

RAFAEL BISCOTTO DAVILA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS DE CARBONO-FERRITAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Mauricio Paulo Ferreira Fontes

Coorientadora: Teresa Cristina Fonseca da Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

D259s Davila, Rafael Biscotto, 1992-
2022 Síntese, caracterização e utilização de nanopartículas magnéticas
de carbono-ferritas / Rafael Biscotto Davila. - Viçosa, MG, 2022.
1 tese eletrônica (172 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento
de Solos, 2022.

Referências bibliográficas: f. 154-172.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.119>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Química do solo. 2. Magnetita. 3. Nanopartículas. 4. Resíduos
vegetais. 5. Metais pesados. I. Fontes, Maurício Paulo Ferreira, 1951-
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos. Programa
de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. III. Título.

CDD 22. ed. 631.41

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB-6/2552


RAFAEL BISCOTTO DAVILA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS DE CARBONO-FERRITAS**


Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 22 de dezembro de 2022.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 RAFAEL BISCOTTO D AVILA
Data: 16/03/2023 15:46:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Rafael Biscotto Davila
Autor

Documento assinado digitalmente
 MAURICIO PAULO FERREIRA FONTES
Data: 16/03/2023 22:29:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Mauricio Paulo Ferreira Fontes
Orientador

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ney e Geani, e aos meus irmãos Neilane e Gabriel pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

À Universidade Federal de Viçosa, por toda a estrutura de ensino e pesquisa de alta qualidade proporcionada desde a graduação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela seriedade e competência de todos os seus professores e funcionários.

Ao professor Mauricio Fontes, que com sua orientação e didática transmitiu conhecimento e tranquilidade para conduzir os trabalhos de forma segura, sobretudo diante de um tema tão diferente e desafiador.

À professora Teresa Cristina Fonseca da Silva pela coorientação, sempre com grande paciência e atenção, e pelo compartilhamento do método de síntese inicial, o qual serviu de base para a obtenção dos demais materiais obtidos e estudados no presente trabalho.

Aos professores Leonardus, Hidelblandi, Raphael, Renê e JJ pelas valiosas contribuições durante as diferentes etapas do trabalho.

Ao professor Alexandre Da Cas Viegas e ao Laboratório de Magnetismo da UFRGS pela realização das análises no magnetômetro de amostra vibrante (VSM) com todo o apoio e suporte técnico necessário.

Ao Núcleo de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal de Viçosa, (<http://www.nmm.ufv.br/>) e ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise da COPPE/UFRJ, pelo suporte técnico e obtenção das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

À técnica Adriana Mendonça, sempre bastante solícita para auxiliar nas análises e interpretação dos resultados obtidos com o ICP-OES.

Ao técnico José Maurício Lino, pelo apoio dado aos estudantes e pela ótima convivência no laboratório de mineralogia do solo.

À estudante de graduação Luísa Natali, que dedicou parte do tempo para acompanhar e auxiliar nas análises de laboratório durante seu programa de estágio acadêmico.

Aos amigos de departamento Arthur, Francis, Luiz, Fábio, Demétrio, Heitor e Viviane pelo excelente convívio e inúmeras ajudas prestadas durante os estudos.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado: “O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

RAFAEL BISCOTTO DAVILA, filho de Ney Daniel Magri Davila e Geani Mendes Biscotto Davila, nasceu em Juiz de Fora, Minas Gerais, no ano de 1992.

Morou e estudou na cidade de Ubá até concluir o ensino médio, em 2009.

Em março de 2010 iniciou o curso de Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em janeiro de 2016. Foi bolsista do programa Ciência Sem Fronteiras/CAPES na modalidade “graduação sanduíche” entre agosto de 2014 e maio de 2015 na Roger Williams University, Estados Unidos.

Em agosto de 2016, ingressou no mestrado do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa, obtendo o título de mestre em julho de 2018.

Em agosto de 2018, iniciou o curso de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em dezembro de 2022.

RESUMO

DAVILA, Rafael Biscotto, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2022. **Síntese, caracterização e utilização de nanopartículas magnéticas de carbono-ferritas.** Orientador: Mauricio Paulo Ferreira Fontes. Coorientadora: Teresa Cristina Fonseca da Silva.

As ferritas são materiais com ampla gama de aplicações, uma vez que suas propriedades podem ser ajustadas de acordo com os usos desejados adotando-se diferentes composições químicas e condições de síntese. Por sua vez, nanopartículas magnéticas de ferritas apresentam características ainda mais peculiares que permitem sua aplicação tanto em pesquisa básica quanto em pesquisa aplicada nas mais diversas áreas, que vão desde a eletrônica até a medicina. Assim, o presente estudo teve como objetivo o desenvolvimento e a síntese de nanopartículas magnéticas empregando um novo método que utiliza a serragem como uma das matérias-primas. Foram produzidas nanopartículas constituídas das ferritas simples de Zn, Mn, Ni e Co e das ferritas mistas de Mn-Zn, Ni-Zn, Co-Zn, Ni-Mn, Co-Mn e Co-Ni utilizando-se diferentes condições de síntese. Os materiais produzidos foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A superfície específica foi determinada pelo método BET e as propriedades magnéticas foram estudadas utilizando o magnetômetro de amostra vibrante (VSM). As ferritas obtidas com o novo processo podem ser consideradas compósitos, visto que é possível identificar duas fases distintas, o biocarvão produzido a partir da serragem e as partículas magnéticas obtidas com os espinélios de Fe, o que levou à inovadora denominação de carbono-ferritas. Os materiais apresentaram pequeno tamanho (nanopartículas) e elevada magnetização de saturação (M_s). A maior parte das amostras apresentou baixa magnetização remanescente (M_r) e baixa coercitividade (H_c), levando ao comportamento de materiais magnéticos macios, o que permite que sejam testados em núcleos de transformadores, indutores, motores, geradores e demais dispositivos onde as perdas de energia precisam ser baixas. Algumas amostras apresentaram comportamento de materiais magnéticos duros (M_r e H_c elevados), importante em equipamentos eletrônicos, ímãs permanentes e demais aplicações onde é desejável manter a magnetização no material. Em função da estrutura altamente porosa e elevada superfície específica, as carbono-ferritas foram testadas para avaliar a capacidade de

adsorver o chumbo (Pb). A remoção desse metal pesado em água, ação de grande impacto ambiental, foi realizada com sucesso, pois a capacidade de adsorção das amostras produzidas foi até quatro vezes maior que a do carvão ativado comercial utilizado para comparação.

Palavras-chave: Nanomagnetismo. Serragem. Espinélios de Fe sintéticos. Adsorvente magnético. Metal pesado.

ABSTRACT

DAVILA, Rafael Biscotto, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2022. **Synthesis, characterization and utilization of carbon-ferrites magnetic nanoparticles.** Advisor: Mauricio Paulo Ferreira Fontes. Co-advisor: Teresa Cristina Fonseca da Silva.

Ferrites are materials with a wide range of applications, since their properties can be adjusted according to the desired uses by adopting different chemical compositions and synthesis conditions. In turn, ferrite magnetic nanoparticles have even more peculiar characteristics that allow their application both in basic research and in applied research in the most diverse areas, ranging from electronics to medicine. Thus, the present study aimed to develop and synthesize magnetic nanoparticles using a new method that uses sawdust as one of the raw materials. Nanoparticles were produced consisting of simple ferrites of Zn, Mn, Ni and Co and of mixed ferrites of Mn-Zn, Ni-Zn, Co-Zn, Ni-Mn, Co-Mn and Co-Ni using different synthesis conditions. The produced materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The specific surface was determined by the BET method and the magnetic properties were studied using the vibrating sample magnetometer (VSM). The ferrites obtained with the new process can be considered composites, since it is possible to identify two distinct phases, the biochar produced from sawdust and the magnetic particles obtained with the Fe spinels, which led to the innovative denomination of carbon-ferrites. The materials showed small size (nanoparticles) and high saturation magnetization (M_s). Most of the samples showed low remanent magnetization (M_r) and low coercivity (H_c), leading to the behavior of soft magnetic materials, which allows them to be tested as cores of transformers, inductors, motors, generators and other devices where the energy losses need to be low. Some samples showed behavior of hard magnetic materials (high M_r and H_c), important in electronic equipment, permanent magnets and other applications where it is desirable to maintain magnetization in the material. Due to their highly porous structure and high specific surface, carbon-ferrites were tested to assess their ability to adsorb lead (Pb). The removal of this heavy metal from water, action of great environmental impact, was successfully performed, with the adsorption capacity of the samples produced being up to four times greater than that of the commercial activated carbon used for comparison.

Keywords: Nanomagnetism. Sawdust. Synthetic Fe spinels. Magnetic adsorbent. Heavy metal.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	11
CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
1. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MINERAIS	12
2. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	18
3. FERRITAS	20
4. NANOPARTÍCULAS DE FERRITA	27
5. MÉTODOS DE SÍNTESE DAS FERRITAS.....	28
CAPÍTULO 2: SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS POR UM NOVO MÉTODO UTILIZANDO RESÍDUOS DE MADEIRA	31
1. INTRODUÇÃO.....	31
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	34
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4. CONCLUSÕES	132
CAPÍTULO 3: ADSORÇÃO DE CHUMBO EM ÁGUA CONTAMINADA UTILIZANDO AS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COMO ADSORVENTE.....	133
1. INTRODUÇÃO.....	133
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	136
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	138
4. CONCLUSÕES	152
CONCLUSÕES GERAIS	153
REFERÊNCIAS	154

INTRODUÇÃO GERAL

As nanopartículas magnéticas apresentam propriedades muito diferentes daquelas observadas em materiais convencionais devido ao tamanho extremamente pequeno de partículas juntamente com o magnetismo. Tais características tem despertado grande interesse na utilização desse tipo de material nos mais diferentes ramos, incluindo-se pesquisas de base e pesquisa aplicada em áreas como eletrônica, medicina e meio ambiente.

Dentro desse contexto, o presente estudo buscou o desenvolvimento de um método totalmente inovador para a síntese de nanopartículas magnéticas de ferrita. A nova metodologia utiliza o processo de pirólise, tendo a serragem como uma das matérias-primas, o que levou à denominação de nanopartículas magnéticas de carbono-ferritas ou, apenas, carbono-ferritas.

Para isso, foram produzidos diferentes materiais com propriedades magnéticas e adsorptivas, analisando-se o efeito da composição química utilizada como matéria-prima e as diferentes condições de síntese, como temperatura e tempo de reação. Além das propriedades magnéticas, os materiais apresentados possuem como vantagem adicional a utilização de um resíduo das indústrias madeireira e moveleira, garantindo assim uma destinação ambientalmente adequada à serragem.

O trabalho foi estruturado em três capítulos. No capítulo 1 foi apresentada uma revisão bibliográfica abordando as propriedades magnéticas que os minerais podem manifestar, as características das ferritas e suas nanopartículas, além dos métodos de síntese existentes atualmente. No capítulo 2, foram apresentados os procedimentos utilizados para o desenvolvimento e a síntese dos materiais, bem como a caracterização detalhada das amostras obtidas. Por fim, o capítulo 3 apresentou uma avaliação da capacidade de adsorção de Pb e a eficiência de remoção desse metal pesado em solução aquosa pelos materiais sintetizados.

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MINERAIS

Ímãs são corpos ou objetos que possuem propriedades magnéticas devido à produção de um campo magnético ao seu redor. Alguns minerais, como a magnetita, apresentam esse comportamento e, por isso, são chamados de ímãs naturais. Tal fato se deve à existência de propriedades atômicas específicas de alguns elementos, dos quais o Fe é o mais importante devido à sua grande ocorrência na crosta terrestre (Coey, 1988; Klein et al., 2002).

Dessa forma, existem cinco denominações importantes para classificar um material com base em seu comportamento magnético: o diamagnetismo, o paramagnetismo, o ferromagnetismo, o ferrimagnetismo e o antiferromagnetismo (Costa and Bigham, 2009; Dearing et al., 1996; Faivre, 2016; Fontes et al., 2000; Goldman, 2006; Klein et al., 2002; Kolhatkar et al., 2013; Mathew and Juang, 2007; Narang and Pubby, 2021; Young and Freedman, 2015). Os materiais diamagnéticos não experimentam atração por um campo magnético externo, enquanto os paramagnéticos podem ser atraídos apenas enquanto o campo magnético estiver presente. Já os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos são os mais magneticamente ativos.

Para entender o comportamento magnético dos materiais, torna-se relevante uma breve discussão dos números quânticos na estrutura atômica. Existem quatro números quânticos necessários para especificar a posição de um elétron no espaço tridimensional do átomo: n (número quântico principal), referente à camada ou nível de energia em que os elétrons estão localizados; l (número quântico secundário ou azimutal), referente aos subníveis de energia; m (número quântico magnético), que indica a órbita onde os elétrons se encontram, estando relacionado como o movimento do elétron em relação ao núcleo e s (número de spin ou de rotação), que define a rotação do elétron em torno do seu próprio eixo. Como um elétron pode girar em somente duas direções (sentido horário ou anti-horário), existem somente dois valores possíveis: $+1/2$ e $-1/2$. Assim, cada elétron em um átomo pode receber valores para quatro números quânticos n , l , m e s , que determinam o orbital no qual o elétron ocorre e a direção em que gira (Dixon, 2018).

Um elétron girando se comporta como um pequeno ímã (também denominado dipolo magnético) e produz um campo magnético enquanto se move ao redor de sua órbita. Isso

ocorre de forma análoga a uma corrente elétrica movendo-se através de uma bobina. Portanto, o spin do elétron é o principal responsável pelas propriedades magnéticas dos átomos e moléculas (Klein et al., 2002). Assim, se o elétron pode ser entendido como um pequeno ímã, também existe um valor de momento magnético que influencia diretamente na intensidade do campo magnético formado. Esse momento de dipolo magnético é definido como um magneto de Bohr, uma grandeza física designada por $\mu_{\beta} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ A m}^2$, que é o produto da área em que o elétron gira (em metros quadrados, m^2) pela carga do elétron (em amperes, A). Além do momento magnético de spin, o momento magnético orbital dos elétrons também tem influência no momento magnético, mas com importância comparativamente menor (Cornell and Schwertmann, 2003), podendo ser considerado insignificante no caso das ferritas (Cullity and Graham, 2009).

Diante do exposto, é possível apresentar o primeiro tipo de comportamento magnético, denominado diamagnetismo, em que ocorre o mesmo número de elétrons de cada spin, ou seja, para cada elétron girando no sentido horário, existe outro no sentido anti-horário, produzindo um momento magnético residual nulo. Os materiais diamagnéticos não experimentam atração por um ímã, sendo, na prática, levemente repelidos por um campo magnético devido ao comportamento da nuvem de elétrons do átomo, e não do spin do elétron (Klein et al., 2002; Narang and Pubby, 2021). São compostos de elementos com orbitais d completamente preenchidos, incluindo-se como exemplos o plástico, a madeira, a água e os minerais quartzo, caulinita, calcita, albita e apatita (Evans and Heller, 2003; Mathew and Juang, 2007).

Os elementos mais importantes que produzem momentos magnéticos são aqueles com elétrons não compartilhados (não envolvidos em ligações) em orbitais 3d na primeira série de transição, incluindo Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu (número atômico Z de 22 até 29) (Coey, 1988; Klein et al., 2002). Esses incluem constituintes minerais muito comuns como Fe, Mn, Ti e Cr. Os momentos magnéticos desses elementos de transição são resultado do spin de elétrons isolados não pareados e são proporcionais ao número desses elétrons. A distribuição dos elétrons nos cinco orbitais 3d obedece à regra de Hund: elétrons entrando em uma subcamada com mais de um orbital serão distribuídos nos orbitais disponíveis com seus spins na mesma direção. Isso significa que, indo do topo para a base na Figura 1, os elétrons são primeiramente adicionados em cada orbital com seus spins na mesma direção e depois dobrados até todos os orbitais serem preenchidos. Isso continua até todos os elétrons estarem

pareados, em todos os cinco orbitais 3d no Zn. É possível observar que o Fe^{3+} e o Mn^{2+} , cada um com cinco elétrons não pareados, estão entre os íons mais magnéticos (Klein et al., 2002).

Embora íons individuais possam ser classificados em mais ou menos magnéticos, existe ainda a questão de como esses íons interagem nas estruturas dos cristais. Se uma estrutura tem um arranjo aleatório de dipolos magnéticos (causados por cátions com spins não pareados, como os listados na Figura 1), ela é dita paramagnética, configurando assim o segundo tipo de comportamento magnético existente. Quando esse tipo de material é colocado em um campo magnético, o campo exerce um torque sobre cada momento magnético e esses torques tendem a alinhar os dipolos magnéticos ao campo externo (Young and Freedman, 2015). Contudo, movimentos térmicos intensos dos átomos presentes na estrutura tendem a randomizar alguns dos alinhamentos de dipolo. Isso resulta em apenas uma pequena fração dos dipolos sendo alinhados com o campo magnético externo em um dado momento.

Elements	Ions	Spin Directions and Number of 3d Electrons for the Ions					Magnetic Moment	
Sc	Ti^{3+} , V^{4+}	↑	—	—	—	—	1	$1\mu_B$
Ti	Ti^{2+} , V^{3+}	↑	↑	—	—	—	2	$2\mu_B$
V	V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+}	↑	↑	↑	—	—	3	$3\mu_B$
Cr	Cr^{2+} , Mn^{3+}	↑	↑	↑	↑	—	4	$4\mu_B$
Mn	Mn^{2+} , Fe^{3+}	↑	↑	↑	↑	↑	5	$5\mu_B$
Fe	Fe^{2+} , Co^{3+}	↑↓	↑	↑	↑	↑	6	$4\mu_B$
Co	Co^{2+}	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	7	$3\mu_B$
Ni	Ni^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	8	$2\mu_B$
Cu	Cu^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	9	$1\mu_B$
Zn	Zn^{2+} , Cu^+	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	10	0

Figura 1. Elementos da primeira série de transição, seus íons comuns, número de elétrons 3d, direção de spin e momento magnético expresso em termos de magnéton de Bohr (μ_B).

Fonte: Klein et al. (2002).

Assim, um material paramagnético é magnetizado apenas fracamente quando colocado sob um campo magnético externo, ou seja, apresenta baixa suscetibilidade magnética. A magnetização imposta também não é permanente, sendo perdida com a remoção do campo magnético externo. Exemplos de materiais com comportamento paramagnético são o alumínio e os minerais olivina, pirita, siderita, augita, biotita, vermiculita e montmorilonita (Costa and Bigham, 2009; Klein et al., 2002; Narang and Pubby, 2021).

O terceiro tipo de comportamento magnético é denominado ferromagnetismo, que é o tipo observado em substâncias puras de Fe, Co ou Ni, como no ferro metálico, sendo muito

mais forte que o paramagnetismo e o diamagnetismo (Costa and Bigham, 2009; Dearing, 1999; Narang and Pubby, 2021). Nos materiais ferromagnéticos, os átomos adjacentes se encontram próximos uns dos outros de tal maneira que ocorre uma sobreposição de orbitais e uma forte interação acontece (Evans and Heller, 2003). Enquanto em um material paramagnético os dipolos magnéticos são aleatoriamente orientados, o material ferromagnético apresenta regiões ou células de magnetização que recebem o nome de domínios magnéticos e contêm em seu interior um grande número de átomos paramagnéticos com seus momentos de dipolo bem alinhados sob um campo externo (Dearing, 1999). Normalmente, esses domínios estão aleatoriamente posicionados (Figura 2-a) de modo que seu efeito magnético líquido é zero. Quando esse tipo de material é colocado em um campo magnético, os domínios se tornam alinhados com o campo externo (Figura 2-b), ocorrendo forte atração magnética (Klein et al., 2002). Isso ocorre graças à presença das paredes de domínio (Figura 3). Uma vez que o campo magnético é aplicado ao material, essas paredes de domínio se movimentam e os domínios magnéticos com orientação paralela ao campo externo crescem enquanto os domínios com orientações menos favoráveis reduzem o tamanho (O'Handley, 2000).

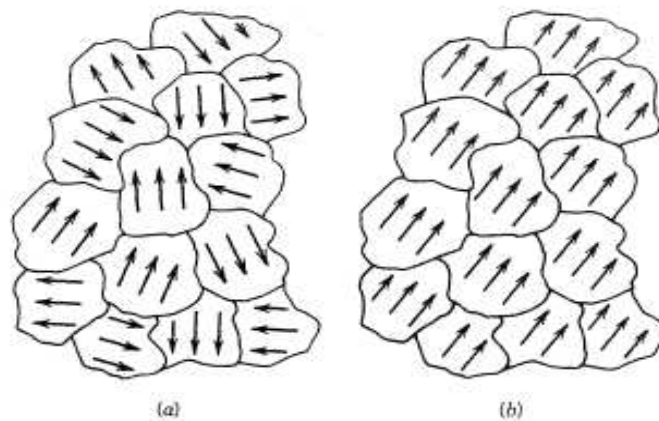


Figura 2. Domínios magnéticos em um sólido ferromagnético. (a) Domínios aleatórios quando não magnetizado. (b) Alinhamento paralelo dos domínios como resultado de um campo magnético externo.

Fonte: Klein et al. (2002).

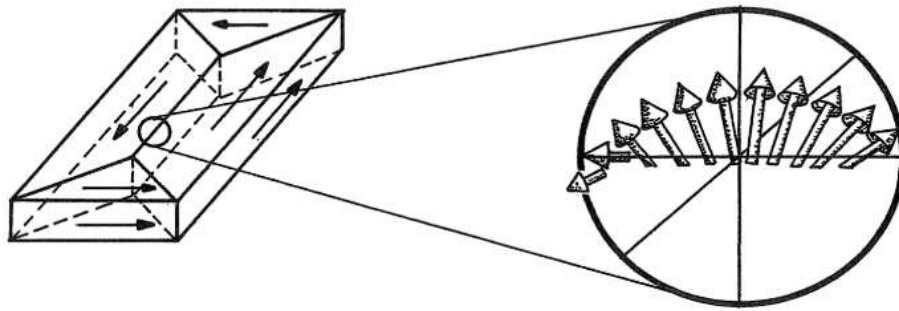


Figura 3. Representação simplificada dos domínios magnéticos em um cristal de ferro e visão ampliada da variação dos momentos magnéticos dentro da parede de domínio.

Fonte: O'Handley (2000).

A título de comparação, quando o campo magnético externo é removido de um material paramagnético, os domínios magnéticos se randomizam novamente e nenhum magnetismo permanece. Já em um material ferromagnético, os domínios tendem a se manter orientados pelo campo magnético externo mesmo na ausência do campo. Como exemplo, um prego pode ser magnetizado simplesmente deslocando um ímã permanente sobre ele; esse processo alinha os domínios magnéticos (ou polos) no prego de forma razoavelmente permanente (Klein et al., 2002).

O quarto tipo de comportamento magnético é conhecido como ferrimagnetismo (Figura 4), no qual os momentos magnéticos de spin são antiparalelos, ao invés de paralelos como no ferromagnetismo (Klein et al., 2002). Além de antiparalelos, os momentos spin possuem grandezas desiguais nos materiais ferrimagnéticos, o que permite a existência de domínios com magnetismo permanente (Evans and Heller, 2003). No entanto, a magnetização total líquida é menor do que a dos materiais ferromagnéticos, uma vez que parte dos momentos magnéticos acabam se cancelando (Costa and Bigham, 2009). Essa categoria de comportamento magnético é considerada a mais importante para materiais encontrados naturalmente no ambiente, sendo a magnetita e a maghemita dois exemplos de minerais ferrimagnéticos (Dearing, 1999; Fontes et al., 2000, 2004). A maioria das ferritas sintéticas também são ferrimagnéticas (Narang and Pubby, 2021).

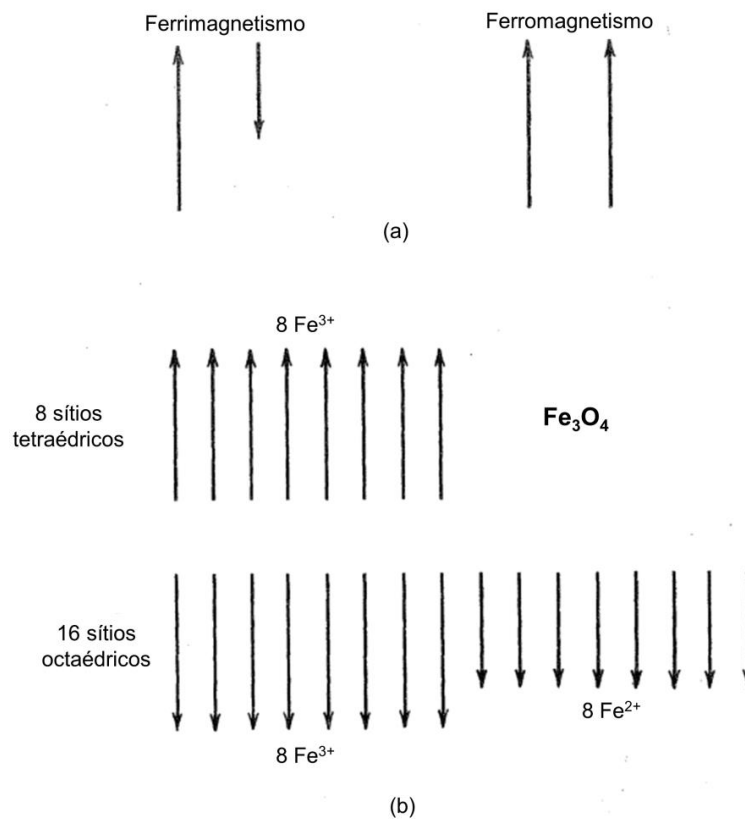


Figura 4. (a) Ilustração esquemática dos alinhamentos de spin dos dipolos em materiais ferrimagnéticos e ferromagnéticos. Nos sólidos ferrimagnéticos os spins iônicos são antiparalelos e suas grandezas são desiguais. Em sólidos ferromagnéticos, todos os spins são paralelos e alinhados na mesma direção. (b) Representação esquemática das direções de spin nos sítios tetraédricos e octaédricos da magnetita (Fe_3O_4). Um momento magnético líquido é devido ao não cancelamento dos momentos dipolo dos íons Fe^{2+} .

Fonte: Klein et al. (2002).

A distribuição dos dipolos magnéticos num material ferrimagnético pode ser ilustrada utilizando a magnetita como exemplo, um membro da série dos espinélio. A fórmula da magnetita, Fe_3O_4 pode ser reescrita como $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, em que os colchetes indicam sítios octaédricos. O Fe^{3+} ocupa os 8 sítios tetraédricos, enquanto dos 16 sítios octaédricos, 8 deles são ocupados pelo Fe^{3+} e os outros 8 são ocupados por Fe^{2+} (Cornell and Schwertmann, 2003). Desse modo, os íons Fe^{3+} são distribuídos em dois sítios de rede diferentes, mas com direções opostas de rotação magnética. Os íons Fe^{2+} (com menor momento magnético) são responsáveis pelo spin líquido não pareado e, portanto, pelos domínios magnéticos permanentes na magnetita. Essa magnetização líquida é consideravelmente menor do que se os momentos magnéticos de todos os cátions fossem paralelos, como no ferro nativo magnetizado (Klein et al., 2002).

O antiferromagnetismo é similar ao comportamento anterior, mas agora os momentos magnéticos de spin, além de opostos (ou antiparalelos), também apresentam mesma grandeza, dando origem a um momento magnético líquido nulo ou moderado, sendo esse segundo caso verificado para materiais contendo spins inclinados (“canted spins”), em que ocorre um antiparalelismo imperfeito dos momentos magnéticos (Dearing, 1999). Os minerais hematita, goethita e ilmenita são exemplos de materiais que apresentam antiferromagnetismo (Cornell and Schwertmann, 2003; Dearing, 1999; Fontes et al., 2000, 2004; Mathew and Juang, 2007; Narang and Pubby, 2021). Os materiais ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos são capazes de permanecer magnetizados após a remoção do campo magnético externo, permitindo, portanto, a identificação dos mesmos pela existência de magnetização remanescente (Dearing, 1999).

2. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Uma das formas de estudo das propriedades magnéticas se dá pela observação das curvas de magnetização e do fenômeno da histerese magnética. Enquanto nos materiais diamagnéticos e paramagnéticos a magnetização desaparece quando um campo magnético externo é removido, nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos isso não se verifica, pois a magnetização não é totalmente removida do material. Assim, essa característica é investigada aplicando-se um campo magnético externo crescente (H), de modo a alcançar a magnetização de saturação, que é quando praticamente todos os domínios magnéticos do material encontram-se alinhados ao campo externo, atingindo assim a máxima magnetização do material (Young and Freedman, 2015). Quando o campo H aplicado é reduzido até zero, a magnetização da amostra não retorna ao valor original, deixando a amostra com uma magnetização permanente (também denominada magnetização remanescente ou remanência magnética). Se H é gradualmente reduzido e depois é aplicado no sentido oposto ao da magnetização inicial e de forma crescente, então a magnetização da amostra reduz, depois reverte e pode atingir a saturação novamente.

Desse modo, é possível obter a curva de magnetização e traçar o ciclo (ou loop) de histerese, a partir do qual são obtidos alguns parâmetros importantes como a magnetização de saturação (M_s , magnetização máxima possível de ser alcançada para determinado material), magnetização remanescente (M_r , magnetização que permanece na amostra quando o campo

externo é removido) e a coercitividade (H_c , definida como o campo necessário para reduzir a magnetização remanescente até o ponto em que os domínios magnéticos se anulam ou, em outras palavras, é a resistência que um material apresenta a mudanças na sua magnetização). A coercitividade é muito baixa nas partículas superparamagnéticas (Martinez, 2013), o que, associado à forte magnetização e elevada suscetibilidade magnética, explica a importância do comportamento dessas partículas para diversas aplicações.

Um exemplo da importância do fenômeno da histerese no ramo da tecnologia é no armazenamento de dados. Os dois extremos de magnetização remanescente ($+M_r$ e $-M_r$) possibilitam os dois estados necessários para um sistema binário (1 e 0), utilizado para gravação magnética em discos rígidos de computadores e demais dispositivos de memória (Evans and Heller, 2003).

A área no interior de um ciclo de histerese representa perda de energia magnética por unidade de volume do material, que ocorre com liberação de calor, elevando a temperatura da amostra. Nesse sentido, é possível classificar os materiais ferrimagnéticos e ferromagnéticos em macios ou duros.

Os materiais magnéticos macios são utilizados em dispositivos sujeitos a campos magnéticos alternados e onde as perdas de energia precisam ser baixas, como no núcleo de transformadores. Para isso, a área do ciclo de histerese deve ser pequena, formando um ciclo estreito, o que implica na necessidade de elevada permeabilidade magnética, baixa coercitividade e baixa magnetização remanescente do material, sendo possível atingir a magnetização de saturação com a aplicação de um campo pequeno. Por sua vez, os materiais magnéticos duros apresentam ciclo de histerese com grande área, devido à elevada remanência e coercitividade, sendo essas características ideais para ímãs permanentes, os quais necessitam resistir fortemente à desmagnetização (Callister and Rethwisch, 2013; Cornell and Schwertmann, 2003).

O equipamento utilizado para obtenção das curvas de magnetização e dos loops de histerese é o magnetômetro de amostra vibrante (VSM ou “vibrating sample magnetometer”). Nesse tipo de equipamento, uma corrente elétrica é fornecida para as bobinas de um eletroímã que geram o campo magnético na região onde se encontra a amostra, a qual é posicionada na extremidade de uma haste que se move para cima e para baixo perpendicularmente ao campo magnético aplicado. Ao ser magnetizada, a amostra produz um campo induzido que é detectado pelo sensor do equipamento, convertendo o campo magnético em um sinal elétrico (Coey, 1988; Foner, 1956, 1959; Fontes et al., 2000).

3. FERRITAS

As ferritas representam uma categoria de materiais magnéticos com ampla gama de aplicações e que foram responsáveis por grandes avanços no ramo de materiais eletrônicos e de novas tecnologias (Goldman, 2006; Jalaiah et al., 2019). São materiais com excelentes propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e catalíticas (Asadi et al., 2020; Laokul et al., 2011; Naseri et al., 2012; Patil et al., 2013; Zubair et al., 2012), as quais podem ser ajustadas de acordo com as aplicações desejadas adotando-se diferentes composições químicas e condições de síntese (Kolhatkar et al., 2013).

Com base na estrutura, as ferritas podem ser classificadas em quatro grupos: hexagonal, ortoferrita, granada ou espinélio (Kharisov et al., 2014; Narang and Pubby, 2021). Ferritas do tipo espinélio são as mais utilizadas para diversas aplicações devido, em grande parte, à mobilidade catiônica que permite a obtenção de materiais com diferentes características, ainda que se mantenha a mesma fórmula química (Henderson et al., 2007; Neto, 2016). Esse tipo de estrutura deriva do mineral espinélio, de fórmula $MgAl_2O_4$. Portanto, de forma análoga a esse mineral, as ferritas de espinélio apresentam fórmula geral representada por MFe_2O_4 , onde M representa um cátion divalente, incluindo Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} ou combinações desses (Henderson et al., 2007; Narang and Pubby, 2021). A presença de Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ou Mn^{2+} é vantajosa por proporcionar elétrons desemparelhados e, portanto, contribuir com parte do momento magnético do material. Nota-se que quando o cátion divalente é o Fe^{2+} , forma-se a ferrita ferrosa, mais conhecida como magnetita (O'Neill, 1992). Todavia, outros cátions divalentes como o Mg^{2+} ou o Zn^{2+} também são utilizados. Embora esses últimos não apresentem momento magnético, eles ainda são úteis por interferir na proporção de íons Fe^{3+} dentro da estrutura cristalina, causando o aparecimento ou incremento do momento magnético (Goldman, 2006).

A estrutura das ferritas de espinélio pertence ao sistema cúbico (ou isométrico) de face centrada e grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (Henderson et al., 2007). Essa estrutura é baseada em 32 íons O^{2-} , de modo que os cátions metálicos ocupam os interstícios entre os átomos de oxigênio gerando dois tipos de sítio: sítio tetraédrico (A), em que o cátion está localizado no centro de um tetraedro e quatro ânions de oxigênio estão nos vértices, e sítio octaédrico (B), onde o cátion está localizado no centro de um octaedro e seis ânions de oxigênio estão localizados nos vértices. A cela unitária contém oito fórmulas mínimas e, ao todo, são 64 sítios

tetraédricos e 32 octaédricos. No entanto, somente 8 dos 64 sítios tetraédricos e 16 dos 32 sítios octaédricos são ocupados (Atif et al., 2006; Barbosa, 2015; Cardoso, 2011; Cullity and Graham, 2009; Ge et al., 2019; Klein et al., 2002; Laokul et al., 2011; Mayekar et al., 2007; Silva, 2017). A Figura 5 ilustra a estrutura das ferritas descrita anteriormente. Como a estrutura é complexa e a cela unitária contém muitos íons, uma representação bidimensional ficaria bastante confusa. Assim, é possível considerar a cela unitária dividida em oito octantes de aresta $a/2$ cada. Os quatro octantes sombreados possuem conteúdos idênticos e o mesmo ocorre para os octantes não sombreados (Cullity and Graham, 2009).

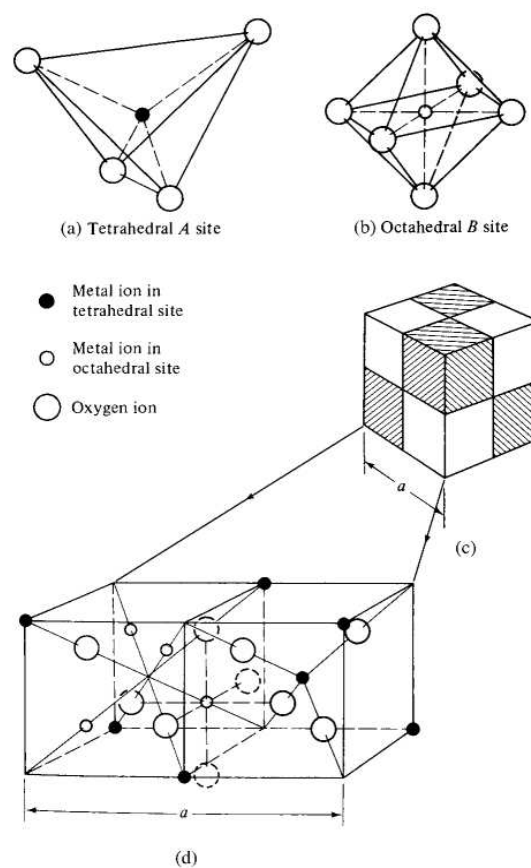


Figura 5. Estrutura cristalina de uma ferrita pertencente ao sistema cúbico. Representação dos sítios tetraédricos (a) e octaédricos (b), cela unitária dividida em oito octantes (c) e visualização ampliada dos dois octantes inferiores à esquerda (d).

Fonte: Cullity and Graham (2009).

Com relação à ocupação dos dois tipos de sítios cristalográficos presentes na estrutura, é necessário levar em consideração o tamanho dos cátions divalentes e trivalentes. Como os cátions divalentes são geralmente maiores, esses tendem a ocupar os sítios octaédricos, que são maiores. Da mesma forma, os cátions trivalentes, que são menores, tendem a ocupar os sítios tetraédricos, de menor tamanho. Isso ocorre na maioria das ferritas, sobretudo naquelas

contendo Ni^{2+} , uma vez que esse cátion tem forte preferência pelos sítios octaédricos. Duas exceções incluem os cátions Zn^{2+} e Cd^{2+} , que apresentam preferência pelos sítios tetraédricos por questões relacionadas à configuração eletrônica (Goldman, 2006; Hill et al., 1979; O'Neill, 1992).

Nesse sentido, as ferritas podem apresentar a estrutura de espinélio normal ($\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$, onde A representa os cátions divalentes nos sítios tetraédricos e B, os cátions trivalentes em sítios octaédricos, assim como no mineral espinélio – MgAl_2O_4), estrutura de espinélio inverso ($\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$, onde os sítios tetraédricos são ocupados por metade dos cátions B, enquanto A e B ocupam os sítios octaédricos) ou ainda, estrutura de espinélio parcialmente inversa, na qual os cátions A e B estão distribuídos tanto nos sítios tetraédricos como nos octaédricos, ou seja, a ocupação de sítios ocorre de forma intermediária entre a estrutura normal e a inversa (Barbosa, 2015; Henderson et al., 2007; Mathew and Juang, 2007; O'Neill, 1992). A Figura 6 ilustra as diferenças na estrutura da cela unitária para uma ferrita de espinélio normal e para uma ferrita de espinélio inverso.

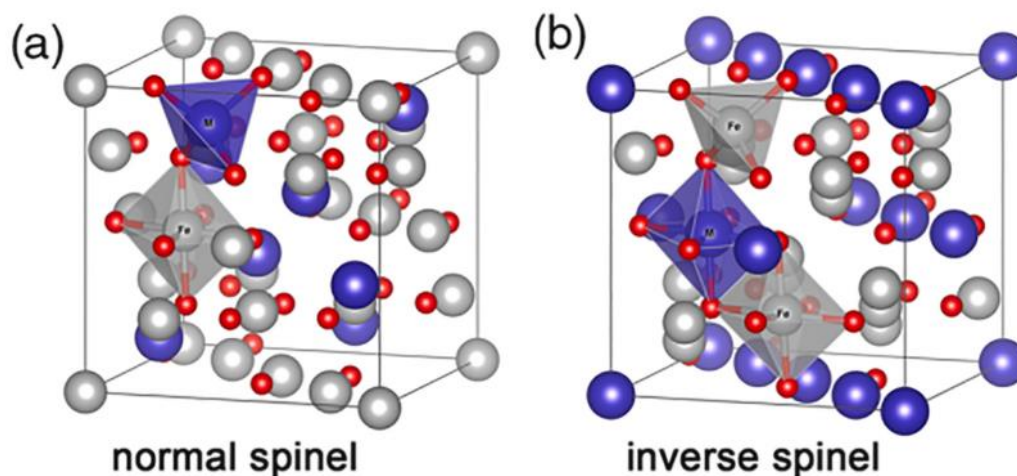


Figura 6. Estrutura da cela unitária para uma ferrita de espinélio normal (a) e para uma ferrita de espinélio inverso (b).

Fonte: Narang and Pubby (2021).

Embora possa parecer contraditório, a estrutura de espinélio normal é a menos comum entre as ferritas e recebe essa denominação apenas pela semelhança com a fórmula do mineral espinélio. Assim, a maioria das ferritas de importância comercial é do tipo espinélio inverso, incluindo as ferritas de Ni, Co, Fe, Mn-Zn e Ni-Zn, que são ferrimagnéticas (Cullity and Graham, 2009; Ferreira et al., 2003; Goldman, 2006; Harris et al., 1996; Mathew and Juang, 2007; Narang and Pubby, 2021; Naseri et al., 2012; Srinivas et al., 2015; Zubair et al., 2012).

A ferrita de Mn foi originalmente considerada inversa, mas depois foi descoberto que 80% da estrutura é de espinélio normal, ou seja, a estrutura se enquadra como parcialmente inversa (Deepty et al., 2019; Goldman, 2006; Mathew and Juang, 2007).

Já a ferrita de Zn é do tipo espinélio normal e geralmente apresenta magnetismo muito baixo, se comportando como um material paramagnético (Cullity and Graham, 2009; Harris et al., 1996; Rachna et al., 2018; Srinivas et al., 2015; Tsyganova et al., 2011). Contudo, em partículas de tamanho pequeno o suficiente (da ordem de alguns nanômetros), esse material passa a apresentar estrutura de espinélio parcialmente inversa, em que parte do Zn^{2+} passa a ocupar sítios octaédricos e parte do Fe^{3+} passa a ocupar os sítios tetraédricos. Essa interação entre dois sítios diferentes com redistribuição de cátions é responsável por originar um momento magnético diferente de zero e, então, a partícula passa a ter comportamento ferrimagnético (Dey et al., 2018; Ge et al., 2019; Gul et al., 2008; Rachna et al., 2018).

Nas ferritas, os momentos magnéticos de cátions nos diferentes sítios cristalográficos são alinhados de forma antiparalela (Pardavi-Horvath, 2000). Assim, a interação negativa (ou interação de troca, “exchange interaction”) dos momentos magnéticos de cátions de sítios tetraédricos com aqueles de sítios octaédricos é responsável pela manifestação das propriedades ferrimagnéticas desses materiais. A intensidade desse tipo de interação depende das distâncias entre esses íons e o oxigênio que os liga, bem como do ângulo entre esses três íons. A interação é maior para ângulos mais próximos de 180° e menores distâncias interatômicas. Dessa forma, em interações do tipo A-A (entre sítios tetraédricos) e B-B (entre sítios octaédricos), os ângulos são muito pequenos ou as distâncias entre os íons metálicos e o oxigênio são muito grandes, gerando uma situação desfavorável ao desenvolvimento de magnetismo. A interação entre sítios octaédricos (B-B) é a mais fraca de todas (Mathew and Juang, 2007). Por outro lado, a interação A-B (entre sítios tetraédricos e octaédricos) oferece a melhor combinação de distâncias e ângulos, sendo, portanto, a mais forte e recebe a denominação de interação de supertroca (“superexchange interaction”) (Atif et al., 2006; Goldman, 2006). O termo interação de supertroca, nesse último caso, se deve à existência de uma interação de troca indireta entre íons magnéticos não vizinhos que é mediada por um íon não magnético, o oxigênio (Bufaiçal, 2010). Assim, o momento magnético líquido resultante das ferritas é dado pela diferença na magnetização dos dois tipos de sítios cristalográficos (Néel, 1948; O’Neill, 1992).

No caso da ferrita de zinco, os sítios tetraédricos são ocupados pelos cátions Zn^{2+} , os quais não apresentam elétrons desemparelhados nos orbitais 3d e, portanto, possuem

momento magnético nulo. Assim, não é produzida uma orientação antiferromagnética dos íons nos sítios octaédricos, que estão ocupados por Fe^{3+} . Como as interações B-B (entre íons Fe^{3+} de sítios octaédricos) são fracas e sem importância, a ferrita de zinco não pode ser considerada ferrimagnética. Já no caso das ferritas de níquel, os cátions Fe^{3+} ocupam preferencialmente os sítios tetraédricos, mas há espaço somente para metade desses cátions. O Fe^{3+} restante vai para sítios octaédricos, assim como os íons Ni^{2+} . A interação antiferromagnética orienta os momentos magnéticos dos íons em sítios octaédricos de forma antiparalela aos íons dos sítios tetraédricos. Assim, os momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} das diferentes posições se cancelam, mas os momentos dos íons Ni^{2+} dão origem a um momento não compensado (Goldman, 2006).

Além das ferritas simples, que contêm apenas um tipo de íon divalente, existem também as ferritas mistas, contendo dois ou mais íons divalentes na mesma estrutura, como no caso da ferrita de Mn-Zn (Deepty et al., 2019; Praveena et al., 2012; Xu et al., 2019; Zheng et al., 2008), da ferrita de Ni-Zn (Basilio et al., 2019; Costa et al., 2003; Jalaiah et al., 2019; Kim et al., 2001; Srinivas et al., 2015), da ferrita de Co-Zn (Kim et al., 2001) e da ferrita de Ni-Co (Brito et al., 2015; Shobana et al., 2007).

Como visto anteriormente, o Zn tem preferência pelos sítios tetraédricos e isso trás algumas vantagens em ferritas mistas, nas quais o Zn^{2+} substitui uma parte dos outros cátions divalentes presentes na estrutura. Considerando, por exemplo, que 50% do cátion magnético divalente (que estaria em sítios octaédricos) é substituído pelo Zn^{2+} , esse Zn ocupa metade dos sítios tetraédricos (A), deixando a outra metade ocupada com os íons Fe^{3+} , enquanto o Fe^{3+} restante vai para sítios octaédricos (B). Os momentos magnéticos do Fe^{3+} nos sítios tetraédricos orientam todos os momentos dos sítios octaédricos de forma antiparalela, de modo que os momentos do Fe^{3+} nos sítios tetraédricos neutralizam um terço dos íons Fe^{3+} (ou seja, 4 dos 12 íons Fe^{3+} existentes nos sítios octaédricos), deixando uma grande porcentagem (outros dois terços) orientada, mas não compensada, originando um momento magnético líquido. Um momento magnético adicional se origina dos íons magnéticos M^{2+} que também são orientados de forma antiparalela. Logo, o total de íons orientados não compensados consiste de metade de todo o Fe^{3+} originalmente presente, somado aos íons M^{2+} (exceto o Zn^{2+}), resultando em um grande momento magnético. Essa situação fica mais fácil de ser entendida com o exemplo que será apresentado na sequência.

A Figura 7 ilustra a diferença nos momentos magnéticos resultantes para a ferrita de Zn, para a ferrita de Ni e para a ferrita mista de Ni-Zn. Na ferrita de Zn o momento magnético

resultante é nulo, pelos motivos já apresentados anteriormente. Na ferrita de Ni, 8 íons Fe^{3+} em sítios tetraédricos estão dispostos de forma antiparalela com os 8 Fe^{3+} dos sítios octaédricos, com seus momentos magnéticos se cancelando mutuamente. Logo, o momento magnético líquido é devido aos 8 íons Ni^{2+} nos sítios octaédricos. Já na ferrita mista de Ni-Zn, apenas 4 íons Fe^{3+} estão nos sítios tetraédricos, já que a outra metade está ocupada pelo Zn^{2+} , o que faz com que os sítios octaédricos tenham 12 íons Fe^{3+} (ao invés de 8, como anteriormente) e 4 íons Ni^{2+} . Como, nesse caso, apenas 4 íons Fe^{3+} têm seus momentos magnéticos cancelados em cada tipo de sítio, o momento magnético resultante é proveniente de 8 íons Fe^{3+} somados a 4 íons Ni^{2+} dos sítios octaédricos (Goldman, 2006; Harris et al., 1996).

TYPE OF FERRITE	METAL IONS ON LATTICE SITES				
	A (TETRAHEDRAL SITES)		B (OCTAHEDRAL SITES)		RESULTANT MOMENT
	IONS	MOMENTS	IONS	MOMENTS	
Zinc ferrite— ZnFe_2O_4 (Normal spinel)	Zn^{++}	—	Fe^{++}	↑ ↓	0
Nickel ferrite— NiFe_2O_4 (Inverse spinel)	Fe^{+++}	↓	Fe^{+++}	↑ ↑	↑
Nickel-zinc $\text{Ni}_{.5}\text{Zn}_{.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Fe^{+++}	↓	Fe^{+++}	↑ ↑	↑
	Zn^{++}		Ni^{++}	↑ ↑	↑

Figura 7 - Distribuição de íons metálicos em ferritas.

Fonte: Goldman (2006).

A maioria das ferritas que apresenta importância comercial é do tipo misto, consistindo em verdadeiras soluções sólidas compostas pelos vários tipos de ferritas simples, o que permite um número infinito de combinações possíveis. Dessa forma, o efeito de cada ferrita simples pode ser utilizado para balancear ou otimizar uma propriedade específica da ferrita mista. Dependendo dos requisitos para a aplicação final, várias combinações de diferentes propriedades podem ser obtidas misturando-se as ferritas simples em uma proporção adequada. Essas soluções sólidas são mais estáveis termodinamicamente do que misturas separadas de ferritas individuais (Goldman, 2006).

Na Figura 8 estão listados os momentos magnéticos das ferritas simples e também da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), apresentados por Goldman (2006). Nota-se que a ferrita de Mn é a que apresenta maior momento magnético. Os valores obtidos experimentalmente são normalmente

diferentes daqueles calculados devido aos seguintes motivos: i) a distribuição iônica nos vários sítios pode não ser exatamente como prevista; ii) a contribuição do momento magnético orbital pode não ser tão desprezível; iii) as direções de spin podem ser inclinadas, impedindo que sejam perfeitamente antiparalelas nas interações (Goldman, 2006).

Ferrite	Magnetic_Moment (μ_B)	
	Measured	Calculated
MnFe ₂ O ₄	4.6	5
FeFe ₂ O ₄	4.1	4
CoFe ₂ O ₄	3.7	3
NiFe ₂ O ₄	2.3	2
CuFe ₂ O ₄ (Quenched)	2.3	1
MgFe ₂ O ₄	1.1	0
Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄	2.6	2.5
γ -Fe ₂ O ₃	2.3	2.5

Figura 8. Momentos magnéticos de algumas ferritas de espinélio.

Fonte: Goldman (2006).

Já a Figura 9 mostra a variação do momento magnético nas ferritas mistas devido à substituição por Zn²⁺ na estrutura. É possível observar que a ferrita de Mn, que tem um momento magnético de 4,6 μ_B , passa a apresentar um valor próximo de 7 μ_B quando metade do Mn²⁺ é substituída pelo Zn²⁺. Isso mostra que as ferritas mistas tendem a apresentar melhores propriedades magnéticas que as ferritas simples, o que justifica sua maior utilização comercial (Cullity and Graham, 2009; Neto, 2016).

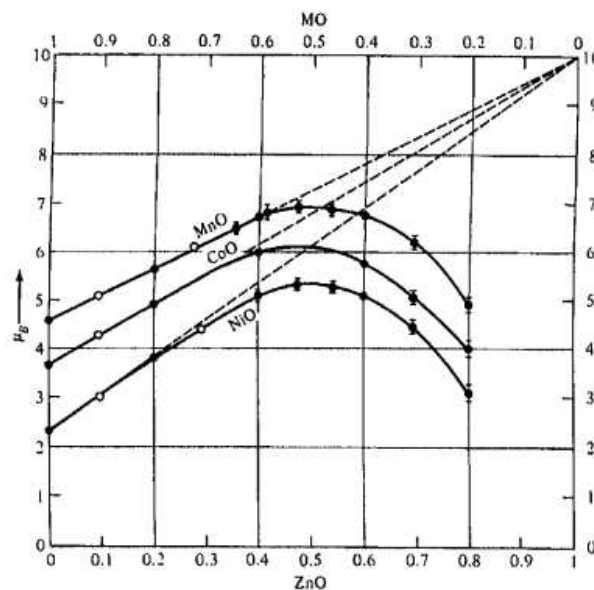


Figura 9. Variação do momento magnético de acordo com a porcentagem de substituição por Zn em algumas ferritas.

Fonte: Goldman (2006).

4. NANOPARTÍCULAS DE FERRITA

Embora as ferritas sejam materiais amplamente estudados e muito bem estabelecidos, pesquisas envolvendo melhorias, aplicações e novas rotas de síntese continuam ocorrendo, sobretudo para partículas em escala nanométrica, constituindo os materiais denominados nanopartículas magnéticas (NPMs) (Costa et al., 2011; Kolhatkar et al., 2013).

As nanopartículas apresentam tamanho entre 1 e 100 nm (embora também seja comum a utilização do termo para partículas de algumas centenas de nanômetros) e exibem propriedades químicas e físicas significativamente diferentes de materiais de tamanho convencional (“bulk materials”) devido ao tamanho extremamente pequeno das partículas, que proporciona uma elevada superfície específica (Chen and He, 2001; Francisquini et al., 2013; Naseri et al., 2012; Wu et al., 2008). Por sua vez, as nanopartículas magnéticas (NPMs) apresentam, além das características anteriores, propriedades magnéticas significativamente diferentes que permitem sua utilização tanto em pesquisa básica quanto em pesquisa aplicada (Goldman, 2006; Naseri et al., 2012), incluindo-se as áreas de ferrofluidos, armazenamento de dados, catálise, pigmentos especiais não detectáveis por radares, sensores de gases e de umidade, melhoria de imagens para ressonância magnética, remoção de poluentes em soluções aquosas, além de tratamentos contra o câncer por hipertermia magnética ou pela administração de medicamentos guiada magneticamente (Ahmed et al., 2021; Barbosa, 2015; Costa et al., 2011; De León Prado et al., 2020; Kolhatkar et al., 2013; Laokul et al., 2011; Narang and Pubby, 2021; Ngomsik et al., 2005; Sun et al., 2004; Wu et al., 2008; Zubair et al., 2012). O superparamagnetismo é um exemplo de comportamento magnético que só está presente em partículas nanométricas (Cornell and Schwertmann, 2003; Dearing, 1999; Dey et al., 2018).

Entre as nanopartículas de ferritas, existem diferenças em algumas de suas propriedades que as tornam mais ou menos apropriadas para diferentes usos. Essas propriedades dependem fortemente dos seguintes fatores: composição química, ou seja, quais cátions divalentes (M) encontram-se presentes; distribuição dos cátions sobre os sítios cristalográficos; e características microestruturais, como tamanho e forma das partículas (Asadi et al., 2020; Barbosa, 2015; Dey et al., 2018; Ferreira et al., 2003; Kolhatkar et al., 2013; Laokul et al., 2011; Lucchesi et al., 1999; Naseri et al., 2012; Zubair et al., 2012).

Dependendo da ocupação dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos, as ferritas podem apresentar comportamento ferromagnético, ferrimagnético, antiferromagnético ou paramagnético (Laokul et al., 2011). Já com relação ao tamanho das partículas, a magnetização de saturação aumenta juntamente com o tamanho até atingir um valor limite para além do qual a magnetização permanece constante. Por outro lado, quando o tamanho das partículas diminui para apenas alguns nanômetros, a energia de anisotropia magnética vai sendo reduzida até se tornar comparável à energia térmica e, assim, os momentos magnéticos passam a mudar sua orientação continuamente e de forma aleatória, gerando o superparamagnetismo, que acaba com a ordenação magnética do material. Essa instabilidade magnética das partículas superparamagnéticas é vantajosa para algumas aplicações tecnológicas existentes, como na remoção de poluentes de soluções aquosas. Assim, dependendo dos objetivos, deve-se optar pela obtenção de uma dessas características, visto que quando o tamanho aumenta, a magnetização se eleva mas a partícula deixa de atender aos critérios para manifestar o superparamagnetismo (Dey et al., 2018; Kolhatkar et al., 2013).

Nanopartículas da ferrita de Zn (ZnFe_2O_4) estão entre as que mais têm suas propriedades modificadas pelo tamanho. A redistribuição dos íons Zn^{2+} entre os sítios tetraédricos e octaédricos na estrutura de espinélio ocorre somente em partículas nanométricas e é responsável por modificações nas propriedades magnéticas desse tipo de ferrita, que deixa de ser paramagnética e passa a se comportar como um material ferrimagnético (Dey et al., 2018; Huang et al., 2019; Masoudpanah et al., 2014; Rachna et al., 2018). Quanto maior o grau de inversão (transferência de Fe^{3+} para sítios tetraédricos e de Zn^{2+} para sítios octaédricos), maior a magnetização de saturação do material. O método de preparação e o tamanho dos cristalitos influenciam o grau de inversão, de modo que cristalitos menores tendem a favorecer esse processo (Atif et al., 2006; Guaita et al., 1999; Huang et al., 2019).

5. MÉTODOS DE SÍNTESE DAS FERRITAS

Atualmente existem diversos métodos para produção das ferritas de espinélio, incluindo o método cerâmico convencional e os métodos não convencionais (Goldman, 2006). O método cerâmico convencional é o mais antigo e o mais comumente empregado em escala industrial, onde óxidos dos cátions de interesse são utilizados como materiais de partida (Dalt, 2008; Goldman, 2006; Neto, 2016). O processo pode ser dividido em duas etapas principais:

i) formação do pó de ferrita e ii) sinterização desse pó fino em um corpo com microestrutura apropriada.

A etapa de preparação do pó de ferrita consiste na mistura dos óxidos para a calcinação, que tem como função promover a interdifusão dos óxidos em uma estrutura química e cristalograficamente uniforme, além de ajudar a homogeneizar o material, dando início ao processo de formação da estrutura da ferrita. Durante o processo de calcinação, realizado em forno com temperaturas variando entre 900 e 1100 °C, o pó engrossa consideravelmente e a cor muda de vermelho para cinza ou preto. Nessa etapa, existem vários graus de formação de ferrita, dependendo dos reagentes utilizados, da temperatura e do tempo de residência no forno (Goldman, 2006). Quanto maior a temperatura utilizada na calcinação, maior será a cristalinidade e o tamanho médio dos cristalitos formados, pois a maior temperatura possibilita uma maior acomodação dos átomos na estrutura cristalina (Laokul et al., 2011).

Após a calcinação, o material que foi engrossado precisa ser quebrado em partículas menores, o que normalmente é feito por moinhos de bolas. O tamanho de partículas ideal para o material a ser sinterizado é da ordem de 1 μm . Em seguida, o pó é prensado utilizando prensas mecânicas ou hidráulicas, onde pressões de até 20000 psi costumam ser empregadas, e o material finalmente passa pela sinterização (Goldman, 2006). A sinterização ocorre com temperaturas elevadas (ligeiramente menores que a temperatura de fusão do material), normalmente acima de 1200 °C, para eliminação da porosidade e densificação do material, obtendo-se um sólido rígido, comumente referido como “bulk material” na literatura (Brito et al., 2015). Essas duas etapas do processamento são fortemente relacionadas, de modo que características do pó afetam bastante a qualidade do produto final após a sinterização (Goldman, 2006).

É importante destacar que a formação de ferrita pode ocorrer a temperaturas inferiores a 100 °C, sendo alguns métodos capazes de produzir pós finos de ferrita nessas temperaturas. Esse é o caso quando se deseja utilizar o produto final na forma de pó, como em mídias para gravação de dados ou em ferrofluidos. Nesses casos, não existe o interesse em formar um material consolidado e, portanto, a etapa de sinterização não é aplicada (Brito et al., 2015; Goldman, 2006).

Embora ainda seja largamente utilizado, o método cerâmico convencional descrito anteriormente apresenta a desvantagem de requerer elevadas temperaturas durante várias horas para homogeneizar a composição e obter a fase mineral desejada com estrutura de

espinélio, o que leva a um alto consumo de energia (Guaita et al., 1999). Além disso, o produto final costuma apresentar fases minerais não desejadas.

Já entre os métodos não convencionais é possível citar o da coprecipitação química, método dos precursores orgânicos, método dos precursores poliméricos (também conhecido como método Pechini), método sol-gel, método solvotérmico, síntese por combustão, síntese hidrotérmica, síntese eletroquímica, reação sonoquímica, decomposição térmica, liofilização, método de microemulsão, síntese de sais fundidos e pulverização de plasma (Goldman, 2006; Laokul et al., 2011; Laurent et al., 2008; Rachna et al., 2018; Sun et al., 2004; Wu et al., 2008).

O método da coprecipitação química apresenta algumas vantagens como baixo custo, simplicidade, eficiência, flexibilidade, formação de partículas extremamente pequenas, homogeneidade do material formado (partículas monodispersas), ausência de contaminação por outros compostos químicos, eliminação da necessidade de calcinação e grande produtividade (Gnanaprakash et al., 2007; Goldman, 2006; Gul et al., 2008; Rachna et al., 2018; Srinivas et al., 2015).

Assim como o método cerâmico convencional, a coprecipitação também é bastante utilizada em escala industrial, sobretudo no Japão (Neto, 2016). O processo envolve a adição de uma base (como KOH ou NaOH) para elevar o pH da solução contendo os cátions formadores da ferrita e causar a precipitação simultânea de ambos. Os precipitados gerados podem estar na forma de hidróxidos, oxalatos ou carbonatos, que serão decompostos termicamente nos óxidos correspondentes (Gul et al., 2008; Naseri et al., 2011).

Já o método dos precursores orgânicos se baseia no uso de compostos orgânicos complexantes junto com os íons de interesse, com decomposição dos componentes orgânicos para originar a estrutura das ferritas. No método da liofilização, os íons metálicos são dissolvidos em meio aquoso e pulverizados em um líquido orgânico de baixa temperatura, produzindo esferas finas congeladas; o solvente é extraído e as esferas liofilizadas. No método de sais fundidos, os sais dos componentes metálicos das ferritas são dissolvidos em um sal inorgânico de baixo ponto de fusão que auxilia na reação dos óxidos no estado fundido; após a conclusão da reação, os sais solúveis são dissolvidos em água deixando o pó de ferrita residual. No método sol-gel, partículas coloidais são inicialmente formadas em solução por hidrólise de compostos orgânicos e, então, as partículas se ligam para formar um gel. Já a síntese hidrotermal envolve a reação aquosa de constituintes sob alta temperatura e pressão em um tubo selado (Goldman, 2006).

CAPÍTULO 2: SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS POR UM NOVO MÉTODO UTILIZANDO RESÍDUOS DE MADEIRA

1. INTRODUÇÃO

As ferritas de espinélio apresentam uma ampla gama de aplicações, como em dispositivos eletrônicos, no núcleo de transformadores, em dispositivos de micro-ondas, aparelhos de telecomunicação, circuitos de computadores, geradores, dispositivos de gravação, entre outros (Barbosa, 2015; Costa et al., 2011; Kolhatkar et al., 2013; Laokul et al., 2011; Ngomsik et al., 2005; Qu et al., 2006; Sun et al., 2004; Wu et al., 2008). Embora esse tipo de material já tenha sido bastante estudado desde sua descoberta em 1930 (Narang and Pubby, 2021; Okamoto, 2009), novas pesquisas continuam a ocorrer no sentido de encontrar novas rotas de síntese, sobretudo para fabricação de partículas em escala nanométrica, constituindo as nanopartículas magnéticas (NPMs).

Devido ao tamanho de partículas extremamente pequeno, as nanopartículas de ferrita apresentam propriedades diferenciadas que permitem sua utilização tanto em pesquisa básica quanto em pesquisa aplicada (Naseri et al., 2012), incluindo-se as áreas de ferrofluidos, armazenamento de dados, catálise, pigmentos especiais, sensores, agentes de contraste para exames de imagem, tratamento de doenças, administração de medicamentos guiada magneticamente e remoção de poluentes, como metais pesados e pigmentos, em soluções aquosas (Ahmed et al., 2021; Laokul et al., 2011; Ngomsik et al., 2005; Niu et al., 2020; Ramu et al., 2021; Sun et al., 2004; Tatarchuk et al., 2021; Wu et al., 2008).

É possível encontrar inúmeros métodos de síntese das ferritas na literatura, entre os quais se destacam o método cerâmico convencional, o método da coprecipitação química, o método sol-gel, a síntese hidrotérmica, a síntese por combustão, o método dos precursores poliméricos, o método dos precursores orgânicos e a síntese por microemulsão (Francisquini et al., 2013; Goldman, 2006; Laokul et al., 2011; Laurent et al., 2008; Rachna et al., 2018; Sun et al., 2004; Wu et al., 2008). Contudo, observa-se que nenhum desses métodos permite o aproveitamento de resíduos no processo de fabricação, o que tornaria possível uma produção mais sustentável do ponto de vista ambiental. Além disso, a maioria dos métodos apresenta elevada complexidade e requer equipamentos e matérias-primas de custo elevado.

Nesse sentido, sabe-se que a maghemita é um mineral ferrimagnético que pode ser obtido a partir do aquecimento da ferridrita, da goethita ou da hematita na presença de uma substância orgânica como sacarose ou carvão (Cornell and Schwertmann, 2003; Schwertmann and Cornell, 2000; Schwertmann and Fechter, 1984; Van der Marel, 1951). Isso se deve à ação redutora do carbono presente nas substâncias orgânicas, capaz de fornecer elétrons e converter o Fe^{3+} em Fe^{2+} , ao mesmo tempo em que ocorre a desidratação do óxido de ferro inicial devido à elevada temperatura, o que favorece o desenvolvimento da estrutura cúbica de espinélio inverso, formando a magnetita (Akhtar et al., 2016; Sousa et al., 2018; Zhao et al., 2019). Maiores teores de material redutor (material orgânico) e menor suprimento de O_2 favorecem esse processo (Cornell and Schwertmann, 2003). Depois de consumido todo o material redutor ou após a remoção da fonte de calor, o Fe^{2+} é reoxidado a Fe^{3+} e a magnetita se transforma em maghemita (Campbell et al., 1997). Assim, considerando que a magnetita é uma ferrita em que o metal divalente (M) é o Fe^{2+} , espera-se que os outros tipos de ferrita também possam ser produzidos de forma análoga.

Para isso, propõe-se a utilização de serragem de eucalipto como fonte de carbono a ser utilizada no processo. A serragem é constituída de partículas finas que são produzidas a partir da raspagem, aparamento, corte e polimento da madeira (Ahmed et al., 2020; Nyemba et al., 2018), representando um dos principais resíduos gerados nas indústrias madeireira e moveleira (Cassilha et al., 2004; Hillig et al., 2009). Geralmente, esse resíduo é descartado, utilizado como cama de aviário em granjas ou queimado para aproveitamento energético, o que não é muito vantajoso, uma vez que a combustão direta da serragem é um processo ineficiente e ainda gera quantidades substanciais de dióxido de carbono e monóxido de carbono, que são gases causadores do efeito estufa (Ahmed et al., 2020; Souza and Ribeiro, 2004). Dessa forma, um método que aproveite a serragem como matéria prima na produção das ferritas seria capaz de minimizar o passivo ambiental deixado pela indústria de madeira, dando uma destinação adequada e agregando valor ao resíduo. Além disso, existe a possibilidade de ser economicamente mais vantajoso que os métodos existentes atualmente.

Torna-se relevante, portanto, o estudo de novas rotas de síntese para avaliar a viabilidade de utilização da serragem como matéria prima e investigar o impacto de diferentes condições de síntese na obtenção de ferritas do tipo espinélio. Assim, o presente estudo teve como objetivo avaliar a influência da composição dos precursores, da temperatura e do tempo de aquecimento na síntese de nanopartículas das ferritas simples de Zn, Mn, Ni e Co e das

ferritas mistas de Mn-Zn, Ni-Zn, Co-Zn, Ni-Mn, Co-Mn e Co-Ni utilizando a nova metodologia proposta, de caráter totalmente inédito.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Síntese dos materiais

2.1.1. Ferritas simples

Para a síntese das ferritas simples de Zn, Mn, Ni e Co foram utilizados 0,2 mol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (54,06 g) e 0,1 mol do sal do metal divalente de interesse (o que equivale a 13,629 g de ZnCl_2 ou 23,769 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou 23,793 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou 19,790 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sendo cada reagente dissolvido separadamente em 100 mL de água ultrapura.

A solução contendo o cloreto férrico foi misturada a 40 g de serragem (proveniente da madeira de eucalipto) com tamanho inferior a 1 mm, de modo a permitir uma mistura mais homogênea dos reagentes. Uma solução de KOH 8 mol L^{-1} foi adicionada à mistura anterior sob constante agitação até alcançar o pH 12 para permitir a precipitação do hidróxido de ferro. A solução permaneceu em repouso por 30 min para permitir a decantação e, então, o sobrenadante foi retirado com auxílio de uma pipeta. Na sequência, foi adicionada a solução do metal divalente, sob agitação constante, e então a mistura foi seca em estufa com circulação forçada de ar a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Após a secagem, o material foi submetido a lavagens sucessivas com água deionizada para remoção dos íons K^+ e Cl^- , até que a condutividade permanecesse constante (10 lavagens), e seco novamente em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

O precursor obtido ao final das etapas anteriores foi subdividido em quantidades menores que foram submetidas ao processo de pirólise nas temperaturas de 400, 500, 600 e $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e com tempos de reação de 1 e 2 h em forno tipo mufla, totalizando 8 amostras para cada tipo de ferrita simples (e 32 amostras, considerando todas as ferritas simples). Para criar um ambiente com restrição de O_2 , as amostras foram acondicionadas em cilindros de aço inox contendo um pequeno orifício na parte superior para saída dos gases liberados. Além disso, foi adicionada uma camada de lã de vidro no espaço existente entre a amostra e a parte superior do cilindro. Os materiais produzidos foram retirados somente no dia seguinte, para permitir o resfriamento lento, foram triturados cuidadosamente em almofariz de ágata para a obtenção de um pó fino e homogêneo e armazenados em dessecador até a realização das análises.

Para avaliar a influência da serragem no processo de formação das ferritas, o procedimento anterior foi feito sem a utilização da serragem e com tempo de aquecimento de 1h, perfazendo mais 4 amostras para cada tipo de ferrita simples (16 amostras, considerando

as 4 composições para síntese de ferritas simples). Assim, somando-se 32 amostras com serragem e 16 amostras sem serragem, foram obtidas 48 amostras para as ferritas simples. Na Figura 10 encontra-se a representação esquemática das amostras obtidas.

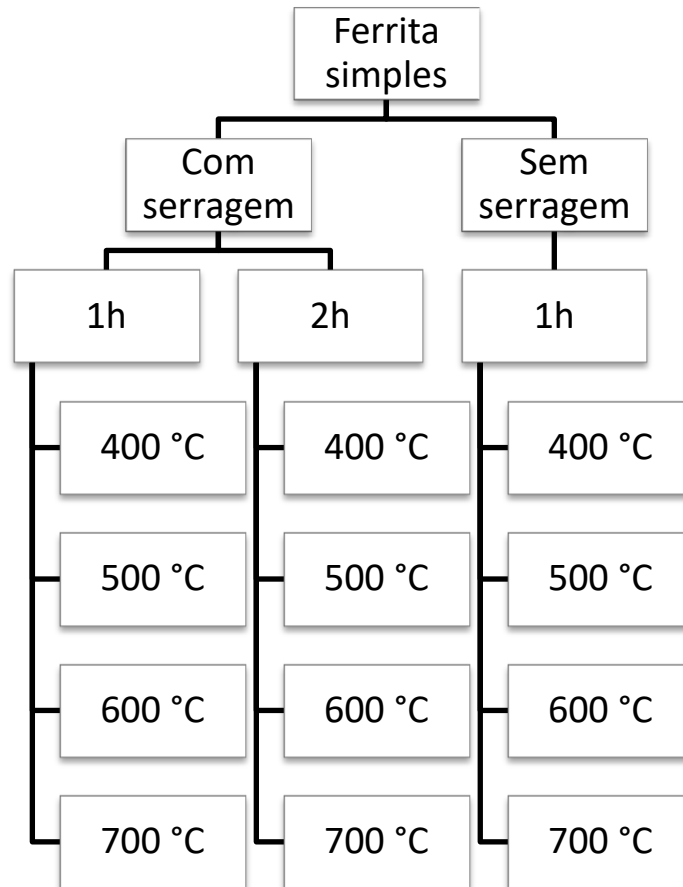


Figura 10. Representação esquemática das amostras sintetizadas para cada tipo de ferrita simples.

A identificação das amostras com ferritas simples produzidas de acordo com as diferentes condições de síntese (composição, tempo e temperatura de aquecimento em mufla) está apresentada no Quadro 1. A nomenclatura empregada se inicia com “sd” nas amostras em que a serragem estava presente como matéria-prima (remetendo à palavra *sawdust*, que significa serragem em inglês). Na sequência, a nomenclatura continua com o metal divalente utilizado, seguido da temperatura de síntese e do tempo empregado.

Quadro 1. Identificação das amostras com ferritas simples obtidas de acordo com o tempo (t) e a temperatura (T) de síntese (continua)

Amostra	t	T	Composição	Precursor
sdZn400-1	1 h	400 °C	Fe, Zn, com serragem	01
sdZn500-1		500 °C		
sdZn600-1		600 °C		
sdZn700-1		700 °C		
sdZn400-2	2 h	400 °C		
sdZn500-2		500 °C		
sdZn600-2		600 °C		
sdZn700-2		700 °C		
Zn400-1	1 h	400 °C	Fe, Zn, sem serragem	02
Zn500-1		500 °C		
Zn600-1		600 °C		
Zn700-1		700 °C		
sdNi400-1	1 h	400 °C	Fe, Ni, com serragem	03
sdNi500-1		500 °C		
sdNi600-1		600 °C		
sdNi700-1		700 °C		
sdNi400-2	2 h	400 °C		
sdNi500-2		500 °C		
sdNi600-2		600 °C		
sdNi700-2		700 °C		
Ni400-1	1 h	400 °C	Fe, Ni, sem serragem	04
Ni500-1		500 °C		
Ni600-1		600 °C		
Ni700-1		700 °C		
sdCo400-1	1 h	400 °C	Fe, Co, com serragem	05
sdCo500-1		500 °C		
sdCo600-1		600 °C		
sdCo700-1		700 °C		
sdCo400-2	2 h	400 °C		
sdCo500-2		500 °C		
sdCo600-2		600 °C		
sdCo700-2		700 °C		
Co400-1	1 h	400 °C	Fe, Co, sem serragem	06
Co500-1		500 °C		
Co600-1		600 °C		
Co700-1		700 °C		

Quadro 1. Identificação das amostras com ferritas simples obtidas de acordo com o tempo (t) e a temperatura (T) de síntese (conclusão)

Amostra	t	T	Composição	Precursor
sdMn400-1	1 h	400 °C	Fe, Mn, com serragem	07
sdMn500-1		500 °C		
sdMn600-1		600 °C		
sdMn700-1		700 °C		
sdMn400-2	2 h	400 °C		
sdMn500-2		500 °C		
sdMn600-2		600 °C		
sdMn700-2		700 °C		
Mn400-1	1 h	400 °C	Fe, Mn, sem serragem	08
Mn500-1		500 °C		
Mn600-1		600 °C		
Mn700-1		700 °C		

2.1.2. Ferritas mistas

Além das ferritas simples, também foram produzidas as ferritas mistas de Mn-Zn ($\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), de Ni-Zn ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), de Co-Zn ($\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), de Ni-Mn ($\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), Co-Mn ($\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) e Co-Ni ($\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Para a ferrita de Ni-Zn, foram utilizados 0,2 mol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,05 mol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,05 mol de ZnCl_2 . Para a ferrita de Mn-Zn foram utilizados 0,2 mol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,05 mol de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 0,05 mol de ZnCl_2 . Para a ferrita de Co-Zn foram utilizados 0,2 mol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,05 mol de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,05 mol de ZnCl_2 . Para a ferrita de Ni-Mn foram utilizados 0,2 mol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,05 mol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,05 mol de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Para a ferrita de Co-Mn foram utilizados 0,2 mol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,05 mol de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,05 mol de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Finalmente, para a ferrita de Co-Ni foram utilizados 0,2 mol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,05 mol de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,05 mol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Para cada tipo de ferrita mista (6 tipos), foram utilizados 40 g de serragem. A metodologia utilizada foi praticamente a mesma das ferritas simples, mas adotando apenas o tempo de aquecimento para o qual foram obtidos os melhores resultados na etapa anterior (1h), o que totaliza 24 amostras de ferritas mistas. Outra diferença ocorreu na etapa de dissolução dos sais contendo os metais divalentes, os quais foram misturados na mesma solução para depois serem adicionados à solução contendo o hidróxido de ferro precipitado.

Isso permitiu que os dois cátions divalentes fossem adicionados simultaneamente à mistura. A Figura 11 mostra o esquema com as amostras obtidas.

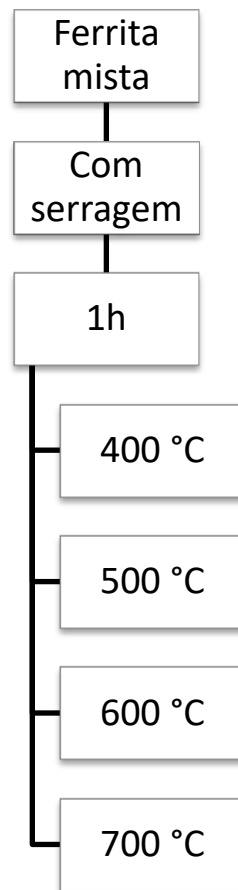


Figura 11. Representação esquemática das amostras sintetizadas para cada tipo de ferrita mista.

A identificação das amostras com ferritas mistas produzidas de acordo com as diferentes condições de síntese (composição, tempo e temperatura de aquecimento em mufla) está apresentada no Quadro 2. A nomenclatura empregada se inicia com “sd” (que remete à palavra *sawdust*), seguida dos metais divalentes utilizados e da temperatura de síntese. Nesse caso, a nomenclatura utilizada não apresenta o tempo de síntese, já que todas as amostras foram submetidas ao tempo de 1h.

Quadro 2. Identificação das amostras com ferritas mistas obtidas de acordo com o tempo (t) e a temperatura (T) de síntese

Amostra	t	T	Composição	Precursor
sdZnMn400	1 h	400 °C	Fe, Zn, Mn, com serragem	09
sdZnMn500		500 °C		
sdZnMn600		600 °C		
sdZnMn700		700 °C		
sdZnNi400	1 h	400 °C	Fe, Zn, Ni, com serragem	10
sdZnNi500		500 °C		
sdZnNi600		600 °C		
sdZnNi700		700 °C		
sdZnCo400	1 h	400 °C	Fe, Zn, Co, com serragem	11
sdZnCo500		500 °C		
sdZnCo600		600 °C		
sdZnCo700		700 °C		
sdNiMn400	1 h	400 °C	Fe, Ni, Mn, com serragem	12
sdNiMn500		500 °C		
sdNiMn600		600 °C		
sdNiMn700		700 °C		
sdCoMn400	1 h	400 °C	Fe, Co, Mn, com serragem	13
sdCoMn500		500 °C		
sdCoMn600		600 °C		
sdCoMn700		700 °C		
sdCoNi400	1 h	400 °C	Fe, Co, Ni, com serragem	14
sdCoNi500		500 °C		
sdCoNi600		600 °C		
sdCoNi700		700 °C		

2.2. Caracterização dos materiais produzidos

2.2.1. Difractometria de raios X

A composição mineralógica dos materiais sintetizados foi determinada por difratometria de raios X (DRX), utilizando-se o difratômetro multifuncional Panalytical X'Pert Pro PW 3040/60 equipado com 1800W, tubo de cobalto ($\text{CoK}\alpha$) e operado a 40 kV e 40 mA. Os espectros foram obtidos com irradiações de 4 a 80 $^{\circ}2\theta$, 0,02 $^{\circ}$ de incremento e 2 s de tempo de contagem a cada passo.

As amostras foram cuidadosamente trituradas em almofariz de ágata e dispostas em porta-amostras próprios do equipamento, empregando pressão suave com papel rugoso, de maneira a minimizar a orientação preferencial das partículas (Schwertmann and Cornell, 2000).

O tamanho dos cristalitos foi obtido pela equação de Scherrer (1918), apresentada na Equação 1. Para permitir os cálculos, as amostras foram trituradas juntamente com 10 % de Si (Sigma-Aldrich), utilizado como padrão interno.

$$L = \frac{K\lambda}{(\beta_o - \beta_p)\cos \theta} \quad \text{(Equação 1)}$$

onde L é o tamanho do cristalito na direção perpendicular aos planos da rede cristalina, K é uma constante relacionada com a forma do cristalito (0,9), λ é o comprimento de onda do raio X utilizado (0,1789 nm, para o tubo de Co), β_o é a largura à meia altura (LMA) observada para o pico mais intenso do mineral analisado (em radianos), β_p é a largura a meia altura do pico de difração do padrão (Si) e θ é o ângulo de difração (Klug and Alexander, 1974; Langford and Wilson, 1978).

2.2.2. Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização microestrutural e morfológica dos materiais obtidos foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando os equipamentos LEO 1430 VP e VEGA 3-TESCAN. A composição elementar foi analisada por sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV.

As análises foram realizadas no Núcleo de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal de Viçosa (<http://www.nmm.ufv.br/>) e também no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise da COPPE/UFRJ.

2.2.3. Superfície específica

A determinação da superfície específica e da distribuição do tamanho de poros dos materiais foi realizada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), que se baseia nas isotermas de adsorção e dessorção do gás N₂ a 77K (Brunauer et al., 1938; Fagerlund, 1973;

Gregg and Sing, 1991). Para essas análises, foi utilizado o equipamento da Quantachrome, modelo NOVA 2200, localizado no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), com instalações no campus da UFMG.

2.2.4. Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR) foram obtidos em equipamento Varian 660, equipado com acessório de ATR (GradiATR, com cristal de diamante). Os espectros foram obtidos no intervalo entre 4000 e 350 cm^{-1} , com 4 cm^{-1} de resolução e 16 varreduras acumuladas para formar o espectro final. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho do Departamento de Química da UFV.

2.2.5. Propriedades magnéticas

As curvas de magnetização e os parâmetros magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r) e coercitividade (H_c) foram obtidos em temperatura ambiente com a aplicação de um campo magnético de até 20 kOe. Foi utilizado o magnetômetro de amostra vibrante (VSM) modelo EZ9 da MicroSense, localizado no Laboratório de Magnetismo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Rendimento das amostras sintetizadas

Nos estudos onde existe preparo de carvão ativado ou compósitos contendo esse material, o rendimento é geralmente definido como o peso final do produto obtido após lavagem e secagem, dividido pelo peso inicial das matérias-primas utilizadas (Prahas et al., 2008). No presente estudo, os rendimentos foram calculados em duas etapas: i) para os precursores obtidos após lavagem e secagem em estufa (Tabela 1) e ii) para cada amostra obtida a partir dos precursores, após pirólise em mufla nas diferentes temperaturas testadas (Tabela 2).

Tabela 1. Rendimentos obtidos para os precursores após lavagem e secagem

Precursor	Rendimento
01	51.0%
02	30.2%
03	45.3%
04	28.7%
05	45.3%
06	32.1%
07	50.7%
08	28.0%
09	48.7%
10	50.5%
11	50.2%
12	55.5%
13	46.7%
14	46.3%

O rendimento obtido para os precursores contendo serragem na composição ficou entre 45.3 e 55.5%, ao passo que os precursores preparados sem a utilização de serragem apresentaram rendimento entre 28.0 e 32.1%. Essa diferença pode ser explicada pela dificuldade de floculação e sedimentação das partículas durante a etapa de lavagem dos materiais em que a serragem não estava presente na composição, levando a uma maior perda de material a cada lavagem.

Tabela 2. Rendimentos obtidos para cada amostra após pirólise

Amostra	Rendimento	Amostra	Rendimento	Amostra	Rendimento
sdZn400-1	65.6%	sdCo400-1	58.7%	sdZnMn400	56.3%
sdZn500-1	56.7%	sdCo500-1	50.7%	sdZnMn500	57.5%
sdZn600-1	56.7%	sdCo600-1	41.0%	sdZnMn600	52.3%
sdZn700-1	38.7%	sdCo700-1	38.0%	sdZnMn700	46.7%
sdZn400-2	56.7%	sdCo400-2	53.5%	sdZnNi400	57.4%
sdZn500-2	53.9%	sdCo500-2	47.0%	sdZnNi500	53.5%
sdZn600-2	51.5%	sdCo600-2	36.3%	sdZnNi600	45.6%
sdZn700-2	36.7%	sdCo700-2	37.7%	sdZnNi700	37.6%
Zn400-1	86.7%	Co400-1	84.5%	sdZnCo400	62.8%
Zn500-1	88.3%	Co500-1	81.4%	sdZnCo500	57.3%
Zn600-1	86.0%	Co600-1	80.9%	sdZnCo600	50.7%
Zn700-1	85.0%	Co700-1	87.8%	sdZnCo700	35.3%
sdNi400-1	58.5%	sdMn400-1	57.3%	sdNiMn400	50.9%
sdNi500-1	52.0%	sdMn500-1	53.1%	sdNiMn500	45.6%
sdNi600-1	38.7%	sdMn600-1	50.6%	sdNiMn600	36.7%
sdNi700-1	35.3%	sdMn700-1	46.7%	sdNiMn700	32.7%
sdNi400-2	50.3%	sdMn400-2	53.7%	sdCoMn400	57.7%
sdNi500-2	46.9%	sdMn500-2	52.7%	sdCoMn500	49.0%
sdNi600-2	36.0%	sdMn600-2	47.4%	sdCoMn600	43.1%
sdNi700-2	34.7%	sdMn700-2	38.0%	sdCoMn700	38.1%
Ni400-1	85.0%	Mn400-1	86.0%	sdCoNi400	59.0%
Ni500-1	91.0%	Mn500-1	84.2%	sdCoNi500	51.5%
Ni600-1	80.0%	Mn600-1	83.0%	sdCoNi600	41.1%
Ni700-1	87.0%	Mn700-1	84.3%	sdCoNi700	37.0%

Nessa segunda tabela é possível perceber que o rendimento das amostras contendo serragem foi inferior (32.7 a 65.6%) ao das amostras que não continham essa matéria-prima na composição (80 a 91%). Isso já era esperado, já que uma parte da serragem é perdida na forma de gases como o CO₂ e o H₂ durante o aquecimento, principalmente no início do processo, quando ainda existe gás O₂ atmosférico no interior dos cilindros utilizados para a pirólise.

Nas amostras contendo serragem, é possível observar que quanto maior a temperatura e o tempo de pirólise, menor o rendimento obtido. Já nas amostras sem serragem, não foi verificada essa diferença de acordo com a temperatura, ou seja, o rendimento não ficou menor com o aumento da temperatura.

Chowdhury et al. (2016) avaliaram a influência da temperatura na obtenção de biocarvão derivado de serragem de madeira e observaram que o rendimento caiu de 66.46 para 24.56 % quando a temperatura de pirólise aumentou de 350 para 550 °C. De modo

similar, Keiluweit et al. (2010) reportaram uma queda de 62.2 para 28.4 % no rendimento de biocarvão obtido com serragem de madeira ao elevar a temperatura de 300 para 500 °C, chegando a um rendimento de 22.0 % na temperatura de 700 °C. Esses resultados estão de acordo com o presente estudo e mostram que uma maior temperatura de síntese leva a um menor rendimento quando substâncias orgânicas estão presentes no precursor.

3.2. DRX

3.2.1. Ferritas simples

Os padrões de difração observados para o precursor 01 (contendo Fe, Zn e serragem na composição) e para as amostras obtidas após pirólise em diferentes temperaturas (400 a 700 °C) durante 1 hora são apresentados na Figura 12. As reflexões da ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) começaram a aparecer já no precursor (amostra que não passou por pirólise na mufla), apesar da baixa intensidade dos picos. Na temperatura mais baixa (amostra sdZn400-1), ocorreu a formação de picos mais bem formados de ZnFe_2O_4 e também foi possível notar a ausência de impurezas, ou seja, ocorreu a formação de uma única fase mineral sem a formação de fases cristalinas secundárias. Na temperatura de 500 °C (amostra sdZn500-1), o mineral zincita (ZnO) começou a se formar e seus picos se tornaram cada vez mais nítidos à medida que a temperatura de pirólise aumentou de 500 até 700 °C. Na temperatura de 700 °C (amostra sdZn700-1), verificou-se a formação dos minerais ZnFe_2O_4 , ZnO e, ainda, picos referentes ao ferro metálico (ferro de valência zero, Fe^0) em $d = 0.203$ e 0.143 nm.

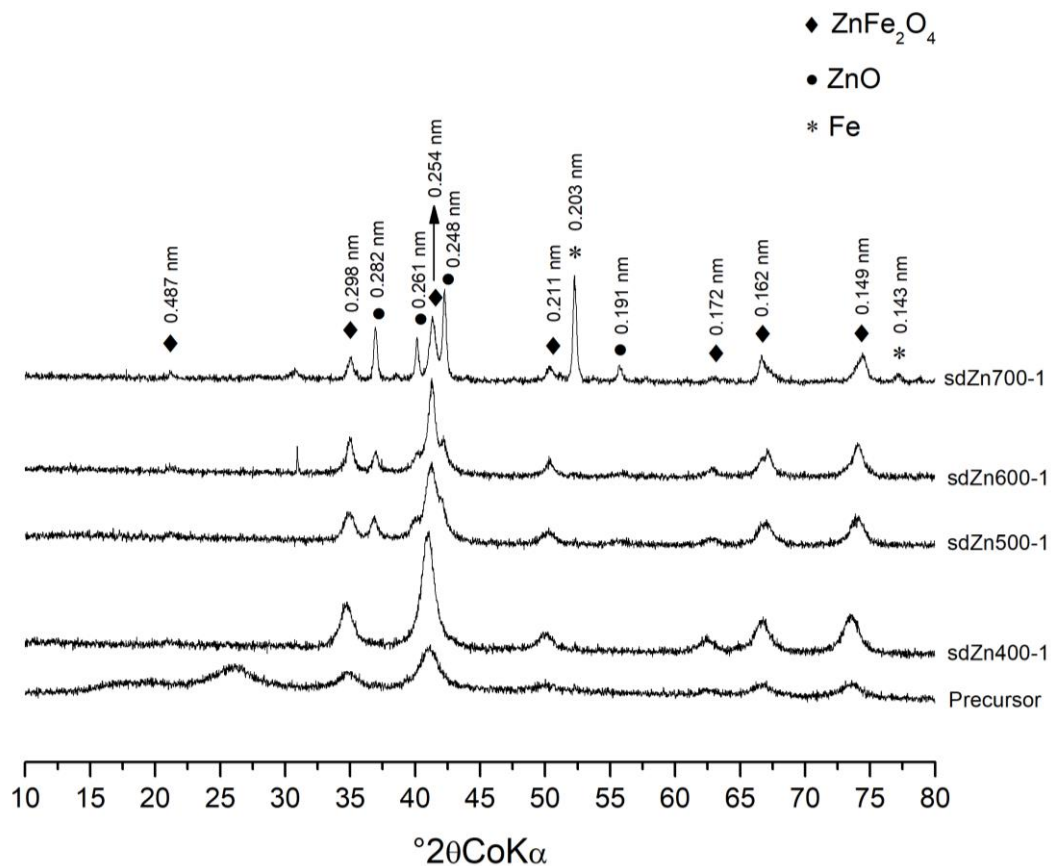
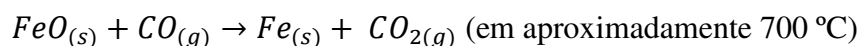
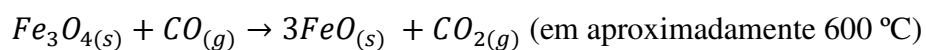
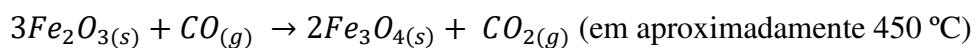
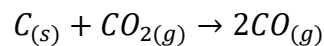
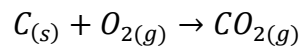


Figura 12. Padrões de DRX observados para o precursor 01 (Zn + Fe + serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 1h.

As reações químicas apresentadas a seguir detalham como ocorre o processo de redução do Fe^{3+} (presente em óxidos de ferro como a hematita) até chegar ao Fe^0 (ferro metálico ou ferro zero-valente) na presença de carbono (Deng et al., 2022; Hosford, 2012):

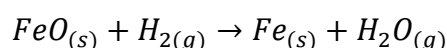
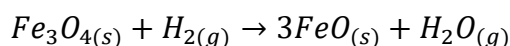
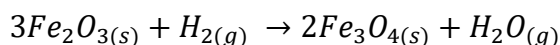


Ao comparar as reações apresentadas com o processo de síntese utilizado, é possível compreender que no início do processo de aquecimento em mufla, o O_2 ainda está presente no ambiente e uma parte do carbono sofre combustão completa, produzindo CO_2 . Aos poucos o

oxigênio vai sendo consumido no interior dos reatores e, então, a reação entre o carbono e o CO₂ passa a ser predominante, produzindo CO. O monóxido de carbono produzido reage com o óxido de Fe, promovendo sua redução e produzindo CO₂. O dióxido de carbono resultante reage novamente com o carbono da serragem para formar mais CO que, por sua vez, reduz ainda mais o Fe. Esse processo vai se repetindo até que, em aproximadamente 700 °C, o Fe é reduzido a Fe⁰.

Essa sequência de reações é comumente utilizada nas siderúrgicas para produção de aço. A fonte de carbono normalmente utilizada é o coque, um produto obtido a partir do carvão. No caso específico da produção de aço, utiliza-se também o calcário como matéria-prima, tendo como objetivo produzir reações que removem impurezas existentes no minério de ferro, como enxofre e fósforo (Hosford, 2012).

Além das reações apresentadas anteriormente, as quais destacam o papel redutor do CO, também existem as reações causadas pelo H₂, outro gás liberado na pirólise do carbono orgânico com capacidade de reduzir os óxidos de ferro (Deng et al., 2022):



Zhao et al. (2019) realizaram a pirólise de hematita misturada com palha de trigo e verificaram que um aquecimento de 20 min a 700 °C foi capaz de transformar toda a hematita em magnetita. O tempo de aquecimento de 1 h na temperatura de 800 °C levou à formação do mineral wustita (FeO) e do Fe⁰. Os autores do estudo concluíram que a presença de CO, H₂ e outros agentes redutores na palha de trigo promoveram a redução do Fe existente na hematita durante o processo. Esses resultados estão de acordo com as reações químicas apresentadas e apresentam grande semelhança com o novo método de síntese proposto.

Entretanto, no presente estudo não ocorreu a formação de FeO como fase intermediária antes da formação do ferro metálico, o que pode ser devido à maior quantidade de serragem utilizada, que foi de aproximadamente 37% da massa total do precursor. O trabalho de Deng et al. (2022), por exemplo, utilizou 10% de serragem na mistura com rejeito de minério de Fe e obteve FeO nas temperaturas de 700 e 750 °C.

Já a formação da zincita parece ser comum ao utilizar Fe, Zn e substâncias orgânicas como precursores em temperaturas mais elevadas de síntese. Ge et al. (2019) relataram a formação de ZnO ao sintetizar ferrita de Zn na presença de formaldeído fenólico em temperaturas acima de 600 °C. Nas temperaturas de 500 e 550 °C, os autores demonstraram a formação da ferrita sem a presença de fases secundárias, o que corrobora os resultados obtidos no presente estudo.

As amostras obtidas a partir do precursor 01 com o dobro de tempo de aquecimento em mufla (2h) apresentaram resultados similares (Figura 13), com exceção apenas nas intensidades de alguns picos. É possível notar que na amostra obtida com a temperatura mais elevada (sdZn700-2), a razão entre a intensidade dos picos de Fe metálico e ferrita de Zn aumentou bastante, indicando o favorecimento na formação dessa fase cristalina secundária com um maior tempo de aquecimento.

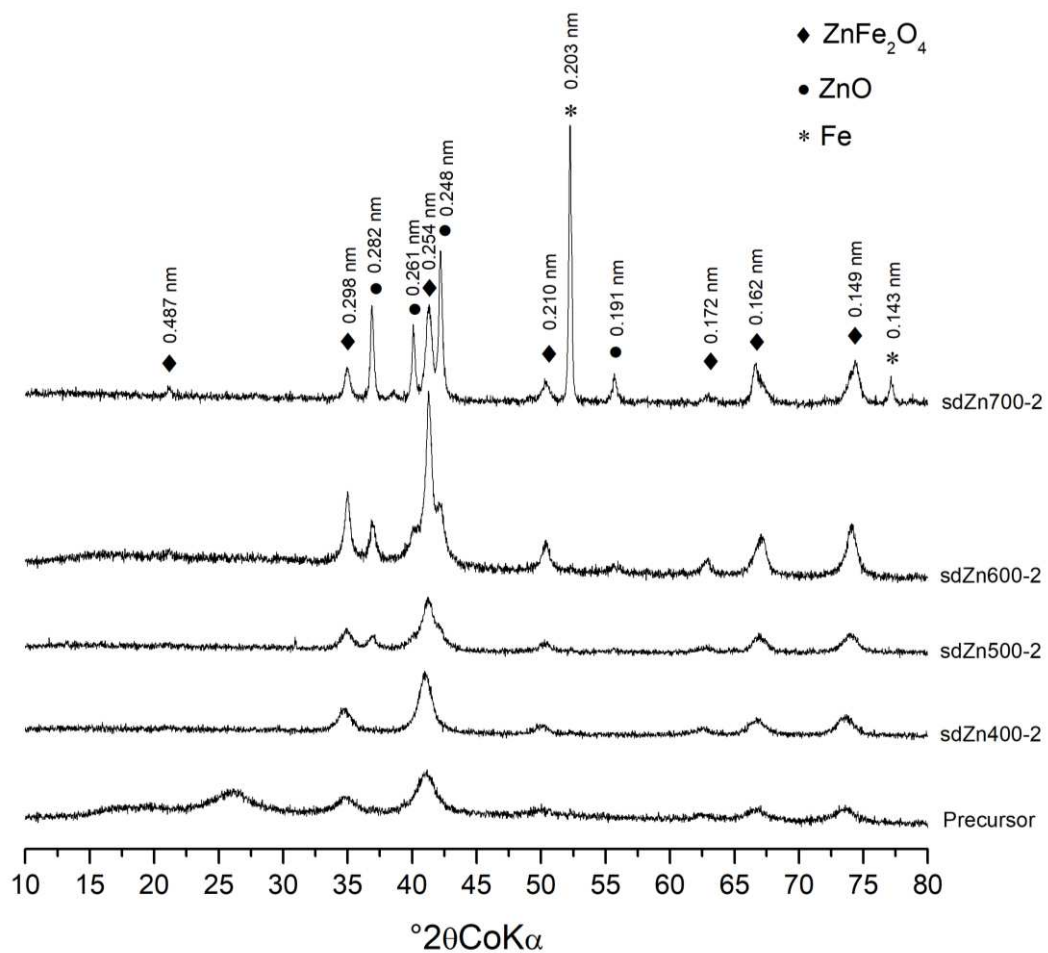


Figura 13. Padrões de DRX observados para o precursor 01 (Zn + Fe + serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 2 h.

Na ausência de serragem no precursor (Figura 14), verificou-se a formação de hematita com cristalinidade crescente à medida que a temperatura aumentou de 400 para 700 °C. A ferrita de zinco também começou a se formar na temperatura de 400 °C (amostra Zn400-1), com picos de difração pouco pronunciados, e teve sua cristalinidade aumentada à medida que a temperatura foi elevada até 700 °C (amostra Zn700-1), conforme verificado pelos picos de maior intensidade e de menor largura. Contudo, em todas as temperaturas testadas foi possível perceber que a hematita é o principal mineral formado quando não existe serragem na composição do material precursor.

Os picos de difração apresentados pela ferrita de Zn nas amostras obtidas dos precursores 01 e 02 foram coerentes com aqueles encontrados em Naseri et al. (2011), Dehghani et al. (2017), Atif et al. (2006), Al Yaqoob et al. (2019) e Laokul et al. (2011).

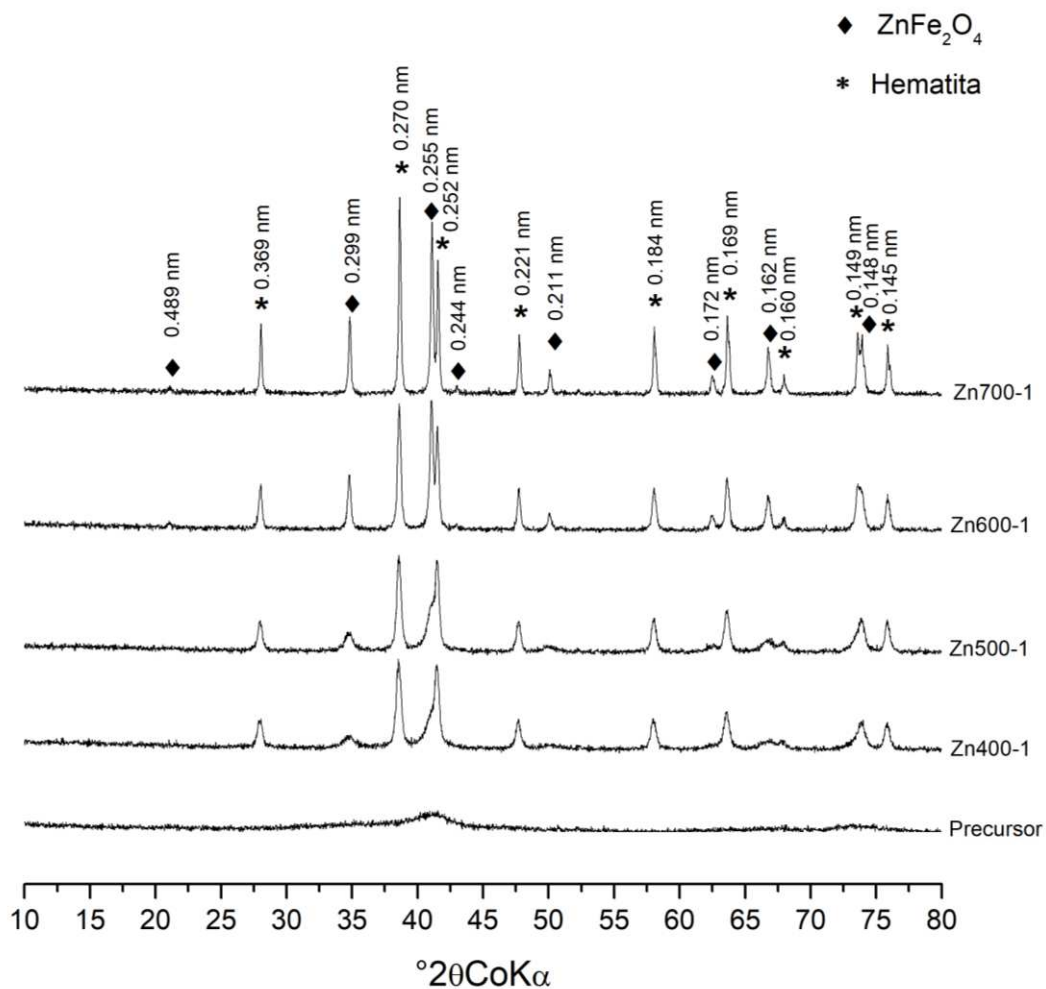


Figura 14. Padrões de DRX observados para o precursor 02 (Zn + Fe, sem serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 1 h.

Para as amostras sintetizadas a partir do precursor 03, contendo Ni, Fe e serragem em sua composição, foram obtidos os difratogramas apresentados na Figura 15. Os padrões de difração das amostras sdNi400-1 e sdNi500-1 (obtidas com temperatura de síntese de 400 e 500 °C, respectivamente) foram bastante similares, sendo possível notar as reflexões para a ferrita de Ni (NiFe_2O_4) e, também, picos de baixa intensidade referentes à liga FeNi em $d = 0.207$ e 0.179 nm. Contudo, a ferrita obtida na amostra sdNi500-1 apresentou cristalinidade ligeiramente superior, conforme verificado pela maior intensidade e menor largura dos picos. Além disso, a amostra sdNi500-1 foi a única em que se identificou os picos exclusivos da maghemita em $d = 0.591$, 0.374 e 0.342 nm (Chichagov et al., 2001; Kim et al., 2012), o que indica a coexistência de ferrita de Ni e maghemita no material. Também é possível notar um aumento dos picos em $d = 0.296$ e 0.252 nm, corroborando o raciocínio anterior. Já as amostras sdNi600-1 e sdNi700-1 (obtidas a 600 e 700 °C, respectivamente) exibiram desempenho inferior para a obtenção da ferrita de Ni. Nessas duas amostras, os picos da fase cristalina secundária (FeNi) apresentaram intensidade muito superior em relação aos picos da ferrita.

A liga FeNi, comumente denominada “permalloy” na literatura, é um material ferromagnético macio utilizado em diversas aplicações que requerem uma baixa coercitividade e uma alta permeabilidade magnética (Boonsong et al., 2018; Gupta et al., 2008; Lamrani et al., 2016; O’Handley, 2000). Na forma de nanopartículas, esse material apresenta usos em comum com as ferritas, como na composição de ferrofluidos, no tratamento contra o câncer por hipertermia e na remoção de metais pesados de águas contaminadas (Boonsong et al., 2018).

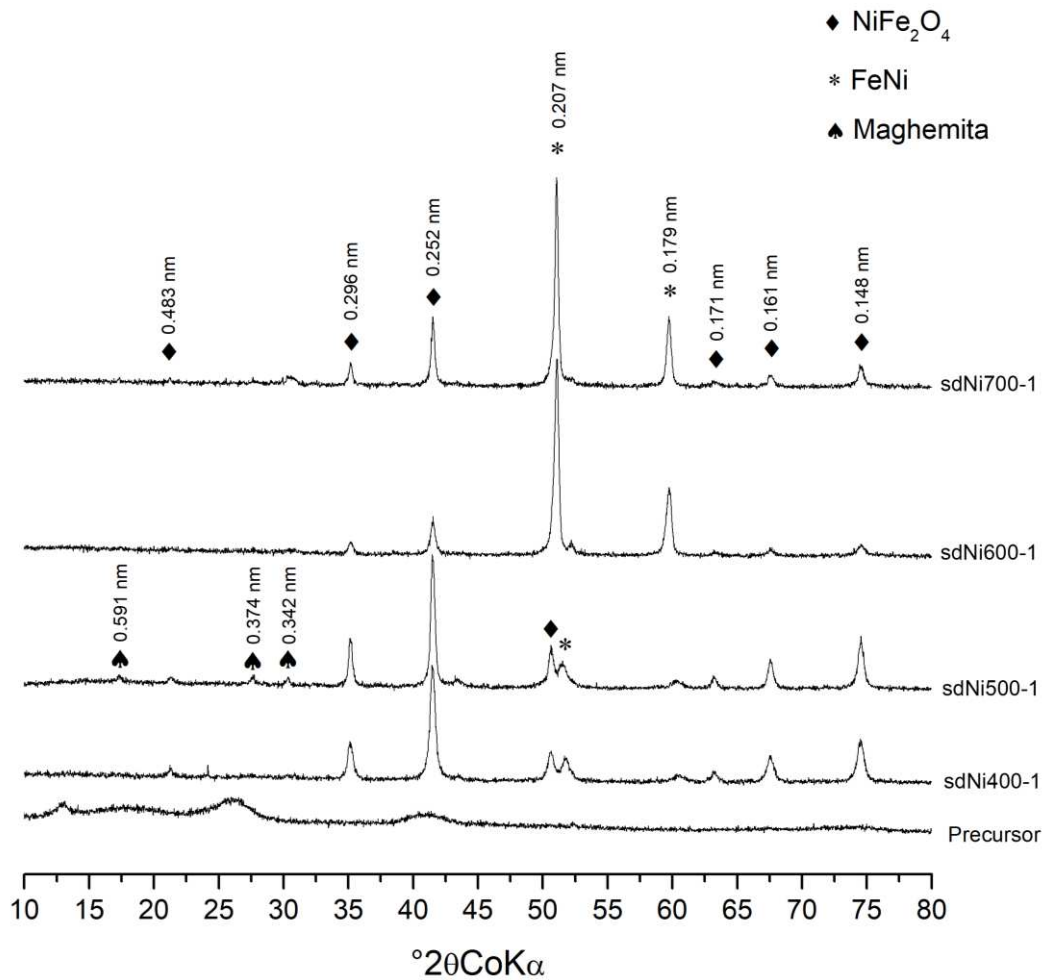


Figura 15. Padrões de DRX observados para o precursor 03 (Ni + Fe + serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 1 h.

Para as amostras obtidas do precursor 03 após 2h de aquecimento (Figura 16), a maior diferença foi verificada para o material submetido à temperatura de 700 °C (amostra sdNi700-2). As reflexões específicas da maghemita foram verificadas e, além disso, a formação de um pequeno pico em $d = 0.270$ nm indicou o início da formação de hematita, o que não ocorreu para o menor tempo de reação (amostra sdNi700-1).

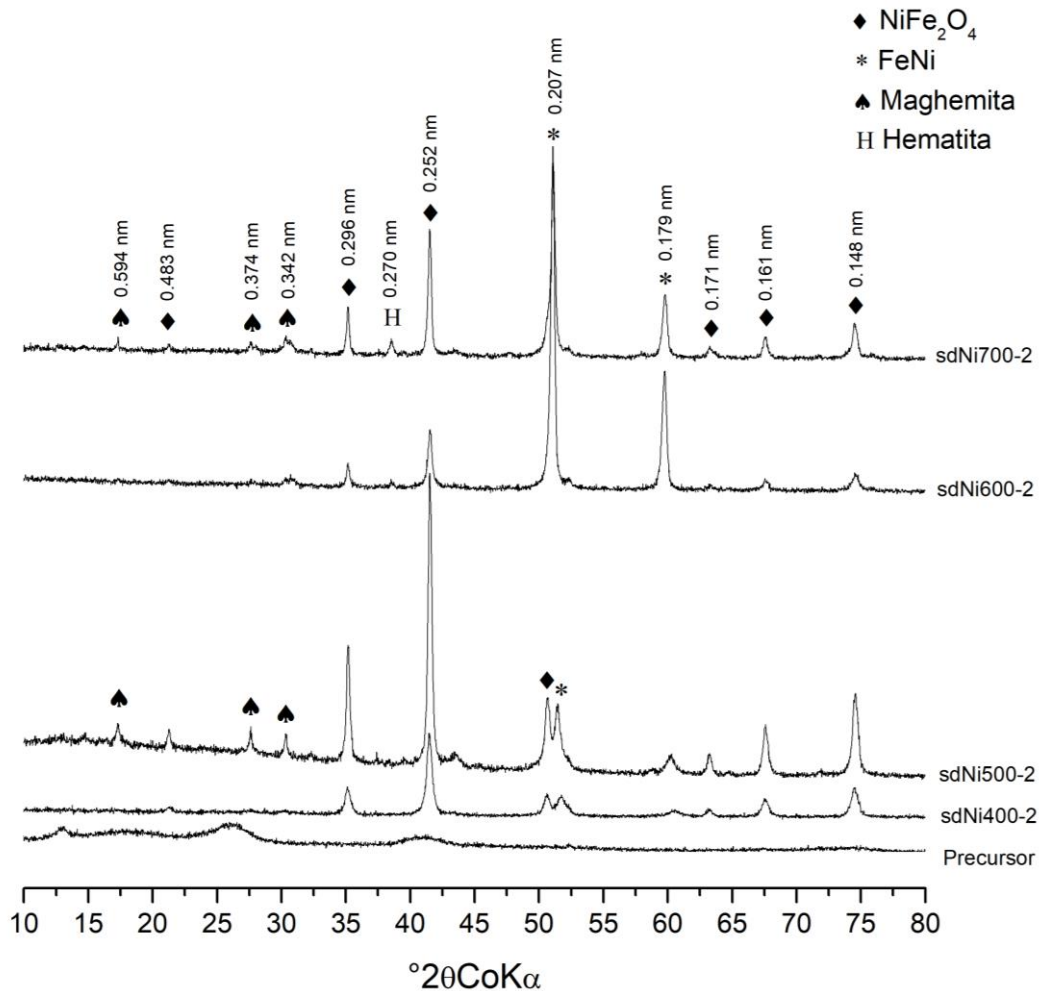


Figura 16. Padrões de DRX observados para o precursor 03 (Ni + Fe + serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 2 h.

O precursor 04, contendo Ni e Fe, sem serragem, deu origem às amostras Ni400-1 a Ni700-1, apresentadas no difratograma da Figura 17. Em todas as temperaturas testadas, foi possível notar a presença de hematita e ferrita de Ni, sendo alguns picos de valores muito próximos para os dois minerais ($d = 0.252, 0.170$ e 0.160 nm). A cristalinidade de ambos os minerais cresceu à medida que a temperatura testada aumentou. Contudo, na temperatura mais elevada (amostra Ni700-1) ocorreu um aumento na proporção da ferrita de Ni, uma vez que os picos desse mineral se tornaram mais intensos, enquanto os da hematita não sofreram variação.

Os picos de difração apresentados pela ferrita de Ni nas amostras obtidas dos precursores 03 e 04 foram coerentes com aqueles encontrados em Balaji et al. (2005), Narang and Pubby (2021), Parthasarathi et al. (2011) e Sunny et al. (2010).

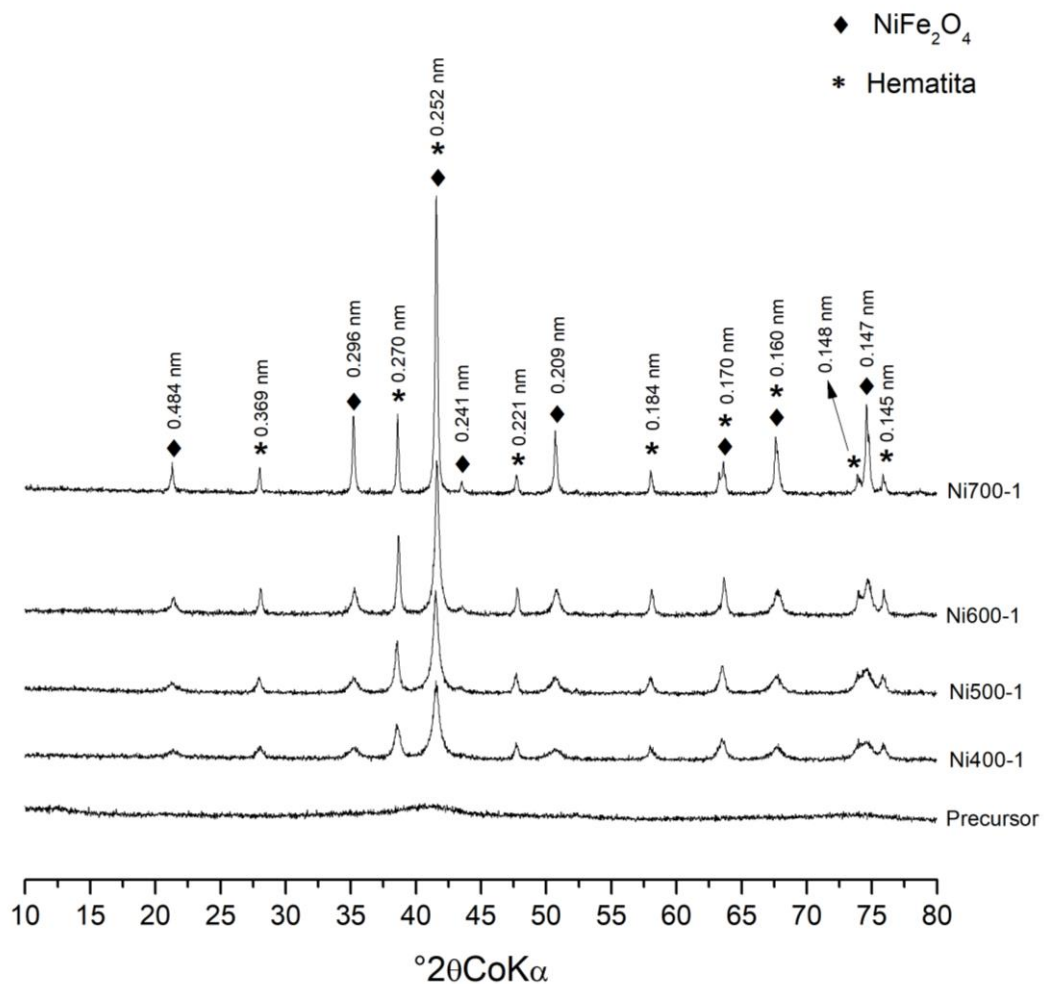


Figura 17. Padrões de DRX observados para o precursor 04 (Ni + Fe, sem serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 1 h.

Para as amostras obtidas a partir do precursor 05, contendo Fe, Co e serragem, somente o material submetido à temperatura de 400 °C (amostra sdCo400-1) apresentou a formação de ferrita de Co sem fases minerais secundárias (Figura 18). Os picos referentes ao Fe metálico começaram a se formar na temperatura de síntese de 500 °C (amostra sdCo500-1) e se tornaram mais intensos nas temperaturas de 600 e 700 °C (amostras sdCo600-1 e sdCo700-1).

As amostras obtidas com 2h de aquecimento a partir desse mesmo precursor não apresentaram diferenças expressivas (Figura 19), o que demonstra que o tempo de 1h é mais apropriado para a formação dos minerais de interesse com um menor gasto de energia e, ao mesmo tempo, um maior rendimento dos produtos.

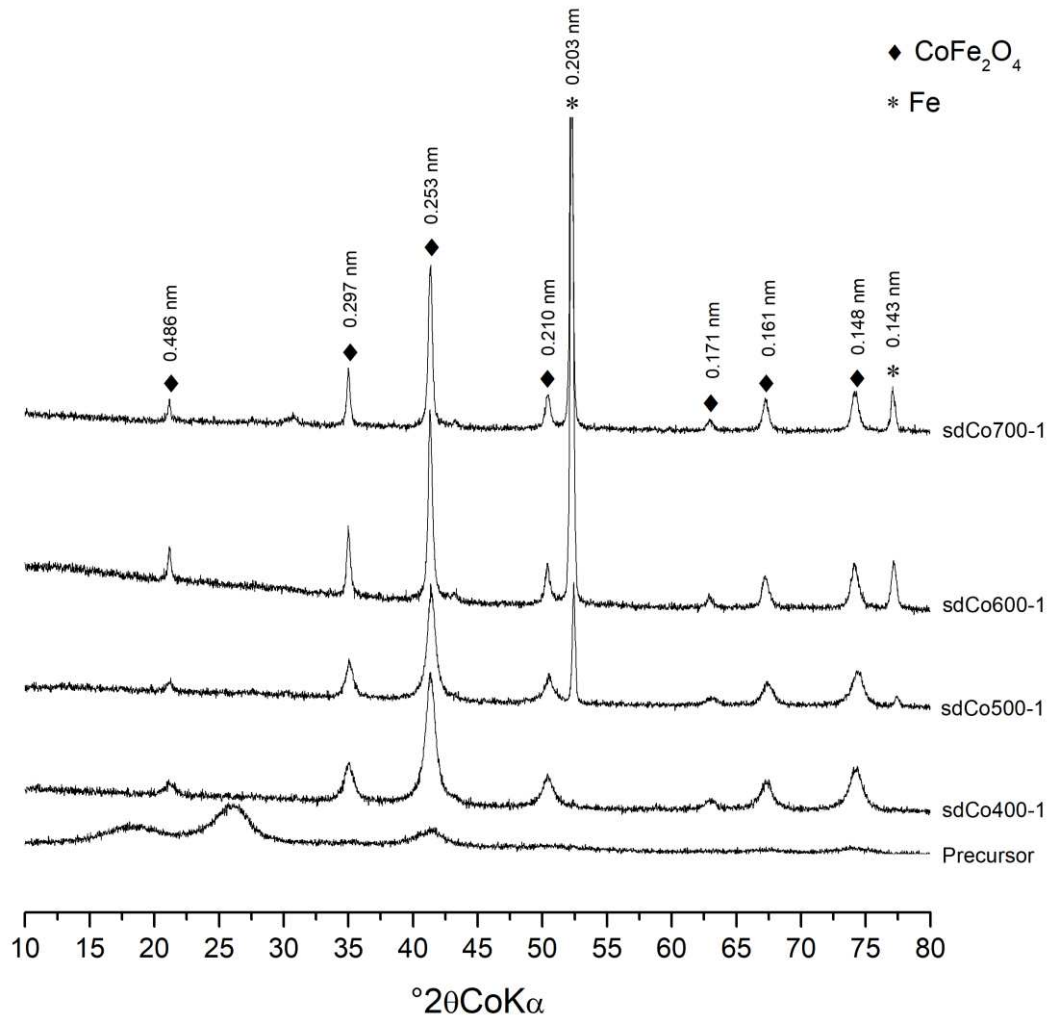


Figura 18. Padrões de DRX observados para o precursor 05 (Co + Fe + serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 1 h.

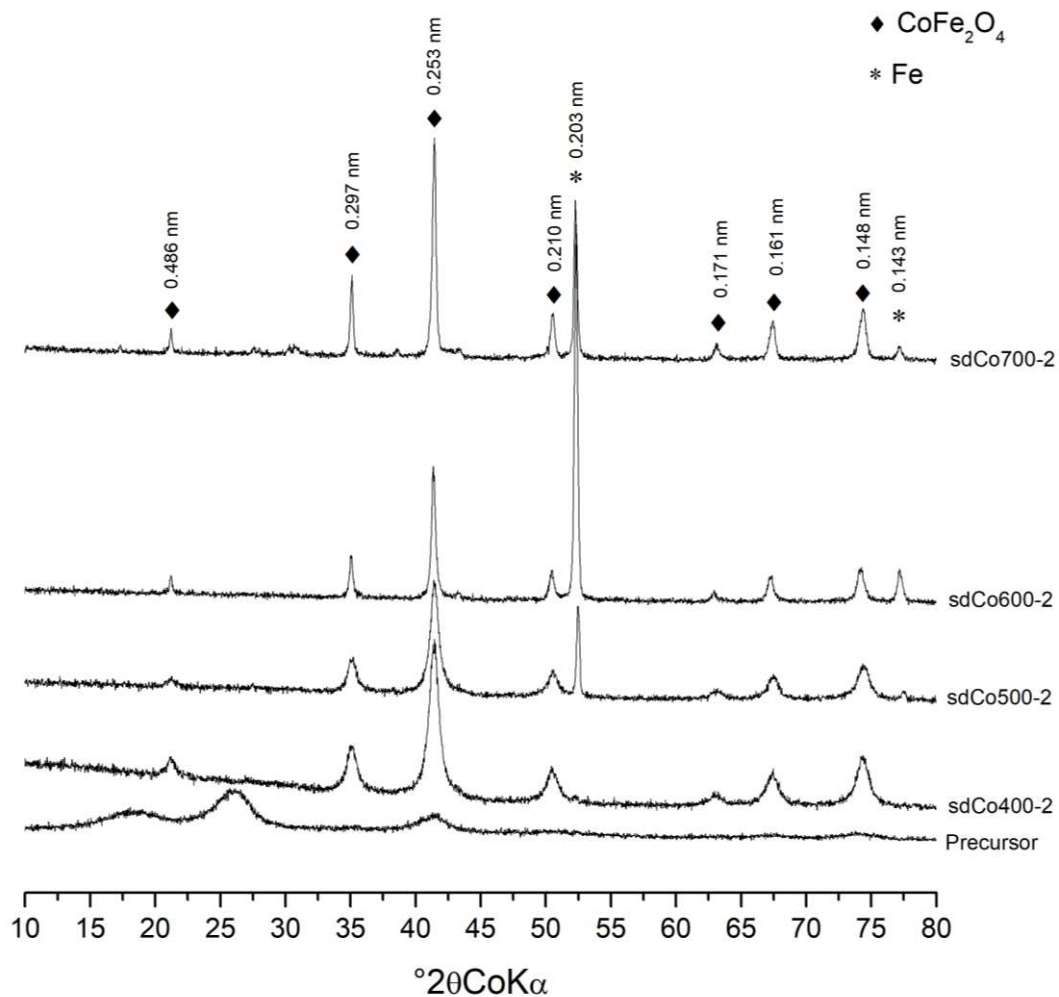


Figura 19. Padrões de DRX observados para o precursor 05 (Co + Fe + serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 2 h.

Já nas amostras obtidas a partir do precursor 06, contendo Fe e Co, sem serragem, verificou-se a presença de hematita juntamente com a ferrita de Co em todas as temperaturas de síntese utilizadas (Figura 20). Contudo, à medida que a temperatura aumentou, os picos de hematita foram reduzidos até praticamente desaparecerem em 700 °C (amostra Co700-1), ao passo que os picos da ferrita de Co se tornaram cada vez mais intensos e com menor largura, indicando maior proporção desse último mineral, além de maior cristalinidade. Esses resultados sugerem que a hematita foi se tornando cada vez menos estável termodinamicamente, favorecendo a formação da ferrita. Isso pode ser devido à maior possibilidade do Fe reagir com o Co, tanto pela maior temperatura, quanto pelo maior tempo necessário para alcançar temperaturas mais elevadas na mufla.

Os picos de difração apresentados pela ferrita de Co nas amostras obtidas dos precursores 05 e 06 foram coerentes com aqueles encontrados em Cunha et al. (2019), Reddy and Lee (2014), Ramu et al. (2021), Baraliya and Joshi (2014), Al Yaqoob et al. (2019), Mohamed et al. (2010) e Naseri et al. (2012).

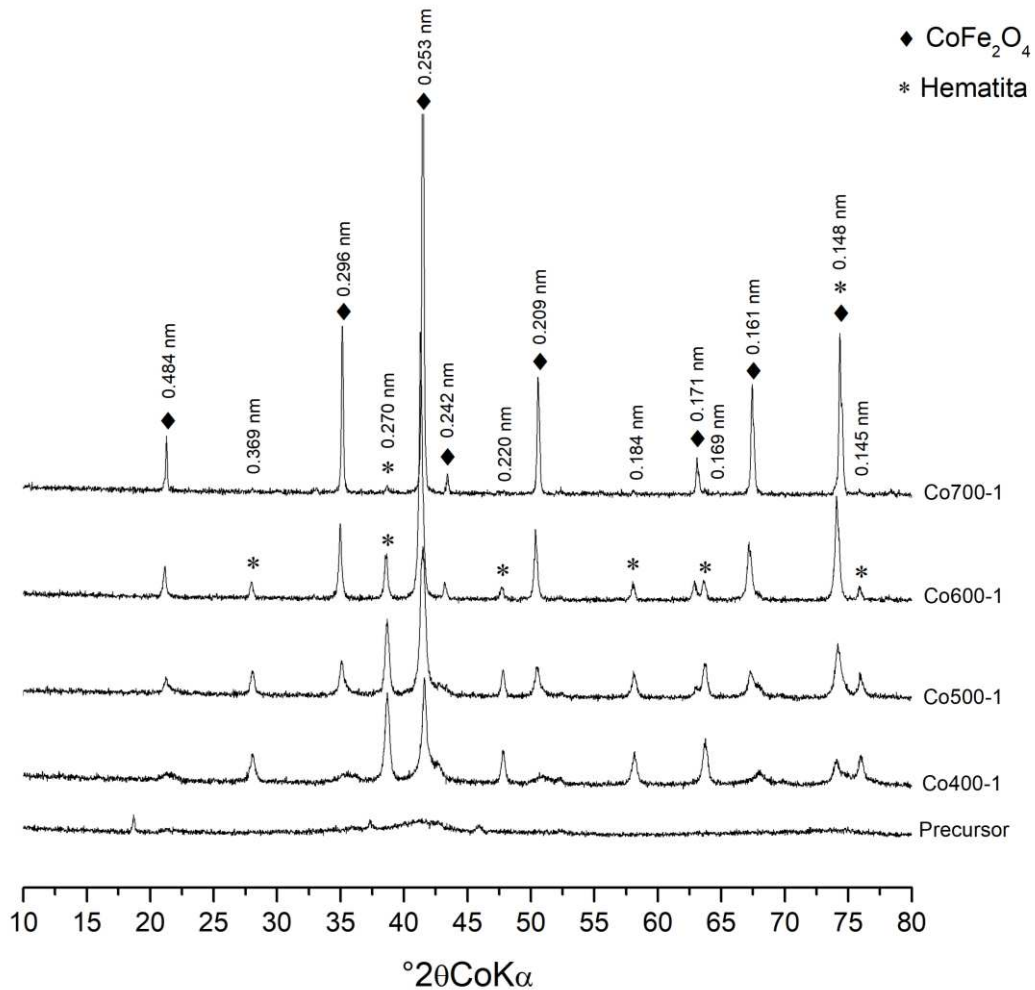


Figura 20. Padrões de DRX observados para o precursor 06 (Co + Fe, sem serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 1 h.

Finalmente, para as amostras obtidas a partir do precursor 07, contendo Fe, Mn e serragem, a ferrita de Mn foi a única fase cristalina formada em todas as temperaturas selecionadas (Figura 21). A amostra obtida a 700 °C (sdMn700-1) apresentou picos mais intensos e com menor largura à meia altura para o mineral formado, indicando maior cristalinidade. Os materiais obtidos com 2h de aquecimento também não apresentaram fases minerais secundárias em nenhuma temperatura (Figura 22). Nesse caso, no entanto, não houve diferença expressiva na intensidade dos picos formados na temperatura mais elevada.

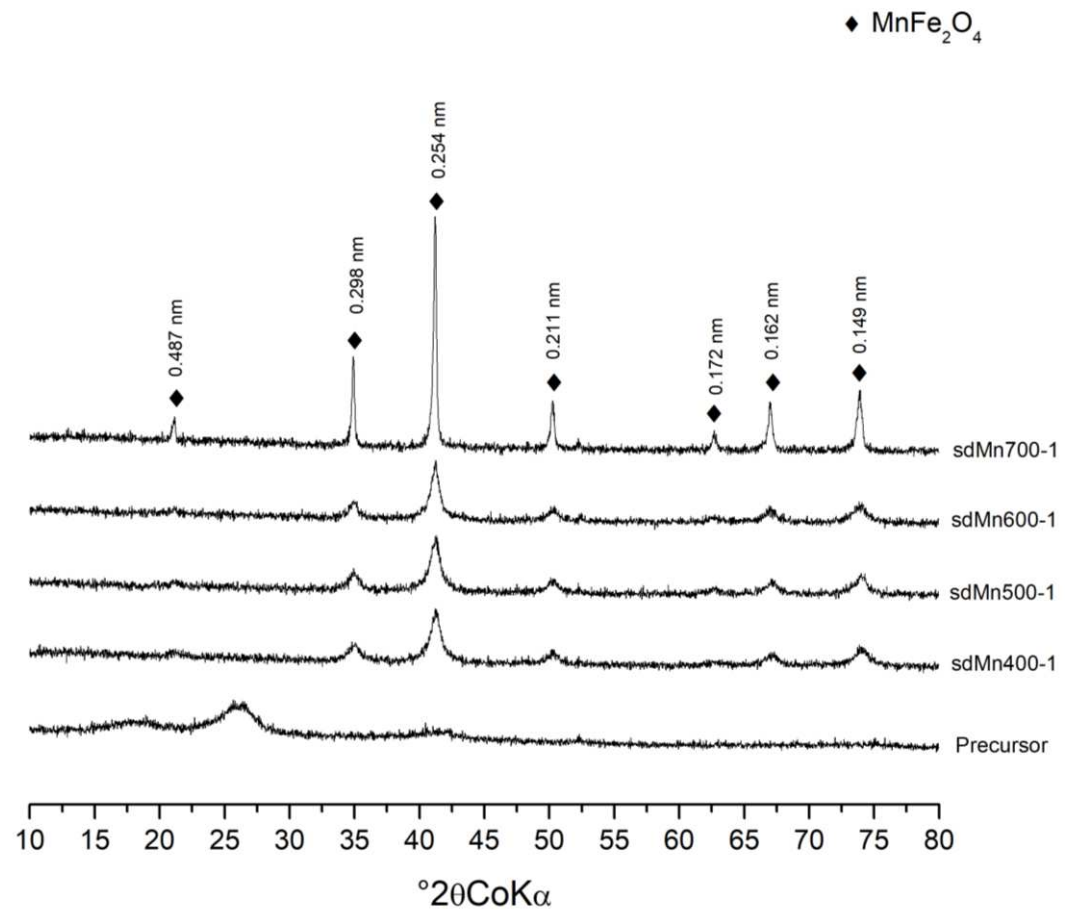


Figura 21. Padrões de DRX observados para o precursor 07 (Mn + Fe + serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 1 h.

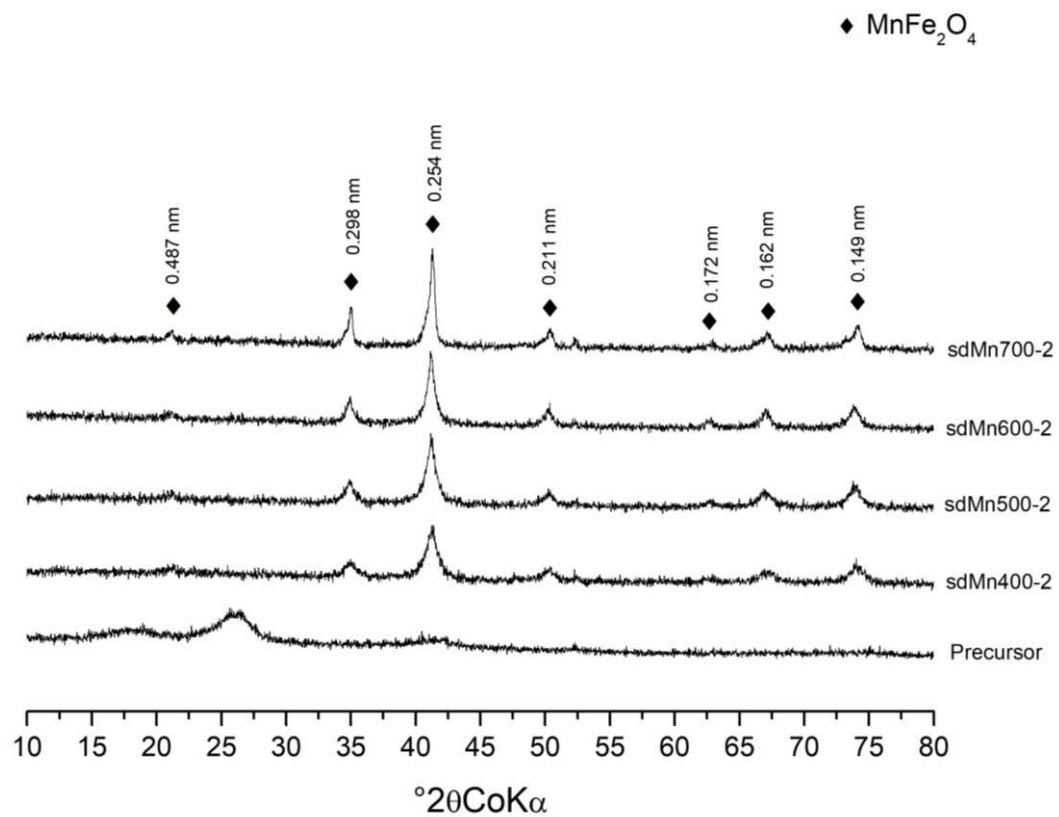


Figura 22. Padrões de DRX observados para o precursor 07 (Mn + Fe + serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 2 h.

Os picos de difração apresentados pela ferrita de Mn nas amostras obtidas do precursor 07 foram coerentes com aqueles encontrados em Asadi et al. (2020) e Naseri et al. (2012).

Já as amostras formadas a partir do precursor 08, contendo Fe e Mn, sem serragem, apresentaram apenas a hematita como fase cristalina (Figura 23). Foi possível notar que a intensidade dos picos aumentou de acordo com a temperatura de síntese utilizada.

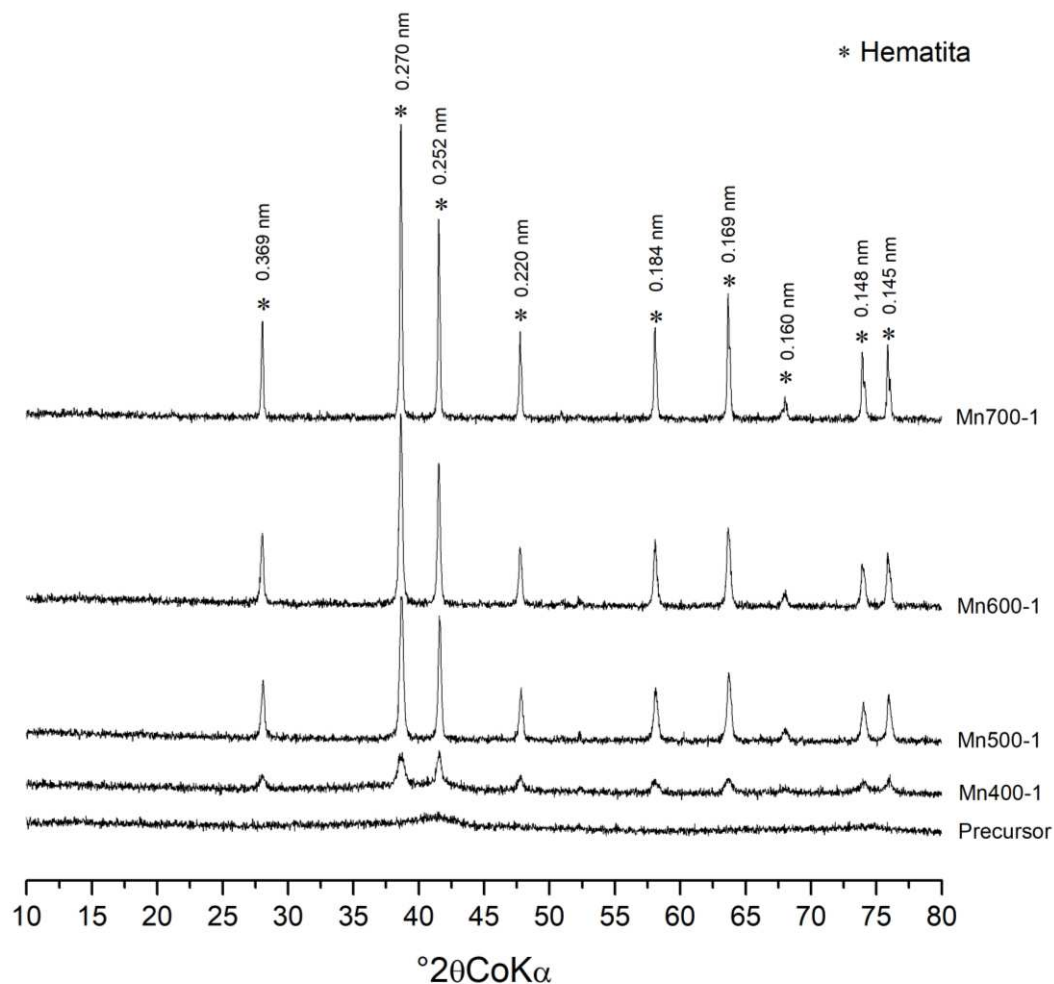


Figura 23. Padrões de DRX observados para o precursor 08 (Mn + Fe, sem serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 1 h.

Nota-se que as amostras obtidas a partir dos precursores sem serragem na composição (02, 04, 06 e 08) apresentaram tendência similar de formação de hematita em todas as temperaturas testadas, seja como mineral principal ou como fase cristalina secundária. Além disso, houve a necessidade de temperaturas mais elevadas para a obtenção de picos mais bem definidos para as ferritas e, no caso da ferrita de Mn, esses picos não foram verificados em nenhuma das temperaturas testadas. Isso mostra que a serragem é uma matéria-prima fundamental para a obtenção das ferritas com o mínimo de impurezas na nova metodologia utilizada.

Esses resultados guardam bastante semelhança com estudos que demonstraram a necessidade de algum material orgânico para a formação de maghemita a partir do aquecimento da goethita, hematita ou ferridrita os quais são óxidos de Fe comumente encontrados em solos de climas tropicais (Grogan et al., 2003; Ketterings et al., 2000; Taylor

and Schwertmann, 1974; Van der Marel, 1951). Isso indica que o mecanismo de formação das ferritas produzidas com a nova metodologia é muito similar ao descrito para a maghemita anteriormente, tendo-se como característica importante a redução do Fe durante o aquecimento das amostras, seguida de uma reoxidação durante o resfriamento até retornar à temperatura ambiente (Campbell et al., 1997).

Por fim, os padrões de difração obtidos para as amostras sintetizadas durante 1 h e 2 h foram muito semelhantes, ao passo que o rendimento foi inferior ao adotar o maior tempo de síntese e o gasto de energia foi maior. Dessa forma, o tempo de 1 h foi considerado o mais apropriado para a síntese dos materiais e foi o único tempo empregado na síntese das ferritas mistas, que serão apresentadas no próximo tópico.

3.2.2. Ferritas mistas

Os padrões de difração observados para o precursor 09 (contendo Fe, Zn, Mn e serragem na composição) e para as amostras obtidas após pirólise durante 1h nas temperaturas de 400 a 700 °C são apresentados na Figura 24. Picos de difração referentes à hematita foram verificados no precursor, o que não ocorreu em nenhum dos demais precursores utilizados para ferritas simples ou ferritas mistas. Nas amostras obtidas após pirólise (sdZnMn400 a sdZnMn700), os picos de hematita deixaram de aparecer, dando lugar aos picos da ferrita mista de Mn-Zn sem a presença de fases secundárias.

Os picos de difração apresentados pela ferrita de Mn-Zn foram coerentes com aqueles encontrados em Praveena et al. (2012), Zheng et al. (2008), Giri et al. (2005) e Deepty et al. (2019).

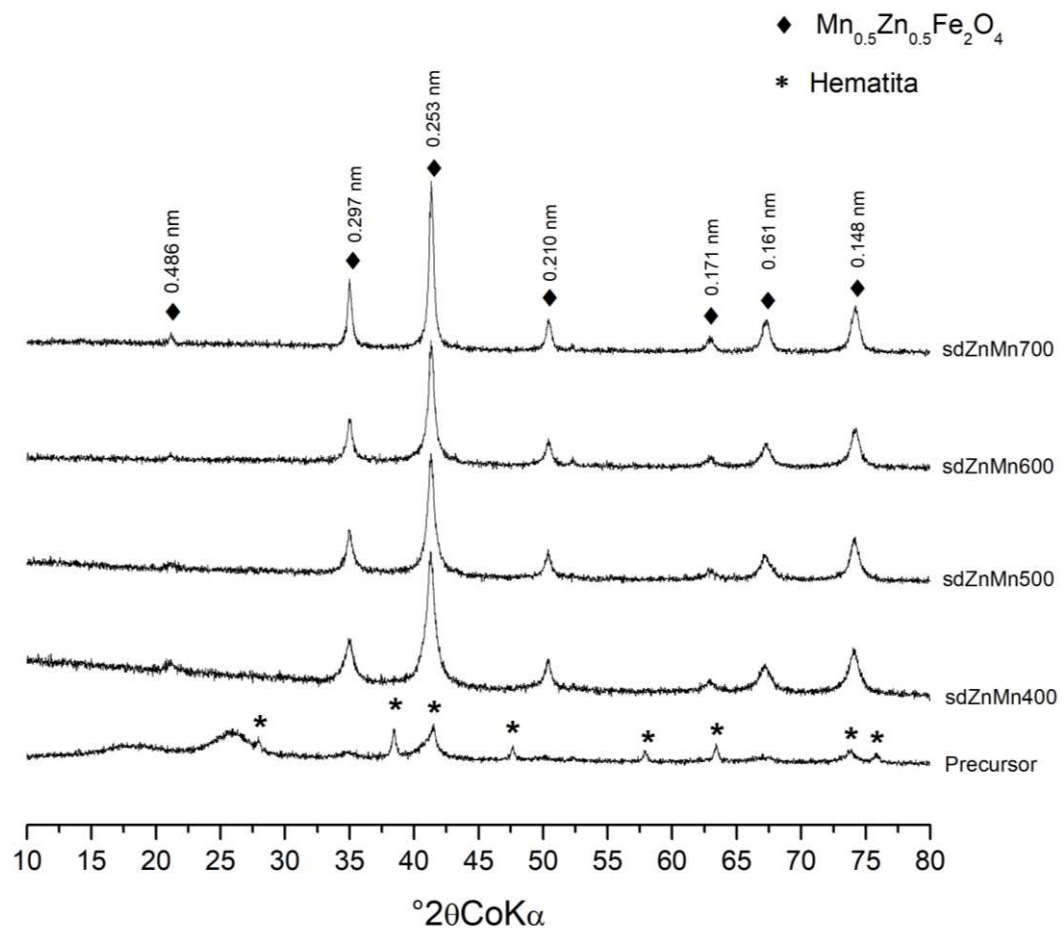


Figura 24. Padrões de DRX observados para o precursor 09 (Fe + Zn + Mn + serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 1h.

Na Figura 25 são apresentados os difratogramas das amostras obtidas a partir do precursor 10 (contendo Fe, Zn, Ni e serragem). Na temperatura de síntese de 400 °C (sdZnNi400) verificou-se a presença dos picos da ferrita mista de Ni-Zn praticamente como única fase cristalina, com a formação de um pequeno pico da liga FeNi. Os picos dessa liga se tornaram cada vez mais intensos à medida que a temperatura de síntese aumentou, de forma bastante similar ao que foi verificado para as amostras obtidas a partir do precursor 03 (contendo Fe, Ni e serragem). Na temperatura de 700 °C (amostra sdZnNi700), os picos da ferrita se tornaram proporcionalmente menores e foi possível verificar as fases cristalinas da zincita (ZnO) e da liga FeNi. A zincita também havia sido formada nas amostras obtidas a partir do precursor 01 (com Fe, Zn e serragem), nas temperaturas de síntese de 500, 600 e 700 °C.

Os picos de difração exibidos pela ferrita de Ni-Zn foram coerentes com aqueles encontrados em Narang and Pubby (2021), Costa et al. (2003), Priyadharsini et al. (2009) e Srinivas et al. (2015).

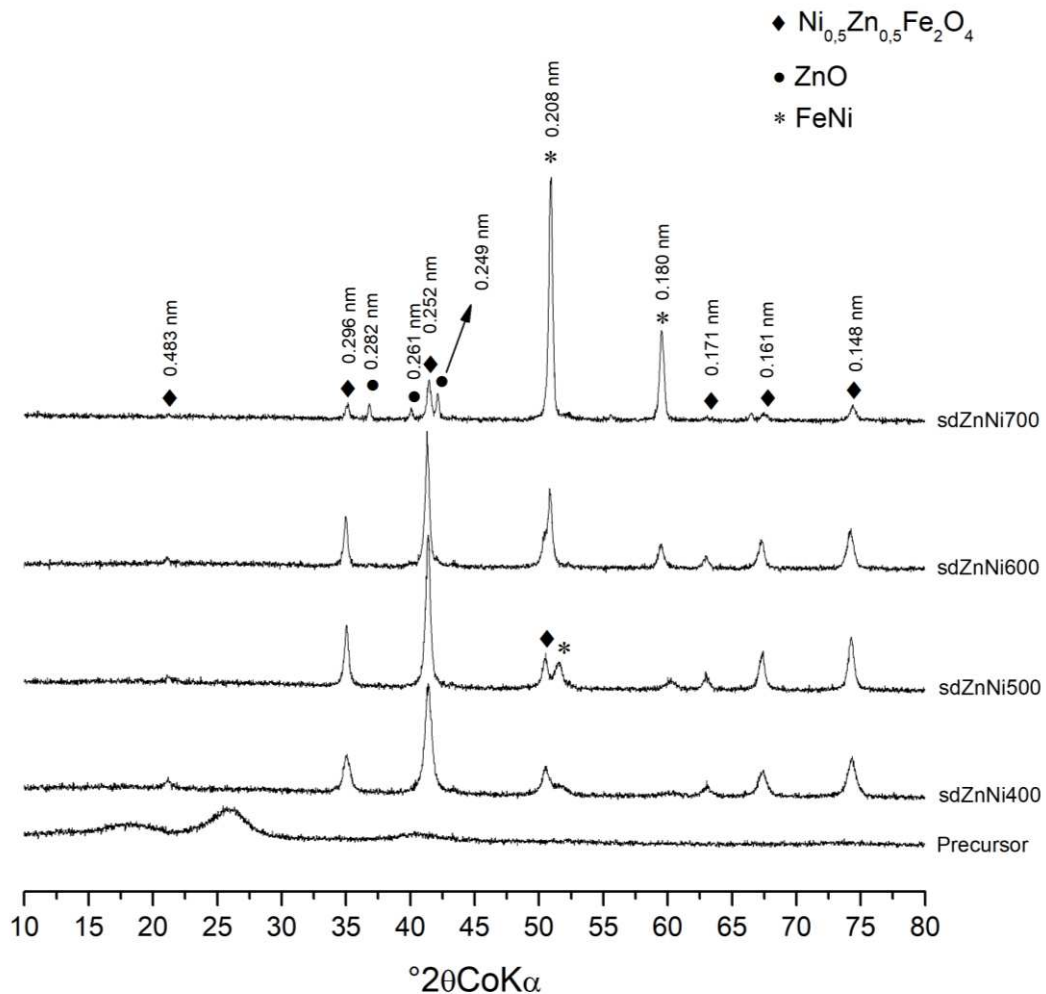


Figura 25. Padrões de DRX observados para o precursor 10 (Fe + Zn + Ni + serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 1h.

As amostras obtidas a partir do precursor 11 (Fe, Co, Zn e serragem) são apresentadas na Figura 26. A ferrita foi a única fase cristalina formada na menor temperatura testada (amostra sdZnCo400). Ao elevar a temperatura de síntese para 500 °C (amostra sdZnCo500), foi possível verificar a formação dos picos referentes ao Fe metálico, os quais se tornaram crescentes à medida que a temperatura aumentou para 600 e 700 °C (amostras sdZnCo600 e sdZnCo700). Na temperatura de 700 °C, o Fe metálico foi a principal fase cristalina formada e também foram verificados picos do mineral zincita.

Os picos de difração apresentados pela ferrita de Co-Zn foram coerentes com aqueles encontrados em Kim et al. (2001) e Tatarchuk et al. (2021).

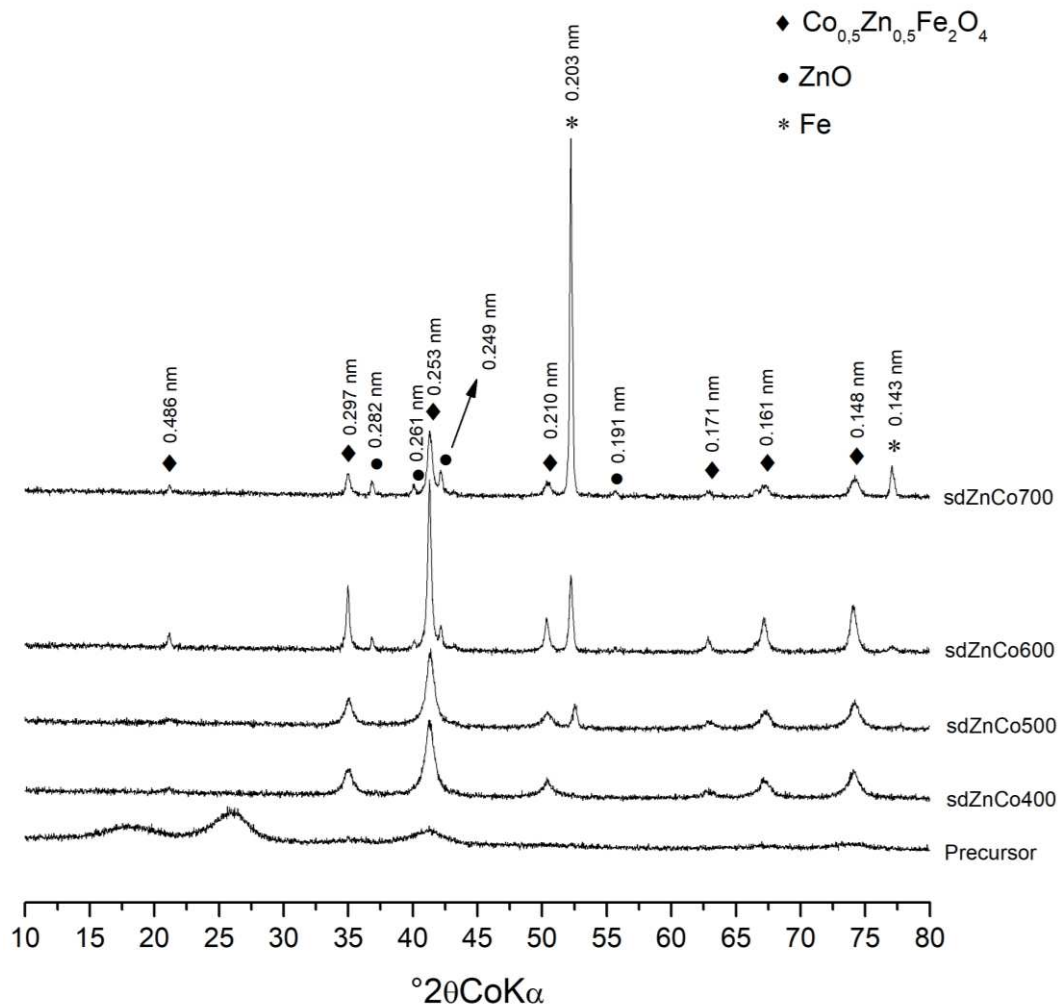


Figura 26. Padrões de DRX observados para o precursor 11 (Fe + Zn + Co + serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 1h.

Nas amostras obtidas a partir do precursor 12 (contendo Fe, Ni, Mn e serragem) (Figura 27), foi possível observar a formação da ferrita em todas as temperaturas de síntese testadas (amostras sdNiMn400 a sdNiMn700). Os picos referentes à liga FeNi começaram a se formar já na temperatura mais baixa (amostra sdNiMn400) e se tornaram crescentes até alcançar a maior temperatura testada (amostra sdNiMn700). Na temperatura mais elevada, a fase cristalina FeNi foi predominante e também foi possível observar o pico principal do ferro metálico.

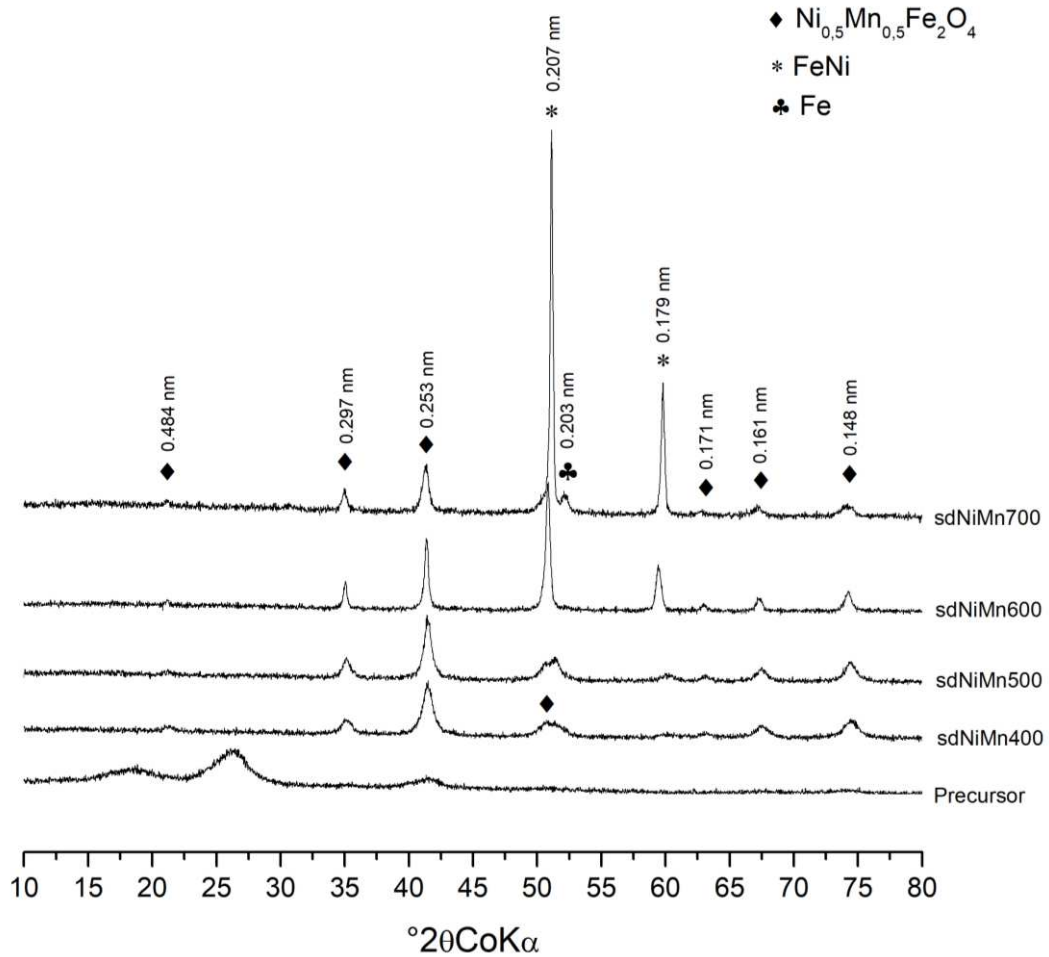


Figura 27. Padrões de DRX observados para o precursor 12 (Fe + Ni + Mn + serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 1h.

As amostras obtidas a partir do precursor 13 (Fe, Co, Mn e serragem) são apresentadas na Figura 28. Na temperatura mais baixa (400 °C) foram observados somente os picos da ferrita, sem a formação de fases cristalinas secundárias. A partir da temperatura de 500 °C (amostra sdCoMn500), o ferro metálico passou a estar presente de forma crescente e se tornou a principal fase cristalina nas temperaturas de síntese de 600 e 700 °C (amostras sdCoMn600 e sdCoMn700, respectivamente).

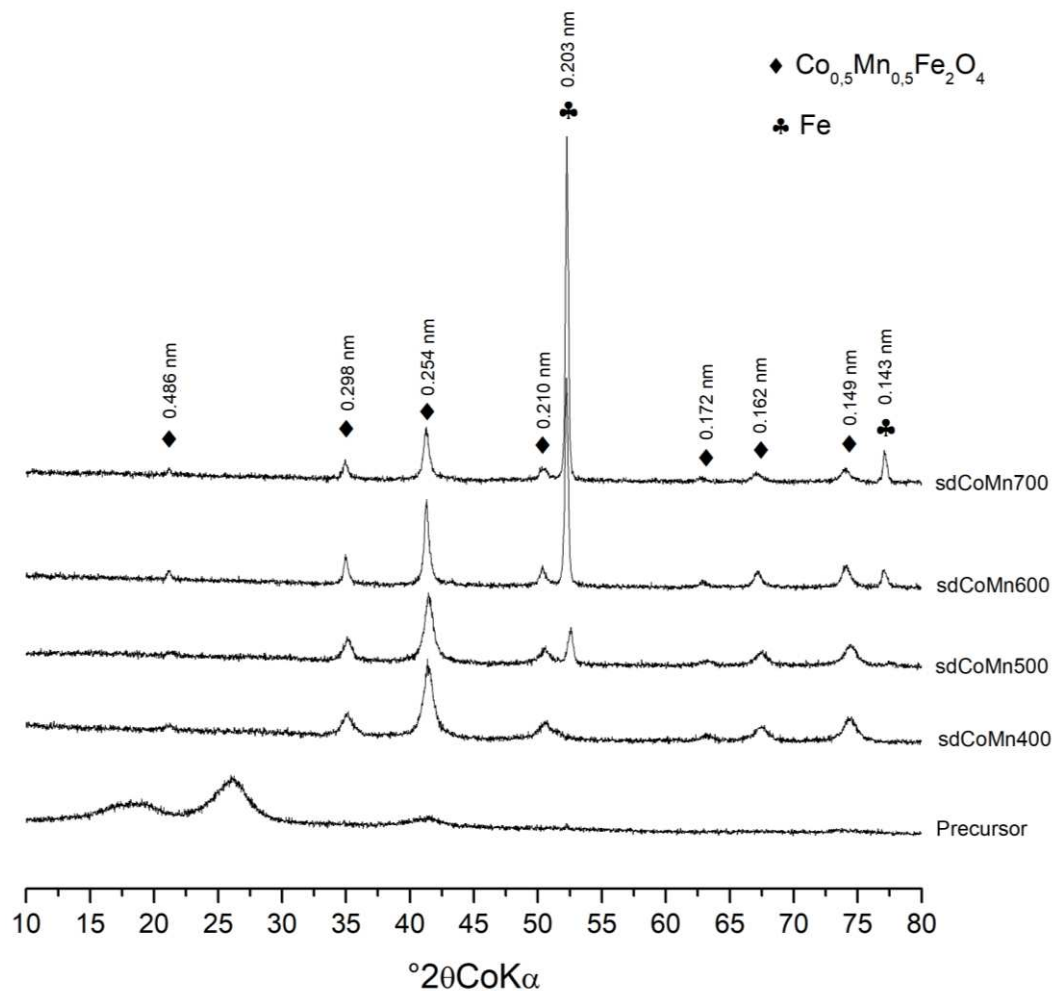


Figura 28. Padrões de DRX observados para o precursor 13 (Fe + Co + Mn + serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 1h.

As amostras obtidas a partir do precursor 14 (Fe, Co, Ni e serragem) (Figura 29) apresentaram tendência similar àquelas obtidas para o precursor 12 apresentado anteriormente. Na temperatura de 400 °C (amostra sdCoNi400), verificou-se o predomínio dos picos de ferrita. Um alargamento do pico existente entre 50 e 55 $^{\circ}2\theta$ indica o início da formação da liga FeNi, que apresentou picos crescentes à medida que a temperatura de síntese aumentou, se tornando a principal fase cristalina na temperatura de 700 °C. Nas temperaturas de 600 e 700 °C (amostras sdCoNi600 e sdCoNi700), verificou-se a coexistência da liga FeNi e do ferro metálico, além da ferrita.

Os picos de difração apresentados pela ferrita de Co-Ni foram coerentes com aqueles encontrados em Brito et al. (2015) e Shobana et al. (2007).

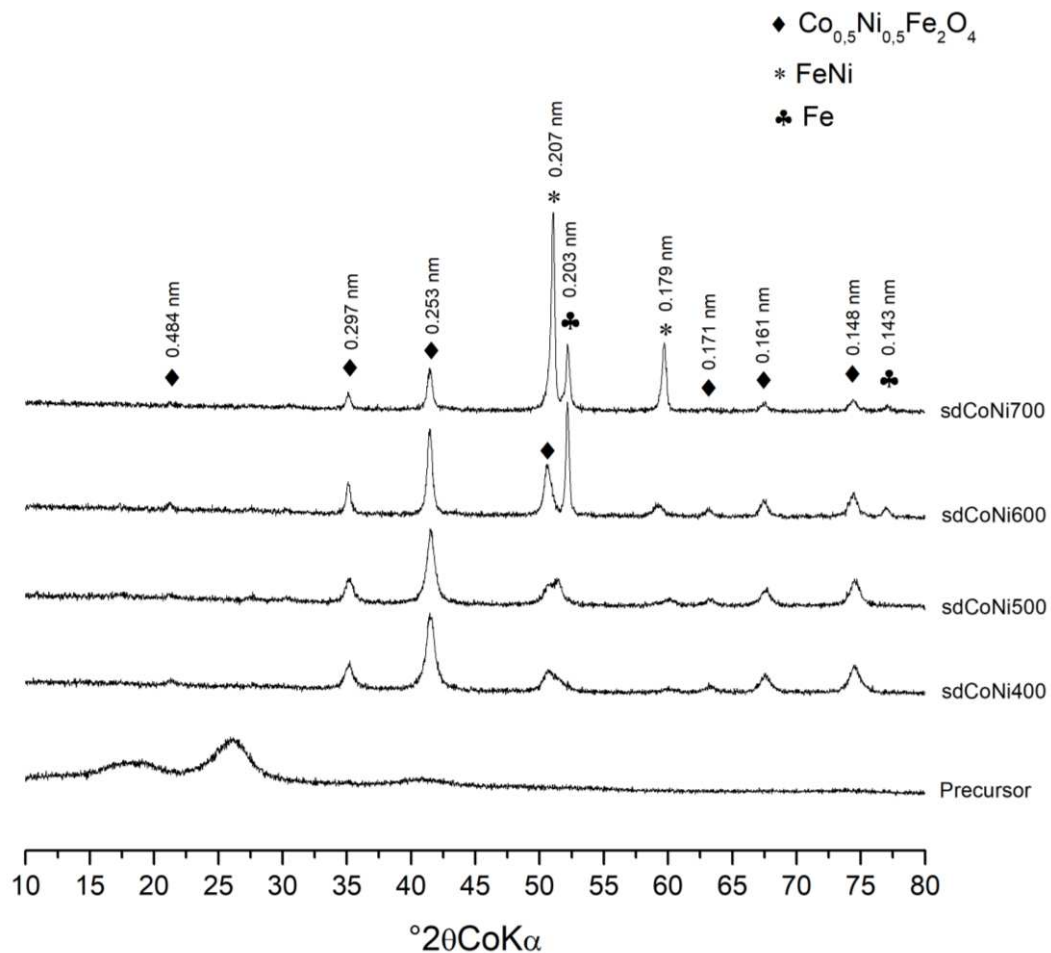


Figura 29. Padrões de DRX observados para o precursor 14 (Fe + Co + Ni + serragem) e amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese com tempo de aquecimento de 1h.

Ao analisar todos os difratogramas obtidos, nota-se que, com exceção da amostra sdZn700-1, todas as amostras com formação do Fe metálico continham Co na composição. Outra observação consiste no fato de que, em todos os precursores contendo serragem na composição foi possível observar uma reflexão larga e de baixa intensidade entre 22 e 29 $^{\circ}2\theta$. Essa reflexão é atribuída à presença de carbono amorfo (Mohan et al., 2011; Zhao et al., 2019), proveniente da celulose existente na serragem (Chowdhury et al., 2016; Elmaguana et al., 2018; Keiluweit et al., 2010).

3.2.3. Tamanho dos cristalitos

O tamanho dos cristalitos calculado pelo pico principal (plano hkl 311) das ferritas presentes nas amostras estão apresentados na Tabela 3. Para as ferritas simples, os valores

variaram de 6.4 a 87.3 nm, ao passo que para as ferritas mistas os valores ficaram entre 12.5 e 59.4 nm. Esses valores indicam, portanto, as dimensões nanométricas (< 100 nm) para as ferritas obtidas no processo de síntese.

Contudo, uma ressalva a ser feita é que o tamanho dos cristalitos não é o mesmo que tamanho de partículas, visto que uma partícula pode ser composta por um conjunto de cristalitos menores (Monshi et al., 2012; Priyadharsini et al., 2009). A equação de Scherrer é utilizada para determinar o tamanho dos cristalitos, enquanto a microscopia eletrônica de transmissão é normalmente a técnica mais empregada para determinar o tamanho das partículas. Dessa forma, embora alguns estudos demonstrem grande proximidade entre o tamanho de partículas e dos cristalitos, em alguns casos o tamanho de partícula pode ser maior que o dos cristalitos.

Nesse contexto, Viltužnik et al. (2013) verificaram que tanto o tamanho dos cristalitos quanto o tamanho de partículas da ferrita de cobalto sintetizada no trabalho foi de aproximadamente 10 nm. Srinivas et al. (2015) encontraram valores similares de tamanho de partículas e de cristalitos para ferritas mistas de Ni-Zn e Dehghani et al. (2017) verificaram que para as ferritas de Zn, Ni e Co o tamanho de partículas também foi similar ao dos cristalitos.

Já Singh et al. (2013) encontraram valores muito próximos desses dois parâmetros quando as partículas obtidas eram menores (14 nm) e apresentavam formato esférico. Por outro lado, à medida que as partículas se tornaram maiores (350 nm) e com formato hexagonal, os valores obtidos pela equação de Scherrer e pela microscopia eletrônica se tornaram mais discrepantes. Esses dados indicam que parece existir maior convergência entre o tamanho de partículas e o tamanho dos cristalitos para partículas menores, sobretudo quando inferiores a 100 nm (que é o caso no presente estudo), conforme observado anteriormente por Rahavi et al. (2013). De todo modo, recomenda-se que estudos futuros utilizem a microscopia eletrônica de transmissão para uma análise mais detalhada do tamanho das partículas produzidas com a nova metodologia de síntese apresentada.

Tabela 3. Tamanho dos cristalitos calculados para as ferritas presentes nas amostras utilizando o pico (311)

Amostra	Tamanho dos cristalitos (nm)	Amostra	Tamanho dos cristalitos (nm)
sdZn400-1	10.2	sdZnMn400	12.8
sdZn500-1	8.4	sdZnMn500	15.4
sdZn600-1	9.3	sdZnMn600	17.9
sdZn700-1	19.2	sdZnMn700	28.7
sdZn400-2	11.1	sdZnNi400	20.3
sdZn500-2	8.4	sdZnNi500	38.4
sdZn600-2	6.4	sdZnNi600	42.7
sdZn700-2	23	sdZnNi700	47
sdNi400-1	27.6	sdZnCo400	12.5
sdNi500-1	49.8	sdZnCo500	15
sdNi600-1	31.5	sdZnCo600	59.4
sdNi700-1	50.6	sdZnCo700	35.1
sdNi400-2	27.9	sdNiMn400	13.6
sdNi500-2	52.8	sdNiMn500	16.4
sdNi600-2	29.4	sdNiMn600	43.4
sdNi700-2	87.3	sdNiMn700	23.1
sdCo400-1	12.7	sdCoMn400	12.5
sdCo500-1	15.1	sdCoMn500	14.1
sdCo600-1	40.4	sdCoMn600	28.4
sdCo700-1	49.8	sdCoMn700	22.3
sdCo400-2	13.3	sdCoNi400	14.8
sdCo500-2	15	sdCoNi500	16.6
sdCo600-2	41.3	sdCoNi600	31.7
sdCo700-2	57.7	sdCoNi700	28.9
sdMn400-1	11.3		
sdMn500-1	12.5		
sdMn600-1	14.9		
sdMn700-1	78.2		
sdMn400-2	11.2		
sdMn500-2	12.9		
sdMn600-2	15		
sdMn700-2	19.7		

O gráfico de dispersão apresentado na Figura 30 demonstra a influência da temperatura de síntese no tamanho dos cristalitos obtidos para as ferritas. É possível notar valores mais baixos para as amostras obtidas na menor temperatura (400 °C), os quais ficaram entre 10.2 e 27.6 nm. À medida que a temperatura de síntese aumentou, os valores médios aumentaram, sendo 14.8 nm na temperatura de 400 °C, 20.2 nm para 500 °C, 32 nm para 600 °C e 38.3 nm para as amostras obtidas a 700 °C. Além disso, houve uma maior amplitude dos

valores nas temperaturas mais elevadas, chegando a variar de 19.2 a 78.2 nm na maior temperatura (700 °C).

Normalmente, o tamanho dos cristalitos aumenta com uma maior temperatura de síntese, visto que a temperatura mais elevada e o maior tempo para alcançar essa maior temperatura possibilitam uma melhor acomodação dos átomos na estrutura cristalina (Costa et al., 2003; Ge et al., 2019; Laokul et al., 2011; Naseri et al., 2011). Contudo, os difratogramas apresentados anteriormente mostraram que, na maioria das amostras, as ferritas não foram os únicos minerais produzidos, sendo verificadas fases cristalinas secundárias formadas, sobretudo, nas temperaturas de síntese mais elevadas. Tal fato pode ter contribuído para essa maior variabilidade no tamanho dos cristalitos nas maiores temperaturas, visto que as condições que favoreceram as demais fases levaram a uma menor formação das ferritas ou a uma redução da cristalinidade desses minerais. Além disso, em alguns casos ocorreu sobreposição do pico principal da ferrita com os picos da zincita.

As amostras obtidas dos precursores 07 e 09 foram as únicas nas quais foi possível analisar o efeito da temperatura no tamanho dos cristalitos sem a influência de outros minerais, visto que não houve formação de fases secundárias em nenhuma das temperaturas testadas. Com isso, nota-se que os valores aumentaram progressivamente de 11.3 até 78.2 nm da amostra sdMn400-1 até a sdMn700-1, de 11.2 até 19.7 nm da amostra sdMn400-2 até sdMn700-2 e de 12.8 até 28.7 nm da amostra sdZnMn400 até a sdZnMn700, confirmando assim a tendência apontada na literatura.

Já ao analisar o efeito do tempo de síntese, não foram verificadas diferenças significativas para o tamanho dos cristalitos entre as amostras obtidas com 1 ou 2 h de aquecimento na mufla, o que indica que essa variável exerceu baixa influência na formação das ferritas.

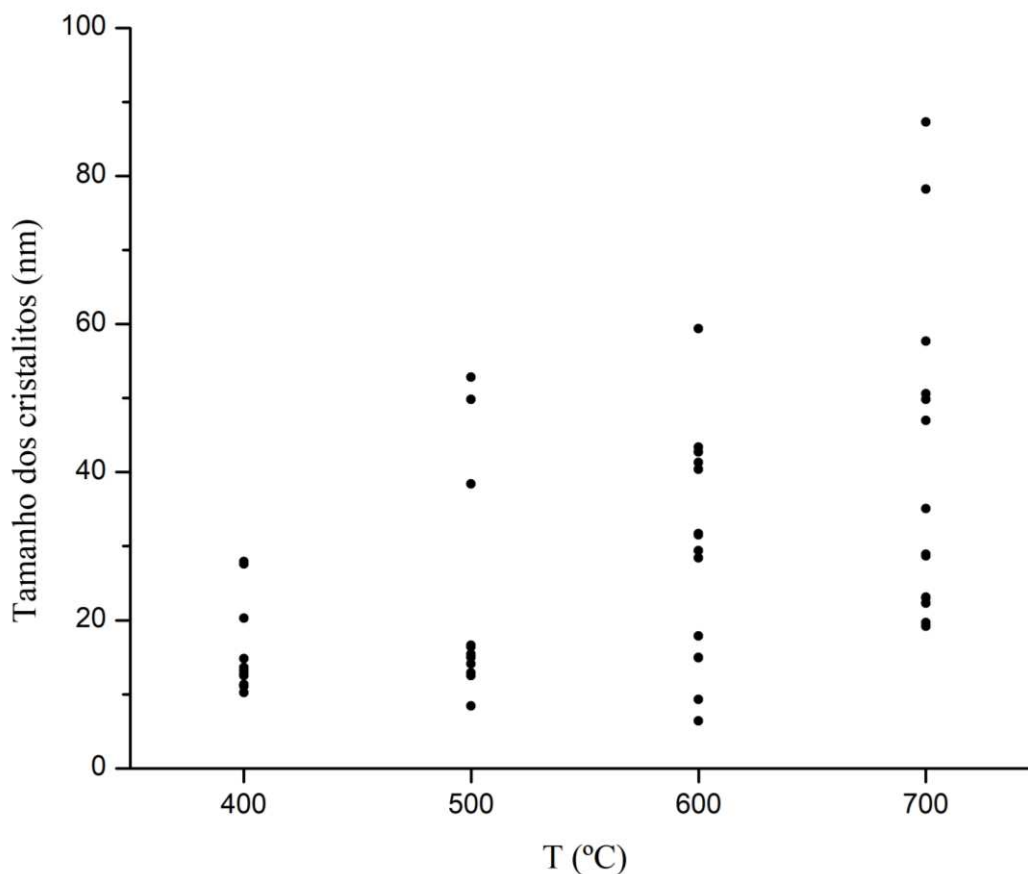


Figura 30. Gráfico relacionando o tamanho dos cristalitas com a temperatura de síntese.

3.3. FTIR

Os espectros de ATR-FTIR dos precursores das ferritas simples (amostras 01 a 08) e da serragem utilizada como matéria prima (amostra sd) estão apresentados na Figura 31. Os espectros dos precursores das ferritas mistas (amostras 09 a 14) estão apresentados na Figura 32. De modo geral, os espectros foram muito semelhantes para os precursores contendo serragem na composição, com uma banda larga em torno de 3300 cm^{-1} e bandas menores próximas de 1600 e 1030 cm^{-1} . Na maior parte dos espectros, principalmente nos precursores 01 e 09, foi possível observar uma pequena banda próximo de 530 cm^{-1} , indicando o início da formação das ferritas. Nos precursores sem serragem (02, 04, 06 e 08), as bandas próximas de 3300 e 1600 cm^{-1} também foram identificadas, mas a banda próxima de 1030 cm^{-1} ficou visivelmente ausente.

As bandas que aparecem em torno de 3400 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento e de deformação angular dos grupos O-H, presentes nas moléculas de água (Dehghani et al., 2017; Lima et al., 2019), o que é uma característica comum no

espectro de diversas substâncias (Smith, 1999). As moléculas de água podem estar presentes nas moléculas inorgânicas por diferentes maneiras. Uma delas ocorre pela formação de complexos nos quais a molécula de água é mantida por uma ligação covalente. Uma segunda forma é através das águas de hidratação, em que a água ocupa um espaço na própria rede cristalina de uma substância, sendo essa ligação fraca. Por fim, a água também pode estar adsorvida na superfície dos materiais (Lima et al., 2019), sendo mantida por forças químicas ou físicas (Smith, 1999).

Já a banda próxima de 1030, encontrada nos espectros da serragem de eucalipto e de todos os precursores contendo serragem na composição, é atribuída às vibrações de estiramento das ligações C-O (Zhao et al., 2019), as quais podem indicar a presença de éter, éster, álcool ou fenol.

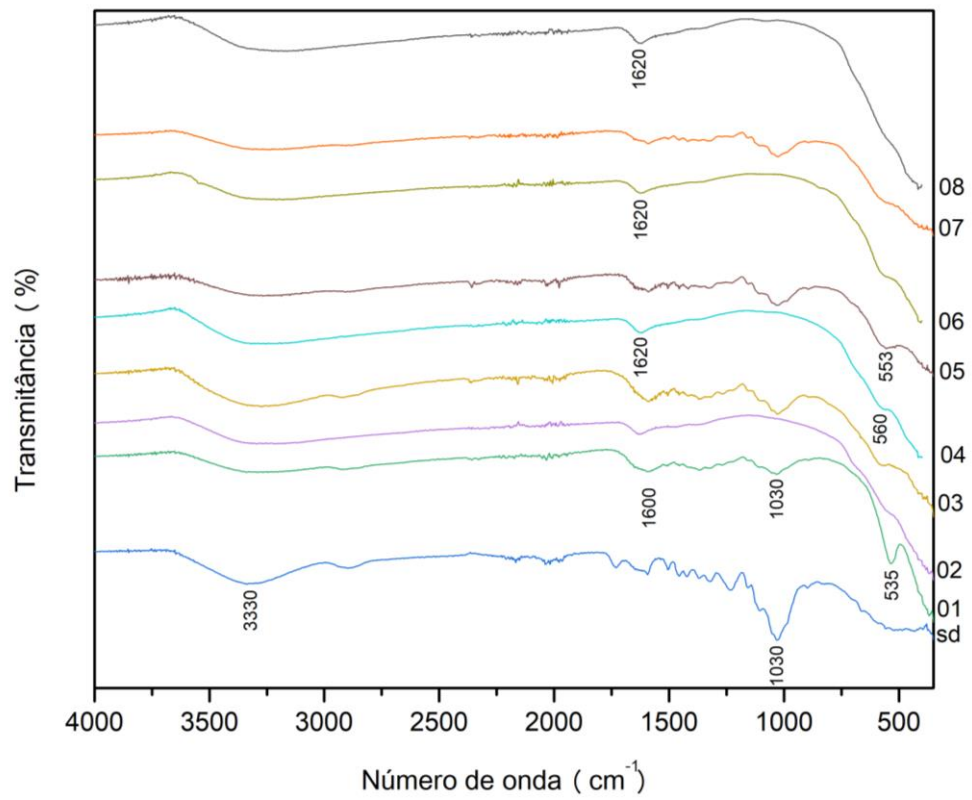


Figura 31. Espectros de ATR-FTIR da serragem de eucalipto utilizada (amostra sd) e dos precursores das ferritas simples.

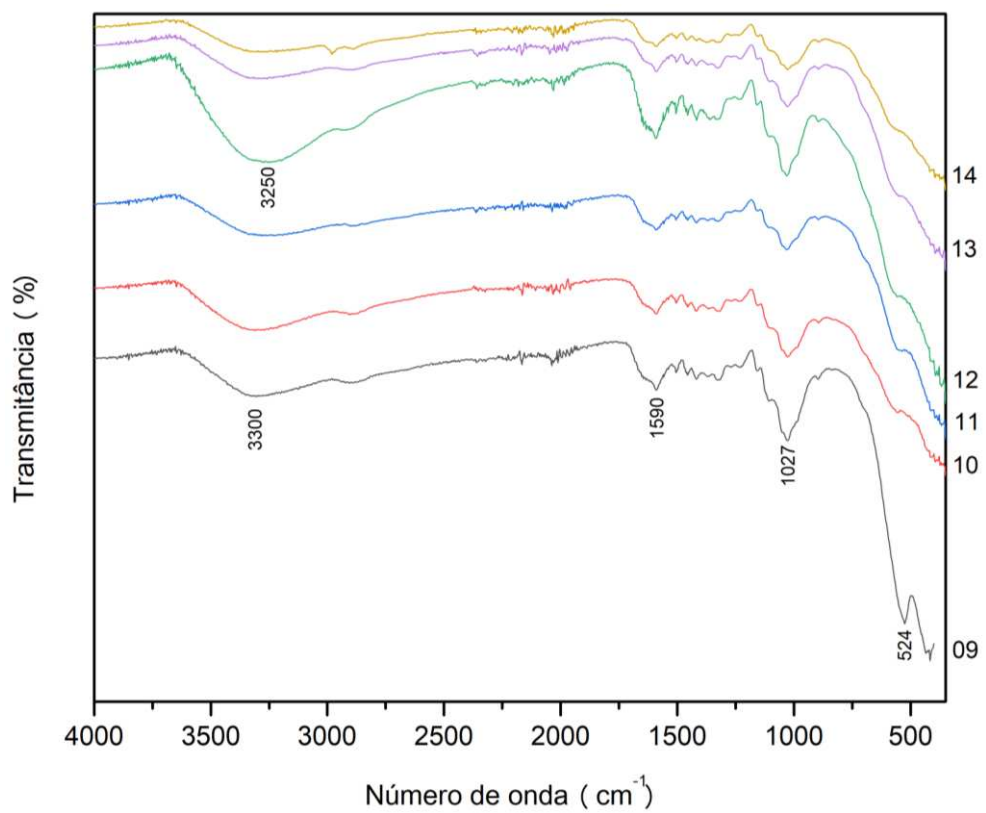


Figura 32. Espectros de ATR-FTIR dos precursores das ferritas mistas.

Os espectros obtidos para as amostras sintetizadas nas diferentes temperaturas (400 a 700 °C) estão exibidos nas Figuras 33 a 50. No caso das ferritas simples obtidas a partir de precursores contendo serragem (01, 03, 05 e 07), também foram exibidos os espectros das amostras sintetizadas com tempo de 2h de pirólise.

De modo geral, as amostras contendo serragem e obtidas com temperatura de síntese de 700 °C apresentaram espectros muito semelhantes, exibindo apenas uma pequena banda em 470 cm^{-1} . As únicas exceções foram as amostras sdMn700-1, sdMn700-2 e sdZnMn700, com uma banda em torno de 525 cm^{-1} e outra próxima de 630 cm^{-1} , ambas atribuídas às ferritas (Balaji et al., 2005).

As amostras sdZn400-1 a sdZn600-1 (obtidas a partir do precursor 01) apresentaram bandas em 1570, 1370 e 530 cm^{-1} . Nas amostras sdZn500-1 e sdZn600-1 foi possível observar uma banda adicional em 880 cm^{-1} . É possível notar que a banda em torno de 530 cm^{-1} é maior para a amostra sdZn400-1 e vai reduzindo à medida que a temperatura de síntese fica mais elevada. Já na amostra sdZn700-1, obtida a 700 °C, apenas a banda de 470 cm^{-1} foi verificada, conforme mencionado anteriormente para a maior parte das amostras obtidas nessa temperatura.

A banda em 1570 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de estiramento da ligação C=C de compostos aromáticos e às vibrações de estiramento da ligação C=O de ácidos carboxílicos (Cunha et al., 2019; Reddy and Lee, 2014; Silva et al., 2020). A banda em 1370 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento da ligação C=C de compostos aromáticos, e também à combinação do estiramento da ligação C-O com a deformação angular da ligação O-H dos grupos carboxílicos (Silva et al., 2020; Song et al., 2019). Os grupos carboxílicos são comuns em biocarvões, sobretudo quando preparados em temperaturas mais baixas, visto que o oxigênio não é drasticamente removido por pirólise (Pogorzelski et al., 2020). Esses grupos contendo oxigênio são de grande importância para a geração de cargas negativas na superfície, o que favorece a adsorção de cátions metálicos quando esses materiais são empregados como adsorventes. Já as bandas em 530 e 880 cm^{-1} estão relacionadas com as ligações existentes na ferrita (Dehghani et al., 2017).

As amostras sintetizadas com tempo de 2h não apresentaram diferenças importantes em relação àquelas sintetizadas com tempo de 1h, o que levou à obtenção de espectros praticamente idênticos ao comparar as amostras sdZn400-1 a sdZn700-1 (Figura 33) com as amostras sdZn400-2 a sdZn700-2 (Figura 34).

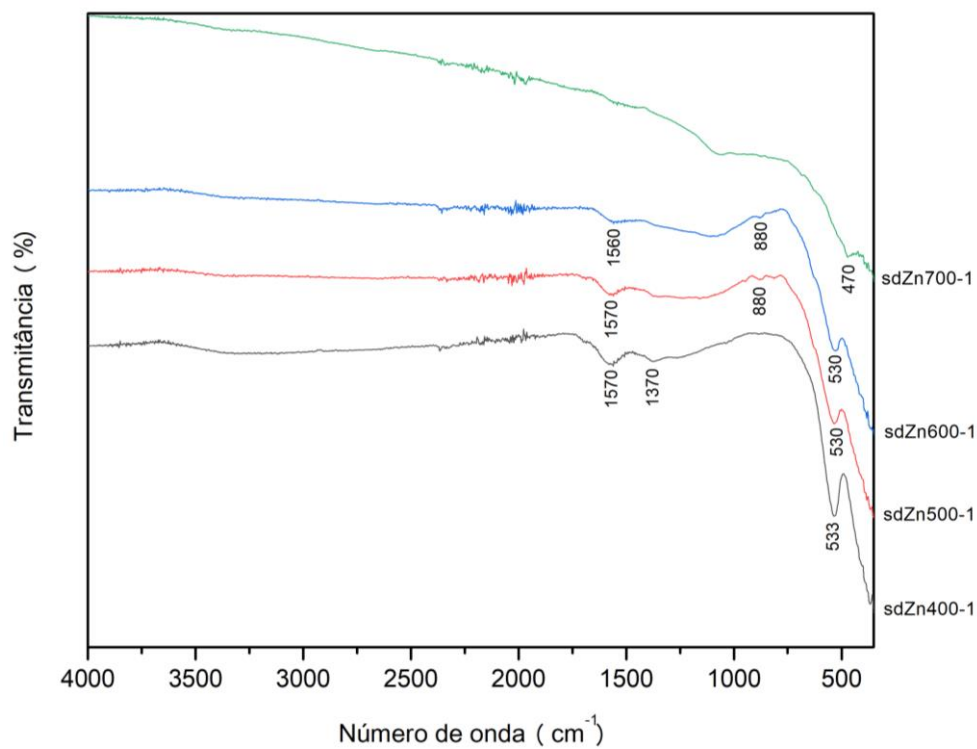


Figura 33. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 01 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 1 h.

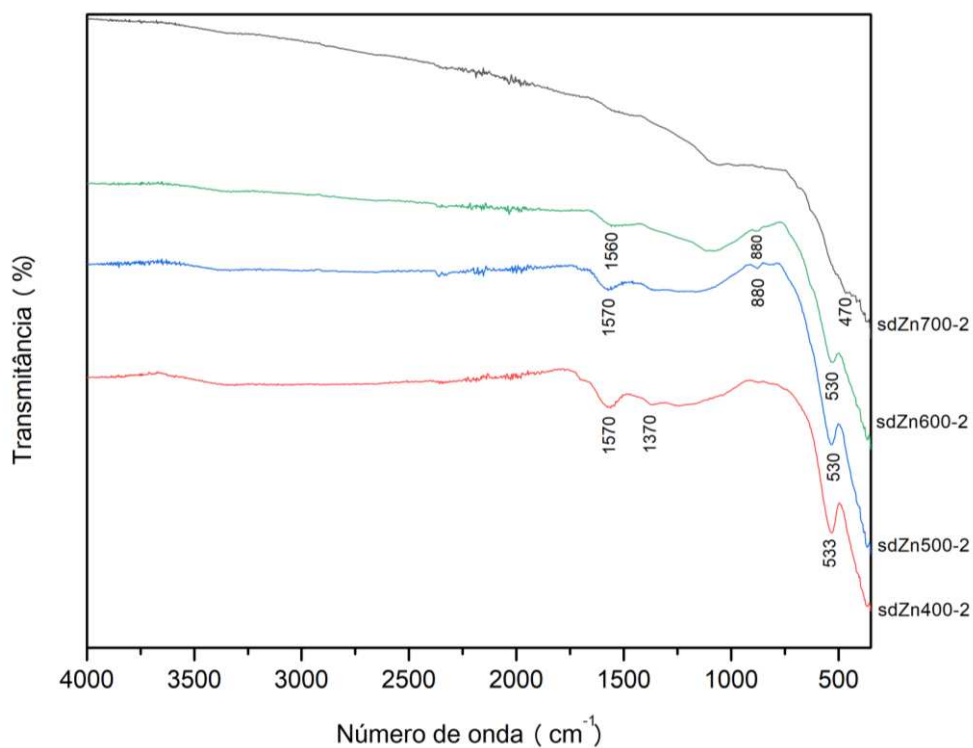


Figura 34. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 01 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 2h.

Para as amostras obtidas a partir do precursor 02, os espectros foram muito semelhantes em todas as temperaturas testadas, com duas bandas principais agudas e de forte intensidade em 516 e 430 cm^{-1} . Essas duas bandas são atribuídas à hematita, conforme demonstrado na Figura 50. Os difratogramas apresentados anteriormente para essas amostras já haviam indicado a presença dos minerais hematita e ferrita de Zn. No entanto, nenhuma banda característica das ferritas foi verificada nos espectros de infravermelho.

Nas amostras Zn400-1 e Zn500-1, verificou-se ainda uma banda larga e de baixa intensidade próximo de 3360 cm^{-1} e uma banda aguda de baixa intensidade em 1620 cm^{-1} , ambas atribuídas às vibrações das moléculas de água (Dehghani et al., 2017; Tatarchuk et al., 2021) e que deixaram de existir nas amostras obtidas a 600 e 700 $^{\circ}\text{C}$.

As bandas em torno de 420-430 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de estiramento intrínsecas de ligações Fe-O nos sítios octaédricos da hematita (Lima et al., 2019; Singh et al., 2013). Essas bandas foram verificadas nas amostras em que a hematita havia sido detectada pela difratometria de raios X, o que só ocorreu para amostras em que a serragem estava ausente no precursor.

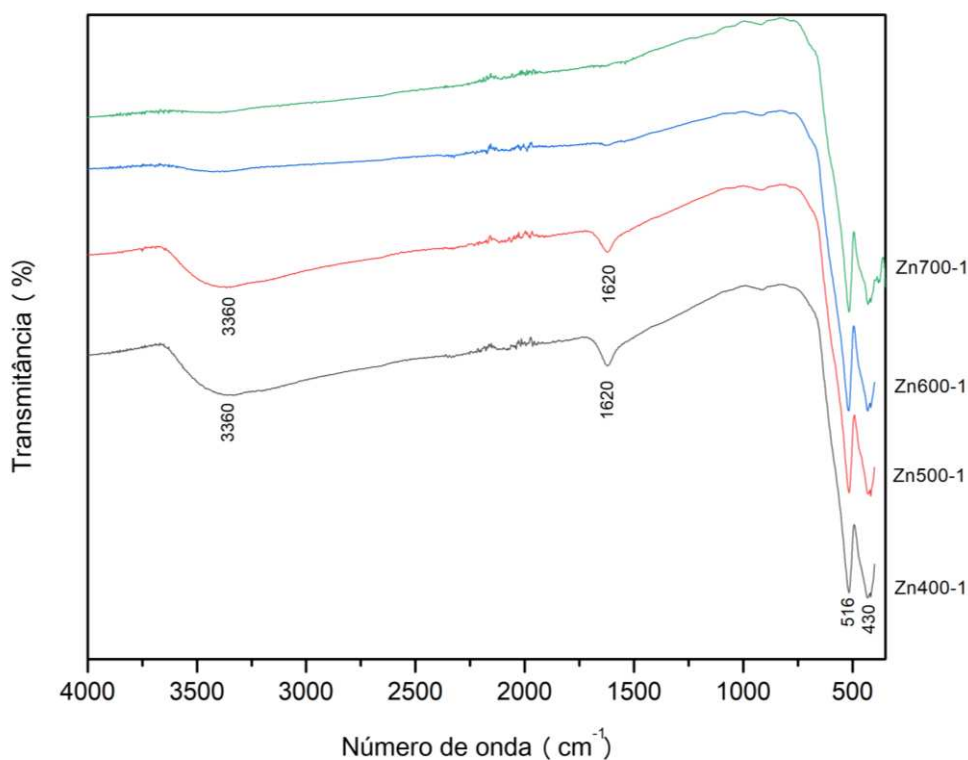


Figura 35. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 02 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 1 h.

Entre as amostras obtidas a partir do precursor 03, aquelas sintetizadas na temperatura de 500 °C (sdNi500-1 e sdNi500-2) apresentaram uma série de novas bandas agudas de pequena e média intensidade em 1570, 885, 725, 690, 630, 580, 545, 480, 440 e 390 cm^{-1} . Com exceção das duas primeiras bandas com maior número de onda, todas as demais são associadas às ligações Fe-O presentes na estrutura da maghemita (Cornell and Schwertmann, 2003; Daou et al., 2010; Vereda, 2016). Os difratogramas apresentados anteriormente mostraram que essas duas amostras apresentaram picos específicos da maghemita, concordando com os resultados apresentados nos espectros de infravermelho. Já nas amostras obtidas a 400 °C (sdNi400-1 e sdNi400-2), foram observadas somente duas bandas principais, em 1570 e 540 cm^{-1} .

Nas amostras obtidas a partir do precursor 04, foi possível observar uma banda larga e de baixa intensidade em 3330 cm^{-1} , uma banda aguda de baixa intensidade em 1619 cm^{-1} e uma banda aguda de média intensidade em 516 cm^{-1} em todas as temperaturas. Nas amostras obtidas a 500, 600 e 700 °C (Ni500-1, Ni600-1 e Ni700-1), foram verificadas bandas adicionais em 460 e 416 cm^{-1} . Ao comparar esses resultados com o DRX, observa-se que a hematita foi detectada nas quatro amostras, enquanto os picos da ferrita de Ni se tornaram mais visíveis com o aumento da temperatura de síntese. Assim, as bandas de infravermelho em 516 e 460 cm^{-1} parecem estar relacionadas à hematita, ao passo que a banda em 416 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações intrínsecas dos sítios octaédricos da ferrita de Ni (Nandan et al., 2019)

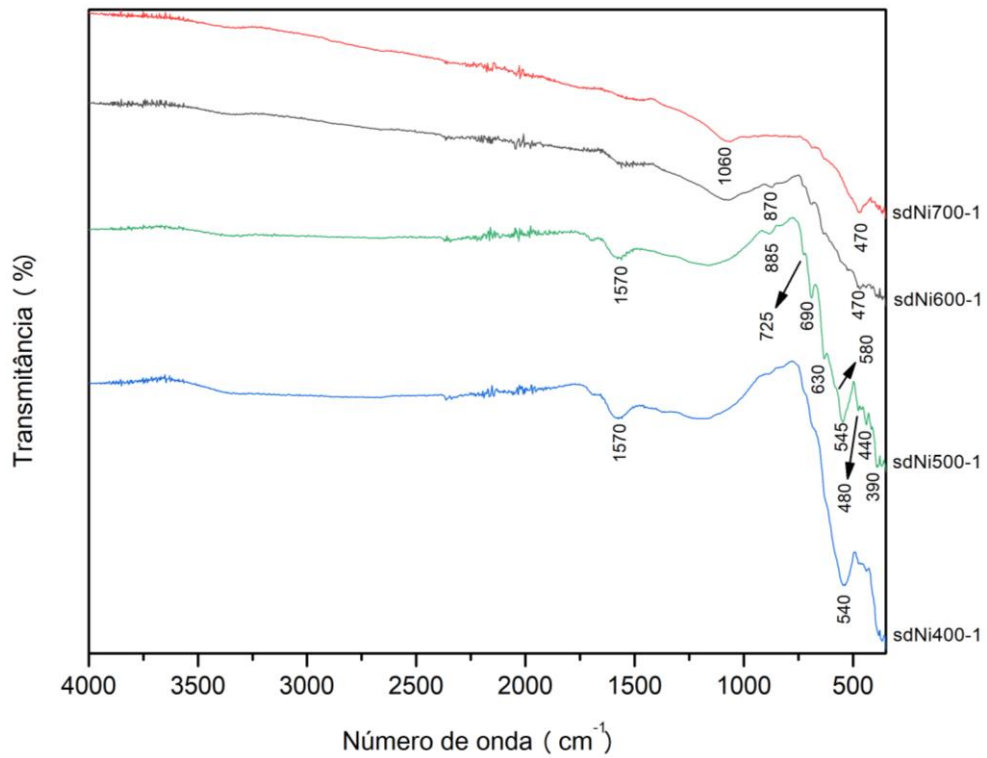


Figura 36. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 03 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 1 h.

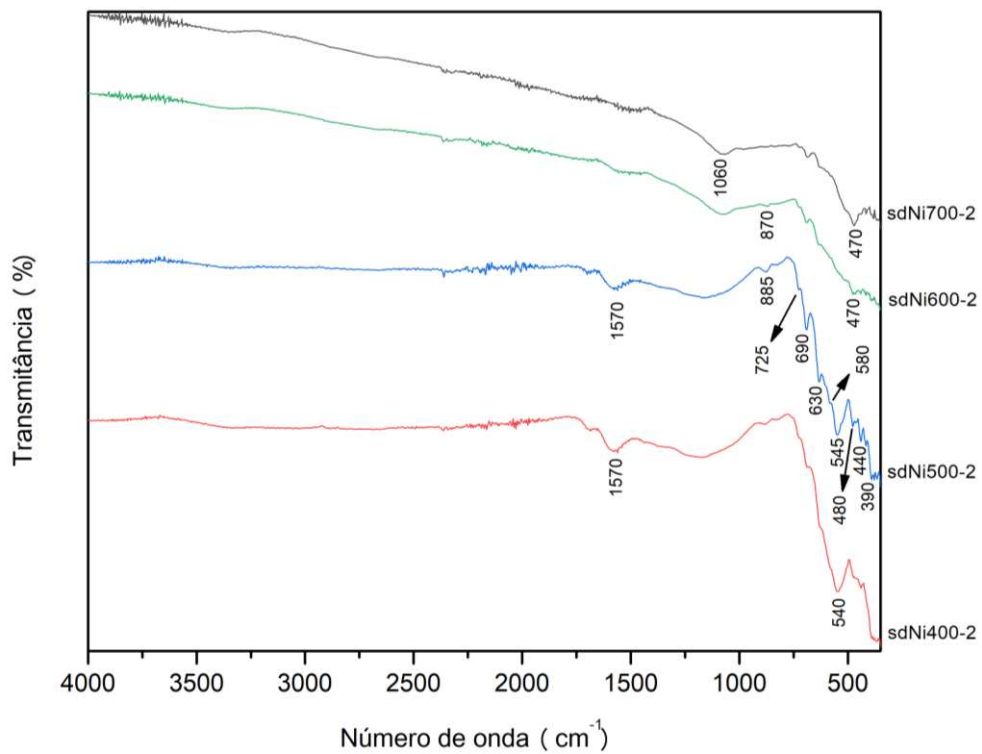


Figura 37. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 03 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 2 h.

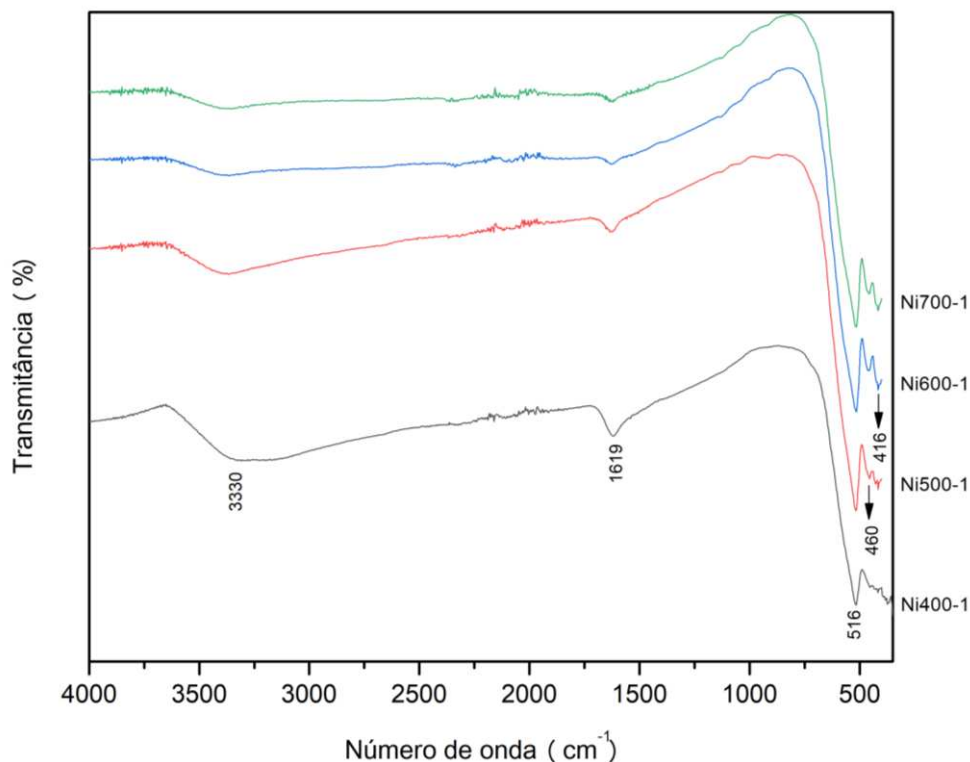


Figura 38. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 04 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 1 h.

As amostras obtidas do precursor 05 apresentaram espectros muito semelhantes para as temperaturas de 400 e 500 °C (sdCo400-1, sdCo500-1, sdCo400-2 e sdCo500-2), com bandas em 1570, 880 e 530 cm^{-1} . Já nas temperaturas de 600 e 700 °C (sdCo600-1, sdCo700-1, sdCo600-2 e sdCo700-2), foi verificada apenas uma pequena banda em 470 cm^{-1} .

Nas amostras obtidas do precursor 06, foram verificadas bandas em 3350, 1619 e 917 cm^{-1} nas temperaturas de 400 e 500 °C. Uma banda aguda de intensidade moderada foi identificada em 516 cm^{-1} para todas as amostras. Já a banda de 433 cm^{-1} , presente na amostra Co400-1, teve sua intensidade reduzida à medida que a temperatura de síntese foi elevada, chegando a desaparecer na amostra Co700-1. Conforme mencionado anteriormente, as bandas em 516 e 433 cm^{-1} são associadas à hematita. Os resultados do DRX dessas amostras mostraram que os picos de hematita seguiram a mesma tendência, reduzindo de intensidade com o aumento da temperatura de síntese, até quase desaparecer na amostra produzida a 700 °C (Co700-1), ao passo que os picos da ferrita de Co se tornaram mais intensos com a maior temperatura.

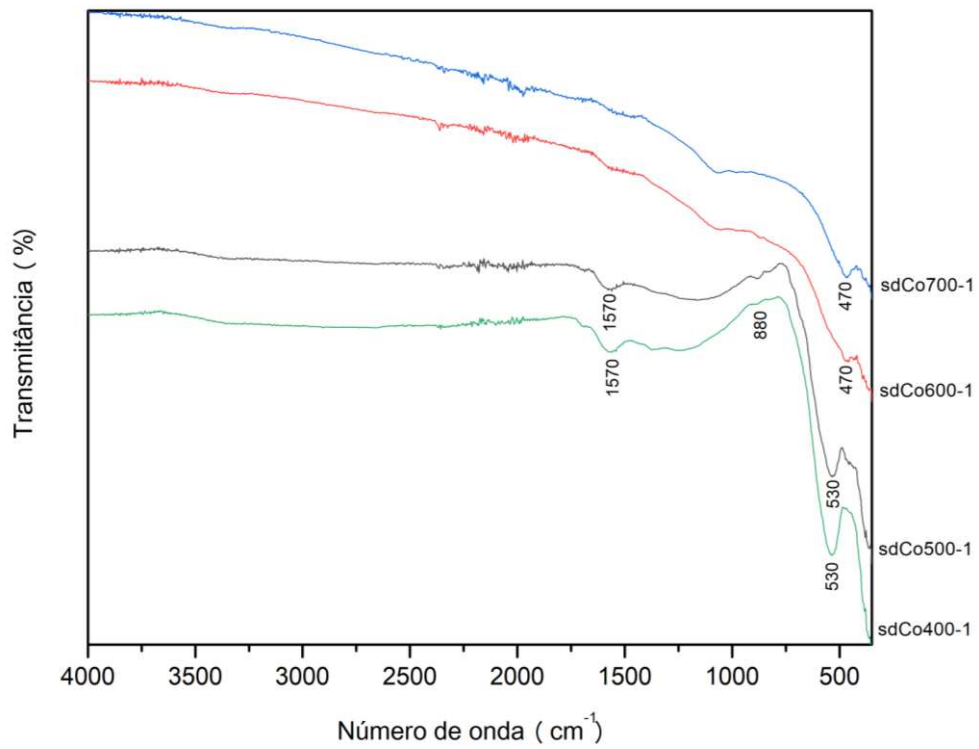


Figura 39. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 05 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 1h.

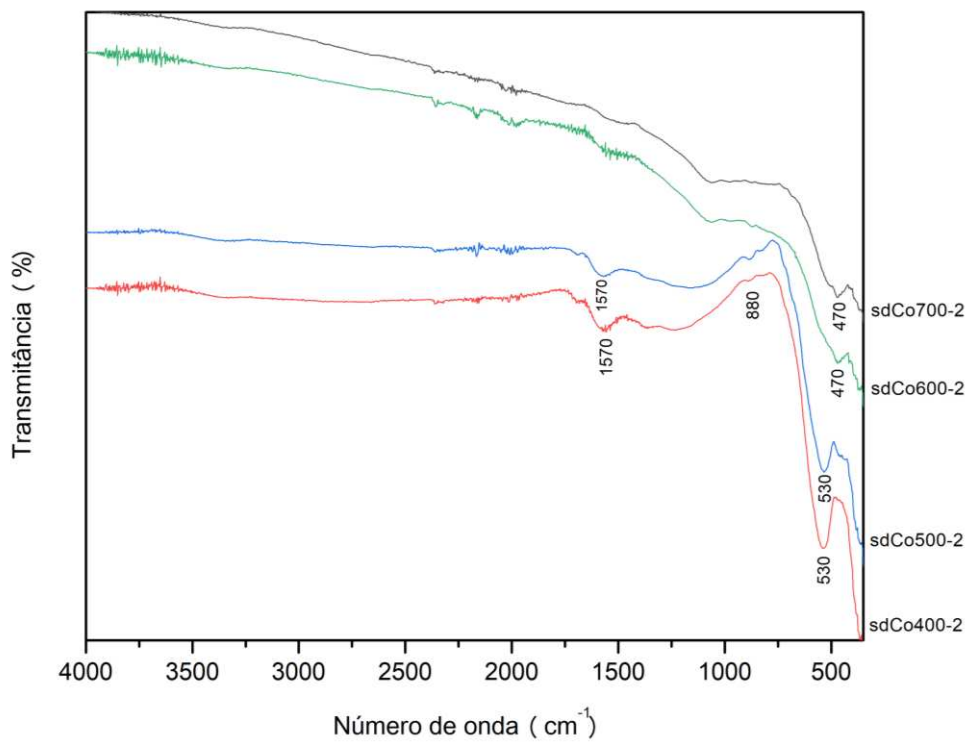


Figura 40. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 05 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 2h.

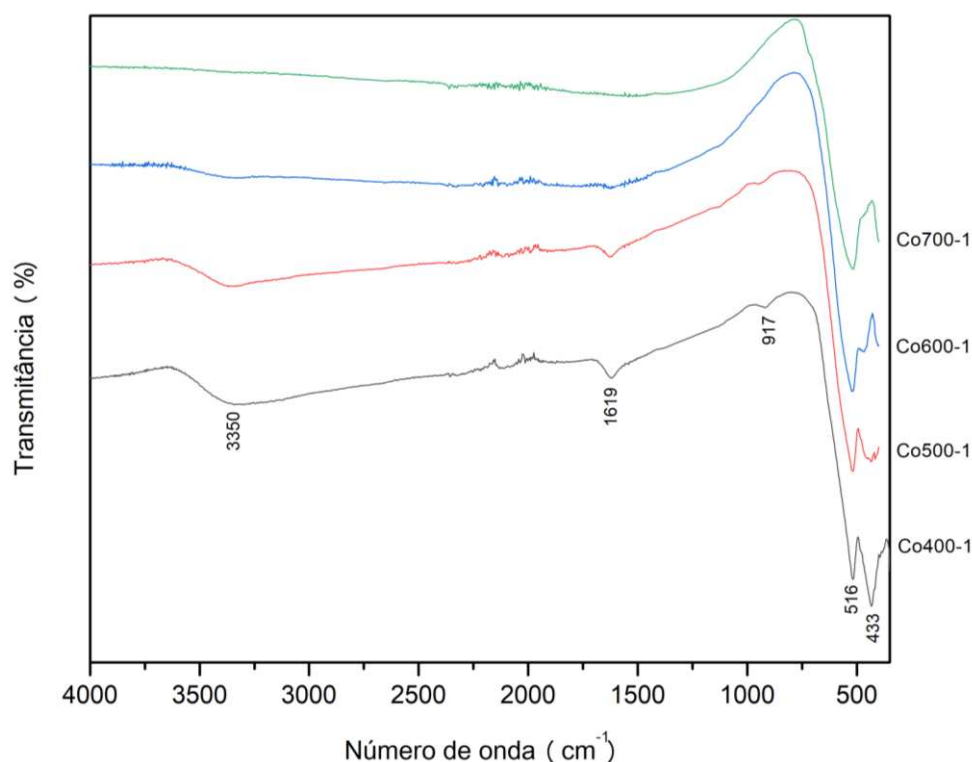


Figura 41. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 06 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 1 h.

Para as amostras obtidas a partir do precursor 07, foram verificadas bandas em 1560, 1372, 880, 630 e 530 cm^{-1} . Foi possível verificar grande semelhança nos espectros apresentados para as amostras sdMn400-1 a sdMn700-1, de modo similar ao que aconteceu com os difratogramas dessas amostras, nos quais foram observados os mesmos picos de difração (da ferrita de Mn) e com intensidades semelhantes, exceto para a amostra sdMn700-1, que apresentou picos mais intensos e mais bem definidos no DRX.

Uma observação interessante ocorre na comparação dos espectros de FTIR das amostras sdMn700-1 e sdMn700-2 com seus respectivos difratogramas de raios X, uma vez que ambas as amostras foram produzidas a 700 °C, variando somente o tempo de aquecimento em mufla. A amostra sdMn700-1 apresenta duas bandas bem definidas relacionadas às ferritas, uma em 525 cm^{-1} e outra em 630 cm^{-1} (Tatarchuk et al., 2021). Já na amostra sdMn700-2, a banda em 525 cm^{-1} é praticamente imperceptível e a banda em 630 cm^{-1} também se apresenta com menor intensidade. Nas análises de DRX, nota-se que a amostra sdMn700-1 obteve picos mais bem formados, com maior intensidade e menor largura à meia altura que aqueles verificados na amostra sdMn700-2. Isso mostra que a ferrita de Mn foi sintetizada de forma mais satisfatória na amostra sdMn700-1, sendo formada em maior

quantidade e com maior cristalinidade, o que justifica as bandas mais facilmente visualizadas no espectro de FTIR.

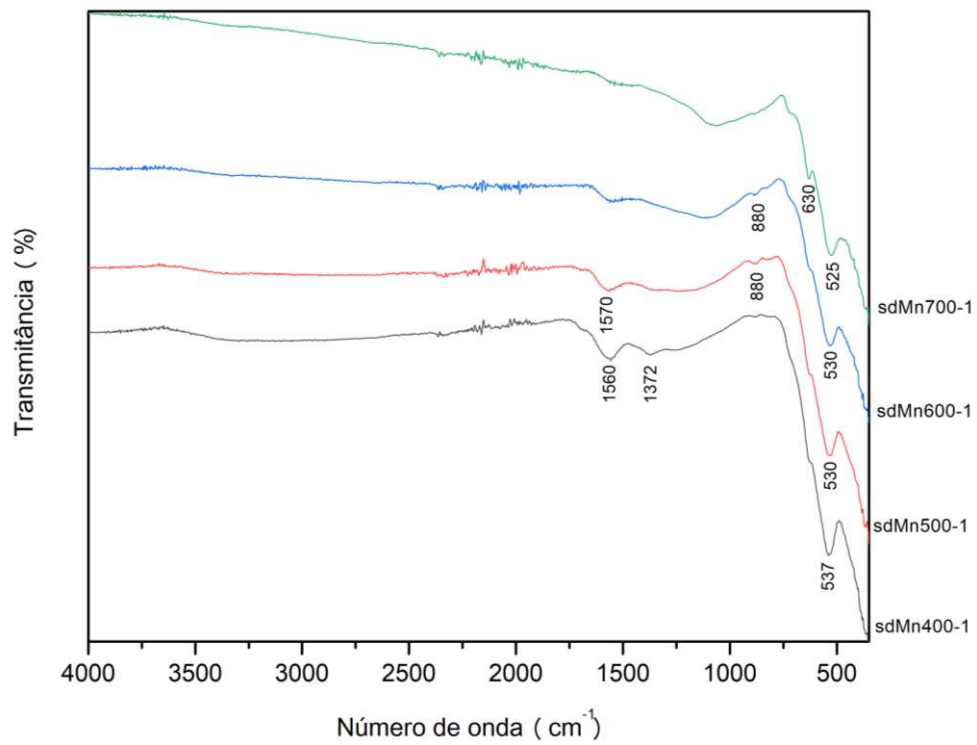


Figura 42. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 07 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 1h.

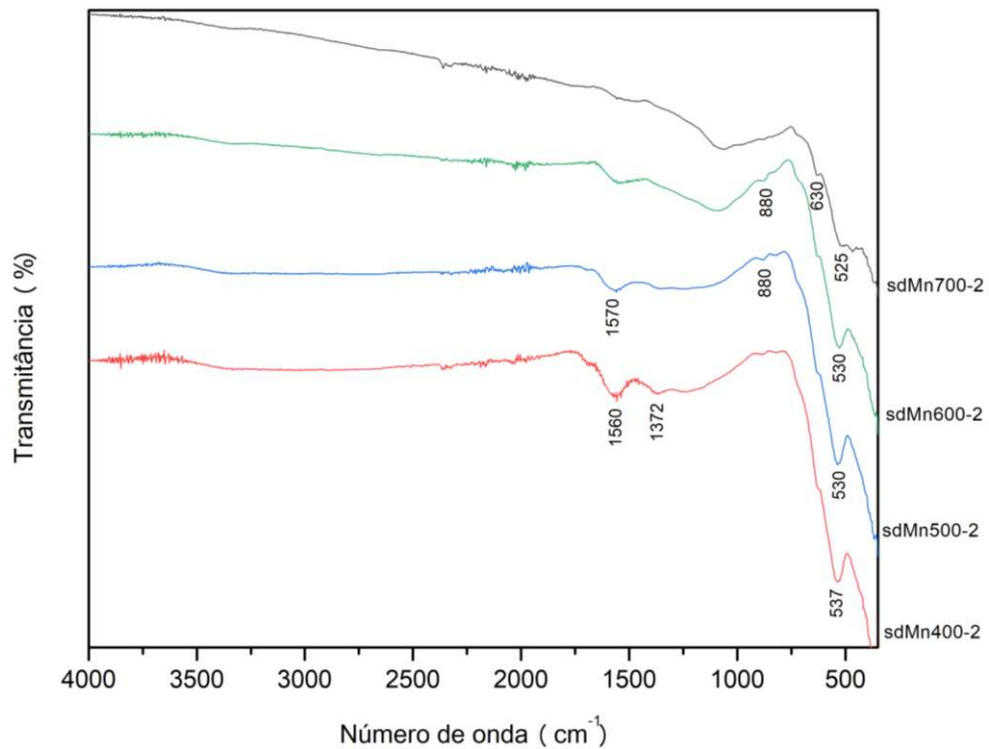


Figura 43. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 07 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 2h.

As amostras obtidas do precursor 08 apresentaram as duas bandas características da hematita, sendo uma próxima de 515 cm^{-1} e outra em 430 cm^{-1} . Esses resultados corroboram aqueles obtidos por DRX, uma vez que a hematita foi o único mineral identificado. No espectro de infravermelho da amostra Mn400-1 é possível notar que, assim como os picos de difração foram de menor intensidade e menos bem definidos para esse material, as duas bandas de infravermelho associadas à hematita também foram de menor intensidade. Além disso, foram verificadas bandas em 3330 e 1623 cm^{-1} na amostra Mn400-1, que são atribuídas às moléculas de água, conforme explicado anteriormente.

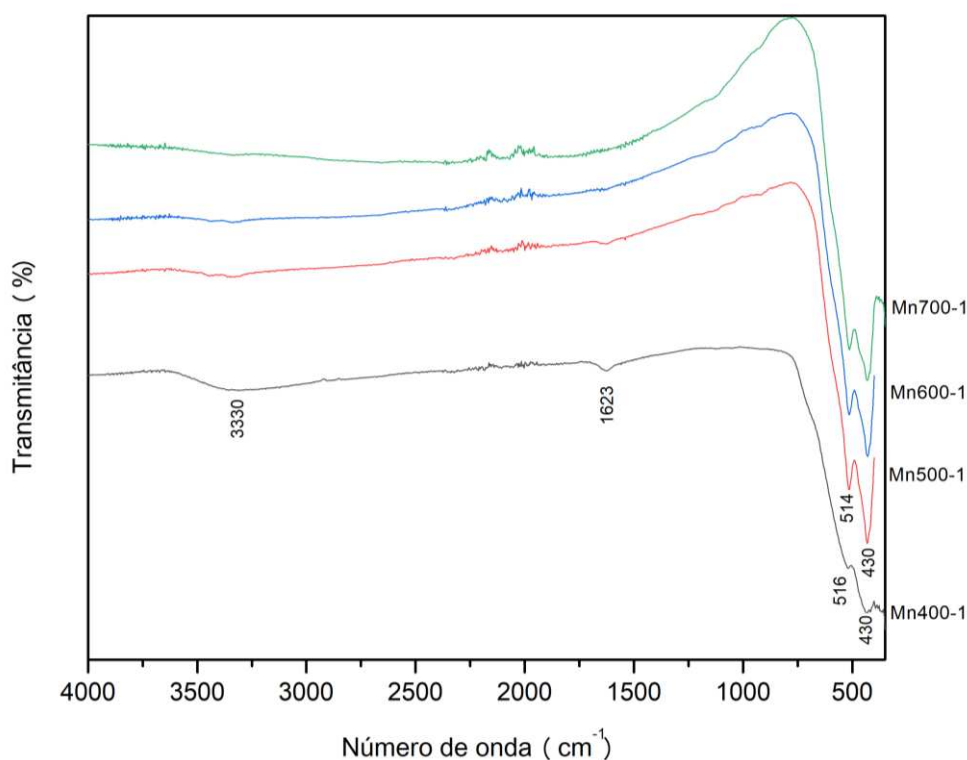


Figura 44. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 08 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 1 h.

Analisando os espectros obtidos para as ferritas mistas, não foram observadas diferenças expressivas em relação aos obtidos para as ferritas simples. As amostras obtidas a partir dos precursores 09, 10 e 12 apresentaram bandas em torno de 1570 , 880 , 630 e 530 cm^{-1} . Para as amostras obtidas dos precursores 11 e 13, a banda de 630 cm^{-1} não foi observada em nenhum dos espectros.

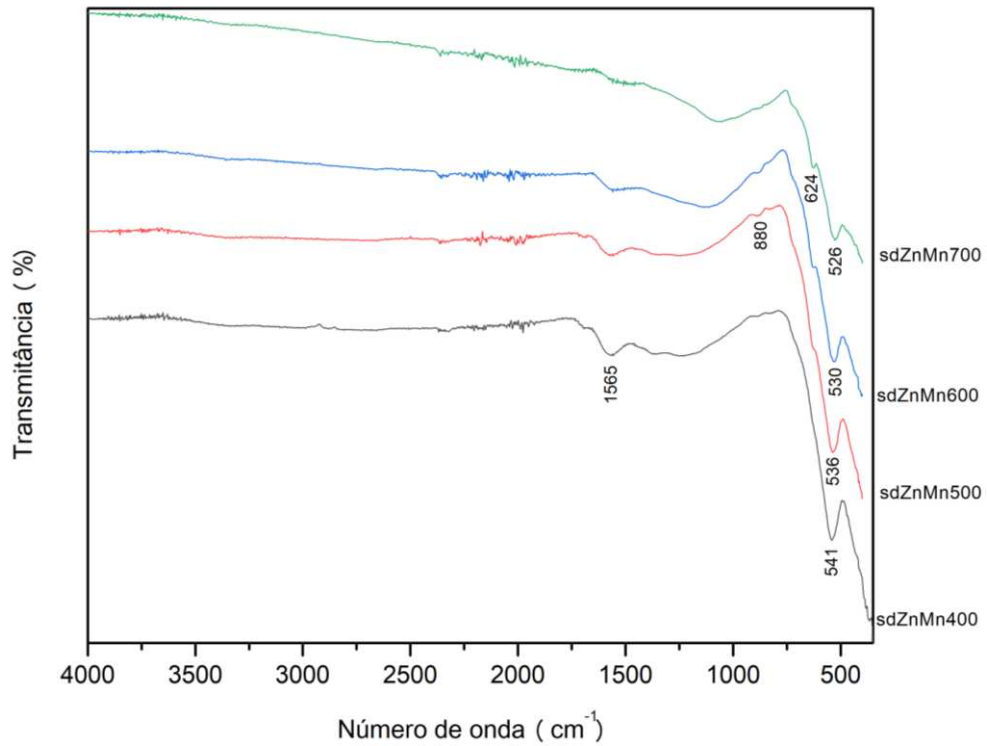


Figura 45. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 09 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 1 h.

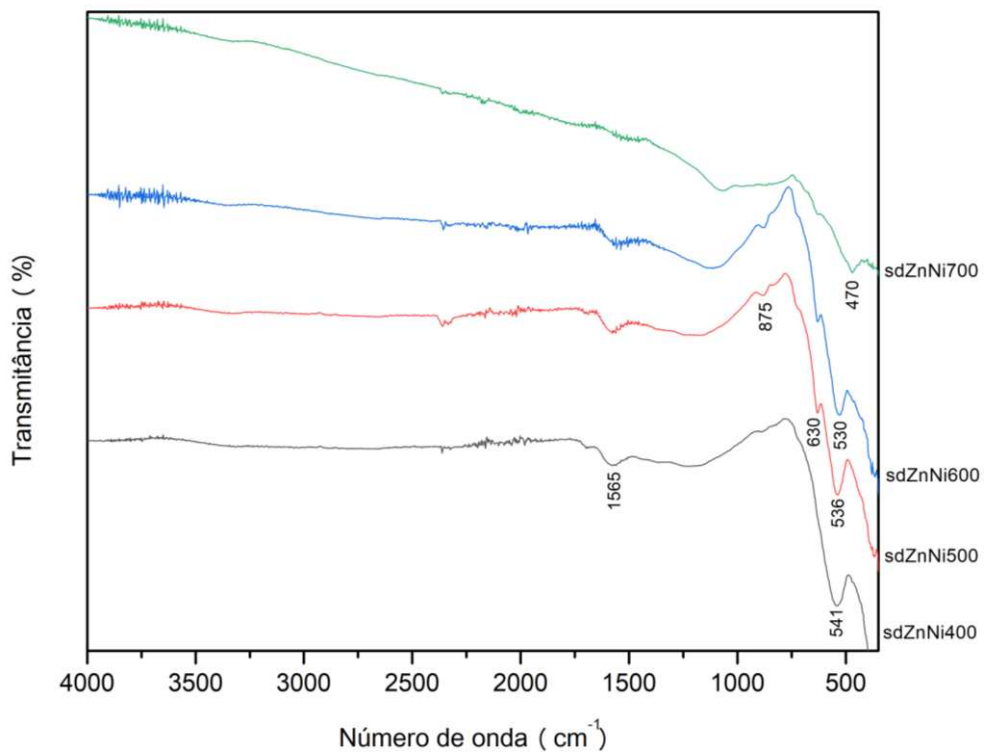


Figura 46. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 10 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 1 h.

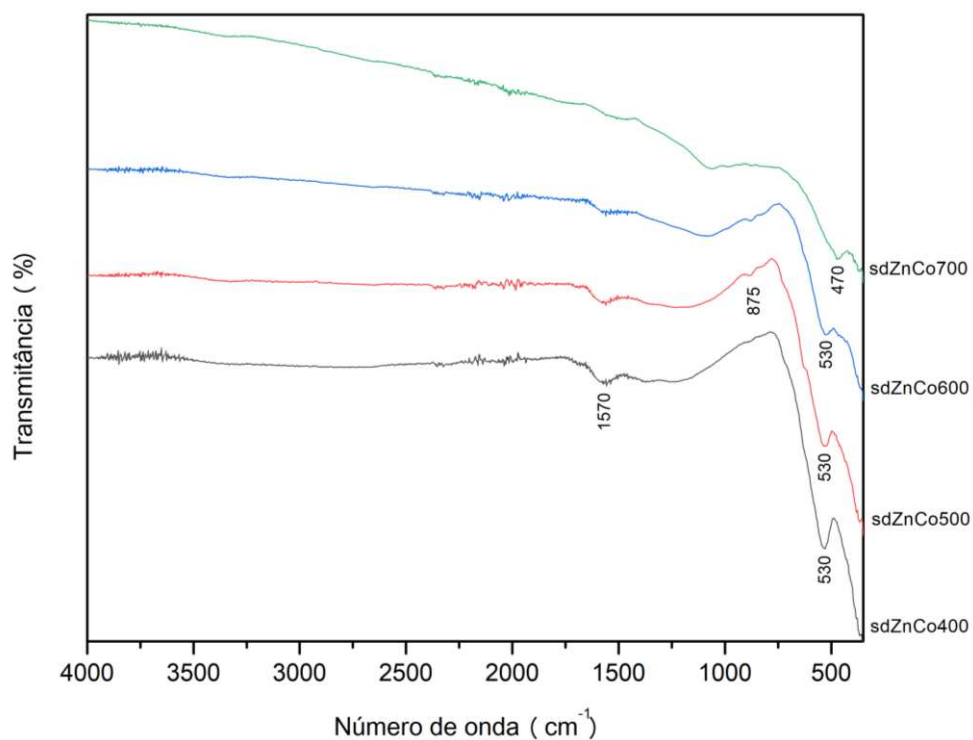


Figura 47. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 11 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 1 h.

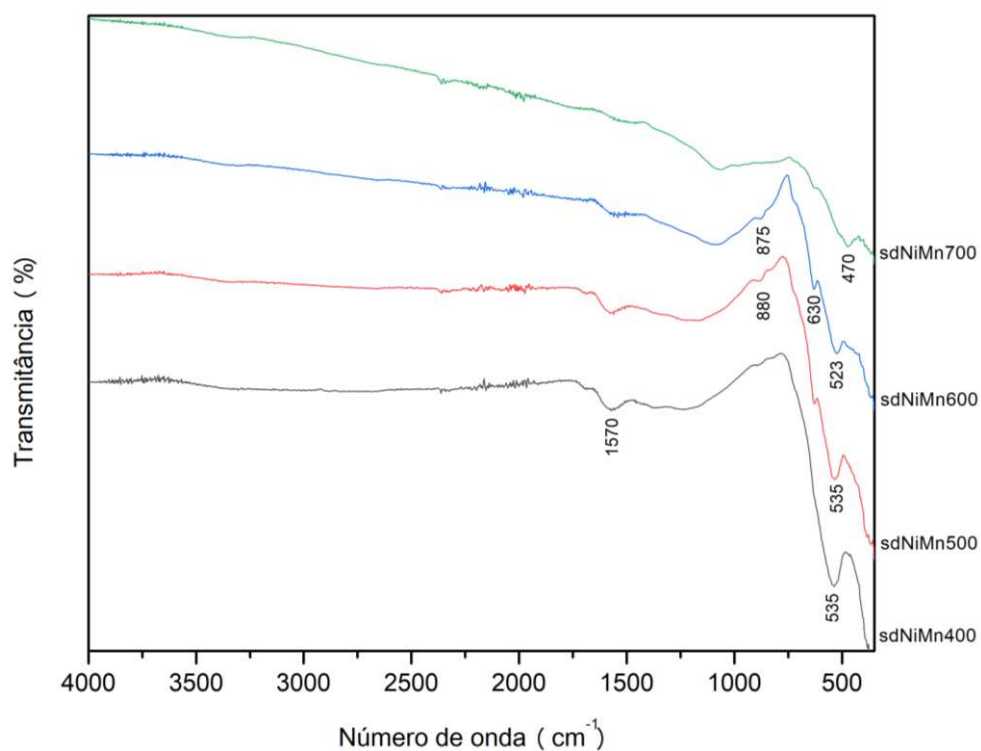


Figura 48. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 12 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 1 h.

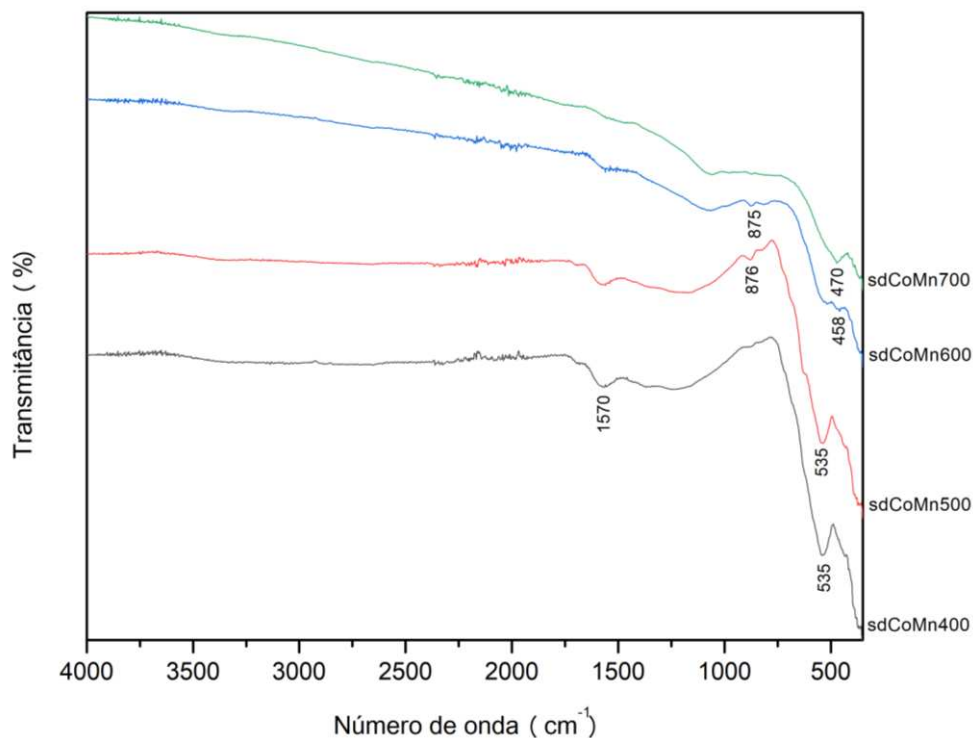


Figura 49. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 13 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 1 h.

Já para as amostras do precursor 14, aquela obtida a 500 °C (sdCoNi500) apresentou um maior número de bandas, as quais foram observadas em 1570, 876, 725, 688, 630, 535, 476, 440 e 416 cm^{-1} . Assim como ocorreu nas amostras sdNi500-1 e sdNi500-2, grande parte dessas bandas é atribuída à estrutura da maghemita (Cornell and Schwertmann, 2003; Daou et al., 2010), embora o DRX da amostra sdCoNi500 não tenha detectado os picos exclusivos desse mineral ($d = 0,594; 0,374$ e $0,342$ nm).

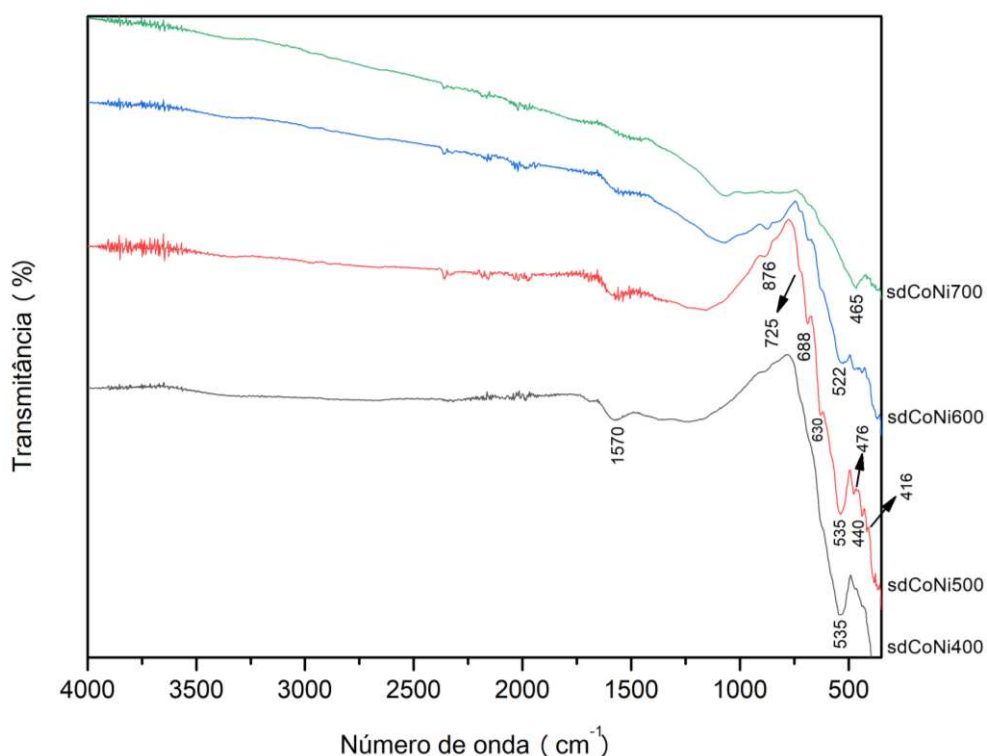


Figura 50. Espectros de ATR-FTIR das amostras obtidas a partir do precursor 14 em diferentes temperaturas de síntese e com tempo de aquecimento de 1 h.

Para permitir uma melhor comparação com os resultados obtidos nas amostras sintetizadas, os espectros puros dos minerais magnetita, hematita e franklinita (ZnFe_2O_4) extraídos do banco de dados do projeto RRUFF (Lafuente et al., 2015) também estão apresentados (Figura 51). Os espectros da maghemita e das demais ferritas não puderam ser incluídos, pois não constavam no banco de dados acessado. Na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} , a magnetita possui duas bandas, sendo uma muito pequena em 1145 cm^{-1} e outra em 545 cm^{-1} . A hematita possui bandas em 515 e 437 cm^{-1} . Já a Franklinita apresenta somente uma banda dentro dessa faixa, localizada próxima de 530 cm^{-1} .

Por fim, espectros de ATR-FTIR da serragem de eucalipto (amostra sd) e dos carvões obtidos com a pirólise da serragem pura a 400 °C (amostra sd-400) e 700 °C (amostra sd-700) estão apresentados na Figura 52. É possível notar que o espectro da amostra sd-700 (obtida pela pirólise da serragem pura a 700 °C) é muito similar aos espectros da maioria das amostras sintetizadas na temperatura de 700 °C e que continham serragem na composição, sendo as amostras sdMn700-1 e sdZnMn700 as únicas exceções. Sendo assim, é possível afirmar que a banda em 470 cm^{-1} não está relacionada com as ferritas ou qualquer outro óxido de ferro.

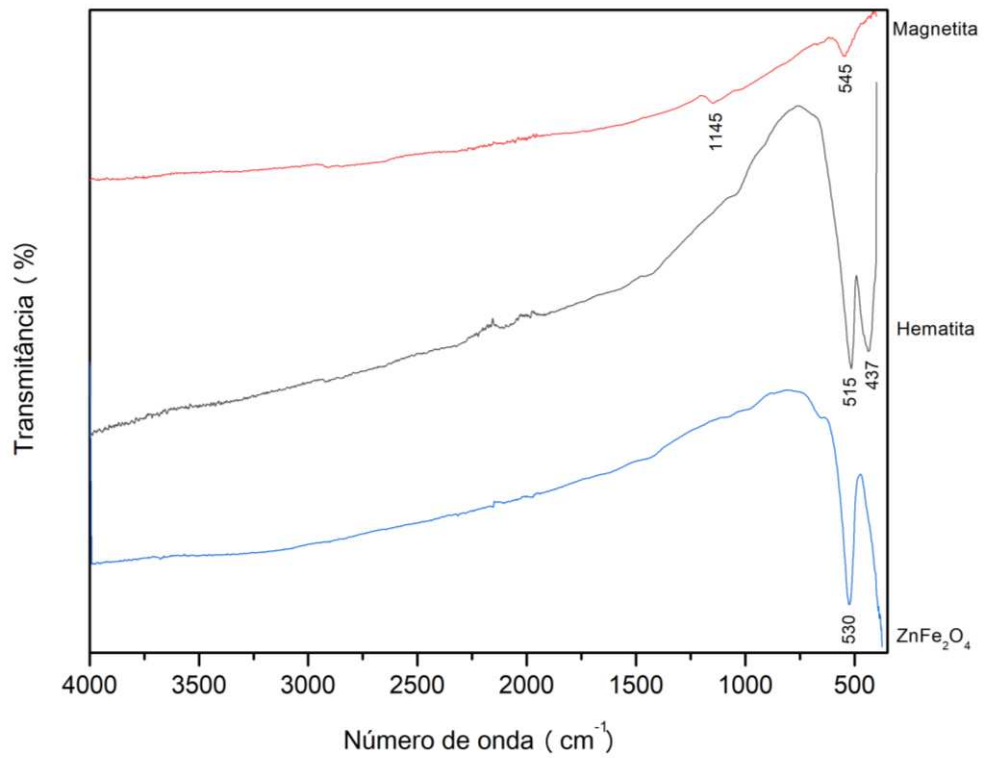


Figura 51. Espectros de ATR-FTIR dos minerais magnetita, hematita e franklinita (ZnFe_2O_4) extraídos do banco de dados do projeto RRUFF (Lafuente et al., 2015).

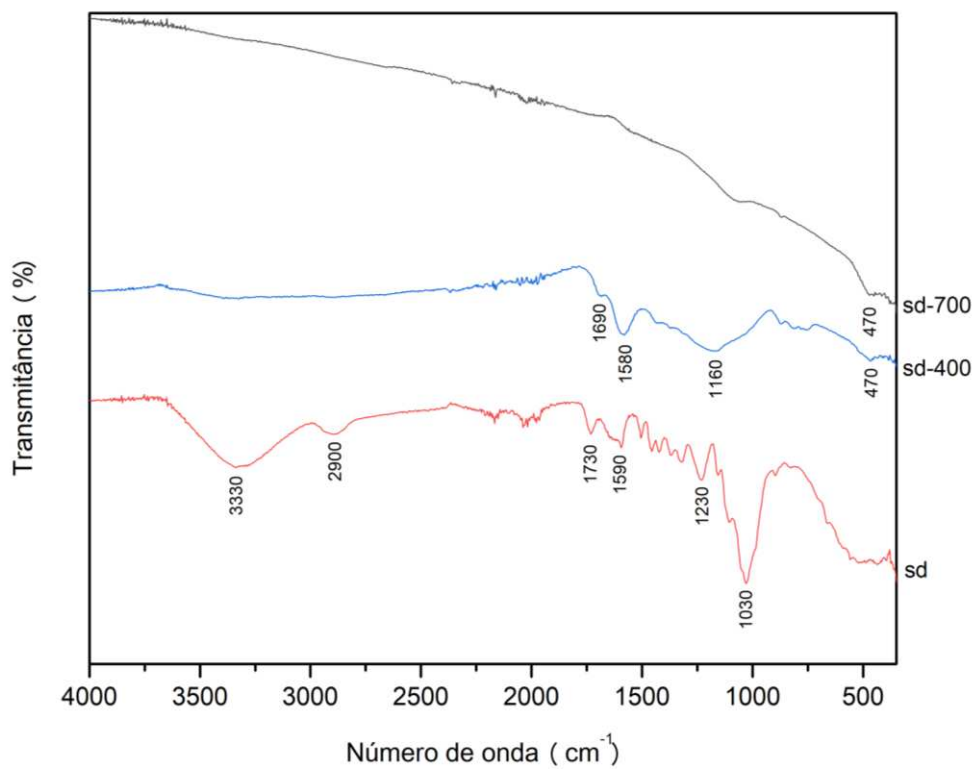


Figura 52. Espectros de ATR-FTIR da serragem de eucalipto (amostra sd) e dos carvões obtidos com a pirólise da serragem pura a 400 °C (sd-400) e 700 °C (sd-700).

De acordo com a literatura, as ferritas de espinélio exibem duas bandas principais nos espectros de infravermelho. A banda existente em 520-640 cm^{-1} (ν_1) é atribuída às vibrações de estiramento das ligações metal-oxigênio nos sítios tetraédricos, enquanto a banda existente em 330-480 cm^{-1} (ν_2) é atribuída às vibrações de estiramento das ligações metal-oxigênio nos sítios octaédricos (Cunha et al., 2019; Dehghani et al., 2017; Mohamed et al., 2010; Nandan et al., 2019; Naseri et al., 2012; Singh et al., 2013; Waldron, 1955; Xu et al., 2019).

No entanto, no presente estudo foram identificadas apenas as bandas correspondentes a ν_1 nos materiais produzidos com serragem, não sendo possível observar a banda ν_2 em nenhuma das amostras analisadas. No trabalho de Palacio Gómez et al. (2020) também só foi possível identificar a banda ν_1 , tanto para a ferrita de Zn quanto para a ferrita de Ni. Cunha et al. (2019) identificaram apenas a banda ν_1 para a ferrita de Co, localizada em 596 cm^{-1} .

Por outro lado, Balaji et al. (2005) encontraram três bandas para a ferrita de Ni em 667, 603.1 e 411.8 cm^{-1} , sendo as duas primeiras atribuídas aos sítios tetraédricos e a última associada aos sítios octaédricos. Dehghani et al., (2017) também constataram três bandas associadas às ferritas em 820, 590 e 480 cm^{-1} .

Em suma, nota-se que a maioria dos materiais produzidos com serragem apresentou espectros contendo bandas características tanto do material orgânico quanto das ferritas, o que, associado às outras técnicas de caracterização, indica a formação de compósitos, de modo semelhante ao que foi relatado nos estudos de Cunha et al. (2019) e Reddy and Lee (2014).

3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão exibidas nas Figuras 53 a 69. Através das imagens, foi possível observar o tamanho e a forma das partículas, bem como o grau de aglomeração.

De modo geral, foi possível notar a presença de estruturas com elevada porosidade e superfície rugosa nas amostras produzidas a partir de precursores contendo serragem na composição. Um dos motivos para a obtenção dessa morfologia porosa é a liberação de produtos gasosos (CO_2 , CO , H_2 , N_2 , H_2O) no processo de aquecimento em mufla durante a síntese dos materiais (Dehghani et al., 2017; Deng et al., 2022; Priyadharsini et al., 2009; Tatarchuk et al., 2021).

Outra característica observada na maior parte dessas amostras foi a presença de partículas maiores, com formato irregular e tamanho bastante variável (desde 5 μm até 250 μm), associadas a diversas partículas de menor tamanho (inferiores a 200 nm) sobre a superfície e também dentro dos poros. Essas partículas menores também apresentaram formato irregular na maioria dos materiais produzidos, com exceção apenas das amostras sdNi600-1, sdNi700-1 e sdCo700-1 que apresentaram morfologia aproximadamente esférica. Em geral, as partículas de menor tamanho também exibiram elevada aglomeração, o que pode ser devido às forças de Van der Waals existentes entre partículas muito pequenas, bem como à atração magnética entre as próprias partículas do material (Tatarchuk et al., 2021). Reddy and Lee (2014) produziram um compósito de biocarvão magnético a partir de resíduos de casca de pinheiro e ferrita de Co, obtendo micrografias muito semelhantes, o que reforça o aspecto de compósito dos materiais produzidos no presente estudo.

Nas imagens das amostras sdZn400-1, sdZn700-1, sdNi500-1, sdCo700-1, sdMn700-1, sdZnMn400, sdZnNi400, sdZnCo400 e sdCoNi400 foi possível observar estruturas porosas com características de canais fibrosos, possivelmente herdados do material vegetal da serragem utilizada. Nota-se que a presença dessas estruturas independe da temperatura utilizada na síntese dos materiais, uma vez que foram mencionadas amostras obtidas a 400, 500 e 700 $^{\circ}\text{C}$. Essas estruturas se assemelham bastante às obtidas para biocarvões e seus compósitos (Mohan et al., 2011; Park et al., 2013), os quais são materiais de elevada porosidade e grande capacidade adsorptiva, sendo essa mais uma característica vantajosa para o material produzido. Nas imagens obtidas com menor magnificação (1000 a 2000X), é possível ainda notar uma

grande semelhança com micrografias da lignina (Liu et al., 2013). O diâmetro dos poros visíveis nesses canais fibrosos variou de 2 a 10 μm .

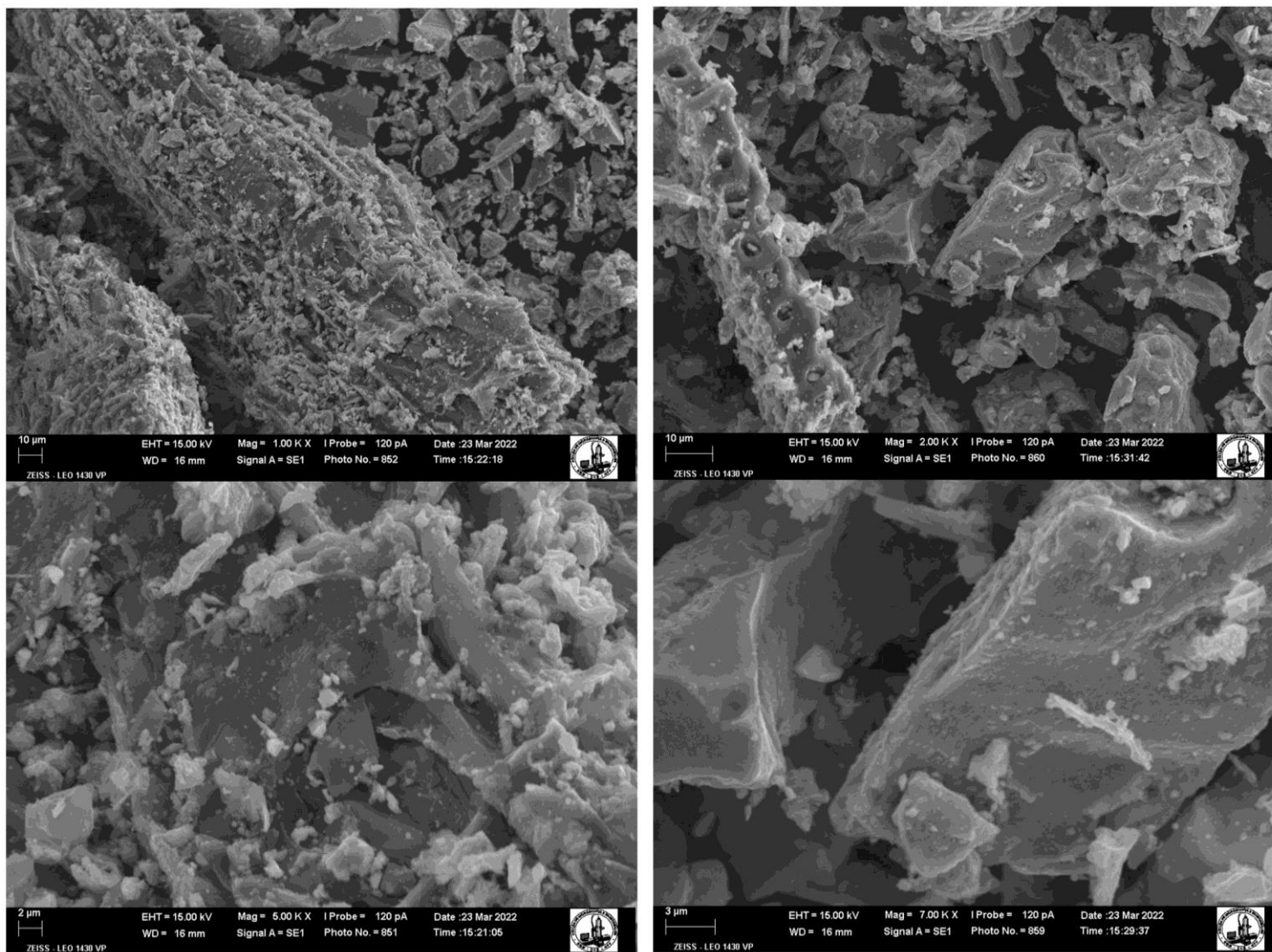


Figura 53. Micrografias da amostra sdZn400-1 obtidas em diferentes magnificações (1000X, 2000X, 5000X e 7000X).

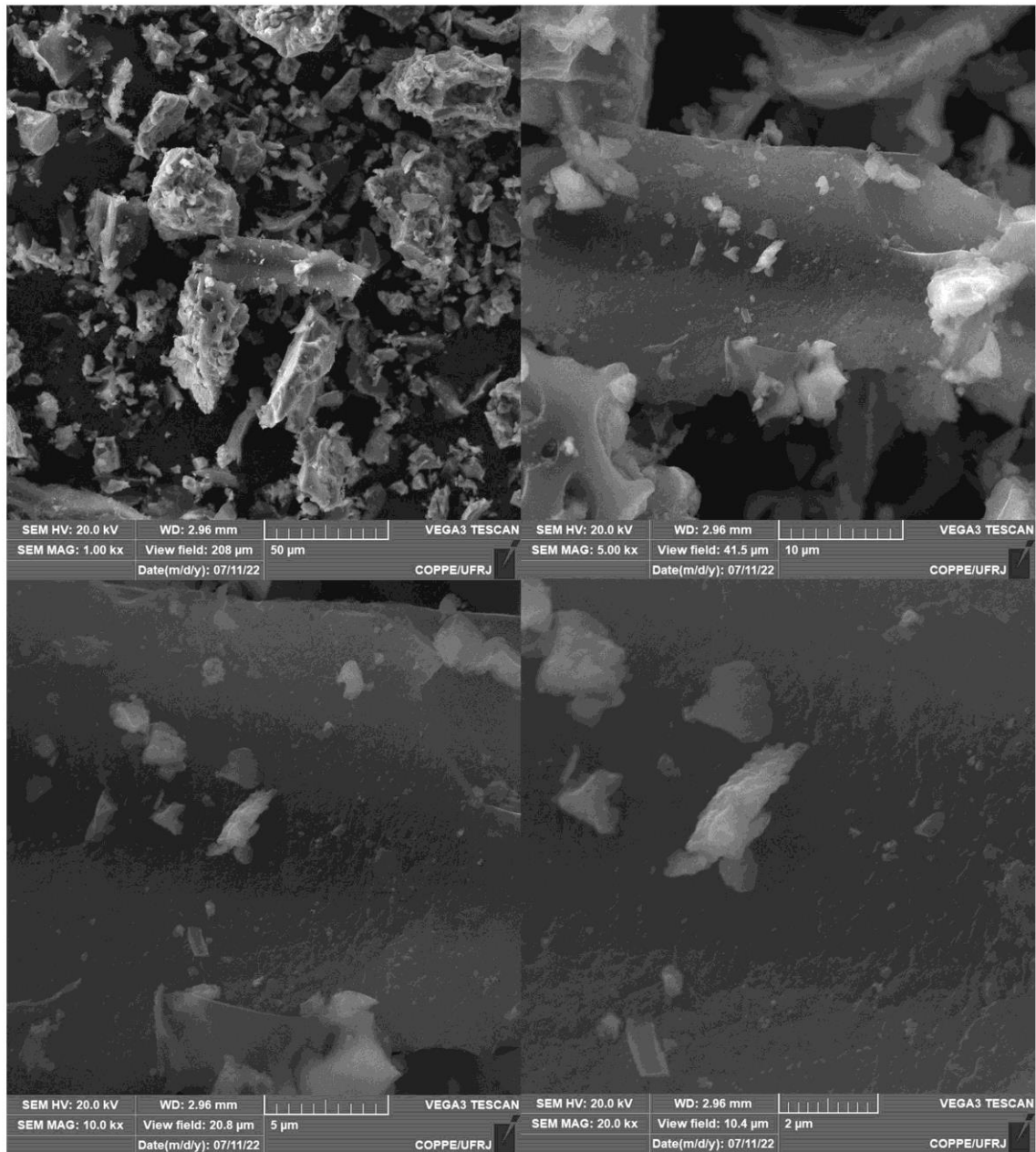


Figura 54. Micrografias da amostra sdZn500-1 obtidas em diferentes magnificações (1000X, 5000X, 10000X e 20000X).

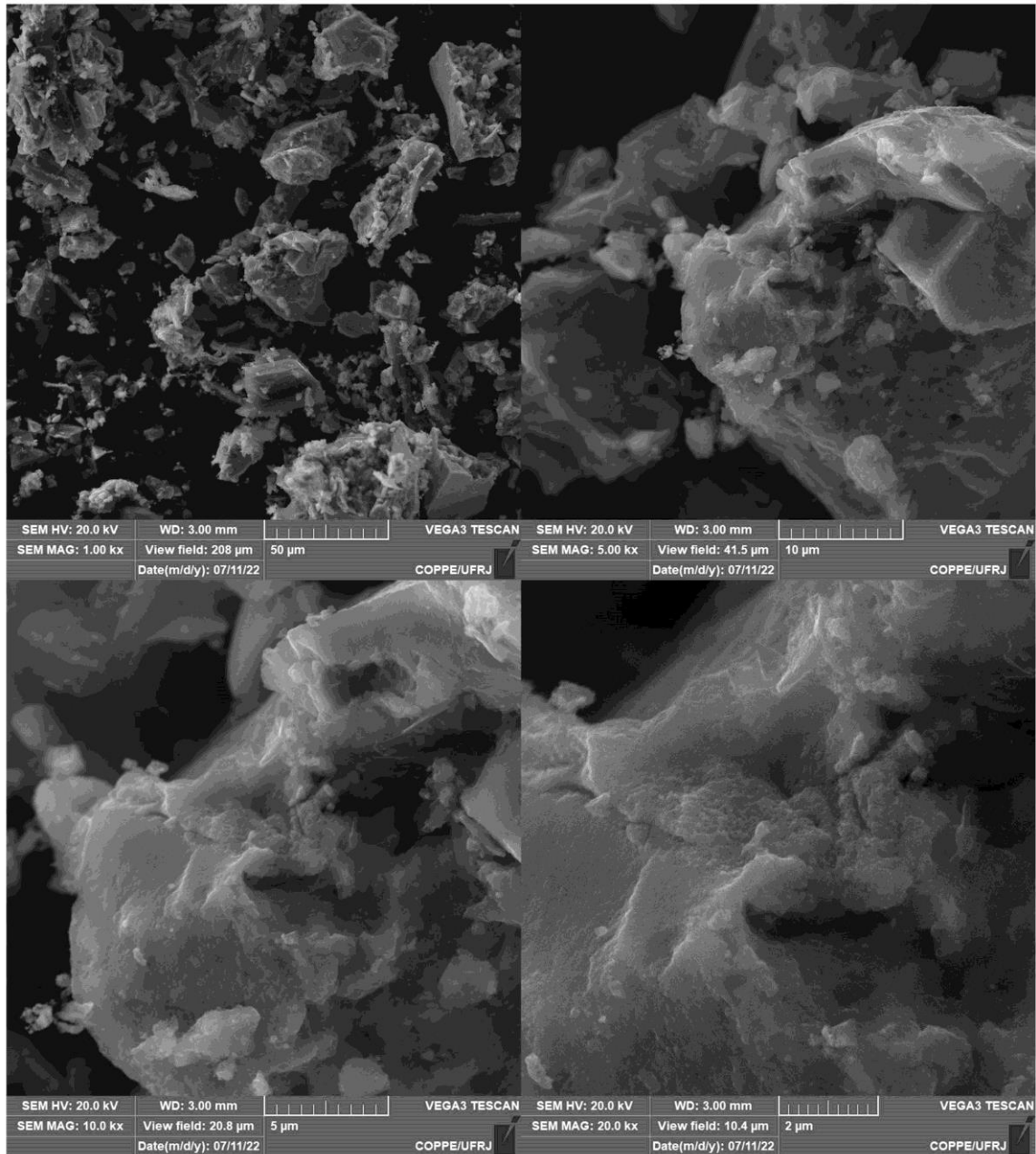


Figura 55. Micrografias da amostra sdZn600-1 obtidas em diferentes magnificações (1000X, 5000X, 10000X e 20000X).

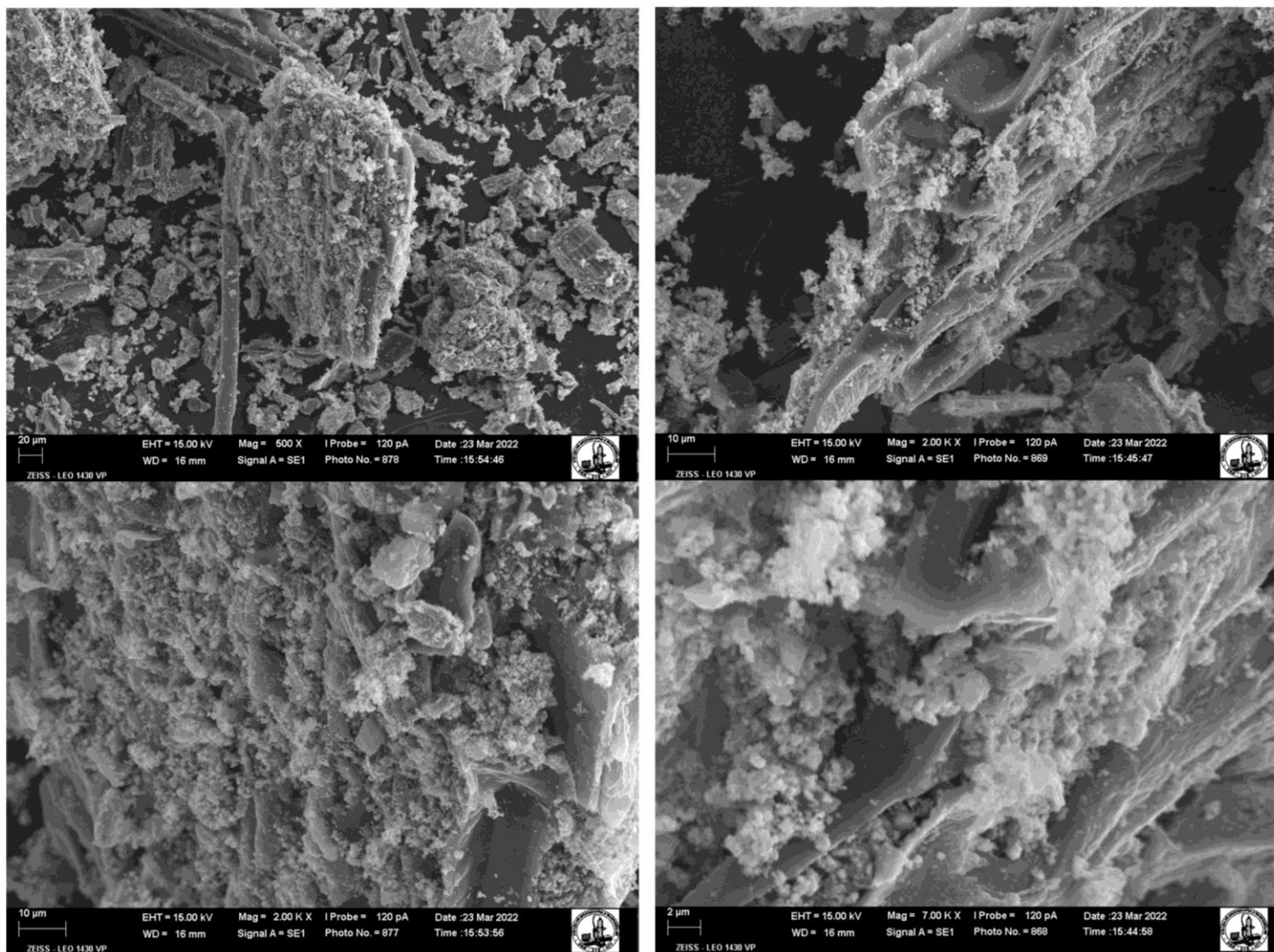


Figura 56. Micrografias da amostra sdZn700-1 obtidas em diferentes magnificações (500X, 2000X e 7000X).

Partindo-se da amostra sdNi400-1, passando pelas amostras sdNi500-1 e sdNi600-1, até chegar à amostra sdNi700-1, observa-se um aumento progressivo de partículas cada vez menores depositadas sobre a superfície de partículas maiores de elevada rugosidade. A presença dessas partículas de menor tamanho parece estar relacionada com a formação de fases secundárias, conforme demonstrado anteriormente na análise de DRX. Por exemplo, enquanto a amostra sdNi400-1 apresentou a ferrita de Ni como única fase cristalina formada, nas amostras sdNi600-1 e sdNi700-1 também houve formação da liga FeNi.

Na amostras sdNi700-1, sdCo700-1 e sdMn700-1, nas imagens de maior magnificação (20000X), foi possível observar uma película recobrando as partículas que compõem a amostra, conferindo ao material um formato irregular e aparência de esponja. Essa camada pode ser proveniente de material amorfo ou de baixa cristalinidade oriundo da decomposição da serragem presente nos precursores (Elmaguana et al., 2018).

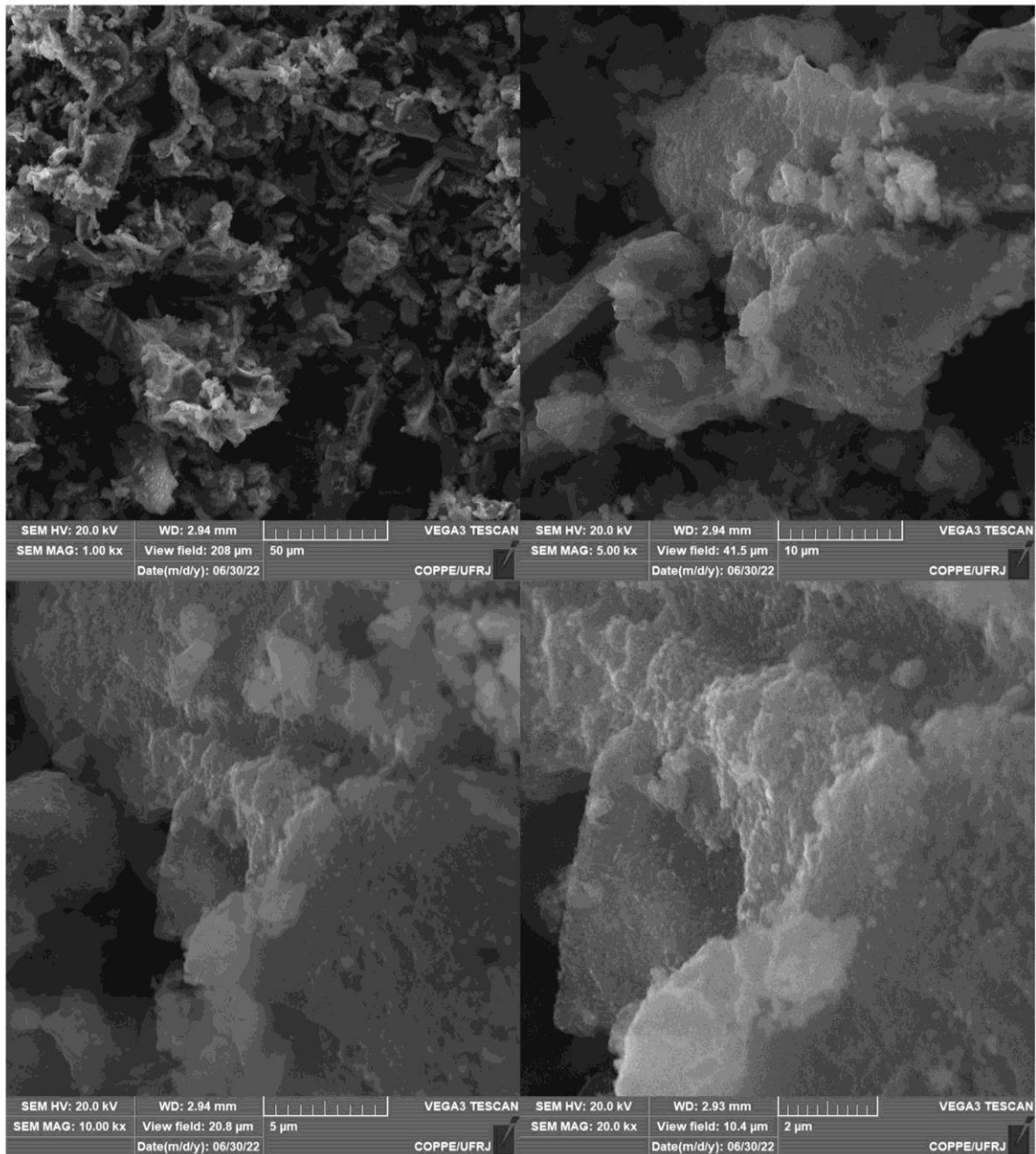


Figura 57. Micrografias da amostra sdNi400-1 obtidas em diferentes magnificações (1000X, 5000X, 10000X e 20000X).

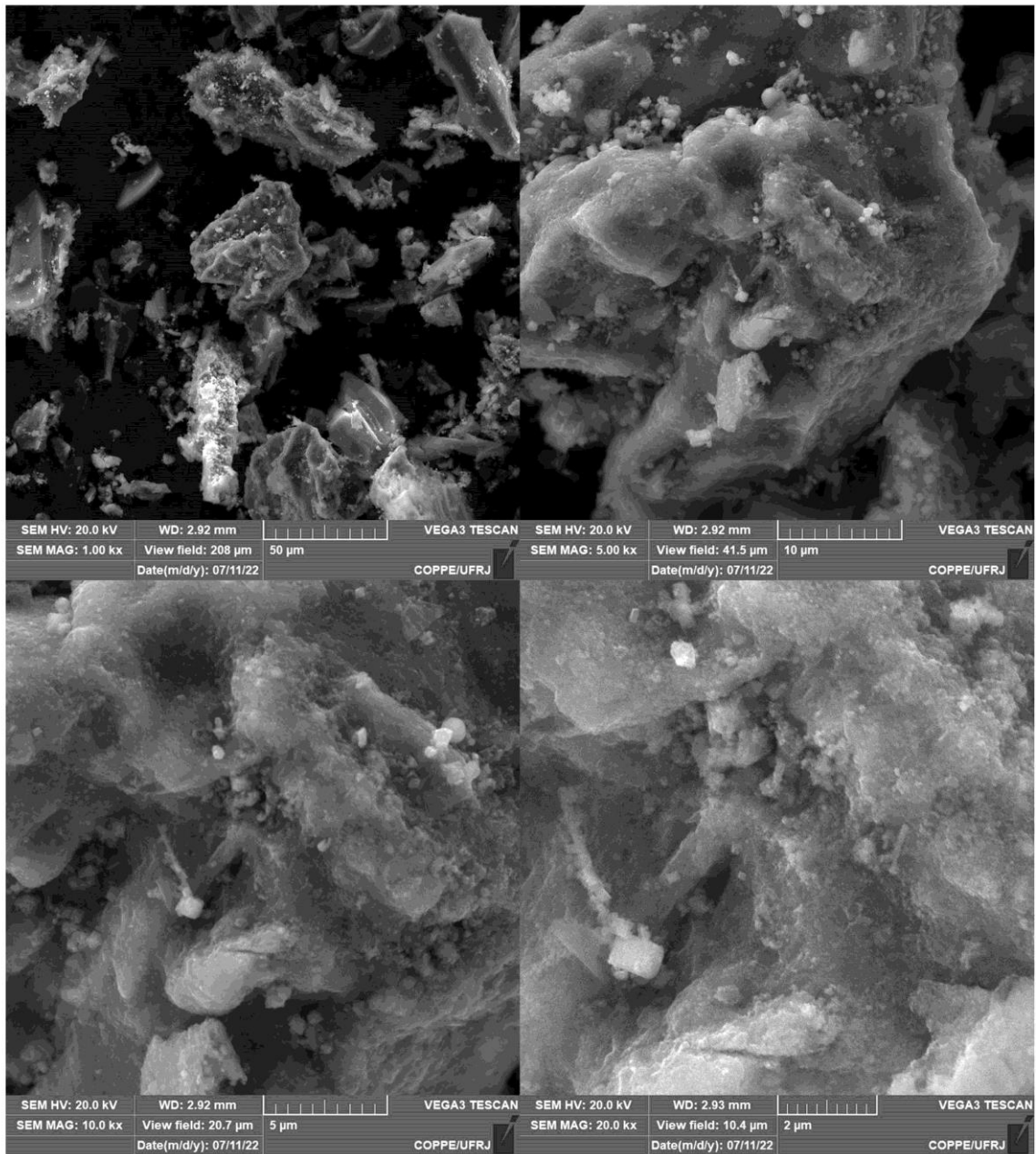


Figura 58. Micrografias da amostra sdNi500-1 obtidas em diferentes magnificações (1000X, 5000X, 10000X e 20000X).

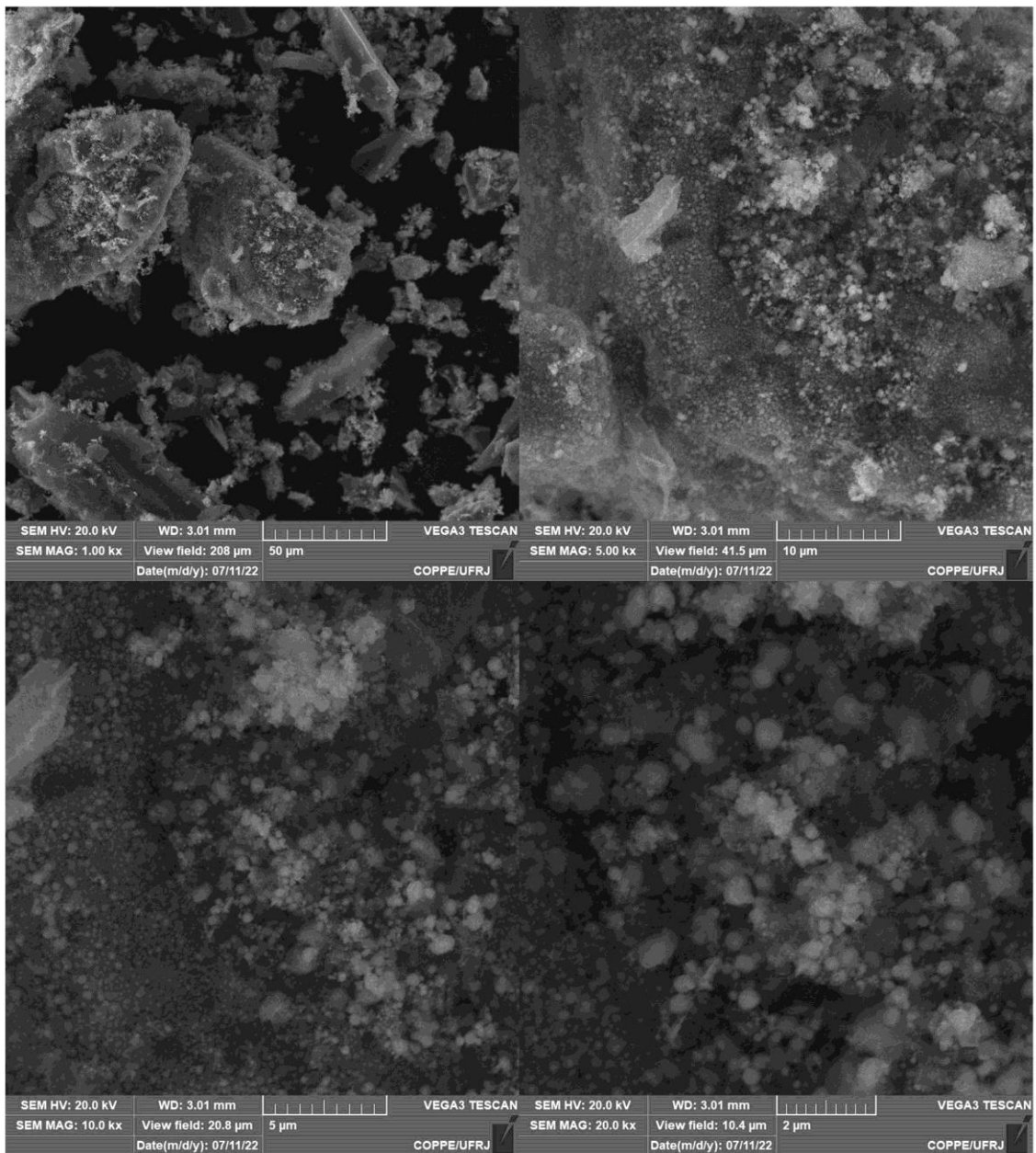


Figura 59. Micrografias da amostra sdNi600-1 obtidas em diferentes magnificações (1000X, 5000X, 10000X e 20000X).

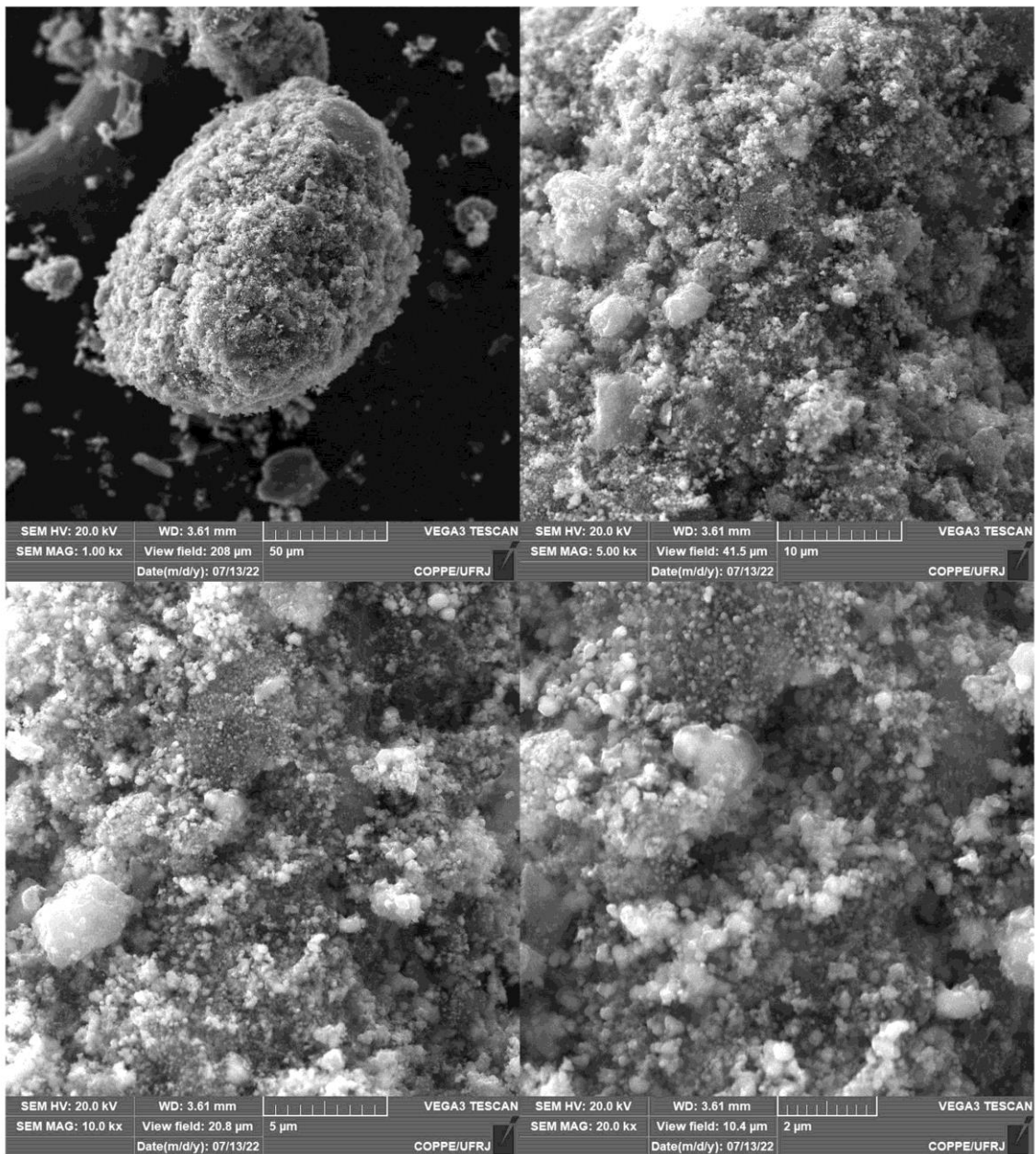


Figura 60. Micrografias da amostra sdNi700-1 obtidas em diferentes magnificações (1000X, 5000X, 10000X e 20000X).

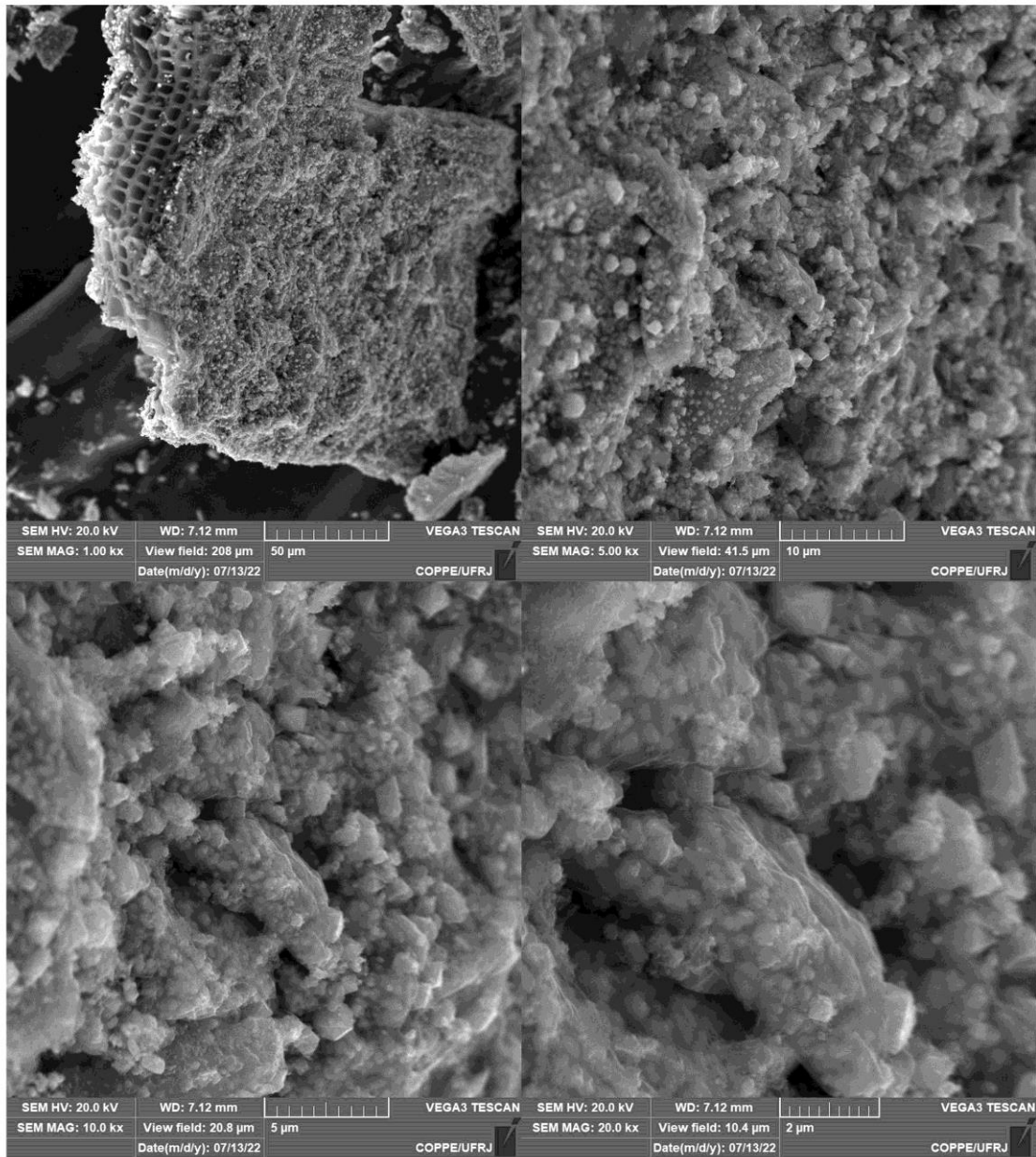


Figura 61. Micrografias da amostra sdCo700-1 obtidas em diferentes magnificações (1000X, 5000X, 10000X e 20000X).

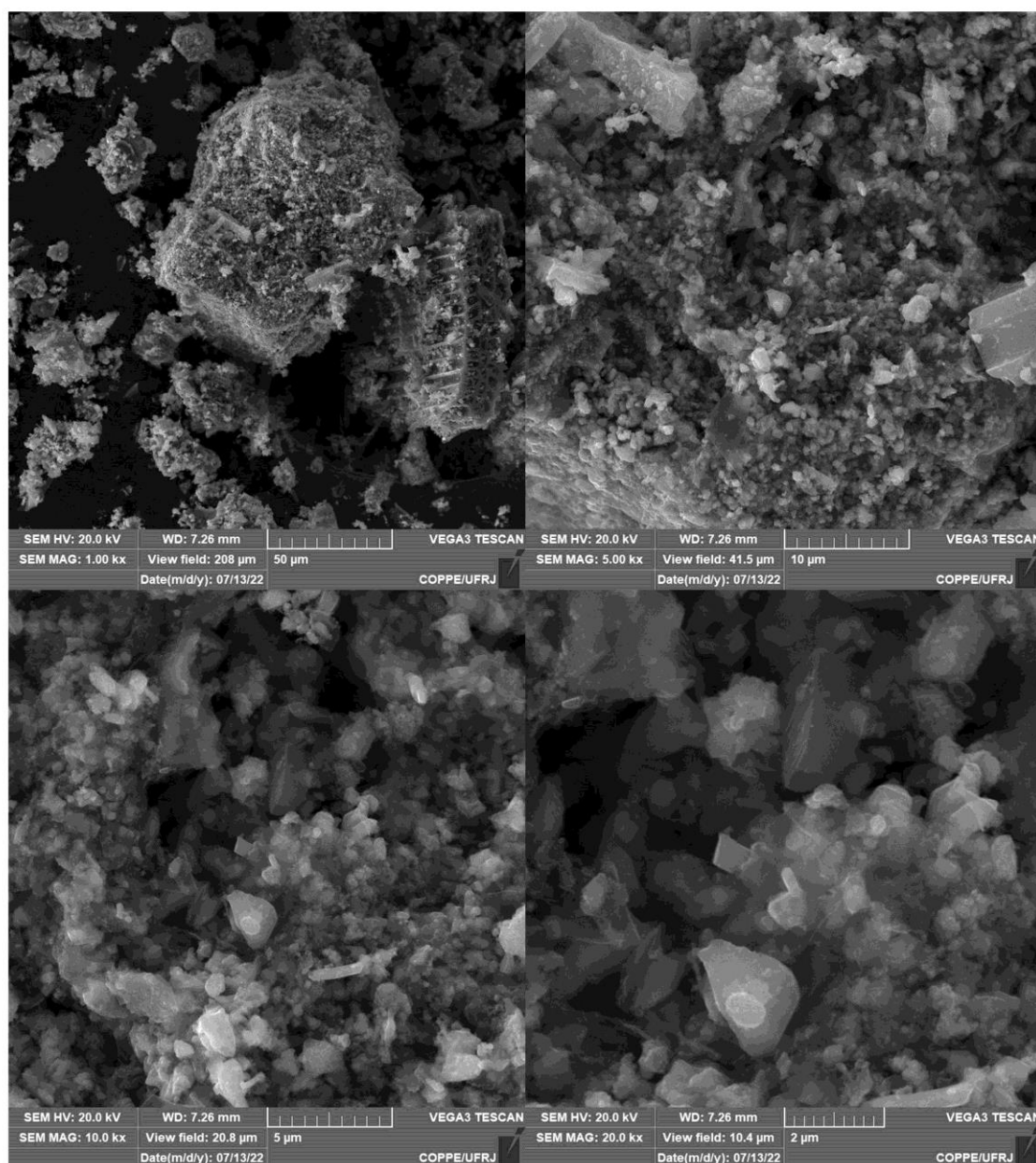


Figura 62. Micrografias da amostra sdMn700-1 obtidas em diferentes magnificações (1000X, 5000X, 10000X e 20000X).

Nas imagens obtidas para as ferritas mistas não foram observadas diferenças expressivas em relação às ferritas simples apresentadas anteriormente. Isso demonstra que, de modo geral, os materiais produzidos com serragem guardaram grande semelhança do ponto de vista morfológico, apesar das variações existentes na composição química.

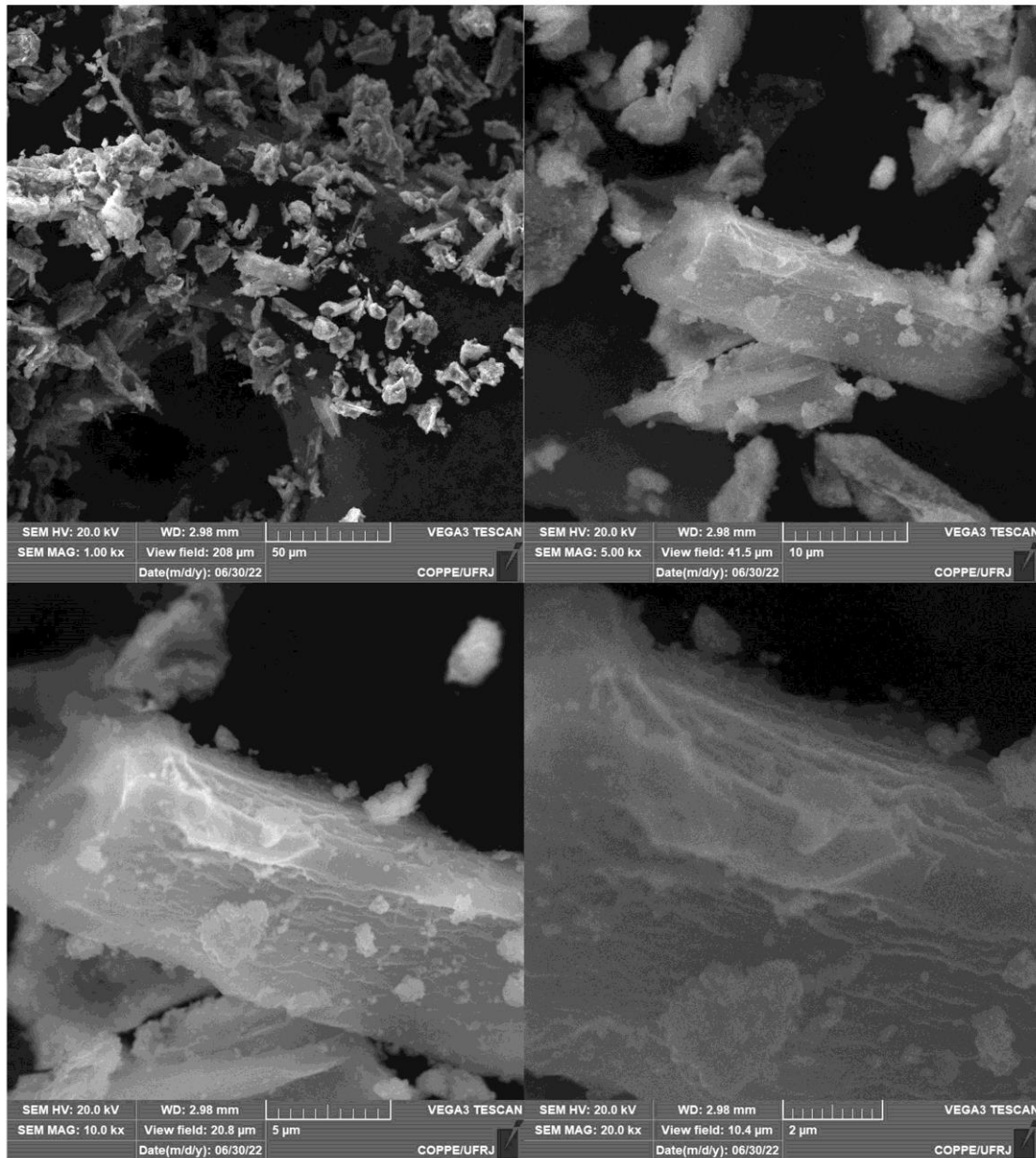


Figura 63. Micrografias da amostra sdZnMn400 obtidas em diferentes magnificações (1000X, 5000X, 10000X e 20000X).

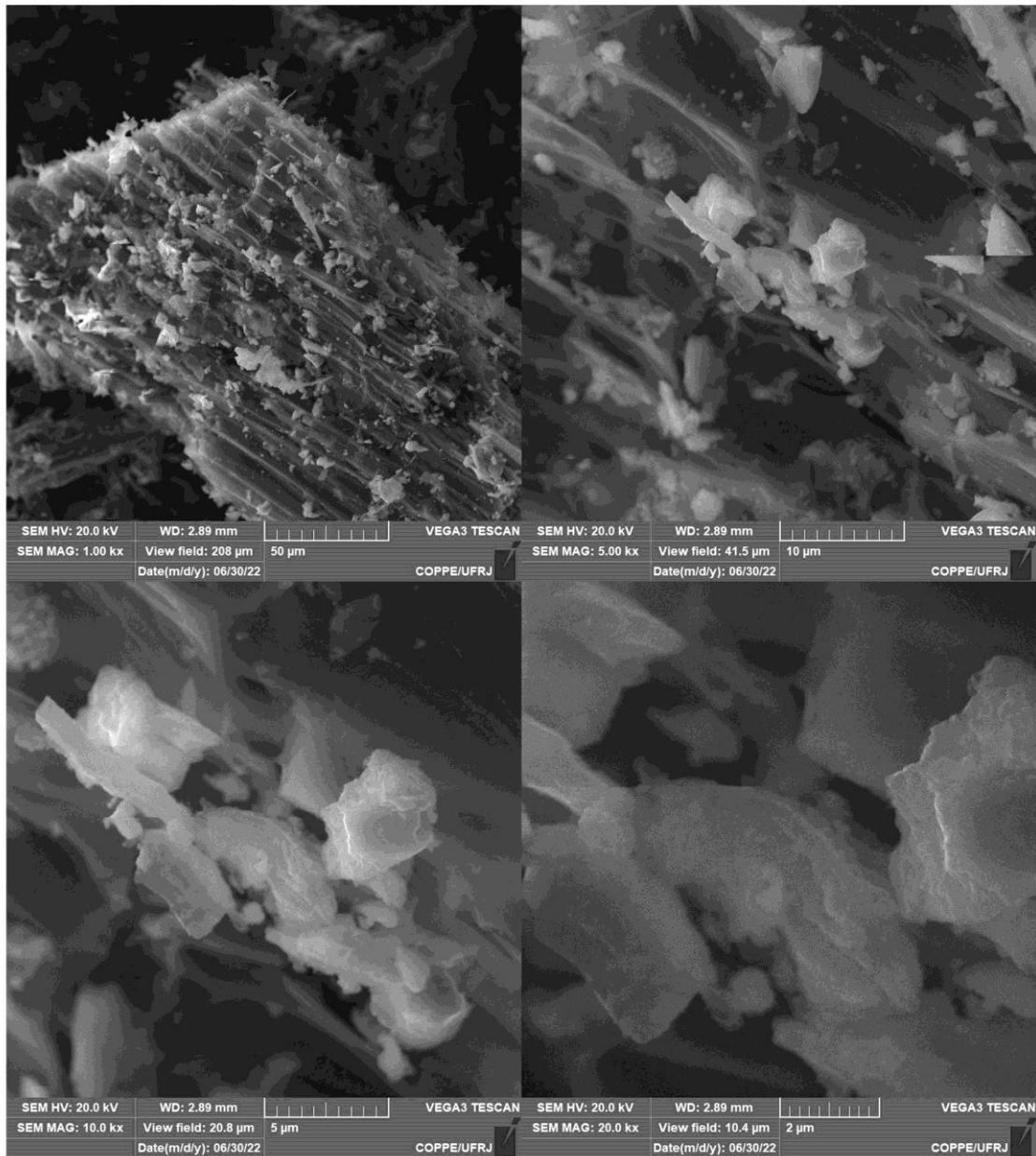


Figura 64. Micrografias da amostra sdZnNi400 obtidas em diferentes magnificações (1000X, 5000X, 10000X e 20000X).

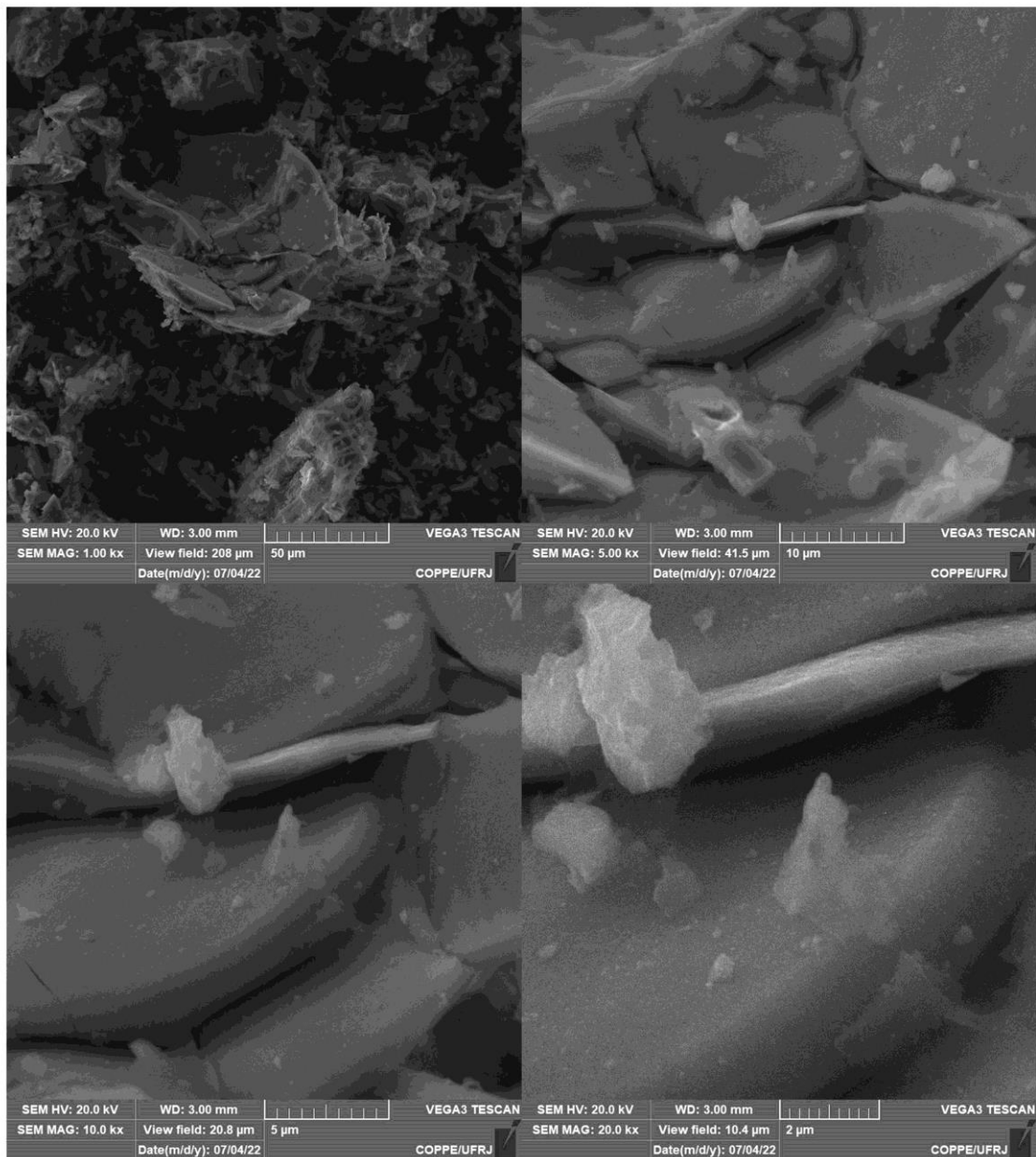


Figura 65. Micrografias da amostra sdZnCo400 obtidas em diferentes magnificações (1000X, 5000X, 10000X e 20000X).

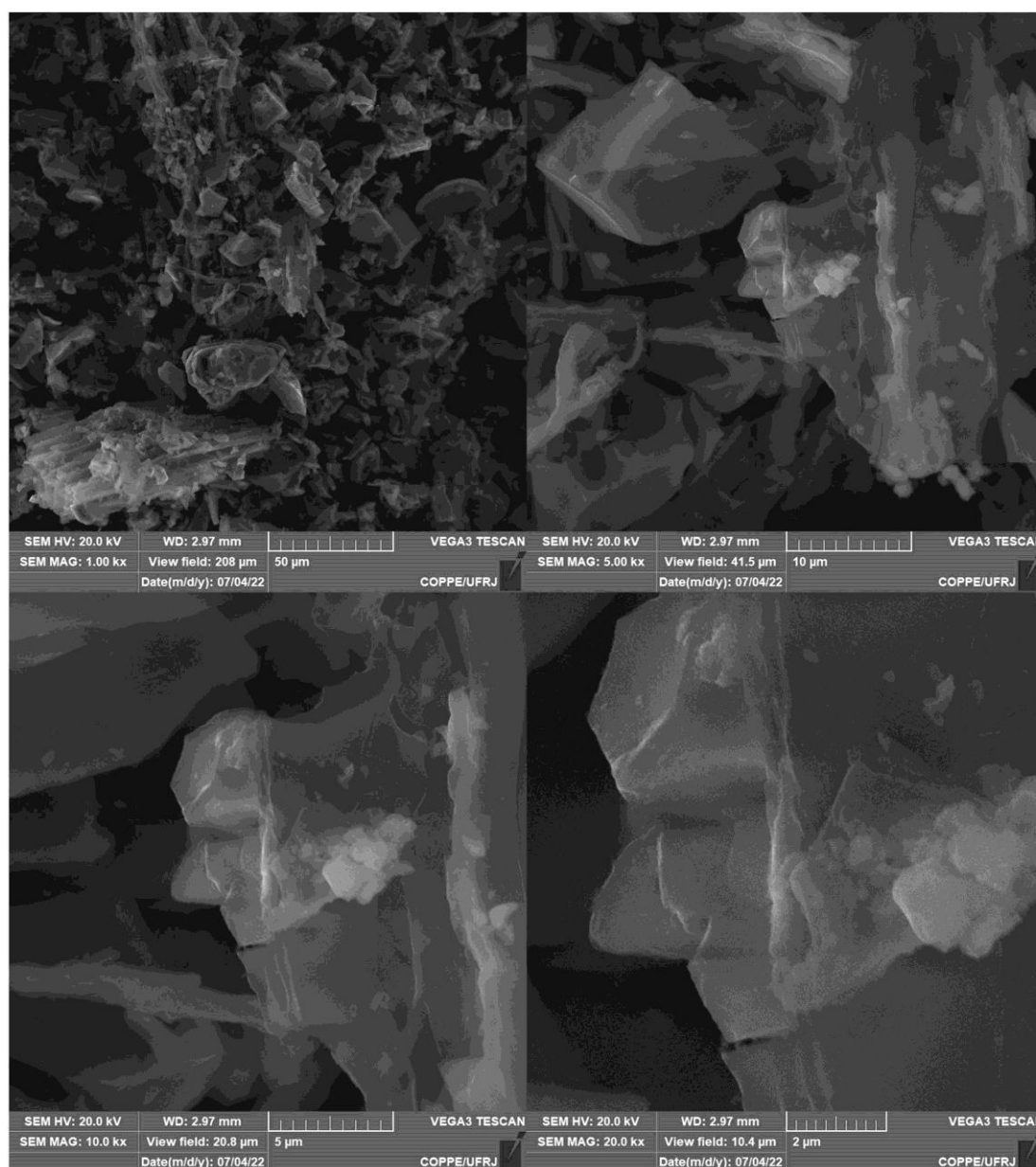


Figura 66. Micrografias da amostra sdCoNi400 obtidas em diferentes magnificações (1000X, 5000X, 10000X e 20000X).

Para analisar os materiais sem serragem na composição, também são apresentadas as micrografias das amostras Zn700-1, Ni700-1 e Co700-1. Na amostra Zn700-1 foram observadas partículas aglomeradas, com tamanho em torno de 80 nm e distribuição de tamanhos mais homogênea. Com relação à morfologia, foram verificadas partículas quase esféricas e, em menor número, partículas de formato octaédrico, as quais são mais perceptíveis na imagem de maior magnificação (20000X). Narang and Pubby (2021) também

verificaram a formação de partículas de forma octaédrica para ferritas de espinélio utilizando imagens de MEV, o que reforça a obtenção desses minerais no presente estudo.

Na amostra Ni700-1 foram verificadas partículas extremamente pequenas (< 40 nm) com formato esférico e elevada aglomeração. Assim como na amostra Zn700-1, essa amostra apresentou maior uniformidade na distribuição de tamanho das partículas.

Já a amostra Co700-1 foi a que apresentou diferenças mais marcantes em relação aos demais materiais. É possível verificar de forma nítida a presença de partículas de superfície lisa e formato exclusivamente octaédrico, bastante característico de óxidos de ferro com a estrutura de espinélio (Liu et al., 2014; Mohamed et al., 2010). O tamanho das partículas variou de 0,2 a 5 μm , o que demonstra uma distribuição de tamanhos bastante heterogênea. Além disso, foi possível notar uma grande aglomeração entre as partículas.

Esses resultados estão de acordo com aqueles encontrados por Mohamed et al. (2010), que apresentaram micrografias muito semelhantes para ferritas de cobalto sintetizadas com a utilização de ácidos orgânicos como precursores, demonstrando a presença de partículas octaédricas de textura lisa e tamanho entre 0,5 e 3 μm . Já Sapieszko and Matijevic (1980) obtiveram micrografias muito semelhantes ao sintetizarem magnetita por meio do envelhecimento hidrotérmico de soluções fortemente alcalinas, sendo que algumas partículas alcançaram 10 μm de tamanho.

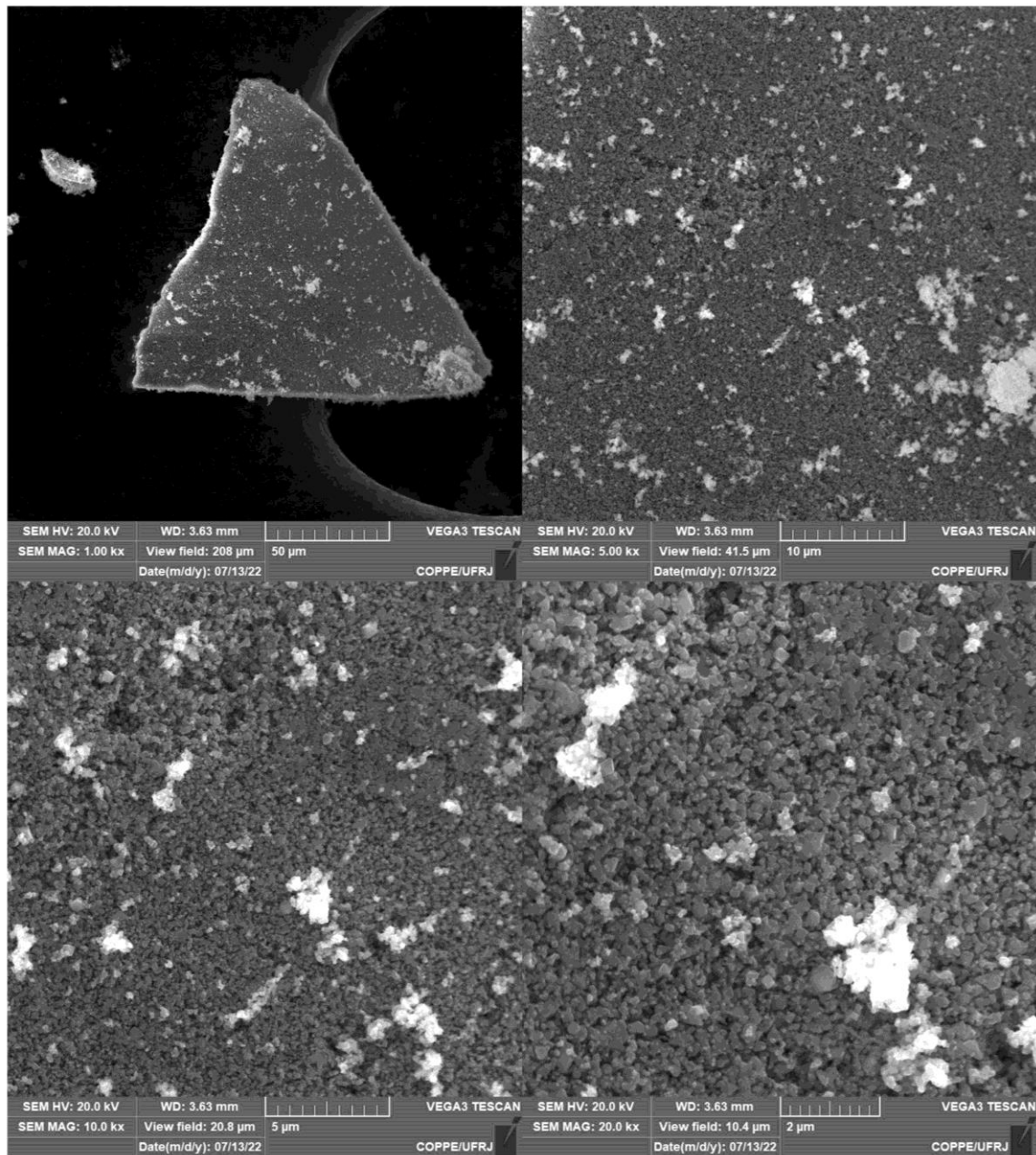


Figura 67. Micrografias da amostra Zn700-1 obtidas em diferentes magnificações (1000X, 5000X, 10000X e 20000X).

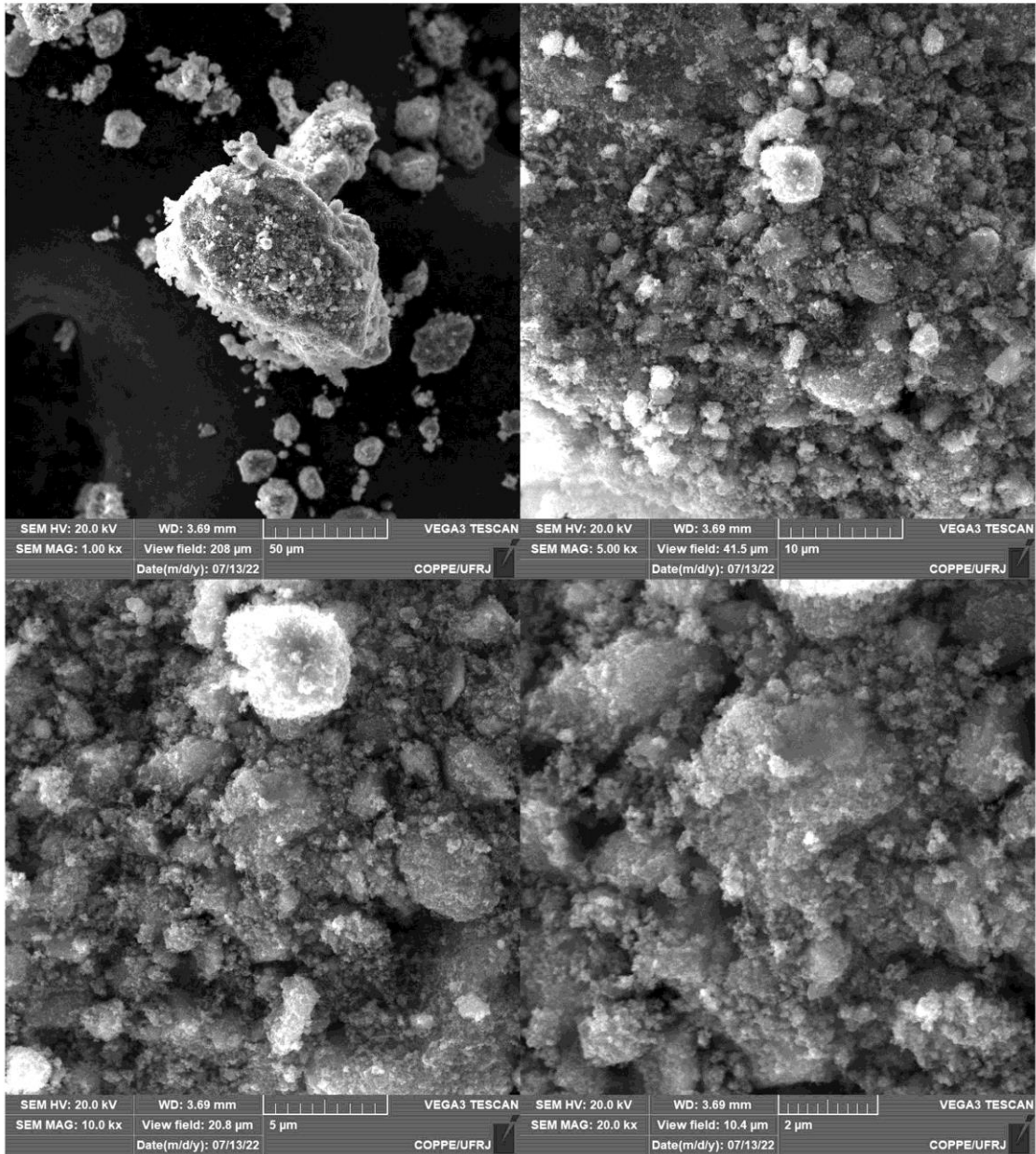


Figura 68. Micrografias da amostra Ni700-1 obtidas em diferentes magnificações (1000X, 5000X, 10000X e 20000X).

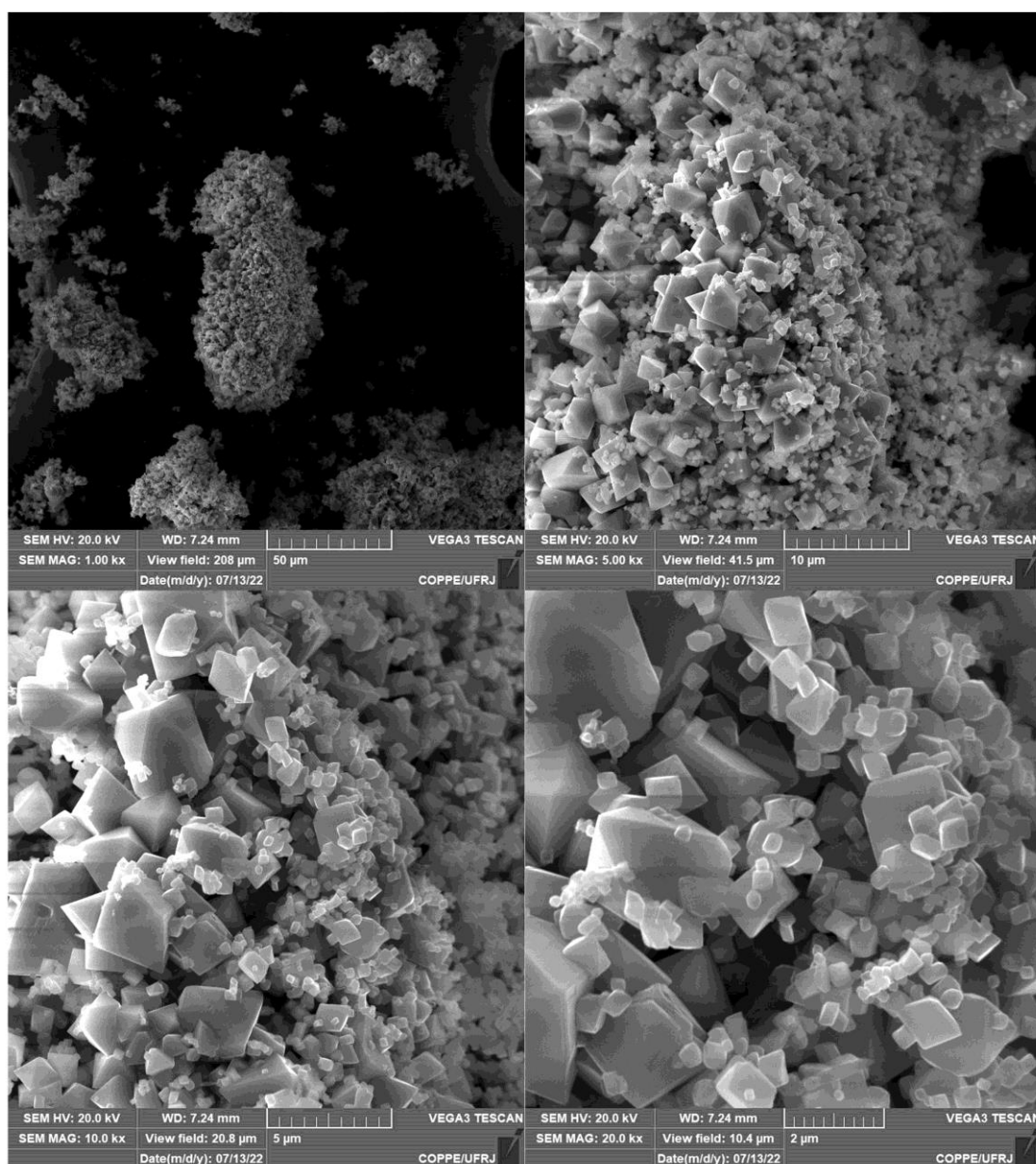


Figura 69. Micrografias da amostra Co700-1 obtidas em diferentes magnificações (1000X, 5000X, 10000X e 20000X).

Os mapas de distribuição dos elementos químicos nas estruturas, obtidos por EDS/MEV, estão exibidos nas Figuras 70 a 75. Nas imagens é possível visualizar uma maior concentração de carbono nas partículas que apresentaram os canais fibrosos mencionados anteriormente, enquanto o ferro e os demais metais divalentes se encontram distribuídos de maneira mais uniforme nas partículas, incluindo aquelas de menor tamanho. Isso sugere que o carvão obtido a partir da serragem pode estar funcionando como um molde (comumente

referido como “template” na literatura) (Ge et al., 2019; Rouquerol et al., 2014), sobre o qual as partículas magnéticas de ferrita, Fe e FeNi se depositariam formando compósitos.

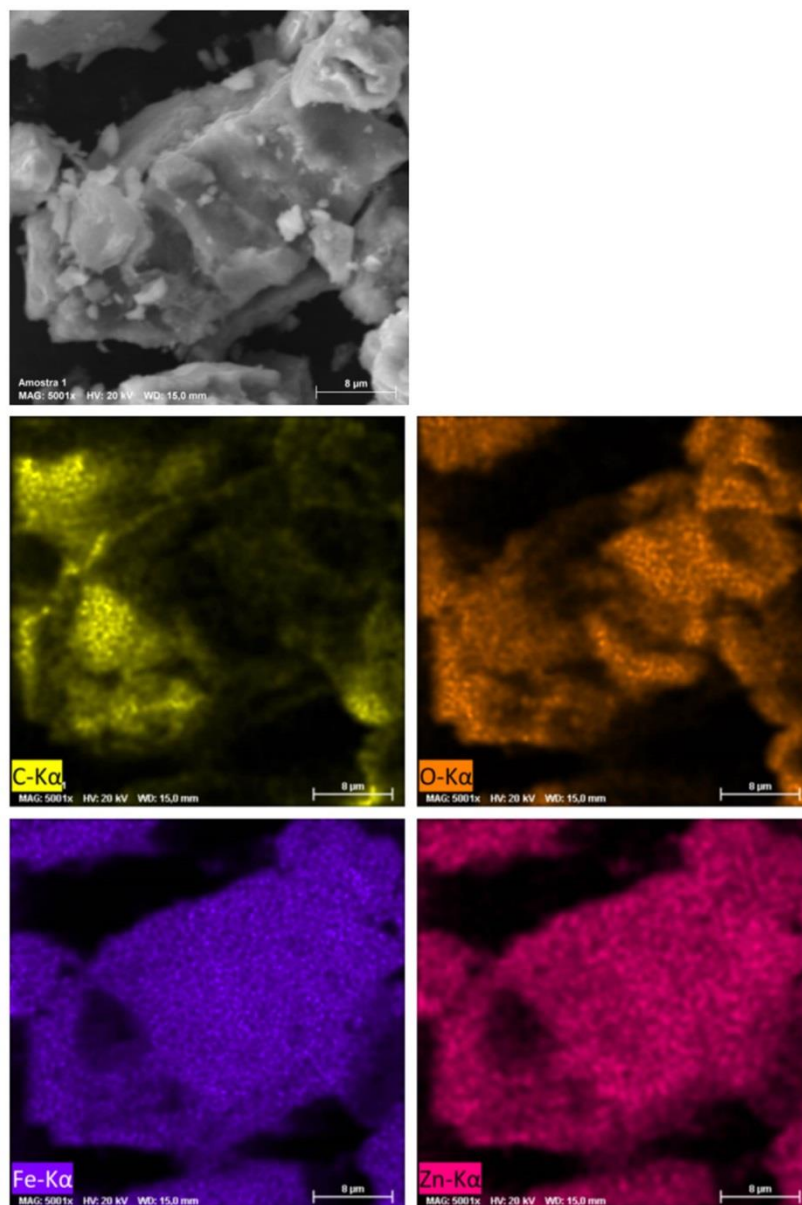


Figura 70. Mapa de distribuição dos elementos químicos presentes na amostra sdZn400-1 (EDS/MEV).

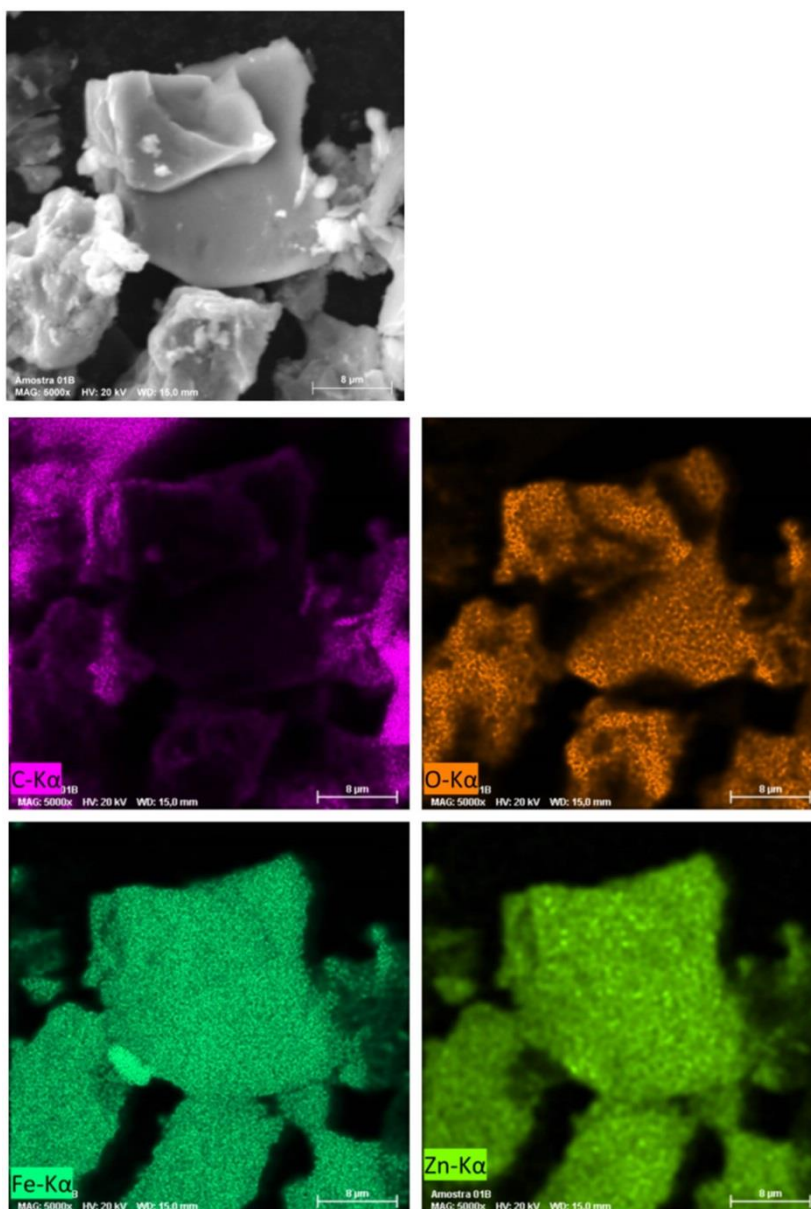


Figura 71. Mapa de distribuição dos elementos químicos presentes na amostra sdZn500-1 (EDS/MEV).

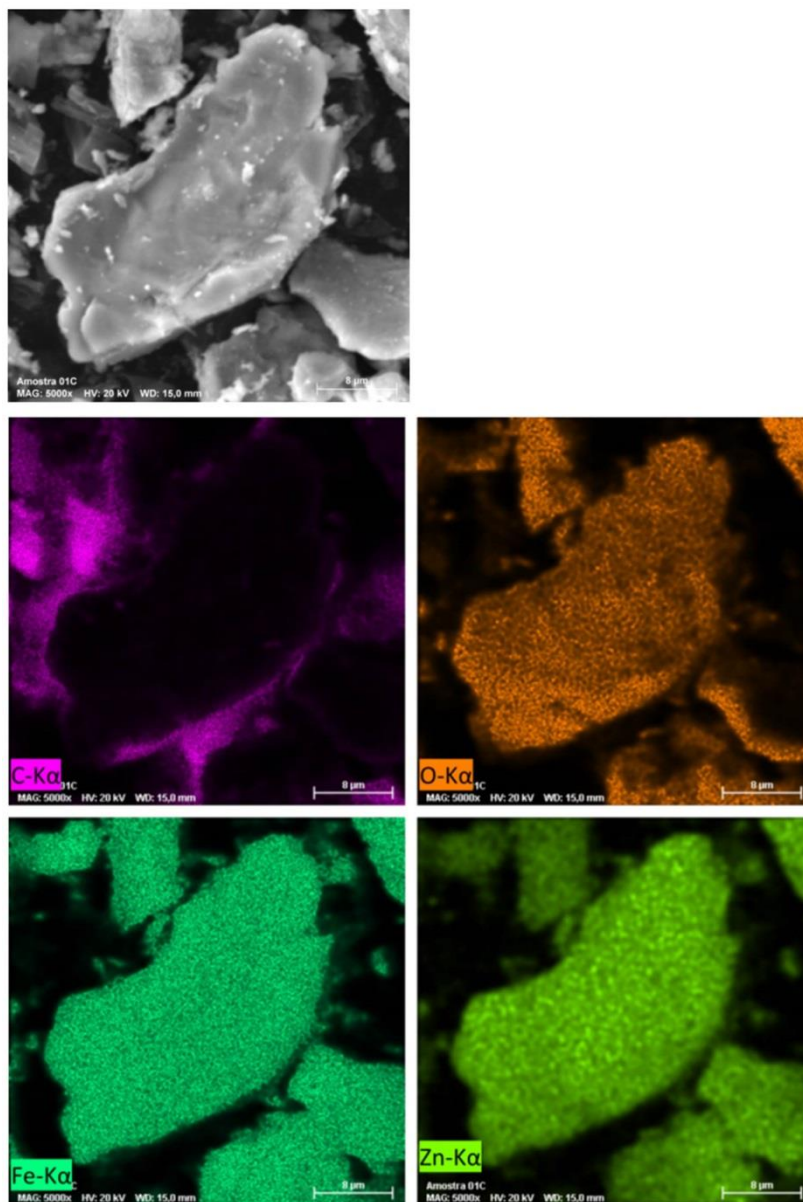


Figura 72. Mapa de distribuição dos elementos químicos presentes na amostra sdZn600-1 (EDS/MEV).

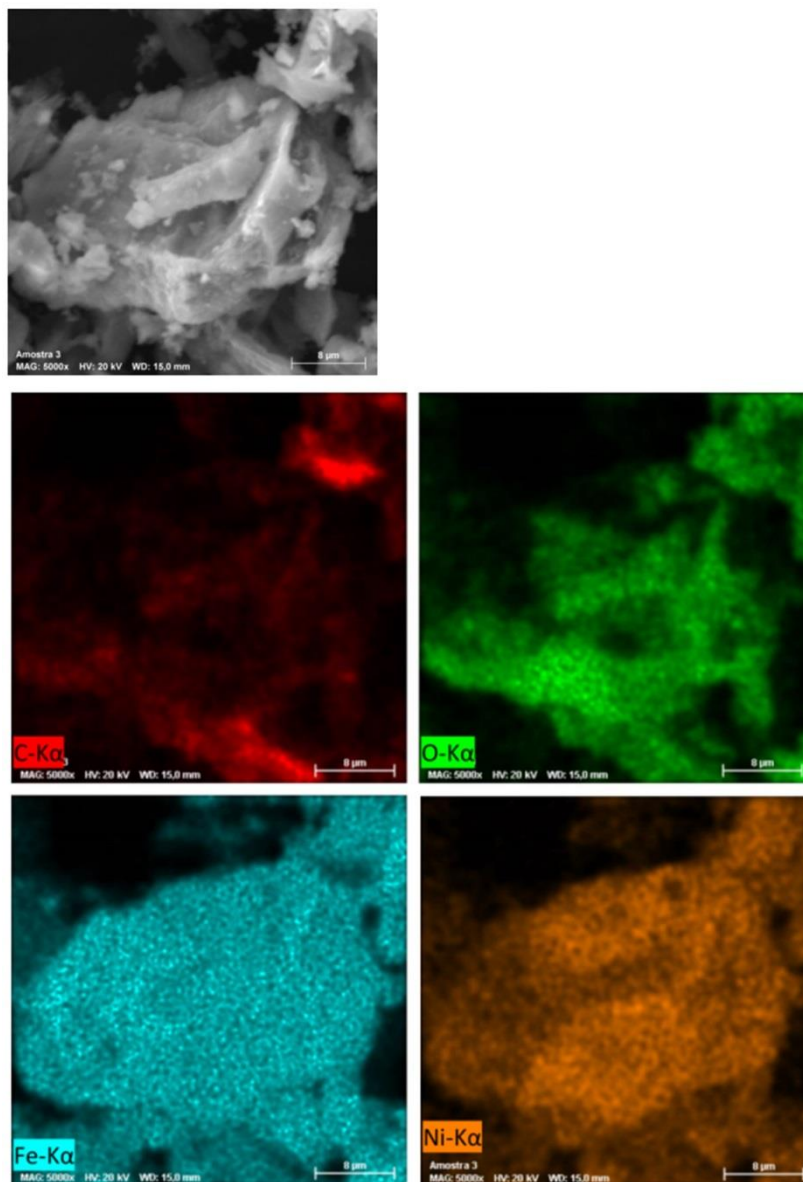


Figura 73. Mapa de distribuição dos elementos químicos presentes na amostra sdNi400-1 (EDS/MEV).

Nos mapas químicos das amostras sdCo700-1 e sdMn700-1, observa-se a concentração de C e N nas estruturas dos canais fibrosos. Além disso, é perceptível a presença de N coincidindo com as mesmas regiões em que o C aparece em maior concentração, o que reforça o fato de que o material orgânico oriundo da serragem se concentra nesses pontos.

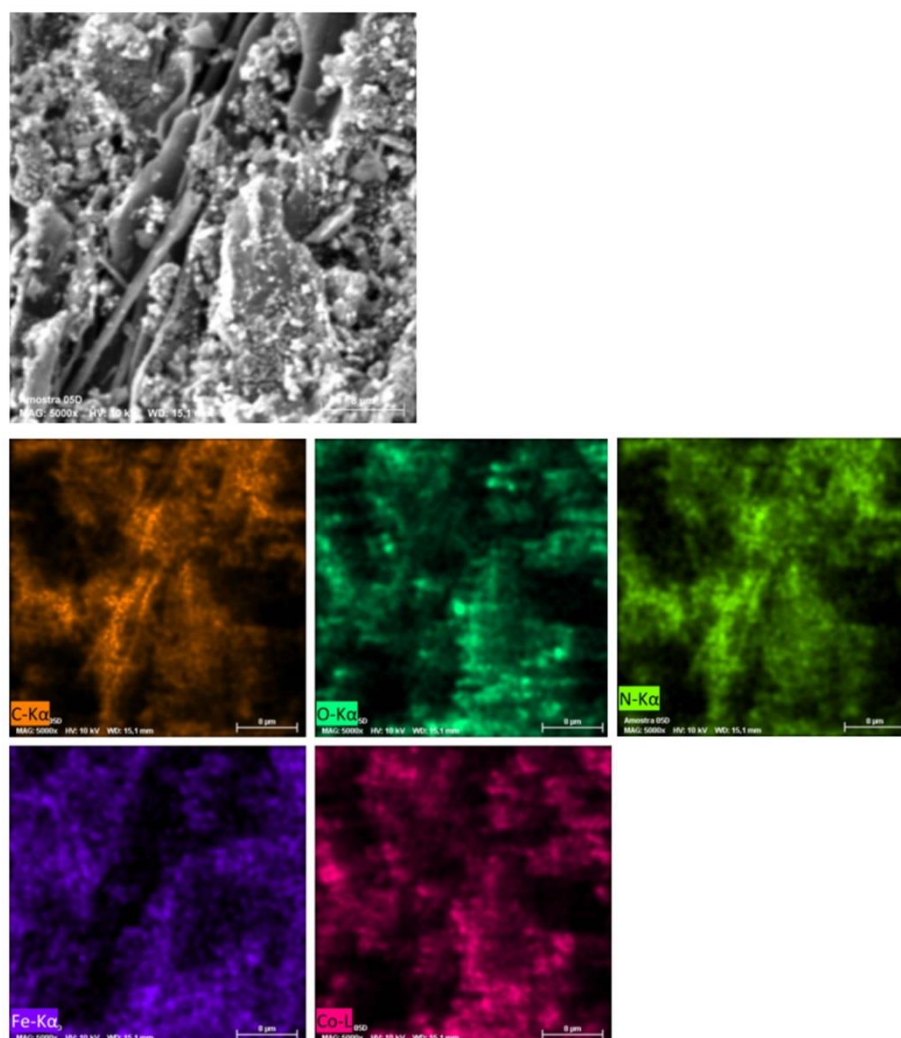


Figura 74. Mapa de distribuição dos elementos químicos presentes na amostra sdCo700-1 (EDS/MEV).

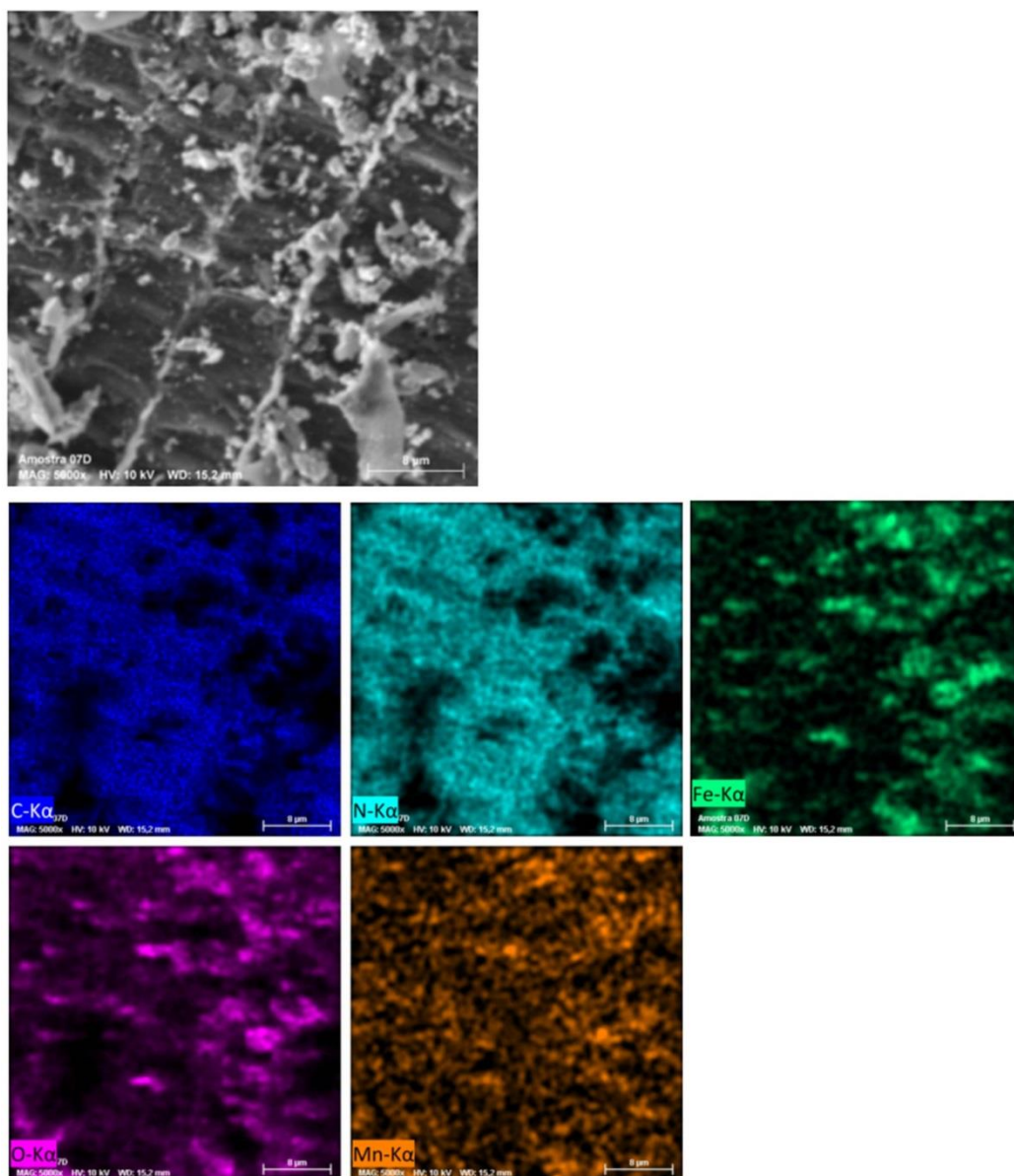


Figura 75. Mapa de distribuição dos elementos químicos presentes na amostra sdMn700-1 (EDS/MEV).

3.5. Curvas de magnetização – VSM

As curvas de magnetização foram obtidas para todas as amostras com serragem na composição do precursor (Figuras 76 a 85). Na Tabela 4, estão compiladas as propriedades magnéticas (magnetização de saturação, magnetização remanescente e coercitividade) obtidas a partir das curvas de magnetização.

Os valores médios de magnetização de saturação, magnetização remanescente e coercitividade foram 47.18 emu g^{-1} , 5.63 emu g^{-1} e 180.23 Oe , respectivamente. Os valores de magnetização de saturação variaram de 8.19 a 98.57 emu g^{-1} , sendo os maiores valores verificados para as amostras sdCo600-1 (93.8 emu g^{-1}), sdCo700-1 (93.02 emu g^{-1}), sdZnCo600 (68.26 emu g^{-1}), sdZnCo700 (95.25 emu g^{-1}), sdCoMn600 (81.80 emu g^{-1}) e sdCoMn700 (98.57 emu g^{-1}). Todas essas amostras apresentaram o ferro metálico como principal fase cristalina, conforme demonstrado anteriormente por DRX. Já os menores valores de M_s foram verificados para as amostras sdZn400-1 (8.19 emu g^{-1}) e sdZnNi700 (19.19 emu g^{-1}).

Para a magnetização remanescente, o maior valor foi verificado para a amostra sdCo600-1 (13.20 emu g^{-1}) e o menor valor para a amostra sdZn400-1 (0.01 emu g^{-1}). Já para a coercitividade, os maiores valores foram verificados nas amostras sdCo400-1 (1211 Oe) e sdCo500-1 (718 Oe). O menor valor de coercitividade foi o da amostra sdNiMn400 (3.79 Oe), o que é um valor considerado muito baixo para esse parâmetro (Srinivas et al., 2015). Quanto maior é a coercitividade de um material, maior é a sua resistência à desmagnetização. Por esse motivo, materiais com elevada coercitividade são apropriados para aplicações eletrônicas, onde é importante que a informação armazenada não seja facilmente danificada pela exposição a um campo magnético externo (O'Handley, 2000).

A amostra sdZn400-1 apresentou comportamento de material paramagnético, com uma magnetização de saturação baixa (8.19 emu g^{-1}), magnetização remanescente praticamente nula (0.01 emu g^{-1}) e baixa coercitividade (6.35 Oe), o que pode ser verificado visualmente pelo gráfico, com uma curva que se aproxima de uma linha reta e não possui um ciclo de histerese em seu interior. Já as amostras sdZn500-1 e sdZn600-1 exibiram curvas de magnetização com forma do tipo S e apresentaram maiores valores de magnetização de saturação, 29.36 e 29.42 emu g^{-1} , respectivamente, o que pode ser devido à redistribuição dos íons Zn^{2+} entre os sítios tetraédricos e octaédricos na estrutura de espinélio, já que o tamanho dos cristalitos foi menor nessas duas amostras (8.4 e 9.3 nm , respectivamente).

Essa redistribuição ocorre somente em partículas nanométricas e é responsável por modificações nas propriedades magnéticas desse tipo de ferrita, que deixa de ser paramagnética e passa a se comportar como um material ferrimagnético (Dey et al., 2018; Ge et al., 2019; Huang et al., 2019; Masoudpanah et al., 2014; Rachna et al., 2018). Quanto menor o tamanho dos cristalitos, maior o grau de inversão (transferência de Zn^{2+} para sítios octaédricos e de Fe^{3+} para sítios tetraédricos), e conseqüentemente, maior tende a ser a magnetização de saturação do material (Atif et al., 2006; Guaita et al., 1999; Huang et al., 2019).

A magnetização de saturação dessas amostras foi significativamente maior que a encontrada para ferritas de Zn na literatura, tendo-se como exemplos os valores de 1.68 a 1.81 $emu\ g^{-1}$ (Al Yaqoob et al., 2019) e 0.74 a 4.49 $emu\ g^{-1}$ (Naseri et al., 2011), o que reforça a ideia de redistribuição dos íons entre os diferentes sítios cristalográficos. Já na amostra sdZn700-1 essa comparação não foi possível, visto que as fases minerais secundárias (ZnO e Fe) foram predominantes, conforme demonstrado anteriormente pelo DRX. A zincita (ZnO) é diamagnética em tamanho convencional e passa a se comportar como material ferromagnético na forma de nanopartículas (devido à existência de histerese), mas com valores de M_s muito baixos, próximos de 0.0004 $emu\ g^{-1}$ (Sundaresan et al., 2006).

Ao analisar a magnetização de saturação das amostras sdMn400-1 a sdMn700-1, percebe-se que os valores foram semelhantes para as três primeiras (33.28, 34.49 e 37.50 $emu\ g^{-1}$, respectivamente), enquanto a amostra sdMn700-1 apresentou valor mais elevado, com 52 $emu\ g^{-1}$. Essa diferença parece estar relacionada com o tamanho dos cristalitos da ferrita de Mn presente nesses materiais, que foi de 78.2 nm para a amostra sdMn700-1, enquanto as amostras sdMn400-1 a sdMn600-1 apresentaram valores entre 11.3 e 14.9 nm. De acordo com a literatura, quanto maior o tamanho dos cristalitos, maior tende a ser a magnetização das ferritas (Dey et al., 2018; Kolhatkar et al., 2013), o que corrobora os resultados obtidos no presente estudo.

Gnanaprakash et al. (2007) encontraram uma magnetização de saturação de 44.6 $emu\ g^{-1}$ para a ferrita de Mn produzida pelo método da coprecipitação química, valor compreendido entre o mínimo e máximo do presente estudo.

Tabela 4. Magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r) e coercitividade (H_c) obtidas a partir das curvas de magnetização das amostras

Amostra	M_s^* (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
sdZn400-1	8.19	0.01	6.35
sdZn500-1	29.36	0.32	5.69
sdZn600-1	29.42	1.46	30.27
sdZn700-1	54.25	7.76	234.95
sdNi400-1	41.68	5.15	75.00
sdNi500-1	45.67	9.14	154.35
sdNi600-1	30.56	4.51	168.14
sdNi700-1	31.92	5.13	167.82
sdCo400-1	35.91	10.70	1211.00
sdCo500-1	47.68	12.40	718.00
sdCo600-1	93.80	13.20	325.00
sdCo700-1	93.02	12.60	386.50
sdMn400-1	33.28	0.90	13.85
sdMn500-1	34.49	1.37	21.97
sdMn600-1	37.50	1.63	30.10
sdMn700-1	52.00	4.91	62.13
sdZnMn400	41.87	4.14	77.94
sdZnMn500	42.49	3.21	52.06
sdZnMn600	39.02	3.58	65.50
sdZnMn700	44.45	5.26	64.05
sdZnNi400	45.53	2.31	29.65
sdZnNi500	54.45	5.63	70.96
sdZnNi600	50.48	6.49	98.62
sdZnNi700	19.19	3.20	136.86
sdZnCo400	49.94	2.85	57.06
sdZnCo500	47.39	3.79	49.84
sdZnCo600	68.26	11.57	225.09
sdZnCo700	95.25	10.02	364.08
sdNiMn400	37.44	1.24	3.79
sdNiMn500	42.19	3.14	44.42
sdNiMn600	40.77	6.52	127.35
sdNiMn700	27.41	3.95	128.44
sdCoMn400	38.38	6.80	313.01
sdCoMn500	43.19	5.67	177.80
sdCoMn600	81.80	12.00	375.70
sdCoMn700	98.57	9.60	359.75
sdCoNi400	40.31	3.00	73.71
sdCoNi500	43.02	3.80	85.70
sdCoNi600	60.31	10.30	295.25
sdCoNi700	36.73	5.81	321.58

* Magnetização obtida em $H = 20$ kOe.

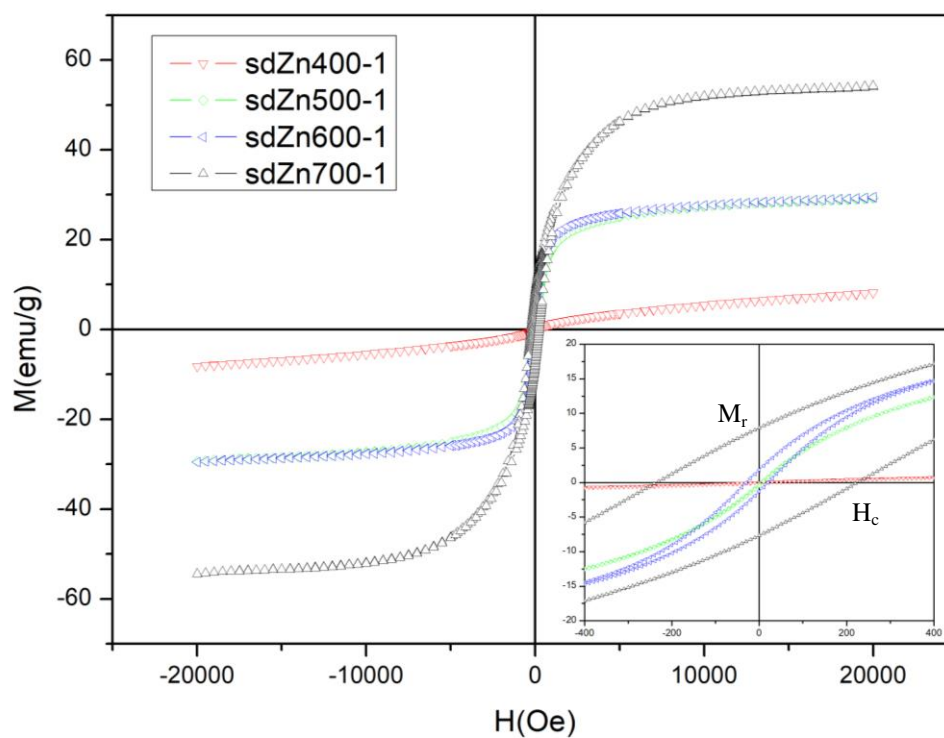


Figura 76. Curvas de magnetização das amostras obtidas a partir do precursor 01 (Zn + Fe + serragem). O gráfico menor inserido no canto inferior direito da figura é uma ampliação que permite visualizar os valores de M_r e H_c de cada amostra.

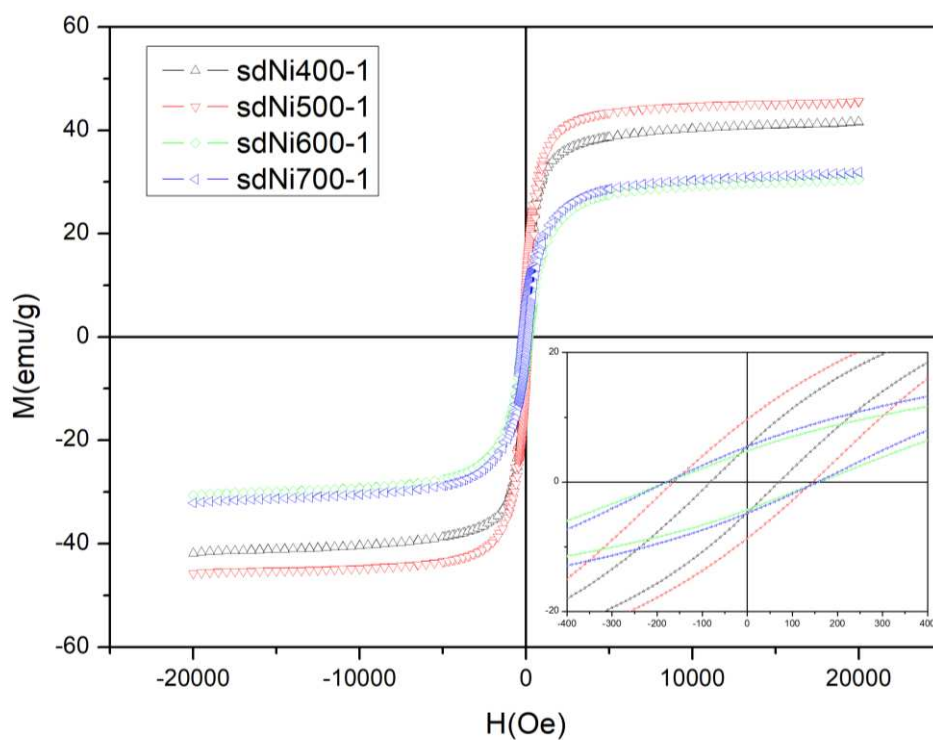


Figura 77. Curvas de magnetização das amostras obtidas a partir do precursor 03 (Ni + Fe + serragem).

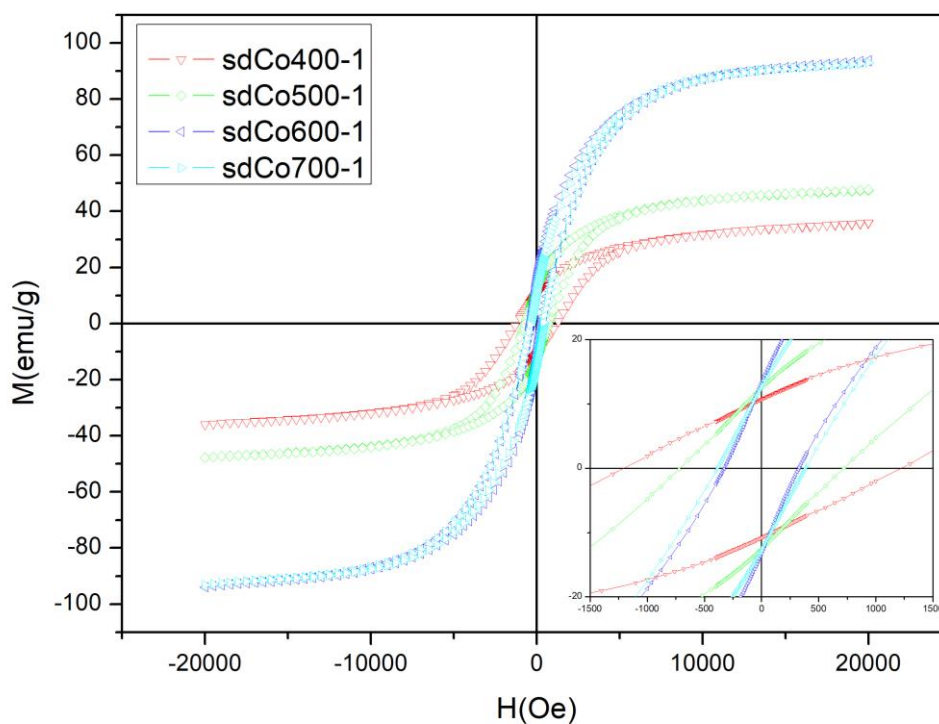


Figura 78. Curvas de magnetização das amostras obtidas a partir do precursor 05 (Co + Fe + serragem).

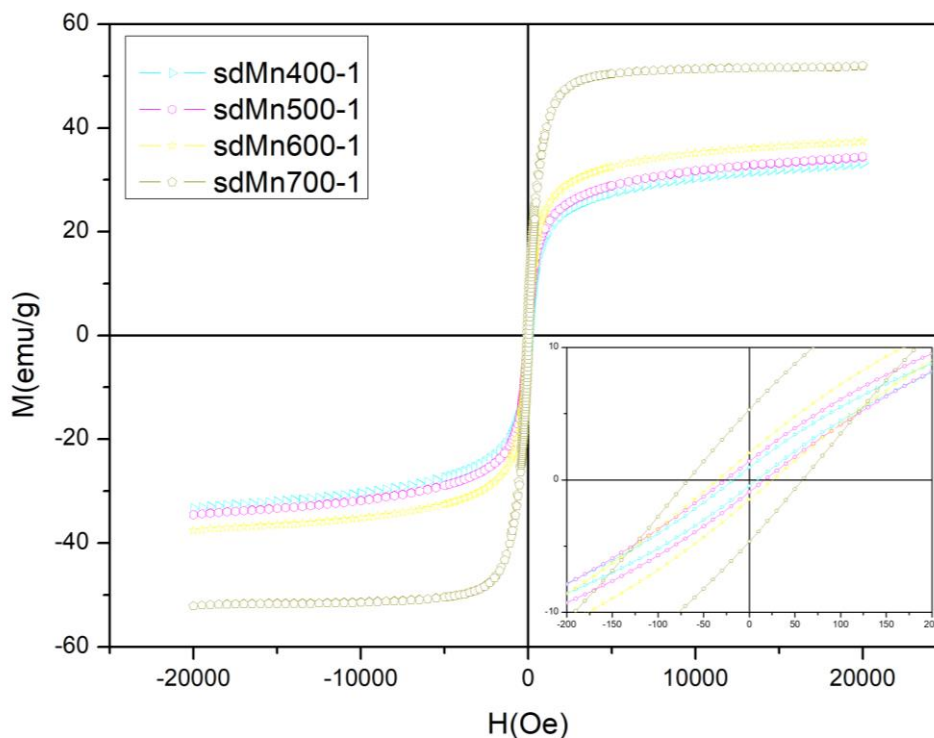


Figura 79. Curvas de magnetização das amostras obtidas a partir do precursor 07 (Mn + Fe + serragem).

As amostras sdZn500-1, sdZn600-1, sdMn400-1, sdMn500-1, sdMn600-1, sdZnNi400 e sdNiMn400 apresentaram comportamento semelhante ao de partículas superparamagnéticas devido à considerável magnetização de saturação ($> 20 \text{ emu g}^{-1}$), associada a uma baixa magnetização remanescente ($< 3 \text{ emu g}^{-1}$) e uma baixa coercitividade ($< 40 \text{ Oe}$), ou seja, as partículas são fortemente magnetizadas enquanto existe a aplicação de um campo magnético externo, mas perdem essa magnetização quando o campo é removido (Kolhatkar et al., 2013; Martinez, 2013; Roca et al., 2007). Esse tipo de comportamento magnético é especialmente importante em aplicações como entrega de medicamentos ou em contrastes de ressonância magnética, em que as partículas magnéticas não exibem atração magnética entre si, eliminando a possibilidade de agregação e facilitando sua remoção após a utilização (Kolhatkar et al., 2013).

Ao comparar as propriedades magnéticas das amostras com os resultados obtidos por DRX, percebe-se que a presença de FeNi reduz a magnetização de saturação de forma expressiva, sobretudo naquelas amostras em que os picos dessa fase cristalina se mostram mais intensos, conforme verificado nas amostras sdNi600-1, sdNi700-1, sdZnNi700, sdNiMn700 e sdCoNi700.

Já a presença de Fe metálico tem o efeito contrário, causando aumentos significativos de magnetização de saturação, conforme verificado nas amostras sdZn700-1, sdCo600-1, sdCo700-1, sdZnCo600, sdZnCo700, sdCoMn600, sdCoMn700 e sdCoNi600. Quanto maior a intensidade dos picos dessa fase cristalina, maior o incremento na magnetização de saturação.

Nas amostras obtidas a partir do precursor 14 é possível visualizar esse efeito de forma clara. As amostras sdCoNi400 e sdCoNi500, que não apresentaram picos de difração bem formados para Fe ou FeNi, alcançaram valores similares de magnetização de saturação (40.31 e 43.02 emu g⁻¹, respectivamente). Já a amostra sdCoNi600, com picos bem formados do Fe metálico, obteve uma magnetização de saturação maior, de 60.31 emu g⁻¹, enquanto a amostra sdCoNi700, com FeNi como fase cristalina principal, apresentou magnetização de apenas 36.73 emu g⁻¹, o menor valor entre as quatro amostras obtidas.

Essa tendência pode ser explicada pelo maior momento magnético existente nos átomos de Fe em relação ao momento magnético dos átomos de Ni (Boonsong et al., 2018; McNerny et al., 2010; Mokarian et al., 2017). Além disso, a presença do Fe metálico faz com que o material deixe de apresentar comportamento ferrimagnético para apresentar comportamento ferromagnético, o que confere uma magnetização de maior intensidade, já que os momentos magnéticos deixam de ser antiparalelos e passam a ser paralelos e alinhados com o campo magnético externo aplicado (Evans and Heller, 2003; Klein et al., 2002).

O estudo de Boonsong et al. (2018) corrobora esses resultados. Os autores observaram que a magnetização de saturação de nanopartículas de FeNi reduziu à medida que a proporção de Ni aumentou no material produzido.

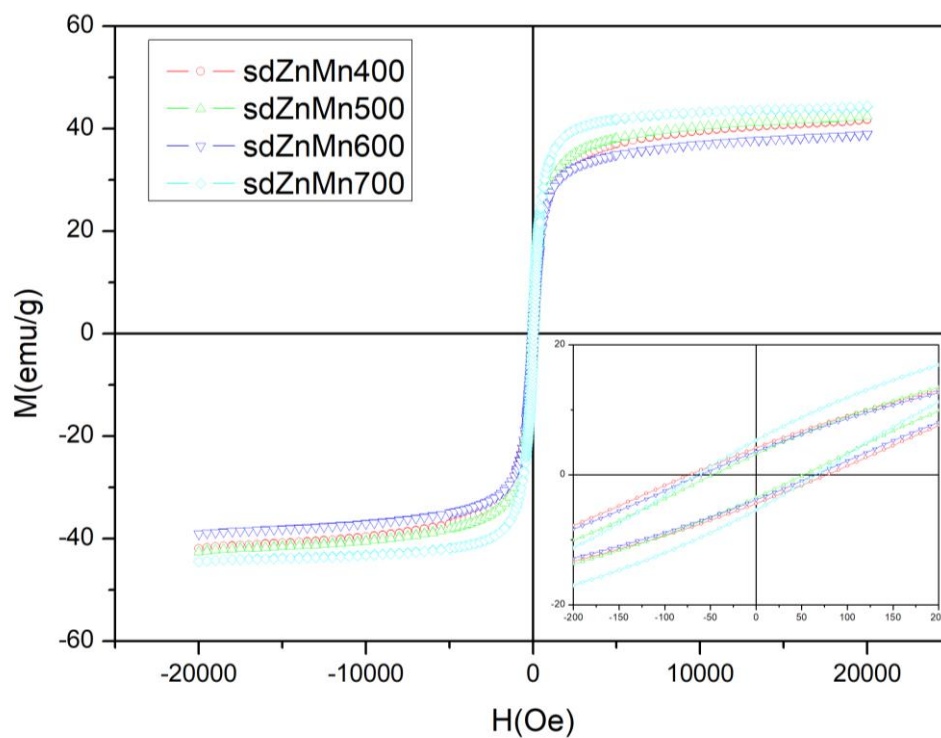


Figura 80. Curvas de magnetização das amostras obtidas a partir do precursor 09 (Fe + Zn + Mn + serragem).

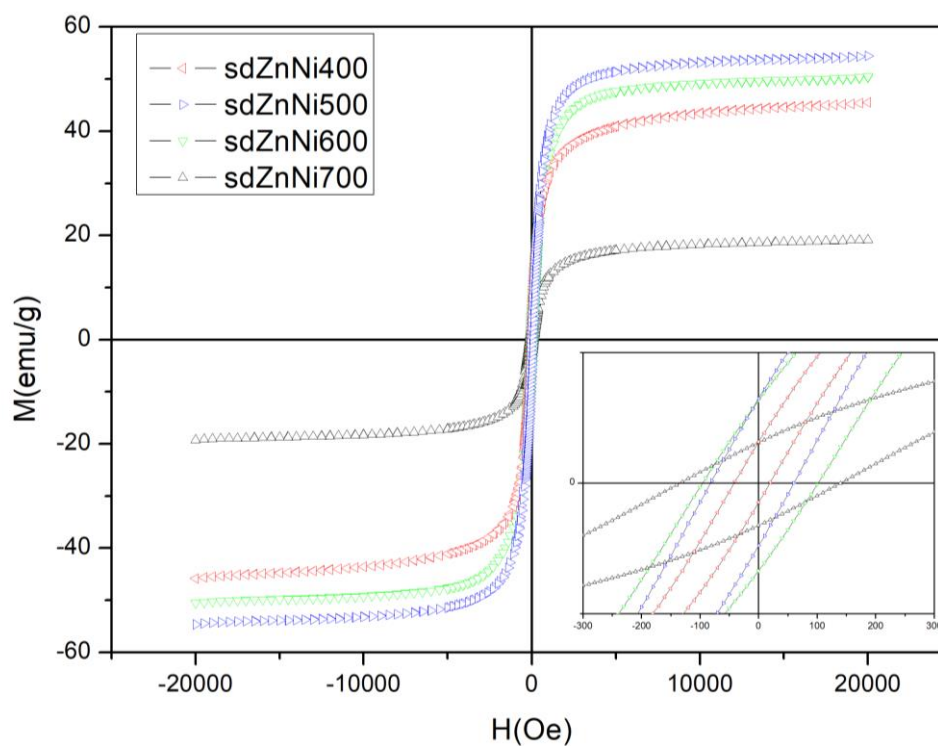


Figura 81. Curvas de magnetização das amostras obtidas a partir do precursor 10 (Fe + Zn + Ni + serragem).

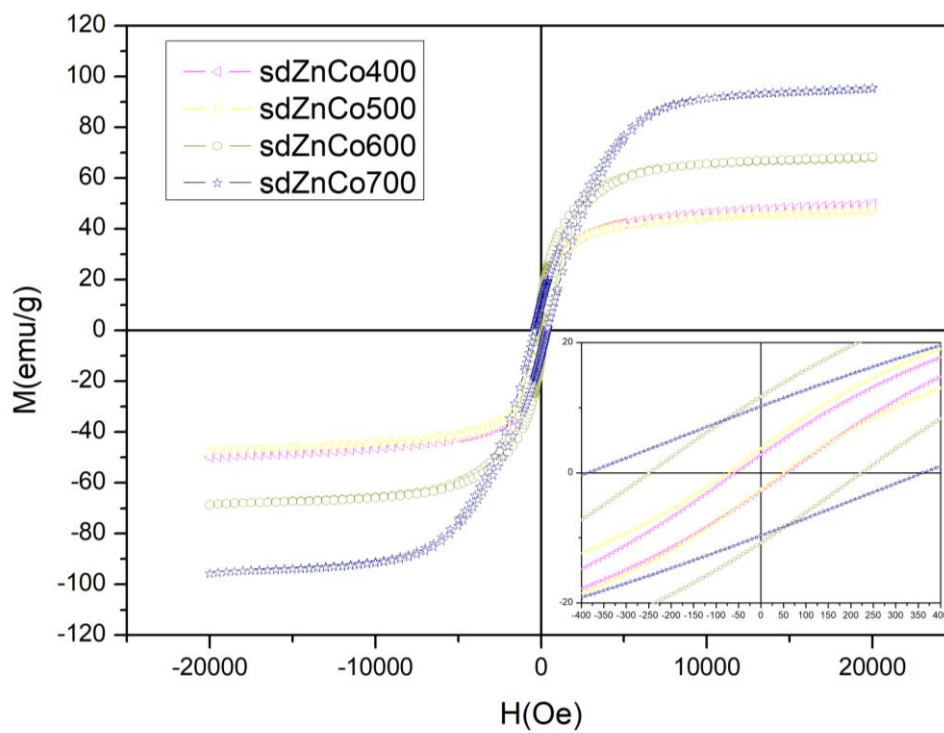


Figura 82. Curvas de magnetização das amostras obtidas a partir do precursor 11 (Fe + Zn + Co + serragem).

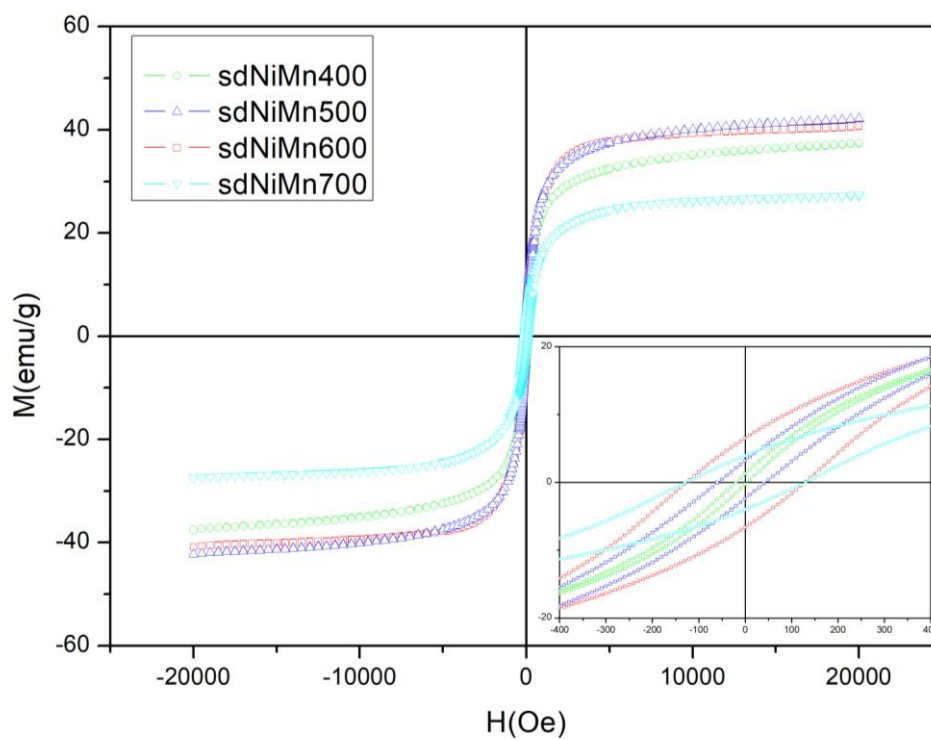


Figura 83. Curvas de magnetização das amostras obtidas a partir do precursor 12 (Fe + Ni + Mn + serragem).

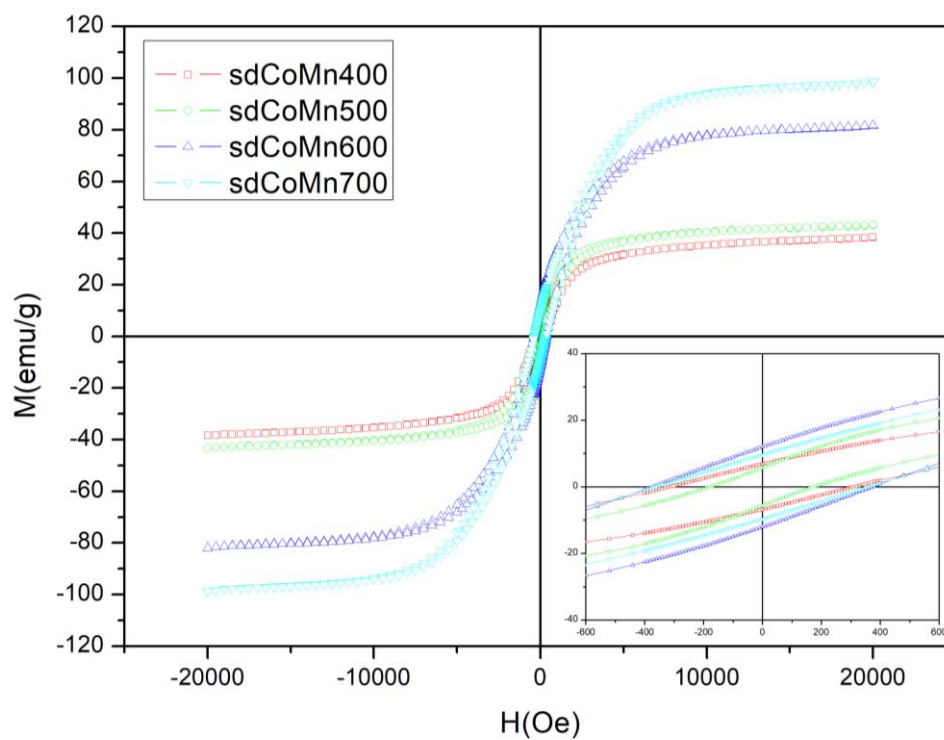


Figura 84. Curvas de magnetização das amostras obtidas a partir do precursor 13 (Fe + Co + Mn + serragem).

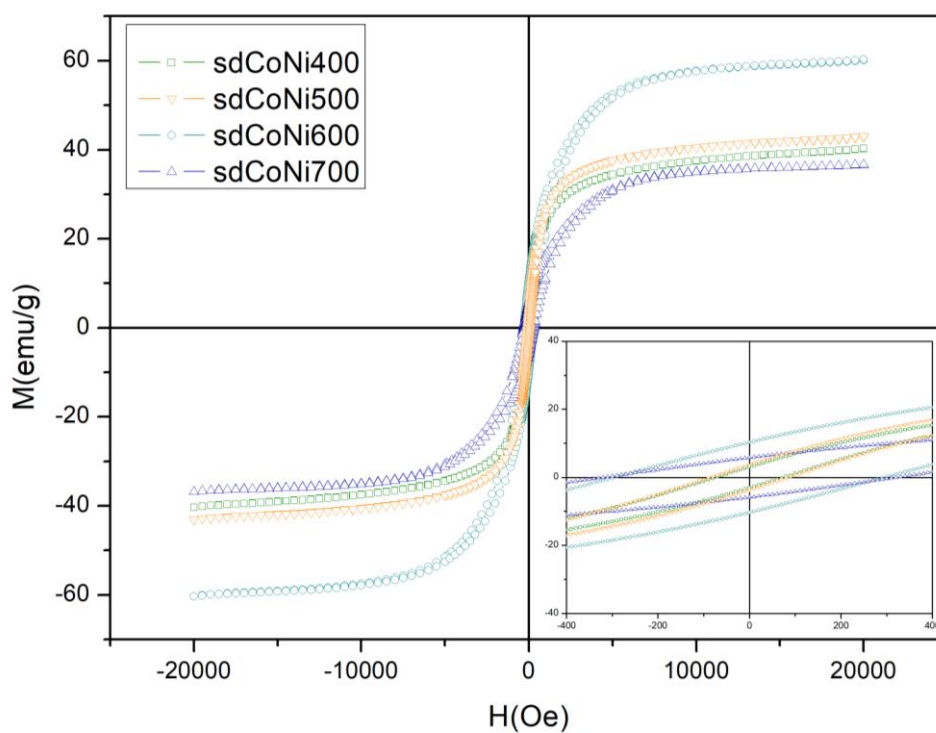


Figura 85. Curvas de magnetização das amostras obtidas a partir do precursor 14 (Fe + Co + Ni + serragem).

Outra análise muito relevante ocorre na comparação do desempenho magnético das ferritas simples com o das ferritas mistas. As amostras sdNi400-1 e sdNi500-1 apresentaram a ferrita de Ni como fase cristalina predominante, enquanto as amostras sdZnNi400 e sdZnNi500 apresentaram a ferrita mista de Ni-Zn como principal fase formada. Da amostra sdNi400-1 para a amostra sdZnNi400, a magnetização de saturação aumentou de 41.68 para 45.53 emu g⁻¹, o que corresponde a um aumento de 9.2 %. Da amostra sdNi500-1 para a amostra sdZnNi500, o valor aumentou de 45.67 para 54.45 emu g⁻¹, o que equivale a 19.2 % de aumento na magnetização. Esses resultados estão em linha com o trabalho de Gul et al. (2008), onde foi sintetizada a ferrita de Ni-Zn pelo método da coprecipitação química e verificou-se que a presença do íon Zn²⁺ causou mudanças significativas nas propriedades magnéticas do material.

Esse aumento de magnetização na ferrita mista de Ni-Zn já era esperado, uma vez que na ferrita simples de Ni, 8 íons Fe³⁺ em sítios tetraédricos estão dispostos de forma antiparalela com os 8 Fe³⁺ dos sítios octaédricos, com seus momentos magnéticos se cancelando mutuamente. Logo, o momento magnético líquido é devido aos 8 íons Ni²⁺ nos sítios octaédricos. Já na ferrita mista de Ni-Zn, apenas 4 íons Fe³⁺ estão nos sítios tetraédricos, já que a outra metade está ocupada pelo Zn²⁺, o que faz com que os sítios octaédricos tenham 12 íons Fe³⁺ (ao invés de 8, como anteriormente) e 4 íons Ni²⁺. Como, nesse caso, apenas 4 íons Fe³⁺ têm seus momentos magnéticos cancelados em cada tipo de sítio, o momento magnético resultante é proveniente de 8 íons Fe³⁺ somados a 4 íons Ni²⁺, todos nos sítios octaédricos (Goldman, 2006; Harris et al., 1996; Srinivas et al., 2015).

Já a amostra sdNi600-1 apresentou a liga FeNi como principal fase formada, enquanto a amostra sdZnNi600 teve a ferrita mista de Ni-Zn como fase predominante, apesar de também apresentar picos da liga FeNi. Os valores de magnetização de saturação para essas duas amostras foram 30.56 e 50.48 emu g⁻¹, respectivamente, o que representa um aumento considerável de 65.2 %. Contudo, devido à diferença na composição mineralógica das duas amostras, não foi possível fazer uma comparação entre o magnetismo da ferrita simples de Ni e da ferrita mista de Ni-Zn.

Ao comparar as amostras sdMn400-1 a sdMn700-1 (todas com ferrita de Mn como única fase cristalina) com as amostras sdZnMn400 a sdZnMn700 (com a ferrita mista de Mn-Zn como única fase), foi possível perceber um aumento da magnetização de saturação para as amostras com ferritas mistas produzidas a 400, 500 e 600 °C (aumentos de 25.8, 23.1 e 4 %, respectivamente). Já nas amostras produzidas a 700 °C, houve redução de 14.5 % na

magnetização de saturação da amostra sdMn700-1 para a amostra sdZnMn700, o que pode ser devido à maior cristalinidade da ferrita simples de Mn, conforme verificado pelos picos de maior intensidade e menor largura à meia altura da amostra sdMn700-1 nas análises de DRX.

Já na comparação das amostras sdCo400-1 e sdZnCo400, que apresentaram como única fase cristalina a ferrita de Co e a ferrita mista de Co-Zn, respectivamente, foi possível perceber um aumento na magnetização de saturação de 35.91 para 49.94 emu g⁻¹, o que representa um incremento de 39 %.

Com relação aos ciclos de histerese magnética, as amostras sdCo400-1 e sdCo500-1 se destacaram pela maior área, formando ciclos mais largos e com maior coercitividade (1211 e 718 Oe, respectivamente), valores esses que podem ser considerados elevados (Barbosa, 2015). Essa é uma característica dos materiais magnéticos duros (“hard magnetic materials”), ou seja, materiais que resistem fortemente à desmagnetização, como é o caso de ímãs permanentes comumente encontrados em equipamentos eletrônicos (Callister and Rethwisch, 2013; Goldman, 2006; O’Handley, 2000). Como foi visto anteriormente, as duas amostras mencionadas apresentaram a ferrita de Co como principal fase mineral, o que está de acordo com a literatura, uma vez que esse tipo de ferrita é considerado um material magnético duro (Cardoso, 2011; Cullity and Graham, 2009; O’Handley, 2000)

As demais amostras apresentaram, em sua maioria, ciclos de histerese mais estreitos, com menor área interna, indicando o comportamento de materiais magnéticos macios ou moles (“soft magnetic materials”). Nos materiais magnéticos macios é possível alcançar a magnetização de saturação com um campo magnético menor e, da mesma forma, a desmagnetização do material ocorre de forma mais fácil. Por esse motivo, materiais com esse comportamento são utilizados em dispositivos sujeitos a campos magnéticos alternados e onde as perdas de energia precisam ser baixas, como no núcleo de transformadores, indutores, motores e geradores (O’Handley, 2000). De acordo com a literatura, as ferritas simples de Zn, Mn e Ni (Cullity and Graham, 2009) e as ferritas mistas de Ni-Zn e Mn-Zn (Jalaiah et al., 2019; Zheng et al., 2008) são exemplos de materiais magnéticos macios. Essas informações estão de acordo com os dados obtidos no presente estudo, uma vez que as amostras contendo esses tipos de ferritas como fase cristalina principal apresentaram ciclos de histerese com menor área.

Já as amostras sdZn700-1, sdCo600-1, sdCo700-1, sdZnCo600, sdZnCo700, sdCoMn400, sdCoMn600, sdCoMn700, sdCoNi600 e sdCoNi700 apresentaram ciclos de histerese com área intermediária em relação aos materiais magnéticos moles e duros, com

valores de coercitividade variando entre 224 e 386.5 Oe. Materiais com esse comportamento são normalmente utilizados em mídias de gravação magnética, uma vez que precisam manter sua magnetização na presença de campos magnéticos comuns existentes nos ambientes (como aqueles gerados pela passagem de corrente elétrica nos fios e equipamentos), mas, ao mesmo tempo, podem ter sua magnetização revertida intencionalmente ao se aplicar um campo magnético adequado com um valor ligeiramente superior (Cornell and Schwertmann, 2003).

Ao comparar as propriedades magnéticas com o tamanho dos cristalitos, observou-se que não existe uma tendência de aumento ou redução de M_s em função do tamanho, com exceção apenas das amostras sdMn400-1 a sdMn700-1 (conforme discutido anteriormente). Em geral, a literatura mostra que existe uma tendência de aumento de M_s para partículas maiores (Tuutijärvi et al., 2009). Provavelmente essa correlação não foi verificada no presente estudo devido à presença de fases cristalinas secundárias com propriedades magnéticas distintas, formadas em diferentes proporções nos materiais sintetizados.

Uma análise relevante ocorre no sentido de comparar as características magnéticas dos materiais sintetizados no presente estudo com aquelas verificadas para a magnetita e para a maghemita, minerais magnéticos que ocorrem naturalmente em alguns solos. Valores de magnetização de saturação entre 69 e 78 emu g^{-1} foram obtidos para nanopartículas de maghemita no estudo de Daou et al. (2010). O trabalho de Roca et al. (2007) encontrou valores de M_s entre 64 e 76 emu g^{-1} para a magnetita e entre 62 e 66 emu g^{-1} para a maghemita. Nota-se, portanto, que as amostras sdCo600-1 (93.8 emu g^{-1}), sdCo700-1 (93.02 emu g^{-1}), sdZnCo600 (68.26 emu g^{-1}), sdZnCo700 (95.25 emu g^{-1}), sdCoMn600 (81.80 emu g^{-1}) e sdCoMn700 (98.57 emu g^{-1}) superaram esses valores.

O estudo de Crane (2005) determinou os valores de magnetização de saturação para o ferro metálico (218 emu g^{-1}), para a hematita (0.4 emu g^{-1}), para a maghemita (74 emu g^{-1}) e para a magnetita (84 emu g^{-1}). Esses valores permitem visualizar claramente o impacto do ferro metálico para o incremento de M_s nas amostras e também demonstram a diferença de valores das amostras produzidas no presente estudo para a hematita, que também é um mineral comumente encontrado no solo, mas apresenta comportamento de material antiferromagnético (Cornell and Schwertmann, 2003; Dearing, 1999).

3.6. Superfície específica e distribuição de tamanho de poros

Os valores obtidos para superfície específica pelo método BET, bem como o volume total de poros e o diâmetro médio dos poros são apresentados na Tabela 5 para uma parte das amostras obtidas com e sem serragem. Uma amostra de carvão ativado comercial também foi analisada para critério de comparação e incluída nos resultados apresentados.

Tabela 5. Superfície específica, volume e diâmetro médio dos poros

Amostra	Temperatura de síntese (°C)	Superfície específica (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)
sdZn400-1	400	60.32	0.0869	5.76
sdZn500-1	500	98.72	0.0895	3.63
sdZn600-1	600	111.13	0.0896	3.23
sdZn700-1	700	75.32	0.1120	5.95
Zn700-1	700	5.42	0.0182	13.41
sdNi500-1	500	143.17	0.1441	4.03
sdNi700-1	700	83.83	0.1666	7.95
Ni700-1	700	9.13	0.0668	29.27
sdCo400-1	400	38.58	0.0475	4.93
Co700-1	700	0.95	0.0025	10.34
sdMn400-1	400	59.46	0.0991	6.67
sdMn700-1	700	159.62	0.1523	3.82
sdZnMn400	400	22.63	0.0412	7.27
sdZnNi400	400	55.67	0.0775	5.57
sdZnCo400	400	48.32	0.0687	5.68
sdNiMn400	400	54.85	0.0717	5.23
sdCoMn400	400	40.44	0.0540	5.34
sdCoNi400	400	46.60	0.0576	4.94
Carvão ativado comercial	-	625.33	0.5724	3.66

As amostras com serragem apresentaram valores de superfície específica variando entre 22.63 e 159.62 m² g⁻¹, sendo que as amostras sdZn600-1 (111.13 m² g⁻¹), sdNi500-1 (143.17 m² g⁻¹) e sdMn700-1 (159.62 m² g⁻¹) se destacaram por exibirem os maiores valores. As amostras obtidas sem serragem foram as que apresentaram os menores valores, sendo 5.42 m² g⁻¹ para a amostra Zn700-1, 9.13 m² g⁻¹ para a Ni700-1 e apenas 0.95 m² g⁻¹ para a amostra Co700-1. Já o carvão ativado comercial apresentou um valor de superfície específica expressivamente maior que as demais amostras (625.33 m² g⁻¹).

Para as amostras sdZn400-1 a sdZn700-1 (contendo a ferrita de Zn), foi possível notar um aumento da superfície específica de 60.32 para 111.13 m² g⁻¹ à medida que a temperatura de síntese aumentou de 400 para 600 °C. Já ao elevar a temperatura de síntese para 700 °C (amostra sdZn700-1), essa tendência não foi mais verificada e a superfície específica apresentou uma queda no valor (75.32 m² g⁻¹).

Zhao et al. (2019) obtiveram uma superfície específica de 65.03 m² g⁻¹ para um biocarvão produzido com palha de trigo e valores entre 8.91 e 44.31 m² g⁻¹ para compósitos produzidos a partir de hematita e palha de trigo. Nota-se, portanto, que as amostras sdZn500-1, sdZn600-1, sdZn700-1, sdNi500-1, sdNi700-1 e sdMn700-1 produzidas no presente estudo apresentaram valores mais elevados de superfície específica.

Já o volume total de poros variou entre 0.0412 cm³ g⁻¹ (amostra sdZnMn400) e 0.1666 cm³ g⁻¹ (amostra sdNi700-1) para as amostras com serragem e entre 0.0025 cm³ g⁻¹ (amostra Co700-1) e 0.0668 cm³ g⁻¹ (amostra Ni700-1) para as amostras sem serragem. Para a amostra de carvão ativado comercial, o valor foi de 0.5724 cm³ g⁻¹, sendo, portanto, expressivamente maior. De modo geral, o valor desse parâmetro aumentou de acordo com a temperatura de síntese. Da amostra sdZn400-1 para a amostra sdZn700-1 o valor aumentou de 0.0869 para 0.1120 cm³ g⁻¹, da amostra sdNi500-1 para a amostra sdNi700-1 o valor foi de 0.1441 para 0.1666 cm³ g⁻¹ e da amostra sdMn400-1 para a amostra sdMn700-1 o valor aumentou de 0.0991 para 0.1523 cm³ g⁻¹.

O aumento do volume de poros nas temperaturas mais elevadas pode estar relacionado com uma maior liberação de substâncias voláteis, favorecendo a formação de poros nos materiais (Chowdhury et al., 2016).

O diâmetro médio dos poros foi similar para a maior parte das amostras obtidas com serragem na composição, com valores entre 3.23 nm (amostra sdZn600-1) e 7.95 nm (amostra sdNi700-1), e média de 5.33 nm. Já as amostras obtidas sem serragem apresentaram valores mais elevados, sendo 13.41 nm para a amostra Zn700-1, 29.27 nm para Ni700-1 e 10.34 nm para a amostra Co700-1. A amostra de carvão ativado comercial apresentou o valor de 3.66 nm para esse parâmetro.

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), três tipos de poros podem ser definidos: microporos (com diâmetro inferior a 2 nm), mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetro superior a 50 nm) (Rouquerol et al., 1994). Todas as amostras analisadas apresentaram diâmetro médio dos poros na faixa entre 2 e 50 nm, o que indica a predominância de mesoporos nos materiais obtidos. A formação de mesoporos é

favorecida pela aglomeração das partículas (Mascolo et al., 2013), o que está em linha com os resultados obtidos com o MEV, onde foi possível observar grande aglomeração entre as partículas.

4. CONCLUSÕES

As nanopartículas magnéticas foram produzidas com sucesso utilizando a nova metodologia empregada. O processo de síntese é de fácil condução e utiliza poucos equipamentos, os quais são encontrados facilmente em diversos laboratórios.

Os materiais apresentaram elevada magnetização e pequeno tamanho de partículas, o que permite sua utilização em pesquisas futuras de diversas áreas. A maior parte das amostras apresentou comportamento de materiais magnéticos macios (“soft magnetic materials”), ou seja, materiais que são facilmente magnetizados e desmagnetizados. Essa característica permite que esses materiais sejam testados em dispositivos sujeitos a campos magnéticos alternados, onde as perdas de energia precisam ser baixas, como no núcleo de transformadores, indutores, motores e geradores.

Por outro lado, as amostras sdCo400-1 e sdCo500-1 apresentaram comportamento de materiais magnéticos duros (“hard magnetic materials”), o que garante que o material resista mais fortemente à desmagnetização. Dessa forma, esses materiais podem ser utilizados em aplicações onde é necessário manter a magnetização, como no caso de ímãs permanentes encontrados em equipamentos eletrônicos.

Também foi possível classificar os materiais como compósitos, onde é possível identificar duas fases distintas: o biocarvão produzido a partir da serragem e as partículas magnéticas obtidas com os óxidos de Fe. Esses materiais possuem características que não seriam verificadas para apenas uma das fases isoladamente. Por esse motivo, o material foi denominado compósito carbono-ferrita. A presença da serragem foi fundamental para a obtenção dos compósitos magnéticos, visto que na ausência dessa matéria-prima, os produtos obtidos apresentaram características completamente distintas, incluindo a composição mineralógica, os valores de superfície específica e o comportamento magnético.

A temperatura de síntese mais adequada para a formação das ferritas com o mínimo de formação de fases cristalinas secundárias foi dependente da composição química dos precursores, não sendo possível estabelecer um único valor para todos os materiais. Além disso, a presença do ferro metálico como fase secundária em algumas amostras conferiu vantagens adicionais, como uma maior magnetização de saturação.

Já o tempo de reação não apresentou grande influência na síntese dos diferentes materiais, o que levou à escolha do tempo de 1h pela maior facilidade e agilidade do procedimento.

CAPÍTULO 3: ADSORÇÃO DE CHUMBO EM ÁGUA CONTAMINADA UTILIZANDO AS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COMO ADSORVENTE

1. INTRODUÇÃO

O chumbo é considerado um dos metais pesados de maior toxicidade e aparece como segundo elemento de maior risco para a saúde humana, de acordo com a lista prioritária da Agência Americana de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR, 2019; Moreira and Moreira, 2004). A exposição a esse elemento afeta praticamente todos os órgãos e sistemas do corpo humano, de modo que pequenas quantidades podem causar hipertensão arterial, queda de fertilidade, comprometimento das funções hepáticas e renais e, sobretudo, danos ao sistema nervoso central e periférico (Al-Saleh, 1994; Needleman, 2004; WHO, 2017; Xie et al., 1998; Zhao et al., 2019). Crianças são ainda mais vulneráveis por apresentarem maior sensibilidade do sistema nervoso e absorção intestinal mais rápida do elemento (Needleman, 2004; Yabe et al., 2015).

A principal utilização atual do chumbo ocorre na fabricação de baterias automotivas e industriais, sendo também importante seu uso em soldas e ligas metálicas devido à alta maleabilidade e ductibilidade, além da facilidade em se combinar com outros elementos, conferindo resistência à corrosão atmosférica (Casas and Sordo, 2006; Kabata-Pendias, 2011; Paoliello and Capitani, 2005). Outras formas de utilização são na fabricação de explosivos e munições, nos materiais para blindagem de radiação em aparelhos de raios-X, na composição de tintas, componentes eletrônicos e em tubulações antigas (Alloway, 2013; Rajput et al., 2017; WHO, 2017, 2016). Além disso, algumas indústrias de fertilizantes utilizam como matéria prima os resíduos industriais de siderurgia e fundição contaminados com metais pesados, incluindo o Pb (Nava et al., 2011; Zhao et al., 2019).

Nesse sentido, a poluição causada pela mineração, metalurgia e utilização do chumbo, associada ao descarte inadequado de resíduos contendo esse elemento, pode levar à contaminação do ar e do solo, o que acaba afetando os recursos hídricos, causando danos ao meio ambiente e à saúde humana (Hua et al., 2012; Mushak, 2011; Nriagu and Pacyna, 1988; Paoliello and Capitani, 2005). No Brasil, é possível citar passivos ambientais deixados por atividades de mineração e beneficiamento de chumbo nas cidades de Santo Amaro e Boquira, no estado da Bahia, e na região do Vale do Ribeira, entre os estados de São Paulo e do Paraná.

Nesses locais, rios e animais foram contaminados e diversos casos de intoxicação foram relatados na população (Souza et al., 2011).

As técnicas existentes para remoção de íons de metais pesados em água contaminada incluem a precipitação química, adsorção, coagulação-floculação, flotação, troca iônica, filtração por membrana, osmose reversa, tratamentos eletroquímicos, extração por solventes e processos de biossorção (Fu and Wang, 2011; Rajput et al., 2016; Toledo et al., 2013; Wang et al., 2014). Entre esses, a adsorção normalmente é mais vantajosa devido à sua eficiência, relação custo-benefício e simplicidade operacional em relação às demais alternativas (Crini, 2005; Hua et al., 2012; Rajput et al., 2017; Roy and Bhattacharya, 2012; Tuutijärvi et al., 2009; Zhao et al., 2019).

Além disso, a adsorção é reconhecida pela capacidade de remoção de pequenas concentrações de metais pesados, permitindo alcançar níveis seguros para uso da água que não conseguiriam ser obtidos por outros métodos, como a precipitação química (Fu and Wang, 2011). Nesse contexto, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) orientam os valores máximos de Pb em 0,015 e 0,01 mg L⁻¹, respectivamente, para a água potável (WHO, 2017). De forma análoga, no Brasil, a portaria de potabilidade da água do Ministério da Saúde estabelece o valor máximo de 0,01 mg L⁻¹ de Pb (Brasil, 2021). Nota-se, portanto, que existe a necessidade de alcançar valores muito baixos para atender os limites especificados, o que justifica a utilização da adsorção.

Como exemplos de adsorventes, pode-se citar o carvão ativado, zeólitas, argila natural, polímeros sintéticos, resíduos agrícolas, hidróxidos de Al, óxidos de Fe e diferentes tipos de biomassa (Ahmadi et al., 2014; Asadi et al., 2020; Crini, 2006; Dias et al., 2019). Contudo, mesmo apresentando grande capacidade adsorptiva, como no caso do carvão ativado, é necessário remover o adsorvente saturado da solução, uma vez que, quando carregado de poluentes o mesmo perde sua eficácia e ainda pode atuar como contaminante secundário (Zhang et al., 2013). Muitas vezes é difícil separar o material da solução após tratamento devido ao pequeno tamanho das partículas, requerendo processos como filtração e centrifugação, o que limita a aplicação prática desses materiais em larga escala (Reddy and Lee, 2014; Roy and Bhattacharya, 2012; Tuutijärvi et al., 2009).

Nesse sentido, as nanopartículas magnéticas (NPMs) aparecem como uma alternativa promissora nesse ramo. As características presentes nesse tipo de material permitem uma alta capacidade de adsorção e permitem a separação desses materiais da solução após o tratamento pela aplicação de um campo magnético externo, como a simples aproximação de um ímã (Hu

et al., 2005). A separação magnética, utilizando um forte campo magnético para reter partículas magnéticas em suspensão, é utilizada com sucesso em processos industriais e já foi reportada em diversos estudos (Fontes, 1992; Fontes et al., 2000; Hughes, 1982; Russel et al., 1984; Schulze and Dixon, 1979).

Assim, o presente estudo teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção de Pb de água contaminada utilizando as nanopartículas magnéticas como adsorventes.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Experimentos de adsorção

O estudo da adsorção de Pb em solução aquosa pelos materiais sintetizados foi realizado em batelada. Os ensaios foram conduzidos em triplicata, utilizando frascos de polipropileno com capacidade de 50 mL (tubos do tipo Falcon), dentro dos quais foi adicionada a massa de 0,1 g do sólido adsorvente em contato com 30 mL de solução de Pb²⁺ nas concentrações de 0, 5, 10, 15, 20, 40, 75, 100, 150, 180 e 200 mg L⁻¹. Inicialmente, foi realizado um ensaio de adsorção preliminar utilizando uma única concentração de Pb²⁺ (80 mg L⁻¹) para escolha dos materiais com maior potencial de adsorção.

Uma solução estoque de íons Pb²⁺ (1000 mg L⁻¹) foi preparada utilizando o padrão Titrisol, da Merck, sendo essa solução diluída posteriormente para obtenção das concentrações de interesse. O programa Visual MINTEQ (Gustafsson, 2013) foi utilizado para confirmar a ausência de precipitação do chumbo na concentração máxima escolhida. O pH inicial das soluções de ensaio foi ajustado para 5,0 (±0,2) utilizando soluções de HNO₃ ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. Esse valor de pH foi escolhido levando-se em conta que o Pb²⁺ precipita facilmente em valores de pH acima de 5,7 na forma de Pb(OH)₂ (Ahmadi et al., 2014; Gustafsson, 2013; Xiong et al., 2015; Xu et al., 2021).

As amostras permaneceram sob agitação constante durante 21 h a 50 rpm e em temperatura ambiente (~25 °C). Após esse período, os frascos ficaram em repouso por 1 h, foram submetidos a um campo magnético externo por meio da aproximação de um ímã e as soluções foram filtradas com papel de filtro quantitativo faixa azul (filtração lenta) de 2 µm de tamanho de poros.

A concentração residual de Pb no filtrado foi determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), em equipamento Perkin Elmer Optima 8300. Os elementos constituintes das matrizes adsorventes (Fe, Zn, Ni, Co e Mn) também foram analisados nas soluções de equilíbrio de modo a verificar possível liberação desses elementos ao longo do procedimento.

A eficiência de remoção do íon metálico da solução, E (%), foi obtida utilizando a seguinte equação:

$$E (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%$$

onde C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial do metal e C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio na solução aquosa.

A capacidade de adsorção de equilíbrio, que é quantidade de metal adsorvida por unidade de massa da matriz mineral (Q_e , mg g^{-1}) após alcançado o equilíbrio, foi calculada pela equação:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_s}$$

onde V (L) é o volume da solução e m_s (g) é a massa da matriz mineral adsorvente.

Finalmente, os valores de Q_e em função de C_e foram expressos graficamente e a adsorção do íon metálico na superfície dos materiais foi modelada utilizando-se as isotermas de Freundlich e Langmuir, escolhendo-se posteriormente a que melhor se ajustou aos dados (Casagrande and Soares, 2016; Fontes, 2013). As isotermas de adsorção são importantes para avaliar a distribuição dos íons metálicos entre as fases líquida e sólida, e também para estimar a capacidade máxima de adsorção pelos materiais testados como adsorventes (no caso da isoterma de Langmuir) (Abdelhafez and Li, 2016).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaio preliminares de adsorção

A Figura 86 mostra o desempenho da separação magnética das partículas em solução com o auxílio de um pequeno ímã permanente. As imagens, da esquerda para a direita, foram obtidas com aproximadamente 10 segundos de diferença, sendo necessário apenas 30 segundos para a separação das partículas da solução aquosa.

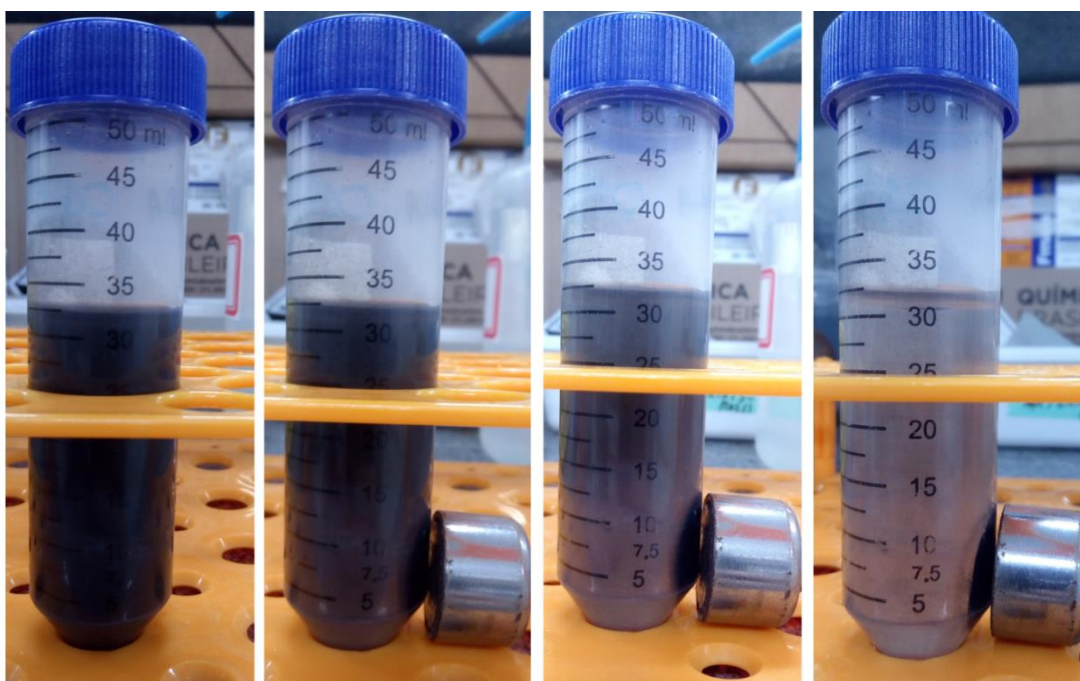


Figura 86. Desempenho da separação das partículas magnéticas em solução com o auxílio de um ímã.

Na Tabela 6 estão apresentados os valores de capacidade de adsorção de equilíbrio (Q_e) das amostras com serragem e do carvão ativado comercial, obtidos para os ensaios preliminares utilizando solução de Pb^{2+} com uma concentração inicial de 80 mg L^{-1} . O maior valor obtido foi 23.8 mg g^{-1} (amostra sdMn400-1), enquanto o menor valor foi 5.2 mg g^{-1} (amostra sdCoNi500).

Para as amostras obtidas a partir do precursor 01 (amostras sdZn400-1 até sdZn700-2) nota-se que os valores de Q_e foram muito semelhantes, independente da temperatura e do tempo de síntese. Já para as amostras obtidas dos demais precursores, foi possível notar maiores variações nos valores, o que indica uma maior influência da temperatura de síntese na capacidade de adsorção desses materiais.

Essa influência da temperatura, no entanto, não seguiu um padrão específico, ou seja, não existe uma tendência contínua de aumento ou redução da adsorção de acordo com a temperatura de síntese. Por exemplo, da amostra sdNi400-1 até a amostra sdNi700-1 a temperatura de síntese aumentou continuamente de 400 até 700 °C. Já o valor de Q_e foi de 20 mg g⁻¹ na amostra produzida a 400 °C, caiu para 7.2 mg g⁻¹ nas amostras produzidas a 500 e 600 °C e voltou a subir para 18.6 mg g⁻¹ na amostra produzida a 700 °C.

Os materiais que apresentaram melhor desempenho e foram escolhidos para os ensaios de adsorção com concentrações crescentes de Pb foram as amostras sdZn400-1, sdZn500-1, sdZn600-1, sdZn700-1 e sdMn400-1. Embora as amostras sdZn400-2, sdZn500-2, sdZn600-2 e sdZn700-2 também tenham apresentado bom desempenho no ensaio preliminar, essas não foram escolhidas, pois o rendimento na etapa de síntese foi inferior, já que foram produzidas com 2h de aquecimento em mufla. A amostra sdZnCo400 também apresentou bom desempenho, mas não foi selecionada por necessitar de um maior número de reagentes para produzir a ferrita mista de Co-Zn (dois metais divalentes ao invés de apenas um) e não apresentar nenhuma vantagem adicional na adsorção em relação à ferrita simples de Zn.

Tabela 6. Capacidade de adsorção de equilíbrio (Q_e) das amostras com serragem para uma concentração inicial de 80 mg L^{-1} de Pb^{2+}

Amostra	Q_e (mg g^{-1})	Amostra	Q_e (mg g^{-1})
sdZn400-1	23.5	sdZnMn400	9.5
sdZn500-1	23.4	sdZnMn500	12.3
sdZn600-1	23.6	sdZnMn600	11.5
sdZn700-1	23.7	sdZnMn700	13.7
sdZn400-2	23.3	sdZnNi400	14.4
sdZn500-2	23.6	sdZnNi500	11.8
sdZn600-2	23.6	sdZnNi600	15.3
sdZn700-2	23.6	sdZnNi700	16.4
sdNi400-1	20.0	sdZnCo400	23.2
sdNi500-1	7.2	sdZnCo500	12.2
sdNi600-1	7.2	sdZnCo600	17.5
sdNi700-1	18.6	sdZnCo700	19.3
sdNi400-2	10.7	sdNiMn400	13.3
sdNi500-2	6.8	sdNiMn500	6.7
sdNi600-2	11.1	sdNiMn600	7.9
sdNi700-2	19.4	sdNiMn700	10.1
sdCo400-1	13.1	sdCoMn400	21.0
sdCo500-1	9.8	sdCoMn500	9.2
sdCo600-1	14.7	sdCoMn600	9.0
sdCo700-1	22.4	sdCoMn700	19.4
sdCo400-2	12.2	sdCoNi400	9.4
sdCo500-2	14.5	sdCoNi500	5.2
sdCo600-2	21.3	sdCoNi600	7.2
sdCo700-2	22.0	sdCoNi700	10.5
sdMn400-1	23.8	Carvão ativado comercial	13.5
sdMn500-1	19.7		
sdMn600-1	19.2		
sdMn700-1	17.2		
sdMn400-2	22.0		
sdMn500-2	22.7		
sdMn600-2	19.5		
sdMn700-2	18.6		

Já na Tabela 7 estão apresentados os valores de capacidade de adsorção de equilíbrio (Q_e) das amostras sem serragem, também obtidos com uma solução de Pb^{2+} com concentração de 80 mg L^{-1} . Nesse caso, o maior valor obtido foi 22.2 mg g^{-1} (amostra Zn400-1) e o menor valor foi 4.0 mg g^{-1} (amostra Co700-1).

Tabela 7. Capacidade de adsorção de equilíbrio (Q_e) das amostras sem serragem para uma concentração inicial de 80 mg L^{-1} de Pb^{2+}

Amostra	Q_e (mg g^{-1})	Amostra	Q_e (mg g^{-1})
Zn400-1	22.2	Co400-1	19.3
Zn500-1	21.4	Co500-1	13.2
Zn600-1	6.0	Co600-1	6.5
Zn700-1	5.2	Co700-1	4.0
Ni400-1	8.5	Mn400-1	13.3
Ni500-1	8.6	Mn500-1	13.5
Ni600-1	8.0	Mn600-1	9.9
Ni700-1	6.5	Mn700-1	5.7

Uma observação interessante é que diversos estudos demonstram que uma maior superfície específica faz com que o material apresente melhor desempenho na adsorção de íons metálicos em solução (Asadi et al., 2020; Faur-Brasquet et al., 2002; Jethave et al., 2019; Prahas et al., 2008). Contudo, no presente estudo essa relação de maior adsorção para uma maior superfície específica não foi verificada. O carvão ativado comercial, que apresentou superfície específica significativamente maior ($625.33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), exibiu uma capacidade de adsorção de Pb^{2+} menor que diversas amostras obtidas com superfície específica inferior a $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (amostras sdZn400-1 a sdZn700-1, sdNi700-1, sdMn400-1, sdMn700-1, sdZnNi400, sdZnCo400 e sdCoMn400).

De maneira análoga, a amostra sdMn400-1 apresentou superfície específica menor que a sdMn700-1, mas obteve um desempenho muito melhor na adsorção, e a amostra sdNi700-1 apresentou superfície específica menor que a sdNi500-1, mas exibiu maior capacidade de adsorção de Pb^{2+} . Já as amostras sdZn400-1, sdZn500-1, sdZn600-1 e sdZn700-1 apresentaram valores praticamente iguais de capacidade de adsorção do metal pesado (entre 23.4 e 23.7 mg g^{-1} para uma concentração inicial de 80 mg L^{-1} de Pb^{2+} em solução), ao passo que os valores de superfície específica desses materiais variaram de forma mais expressiva (entre 60.32 e $111.13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Esses resultados estão de acordo com o estudo de Wang et al. (2010), que apresenta uma compilação de valores de superfície específica e de capacidade de adsorção de Pb^{2+} de carvões ativados obtidos em diferentes trabalhos, sendo possível observar que não existe uma correlação entre esses dois parâmetros. Como exemplo, um dos trabalhos mencionados obteve um material com superfície específica de $1092 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e uma capacidade máxima de adsorção

de Pb de 13.05 mg g^{-1} , enquanto em outro trabalho a superfície específica foi de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e a capacidade máxima de adsorção de Pb foi de 76.66 mg g^{-1} , que é um valor muito maior.

Um dos motivos que podem ter dificultado a observação de padrões no presente trabalho (por exemplo, maior adsorção com uma maior temperatura de síntese ou com uma maior superfície específica) está relacionado com a formação de fases cristalinas secundárias em maior ou menor quantidade nas diferentes amostras, as quais apresentam capacidades distintas de adsorção.

Embora uma maior superfície específica possa levar a uma maior reatividade do material, a natureza química do adsorvente e a afinidade do adsorvato pelos grupos funcionais existentes na superfície são aspectos que também devem ser observados (Chai et al., 2021; Hua et al., 2012).

Nesse sentido, é importante destacar que dois tipos principais de adsorção podem ocorrer entre o Pb e a superfície do material, que são a adsorção não específica (com formação de complexos de esfera externa) e a adsorção específica (com formação de complexos de esfera interna) (Sparks, 2003; Sposito, 2008).

Na adsorção não específica os íons são retidos na superfície por atração eletrostática às cargas opostas, o que faz com que a interação seja mais fraca e pouco estável. Já a adsorção específica não depende da presença de cargas na superfície da partícula e a interação acontece por meio de ligações químicas (ligação iônica, covalente ou uma combinação das duas), de caráter muito mais forte e estável do que uma simples atração eletrostática (Sparks, 2003). Esse segundo tipo de adsorção apresenta especificidade, ou seja, os íons não se ligam em qualquer lugar da superfície do adsorvente, mas a sítios ativos específicos existentes (Nascimento et al., 2014).

Dessa forma, embora o presente estudo não tenha analisado o tipo de adsorção predominante, a especificidade da adsorção pode ter influenciado nos resultados, de modo que algumas amostras com maior superfície específica tenham menos sítios ativos para o Pb, o que poderia explicar a menor adsorção.

Assim, percebe-se que a superfície específica do adsorvente é apenas um dos fatores, mas não o único a contribuir para a adsorção de determinado elemento em solução.

3.2. Avaliação da estabilidade das nanopartículas em meio aquoso

A avaliação da estabilidade das nanopartículas em meio aquoso foi feita por meio da quantificação dos elementos constituintes (Fe, Zn, Mn, Ni e Co) liberados nas soluções de equilíbrio obtidas ao final dos ensaios de adsorção com Pb^{2+} na concentração inicial de 80 mg L^{-1} .

Ao analisar os resultados obtidos para as amostras de ferritas simples (Tabela 8), é possível notar que as concentrações de Zn variaram entre 11.02 e 17.90 mg L^{-1} (amostras sdZn400-1 a sdZn700-1), as concentrações de Ni ficaram entre 1.14 e 25.52 mg L^{-1} (amostras sdNi400-1 a sdNi700-1), o Co ficou entre 5.30 e 14.48 mg L^{-1} (amostras sdCo400-1 a sdCo700-1) e o Mn variou entre 4.88 e 15.00 mg L^{-1} (amostras sdMn400-1 a sdMn700-1). Já o Fe, que estava presente em todas as amostras, apresentou valor médio de 0.86 mg L^{-1} , sendo o valor mínimo 0.08 mg L^{-1} (amostras sdNi400-1, sdNi500-1 e sdMn500-1) e o valor máximo 10.16 mg L^{-1} (amostra sdCo700-1).

Para as amostras de ferritas mistas (Tabela 9), os valores para a concentração de Zn ficaram entre 2.24 e 15.86 mg L^{-1} , as concentrações de Ni variaram de 0.20 a 5.80 mg L^{-1} , o Co variou de 0.54 a 18.85 mg L^{-1} e o Mn variou de 0.37 a 8.74 mg L^{-1} . O Fe apresentou valor médio de 0.47 mg L^{-1} , sendo o valor mínimo abaixo de limite de quantificação (LQ) e o valor máximo de 5.76 mg L^{-1} .

A Portaria de potabilidade da água do Ministério da Saúde estabelece o valor máximo de 0.07 mg L^{-1} para o Ni por considerar que essa é uma substância que representa risco à saúde, mesmo valor utilizado pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2017). Para as ferritas simples, todas as amostras apresentaram valores acima desse limite, enquanto para as ferritas mistas os valores foram superiores nas amostras sdZnNi400, sdZnNi500, sdNiMn400, sdNiMn700, sdCoNi400 e sdCoNi700.

Por sua vez, o Zn, o Mn e o Fe possuem padrão organoléptico de potabilidade nos valores de 5 , 0.1 e 0.3 mg L^{-1} , respectivamente. A Portaria mencionada define padrão organoléptico como o conjunto de valores permitidos para os parâmetros caracterizados por provocar estímulos sensoriais que afetam a aceitação para consumo humano, mas que não necessariamente implicam risco à saúde. O Zn ultrapassou o valor limite para todas as amostras de ferritas simples e em parte das amostras de ferritas mistas. O Mn ultrapassou o valor limite em todas as amostras de ferritas simples e ferritas mistas em que estava presente

na composição. Por fim, o Fe excedeu o valor limite apenas em parte das amostras, tanto para as ferritas simples como para as ferritas mistas.

Tabela 8. Concentrações de elementos constituintes liberados em solução pelas amostras contendo ferritas simples

Amostra	Ni	Mn	Zn (mg L ⁻¹)	Co	Fe
sdZn400-1	-	-	17.90	-	0.13
sdZn500-1	-	-	13.78	-	0.16
sdZn600-1	-	-	15.07	-	0.29
sdZn700-1	-	-	11.02	-	0.19
sdNi400-1	25.52	-	-	-	0.08
sdNi500-1	4.09	-	-	-	0.08
sdNi600-1	1.14	-	-	-	0.26
sdNi700-1	11.71	-	-	-	1.31
sdCo400-1	-	-	-	10.47	0.15
sdCo500-1	-	-	-	5.30	0.09
sdCo600-1	-	-	-	5.63	0.11
sdCo700-1	-	-	-	15.48	10.16
sdMn400-1	-	15.00	-	-	0.37
sdMn500-1	-	9.35	-	-	0.08
sdMn600-1	-	6.82	-	-	0.26
sdMn700-1	-	4.88	-	-	0.10

A Portaria do Ministério da Saúde não menciona valores para o Co. No entanto, é importante lembrar que esse elemento é considerado um metal pesado e sua concentração na água dificilmente ultrapassa 2 µg L⁻¹ (EPA, 2000), o que é um valor muito inferior ao que foi encontrado na solução de equilíbrio ao final dos ensaios preliminares, tanto para as ferritas simples como para as ferritas mistas.

Assim, é possível perceber que, em todas as amostras, o valor limite para pelo menos um dos elementos químicos foi excedido, o que representa uma limitação ao uso desses materiais no tratamento de águas destinadas ao consumo humano. Uma possibilidade a ser estudada futuramente é realizar a combinação da adsorção com algum outro método em sequência que permita a recuperação desses elementos liberados para a solução, como a precipitação por meio da elevação do pH (Charerntanyarak, 1999; Quiton et al., 2022).

Tabela 9. Concentrações de elementos constituintes liberados em solução pelas amostras contendo ferritas mistas

Amostra	Ni	Mn	Zn (mg L ⁻¹)	Co	Fe
sdZnMn400	-	0.57	2.53	-	0.08
sdZnMn500	-	0.37	4.47	-	0.07
sdZnMn600	-	0.48	6.46	-	<LQ
sdZnMn700	-	1.14	6.45	-	<LQ
sdZnNi400	5.80	-	11.02	-	0.10
sdZnNi500	3.69	-	2.24	-	0.08
sdZnNi600	0.30	-	13.36	-	0.06
sdZnNi700	0.24	-	11.82	-	0.10
sdZnCo400	-	-	4.46	18.85	0.12
sdZnCo500	-	-	5.96	3.03	0.13
sdZnCo600	-	-	15.86	0.67	0.06
sdZnCo700	-	-	11.51	3.51	1.32
sdNiMn400	1.40	8.74	-	-	0.16
sdNiMn500	0.55	3.72	-	-	<LQ
sdNiMn600	0.43	1.27	-	-	<LQ
sdNiMn700	1.01	1.30	-	-	0.07
sdCoMn400	-	2.23	-	15.74	0.10
sdCoMn500	-	0.74	-	3.56	0.20
sdCoMn600	-	0.60	-	1.29	<LQ
sdCoMn700	-	2.23	-	9.89	5.76
sdCoNi400	1.75	-	-	1.42	0.10
sdCoNi500	0.23	-	-	0.54	0.16
sdCoNi600	0.20	-	-	0.54	0.07
sdCoNi700	1.03	-	-	0.76	0.11

Já a Resolução CONAMA 430 (CONAMA, 2011), que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, estabelece os valores máximos de 2 mg L⁻¹ de Ni, 5 mg L⁻¹ para o Zn, 1 mg L⁻¹ para o Mn e 15 mg L⁻¹ de Fe, sem mencionar valores para o Co. Considerando esses valores, apenas as amostras sdNi600-1, sdZnMn400, sdZnMn500, sdZnCo400, sdCoMn500, sdCoMn600, sdCoNi400, sdCoNi500, sdCoNi600 e sdCoNi700 atendem todos os parâmetros para os elementos mencionados. Por fim, as concentrações de Fe atenderam ao padrão em todas as amostras, sendo que os maiores valores foram verificados para as amostras sdCo700-1 (10.16 mg L⁻¹) e sdCoMn700 (5.76 mg L⁻¹), ou seja, todos inferiores a 15 mg L⁻¹.

Por fim, cabe ressaltar que as partículas permaneceram magnéticas e foram fortemente atraídas por um ímã de mão mesmo após serem submetidas a várias horas de agitação em solução aquosa, o que de certa forma demonstra a estabilidade dos materiais produzidos.

3.3. Isotermas de adsorção

Os materiais que apresentaram melhor desempenho no ensaio preliminar (amostras sdZn400-1, sdZn500-1, sdZn600-1, sdZn700-1 e sdMn400-1) foram submetidos a concentrações crescentes de Pb^{2+} para obtenção dos gráficos de Q_e em função de C_e , de modo a permitir a modelagem das isotermas de adsorção. A amostra de carvão ativado comercial também foi submetida ao mesmo procedimento para fins de comparação. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para ajustar os dados das isotermas de adsorção, sendo que os gráficos obtidos estão apresentados na Figura 87, enquanto os parâmetros de cada modelo estão exibidos na Tabela 10.

Pela análise dos gráficos, observa-se que para todas as amostras a capacidade de adsorção de Pb aumentou de forma acentuada com a concentração de equilíbrio da solução até alcançar uma certa estabilidade, a partir da qual o incremento na concentração não levou a aumentos significativos de capacidade de adsorção pelo adsorvente. Esse formato de isoterma, denominada tipo L (Sposito, 2008), indica que o adsorvato apresenta alta afinidade pela superfície em baixa concentração e, conforme a cobertura da superfície aumenta, a afinidade do adsorvato pela superfície diminui (Fontes, 2013; Fontes and Alleoni, 2006).

O modelo de Langmuir deu um melhor ajuste aos dados experimentais de adsorção de Pb pelas amostras sdZn400-1 e sdZn500-1, com coeficientes de determinação (R^2) de 0.98 nas duas amostras. Já os dados de adsorção para as amostras sdZn600-1, sdZn700-1, sdMn400-1 e o carvão ativado comercial foram melhor ajustados pelo modelo de Freundlich, com valores de R^2 de 0.97, 0.96, 0.99 e 0.98, respectivamente.

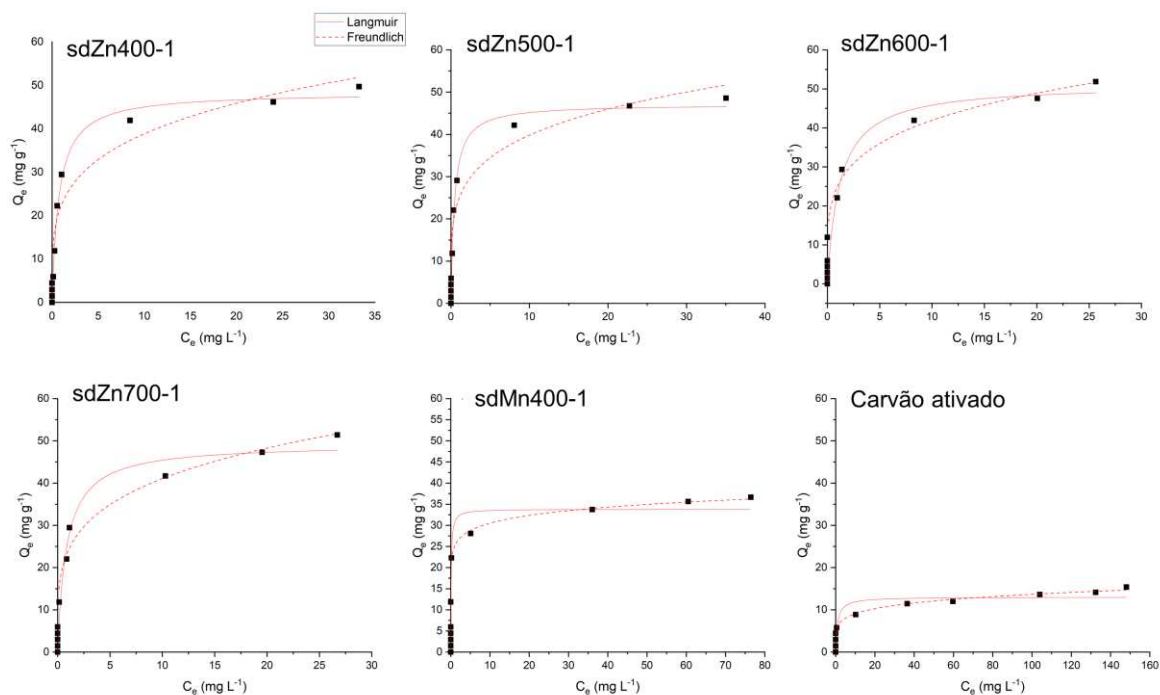


Figura 87. Isothermas de adsorção de Pb^{2+} em amostras sintetizadas e em carvão ativado comercial. Os pontos representam os valores obtidos experimentalmente, as linhas sólidas se referem ao ajuste dos dados à isoterma de Langmuir e as linhas tracejadas se referem ao ajuste dos dados à isoterma de Freundlich.

Tabela 10. Parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Pb^{2+} utilizando as amostras sintetizadas e um carvão ativado comercial

Parâmetros das isothermas	sdZn400-1	sdZn500-1	sdZn600-1	sdZn700-1	sdMn400-1	Carvão Ativado
Langmuir						
b (mg/g)	48.35	47.11	51.25	49.29	33.82	13.02
K_L (L/mg)	1.34	2.30	0.84	1.17	9.95	1.04
R^2	0.9860	0.9840	0.9411	0.9678	0.8883	0.8296
Freundlich						
K_F (L/mg)	22.34	24.69	25.21	23.92	25.13	6.03
1/n	0.24	0.21	0.22	0.23	0.08	0.18
R^2	0.9038	0.9289	0.9721	0.9687	0.9924	0.9839

O modelo de Langmuir foi inicialmente desenvolvido para descrever a adsorção de moléculas de gás em uma superfície plana, apresentando as seguintes suposições: a) a adsorção ocorre em superfícies planares que possuem um número fixo de sítios idênticos e que podem reter apenas uma molécula cada, ou seja, a superfície é homogênea e apenas uma monocamada de recobrimento é permitida, a qual representa a máxima adsorção quando completa; b) a adsorção é reversível; c) Não existe movimentação lateral das moléculas em

superfície; d) a energia de adsorção é a mesma para todos os sítios e independente da cobertura da superfície. Como a maioria dessas suposições não é válida para superfícies heterogêneas, o modelo de Langmuir deve ser utilizado somente para fins qualitativos e descritivos (Sparks, 2003).

O modelo utiliza a equação: $q_i = bK_L C / (1 + K_L C)$, em que q_i é a quantidade de elemento adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}), C é a concentração de equilíbrio do elemento na solução final (mg L^{-1}), b é a capacidade máxima de adsorção do elemento (usualmente denominada CMA) (mg g^{-1}) e K_L é a constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1}), podendo também ser entendida como uma medida da intensidade da adsorção (Fontes and Alleoni, 2006; Hammo et al., 2021).

Ao analisar os parâmetros obtidos com as isotermas de Langmuir, observa-se que a amostra sdZn600-1 apresentou a maior capacidade máxima de adsorção de Pb (CMA_{Pb}), que foi de 51.25 mg g^{-1} . As amostras sdZn400-1, sdZn500-1 e sdZn700-1 apresentaram valores muito próximos para esse parâmetro, com 48.35, 47.11 e 49.29 mg g^{-1} , respectivamente. Já a amostra sdMn400-1 apresentou CMA_{Pb} de 33.82 mg g^{-1} e o carvão ativado comercial apresentou o menor valor entre as amostras estudadas, com 13.02 mg g^{-1} . Nota-se, portanto, que o valor para a amostra sdZn600-1 chega a ser quase quatro vezes maior que o obtido para o carvão ativado comercial.

Park et al. (2013) estudaram a adsorção de Pb em amostras de carvão ativado e biocarvões, obtidos a partir de esterco de frango e resíduos vegetais. Os autores obtiveram uma CMA_{Pb} de 48.1 mg g^{-1} para o carvão ativado e valores entre 6.53 e 11.3 mg g^{-1} para os biocarvões utilizados. Hammo et al. (2021) obtiveram uma CMA_{Pb} de 36.43 mg g^{-1} utilizando como adsorvente um biocarvão produzido a partir de sementes de pimentão. Reddy and Lee (2014) produziram um compósito de biocarvão magnético a partir de resíduos de casca de pinheiro e ferrita de Co, obtendo uma CMA_{Pb} de 25.29 mg g^{-1} . Nota-se, portanto, que todos esses valores são inferiores ao obtido para a amostra sdZn600-1 do presente estudo.

Ao analisar a constante K_L , relacionada à energia de adsorção, verificou-se que a amostra sdMn400-1 apresentou o maior valor, o que sugere a formação de uma ligação mais intensa do Pb nesse material. Já o menor valor dessa constante foi verificado justamente para a amostra sdZn600-1 que obteve a maior CMA_{Pb} , o que sugere que as ligações entre o Pb e o material podem ser de menor intensidade nesse caso. No entanto, é importante lembrar que os dados de adsorção nas duas amostras mencionadas foram melhor ajustados pelo modelo de Freundlich, conforme demonstrado pelos valores de R^2 apresentados anteriormente.

O modelo de Freundlich considera as superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada, aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os diferentes sítios de adsorção (McKay, 1995). A equação da isoterma de Freundlich assume a forma: $q_i = K_F C^n$, em que q_i é a quantidade de elemento adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}), C é a concentração de equilíbrio do elemento na solução final (mg L^{-1}), K_F é a constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção (L mg^{-1}), e n é o fator de heterogeneidade da superfície, sendo que, quanto maior o valor de n (e menor o valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente (Hammo et al., 2021; Mohan et al., 2011; Park et al., 2013). Uma das maiores desvantagens da equação de Freundlich é a impossibilidade de prever a adsorção máxima (Sparks, 2003).

Analisando os valores de $1/n$ obtidos para as isotermas de Freundlich, nota-se que o menor valor foi obtido para a amostra sdMn400-1 (0.08), o que sugere uma interação mais forte entre esse material e o Pb. A amostra sdZn600-1, por sua vez, apresentou um valor mais elevado para esse parâmetro, 0.22, indicando uma interação de menor intensidade entre adsorvato e adsorvente. Esses resultados estão em consonância com a análise realizada para essas mesmas amostras ao utilizar o modelo de Langmuir (através de seu parâmetro K_L). Já a amostra sdZn400-1 foi a que apresentou o maior valor de $1/n$, que foi 0.24.

Por fim, é importante ressaltar que a aderência dos resultados experimentais de adsorção aos modelos empíricos, como os de Freundlich e Langmuir, não fornece informações a respeito do mecanismo químico da reação, visto que o uso de tais equações é apenas um procedimento matemático de ajuste de curva. Apesar disso, o ajuste desses modelos aos resultados constitui um procedimento de grande utilidade devido ao estabelecimento de uma relação numérica que descreve os resultados e permite uma avaliação comparativa entre diferentes elementos e matrizes adsorventes (Casagrande and Soares, 2016).

3.4. Eficiência de remoção de Pb

Os valores de eficiência de remoção de Pb^{2+} das soluções aquosas de acordo com a concentração inicial utilizada estão apresentados na Tabela 11.

É interessante notar que, até a concentração inicial (C_0) de 75 mg L^{-1} de Pb^{2+} , a amostra sdMn400-1 apresenta a maior eficiência de remoção do metal pesado (99.8 %), sendo

que a remoção foi de 100% para menores concentrações. Contudo, a partir da concentração inicial de 100 mg L^{-1} , as amostras sdZn400-1 a sdZn700-1 passam a apresentar eficiência superior, cenário que se mantém até a maior concentração utilizada, que foi de 200 mg L^{-1} . A amostra de carvão ativado comercial, por sua vez, apresentou 100 % de remoção de Pb até a concentração inicial de 15 mg L^{-1} ; a partir desse ponto, a eficiência decresceu de forma expressiva, até chegar a apenas 25.9 % de remoção na concentração inicial mais elevada.

De acordo com os resultados obtidos e considerando a concentração máxima de 0.01 mg L^{-1} de Pb, definida pela portaria de potabilidade da água do Ministério da Saúde (Brasil, 2021), o uso das amostras sdZn600-1 e sdMn400-1 é indicado para tratar soluções com concentrações iniciais de até 40 mg L^{-1} , o uso das amostras sdZn400-1, sdZn500-1 e sdZn700-1 é indicado para concentrações de até 20 mg L^{-1} e o carvão ativado comercial é indicado para uma concentração de até 15 mg L^{-1} . Ressalta-se que a dose de adsorvente a ser utilizada deve manter a mesma proporção daquela utilizada no presente estudo, ou seja, 0.1 g para cada 30 mL de solução (3.33 g L^{-1}).

Tabela 11. Eficiência de remoção de Pb (%) de acordo com a concentração inicial (C_0) das soluções

C_0 (Pb) mg L^{-1}	sdZn400-1	sdZn500-1	sdZn600-1	sdZn700-1	sdMn400-1	Carvão Ativado
	%					
5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
10	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
15	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
20	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	97.3
40	99.0	99.6	100.0	99.6	100.0	74.4
75	99.2	99.6	98.7	98.8	99.8	51.3
100	99.0	99.2	98.6	98.9	94.9	40.3
150	94.4	94.6	94.5	93.1	76.0	30.7
180	86.7	87.4	88.9	89.1	66.4	26.4
200	83.4	82.5	87.2	86.6	61.8	25.9

Já para atender o padrão de lançamento de efluentes preconizado pela Resolução CONAMA 430 de 2011 (CONAMA, 2011), que é de 0.5 mg L^{-1} de Pb, as amostras sdZn500-1 e sdMn400-1 poderiam ser utilizadas para concentrações iniciais de até 75 mg L^{-1} , chegando a concentrações finais de 0.33 e 0.18 mg L^{-1} , respectivamente. As amostras sdZn400-1, sdZn600-1 e sdZn700-1 poderiam ser utilizadas para concentrações iniciais de até 40 mg L^{-1} , alcançando concentrações finais de 0.40 , 0 e 0.15 mg L^{-1} de Pb, respectivamente. Já a amostra

de carvão ativado poderia ser utilizada para uma concentração inicial de até 15 mg L^{-1} de Pb para atender ao padrão de lançamento desse metal pesado.

Esses resultados demonstram o desempenho superior de pelo menos cinco amostras em relação ao carvão ativado comercial, que é um material amplamente empregado para a adsorção de metais pesados (Bansal and Goyal, 2005; Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Prahas et al., 2008; Shahrokhi-Shahraki et al., 2021). Além disso, as amostras ainda possuem outro diferencial, que é a elevada capacidade de magnetização que permite remover as partículas da solução após o tratamento com a aplicação de um campo magnético externo, de forma similar ao que foi observado para outros adsorventes magnéticos obtidos nos trabalhos de Hu et al. (2005), Tang and Lo (2013) e Yavuz et al. (2009). No caso da utilização do carvão ativado, que não possui propriedades magnéticas, torna-se necessário separar o material da solução por processos que requerem maiores custos e maior complexidade operacional, como filtração e centrifugação (Reddy and Lee, 2014; Roy and Bhattacharya, 2012; Tuutijärvi et al., 2009).

Dessa forma, os materiais obtidos no presente estudo apresentam grande potencial de aplicação no tratamento de soluções contaminadas por Pb. Para pesquisas futuras, recomenda-se a realização de estudos em escala piloto e, até mesmo, em larga escala, de modo a confirmar o desempenho dos materiais para o tratamento de maiores volumes de solução, bem como verificar as adaptações operacionais que venham a ser necessárias.

4. CONCLUSÕES

Os materiais magnéticos obtidos foram utilizados com sucesso para a remoção de Pb em solução aquosa. A eficiência de remoção desse metal pesado utilizando as amostras sintetizadas foi superior à do carvão ativado comercial utilizado para comparação. A capacidade de adsorção das amostras produzidas foi até quatro vezes maior em relação ao carvão ativado comercial. Os valores também são superiores aos obtidos em diversos estudos que utilizaram biocarvão e carvão ativado como adsorventes.

A separação magnética das partículas em solução foi realizada de forma bastante satisfatória, sendo possível notar com nitidez a retenção das partículas e o clareamento da solução em apenas 30 segundos após a aproximação de um pequeno ímã à parede externa do recipiente.

CONCLUSÕES GERAIS

No presente estudo, um método de síntese inédito e de fácil condução foi utilizado para a produção de nanopartículas magnéticas de ferritas, as quais apresentam um grande potencial de utilização nas mais diversas áreas do conhecimento.

A temperatura de síntese exerceu grande influência nas fases cristalinas obtidas, ao passo que não foram verificadas diferenças expressivas nos materiais obtidos com diferentes tempos de reação. Portanto, é fundamental levar em consideração o efeito da temperatura em cada composição química para produzir os minerais de interesse em trabalhos futuros.

A elevada magnetização associada ao pequeno tamanho de partículas permite que esses materiais sejam utilizados em diversas aplicações futuras. A maior parte das amostras apresentou comportamento de materiais magnéticos macios (M_r e H_c baixos), o que permite que sejam facilmente magnetizados e desmagnetizados. Portanto, tais materiais podem ser testados em núcleos de transformadores, indutores, motores, geradores e demais dispositivos onde as perdas de energia precisam ser baixas.

Por outro lado, uma pequena parte das amostras que apresentou comportamento de materiais magnéticos duros (M_r e H_c elevados) pode ser testada em equipamentos eletrônicos e em ímãs permanentes, onde é desejável manter a magnetização no material. Algumas amostras apresentaram, ainda, comportamento intermediário entre os materiais magnéticos macios e duros, o que é interessante para mídias de gravação magnética, uma vez que precisam manter a magnetização na presença de campos comuns existentes nos ambientes mas, ainda assim, podem ter sua magnetização revertida intencionalmente com a aplicação de um campo magnético adequado ligeiramente superior.

Uma das inúmeras aplicações práticas possíveis para os materiais produzidos é a remoção de poluentes de soluções aquosas, a qual foi testada e realizada com sucesso para o chumbo no presente trabalho.

Para estudos futuros, recomenda-se que sejam testadas outras aplicações dos materiais produzidos, como nos ramos de eletrônicos, pigmentos especiais, catálise, sensores, antenas e, até mesmo, na medicina. Para cada uma dessas áreas, será necessário identificar as características específicas que se deseja alcançar e, portanto, os resultados obtidos sob diferentes condições de síntese no presente trabalho serão de fundamental importância para chegar a esse ajuste fino das melhores propriedades.

REFERÊNCIAS

- Abdelhafez, A.A., Li, J., 2016. Removal of Pb(II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 61, 367–375. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.01.005>
- Ahmadi, A., Heidarzadeh, S., Mokhtari, A.R., Darezereshki, E., Harouni, H.A., 2014. Optimization of heavy metal removal from aqueous solutions by maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles using response surface methodology. *J. Geochemical Explor.* 147, 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.10.005>
- Ahmed, A., Abu Bakar, M.S., Sukri, R.S., Hussain, M., Farooq, A., Moogi, S., Park, Y.-K., 2020. Sawdust pyrolysis from the furniture industry in an auger pyrolysis reactor system for biochar and bio-oil production. *Energy Convers. Manag.* 226, 113502. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113502>
- Ahmed, W., Mehmood, S., Núñez-Delgado, A., Ali, S., Qaswar, M., Khan, Z.H., Ying, H., Chen, D.-Y., 2021. Utilization of *Citrullus lanatus* L. seeds to synthesize a novel MnFe₂O₄-biochar adsorbent for the removal of U(VI) from wastewater: Insights and comparison between modified and raw biochar. *Sci. Total Environ.* 771, 144955. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.144955>
- Akhtar, K., Tahmasebi, A., Tian, L., Yu, J., Lucas, J., 2016. An experimental study of direct reduction of hematite by lignite char. *J. Therm. Anal. Calorim.* 123, 1111–1118. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5062-6>
- Al-Saleh, I.A.S., 1994. The biochemical and clinical consequences of lead poisoning. *Med. Res. Rev.* 14, 415–486. <https://doi.org/10.1002/med.2610140404>
- Al Yaqoob, K., Bououdina, M., Akhter, M.S., Al Najjar, B., Vijaya, J.J., 2019. Selectivity and efficient Pb and Cd ions removal by magnetic MFe₂O₄ (M=Co, Ni, Cu and Zn)nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* 232, 254–264. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.077>
- Alloway, B.J., 2013. Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils, in: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*. Springer Netherlands, pp. 11–50.
- Asadi, R., Abdollahi, H., Gharabaghi, M., Boroumand, Z., 2020. Effective removal of Zn (II) ions from aqueous solution by the magnetic MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles with focuses on synthesis, characterization, adsorption, and desorption.

- Adv. Powder Technol. 31, 1480–1489. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.01.028>
- Atif, M., Hasanain, S.K., Nadeem, M., 2006. Magnetization of sol-gel prepared zinc ferrite nanoparticles: Effects of inversion and particle size. *Solid State Commun.* 138, 416–421. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.03.023>
- ATSDR, 2019. Priority List of Hazardous Substances [WWW Document]. *Prior. List Hazard. Subst.*
- Balaji, S., Selvan, R.K., Berchmans, L.J., Angappan, S., Subramanian, K., Augustin, C.O., 2005. Combustion synthesis and characterization of Sn⁴⁺ substituted nanocrystalline NiFe₂O₄. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 119, 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.01.021>
- Bansal, R.C., Goyal, M., 2005. Activated carbon adsorption. Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- Baraliya, J.D., Joshi, H.H., 2014. Spectroscopy investigation of nanometric cobalt ferrite synthesized by different techniques. *Vib. Spectrosc.* 74, 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2014.07.013>
- Barbosa, D. da C., 2015. Caracterização de cerâmicas magnéticas NiFe₂O₄ e dopada com Zn²⁺, Co²⁺ e Cu²⁺ para avaliação na obtenção de ésteres alquílicos de ácidos graxos (Tese). Universidade Federal de Alagoas, Maceió.
- Basilio, S.K.T., Leal, E., Nascimento, A.C.C., Silva, M.R., Costa, A.C.F.M., 2019. Efeito do Tratamento Térmico nas Propriedades Estruturais, Morfológicas, Magnéticas e Eletromagnéticas da Ferrita Espinélio Ni-Zn. *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* 14, 146–151.
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D.I., Reynel-Ávila, H.E., 2017. Adsorption processes for water treatment and purification. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>
- Boonsong, N., Tang, I.M., Somyanonthanakun, W., Thongmee, S., 2018. Magnetic Behavior of Iron-Rich Permalloy Nanoparticles. *J. Supercond. Nov. Magn.* 31, 2173–2177. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4478-6>
- Brasil, 2021. Portaria GM/MS N° 888, de 4 de maio de 2021. Brasília, DF.
- Brito, V.L.O., Cunha, S.A., Araújo, F.F., Machado, J.P.B., Silva, M.R., Bormio-Nunes, C., 2015. Processing and characterization of a Ni-Co ferrite for sensor applications. *Ceramica* 61, 341–349. <https://doi.org/10.1590/0366-69132015613591893>
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J.*

- Am. Chem. Soc. 60, 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Bufaçal, L.F. de S., 2010. Propriedades Estruturais Eletrônicas e Magnéticas dos Óxidos (Tese). Universidade Estadual de Campinas.
- Callister, W.D., Rethwisch, D.G., 2013. Materials Science and Engineering: An introduction, 9th ed. John Wiley & Sons, New York.
- Campbell, A.S., Schwertmann, U., Campbell, P.A., 1997. Formation of cubic phases on heating ferrihydrite. *Clay Miner.* 32, 615–622. <https://doi.org/10.1180/claymin.1997.032.4.11>
- Cardoso, L.H.G., 2011. Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco (Tese).
- Casagrande, J.C., Soares, M.R., 2016. Modelos químicos de adsorção, in: Melo, V. de F., Alleoni, L.R.F. (Eds.), *Química e Mineralogia Do Solo*. SBCS, Viçosa, pp. 131–160.
- Casas, J.S., Sordo, J., 2006. Lead: Chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects, *Lead - Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects*. Elsevier.
- Cassilha, A.C., Podlasek, C.L., Casagrande Junior, E.F., Silva, M.C.D., Mengatto, S.N.F., 2004. Indústria moveleira e resíduos sólidos: considerações para o equilíbrio ambiental. *Rev. Educ. Tecnol.* 8, 209–228.
- Chai, W.S., Cheun, J.Y., Kumar, P.S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., Ho, S., Show, P.L., 2021. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *J. Clean. Prod.* 296, 126589. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126589>
- Charerntanyarak, L., 1999. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Sci. Technol.* 39, 135–138. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00304-2](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00304-2)
- Chen, D.H., He, X.R., 2001. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. *Mater. Res. Bull.* 36, 1369–1377. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00620-1)
- Chichagov, A. V., Varlamov, D.A., Dilanyan, R.A., Dokina, T.N., Drozhzhina, N.A., Samokhvalova, O.L., Ushakovskaya, T. V., 2001. MINCRYST: A crystallographic database for minerals, local and network (WWW) versions. *Crystallogr. Reports* 46, 876–879. <https://doi.org/10.1134/1.1405882>
- Chowdhury, Z.Z., Ziaul Karim, M., Ashraf, M.A., Khalid, K., 2016. Influence of carbonization temperature on physicochemical properties of biochar derived from slow pyrolysis of durian wood (*Durio zibethinus*) sawdust. *BioResources* 11, 3356–3372.

<https://doi.org/10.15376/biores.11.2.3356-3372>

- Coey, J.M.D., 1988. Magnetic properties of iron oxides and clay minerals, in: Stucki, J.W., Goodman, B.A., Schwertmann, U. (Eds.), *Iron in Soils and Clay Minerals*. NATO ASI, pp. 397–466.
- CONAMA, C.N. do M.A., 2011. Resolução 430 - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides*, 2nd ed, The Iron Oxides. Wiley-VCH, Weinheim.
- Costa, A.C.F.M., Tortella, E., Morelli, M.R., Kiminami, R.H.G.A., 2003. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 256, 174–182.
- Costa, A.F., Pimentel, P.M., Melo, D.M.A., Melo, M.A.F., Aquino, F.M., 2011. Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador. *Cerâmica* 57, 352–355. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132011000300015>
- Costa, A.C.S. da, Bigham, J.M., 2009. Óxidos de ferro, in: Melo, V. de F., Alleoni, L.R.F. (Eds.), *Química e Mineralogia Do Solo-Parte I*. SBCS, Viçosa, pp. 505–572.
- Crane, N.B., 2005. Strengthening porous metal skeletons by metal deposition from a nanoparticle dispersion (Tese de Doutorado). Massachusetts Institute of Technology, Cambridge.
- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* 97, 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
- Crini, G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30, 38–70. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002>
- Cullity, B.D., Graham, C.D., 2009. *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd ed. Wiley, New Jersey.
- Cunha, G. da C., Pinho, N.C., Alves Silva, I.A., Santana Costa, J.A., da Silva, C.M.P., Romão, L.P.C., 2019. Removal of heavy crude oil from water surfaces using a magnetic inorganic-organic hybrid powder and membrane system. *J. Environ. Manage.* 247, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.050>
- Dalt, S. Da, 2008. Síntese por combustão em solução de MgFe₂O₄ nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural e magnética

(Dissertação).

- Daou, T.J., Greneche, J.M., Lee, S.J., Lee, S., Lefevre, C., Bégin-Colin, S., Pourroy, G., 2010. Spin canting of maghemite studied by NMR and in-field Mössbauer spectrometry. *J. Phys. Chem. C* 114, 8794–8799. <https://doi.org/10.1021/jp100726c>
- De León Prado, L.E., Cortés Hernández, D.A., Escobedo Bocardo, J.C., Hurtado López, G.F., 2020. Influence of the heat treatment conditions on the properties of gallium-strontium-substituted manganese ferrites designed for magnetic hyperthermia applications. *Ceram. Int.* <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.058>
- Dearing, J.A., 1999. *Environmental Magnetic Susceptibility Using the Bartington MS2 System*, 2nd ed. Chi Publishing, Kenilworth.
- Dearing, J.A., Dann, R.J.L., Hay, K., Lees, J.A., Loveland, P.J., Maher, B.A., Grady, K.O., Survey, S., Mk, B., 1996. Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials 228–240.
- Deepty, M., Srinivas, C., Kumar, E.R., Mohan, N.K., Prajapat, C.L., Rao, T.V.C., Meena, S.S., Verma, A.K., Sastry, D.L., 2019. XRD, EDX, FTIR and ESR spectroscopic studies of co-precipitated Mn-substituted Zn-ferrite nanoparticles. *Ceram. Int.* 45, 8037–8044. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.029>
- Dehghani, F., Hashemian, S., Shibani, A., 2017. Effect of calcination temperature for capability of MFe_2O_4 ($M = Co, Ni$ and Zn) ferrite spinel for adsorption of bromophenol red. *J. Ind. Eng. Chem.* 48, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.022>
- Deng, J., Ning, X., Shen, J., Ou, W., Chen, J., Qiu, G., Wang, Y., He, Y., 2022. Biomass waste as a clean reductant for iron recovery of iron tailings by magnetization roasting. *J. Environ. Manage.* 317, 115435. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115435>
- Dey, S., Mondal, R., Majumder, S., Dasgupta, P., Poddar, A., Banerjee, S., Kumar, S., 2018. Superparamagnetic behavior of nanosized $ZnFe_2O_4$. *Mater. Today Proc.* 5, 9855–9859. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.177>
- Dias, A.C., Fontes, M.P.F., Reis, C., Bellato, C.R., Fendorf, S., 2019. Simplex-Centroid mixture design applied to arsenic (V) removal from waters using synthetic minerals. *J. Environ. Manage.* 238, 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.099>
- Dixon, D.A., 2018. Quantum numbers, in: *Encyclopedia of Earth Sciences Series*. https://doi.org/10.1007/978-3-540-70626-7_173
- Elmaguana, Y., Elhadiri, N., Bouchdoug, M., Benchanaa, M., Jaouad, A., 2018. Optimization of preparation conditions of activated carbon from walnut cake using response surface

- methodology. *Moroccan J. Chem.* 6, 92–105.
- EPA, 2000. Cobalt Compounds. U.S. Environ. Prot. Agency 1, 1–4. https://doi.org/10.1007/978-3-642-50293-4_17
- Evans, M.E., Heller, F., 2003. Environmental magnetism: principles and applications of enviromagnetics. Academic Press, San Diego. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(89\)90260-4](https://doi.org/10.1016/0031-9201(89)90260-4)
- Fagerlund, G., 1973. Determination of specific surface by the BET method. *Matériaux Constr.* 6, 239–245.
- Faivre, D., 2016. *Iron Oxides: From Nature to Applications*. Wiley-VCH.
- Faur-Brasquet, C., Reddad, Z., Kadirvelu, K., Le Cloirec, P., 2002. Modeling the adsorption of metal ions (Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺) onto ACCs using surface complexation models. *Appl. Surf. Sci.* 196, 356–365. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00073-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00073-9)
- Ferreira, T.A.S., Waerenborgh, J.C., Mendonça, M.H.R.M., Nunes, M.R., Costa, F.M., 2003. Structural and morphological characterization of FeCo₂O₄ and CoFe₂O₄ spinels prepared by a coprecipitation method. *Solid State Sci.* 5, 383–392. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(03\)00011-6](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00011-6)
- Foner, S., 1959. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.* 30, 548–557. <https://doi.org/10.1063/1.1716679>
- Foner, S., 1956. Vibrating sample magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.* 27, 548. <https://doi.org/10.1063/1.1715636>
- Fontes, M.P.F., 2013. Behavior of heavy metals in soils: Individual and multiple competitive adsorption, in: *Competitive Sorption and Transport of Heavy Metals in Soils and Geological Media*. pp. 77–117.
- Fontes, M.P.F., 1992. Iron oxide-clay mineral association in Brazilian oxisols: A magnetic separation study. *Clays Clay Miner.* 40, 175–179. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400206>
- Fontes, M.P.F., Alleoni, L.R.F., 2006. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. *Sci. Agric.* 63, 589–608. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162006000600014>
- Fontes, M.P.F., De Oliveira, T.S., Da Costa, L.M., Campos, A.A.G., 2000. Magnetic separation and evaluation of magnetization of Brazilian soils from different parent materials. *Geoderma* 96, 81–99. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(00\)00005-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00005-7)
- Fontes, M.P.F., Stanjek, H., Schwertmann, U., 2004. Rietveld analysis of ferrimagnetic

- minerals from different parent materials in tropical soils, in: *Applied Mineralogy- Developments in Science and Technology: Proceedings of the 8th International Congress on Applied Mineralogy*. Águas de Lindóia, SP, pp. 107–111.
- Francisquini, E., Schoemaker, J., Souza, J.A., 2013. Nanopartículas magnéticas e suas aplicações, in: Alves, W.A. (Ed.), *Química Supramolecular e Nanotecnologia*. Atheneu, p. 592.
- Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 92, 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Ge, Y. cheng, Wang, Z. long, Yi, M. zhong, Ran, L. ping, 2019. Fabrication and magnetic transformation from paramagnetic to ferrimagnetic of ZnFe₂O₄ hollow spheres. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 29, 1503–1509. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65057-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65057-0)
- Giri, J., Sriharsha, T., Asthana, S., Gundu Rao, T.K., Nigam, A.K., Bahadur, D., 2005. Synthesis of capped nanosized Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (0≤x≤0.8) by microwave refluxing for bio-medical applications. *J. Magn. Mater.* 293, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.01.043>
- Gnanaprakash, G., Philip, J., Raj, B., 2007. Effect of divalent metal hydroxide solubility product on the size of ferrite nanoparticles. *Mater. Lett.* 61, 4545–4548. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.02.048>
- Goldman, A., 2006. *Modern Ferrite Technology*, 2nd ed, Modern Ferrite Technology. Pittsburgh. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-29413-1>
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1991. *Adsorption, surface area and porosity*, 2nd ed. Academic Press, London.
- Grogan, K.L., Gilkes, R.J., Lottermoser, B.G., 2003. MAGHEMITE FORMATION IN BURNT PLANT LITTER AT EAST TRINITY , NORTH QUEENSLAND , AUSTRALIA. *Clays Clay Miner.* 51, 390–396. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510404>
- Guaita, F.J., Beltrán, H., Cordoncillo, E., Carda, J.B., Escribano, P., 1999. Influence of the precursors on the formation and the properties of ZnFe₂O₄. *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 363–372. [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(98\)00200-3](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(98)00200-3)
- Gul, I.H., Ahmed, W., Maqsood, A., 2008. Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni – Zn ferrite synthesis by co-precipitation route. *J. Magn. Mater.* 320, 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.05.032>

- Gupta, R., Gupta, M., Gutberlet, T., 2008. Magnetization in permalloy thin films. *Pramana* 71, 1123–1127. <https://doi.org/10.1007/s12043-008-0234-6>
- Gustafsson, J.P., 2013. Visual MINTEQ, version 3.1. R. Inst. Technol. Div. L. Water Resour. Eng.
- Hammo, M.M., Akar, T., Sayin, F., Celik, S., Akar, S.T., 2021. Efficacy of green waste-derived biochar for lead removal from aqueous systems: Characterization, equilibrium, kinetic and application. *J. Environ. Manage.* 289, 112490. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112490>
- Harris, V.G., Koon, N.C., Williams, C.M., Zhang, Q., Abe, M., Kirkland, J.P., 1996. Cation distribution in NiZn-ferrite films via extended x-ray absorption fine structure. *Appl. Phys. Lett.* 68, 2082–2084. <https://doi.org/10.1063/1.115591>
- Henderson, C.M.B., Charnock, J.M., Plant, D.A., 2007. Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: A multi-element EXAFS study. *J. Phys. Condens. Matter* 19. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/7/076214>
- Hill, R.J., Craig, J.R., Gibbs, G. V., 1979. Systematics of the spinel structure type. *Phys. Chem. Miner.* 4, 317–339. <https://doi.org/10.1007/BF00307535>
- Hillig, É., Schneider, V.E., Pavoni, E.T., 2009. Geração de resíduos de madeira e derivados da indústria moveleira em função das variáveis de produção. *Producao* 19, 292–303. <https://doi.org/10.1590/S0103-65132009000200006>
- Hosford, W.F., 2012. *Iron and Steel*. Cambridge University Press, New York.
- Hu, J., Chen, G., Lo, I.M.C., 2005. Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Res.* 39, 4528–4536. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.051>
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., 2012. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *J. Hazard. Mater.* 211–212, 317–331. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.016>
- Huang, X., Qin, Y., Ma, Y., Chen, Y., 2019. Preparation and electromagnetic properties of nanosized ZnFe₂O₄ with various shapes. *Ceram. Int.* 45, 18389–18397. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.054>
- Hughes, J.C., 1982. High gradient magnetic separation of some soil clays from Nigeria, Brazil and Colombia. I. The interrelationships of iron and aluminium extracted by acid ammonium oxalate and carbon. *J. Soil Sci.* 33, 509–519. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1982.tb01785.x>

- Jalaiah, K., Mouli, K.C., Krishnaiah, R. V., Babu, K.V., Rao, P.S.V.S., 2019. The structural, DC resistivity and magnetic properties of Zr and Co co-substituted Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄. *Heliyon* 5, e01800. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01800>
- Jethave, G., Fegade, U., Attarde, S., Ingle, S., Ghaedi, M., Sabzehmeidani, M.M., 2019. Exploration of the adsorption capability by doping Pb@ZnFe₂O₄ nanocomposites (NCs) for decontamination of dye from textile wastewater. *Heliyon* 5, e02412. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02412>
- Kabata-Pendias, A., 2011. Trace Elements in Soils and Plants, 4th ed. CRC Press, Boca Raton.
- Keiluweit, M., Nico, P.S., Johnson, M.G., Kleber, M., 2010. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environ. Sci. Technol.* 44, 1247–1253. <https://doi.org/10.1021/es9031419>
- Ketterings, Q.M., Bigham, J.M., Laperche, V., 2000. Changes in Soil Mineralogy and Texture Caused by Slash-and-Burn Fires in Sumatra, Indonesia. *Soil Sci .Soc.Am.J.* 64, 1108–1117.
- Kharisov, B.I., Dias, H.V.R., Kharissova, O. V., 2014. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arab. J. Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049>
- Kim, C.K., Lee, J.H., Katoh, S., Murakami, R., Yoshimura, M., 2001. Synthesis of Co-, Co-Zn and Ni-Zn ferrite powders by the microwave-hydrothermal method. *Mater. Res. Bull.* 36, 2241–2250. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00703-6](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00703-6)
- Kim, W., Suh, C.Y., Cho, S.W., Roh, K.M., Kwon, H., Song, K., Shon, I.J., 2012. A new method for the identification and quantification of magnetite-maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. *Talanta* 94, 348–352. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.001>
- Klein, C., Dana, J.D., Hurlbut, C.S., 2002. The 22nd edition of the manual of mineral science: (after James D. Dana), 22nd ed, Manual of mineral science. John Wiley & Sons, Inc.
- Klug, H., Alexander, L., 1974. X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed. Wiley, New York.
- Kolhatkar, A.G., Jamison, A.C., Litvinov, D., Willson, R.C., Lee, T.R., 2013. Tuning the magnetic properties of nanoparticles, *International Journal of Molecular Sciences.* <https://doi.org/10.3390/ijms140815977>
- Lafuente, B., Downs, R.T., Yang, H., Stone, N., 2015. The power of databases: The RRUFF project, in: Armbruster, T., Danisi, R.M. (Eds.), *Highlights in Mineralogical*

- Crystallography. Berlin, pp. 1–30. <https://doi.org/10.1515/9783110417104-003>
- Lamrani, S., Guittoum, A., Schäfer, R., Pofahl, S., Neu, V., Hemmous, M., Benbrahim, N., 2016. Microstructure investigation and magnetic study of permalloy thin films grown by thermal evaporation. *EPJ Appl. Phys.* 74, 1–6. <https://doi.org/10.1051/epjap/2016150548>
- Langford, J.I., Wilson, A.J.C., 1978. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Cryst.* 11, 102–113.
- Laokul, P., Amornkitbamrung, V., Seraphin, S., Maensiri, S., 2011. Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄ powders prepared by the Aloe vera extract solution. *Curr. Appl. Phys.* 11, 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.06.027>
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Elst, L. Vander, Muller, R.N., 2008. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem. Rev.* 108, 2064–2110.
- Lima, E.S., Costa, L.S., Sampaio, G.R.L.M., Oliveira, E.S., Silva, E.B., Nascimento, H.O., Nascimento, R.F., Moura, K.O., Bastos-Neto, M., Loiola, A.R., Sasaki, J.M., 2019. Zinc ferrite nanoparticles via coprecipitation modified method: Glycerol as structure directing and stabilizing agent. *J. Braz. Chem. Soc.* 30, 882–891. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180225>
- Liu, C., Ni, Y., Zhang, L., Guo, F., Wu, T., 2014. Simple solution-combusting synthesis of octahedral ZnFe₂O₄ nanocrystals and additive-promoted photocatalytic performance. *RSC Adv.* 4, 47402–47408. <https://doi.org/10.1039/c4ra06993e>
- Liu, X., Zhu, H., Qin, C., Zhou, J., Zhao, J.R., Wang, S., 2013. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by aminated epoxy-lignin. *BioResources* 8, 2257–2269. <https://doi.org/10.15376/biores.8.2.2257-2269>
- Lucchesi, S., Russo, U., Giusta, A. Della, 1999. Cation distribution in natural Zn-spinels: franklinite. *Eur. J. Mineral.* 11, 501–512. <https://doi.org/10.1127/ejm/11/3/0501>
- Martinez, G.A.L., 2013. Síntese de nanopartículas magnéticas com elevada magnetização de saturação e estabilidade química (Tese). Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Mascolo, M.C., Pei, Y., Ring, T.A., 2013. Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases. *Materials (Basel)*. 6, 5549–5567. <https://doi.org/10.3390/ma6125549>
- Masoudpanah, S.M., Seyyed Ebrahimi, S.A., Derakhshani, M., Mirkazemi, S.M., 2014.

- Structure and magnetic properties of la substituted ZnFe₂O₄ nanoparticles synthesized by sol-gel autocombustion method. *J. Magn. Magn. Mater.* 370, 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.062>
- Mathew, D.S., Juang, R.S., 2007. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chem. Eng. J.* 129, 51–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.001>
- Mayekar, J., Dhar, V., Radha, S., 2007. Synthesis, Characterization and Magnetic Study of Zinc Ferrite Nanoparticles. *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol. (An ISO 3297)*. <https://doi.org/10.15680/IJIRSET.2016.0505268>
- McKay, G., 1995. *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater*. CRC Press.
- McNerny, K.L., Kim, Y., Laughlin, D.E., McHenry, M.E., 2010. Chemical synthesis of monodisperse γ -Fe-Ni magnetic nanoparticles with tunable Curie temperatures for self-regulated hyperthermia. *J. Appl. Phys.* 107, 2008–2011. <https://doi.org/10.1063/1.3348738>
- Mohamed, R.M., Rashad, M.M., Haraz, F.A., Sigmund, W., 2010. Structure and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders synthesized using organic acid precursor method. *J. Magn. Magn. Mater.* 322, 2058–2064. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.01.034>
- Mohan, D., Sarswat, A., Singh, V.K., Alexandre-Franco, M., Pittman, C.U., 2011. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. *Chem. Eng. J.* 172, 1111–1125. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.054>
- Mokarian, M.H., Almasi-kashi, M., Alikhanzadeh-Arani, S., Ramazani, A., 2017. The fcc/bcc phase transition in Fe_xNi_{100-x} nanoparticles resolved by first-order reversal curves. *J. Mater. Sci.* 52, 7831–7842. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1025-6>
- Monshi, A., Foroughi, M.R., Monshi, M.R., 2012. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World J. Nano Sci. Eng.* 2, 154–160. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>
- Moreira, F.R., Moreira, J.C., 2004. A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde. *Ciência e Saúde Coletiva* 9, 167–181.
- Mushak, P., 2011. *Lead and Public Health: Science, risk and regulation*. Elsevier, Amsterdam. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51554-4.00031-6>

- Nandan, B., Bhatnagar, M.C., Kashyap, S.C., 2019. Cation distribution in nanocrystalline cobalt substituted nickel ferrites: X-ray diffraction and Raman spectroscopic investigations. *J. Phys. Chem. Solids* 129, 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.01.017>
- Narang, S.B., Pubby, K., 2021. Nickel Spinel Ferrites: A review. *J. Magn. Magn. Mater.* 519. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167163>
- Nascimento, R.F. do, Lima, A.C.A., Vidal, C.B., Melo, D.Q., Raulino, G.S.C., 2014. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais, Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC). Fortaleza. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4340.1041>
- Naseri, M.G., Saion, E.B., Hashim, M., Shaari, A.H., Ahangar, H.A., 2011. Synthesis and characterization of zinc ferrite nanoparticles by a thermal treatment method. *Solid State Commun.* 151, 1031–1035. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.04.018>
- Naseri, M.G., Saion, E.B., Kamali, A., 2012. An Overview on Nanocrystalline ZnFe₂O₄, MnFe₂O₄, and CoFe₂O₄ Synthesized by a Thermal Treatment Method. *ISRN Nanotechnol.* 2012, 1–11. <https://doi.org/10.5402/2012/604241>
- Nava, I.A., Junior, A.C.G., Nacke, H., Guerini, V.L., Schwantes, D., 2011. Disponibilidade dos metais pesados tóxicos cádmio, chumbo e cromo no solo e tecido foliar da soja adubada com diferentes fontes de NPK+Zn. *Ciênc. agrotec. Lavras* 35, 884–892.
- Needleman, H., 2004. Lead Poisoning. *Annu. Rev. Med.* 55, 209–222.
- Néel, M.L., 1948. Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Ann. Phys. (Paris)*. 12, 137–198. <https://doi.org/10.1051/anphys/194812030137>
- Neto, A.S., 2016. Síntese, Caracterização e Propriedades Magnéticas de Ferritas de Níquel-Cobre (Tese). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- Ngomsik, A.F., Bee, A., Draye, M., Cote, G., Cabuil, V., 2005. Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: A review. *Comptes Rendus Chim.* 8, 963–970. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.01.001>
- Niu, Z., Feng, W., Huang, H., Wang, B., Chen, L., Miao, Y., Su, S., 2020. Green synthesis of a novel Mn–Zn ferrite/biochar composite from waste batteries and pine sawdust for Pb²⁺ removal. *Chemosphere* 252. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126529>
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134–139. <https://doi.org/10.1038/333134a0>

- Nyemba, W.R., Hondo, A., Mbohwa, C., Madiye, L., 2018. Unlocking economic value and sustainable furniture manufacturing through recycling and reuse of sawdust. *Procedia Manuf.* 21, 510–517. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.02.151>
- O’Handley, R.C., 2000. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. Wiley. <https://doi.org/10.1088/0031-9112/13/4/003>
- O’Neill, H.S.C., 1992. Temperature dependence of the cation distribution in zinc ferrite (ZnFe₂O₄) from powder XRD structural refinements. *Eur. J. Mineral.* 4, 571–580. <https://doi.org/10.1127/ejm/4/3/0571>
- Okamoto, A., 2009. The invention of ferrites and their contribution to the miniaturization of radios. *TDK Hist. Museum* 1–6. <https://doi.org/10.1109/GLOCOMW.2009.5360693>
- Palacio Gómez, C.A., Barrero Meneses, C.A., Jaén, J.A., 2020. Raman, infrared and Mössbauer spectroscopic studies of solid-state synthesized Ni-Zn ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 505, 166710. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166710>
- Paoliello, M.M.B., Capitani, E.M. De, 2005. Environmental Contamination and Human Exposure to Lead in Brazil. *Rev Env. Contam Toxicol* 184, 59–96.
- Pardavi-Horvath, M., 2000. Microwave applications of soft ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 215, 171–183. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00106-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00106-2)
- Park, J.H., Choppala, G., Lee, S.J., Bolan, N., Chung, J.W., Edraki, M., 2013. Comparative Sorption of Pb and Cd by Biochars and Its Implication for Metal Immobilization in Soils. *Water. Air. Soil Pollut.* 224. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1711-1>
- Parthasarathi, R., Berchmans, L.J., Preetha, R., Senguttuvan, G., Umopathy, G., 2011. Combustion synthesis of nanocrystalline nickel ferrite using hexamine as a fuel. *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth.* 20, 236–240. <https://doi.org/10.3103/S1061386211040108>
- Patil, R.P., Delekar, S.D., Mane, D.R., Hankare, P.P., 2013. Synthesis, structural and magnetic properties of different metal ion substituted nanocrystalline zinc ferrite. *Results Phys.* 3, 129–133. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2013.08.002>
- Pogorzelski, D., Filho, J.F.L., Matias, P.C., Santos, W.O., Vergütz, L., Melo, L.C.A., 2020. Biochar as composite of phosphate fertilizer: Characterization and agronomic effectiveness. *Sci. Total Environ.* 743. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140604>
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S., 2008. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chem. Eng. J.* 140, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.032>

- Praveena, K., Sadhana, K., Murthy, S.R., 2012. Elastic behaviour of microwave hydrothermally synthesized nanocrystalline $Mn_{1-x}Zn_x$ ferrites. *Mater. Res. Bull.* 47, 1096–1103. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.11.054>
- Priyadharsini, P., Pradeep, A., Rao, P.S., Chandrasekaran, G., 2009. Structural, spectroscopic and magnetic study of nanocrystalline Ni-Zn ferrites. *Mater. Chem. Phys.* 116, 207–213. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.03.011>
- Qu, Y., Yang, H., Yang, N., Fan, Y., Zhu, H., Zou, G., 2006. The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated $CoFe_2O_4$ nanoparticles. *Mater. Lett.* 60, 3548–3552. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.055>
- Quiton, K.G.N., Huang, Y.H., Lu, M.C., 2022. Recovery of cobalt and copper from single- and co-contaminated simulated electroplating wastewater via carbonate and hydroxide precipitation. *Sustain. Environ. Res.* 32. <https://doi.org/10.1186/s42834-022-00140-z>
- Rachna, Singh, N.B., Agarwal, A., 2018. Preparation, Characterization, Properties and Applications of nano Zinc Ferrite. *Mater. Today Proc.* 5, 9148–9155. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.035>
- Rahavi, S., Monshi, A., Emadi, R., Doostmohammadi, A., Akbarian, H., 2013. Determination of crystallite size in synthetic and natural hydroxyapatite: A comparison between XRD and TEM results. *Adv. Mater. Res.* 620, 28–34. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.620.28>
- Rajput, S., Pittman, C.U., Mohan, D., 2016. Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water. *J. Colloid Interface Sci.* 468, 334–346. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.008>
- Rajput, S., Singh, L.P., Pittman, C.U., Mohan, D., 2017. Lead (Pb^{2+}) and copper (Cu^{2+}) remediation from water using superparamagnetic maghemite ($\gamma-Fe_2O_3$) nanoparticles synthesized by Flame Spray Pyrolysis (FSP). *J. Colloid Interface Sci.* 492, 176–190. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.095>
- Ramu, A.G., Salla, S., Chandrasekaran, S., Silambarasan, P., Gopi, S., Seo, S., Yun, K., Choi, D., 2021. A facile synthesis of metal ferrites and their catalytic removal of toxic nitro-organic pollutants. *Environ. Pollut.* 270, 116063. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116063>
- Reddy, D.H.K., Lee, S.-M., 2014. Magnetic biochar composite: Facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal. *Colloids Surfaces A*

- Physicochem. Eng. Asp. 454, 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.105>
- Roca, A.G., Marco, J.F., Del Puerto Morales, M., Serna, C.J., 2007. Effect of nature and particle size on properties of uniform magnetite and maghemite nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 111, 18577–18584. <https://doi.org/10.1021/jp075133m>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Llewellyn, P., Maurin, G., 2014. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, 2nd ed, Adsorption by Powders and Porous Solids. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/c2010-0-66232-8>
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.M., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K., 1994. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 66, 1739–1758. <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>
- Roy, A., Bhattacharya, J., 2012. Removal of Cu (II), Zn (II) and Pb (II) from water using microwave-assisted synthesized maghemite nanotubes. *Chem. Eng. J.* 211–212, 493–500. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.097>
- Russel, J.D., Birnie, A., Fraser, A.R., 1984. High-gradient magnetic separation (HGMS) in soil clay mineral studies. *Clay Miner.* 19, 771–778.
- Sapieszko, R.S., Matijevic, E., 1980. Preparation of Well Defined Colloidal Particles By Thermal Decomposition of Metal Chelates - 2. Cobalt and Nickel. *Corrosion* 36, 522–530. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-36.10.522>
- Scherrer, P., 1918. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math. Klasse* 98–100.
- Schulze, D.G., Dixon, J.B., 1979. High Gradient Magnetic Separation of Iron Oxides and other Magnetic Minerals from Soil Clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 793–799. <https://doi.org/10.2136/sssaj1979.03615995004300040036x>
- Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Synthesis*, 2nd ed. Wiley-VCH.
- Schwertmann, U., Fechter, H., 1984. The influence of aluminum on iron oxides: XI. Aluminum-substituted maghemite in soils and its formation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 1462–1463. <https://doi.org/10.1097/00010694-197910000-00002>
- Shahrokhi-Shahraki, R., Benally, C., El-Din, M.G., Park, J., 2021. High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon:

- Insights into the adsorption mechanisms. *Chemosphere* 264, 128455. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128455>
- Shobana, M.K., Rajendran, V., Jeyasubramanian, K., Suresh Kumar, N., 2007. Preparation and characterisation of NiCo ferrite nanoparticles. *Mater. Lett.* 61, 2616–2619. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.10.008>
- Silva, T.L. da, 2017. Síntese de nanocristais de ferritas por rota solvotérmica (Dissertação).
- Silva, T.C.F., Vergütz, L., Pacheco, A.A., Melo, L.F., Renato, N.S., Melo, L.C.A., 2020. Characterization and application of magnetic biochar for the removal of phosphorus from water. *An. Acad. Bras. Cienc.* 92, 1–13. <https://doi.org/10.1590/0001-3765202020190440>
- Singh, J.P., Dixit, G., Srivastava, R.C., Agrawal, H.M., Kumar, R., 2013. Raman and Fourier-transform infrared spectroscopic study of nanosized zinc ferrite irradiated with 200 MeV Ag¹⁵⁺ beam. *J. Alloys Compd.* 551, 370–375. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.006>
- Smith, B., 1999. *Infrared Spectral Interpretation: A systematic approach*. Taylor & Francis Group.
- Song, B., Chen, M., Zhao, L., Qiu, H., Cao, X., 2019. Physicochemical property and colloidal stability of micron- and nano-particle biochar derived from a variety of feedstock sources. *Sci. Total Environ.* 661, 685–695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.193>
- Sousa, D.V. de, Ker, J.C., Schaefer, C.E.R., Rodet, M.J., Guimarães, L.M., Felix, J.F., 2018. Magnetite originating from bonfires in a Brazilian prehistoric Anthrosol: A micro-Raman approach. *Catena* 171, 552–564. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.07.036>
- Souza, K.V. de, Lima, M. de F. das D. dos S., Araujo, E., Schprejer, P.O., Olivieri, R.D., 2011. Passivos socioambientais da minerometalurgia do chumbo em Santo Amaro e Boquira (BA), Vale do Ribeira (PR) e Mauá da Serra (PR).
- Souza, V.R. de, Ribeiro, M. de S., 2004. Aplicação da contabilidade ambiental na indústria madeireira. *Rev. Contab. Finanças* 15, 54–67. <https://doi.org/10.1590/s1519-70772004000200005>
- Sparks, D.L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*, 2nd ed. Academic Press.
- Sposito, G., 2008. *The chemistry of soils*, Oxford University Press. <https://doi.org/10.1126/science.ns-20.493.29>
- Srinivas, C., Tirupanyam, B. V., Satish, A., Seshubai, V., Sastry, D.L., Caltun, O.F., 2015.

- Effect of Ni²⁺ substitution on structural and magnetic properties of Ni-Zn ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 382, 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.01.008>
- Sun, Y.K., Ma, M., Zhang, Y., Gu, N., 2004. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 245, 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.05.009>
- Sundaresan, A., Bhargavi, R., Rangarajan, N., Siddesh, U., Rao, C.N.R., 2006. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 74, 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.161306>
- Sunny, V., Kurian, P., Mohanan, P., Joy, P.A., Anantharaman, M.R., 2010. A flexible microwave absorber based on nickel ferrite nanocomposite. *J. Alloys Compd.* 489, 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.077>
- Tang, S.C.N., Lo, I.M.C., 2013. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Res.* 47, 2613–2632. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.039>
- Tatarchuk, T., Shyichuk, A., Sojka, Z., Gryboś, J., Naushad, M., Kotsyubynsky, V., Kowalska, M., Kwiatkowska-Marks, S., Danyliuk, N., 2021. Green synthesis, structure, cations distribution and bonding characteristics of superparamagnetic cobalt-zinc ferrites nanoparticles for Pb(II) adsorption and magnetic hyperthermia applications. *J. Mol. Liq.* 328. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115375>
- Taylor, R.M., Schwertmann, U., 1974. Maghemite in soils and its origin: Properties and observations on soil maghemites. *Clay Miner.* 10, 289–298.
- Toledo, T.V., Bellato, C.R., Pessoa, K.D., Ferreira, M.P., 2013. Remoção De Cromo (Vi) De Soluções Aquosas Utilizando O Compósito Magnético Calcinado Hidrotalcita- Óxido De Ferro: Estudo Cinético E De Equilíbrio Termodinâmico. *Quim. Nova* 36, 419–425. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000300012>
- Tsyganova, S.I., Bondarenko, G.N., Korol'kova, I. V., Fetisova, O.Y., Kargin, V.F., Velikanov, D.A., 2011. Synthesis of a highly porous carbon material with magnetic properties. *Russ. J. Appl. Chem.* 84, 2131–2136. <https://doi.org/10.1134/s1070427211120214>
- Tuutijärvi, T., Lu, J., Sillanpää, M., Chen, G., 2009. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 166, 1415–1420.

- <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.069>
- Van der Marel, H.M., 1951. Gamma Ferric Oxide in Sediments. *J. Sediment. Petrol.* 21, 12–21.
- Vereda, F., 2016. Introduction to standard spectroscopic methods: XRD, IR/Raman, and Mössbauer, in: Faivre, D. (Ed.), *Iron Oxides: From Nature to Applications*. Wiley-VCH, pp. 295–324.
- Viltušnik, B., Košak, A., Zub, Y.L., Lobnik, A., 2013. Removal of Pb(II) ions from aqueous systems using thiol-functionalized cobalt-ferrite magnetic nanoparticles. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 68, 365–373. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3072-z>
- Waldron, R.D., 1955. Infrared spectra of ferrites. *Phys. Rev.* 99, 1727–1735.
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, Y., Li, C., Zhang, C., 2010. Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. *Bioresour. Technol.* 101, 5808–5814. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.099>
- Wang, T., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., 2014. Simultaneous removal of Pb(II) and Cr(III) by magnetite nanoparticles using various synthesis conditions. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 3543–3549. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.047>
- WHO, 2017. *Guidelines for Drinking-water Quality*, 4th ed. World Health Organization, Geneva. [https://doi.org/10.1016/S1462-0758\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S1462-0758(00)00006-6)
- WHO, 2016. *Lead in Drinking-water*. Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*. World Heal. Organ.
- Wu, W., He, Q., Jiang, C., 2008. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Res. Lett.* 3, 397–415. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9>
- Xie, Y., Chiba, M., Shinohara, A., Watanabe, H., Inaba, Y., 1998. Studies on Lead-Binding Protein and Interaction Between Lead and Selenium in the Human Erythrocytes. *Ind. Health* 36, 234–239. <https://doi.org/10.2486/indhealth.36.234>
- Xiong, C., Wang, W., Tan, F., Luo, F., Chen, J., Qiao, X., 2015. Investigation on the efficiency and mechanism of Cd(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using MgO nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 299, 664–674. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.008>
- Xu, X., Ouyang, X. kun, Yang, L.Y., 2021. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using crosslinked carboxylated chitosan/carboxylated nanocellulose hydrogel beads. *J. Mol.*

- Liq. 322, 114523. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114523>
- Xu, Z., Fan, J., Han, Y., Liu, T., Zhang, H., Song, K., Zhang, C., 2019. Preparation and characterization of Mn–Zn ferrites via nano-in-situ composite method. *Solid State Sci.* 98, 106006. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106006>
- Yabe, J., Nakayama, S.M.M., Ikenaka, Y., Yohannes, Y.B., Bortey-Sam, N., Oroszlany, B., Muzandu, K., Choongo, K., Kabalo, A.N., Ntapisha, J., Mweene, A., Umemura, T., Ishizuka, M., 2015. Lead poisoning in children from townships in the vicinity of a lead–zinc mine in Kabwe, Zambia. *Chemosphere* 119, 941–947. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.028>
- Yavuz, C.T., Prakash, A., Mayo, J.T., Colvin, V.L., 2009. Magnetic separations: From steel plants to biotechnology. *Chem. Eng. Sci.* 64, 2510–2521. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.11.018>
- Young, H.D., Freedman, R.A., 2015. Física III: eletromagnetismo, 14th ed. Pearson.
- Zhang, M., Gao, B., Varnoosfaderani, S., Hebard, A., Yao, Y., Inyang, M., 2013. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. *Bioresour. Technol.* 130, 457–462. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.132>
- Zhao, Y., Zhang, R., Liu, H., Li, M., Chen, T., Chen, D., Zou, X., Frost, R.L., 2019. Green preparation of magnetic biochar for the effective accumulation of Pb(II): Performance and mechanism. *Chem. Eng. J.* 375, 122011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122011>
- Zheng, Z.G., Zhong, X.C., Zhang, Y.H., Yu, H.Y., Zeng, D.C., 2008. Synthesis, structure and magnetic properties of nanocrystalline $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ prepared by ball milling. *J. Alloys Compd.* 466, 377–382. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.112>
- Zubair, A., Siddiqui, S.A., Khan, F.A., Alim, M.A., 2012. Electrical and magnetic properties of Co substituted $MnZnFe_2O_4$. *Phys. Status Solidi A* 209, 2441–2448. <https://doi.org/10.1002/pssa.201228486>