responsáveis pela diminuição da estabilidade coloidal das nanopartículas (VICENTE, DE *et al.*, 2000).

No caso da Figura 10c, onde as nanopartículas estão recobertas com  $\beta$ -ciclodextrina, o potencial Zeta negativo aumenta sugerindo assim a estabilidade das suspensões de nanopartículas. Esse resultado pode ser explicado pela desprotonação da ciclodextrinas na medida que o pH aumenta (VENTURINI *et al.*, 2008).

Na Figura 11, estão apresentadas as distribuições por triplicata do tamanho das nanopartículas do presente trabalho. Verifica-se que na maioria das dispersões, as nanopartículas se encontram polidispersas. No caso das nanopartículas da Figura 11C e 11F, apresentaram dispersões mais estáveis, isto devido ao uso dos diferentes agentes de recobrimento, citrato e ciclodextrina, respectivamente, quando comparado com a ferrita pura, Figura 11A. Também pode-se relacionar o índice de polidispersidade (PId) das nanopartículas de ferritas nióbio apresentadas na Tabela 4 com a distribuição apresentada na Figura 11, para poder explicar a contribuição da obtenção de nanopartículas de diversos tamanhos. Segundo Nassar *et.al*, (2020), amostras que apresentem valores de Pdl entre 0,1 e 0,4 ou valores maiores, são considerados moderadamente como é o caso das nanopartículas obtidas no presente trabalho.

Foi feito um experimento de adição de etilenoglicol como agente de dispersão na suspensão visando a diminuição do processo de agregação, mas não foi observado diferença alguma no processo de agregação. Adicionalmente foi feito um estudo da morfologia e do tamanho das ferritas-nióbio usando a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Figura 11. Distribuição de tamanho das nanopartículas de ferritas e ferrita- nióbio: A- Ferrita pura, ferritas nióbio citrato: B-FeNb3%, C-FeNb20%, D-FeNb50%,E-FeNb80% e ferritas nióbio/ $\beta$ -ciclodextrina F-FeNb20% e G-FeNb3%. Medições feitas por triplicata.



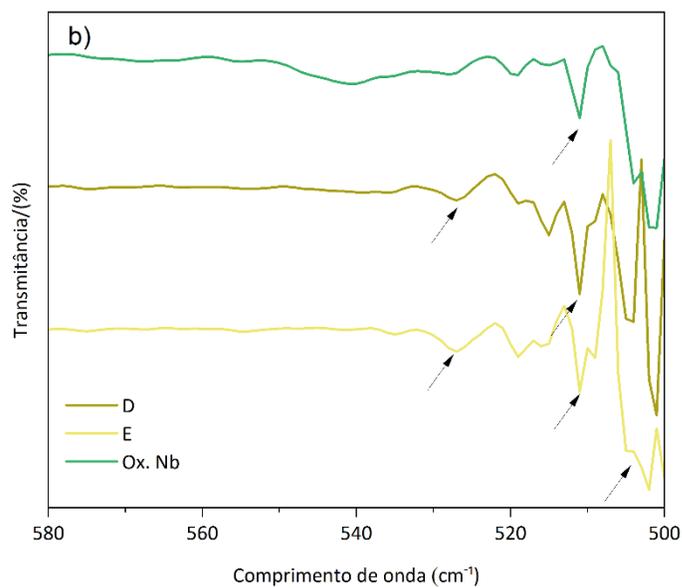
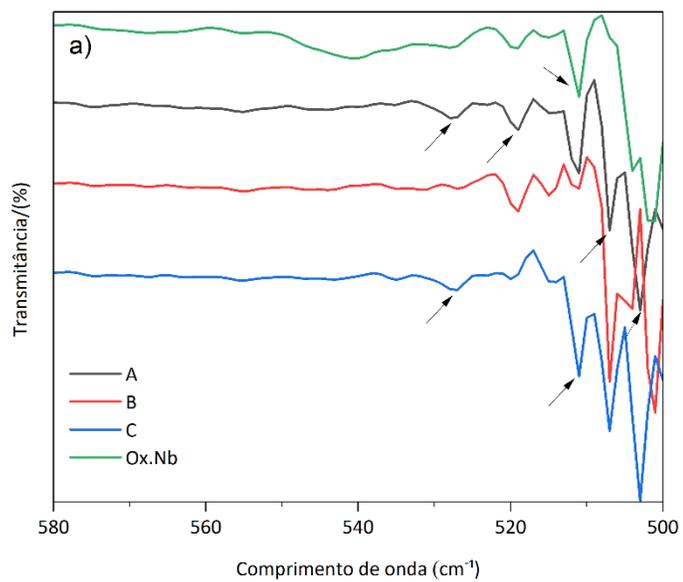
### 3.4 Espectroscopia de Adsorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Na Figura 12 estão apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho das ferritas pura-A e ferritas nióbio B, C D e E.

Analisando os espectros na Figura 12a e Figura 12b verificam-se os estiramentos em torno de 500 e 530  $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídos às vibrações características da ligação Fe-O. Esses resultados estão de acordo com o trabalho da literatura, que sugere que nesse caso verifica-se uma mistura entre hematita e maghemita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Vale a pena mencionar que às vibrações de estiramento  $\nu(\text{Nb-O})$  na região dos 500 e 510  $\text{cm}^{-1}$ , poderiam estar camufladas pelas bandas de absorção dos óxidos de ferro (BRASILEIRO O., 2019). Os espectros apresentados na Figura 12b, mostram a presença de bandas na região de 504-511  $\text{cm}^{-1}$ , bandas características de adsorção do sal de oxalato de nióbio usado nos nanomateriais. Essas aparecem com maior intensidade nos espectros das ferritas **D** e **E** as quais contém uma maior quantidade de nióbio na síntese.

Todos os espectros apresentados, mostram a formação da fase das ferritas, já que as bandas de absorção na faixa de 600-500  $\text{cm}^{-1}$  indicam a vibração dos átomos da ligação Fe-O em sítios tetraédricos (NUNES *et al.*, 2012);(SREEKALA *et al.*, 2021).

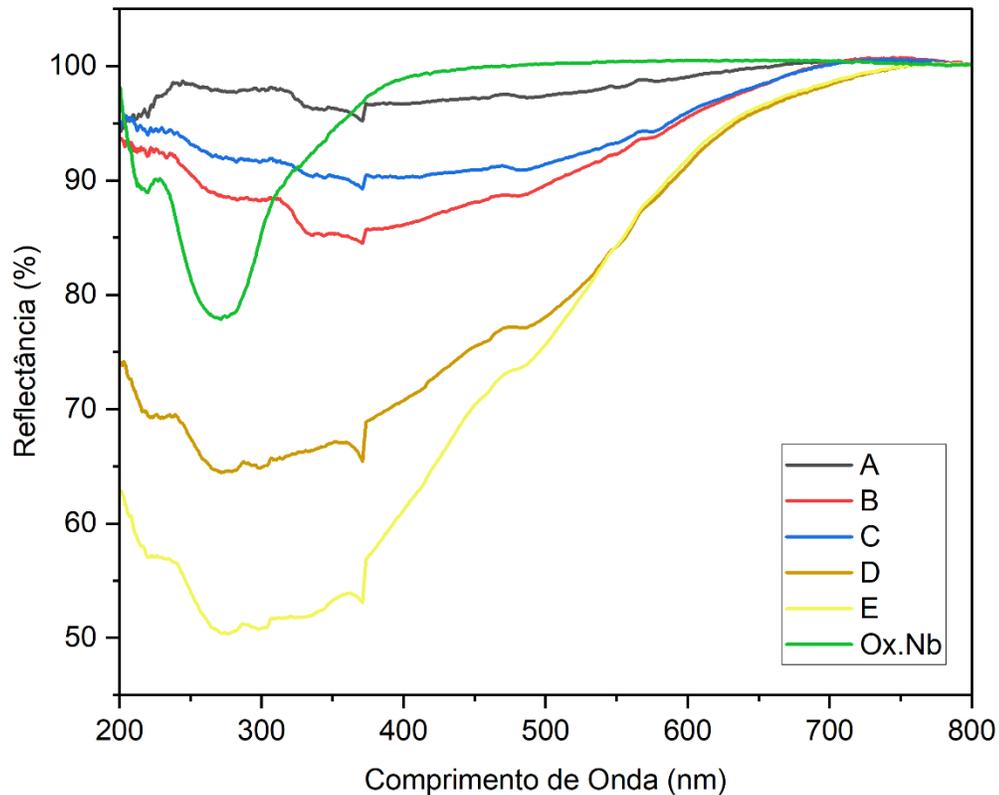
Figura 12. Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos nanomateriais em estudo: a) amostra A- (Ferrita), B, C, Ox. Nb-(Oxalato de nióbio) e b) amostras D, E e Ox. Nb.



### **3.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Visível**

A fim de observar o comportamento da incorporação de nióbio na estrutura de bandas das ferritas, as amostras foram caracterizadas por reflectância difusa. Na figura 13 estão apresentados os espectros de absorção na região do UV-Vis. Os espectros mostram que os nanomateriais exibem uma absorção intensa na faixa de comprimento de onda de 200–500 nm. Em todas as amostras sintetizadas pode-se observar duas bandas características dos óxidos de ferro, uma em 370nm e a outra nos 480-580nm (BEPARI; BHARALI; DAS, 2017). Também pode-se verificar que o efeito da adição de nióbio provoca a formação de uma nova banda na região de 270nm. O efeito também pode ser verificado pela mudança de cor das amostras, de cor preta da ferrita A, para marrom-alaranjado para as ferritas D e E com nióbio.

Figura 13. Curvas de reflectância difusa obtidas para amostras ferritas-nióbio sintetizadas



O band gap de energia das ferritas obtidas no presente trabalho, foram determinados utilizando-se o método gráfico de ajuste de Tauc (JOSHI et al., 2003; INTAN SUBADRA et al., 2019). A fórmula da Eq. (1) permite avaliar o band gap dos nanomateriais em estudo.

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^n, \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde,  $\alpha$  é o coeficiente de adsorção do material,  $h\nu$  é uma constante e  $e$  é a energia do fóton incidente (eV),  $B$  uma constante de proporcionalidade,  $E_g$  é o gap (eV)

e  $n$  uma constante que depende da natureza da transição eletrônica: direta permitida, direta proibida, e indireta permitida e indireta proibida, com  $n = 1/2, 3/2, 2$  e  $3$ , respectivamente. No caso das nanopartículas de óxidos de ferro, a literatura que relaciona da natureza direta e indireta permitida, com  $n = 1/2$  e  $n = 2$ . (MALLICK; DASH, 2013),(DEOTALE; NANDEDKAR, 2016). Agora, substituindo os valores de  $n$  na Eq. (1), na fórmula de Tauc se converte em:

❖ Band gap direto:

$$(\alpha hv) = B(hv - E_g), \quad \text{Eq. (2)}$$

❖ Band gap indireto:

$$(\alpha hv)^{1/2} = B(hv - E_g), \quad \text{Eq. (3)}$$

A energia de band gap ( $E_g$ ) é determinada mediante a extrapolação da curva  $(\alpha hv)$  vs  $hv$ (eV), obtendo-se assim os valores de band gap característicos de cada material (LOIS *et al.*, 2019). Na Tabela 5 estão apresentados os resultados dos band gap indireto calculado dos nanomateriais **A-G** sintetizados com valores na faixa entre 1,98 e 3.41 eV. Verifica-se um aumento no valor do band gap pelo aumento da quantidade de nióbio na ferrita. Esse resultado pode ser explicado com base na diminuição do parâmetro de rede quando a concentração de Nb aumenta, e ainda o tratamento térmico usado pode causar mudanças na estrutura cristalina e a tensão de rede como consequência do efeito de diminuição do tamanho das partículas, aumento da pressão superficial e diminuição do band gap (JOSHI *et al.*, 2003)(DEOTALE; NANDEDKAR, 2016). O valor de band gap de 3,4 eV para o oxalato de nióbio fornecido pela CBMM, está de acordo com os valores reportados por NEVES-JÚNIOR *et al.*, (2018), devido as características de ser um material semiconductor.

Além disso, pode-se ver que os valores do band gap das ferritas de nióbio apresentadas na Tabela 3, variam em torno ao 1,9 a 2,1 eV, esses valores de band gap são característicos da hematita e maghemita como relatado na literatura. Nesses óxidos de ferro, a banda condução é formada por orbitais d vazios do Fe<sup>3+</sup> e a banda de valência por orbitais 3d ocupados do Fe<sup>3+</sup> e dos orbitais 2p antiligantes do oxigênio (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003) (VASCONCELOS, 2019) (ARAGAW, T. A.; BOGALE; ARAGAW, B. A., 2021). Vale a pena mencionar que esses resultados promissores de propriedades semicondutora das nanopartículas obtidas para uso em foto-catalise e outras aplicações.

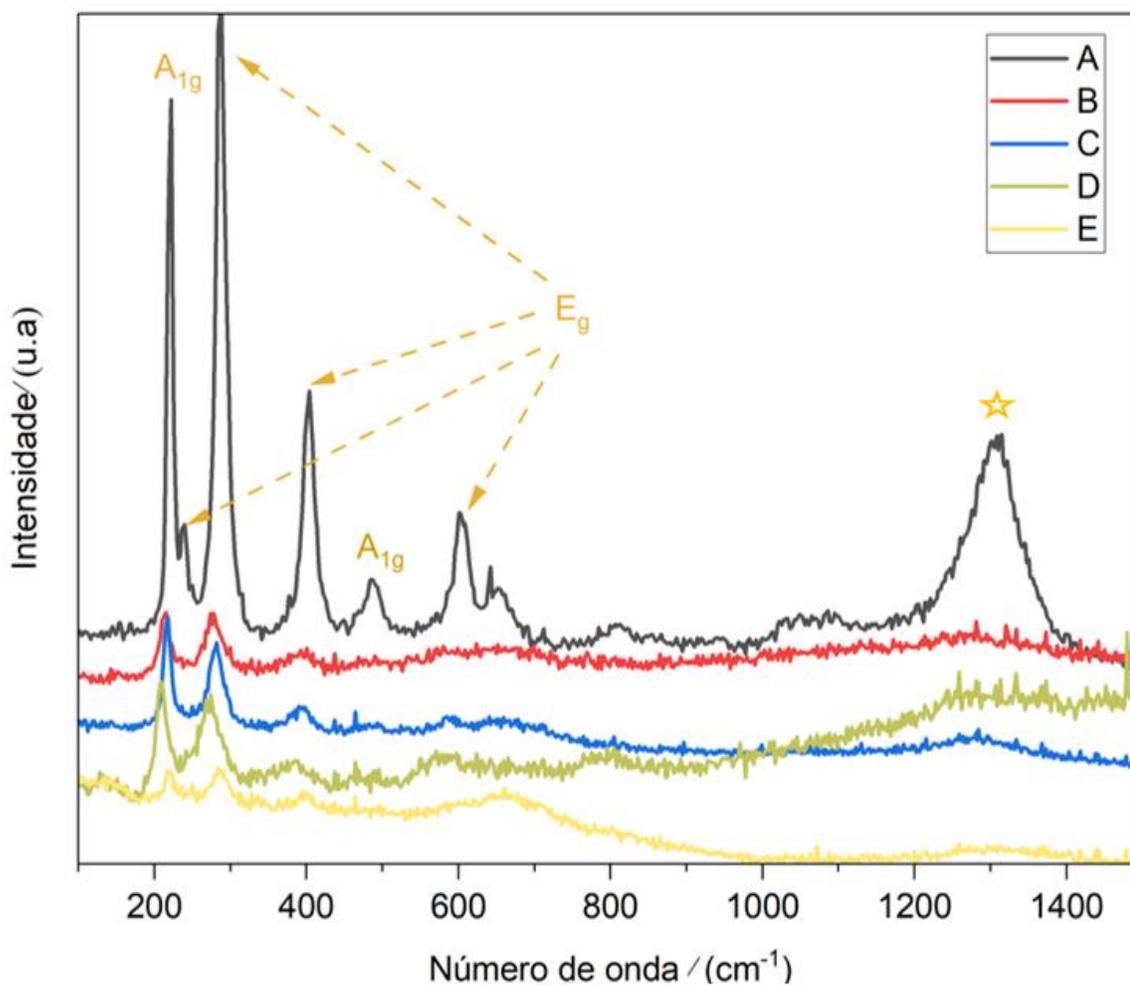
Tabela 5. Energias de band gap calculados para amostras de ferritas-nióbio sintetizadas

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>Ox.Nb</b>
<b>Eg(eV)</b>	1,89	2,0	1,93	2,02	2.1	1,98	1,92	3,41

### 3.6 Espectroscopia Raman

Com a finalidade de estudar e caracterizar as nanoferritas e nanoferritas nióbio preparadas foram registrados os espectros Raman. Na Figura 14 estão apresentados os espectros Raman das nanopartículas de ferritas e ferritas-nióbio.

Figura 14. Espectros Raman das nanopartículas de ferritas e ferritas-nióbio: A- (Ferrita), Ferritas-nióbio (B, C, D e E). Laser 633.



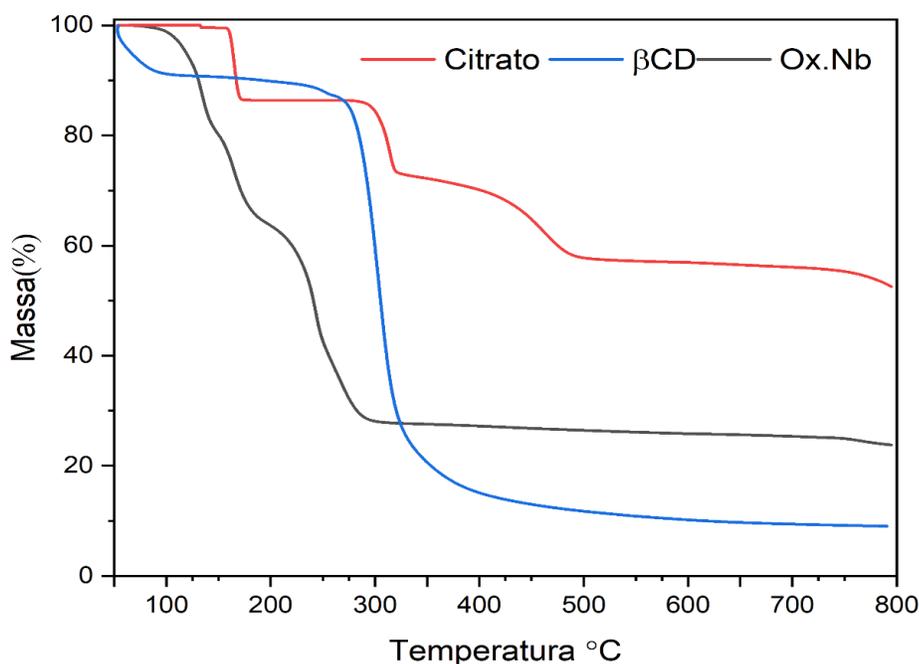
Analisando a Figura 14, verifica-se que a ferrita pura (**A**) apresenta modos vibracionais em 217,6, 285,6, 402,1, 489,6, 604,5, 1306  $\text{cm}^{-1}$ . Esses modos vibracionais correspondem a modos característicos de hematita, de acordo com a base de dados Raman Ruff (R050300). Assim podem ser atribuídos levando em considerando que a hematita pertence ao grupo espacial do cristal  $D_{3d}^6$ , onde são esperados sete linhas de fônon: dois modos de fônon  $A_{1g}$  e cinco modos de fônon  $E_g$  (LASSOUED *et al.*, 2017). Seis das sete bandas ativas no Raman da hematita foram observadas nas seguintes intensidades: Os dois modos vibracionais  $A_{1g}$  (221  $\text{cm}^{-1}$  e 482  $\text{cm}^{-1}$ ), e quatro modos vibracionais  $E_g$  (239.7  $\text{cm}^{-1}$ , 285.7  $\text{cm}^{-1}$ , 404  $\text{cm}^{-1}$  e 604.5  $\text{cm}^{-1}$ ). As bandas mais representativas da hematita estão entorno de 228  $\text{cm}^{-1}$ , 295  $\text{cm}^{-1}$  e 1300  $\text{cm}^{-1}$ , porém, foram encontradas aquelas bandas fortes em nosso espectro (221  $\text{cm}^{-1}$  285,7  $\text{cm}^{-1}$  e 1304  $\text{cm}^{-1}$ ) (MORALES, 2017) .

Além disso, pode-se evidenciar que na medida que se aumenta a quantidade de nióbio nas ferritas, (**B<C<D<E**) houve uma mudança nas estruturas das ferritas-Nb quando comparada com a ferrita sozinha. Segundo Cornell e Schwertmann (2003), esta diferença de intensidade está relacionada com a cristalinidade ou uma diminuição do tamanho de partícula. Desta forma, a amostra **A-Ferrita** pura, têm uma cristalinidade maior que a as ferritas-nióbio apresentadas neste estudo

### 3.7 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As ferritas e ferritas nióbio foram também caracterizadas por análise termogravimétrica, com o objetivo de observar o comportamento delas. A Figura 15 apresenta a degradação térmica das substâncias puras usadas na síntese das ferritas: citrato de sódio,  $\beta$ -ciclodextrina e oxalato amoniacal de nióbio.

Figura 15. Curvas TG das substâncias puras: citrato de sódio,  $\beta$ -ciclodextrina e oxalato amoniacal de nióbio.



Na curva TG do citrato, percebe-se uma decomposição fracionada em 4 etapas. Uma primeira etapa em 180°C seguida de uma segunda perda de massa aos 290 °C aproximadamente. Esta decomposição pode estar relacionada com uma primeira descarboxilação segundo Li e Kirkpatrick (2007) e Monteiro (2014). A terceira e quarta perda de massa começam aos 300°C e vai para uma degradação final nos 700 °C.

A curva TG  $\beta$ -ciclodextrina mostra a perda de água nos 100°C aproximadamente, seguidamente começa uma estabilidade térmica até os 290°C e ato seguido, começa uma outra etapa de decomposição da amostra nos 300°C (MONTEIRO, 2014).

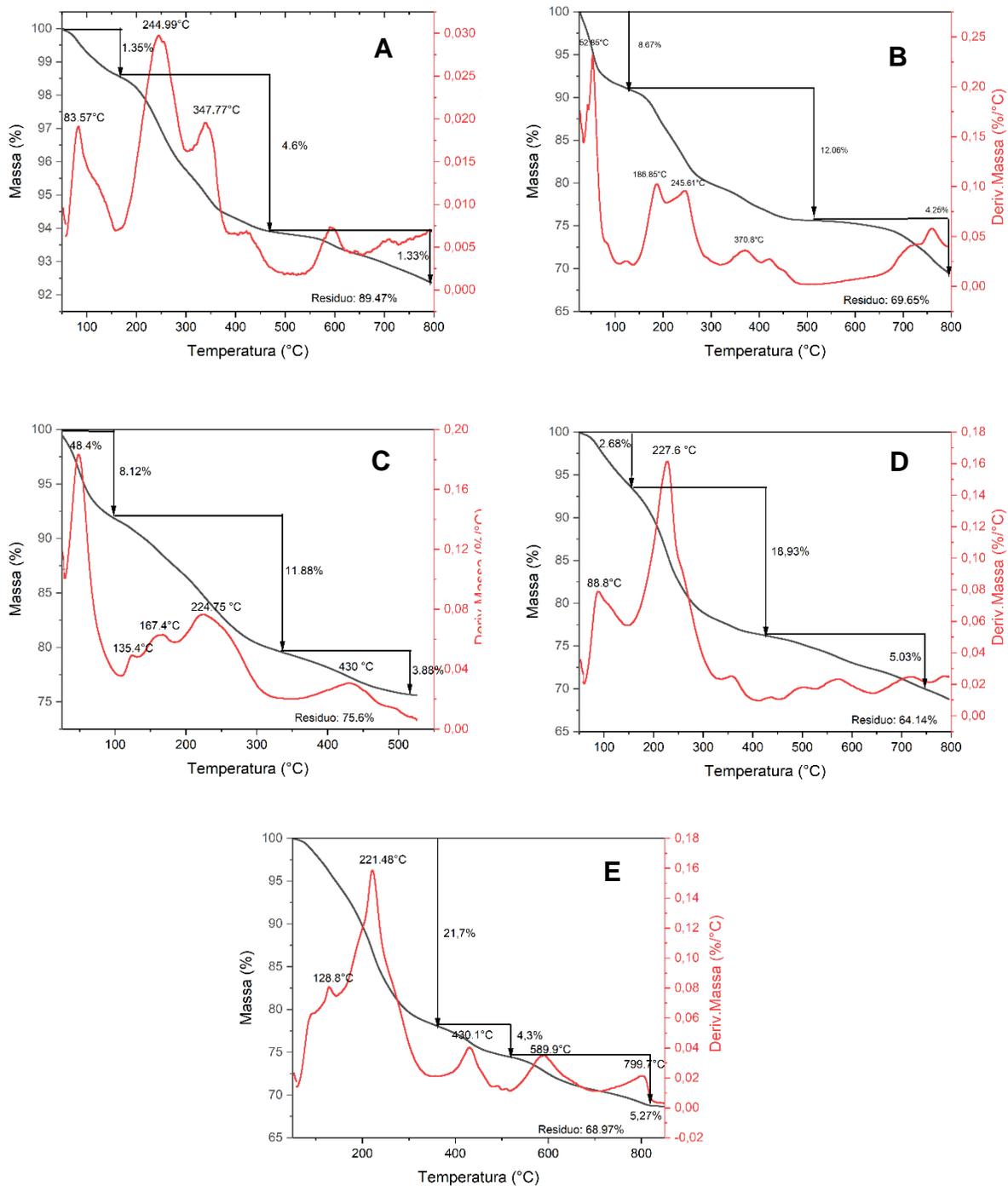
Analisando a curva TG do citrato de sódio verifica-se um patamar de estabilidade até aproximadamente 150 °C, após é observada uma termodecomposição sucessiva do composto. Essa termodecomposição está de acordo com a literatura (CENTURIÓN, 2016). A curva TG da ciclodextrina apresenta um padrão de acordo com o relatado na literatura (MONTEIRO, 2014). A Curva TG do oxalato de Nb mostra um comportamento de baixa estabilidade térmica e está de acordo com o relatado na literatura (OLIVEIRA, N. R. *et al.*, 2019; ARAUJO, G.; LIMA, 2021).

Na Figura 16 estão apresentadas as curvas de análise térmica diferencial TG/DTA da ferrita pura **A** e as ferritas de nióbio **B,C,D** e **E**. Verifica-se em todas as curvas uma perda de massa constante até 800°C onde são observados percentuais diferenciados de perda de massa. O menor percentual foi observado para a ferrita **A** que chegou a 92% nesta temperatura. Para as ferritas de nióbio foi verificado o percentual entorno ao 70% em todas as curvas, resultado devido ao nióbio inserido e o citrato de sódio adicionado.

A perda de peso inicial em todas as curvas de (1,35-8,37%) na faixa de temperatura de 50 a 100 °C corresponde à perda de moléculas de água presentes nas amostras. Observa-se também uma perda de massa de (4,6-21,7%) ocorrendo a 150-300 °C, a faixa de maior perda de massa, devido, à desidratação do grupo OH na estrutura espinélio e à perda de massa do agente de recobrimento, o citrato. Outra grande perda de massa é observada em alta temperatura na faixa de 400-800 °C, que provavelmente vem da formação da fase espinélio da ferrita de nióbio (MONTEIRO, A. P. F. *et al.*, 2017 ; LASSOUED *et al.*, 2017).

Vale a pena mencionar que na temperatura final de 800°C ainda não foi observado um processo de estabilização térmica dos materiais.

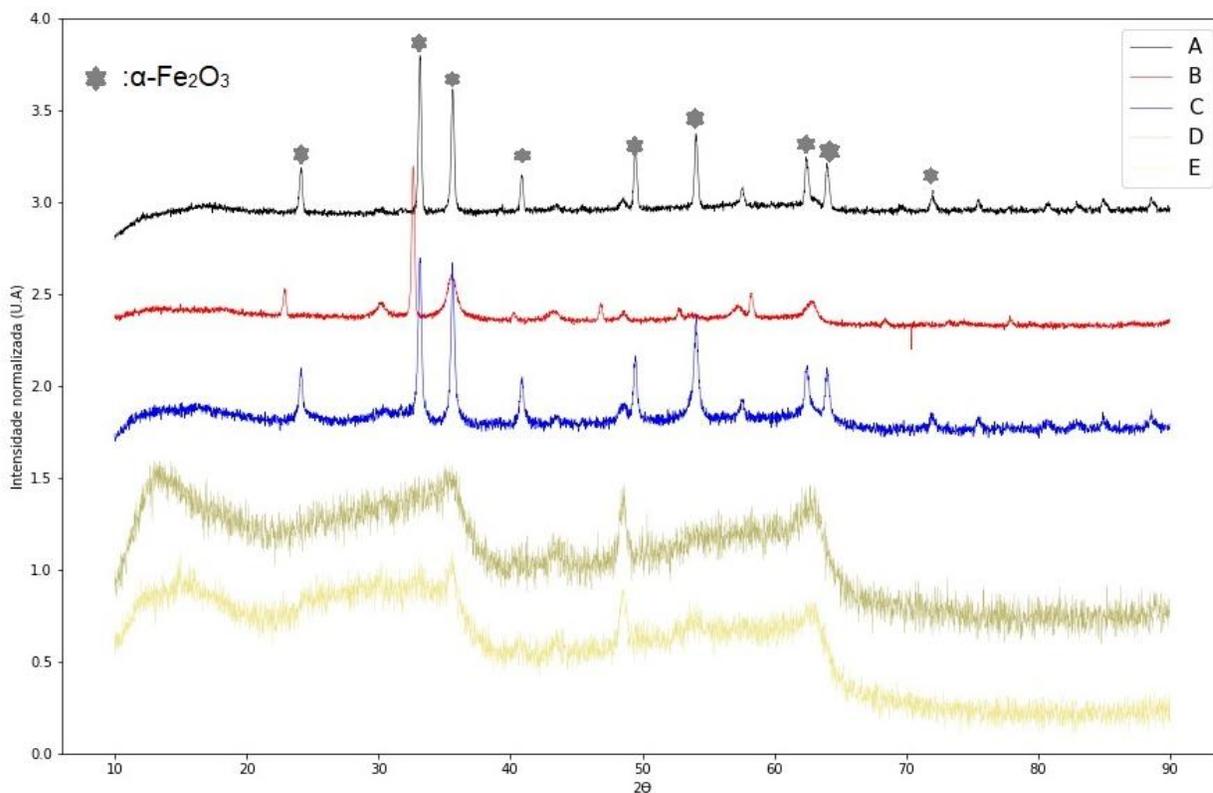
Figura 16. Curvas termogravimétricas (TGA) e de análise térmica diferencial (DTA) da ferrita pura A e ferritas nióbio B,C,D e E sintetizadas.



### 3.8 Difratoimetria de Raios-X (DRX)

Na Figura 17, estão apresentados os difratogramas de Raios X em pó da ferrita e ferritas-nióbio obtidas, A, B,C,D e E por reação de co-precipitação a fim de avaliar o grau de cristalinidade e a mudança de fases cristalinas pela substituição de ferro por nióbio.

Figura 17. Difratoogramas de Raios X em pó das nanoferritas e nanoferritas-nióbio sintetizadas pelo método de co-precipitação A, B,C,D e E



Analisando os difratogramas **A**, **B** e **C** acima, verificam-se picos de difração característicos em  $22,9^\circ$ ,  $32,64^\circ$ ,  $35,56^\circ$ ,  $39,34^\circ$ ,  $43,18^\circ$ ,  $54,10^\circ$ ,  $62,8^\circ$ ,  $64,70^\circ$  e  $72,60^\circ$ , que podem ser associados aos planos  $hkl$  de 012, 104, 110, 113, 024, 116, 214, 300 e 119 correspondentes ao grupo espacial Fd-3m da estrutura cúbica do espinélio de acordo com a carta cristalográfica (JCPDS 86-2267). Os difratogramas apresentam picos alargados, característica dos materiais nanoparticulados (SOUZA LIMA MENDES, DE *et al.*, 2019). No difratograma da amostra **B**, observa-se picos de baixas intensidades decorrentes da presença da fase da maghemita combinada também com a presença da hematita. Esse resultado sugere que ambas as fases magnéticas estão presentes inicialmente. Analisando os difratogramas das amostras **D** e **E**, observa-se baixa cristalinidade e os difratogramas apresentam muito ruído. Provavelmente, esses resultados são devido à presença da maior quantidade de nióbio nas ferritas, exercendo grande influência sobre estrutura do material, deixando o material mais amorfo e baixo grau de espalhamento ou menor tamanho de cristalito quando comparado com as ferritas. Segundo Da silva, (2013),  $\alpha$ -FeOOH dopadas com Nb, apresenta-se um deslocamento para ângulos maiores na reflexão (100), como consequência da substituição dos íons  $Fe^{3+}$  por íons  $Nb^{5+}$  na estrutura do  $\delta$ -FeOOH.

Utilizando-se os picos de difração de cada material com maior intensidade, estimou-se o tamanho dos cristalitos usando a equação de Debye-Scherrer e os valores estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Tamanho médio do domínio cristalográfico para as ferritas-nióbio sintetizadas

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)
A	84,2
B	25,0
C	20,4
D	2,1
E	0,6

Esta análise proporcionou o diâmetro médio de cristalito de cada material, apresentando variação de 84 nm até 0,6 nm com o aumento do conteúdo de nióbio na estrutura ( **B-E**). O efeito da diminuição de cristalito pode ser atribuído à substituição de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Nb}^{5+}$  na estrutura de espinélio, provocando a formação de vacâncias de oxigênio que causam a diminuição do parâmetro de rede (SILVA, DA, 2013).

Nota-se que a ferrita pura têm um tamanho maior dos cristalitos quando comparado com as outras ferritas-nióbio. As análises de tamanho por DLS, mostram valores mais elevados, mas é esperado pois o DLS só detecta partículas em dispersão, ou seja o diâmetro hidrodinâmico e não seu tamanho real (BHATTACHARJEE, 2016).

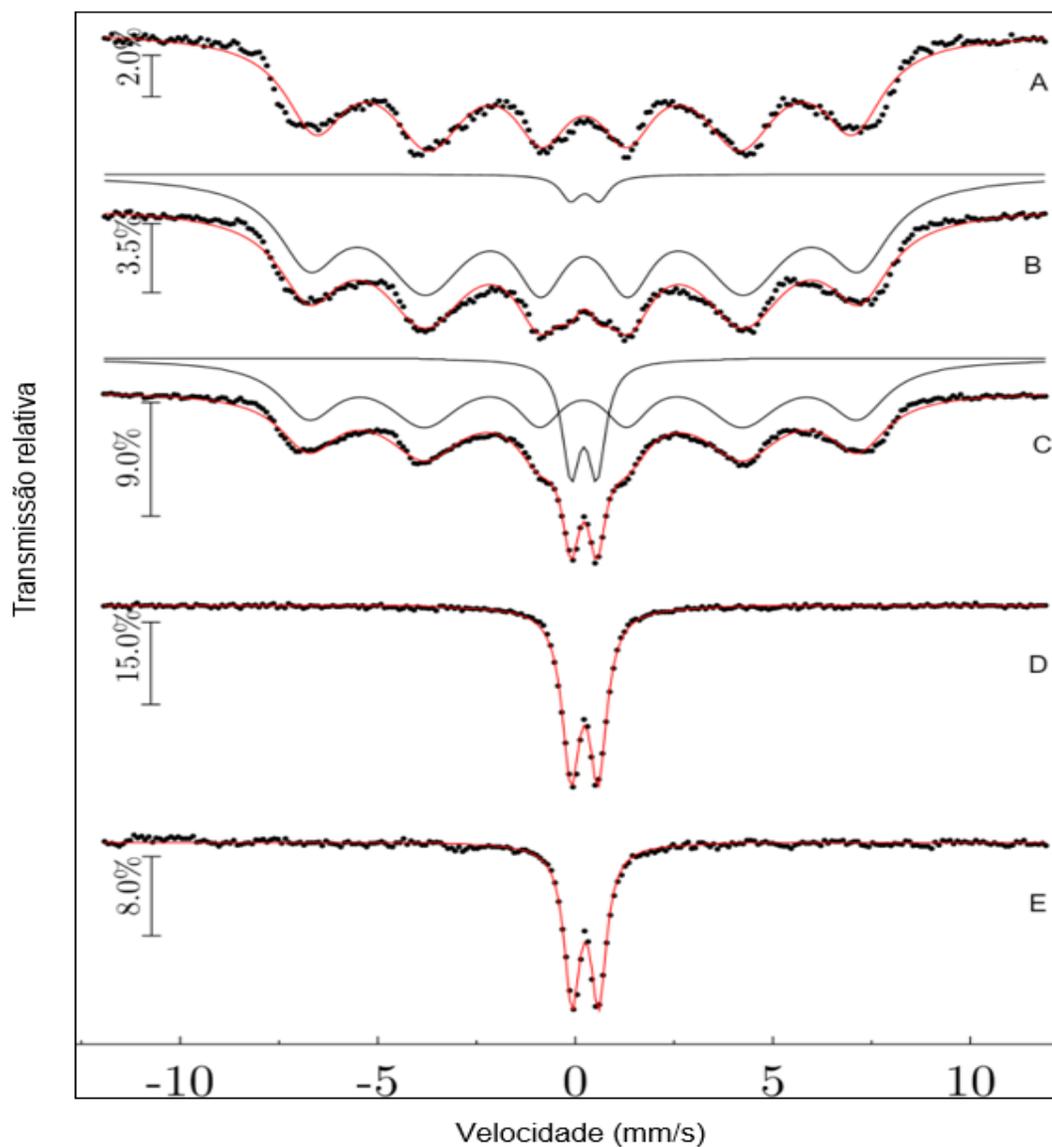
Pelo tamanho do cristalito e os estudos relatados na literatura, as nanopartículas das amostras **D** e **E**, apresentam carácter superparamagnético a temperatura ambiente.

Com o intuito de conhecer maiores características estruturais das nanoferritas e as nanoferritas de nióbio, da morfologia e propriedades magnéticas, foram executados experimentos para levantar as curvas de magnetização e espectros mössbauer.

### 3.9 Espectroscopia Mössbauer

Na Figura 18, visualiza-se os espectros mössbauer obtidos a temperatura ambiente das amostras de ferrita pura e ferrita-nióbio sintetizadas **A**, **B**, **C**, **D** e **E**

Figura 18. Espectros mössbauer para as ferritas-nióbio sintetizadas



Os espectros foram analisados usando um sexteto na amostra **A**-ferrita pura, um sexteto e um dubleto para as amostras **B** e **C**, e um dubleto nas amostras **D** e **E**.

Os espectros Mössbauer das ferritas e ferritas-nióbio estão apresentadas na Figura 12. Esses consistem em dubletos e sextetos que podem ajudar a distinguir as fases de ferro presentes nos nanomateriais e serem complementados com os dados achados do DRX.

Os espectros referentes as amostras **A**-ferrita pura e a amostra **B**, apresentam sextetos bem definidos, além de ter valores dos campos hiperfinos superiores em comparação aos valores reportados nos demais espectros. Segundo Kalska e colaboradores (2015), a amplitude dos sextetos está relacionada com a presença do efeito de relaxação característico do tamanho das nanopartículas. Os espectros mostram a transformação do sexteto para um dubleto paramagnético à temperatura ambiente para as amostras com maior adição de nióbio na estrutura **B**<**C**<**D**<**E**.

Os espectros Mössbauer **C** **D** e **E**, exibem um dubleto central característico de  $\text{Fe}^{3+}$  superparamagnético em uma coordenação octaédrica. Este comportamento pode ser atribuído ao pouco ordenamento magnético que apresentam alguns íons magneticamente afastados pela proximidade de íons contíguos que não apresentam caráter magnético e, também porque as partículas podem apresentar tamanhos nanométricos (HE *et al.*, 2015), (JACOB; ABDUL KHADAR, 2010). Uma outra possibilidade é que se pode ter uma espécie de nióbio com o ferro dopando, porque nessas amostras, a quantidade de Nb é maior que os íons de ferro presente na estrutura.

Na Tabela 7 são apresentados os parâmetros hiperfinos obtidos pelos ajustes dos espectros para os materiais em estudo.

Tabela 7. Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para as ferritas-nióbio. Onde  $\delta$  - desdobramento isomérico;  $\Delta$  - desdobramento quadrupolar;  $B_{hf}$  - campo magnético hiperfino e I (%) área relativa de cada medição.

Amostra	Sitio	Parâmetros hiperfinos			
		$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	I (%)
<b>A</b>	Sexteto	0.35	-	42.3	-
<b>B</b>	Dubleto	0.37	0.74	-	2,60%
	Sexteto	0.35	-	43.2	97.4%
<b>C</b>	Dubleto	0.34	0.65	-	16.6%
	Sexteto	0.33	-	43.1	83.4%
<b>D</b>	Dubleto	0.36	0.69	-	-
<b>E</b>	Dubleto	0.36	0.68	-	-

Fonte: Elaborado pela autora com base nos resultados experimentais

Analisando os resultados da Tabela 7, os sextetos das amostras **A**, **B** e **C** apresentam valores de campo hiperfino similares, e os valores de  $\delta$  estão associados à ocupação do sítio B pelos íons  $Fe^{3+}$ . O sexteto da amostra **C** que apresenta o menor valor de  $\delta$ , pode ser atribuído aos íons  $Fe^{3+}$  ocupando o Sítio A (DAMASCENO TEIXEIRA, 2007)(PALADE *et al.*, 2017).

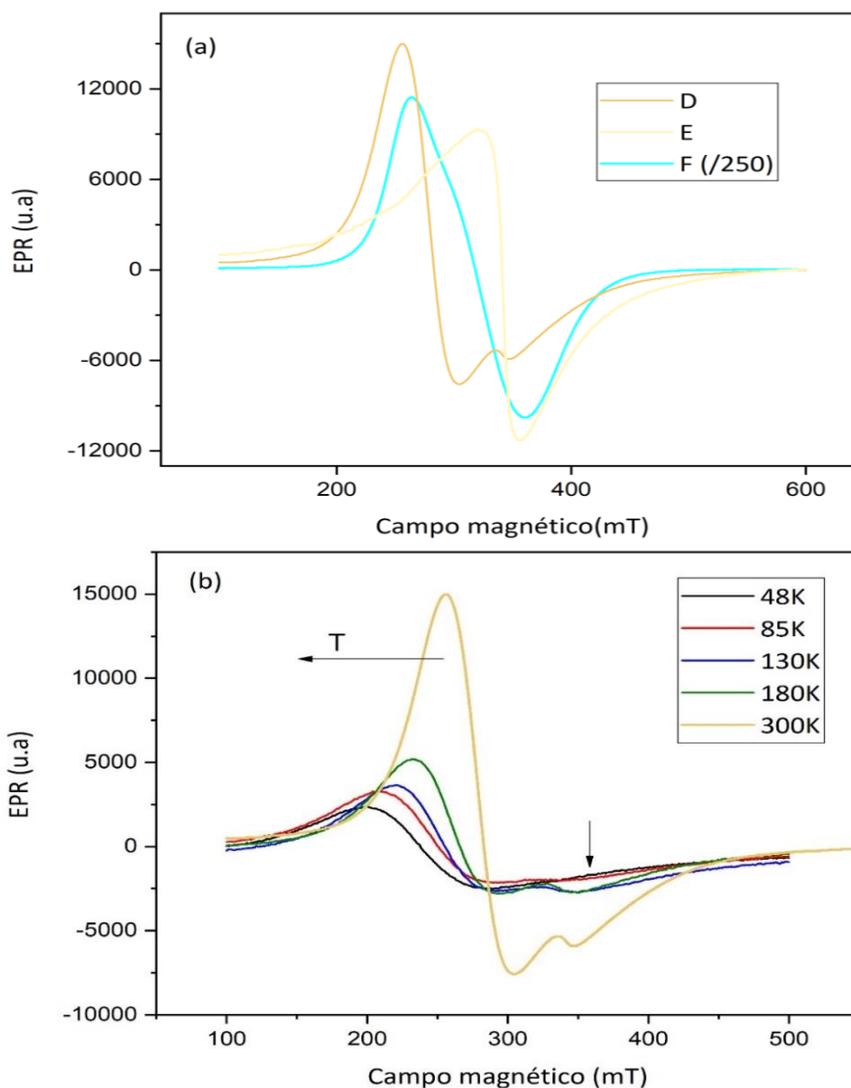
As amostras **A** e **B** possuem um sexteto bem definido, com uma intensidade de área maior na amostra **B** quando comparado com os outros dados e um campo hiperfino ligeiramente superior aos demais espectros. Isso pode indicar um maior tamanho dos cristalitos nestas amostras, e, sendo corroborado com os valores reportados na Tabela 5 do DRX, sugerindo que a ferrita pura **A** e a ferrita nióbio **B**, tem partículas maiores que as outras ferritas nióbio sintetizadas.

Assim, os parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer das nanoferritas e nanoferritas de nióbio apresentadas neste trabalho, indicam a presença de hematita e maghemita, com maior probabilidade de ter maghemita na amostra **B**, além de provar a fase espinélio observada nos padrões de DRX.

### 3.10 Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (EPR)

As amostras de nanoferrita pura e as nanoferritas de nióbio foram submetidas a análise de EPR a temperatura ambiente. Alguns dos espectros obtidos são mostrados na Figura 19.

Figura 19. Espectros EPR das amostras a) D, E e F a temperatura ambiente e b) Espectros EPR da amostra D a baixas temperaturas



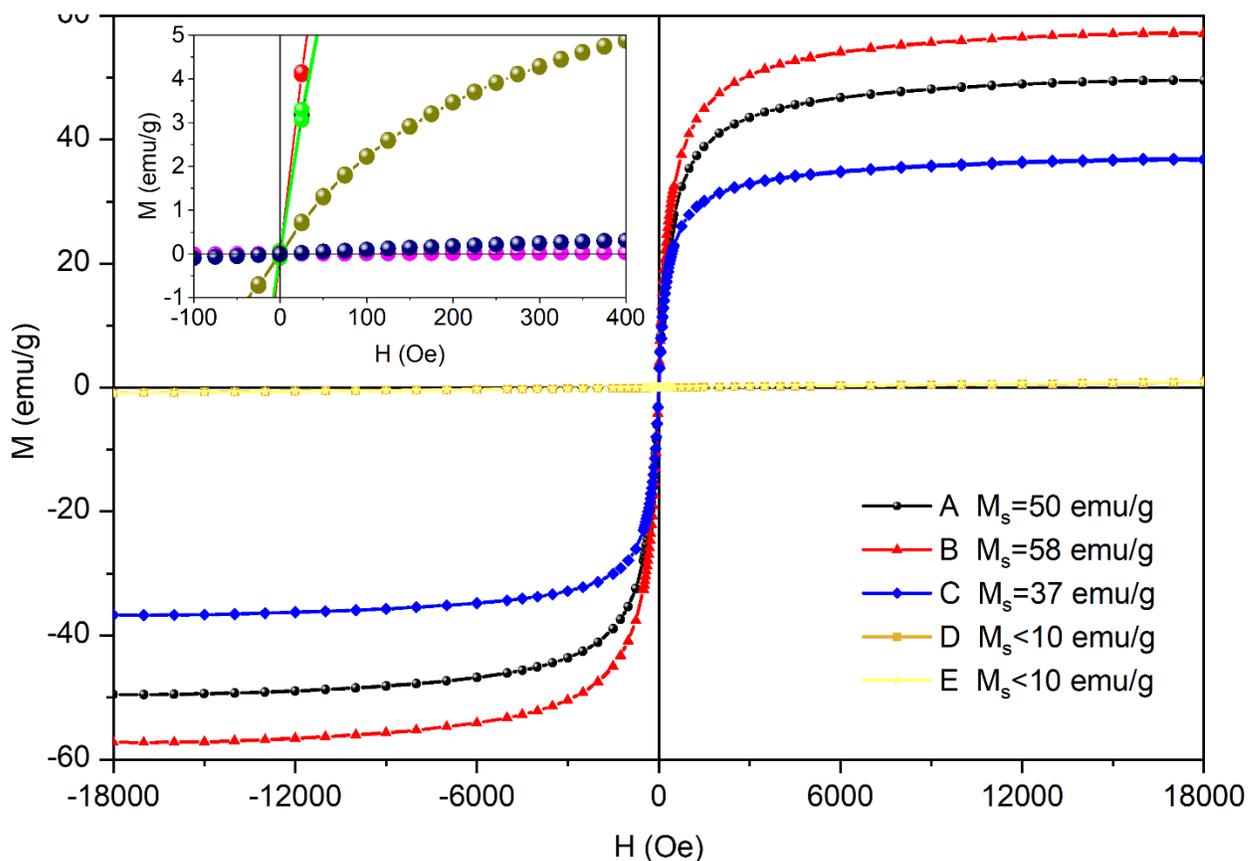
Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram realizados a temperatura ambiente para as amostras sintetizadas, mas devido ao alto caráter magnético apresentado nas amostras A, B e C, não foi possível realizar o acoplamento com o campo, e, porém, não foi possível registrar os respectivos espectros EPR dessas amostras. Só foi possível obter os espectros EPR para a amostra D, E e F a temperatura ambiente.

O comportamento apresentado nos espectros, pode estar associado à detecção de  $\text{Fe}^{3+}$  e à relaxação superparamagnética das amostras devido ao tamanho nanométrico das nanopartículas (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Analisando o espectro da amostra D, verificam-se dois sinais que mostraram relevância no estudo e, devido à baixa magnetização do material, foi possível obter os espectros da Figura 11b a baixas temperaturas. A distorção apresentada nos sinais mostradas nestes espectros mostram a susceptibilidade do material a baixas temperaturas. O caráter magnético é bem menor na medida que a temperatura é mais baixa. Estes comportamentos são atribuídos a materiais superparamagnéticos e ferrimagnéticos, como corroborado nos dados de mössbauer.

### 3.11 Medidas de Magnetização

A Figura 20 estão apresentadas as curvas de histerese dos nanomateriais sintetizadas a temperatura ambiente. As nanopartículas apresentam um comportamento típico superparamagnético, que pode ser observado pela trajetória de cada uma das nanopartículas ao passar pelo ponto zero (MONTEIRO, A. P., 2014b).

Figura 20. Curva de histerese das nanopartículas sintetizadas à temperatura ambiente de: ferrita pura- A e ferritas nióbio B, C, D e E



Os valores de magnetização de saturação das ferritas das amostras **A**, **B** e **C** apresentam valores superiores em relação às ferritas das amostras **D** como consequência da maior proporção de nióbio nas ferritas, gerando assim uma diminuição

da magnetização. Além disso, vale a pena mencionar que o recobrimento das nanoferritas com o íon citrato, o agente de recobrimento, não altera o comportamento magnético das mesmas.

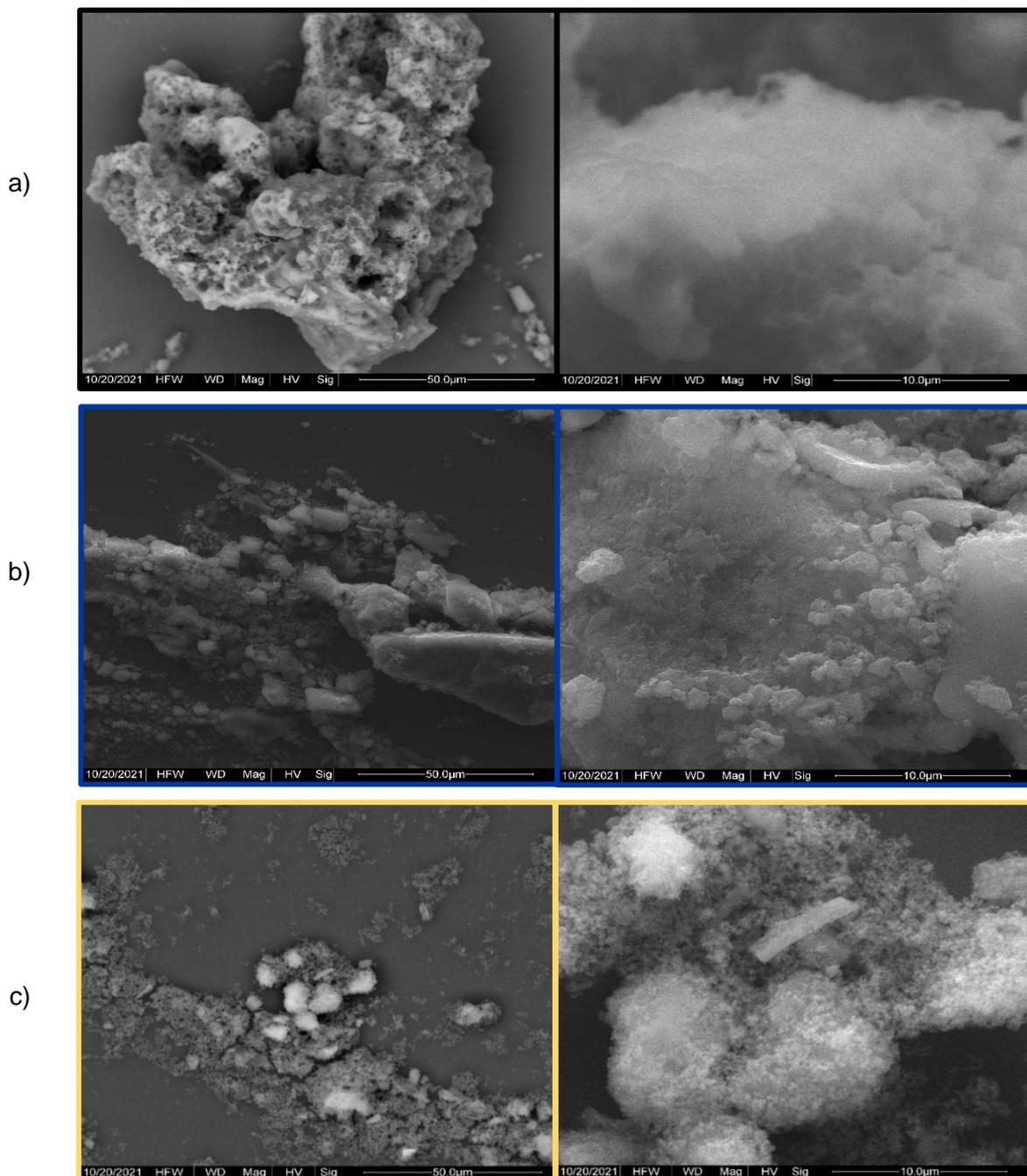
Ao analisar a curva de histerese da amostra **B**, nota-se um maior valor de magnetização quando comparada com as demais amostras, comportamento fortemente relacionado ao seu menor tamanho de partícula como reportado na Tabela 3.

Por outro lado, também pode ser atribuído a baixa magnetização das amostras **D** e **E** no regime superparamagnético que pode ser explicado não só pelo aumento da quantidade de nióbio bem como pelo pequeno tamanho do cristalito desses materiais 2,1 e 0,6 nm respectivamente, além da probabilidade da ocorrência de subproduto de sal de amônia na preparação dos materiais. Esses resultados são diferentes do trabalho de RIBEIRO *et al.*, (2018), onde foi observado uma maior magnetização para as ferritas de cobre e nióbio consequência do aumento da concentração de nióbio além de ter sido submetido ao processo de sinterização na temperatura de 1000°C, de forma diferenciada do apresentado na presente dissertação.

### 3.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 21, apresenta as micrografias da nanoferrita pura **A** e das nanoferritas nióbio **D** e **E** sintetizadas e que apresentam uma variação importante de nióbio.

Figura 21. Micrografias MEV: (a) ferrita pura-**A**, (b) ferritas nióbio-**D** e (c) ferritas nióbio-**E**



Analisando a micrografia da nanoferrita pura **A** observou-se agregados com estrutura porosa. A Figura 21b mostra aglomerados de partículas com formato de blocos não porosos, constituídos por partículas finas o que indica uma variação de distribuição de tamanhos. Na Figura 21c, observa-se uma melhor distribuição das partículas com algumas aglomerações. Nota-se também que a adição de nióbio levou a uma diminuição no tamanho médio das partículas, como observado e discutido no DRX.

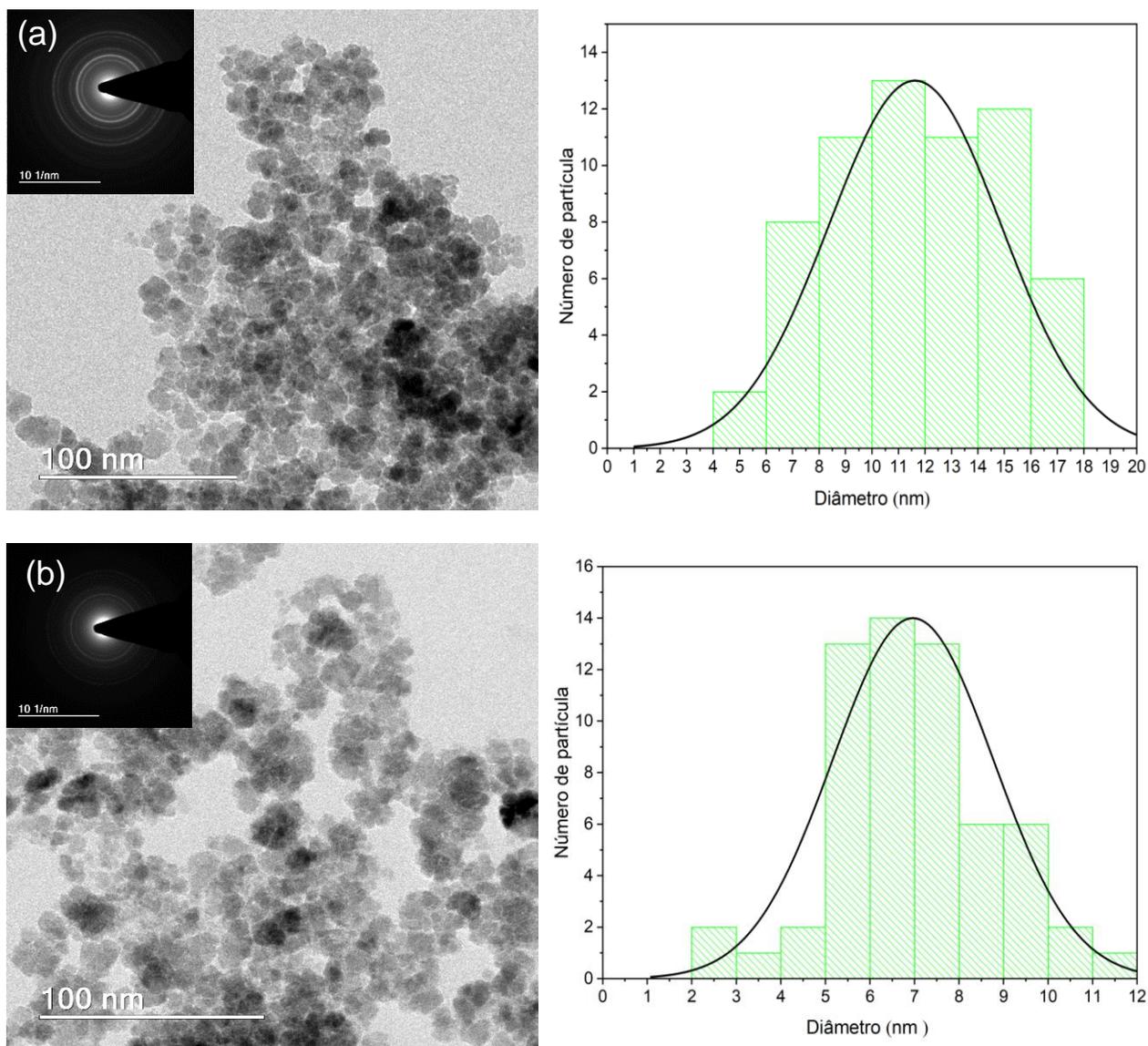
Não foi possível visualizar nas micrografias a presença de poros nas ferritas com nióbio, mas pode ser observado partículas com tamanhos inferiores de 50  $\mu\text{m}$  e superfície rugosa nos aglomerados. Pode-se inferir que provavelmente nessa amostra, já não pode ter presença de ferrita, porque o nióbio está em maior quantidade e contribui num tipo de fase do nióbio.

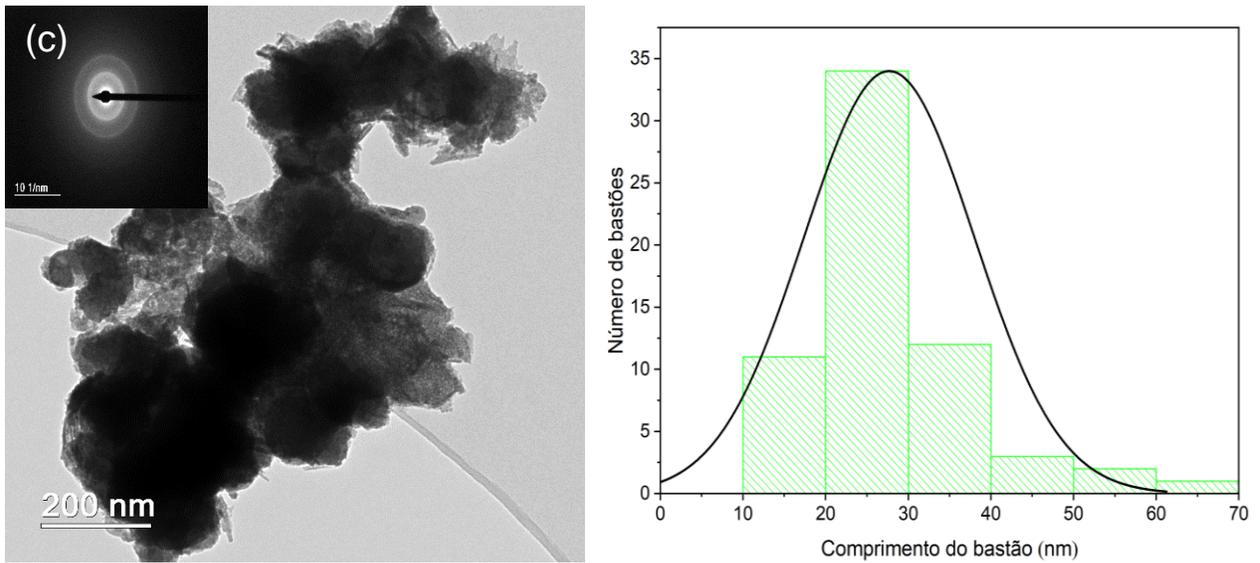
De modo geral, nas imagens das micrografias de varredura, nota-se o efeito da adição do nióbio na ferrita observando-se uma diminuição da porosidade do material, isto provavelmente por causa da inserção do Nb na estrutura da ferrita.

### 3.13 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias MET apresentadas na Figura 22, permitem uma visualização clara da distribuição e tamanho das nanopartículas de nanoferrita pura e nanoferritas nióbio mais relevantes no presente estudo. A partir da contagem de 50 partículas em cada micrografia foram obtidos os gráficos de distribuição de tamanho.

Figura 22. Micrografias MET e distribuição do tamanho das partículas: (a) ferrita pura A e ferritas nióbio: (b) C e (c) E





Analisando as micrografias da Figura 22 verifica-se de maneira geral, a formação de aglomerados constituídos de pequenas partículas de tamanho nanoparticulados, em sua maioria esféricas e tamanhos variados, com exceção da micrografia da Figura 22(c), onde não foi possível definir o tamanho das nanopartículas devido ao tamanho muito pequeno e de aglomeração das mesmas. Observou-se que as partículas de maior tamanho são da ferrita pura, Figura 22a, com um tamanho médio de 11 nm, seguido das nanoferritas nióbio **C e D**.

Também podem-se notar, que o aumento da quantidade de nióbio nas nanoferritas causou uma diminuição do tamanho das nanoferritas como observado nas Figura 22(b) e 22(c), amostras **C** e **E** respectivamente. Como bem se conhece na literatura, quanto menor o tamanho da partícula maior a tensão superficial, o que gera um aumento da aglomeração. No entanto, com a quantidade de nióbio inserido no nanomaterial **E**, foi possível observar a formação de nanobastões na superfície, com comprimentos entre 15 e 30 nm aproximadamente. Estes resultados podem ser atribuídos a fase cristalina ortorrômbica do nióbio, que apresenta várias morfologias na cristalinidade devido à alta

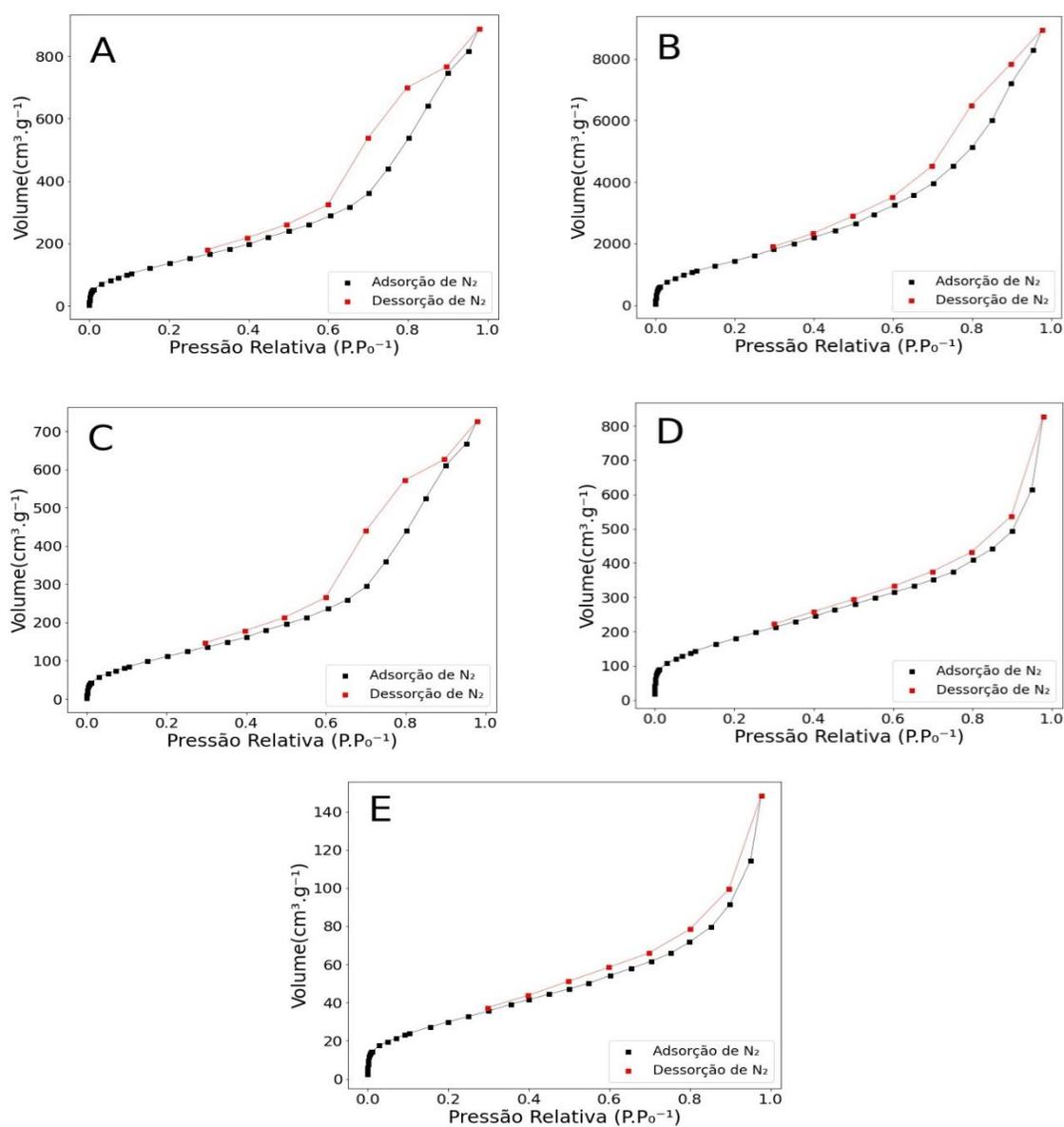
concentração de nióbio na estrutura das ferritas. Estudos feitos por Fuchigami e Karimoto (2017), mostraram o desenvolvimento de uma nanopartícula de óxido de nióbio com morfologia pontiaguda, composta de um núcleo esférico e nanobastões de pentóxido de nióbio sobre a superfície, morfologia parecida com a micrografia da amostra apresentada neste trabalho. O tamanho e forma da partícula pode ser ajustada pelas condições de síntese (temperatura e tempo de reação) e o ajuste na concentração de nióbio na solução.

Dessa forma, os valores encontrados pelas microscopias MEV e TEM, apresentam valores próximos de aqueles determinados pelo cálculo da equação de Debye-Scherrer, para o tamanho médio dos cristalitos reportados na Tabela 6.

### 3.14 Análise de adsorção de Nitrogênio- Método BET

As curvas das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas para as nanoferritas e nanoferritas nióbio sintetizadas são mostradas na Figura 23.

Figura 23. Isotermas de adsorção/ dessorção para os diferentes nanomateriais sintetizados



A pressão relativa,  $P/P_0$  vs volume adsorvido em  $\text{cm}^3$ , em condições padrão de temperatura e pressão por grama de ferritas, descrevem isotermas de adsorção tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015).

De modo geral, as curvas apresentam uma adsorção destacada de  $\text{N}_2$  no início das medições ( $P/P_0 < 0,03$ ), sugerindo que as amostras de ferritas podem ter microporos. Em quanto a pressão relativa entre 0,4 para 0,8, tem-se região mesoporosa (GAO *et al.*, 2010 ; FISLI *et al.*, 2019). Sabe-se que materiais mesoporosos superparamagnéticos com alta área superficial, grande tamanho de poro são mais favoráveis para aplicação em separações magnéticas, como é esperado para ferritas e ferritas nióbio apresentadas e submetidas à análise de adsorção de nitrogênio (GAO *et al.*, 2010).

A área de superfície específica aparente das amostras foram determinadas pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller), além do método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) para conhecer o volume total cumulativo de poros e as estimações do tamanho de poro das ferrita e ferritas nióbio. Os resultados são compilados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados de área de superfície específica aparente, volume total de poros e diâmetro de poros das amostras preparadas da nanoferrita pura A e nanoferritas-nióbio B, C, D e E.

	AMOSTRA				
	A	B	C	D	E
<b>Área superficial específica aparente (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	32,758	62,552	22,731	126,599	82,348
<b>Volume total cumulativo de poros (<math>\text{cm}^3/\text{g}</math>)</b>	0,04729	0,1238	0,04426	0,1979	0,1423
<b>Diâmetro médio dos poros (nm)</b>	6,14	3,6	3,57	3,638	3,618

As áreas de superfície específicas das amostras **D** e **E** apresentaram altos valores quando comparadas com as outras amostras. Obter uma ampla área superficial implica ter presença de partículas pequenas ( $>10\text{nm}$ ), informação que têm correlação com os dados obtidas por difração de raios X, onde estes materiais apresentam tamanhos

de cristalito menores ao 5 nm. Além disso, a substituição de íons de Fe por íons de Nb afetou significativamente a área superficial das nanoestruturas das ferritas, implicando uma maior presença de mesoporos. Enquanto a amostra **C**, nota-se que o valor obtido foi o menor do grupo de ferritas estudadas. Provavelmente este valor foi afetado pela presença maioritária do sal de amônia, resíduo da síntese apresentado nos materiais devido ao mal lavado do material.

Vale a pena mencionar que as nanoferritas e nanoferritas de nióbio não foram sinterizadas é isso pode ser uma das razões para obtenção dos valores das áreas superficiais das nanoferritas

No entanto, o volume total de poros BJH aumentou consistentemente com o aumento da área superficial específica aparente, sendo a amostra **D** a que apresenta maior volume total cumulativo de poros e a amostra **C** a que apresenta menor valor. Observa-se que o tamanho médio dos poros foi maior na ferrita pura **A**, como esperado e observado na Figura 14a, onde pode se ver na micrografia a estrutura porosa do material. Para as ferritas nióbio, pode se observar que o tamanho de poro não apresenta maior variação no tamanho, manifestando-se certa homogeneidade em poros da região mesoporosa dos materiais.

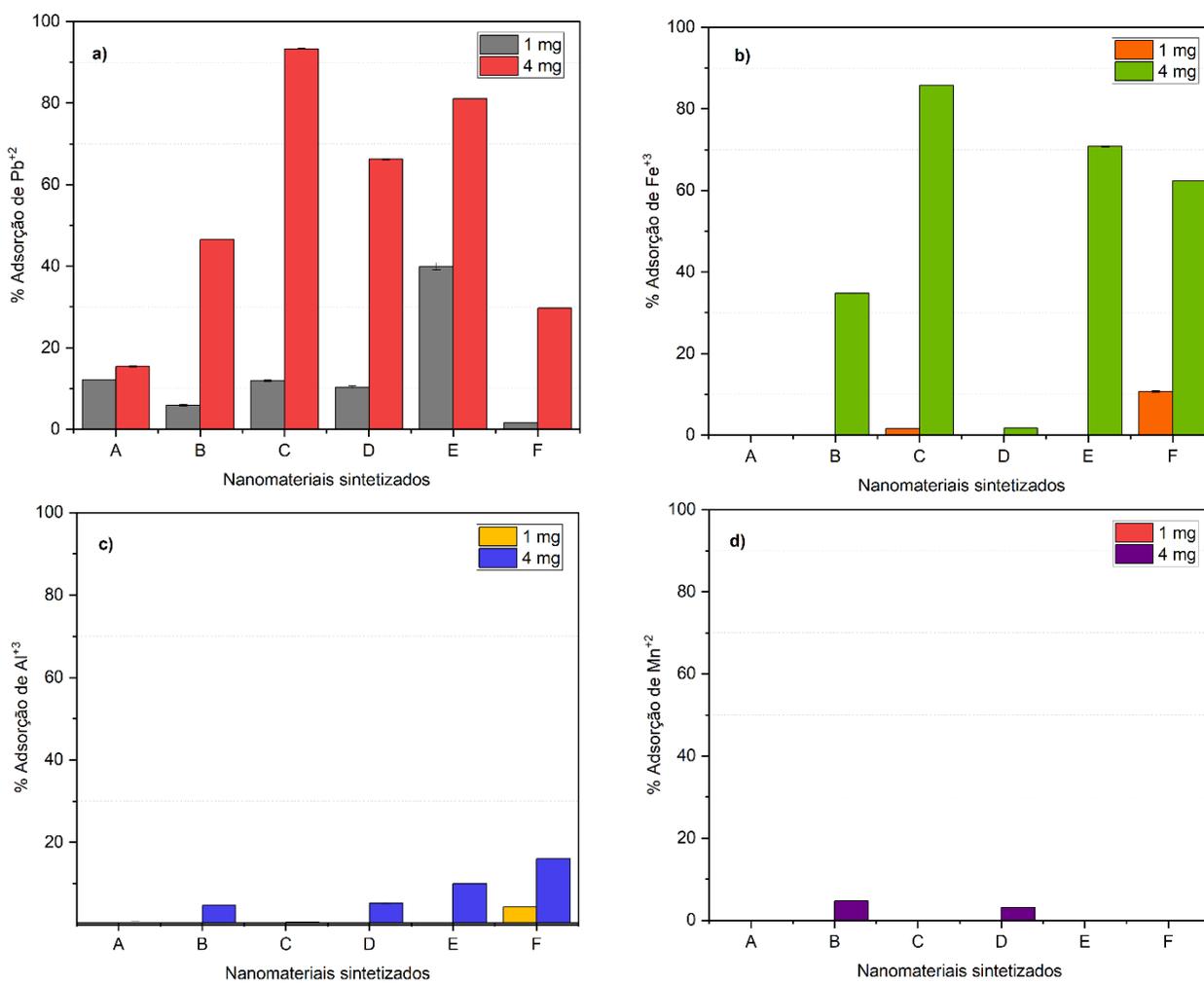
De acordo com os resultados obtidos, considerasse que nas ferritas e ferritas nióbio em estudo, a região mesoporosa é dominante na estrutura do material, além de que os resultados obtidos podem ter sido afetados pelo resíduo do sal de amônio presente nas amostras e também pelo fato de que no momento de fazer a análise, o material não foi calcinado, só secado.

## **AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DE ADSORÇÃO DAS NANOFERRITAS-NIÓBIO**

### **3.15 Resultados preliminares de quantificação dos metais $Pb^{+2}$ , $Fe^{+3}$ , $Al^{+3}$ , $Mn^{+2}$ por espectroscopia de absorção atômica com chama.**

Neste estudo, foram usadas as nanoferritas e nanoferritas de nióbio para adsorção preliminar dos íons metálicos de  $Pb^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$ . Soluções aquosas de  $Pb^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$  em concentrações de 4 ppm, 8 ppm, 20 ppm e 4 ppm foram preparadas e os experimentos foram executados a temperatura ambiente, num tempo de 15 horas e pH de 2,7. Com base nesses experimentos foram obtidos os valores de porcentagem de adsorção dos metais como apresentados na Figura 24.

Figura 24. Estudo preliminar de adsorção de íons de a)  $Pb^{+2}$ , b)  $Fe^{+3}$ , c)  $Al^{+3}$  e d)  $Mn^{+2}$ , empregando 1mg e 4 mg de nanomaterial sintetizado para cada mililitro de solução.



Na Figura 24a, no experimento de remoção de  $Pb^{+2}$ , pode-se observar que usando 4 mg de massa, o nanomaterial C-FeNb20% apresentou a maior porcentagem de remoção, 94%, seguido de 82% e 68% dos nanomateriais E e D, respectivamente. Seguindo os resultados, pode-se observar que quando usado 1 mg de nanomaterial, a remoção foi mínima para todos os outros materiais. Na literatura foi encontrado um artigo

que demonstra a efetividade de remoção de íons de chumbo de solução aquosa pelas nanoferritas  $MFe_2O_4$  ( $M = Co, Ni$  e  $Zn$ ) onde as  $ZnFe_2O_4$  foram as mais eficientes, seguido pelo  $NiFe_2O_4$  e  $CoFe_2O_4$  (VAZQUEZ *et al.*, 2016).

Do mesmo fato, as nanoferritas de nióbio C-FeNb20% foram as que apresentaram a maior remoção de íons de  $Fe^{+3}$  seguido das nanoferritas nióbio E, F e B mostrando 86%, 71%, 62% e 35%, respectivamente. A nanoferrita A não apresentou resposta de remoção e o material D mostrou apenas 2%.

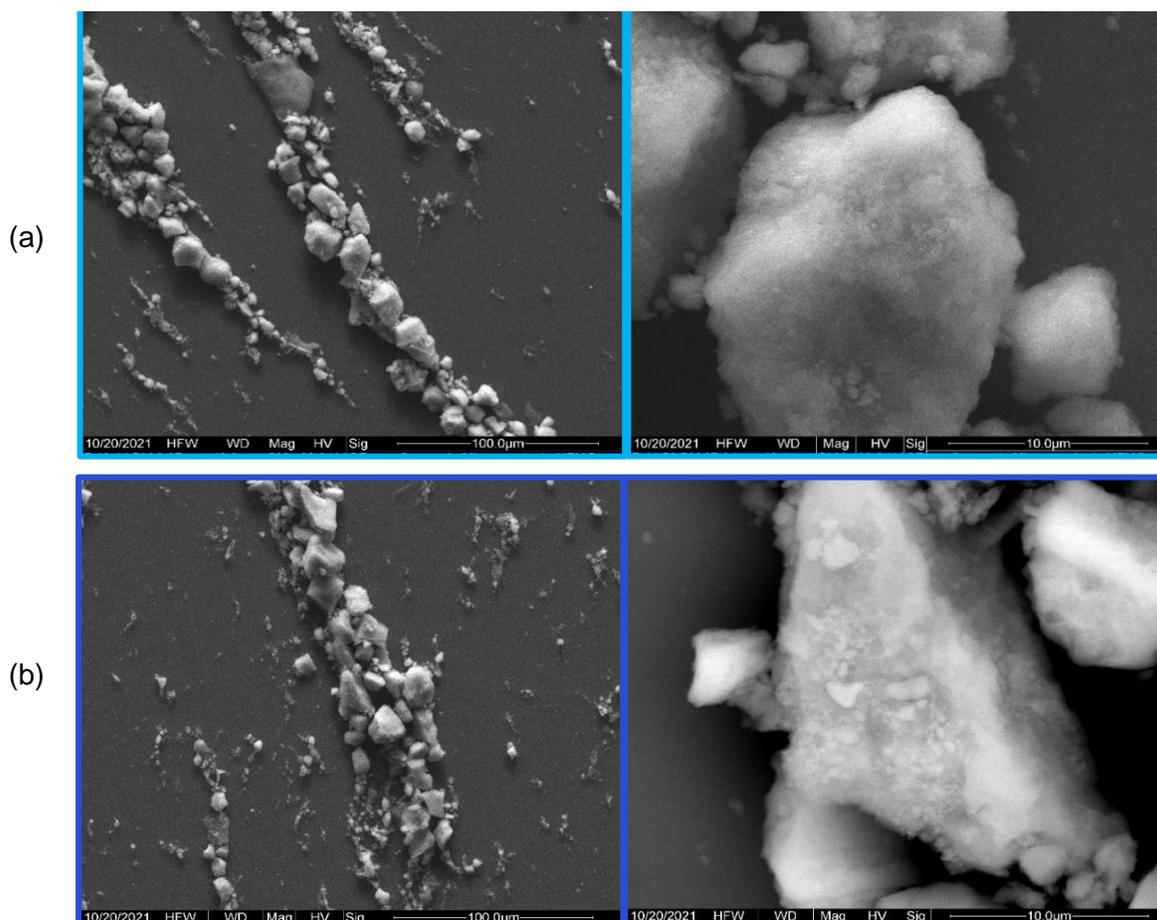
As nanoferritas e nanoferritas de nióbio apresentaram baixos porcentagens de remoção dos metálicos de  $Al^{+3}$  e  $Mn^{+2}$ . Na Figura 24c, o material F apresentou apenas 16% de remoção de íons de Alumínio usando 4 mg em comparação com os outros que apresentaram porcentagens menores do 10%. Os dados apresentados na Figura 24d, mostram que as nanoferritas e nanoferritas de nióbio não apresentam adsorção efetiva de íons de manganês, 5% e 4% para os materiais B e D, respectivamente.

Os resultados mostraram que para massas maiores de nanoadsorvente, a porcentagem de remoção de íons  $Pb^{+2}$  e  $Fe^{+3}$  também foram maiores nas condições do experimento.

Após o processo de adsorção, o nanoadsorvente ferritas nióbio **C** foi escolhido por apresentar melhor resposta de adsorção dos metais em estudo, e disposto a secagem para realizar as análises de microscopia e ver como é a morfologia das nanopartículas uma vez estiveram em contato com os íons  $Pb^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ .

Observa-se nas imagens de MEV da Figura 25a e 25b a formação de aglomerados densos das nanopartículas após o processo de adsorção de íons de  $Pb^{+2}$  e  $Fe^{+3}$  respectivamente. Não é possível determinar a porosidade do material devido à aglomeração das nanopartículas de menor tamanho, isto provavelmente se deve à inserção do Nb na estrutura da ferrita.

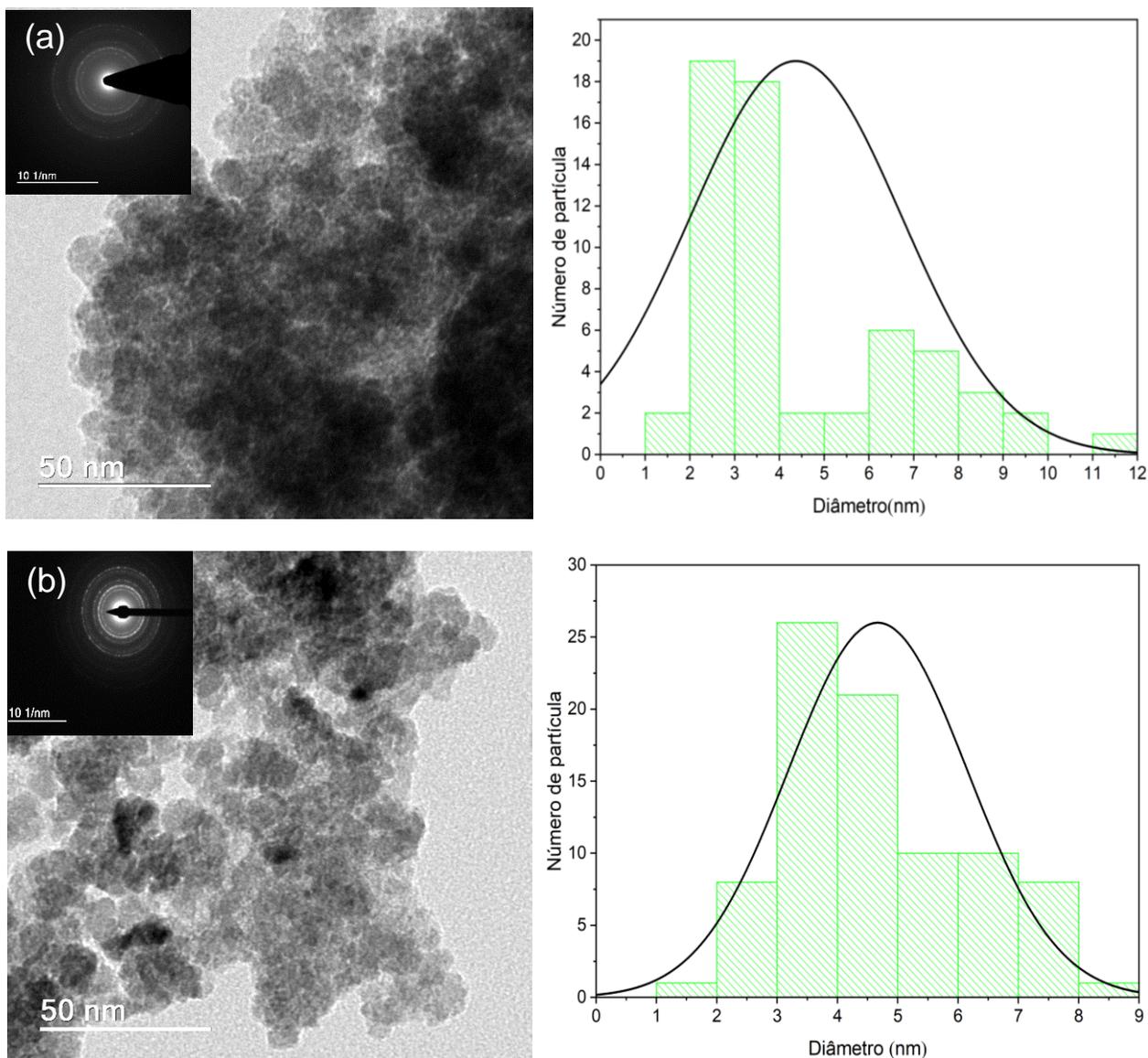
Figura 25. Micrografias da ferrita de nióbio C, após adsorção da solução de (a)  $Pb^{2+}$  e (b)  $Fe^{3+}$



No caso da microscopia MET das nanoferritas nióbio **C** após o processo de adsorção de íons  $Pb^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ , Figura 26 (a) e 26 (b), pode se ver que a distribuição dos tamanhos das partículas não tem muita diferença com as microscopias do mesmo material antes o processo de adsorção. Na Figura 26 (a) percebe-se maiores distribuições de tamanho das nanopartículas, encontrando-se as maiores na faixa de 2 e 4 nm. No caso das nanopartículas da Figura 26 (b), observa-se distribuições com tamanhos mais uniformes entre 2 e 8 nm. As nanopartículas continuam-se agregando após o processo

de adsorção, mas não apresentam perda do caráter magnético, propriedade importante para pensar em um processo de reuso e disposição final dessas nanopartículas.

Figura 26. Micrografias MET e distribuição do tamanho das partículas das nanoferritas níbio D após adsorção da solução de: (a)  $Pb^{2+}$  e (b)  $Fe^{3+}$

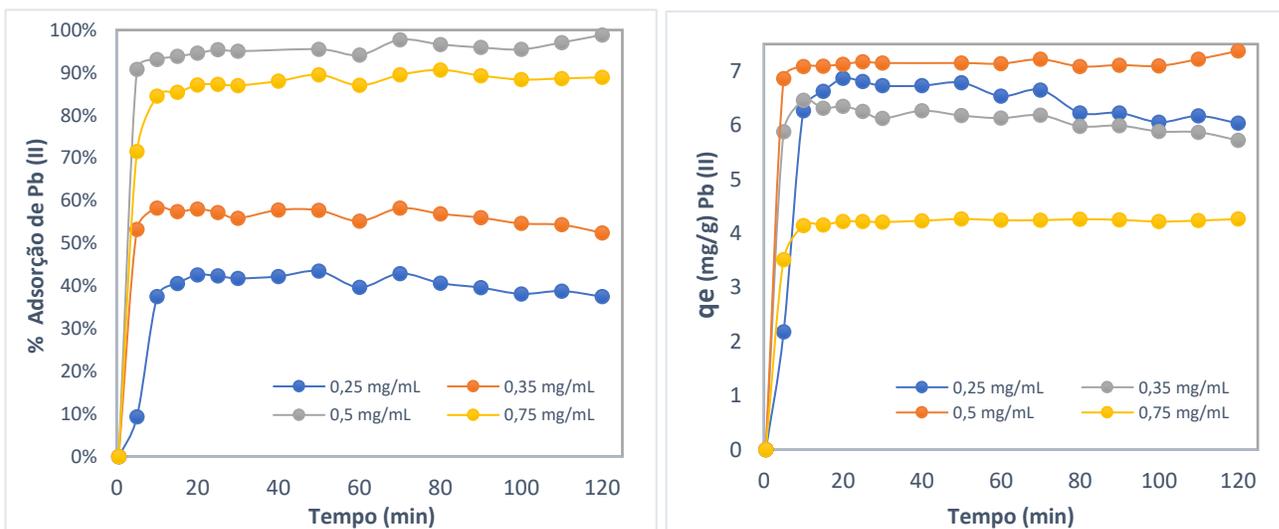


### 3.16 Efeito da dosagem do nanoadsorvente nanoferritas níbio C na adsorção de $Pb^{+2}$ e $Fe^{+3}$

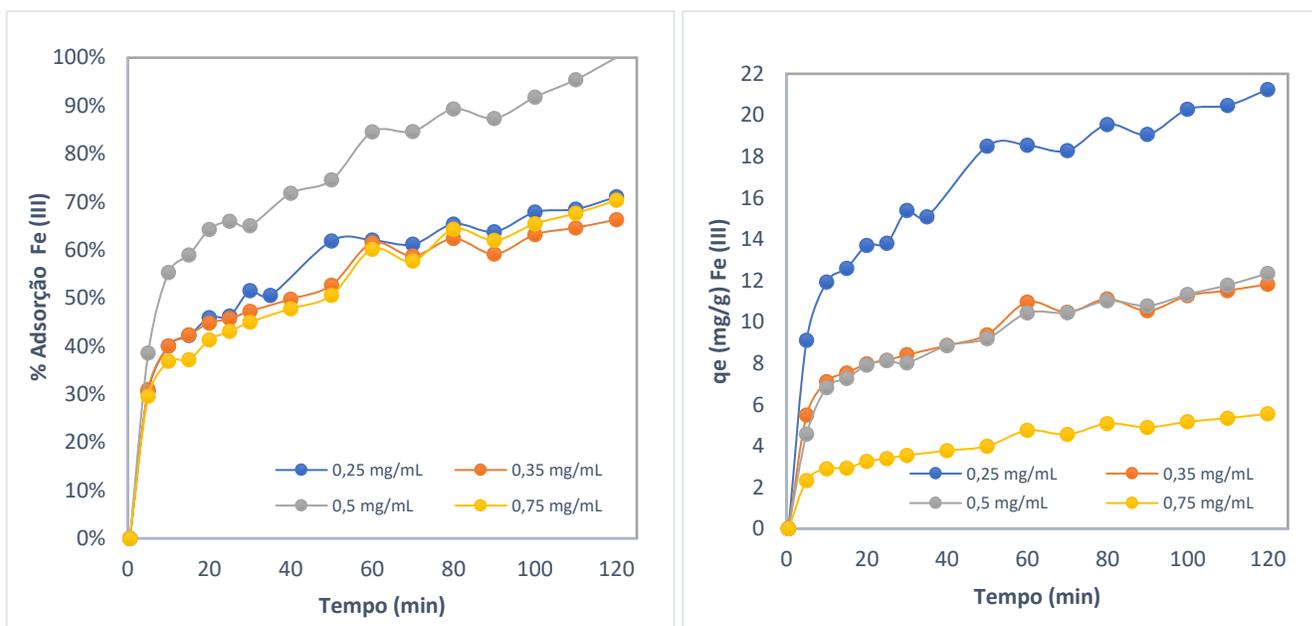
Para estudar o efeito da dosagem e o tempo de contato do nanoadsorvente na adsorção dos íons metálicos de  $Pb^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ , foi avaliada a massa de 0.25 a 0.75 mg por mL de solução, sob condições específicas (tempo de contato de 120 min, velocidade de agitação de 50 rpm, temperatura ambiente e pH de 2 a 2,5). A relação entre a dosagem de adsorvente e o tempo de equilíbrio na eficiência de remoção de íons metálicos são mostradas na Figura 27.

Figura 27. Avaliação do efeito da dosagem Vs o tempo na adsorção de íons de a)  $Pb^{+2}$  e b)  $Fe^{+3}$  empregando o material nanoadsorvente C-Ferritas-níbio 20%.

(a)



(b)



Na prova de adsorção de íons metálicos de  $Pb^{+2}$ , Figura 27a, pode se verificar que houve uma rápida saturação do material em tempos pequenos, nota-se uma remoção desde os primeiros minutos de contato, apresentando-se uma tendência ao equilíbrio ao redor dos 15 minutos. Essa rápida adsorção pode ser atribuída à presença de muitos sítios ativos disponíveis para a ligação com os íons metálicos (SILVA, D. *et al.*, 2018). Após esse tempo, verifica-se estabilidade da adsorção. A quantidade de metal adsorvido pelo nanoadsorvente ao tempo de equilíbrio foram de  $6,73 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $6,31 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $7,17 \text{ mg g}^{-1}$  e  $4,24 \text{ mg g}^{-1}$  para dosagens de 0,25, 0,35, 0,5, e 0,75 mg de nanomaterial. Segundo esses resultados, avaliando o desempenho do nanoadsorvente e a quantidade máxima de adsorvato que conseguiu-se remover, quando usado a maior quantidade de nanoadsorvente por quantidade de adsorvato, resultou em uma diminuição na capacidade de adsorção, possivelmente porque os sítios de adsorção do material em

estudo, já estavam superpostas devido à superlotação de partículas do mesmo nanoadsorvente (MANIMOZHI *et al.*, 2020).

No caso da dosagem 0,5 mg g<sup>-1</sup>, notasse que foi a que apresentou maior quantidade de adsorção, 7,17 mg g<sup>-1</sup>, razão pela qual foi escolhida como a dosagem mais eficiente para o processo de adsorção de íons de Pb<sup>+2</sup>.

Nota-se na Figura 27b, que na medida que se aumenta a dosagem de nanoadsorvente, diminui a quantidade de adsorvato removido, ou seja, íons de Fe<sup>+3</sup>, e dizer, que o aumento na quantidade de massa das nanoferritas nióbio não trouxe um aumento na adsorção de íons de ferro, provavelmente porque o material pode estar liberando mesmos íons de Fe<sup>+3</sup> após que os sítios de adsorção do nanoadsorvente estavam ocupados com os íons metálicos da solução.

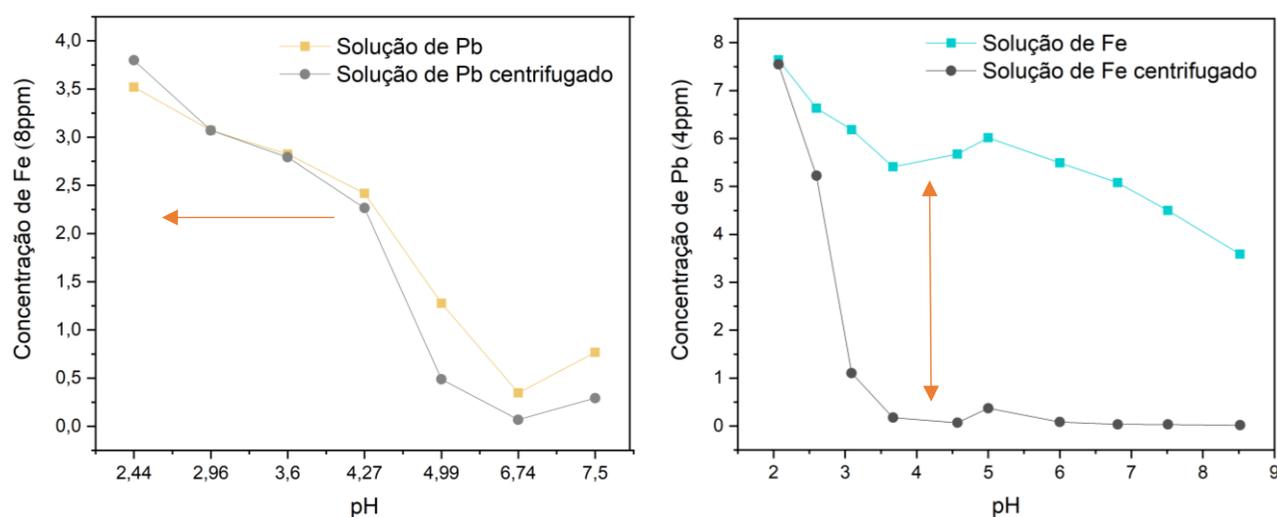
No entanto, para avaliar a o desempenho do nanomaterial na remoção de íons de ferro (III), foi escolhida a massa correspondente a 0,5 mg g<sup>-1</sup>, devido a que, foi atingido o equilíbrio no tempo de contato estimado, 120 minutos, quando comparado com a dosagem de 0,25 mg g<sup>-1</sup> que ainda não conseguiu atingir o tempo de equilíbrio no tempo de contato estabelecido.

De modo geral, os resultados revelaram que usando 0,5 mg de nanoadsorvente/g de adsorvato, pode se ter uma adsorção eficaz na remoção de íons de Pb<sup>+2</sup> num tempo de contato de 20 minutos, como observado na cinética de adsorção. Para o caso na remoção de ferro, notasse que o tempo de equilíbrio do processo na adsorção de íons de Fe<sup>+3</sup> foi obtido ao redor dos 50 minutos, após esse tempo, não teve um efeito relevante sobre a quantidade de adsorção nas outras dosagens, tempo estabelecido para realizar a análise fatorial da prova de adsorção de íons metálicos e a prova de conceito com a água do Rio Doce mencionados continuação.

### 3.17 Influência do pH na concentração das soluções dos metais

Um outro parâmetro estudado nos experimentos de adsorção é o pH, devido a sua alta influência na solubilidade, especiação e mecanismo de adsorção (SREEKALA *et al.*, 2021). Os efeitos do pH das soluções de  $Pb^{+2}$  e  $Fe^{+3}$  foram estudados e visualizados na Figura 28.

Figura 28. Mudança no perfil de concentração das soluções metálicas (a)  $Pb^{+2}$  e (b)  $Fe^{+3}$  com o pH sem centrifugar e quando as soluções são sometidas ao processo de centrifugação.



Na Figura 28, observa-se o efeito do pH na concentração da solução de cada metal. O pH foi ajustado na solução sob agitação constante e alíquotas de solução foram coletadas e umas centrifugadas. Nas centrifugadas, o sobrenadante foi coletado para leitura de das concentrações.

No estudo da solução de  $Pb^{+2}$ , Figura 28a, nota-se que o processo de centrifugação não tem uma diferença na diminuição da concentração do metal até pH de 4,27. Já em valores acima deste pH, nota-se a diferença de concentração quando a alíquota é centrifugada. Dentro do mesmo estudo, foi verificando que mesmo em baixos

valores de pH já se percebia uma precipitação do ferro, resultados corroborados na prova de potencial zeta, onde se conseguiu observar que a solução ficou de cor laranja obscuro na medida que o pH era ácido, contribuindo na especiação da solução e, porém, afetando o processo de remoção de íons metálicos. No entanto, para avaliar o efeito do pH na adsorção de chumbo no estudo de adsorção fatorial, definiu-se a faixa de pH entre 2,0-4,7.

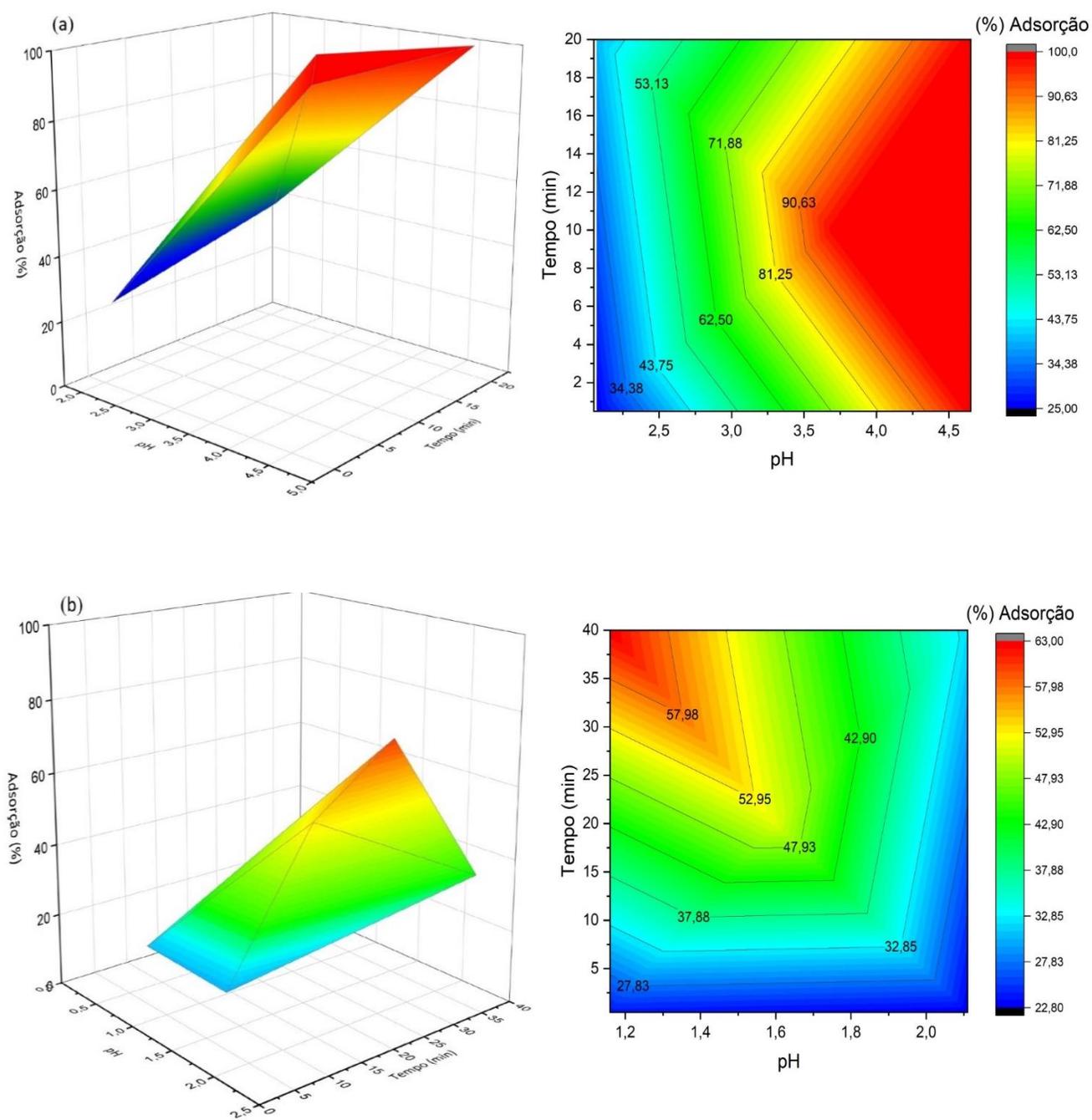
No caso da solução de  $Fe^{+3}$ , Figura 28b, o efeito do pH foi estudado na faixa de 2 a 8,5. Pode se evidenciar, que na solução centrifugada houve uma diminuição considerável da concentração da solução desde o pH 2,6. Além disso, pode se ver uma diminuição da concentração da solução na medida que o pH é tornado básico. Em valores de pH superiores a 3, a concentração diminuiu devido à precipitação de  $Fe^{+3}$  provavelmente na forma de hidróxidos (SREEKALA *et al.*, 2021). Visando os resultados da influência do pH na concentração da solução de  $Fe^{+3}$  sem e com centrifugado, foi determinada a faixa de 2-5 como pH de estudo no processo de adsorção das nanoferritas níobio, assim como, o uso da solução sem centrifugar.

Entretanto, por meio da análise da Figura 28, pode-se concluir que dentro destas condições, o pH afeta o grau de distribuição das espécies químicas para cada metal em estudo, porém a importância de escolher o pH adequado para que o processo de adsorção não seja influenciado pelas espécies metálicas no meio.

### **3.17 Análise fatorial da adsorção de chumbo e ferro em solução aquosa com o nanoadsorvente ferritas nióbio magnéticas**

Estudos de adsorção de metais por nanoferritas tem sido reportado amplamente na literatura, mas não mostram diferenciadamente o efeito combinado dos parâmetros envolvidos. Porém para estudar o comportamento das nanoferritas nióbio selecionadas neste estudo de adsorção, foi desenhado um experimento fatorial que vai permitir ver os efeitos e as interação das variáveis do pH e o tempo de contato do nanoadsorvente com a solução de metal e encontrar a porcentagem de adsorção (%) como resposta. O planejamento fatorial foi feito em função de 2 variáveis, na remoção de  $Pb^{+2}$  : pH(2-5) e tempo: (20 min) e na remoção de  $Fe^{+3}$  : pH(2-5) e tempo: (40 min). A massa das nanoferritas nióbio adsorvente deixou-se constante, 0,5 mg/mL, além da concentração dos metais em estudo, 4ppm para a solução de  $Pb^{+2}$  e 8ppm para  $Fe^{+3}$ . A interação fatorial ( $2^2$ ) foi realizada com 3 réplicas no ponto central e a análise de superfície e contorno de resposta é visualizada na Figura 29.

Figura 29. Perfis de superfície e contorno de resposta no processo de adsorção de: (a)  $Pb^{+2}$  e (b)  $Fe^{+3}$



A Figura 29a, mostra que o processo de adsorção das nanoferritas nióbio está favorecido de maneira relevante na medida que o pH aumenta. Em valores de  $\text{pH} > 3,6$  observa-se respostas de adsorção de íons de  $\text{Pb}^{+2}$  superiores ao 90%. Um outro fator a considerar é o tempo de contato. Nos primeiros 2 minutos de contato, o material apresenta uma adsorção de 30% em  $\text{pH} 2-2,5$  e pode se notar a relevância do material, ao adsorver o 99-100% de íons de  $\text{Pb}^{+2}$  antes de atingir o primeiro minuto de contato em  $\text{pH} > 4,4$ . Dados na literatura indicam da adsorção de  $\text{Pb}^{+2}$  por ferritas e ferritas funcionalizadas juntamente com o aumento do pH. Estudos feitos por Tran *et al.*, (2020) mostram o aumento da capacidade de adsorção de ferritas binárias de cobre e magnésio com o aumento no pH da solução de 3 a 7. O aumento da capacidade de adsorção está relacionado diretamente com às espécies de chumbo predominantes na solução, quanto aos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. O pH influencia a ionização e especiação de metais em solução aquosa (REDDY, H.; LEE, 2013).

No caso da adsorção de íons de  $\text{Fe}^{+3}$ , Figura 29b, pode-se observar que as nanoferritas nióbio só conseguiram adsorver um 63% em pH menores a 1,3 e deixando o nanoadsorvente no tempo máximo de contato, 40 minutos. Pode-se evidenciar o efeito direto da influência do pH na adsorção de íons  $\text{Fe}^{+3}$ . O pH da solução está afetando a carga superficial das ferritas nióbio, além de ter considerado que o mesmo material apresentaria liberação do mesmo ferro na solução. Em médio aquoso e pH baixo, os íons  $\text{Fe}^{+3}$  podem reagir com a água e formar óxidos e hidróxidos como deduzido no diagrama Pourbaix do ferro (DUARTE, 2020). O estudo feito por Samadani *et al.*, (2018) na remoção de  $\text{Fe}^{+3}$  com nanocompósitos de óxido de manganês, mostrou os parâmetros mais significativos para alcançar o 95,8% adsorção de íons de  $\text{Fe}^{+3}$ . Encontra-se que em pH baixo, íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  foram adsorvidos na superfície do adsorvente de modo que a carga mais externa do adsorvente foi positiva e a taxa de remoção de  $\text{Fe}^{+3}$  foi baixa, no entanto, encontraram a máxima adsorção em pH 3 com o tempo de contato de 62,5 minutos,

concentração inicial de Fe (III): 50 mg/L e 0,9 gramas de adsorvente (SAMADANI; FARHADRAVESH; DEHNO, 2018). Encontra-se resultados diferentes nos parâmetros reportados nesse trabalho quando comparado com os parâmetros usados para a adsorção das nanoferritas nióbio: 0,5 gramas de adsorvente e a concentração inicial de solução de 8 ppm, parâmetros que podem ter afetado também a eficiência da remoção.

É observado a partir do resultado, que a remoção dos íons de  $Pb^{+2}$  aumenta com o aumento do pH e menos de 1 minuto de contato para obter adsorções maiores do 90%. Resultado contrário, foi observado com a adsorção de  $Fe^{+3}$ , onde encontrou-se a maior adsorção em pH menores que 1,5 e tempos de contato maiores a 30 minutos para atingir adsorções do 50%. A maior eficiência de remoção das nanoferritas nióbio é para a remoção de  $Pb^{+2}$ .

Em geral, os resultados indicaram que a adsorção é altamente dependente do pH. Os dados achados do presente estudo para remoção de  $Pb^{+2}$  e  $Fe^{+3}$  foram comparados com outras ferritas e ferritas funcionalizadas e são reportados na Tabela 9.

Tabela 9. Tabela comparativa de algumas ferritas nanoadsorventes na remoção de íons metálicos.

Nanoadsorvente	íons metálicos	% Remoção	[ ] ppm	Dosagem (mg/mL)	Tempo máximo de contato (min)	pH de estudo
Cu <sub>0.5</sub> Mg <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Tran et al., 2020)	Pb(II)	97%	20	0,1	400	3 - 7
MNP-NH <sub>2</sub> (Tan et al., 2020)	Pb(II)	98%	10	5,0	60	2 - 7
Nanopartículas de ferrita de níquel (NFN's) (Khosro et al., 2021)	Cr(VI) Pb(II) Cd(II)	89% 79% 87%	5	10 até 50	30,60,90,120	3 - 7
Nanocompositos PVA-ferrita de níquel (Manimozhi et al., 2020)	Pb(II) Cd(II) Cu(II)	98,1% 92,0% 99,3%	5 10 20	10,0	30,60,90,120	2 - 10
<b>Nanopartículas de Ferrita-Nióbio (FeNb)</b>	<b>Pb(II)</b> <b>Fe(III)</b>	<b>99,7%</b> <b>63%</b>	<b>4</b> <b>8</b>	<b>0,5</b> <b>0,5</b>	<b>20</b> <b>40</b>	<b>2 - 4,7</b> <b>1,16 - 2,11</b>

A partir da Tabela 9, observa-se a maior eficiência de adsorção das nanoferritas nióbio sintetizadas neste trabalho. Comparado com os dados das publicações mais recentes sobre a adsorção de Pb<sup>+2</sup>, pode-se inferir que a adição de nióbio nas ferritas estudadas, mostraram um comportamento eficiente na remoção de Pb<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup> em solução aquosa. Além disso, pode-se notar a boa resposta de remoção do nanomaterial em tempos menores aos reportados nos trabalhos reportados. Como mencionado anteriormente, o pH é e o tempo de contato são fatores relevantes que influenciam diretamente no processo de adsorção, porém pode-se observar que o estudo apresentado com as nanoferritas nióbio, foi comparativamente melhor no tempo de adsorção dos outros íons metálicos reportados anteriormente, assim como a eficiente resposta de remoção de íons de Pb<sup>+2</sup> em tempos e dosagens significativamente menores.

### 3.18 Prova de conceito

Visando os resultados obtidos das nanoferritas nióbio na eficiência de remoção de metais em solução aquosa, foi avaliado o potencial do nanomaterial em águas superficiais como as águas do Rio Doce. A água foi coletada do ponto de monitoramento de Governador Valadares para o estudo de adsorção.

O experimento foi planejado de duas formas. A primeira enriquecendo a água do rio com sais metálicas dos metais em estudo:  $Pb^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$  nas concentrações próximas aos estudos de adsorção feitos no planejamento fatorial e as condições mais próximas das medições reportadas no último informe de monitoramento da água do rio e a segunda, enriquecendo a água do Rio com cada um dos metais. Usou-se concentrações de 4 ppm, 10 ppm, 1 ppm e 4 ppm para as soluções de  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Pb^{+2}$  e  $Mn^{+2}$  respectivamente, além de manter o pH de 5.91 após a adição dos metais, usar a mesma massa de adsorvente ( $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) e manter o tempo de contato máximo de 40 minutos com a solução  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$  e 20 minutos para  $Pb^{+2}$ . A Tabela 10 apresenta os resultados das concentrações da água do rio, água do rio enriquecida com cada metal e a água enriquecida com a mistura de todos os metais.

Tabela 10. Resultados da concentração de metais em estudo nas águas do Rio Doce.

Amostra		Conc. Metais (ppm)			
		Fe	Al	Pb	Mn
Água do Rio		0,0903	-	0,0049	0,1047
Água do rio enriquecida com cada metal	Sem Centrifugar	3,3691	-	0,7202	5,341
	Centrifugada	3,3372	-	0,7178	0,4565
Água do rio enriquecida com todos os metais	Sem Centrifugar	0,2231	-	0,1172	5,3107
	Centrifugada	0,2218	-	0,0854	5,2889

Os dados apresentados na Tabela 10, mostra os valores obtidos por adsorção das concentrações dos metais presentes na água do rio Doce. Pode se observar que, a água do rio apresenta concentrações muito baixas em todos os metais do estudo. No caso do alumínio, não apresentou valores de adsorção, resultado que poderia ser alterado pela possível interação da carga orgânica que apresentam as águas do rio. Também se fez o estudo de centrifugação da água com o objetivo detectar as possíveis mudanças na concentração pela precipitação de matéria orgânica e inorgânica presente. Os resultados mostraram que existe uma pequena variação nas duas águas enriquecidas, mas, existe uma diferença considerável na detecção da concentração da solução com só manganês. Pode-se considerar uma suspensão coloidal de manganês pelo pH da água, podendo precipitar na medida que é aplicada a força centrífuga na solução. Zhang *et al.*,(2010) reciclaram  $Mn^{+2}$  de águas residuais artificiais aproveitando a precipitação por meio do agente químico-neutralizante, hidróxido de sódio, encontrando pouca precipitação em  $pH < 6,0$  e quando o  $pH > 9$ , a concentração de  $Mn^{+2}$  na solução foi drasticamente reduzida, removendo o metal eficientemente(ZHANG, W.; CHENG; PRANOLO, 2010).

Na Tabela 11, apresentasse os resultados da prova de conceito das nanoferritas níobio nas águas do Rio Doce.

Tabela 11. Resultados dos porcentagem de adsorção apresentados pelas nanoferritas nióbio nas águas do Rio Doce.

Amostra	Conc. Metais (ppm)							
	Pb				Mn			
	Antes	Depois	%	Limite máximo Classe 2	Antes	Depois	%	Limite máximo Classe 2
Água Enriquecida com cada metal (Sem centrifugar)	0,7202	0,0529	92,6%	0,01	5,341	5,349	-	1,65
Água Enriquecida com todos os metais (Sem centrifugar)	0,1172	0,0716	38,9%		5,3107	<b>1,3372</b>	74,8%	

Ao avaliar o comportamento das nanoferritas nióbio na remoção dos metais em estudo nas águas do rio Doce, pode se observar a remoção de íons de  $Pb^{+2}$  como esperado, no entanto, pode se perceber uma diminuição na adsorção quando o material é avaliado com a mistura de todos os metais. Pode-se inferir que esse resultado se viu influenciado pela competição dos outros íons metálicos pelos sítios ativos de adsorção do nanoadsorvente, além da competição dos íons como sulfato, fosfato, cloreto, brometo, nitretos e demais substâncias orgânicas presentes na água (ZHAO *et al.*, 2010).

Os resultados mostraram valores prometedores de adsorção de  $Mn^{+2}$ , devido a que nos estudos de adsorção prévios, as nanopartículas de ferritas nióbio, não mostraram uma adsorção significativa deste metal, como corroborado até no teste feito com o enriquecimento da água, apresentando nenhum sinal de adsorção. Caso contrário, quando o nanomaterial foi avaliado com a mistura de metais, apresentou uma porcentagem de adsorção de 74,8%, encontrando-se a concentração final embaixo do limite máximo permitido no Rio. Diversos estudos reportados na literatura, demonstram a

eficiência de adsorção das nanopartículas magnéticas na remoção de Mn(II). LIU, Y. *et al.*, (2017), sintetizaram nanopartículas magnéticas pelo método de co-precipitação assistido por um campo magnético estático, e avaliaram o potencial do material na remoção de íons de  $Mn^{+2}$ . Os resultados sugeriram que as nanopartículas magnéticas apresentam um bom potencial de adsorção com o aumento do valor de pH.

Os resultados de adsorção de metais nas águas do rio Doce pelas nanopartículas de ferritas nióbio, mostraram uma competição entre os íons de  $Pb^{+2}$  e  $Mn^{+2}$ , indicando que houve uma maior afinidade de ligação dos íons de  $Mn^{+2}$  quando comparado com o  $Pb^{+2}$  pelos sítios ativos da superfície das ferritas nióbio apresentadas no presente trabalho.

A tecnologia desenvolvida no presente trabalho, mostra o potencial tecnológico que apresentam as nanoferritas nióbio como material nanoadsorvente magnético na remoção de metais pesados, assim como o uso de nióbio, recurso estratégico e de abundância no Brasil, para melhorar a qualidade de vida das comunidades afetadas pelos danos causados pelo rompimento das barragens de Mariana e Brumadinho com milhões de toneladas de lama e rejeitos da mineração e que contaminaram as águas do Rio Doce.

Este nanomaterial torna-se um nanoadsorvente altamente adequado para aplicações de tratamento de águas contaminadas por metais pesados, sendo assim uma outra estratégia que permite remover íons de  $Pb^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  e  $Fe^{+3}$  de soluções aquosas.

## CAPÍTULO 4

### 4.1 Conclusões

A síntese de nanopartículas de ferritas nióbio foi realizada com sucesso. Os nanomateriais exibiram propriedades magnéticas relevantes, comportamentos superparamagnéticos em concordância com os pequenos tamanhos dos cristalitos, boas áreas superficiais e boa eficiência na remoção de metais como  $Pb^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  e  $Mn^{+2}$ .

A capacidade adsortiva das nanoferritas nióbio foram avaliadas no ambiente real, nas águas do Rio Doce (enriquecida com os metais em estudo), encontrando-se adsorções relevantes de íons de  $Mn^{+2}$  e  $Pb^{+2}$  com 74,8% e 38,9%.

As provas de adsorção em solução aquosa, revelaram que a nanoferritas nióbio podem remover 100% de  $Pb^{+2}$  e 63% de  $Fe^{+3}$  em pouco menos de 1 minuto de contato para o  $Pb^{+2}$  e 40 minutos no caso do  $Fe^{+3}$  com uma dosagem de  $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ .

Em função dos resultados obtidos nesse trabalho, concluiu-se que as nanoferritas nióbio apresentam potencial tecnológico como material nanoadsorvente de alta eficiência na remoção de íons como  $Pb^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  e  $Mn^{+2}$  da água.

## 4.2 Perspectivas futuras

Para trabalhos futuros, as nanopartículas de ferritas nióbio podem se explorar mais, é necessário alguns ajustes nos parâmetros experimentais da síntese, realizar estudos de regeneração e reutilização do nanomaterial adsorvente, assim como explorar novas aplicações em campos como a catálise, remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, remoção de outras nanopartículas da água aproveitando as propriedades, nanofibras para nano filtros, avaliar a atividade biológica, entre outras aplicações.

Este tipo de nanomateriais podem estar na vanguarda dos novos sistemas de remoção de contaminantes da água.

### 4.3 Referências Bibliográficas

ABDULLAH, N. H. *et al.* Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites: Synthesis, properties, and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes. **Composites Part B: Engineering**, 1 abr. 2019. v. 162, p. 538–568.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Anuário Mineral Brasileiro – principais substâncias metálicas**. Brasília: [s.n.], 2020. Disponível em: <[www.anm.gov.br](http://www.anm.gov.br)>. Acesso em: 17 dez. 2021.

ALMOMANI, F. *et al.* Heavy metal ions removal from industrial wastewater using magnetic nanoparticles (MNP). **Applied Surface Science**, 15 mar. 2020. v. 506, p. 144924.

ALVES, A. R.; REIS COUTINHO, A. DOS. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Materials Research**, 1 jan. 2015. v. 18, n. 1, p. 106–112. Disponível em: <<http://www.scielo.br/j/mr/a/BDGSCwPV98xBphJ8vJyrSsk/?lang=en>>. Acesso em: 16 dez. 2021.

ANJUM, M. *et al.* Remediation of wastewater using various nano-materials. **Arabian Journal of Chemistry**, 1 dez. 2019. v. 12, n. 8, p. 4897–4919.

AQUINO E MELO, N. De P. **O NIÓBIO NO BRASIL**. Uberlândia: Universidad Federal de Uberlândia, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/18990/5/NiobioBrasilEstudo.pdf>>. Acesso em: 16 dez. 2021.

ARAGAW, T. A.; BOGALE, F. M.; ARAGAW, B. A. Iron-based nanoparticles in wastewater treatment: A review on synthesis methods, applications, and removal mechanisms. **Journal of Saudi Chemical Society**, 1 ago. 2021. v. 25, n. 8, p. 101280.

ARAUJO, G.; LIMA, D. E. **SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE NANOPARTÍCULAS DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO E SUA DOPAGEM COM LANTÂNIO**. Florianópolis: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA, M. E M. CBMM e ArcelorMittal fecham parceria para desenvolver tecnologias para indústria automotiva. 2021. Disponível em: <<https://www.abmbrasil.com.br/por/noticia/cbmm-e-arcelormittal-fecham-parceria-para-desenvolver-tecnologias-para-industria-automotiva>>. Acesso em: 29 ago. 2021.

ASTRUC, D.; LU, F.; ARANZAES, J. R. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. **Angewandte Chemi**, 2005. v. 44, p. 7852–7872. Disponível em: <[www.angewandte.org](http://www.angewandte.org)>. Acesso em: 4 jan. 2022.

BASHAMBU, L.; SINGH, R.; VERMA, J. Metal/metal oxide nanocomposite membranes for water purification. **Materials Today: Proceedings**, 1 jan. 2021. v. 44, p. 538–545.

BEPARI, R.; BHARALI, P.; DAS, B. Controlled synthesis of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles via

thermolysis of PVA gels and studies on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed styrene epoxidation. **Journal of Saudi Chemical Society**, 1 jan. 2017. v. 21, p. S170–S178.

BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, 10 ago. 2016. v. 235, p. 337–351.

BRASILEIRO O., I. L. **APLICAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI EM REAÇÕES DE FOTODEGRADAÇÃO**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

BRUZIQUESI, C. G. O. *et al.* NIÓBIO: UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO PARA O BRASIL. **Quim. Nova**, 2019. v. 42, n. 10, p. 1184–1188. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170442>>. Acesso em: 17 dez. 2021.

CARLOS, L. *et al.* Applications of Magnetite Nanoparticles for Heavy Metal Removal from Wastewater. **Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developments**. [S.l.]: IntechOpen, 2013, p. 64–77.

CENTURIÓN, F. **Caracterización fisicoquímica del complejo de fenbendazol y B-ciclodextrina en solución acuosa**. San Miguel: Pontificia Universidad Católica del Perú, 2016. Disponível em: <<http://repositorio.concytec.gob.pe/handle/20.500.12390/256>>. Acesso em: 14 fev. 2022.

COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO (CBMM). O que é Nióbio? -. [s.d.]. Disponível em: <<https://cbmm.com/pt/niobio>>. Acesso em: 29 ago. 2021.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides. **The Iron Oxides**, 29 jul. 2003.

CRESPI, J. *et al.* Removal of uranium (VI) with iron nanoparticles. **Chemical Engineering Transactions**, 1 mar. 2016. v. 47, p. 265–270.

CRUZ, Es F. *et al.* Multifunctional Ferrite Nanoparticles: From Current Trends Toward the Future. **Magnetic Nanostructured Materials**. [S.l.]: [s.n.], 2018, p. 59–116.

CRUZ, I. F. *et al.* Multifunctional Ferrite Nanoparticles: From Current Trends Toward the Future. **Magnetic Nanostructured Materials: From Lab to Fab**, 29 jun. 2018. p. 59–116.

DAMASCENO TEIXEIRA, J. **Estudos espectroscópicos de ferritas de níquel preparadas com água de coco in natura (cocos nucifera)**. Fortaleza-CE: UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ/CEARÁ/CEARÁ, 2007.

DEOTALE, A. J.; NANDEDKAR, R. V. Correlation between Particle Size, Strain and Band Gap of Iron Oxide Nanoparticles. **Materials Today: Proceedings**, 1 jan. 2016. v. 3, n. 6, p. 2069–2076.

DUARTE, H. A. FERRO - UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO QUE PERMEIA HISTÓRIA, ECONOMIA E SOCIEDADE. **Química Nova**, 14 fev. 2020. v. 42, n. 10, p. 1146–1153. Disponível em: <<http://www.scielo.br/j/jqn/a/7LP35DWH5m6XKVMckrDtKQc/?lang=pt>>. Acesso em: 11 fev. 2022.

FALCARO, P. *et al.* Application of metal and metal oxide nanoparticles@MOFs. **Coordination**

**Chemistry Reviews**, 15 jan. 2016. v. 307, p. 237–254.

FISLI, A. *et al.* Iron oxide/titania composites for radar absorbing material (RAM) applications. **Cerâmica**, 15 ago. 2019. v. 65, n. 375, p. 470–476. Disponível em: <<http://www.scielo.br/j/ce/a/GtGDyLK5H5JLTF77CbP4gB/?lang=en>>. Acesso em: 3 fev. 2022.

FRANCISQUINI, E.; SCHOENMAKER, J.; SOUZA, J. A. Nanopartículas Magnéticas e Suas Aplicações . **Química Supramolecular e Nanotecnologia**. [S.l.]: [s.n.], 2014, V. 1, p. 1–22.

GAO, Z. *et al.* A high surface area superparamagnetic mesoporous spinel ferrite synthesized by a template-free approach and its adsorptive property. **Microporous and Mesoporous Materials**, 1 jul. 2010. v. 132, n. 1–2, p. 188–195.

GERÊNCIA DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS; INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS; ASSESSORIA DE COMUNICAÇÃO - SISEMA. **Boletim ao cidadão-Edição Especial de 5 anos do desastre da barragem de Fundão, em Mariana**. Belo Horizonte: [s.n.], 2020.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. **Química Nova**, 2008. v. 31, n. 3, p. 518–522. Disponível em: <<http://www.scielo.br/j/qn/a/7YsmFZ3RMmF33MfkG5kk9ct/?lang=pt>>. Acesso em: 8 dez. 2021.

GOYAL, P.; TIWARY, C. S.; MISRA, S. K. Ion exchange based approach for rapid and selective Pb(II) removal using iron oxide decorated metal organic framework hybrid. **Journal of Environmental Management**, 1 jan. 2021. v. 277, p. 111469.

HAZRA, S.; GHOSH, N. N. Preparation of Nanoferrites and Their Applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 1983. v. 14. Disponível em: <[www.aspbs.com/jnn](http://www.aspbs.com/jnn)>. Acesso em: 13 dez. 2021.

HE, Y. *et al.* Mossbauer Spectroscopy, Structural and Magnetic Studies of Zn<sup>2+</sup> Substituted Magnesium Ferrite Nanomaterials Prepared by Sol-Gel Method. **Journal of Nanomaterials**, 2015. v. 2015.

HENRIQUES', A. B. *et al.* CARACTERIZAÇÃO DE HEMATITA E ESTUDO DO POTENCIAL ZETA. [S.l.]: [s.n.], 2011.

HILDEBRAND, H. *et al.* Evaluating the cytotoxicity of palladium/magnetite nano-catalysts intended for wastewater treatment. **Environmental Pollution**, 1 jan. 2010. v. 158, n. 1, p. 65–73.

IANOȘ, R. *et al.* Combustion synthesis of iron oxide/carbon nanocomposites, efficient adsorbents for anionic and cationic dyes removal from wastewaters. **Journal of Alloys and Compounds**, 15 abr. 2018. v. 741, p. 1235–1246.

IGAM – INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. **Monitoramento da qualidade das águas superficiais do Rio Doce no estado de Minas Gerais**. [S.l.]: [s.n.], 2015.

INTAN SUBADRA, S. T. U. *et al.* Preparation and Characterization of Magnetite Nanoparticles Combined with Polyaniline and Activated Carbon. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, 3 jun. 2019. v. 276, n. 1.

JACOB, J.; ABDUL KHADAR, M. VSM and Mössbauer study of nanostructured hematite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 1 mar. 2010. v. 322, n. 6, p. 614–621.

JOSHI, G. P. *et al.* Band gap determination of Ni-Zn ferrites. **Bull. Mater. Sci**, 2003. v. 26, n. 4, p. 387–389.

KAZEMI, J.; JAVANBAKHT, V. Alginate beads impregnated with magnetic Chitosan@Zeolite nanocomposite for cationic methylene blue dye removal from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, 1 jul. 2020. v. 154, p. 1426–1437.

KOVÁŘ, D. *et al.* Preparation and Characterisation of Highly Stable Iron Oxide Nanoparticles for Magnetic Resonance Imaging. **Journal of Nanomaterials**, 2017. v. 2017.

KUMARI, P.; ALAM, M.; SIDDIQI, W. A. Usage of nanoparticles as adsorbents for waste water treatment: An emerging trend. **Sustainable Materials and Technologies**, 1 dez. 2019. v. 22, p. e00128.

LASSOUED, A. *et al.* Synthesis and magnetic characterization of Spinel ferrites  $MFe_2O_4$  (M = Ni, Co, Zn and Cu) via chemical co-precipitation method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 1 dez. 2017. v. 28, n. 24, p. 18857–18864. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-017-7837-y>>. Acesso em: 7 dez. 2021.

LAURENT, S. *et al.* Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications. **Chemical Reviews**, jun. 2008. v. 108, n. 6, p. 2064–2110.

LOIS, C. *et al.* Síntese de titânia dopada com nióbio para uso em processos fotocatalíticos. set. 2019. p. 1–6.

LOZANO DE LA PEÑA, R. A. *et al.* Revisión de ferritas híbridas de metales pesados. **Rev. Iberoam. Polímeros y Materiales**, 2019. v. 20, n. 1, p. 1–12.

MACHADO, A. B. *et al.* Applications of nanotechnology in water treatment. **Revista Conhecimento Online**, 1 jan. 2019. v. 1, p. 3–15.

MALLICK, P.; DASH, B. N. X-ray Diffraction and UV-Visible Characterizations of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles Annealed at Different Temperature. **Nanoscience and Nanotechnology**, 2013. v. 3, n. 5, p. 130–134. Disponível em: <<http://journal.sapub.org/nn>>. Acesso em: 9 jan. 2022.

MANIKANDAN, S. *et al.* Emerging nano-structured innovative materials as adsorbents in wastewater treatment. **Bioresource Technology**, 1 jan. 2021. v. 320, p. 124394.

MANIMOZHI, V. *et al.* Adsorption Study of Heavy Metals Removal from Wastewater Using PVA-

Nano Ferrite Composites. **International Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, set. 2020. v. 16, n. 3, p. 189–200. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/346445335\\_Adsorption\\_Study\\_of\\_Heavy\\_Metals\\_Removal\\_from\\_Wastewater\\_Using\\_PVA-Nano\\_Ferrite\\_Composites](https://www.researchgate.net/publication/346445335_Adsorption_Study_of_Heavy_Metals_Removal_from_Wastewater_Using_PVA-Nano_Ferrite_Composites)>. Acesso em: 7 fev. 2022.

MANKINS, J. C. **Technology readiness levels. Advanced Concepts Office Office of Space Access and Technology NASA**. Washington, DC, USA: [s.n.], 1995. Disponível em: <[http://www.artemisinnovation.com/images/TRL\\_White\\_Paper\\_2004-Edited.pdf](http://www.artemisinnovation.com/images/TRL_White_Paper_2004-Edited.pdf)>. Acesso em: 16 fev. 2022.

MENG, X. *et al.* Application of Iron Oxide as a pH-dependent Indicator for Improving the Nutritional Quality. **Clinical Nutrition Research**, 2016. v. 5, n. 3, p. 172. Disponível em: <<http://pmc/articles/PMC4967720/>>. Acesso em: 4 jan. 2022.

MILAM G., J.; NEER, A. J.; MELOT, B. C. Crystal chemistry and competing magnetic exchange interactions in oxide garnets and spinels. **Journal of Solid State Chemistry**, 1 jun. 2019. v. 274, p. 1–9.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, T. E I. Empresa financiada pelo MCTI desenvolve spray anti-Covid à base de nióbio — Português (Brasil). [S.l.], [s.d.]. Disponível em: <<https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/noticias/2021/10/empresa-financiada-pelo-mcti-desenvolve-spray-anti-covid-a-base-de-niobio>>. Acesso em: 17 dez. 2021.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Nióbio. 2019. Disponível em: <[http://antigo.mme.gov.br/web/guest/busca-portal-mme?p\\_p\\_id=101&p\\_p\\_lifecycle=0&p\\_p\\_state=maximized&p\\_p\\_mode=view&\\_101\\_struts\\_action=%2Fassets\\_publisher%2Fview\\_content&\\_101\\_returnToFullPageURL=%2Fweb%2Fguest%2Fbusca-portal-mme%3Fkeywords%3Dbento&\\_101\\_assetEntryId=833326&\\_101\\_type=content&\\_101\\_urlTitle=niobio-mme-realiza-evento-para-debater-lideranca-brasileira-e-mundial-na-producao-de-niobio&\\_101\\_redirect=http%3A%2F%2Fantigo.mme.gov.br%2Fweb%2Fguest%2Fbusca-portal-mme%3Fp\\_p\\_id%3D3%26p\\_p\\_lifecycle%3D0%26p\\_p\\_state%3Dmaximized%26p\\_p\\_mode%3Dview%26\\_3\\_redirect%3D%252Fweb%252Fguest%252Fbusca-portal-mme%253Fkeywords%253Dbento%26\\_3\\_keywords%3Dni%25C3%25B3bio%26\\_3\\_groupId%3D0%26\\_3\\_struts\\_action%3D%252Fsearch%252Fsearch&inheritRedirect=true](http://antigo.mme.gov.br/web/guest/busca-portal-mme?p_p_id=101&p_p_lifecycle=0&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&_101_struts_action=%2Fassets_publisher%2Fview_content&_101_returnToFullPageURL=%2Fweb%2Fguest%2Fbusca-portal-mme%3Fkeywords%3Dbento&_101_assetEntryId=833326&_101_type=content&_101_urlTitle=niobio-mme-realiza-evento-para-debater-lideranca-brasileira-e-mundial-na-producao-de-niobio&_101_redirect=http%3A%2F%2Fantigo.mme.gov.br%2Fweb%2Fguest%2Fbusca-portal-mme%3Fp_p_id%3D3%26p_p_lifecycle%3D0%26p_p_state%3Dmaximized%26p_p_mode%3Dview%26_3_redirect%3D%252Fweb%252Fguest%252Fbusca-portal-mme%253Fkeywords%253Dbento%26_3_keywords%3Dni%25C3%25B3bio%26_3_groupId%3D0%26_3_struts_action%3D%252Fsearch%252Fsearch&inheritRedirect=true)>. Acesso em: 17 dez. 2021.

MONTEIRO, A. P. **UFMG/ICEx/DQ 1009<sup>a</sup> D 548<sup>a</sup>**. [S.l.]: [s.n.], 2014a. . **Preparação e caracterização de nanopartículas magnéticas multifuncionais para imageamento e liberação controlada de fármacos**. [S.l.]: Universidade Federal de Minas Gerais, 2014b. Disponível em: <<https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/SFSA-9J3SVK>>. Acesso em: 30 nov. 2021.

MONTEIRO, A. P. F. *et al.* Magnetic nanoparticles coated with cyclodextrins and citrate for irinotecan delivery. **Carbohydrate Polymers**, 1 maio. 2017. v. 163, p. 1–9.

MORALES, J. A. Synthesis of hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano powders by the controlled precipitation method / Síntesis de nano polvos de hematita  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de precipitación. **Ciencia en**

**Desarrollo**, 31 maio. 2017. v. 8, n. 1, p. 99–107.

NEVES-JÚNIOR, L. F. *et al.* REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM AGROTÓXICOS UTILIZANDO PENTÓXIDO DE NIÓBIO NANOPARTÍCULADO SINTETIZADO A PARTIR DO OXALATO AMONIACAL DE NIÓBIO POR DIFERENTES ROTAS. **Simposio Nacional de instrumentação Agropecuária**, 18 nov. 2018. p. 1–4.

NUNES, F. *et al.* **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS REVESTIDOS COM POLIDIMETILSILOXANO**. Anápolis: Universidade Estadual de Goiás, 2012.

OLIVEIRA, N. R. *et al.* Síntese e Caracterização de Catalisadores à base de Nióbio Utilizados na Remoção de Contaminantes do Petróleo. 2019. p. 1–5.

PALADE, P. *et al.* Structural, Magnetic, and Mössbauer Investigation of Ordered Iron Nitride with Martensitic Structure Obtained from Amorphous Hematite Synthesized via the Microwave Route. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 22 mar. 2017. v. 56, n. 11, p. 2958–2966. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.iecr.6b04574>>. Acesso em: 27 jan. 2022.

PENG, Y. *et al.* A versatile MOF-based trap for heavy metal ion capture and dispersion. **Nature Communications** 2018 9:1, 15 jan. 2018. v. 9, n. 1, p. 1–9. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/s41467-017-02600-2>>. Acesso em: 22 dez. 2021.

POMPEU, L. D. *et al.* Evaluation of stability of aqueous dispersions using zeta potential data. **Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas**, 2018. v. 19, n. 3, p. 381–388. Disponível em: <<https://periodicos.ufn.edu.br/index.php/disciplinarumNT/article/view/2613>>. Acesso em: 14 fev. 2022.

PROCHASKA, C.; GALLIOS, G. NANO-adsorbents for cobalt removal from wastewater: A Bibliometric analysis of research articles indexed in the Scopus database. **Processes**, 1 jul. 2021. v. 9, n. 7, p. 1177. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2227-9717/9/7/1177/htm>>. Acesso em: 12 dez. 2021.

PURI, N.; GUPTA, A.; MISHRA, Anuradha. Recent advances on nano-adsorbents and nanomembranes for the remediation of water. **Journal of Cleaner Production**, 1 nov. 2021. v. 322, p. 129051.

PURNAMAWATI, F.; SEMBIRING, R. Preparation of Magnetic Chitosan Beads for Heavy Metal Ions Removal from Water Preparation of Magnetic Chitosan Beads for Heavy Metal Ions Removal from Water. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, 2019.

RAHIM POURAN, S. *et al.* Niobium substituted magnetite as a strong heterogeneous Fenton catalyst for wastewater treatment. **Applied Surface Science**, 1 out. 2015a. v. 351, p. 175–187.

\_\_\_\_\_ *et al.* Niobium substituted magnetite as a strong heterogeneous Fenton catalyst for wastewater treatment. **Applied Surface Science**, 1 out. 2015b. v. 351, p. 175–187. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433215012593>>. Acesso em: 12 dez. 2021.

RAY, P. Z.; SHIPLEY, H. J. Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic:

a review. **RSC Advances**, 27 mar. 2015. v. 5, n. 38, p. 29885–29907. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ra/c5ra02714d>>. Acesso em: 29 nov. 2021.

REDDY, H.; LEE, S. Three-dimensional porous spinel ferrite as an adsorbent for Pb(II) removal from aqueous solutions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 13 nov. 2013. v. 52, n. 45, p. 15789–15800. Disponível em: <<https://pubs-acsc-org.ez27.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1021/ie303359e>>. Acesso em: 11 fev. 2022.

REDDY, L. H. *et al.* Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications. **Chemical Reviews**, 14 nov. 2012. v. 112, n. 11, p. 5818–5878. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr300068p>>. Acesso em: 4 jan. 2022.

RIBEIRO, V. A. Dos S. *et al.* MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E DIELETRICAS DA FERRITA DE COBRE E NIÓBIO. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, 24 ago. 2018. v. 15, n. 2, p. 115–121. Disponível em: <<http://www.tecnologiammm.com.br/doi/10.4322/2176-1523.1320>>. Acesso em: 27 jan. 2022.

SAMADANI, N.; FARHADRAVESH, Z.; DEHNO, A. Optimization of adsorption parameters for Fe (III) ions removal from aqueous solutions by transition metal oxide nanocomposite. 2018. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=tgcl20>>. Acesso em: 11 fev. 2022.

SANTOS RIBEIRO, V. DOS *et al.* MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E DIELETRICAS DA FERRITA DE COBRE E NIÓBIO. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, 24 ago. 2018. v. 15, n. 2, p. 115–121. Disponível em: <<http://www.tecnologiammm.com.br/doi/10.4322/2176-1523.1320>>. Acesso em: 26 set. 2021.

SHAMIM, M. A. *et al.* Metal organic frameworks (MOFs) as a cutting-edge tool for the selective detection and rapid removal of heavy metal ions from water: Recent progress. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 1 fev. 2022. v. 10, n. 1, p. 106991. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343721019680>>. Acesso em: 22 dez. 2021.

SHARMA, Y. C. *et al.* Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater. <https://doi.org/10.1080/09593330902838080>, 2009. v. 30, n. 6, p. 583–609. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330902838080>>. Acesso em: 29 nov. 2021.

SILVA, A. C. DA. **FOTOCATALISADORES HETEROGÊNEOS MAGNÉTICOS BASEADOS EM ÓXIDOS DE FERRO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA FOTÓLISE DA ÁGUA OU PARA OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**. Belo Horizonte: UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS, 2013.

SILVA, D. *et al.* Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. **Rev. Virtual Quim**, 2018. v. 10, n. 5, p. 1248–1262. Disponível em: <<http://rvq.s bq.org.br>>. Acesso em: 7 fev. 2022.

SOMWANSHI, S. B.; SOMVANSHI, S. B.; KHARAT, P. B. Nanocatalyst: A Brief Review on Synthesis to Applications. **Journal of Physics: Conference Series** **1644** 012046, 2020. p. 1–8.

SOUZA LIMA MENDES, M. DE *et al.* SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL NANOPARTICULADO A BASE DE  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Synthesis and characterization of nanoparticulate material based on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, 2019. n. 11. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.22407/1984-5693.2019.v11.p.55-67>>. Acesso em: 24 jan. 2022.

SREEKALA, G. *et al.* Removal of lead (II) ions from water using copper ferrite nanoparticles synthesized by green method. **Materials Today: Proceedings**, 1 jan. 2021. v. 45, p. 3986–3990.

STOPA B, L. C. **Quitosana magnética para remoção de urânio (VI)**. São Paulo: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-29092009-134129/>>. Acesso em: 12 dez. 2021.

Technology Readiness Levels - NASA Earth Science and Technology Office. [s.d.]. Disponível em: <<https://esto.nasa.gov/trl/>>. Acesso em: 14 fev. 2022.

THOMMES, M. *et al.* IUPAC Technical Report Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG). Nióbio e grafeno: admiráveis materiais de um mundo novo. 28 jul. 2021. Disponível em: <<https://ufmg.br/comunicacao/noticias/niobio-e-grafeno-admiraveis-materiais-de-um-mundo-novo>>. Acesso em: 30 ago. 2021.

VASCONCELOS, V. C. **SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO E DE ESTRUTURAS HÍBRIDAS COM GRAFENO**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2019. Disponível em: <<https://repositorio.usp.br/directbitstream/11cc61d0-f694-4ffd-8985-368a9c435d9e/VictorCostadeMelloVasconcelos-TF.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2022.

VAZQUEZ, A. R. *et al.* Mechano-synthesis of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Ni, and Zn) Magnetic nanoparticles for Pb removal from aqueous solution. **Journal of Nanomaterials**, 2016. v. 2016.

VENTURINI, C. D. G. *et al.* Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas. **Química Nova**, 2008. v. 31, n. 2, p. 360–368. Disponível em: <<http://www.scielo.br/j/qn/a/h9pQfq5XJWSQhyXPfFYnK6x/?lang=pt>>. Acesso em: 14 fev. 2022.

VICENTE, J. DE *et al.* Stability of Cobalt Ferrite Colloidal Particles. Effect of pH and Applied Magnetic Fields. **Langmuir**, 17 out. 2000. v. 16, n. 21, p. 7954–7961. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0003490>>. Acesso em: 14 fev. 2022.

VIJWANI, H.; NADAGOUDA, M. N.; MUKHOPADHYAY, S. M. Robust nanocatalyst membranes for degradation of atrazine in water. **Journal of Water Process Engineering**, 1 out. 2018. v. 25, p. 15–21.

WIBOWO, A. *et al.* Recent Improvement Strategies on Metal-Organic Frameworks as Adsorbent, Catalyst, and Membrane for Wastewater Treatment. **Molecules** **2021**, Vol. **26**, Page **5261**, 30 ago. 2021. v. 26, n. 17, p. 5261. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1420-3049/26/17/5261/htm>>. Acesso em: 22 dez. 2021.

WORLD HEALTH ORGANIZATION-WHO. **Water**. [S.l.]: [s.n.], 2019. Disponível em: <<https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>>. Acesso em: 22 dez. 2021.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Meeting the MDG drinking water and sanitation target : the urban and rural challenge of the decade**. [S.l.]: [s.n.], 2006. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/43488>>. Acesso em: 30 nov. 2021.

\_\_\_\_\_. **Water, sanitation, hygiene and health: a primer for health professionals**. Genova: [s.n.], 2019. Disponível em: <<https://www.who.int/health-topics/water-sanitation-and-hygiene-wash>>. Acesso em: 29 nov. 2021.

YEUNG, A. W. K. *et al.* Big impact of nanoparticles: analysis of the most cited nanopharmaceuticals and nanonutraceuticals research. **Current Research in Biotechnology**, 1 nov. 2020. v. 2, p. 53–63.

ZHANG, T. *et al.* Enhanced removal of Cd (II) from aqueous solution by EDTA functionalized three-dimensional magnetic nitrogen-doped porous carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, 1 jun. 2021. v. 28, n. 24, p. 32035–32045.

ZHANG, W.; CHENG, C. Y.; PRANOLO, Y. Investigation of methods for removal and recovery of manganese in hydrometallurgical processes. **Hydrometallurgy**, 1 fev. 2010. v. 101, n. 1–2, p. 58–63.

ZHAO, X. *et al.* Removal of fluoride from aqueous media by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al(OH)<sub>3</sub> magnetic nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, 15 jan. 2010. v. 173, n. 1–3, p. 102–109.