

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS**

**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**

**ESCOLA DE ENGENHARIA**

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

**MANUEL RICARDO RAMÍREZ RODRÍGUEZ**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E USO DE NANOPARTÍCULAS DE  
ÓXIDO DE ZINCO PARA A REMOÇÃO DE ALGUNS METAIS DE ÁGUAS  
CONTAMINADAS**

**Belo Horizonte**

**2022**

**MANUEL RICARDO RAMÍREZ RODRÍGUEZ**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E USO DE NANOPARTÍCULAS DE  
ÓXIDO DE ZINCO PARA A REMOÇÃO DE ALGUNS METAIS DE ÁGUAS  
CONTAMINADAS**

**Versão final**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Inovação Tecnológica e Biofarmacêutica da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Inovação Tecnológica

Orientador: Prof. Dr. Rubén Dario Sinisterra Millán

Belo Horizonte

2022

## Ficha Catalográfica

R177s  
2022  
D      Ramírez Rodríguez, Manuel Ricardo.  
         Síntese, caracterização físico-química e uso de nanopartículas de  
         óxido de zinco para a remoção de alguns metais de águas contaminadas  
         [manuscrito] / Manuel Ricardo Ramirez Rodríguez. – 2022.  
         106 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Rubén Dario Sinisterra Millán.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais –  
Instituto de Ciências Biológicas – Programa de Pós-Graduação em  
Inovação Tecnológica e Propriedade Intelectual.

Inclui bibliografia.

1. Inovações tecnológicas – Teses. 2. Físico-química – Teses. 3.  
Compostos de zinco – Teses. 4. Nanopartículas – Teses. 5. Água –  
Purificação – Adsorção – Teses. 6. Metais pesados – Teses. 7. Água –  
Poluição – Doce, Rio, Bacia (MG e ES) – Teses. 8. Resíduos – Ferro –  
Minas e mineração – Teses. 9. Superfícies de resposta (Estatística) –  
Teses. I. Sinisterra Millán, Rubén Dario, Orientador. II. Universidade  
Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências Biológicas. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
*Programa de Pós Graduação em Inovação Tecnológica*

**ATA DA SESSÃO DE DEFESA DA 3ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INOVAÇÃO TECNOLÓGICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, DO DISCENTE MANUEL RICARDO RAMÍREZ RODRÍGUEZ, Nº DE REGISTRO 2020658814.**

Aos 04 (quatro) dias do mês de março de 2022, às 14 horas, na plataforma on-line Microsoft Teams, reuniu-se a Comissão Examinadora composta pelos Professores Doutores: Rubén Dario Sinisterra Millán do Programa de Pós-graduação em Inovação Tecnológica da UFMG (Orientador), Ana Paula de Carvalho Teixeira do Departamento de Química da UFMG e Ângelo Márcio Leite Denadai da Universidade Federal de Juiz de Fora - Campus Governador Valadares para julgamento da Dissertação do Mestrado em Inovação Tecnológica - Área de Concentração: Inovação Tecnológica, Biofarmacêutica e Biotecnológica do discente Manuel Ricardo Ramírez Rodríguez, Dissertação intitulada: **“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E USO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO PARA A REMOÇÃO DE ALGUNS METAIS DE ÁGUAS CONTAMINADAS.”** O Presidente da Banca abriu a sessão e apresentou a Comissão Examinadora, bem como esclareceu sobre os procedimentos que regem da defesa pública de dissertação. Após a exposição oral do trabalho pelo discente e arguição pelos membros da Banca Examinadora na ordem registrada acima, com a respectiva defesa do candidato. Finda a arguição, a Banca Examinadora se reuniu, sem a presença do discente e do público, tendo deliberado unanimemente pela sua **APROVAÇÃO**. Nada mais havendo para constar, lavrou-se e fez a leitura pública da presente Ata que segue assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora e pelo coordenador do Programa (via Sistema Eletrônico de Informações – SEI). Belo Horizonte, 04 de março de 2022.

Professor Doutor Rubén Dario Sinisterra Millán (Orientador)

(PPG em Inovação Tecnológica da UFMG)

Professora Doutora Ana Paula de Carvalho Teixeira

(Departamento de Química - UFMG)

Professor Doutor Ângelo Márcio Leite Denadai

(Universidade Federal de Juiz de Fora – Campus Governador Valadares)

Professor Doutor Ado Jório de Vasconcelos

Coordenador do PPG em Inovação Tecnológica da UFMG



Documento assinado eletronicamente por **Ruben Dario Sinisterra Millan, Professor do Magistério Superior**, em 30/03/2022, às 15:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ana Paula de Carvalho Teixeira, Professora do Magistério Superior**, em 30/03/2022, às 15:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ângelo Márcio Leite Denadai, Usuário Externo**, em 30/03/2022, às 17:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ado Jorio de Vasconcelos, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 17/05/2022, às 16:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1288835** e o código CRC **6CD60764**.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a FAPEMIG, CNPq, CAPES, ANA e FAPES pela criação e apoio de uma rede de pesquisa para buscar soluções em torno dos rompimentos da barragem em Fundão o que gerou a possibilidade de desenvolver meu trabalho por meio da bolsa para pesquisa.

Ao Prof. Dr. Rubén Dario Sinisterra, pela oportunidade, a confiança, os conhecimentos adquiridos, a paciência, por sempre me animar nos momentos mais difíceis e me orientar no desenvolvimento do presente trabalho.

A minha mãe, por seu apoio, porque graças a ela estou aqui, graças a ela sou a pessoa e o profissional que sou, por seu amor e por crer sempre em mim.

A meu irmão, pelo amor, apoio, cuidado e animo. Muito obrigado por ser o exemplo a seguir de um homem.

A minha namorada, pelo amor e os ânimos no momento que precisei, pela confiança e por sempre procurar que seja uma melhor pessoa.

A meu Colegas Lúcius, Daniel, Lida, Afonso e Xênia, pelo animo, apoio, o tempo compartilhado, as conversas e discussões em torno do trabalho desenvolvido

Aos meus amigos queridos Luis, Alejandra, Daniela, Alix e Mayra pelas boas conversas, pelos momentos de descontração e apoio.

À Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Esperanza Cortés, pelo apoio pessoal e profissional, pelos conhecimentos, pelo carisma e a compreensão.

Ao Prof. Dr. Luciano Montoro, pelas boas discussões, pela disponibilidade e pela amizade.

As secretarias do Programa Eni e Leticia, pelo cuidado, consideração e ajuda sempre.

Aos colegas e funcionários do Laboratório de absorção atômica, pela disposição, ajuda e sugestões. Muito obrigado.

Aos Laboratórios de NanoTec, EPR, 203 e demais, pela ajuda e conhecimentos adquiridos.

Ao Departamento de Química, pela infraestrutura e suporte.

A Brasil, por me abrir suas portas.

A todos que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho fosse concluído.

## RESUMO

No estado de Minas Gerais (MG), Brasil, os infelizes desastres naturais de Mariana e Brumadinho geraram contaminação por metais pesados em efluentes hídricos. Muitas pesquisas têm sido realizadas para resolver este problema e tem sido demonstrado que o uso de óxidos metálicos nanoparticulados, como as nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO), consegue a remoção de alguns deles. O presente trabalho teve como objetivo principal preparar, caracterizar e utilizar nanopartículas de óxido de zinco para a remoção dos íons metálicos de  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  das águas poluídas da bacia do rio Doce e sua prospecção tecnológica. As análises bibliométrica, bem como de prospecção tecnológica mostraram que o início desta tecnologia está por volta de 2007 e que hoje é considerada uma tecnologia em crescimento e promissora. Os resultados dos testes no laboratório mostraram que os diferentes métodos de obtenção e secagem das NPs-ZnO influenciam no rendimento da reação, o tamanho das partículas e sua morfologia, além disso, foram identificadas moléculas de água em sua composição, áreas superficiais reduzidas e defeitos de vacância de oxigênio. Quando as NPs-ZnO foram submetidas às amostras de água do Rio Doce enriquecidas com todos os metais em estudo, obteve-se uma adsorção de 81% para os íons de Fe (III), 40% para Pb (II), 20% para Al (III) e valores  $>0,1\%$  para íons Mn (II), onde apenas a concentração de íons de Fe (III) em solução após a análise de adsorção ficou abaixo dos limites máximos permitidos pela regulamentação vigente. Isso sugere que as nanopartículas de óxido de zinco estudadas podem remediar água poluída com altas concentrações de íons metálicos Fe (III) e é um material promissor para adsorção de íons de Al (III) e Pb (II).

Palavras-chave: Óxido de zinco. Nanopartículas. Remoção. Adsorção. Metais pesados. Superfícies de resposta. Prova de conceito.

## ABSTRACT

In the state of Minas Gerais (MG), Brazil, the unfortunate natural disasters of Mariana and Brumadinho generated contamination by heavy metals in water effluents. Much research has been carried out to solve this problem and it has been shown that the use of nanoparticulate metal oxides, such as zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs), achieves the removal of some of them. The main objective of this work was to prepare, characterize and use zinc oxide nanoparticles for the removal of metal ions of  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  from polluted waters of the Rio Doce basin and technology prospection. Bibliometric analyzes as well as technological prospecting showed that the beginning of this technology is around 2007 and that today it is considered a growing and promising technology. The results showed that the different methods of obtaining and drying NPs-ZnO influence the reaction yield, the size of the particles and their morphology, in addition, water molecules were identified in their composition, reduced surface areas and oxygen vacancy defects. When the ZnO-NPs were submitted to Rio Doce water samples enriched with all the metals under study, an adsorption of 81% for Fe (III), 40% for Pb (II), 20% for Al (III) and values  $>0.1\%$  for Mn (II) ions, where only the concentration of Fe (III) ions in solution after the adsorption analysis was below the maximum limits allowed by current regulations. This suggests that the zinc oxide nanoparticles studied can remediate polluted water with high concentrations of Fe (III) metal ions and is a promising material for adsorption of Al (III) and Pb (II) ions.

Keywords: Zinc Oxide. Nanoparticles. Removal. Adsorption. Metal ions. Response surfaces. Proof of Concept.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Resultados obtidos usando as equações 1 e 2 nas bases de dados selecionadas Lens, Web of Science, Scopus e SciFinder..... 32
- Figura 2.** Mapeamento de co-ocorrências de palavras para um método de "*Full Counting*" obtido por meio do *software VosViewer* com os dados obtidos das bases de dados A) *Lens.org*, B) *Web of Science* e C) *Scopus* com a equação de busca 1. .... 34
- Figura 3.** Mapeamento de co-ocorrências de palavras para um método de "*Full Counting*" obtido por meio do *software VosViewer* com os dados obtidos das bases de dados A) *Lens.org*, B) *Web of Science* e C) *Scopus* com a equação de busca 2. .... 37
- Figura 4** Mapeamento dos resultados obtidos na base de dados *Web of Science* por correspondência de palavras-chave a partir de citações com representação de clusters agrupados por cores e classificados por meio do *software CiteSpace* para: A) a equação de busca 1 e B) a equação de busca 2 (direita). .... 39
- Figura 5.** Linha do tempo de cada um dos clusters gerados a partir dos resultados obtidos na base de dados *Web of Science* com as palavras-chave mais utilizadas e com base nas citações feitas no intervalo de 2000-2022 para a equação de busca 1. .... 41
- Figura 6.** Linha do tempo de cada um dos clusters gerados a partir dos resultados obtidos na base de dados *Web of Science* com as palavras-chave mais utilizadas e com base nas citações feitas no intervalo de 2006-2022 para a equação de busca 2. .... 43
- Figura 7.** Quantidade de famílias obtidas usando a equação de busca 3 nas bases de dados *Derwent World Patents Index (DWPI)*, *Lens.Org*, *Questel-Orbit*, *European Patent Office (EPO)* e *World Intellectual Property Organization (WIPO)*. .... 46
- Figura 8.** Gráfico de barras cumulativo para o número de patentes registradas ao longo dos anos em tecnologias de remoção de metais pesados com materiais contendo nanopartículas de óxido de zinco. Em vermelho, o número acumulado de patentes concedidas e em preto, o número acumulado de patentes depositadas. .... 47

<b>Figura 9.</b> Principais titulares das patentes estudadas com base nas tecnologias de remoção de metais pesados da água por meio do uso de nanopartículas de óxido de zinco.....	48
<b>Figura 10.</b> Jurisdição dos depósitos das famílias de patentes para a tecnologia em estudo. Em preto, Estados Unidos (EUA); em azul, WIPO (WO); em verde, Europa (UE) e em vermelho, China (CH).....	50
<b>Figura 11.</b> Montagem da preparação das nanopartículas de óxido de zinco pelos métodos A) Hidrotermal e B) co-precipitação.....	53
<b>Figura 12.</b> Espectroscopia de absorção na região infravermelho das nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) preparadas. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof).....	54
<b>Figura 13.</b> Espectroscopia de absorção na região infravermelho das nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) preparadas com aquecimento até 600°C. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof). ....	55
<b>Figura 14.</b> Espectros Raman das nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof).....	57
<b>Figura 15.</b> Análise termo gravimétrica e calorimetria exploratória diferencial das nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) preparadas pelo método hidrotermal sem liofilização, HT-sL (esquerda) e hidrotermal liofilizadas, HT-Liof (direita).....	58
<b>Figura 16.</b> Análise termo gravimétrica e calorimetria exploratória diferencial das nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) preparadas pelo método de A) co-precipitação sem liofilização e B) hidrotermal liofilizadas. ....	59

**Figura 17.** Difractogramas de raios X em pó das nanopartículas de oxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof). ..... 61

**Figura 18.** Difractogramas de raios X em pó das nanopartículas de oxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas após aquecimento até 600°. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof). ..... 62

**Figura 19.** Distribuição do tamanho de partícula das nanopartículas de oxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas dispersas em água e em uma concentração de 0,1mg/mL. A) NPs-ZnO preparadas por métodos hidrotérmicos sem liofilização; B) NPs-ZnO preparadas por métodos hidrotérmicos liofilizadas; C) NPs-ZnO preparadas por métodos de co-precipitação sem liofilização e D) NPs-ZnO preparadas por métodos de co-precipitação liofilizadas. .... 64

**Figura 20.** Mudança do potencial zeta com o pH das nanopartículas de oxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL); em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof) e em amarelo, o Ponto isoelétrico (PI) das NPs-ZnO. .... 66

**Figura 21.** Curvas de adsorção e desorção de N<sub>2</sub> das nanopartículas de oxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof). ..... 68

**Figura 22.** Espectro de refletância difusa das nanopartículas de oxido de zinco (NPs-ZnO) preparadas. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-

precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof)..... 69

**Figura 23.** Valores de “band-gap” por meio da função Tac-Davies das nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof)..... 70

**Figura 24.** Espectro de EPR das nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização com padrão de referência (CP-sL + ZnO: Mn) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof). ..... 72

**Figura 25.** Microscopia electrónica de varredura das nanopartículas óxido de zinco (NPs-ZnO) preparadas pelos métodos hidrotermal e de co-precipitação. A) NPs-ZnO preparadas pelo método hidrotermal sem liofilização (HT-sL) e B) NPs-ZnO preparadas pelo método de co-precipitação sem liofilização (CP-sL)..... 73

**Figura 26.** Microscopia electrónica de varredura das nanopartículas óxido de zinco (NPs-ZnO) preparadas pelos métodos hidrotermal e de co-precipitação. A) NPs-ZnO preparadas pelo método hidrotermal liofilizadas (HT-Liof) e B) NPs-ZnO preparadas pelo método de co-precipitação liofilizadas (CP-Liof). ..... 74

**Figura 27.** Percentagens de remoção de 1mg e 0,25mg das NPs-ZnO sintetizadas para cada mL de solução dos íons metálicos de Fe(III), Al(III), Pb(II) e Mn(II) em pH de 2,01. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof). ..... 76

**Figura 28.** Curvas de adsorção de Al (III) de diferentes concentrações de NPs-ZnO preparadas por co-precipitação sem secagem por liofilização (CP-sL) em pH inicial de 2,01. Em azul, 1,5mg de CP-sL por mL de solução; em vermelho, 1mg de CP-sL por mL de solução; em verde, 0,5mg de CP-sL por mL de solução e em preto, 0,25mg de CP-sL por mL de solução..... 78

<b>Figura 29.</b> Curvas de adsorção de Pb (II) de diferentes concentrações de NPs-ZnO preparadas por co-precipitação sem secagem por liofilização (CP-sL) em pH inicial de 2,01. Em azul, 1mg de CP-sL por mL de solução; em vermelho, 0,5mg de CP-sL por mL de solução; em verde, 0,25mg de CP-sL por mL de solução e em preto, 0,1mg de CP-sL por mL de solução.....	79
<b>Figura 30.</b> Curvas de adsorção de Fe (III) de diferentes concentrações de NPs-ZnO preparadas por co-precipitação sem secagem por liofilização (CP-sL) em pH inicial de 2,01. Em azul, 1,5mg de CP-sL por mL de solução; em vermelho, 1mg de CP-sL por mL de solução; em verde, 0,75mg de CP-sL por mL de solução e em preto, 0,5mg de CP-sL por mL de solução.....	80
<b>Figura 31.</b> Mudanças no teor das soluções dos íons metálicos de Al (III), Fe (III) e Pb (II) com o pH sem processos de centrifugação (vermelho) e quando são sometidas a processos de centrifugação (preto). .....	81
<b>Figura 32.</b> Superfície de resposta para remoção de Al (III) com nanopartículas de oxido de zinco (ZnO) sintetizadas pelo método de co-precipitação sem liofilizar. ....	85
<b>Figura 33.</b> Superfície de resposta para remoção de Pb (II) com nanopartículas de oxido de zinco (ZnO) sintetizadas pelo método de co-precipitação sem liofilizar. ....	86
<b>Figura 34.</b> Superfície de resposta para remoção de Fe (III) com nanopartículas de oxido de zinco (ZnO) sintetizadas pelo método de co-precipitação sem liofilizar. ....	87
<b>Figura 35.</b> Percentagens de remoção das NPs-ZnO preparadas por CP-sL para a adsorção dos íons metálicos de Fe(III), Al(III), Pb(II) e Mn(II) em soluções preparadas com água do rio da bacia de Governador Valadares. Em azul, água do rio enriquecida com cada um dos metais em estudo e em verde, água do rio enriquecida com todos os metais em estudo. ....	89
<b>Figura 36.</b> Concentração das soluções após a realização dos processos de remoção de metais pesados por meio das NPs-ZnO preparadas por CP-sL e limites máximos estabelecidos para águas Classe 2. Em azul, água do rio enriquecida com cada um dos metais em estudo; em verde, água do rio enriquecida com todos os metais em estudo e em vermelho, os limites máximos permitidos. ....	91

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Concentrações máximas relatadas de alguns dos metais pesados encontrados em efluentes do Rio Doce nos trechos entre Governador Valadares e Aimorés.....	19
<b>Tabela 2.</b> Top 10 das palavras chaves com a porcentagem de relevância em base ao número total de resultados obtidos no mapa de ocorrências gerado pelo software <i>VosViewer</i> para as bases de dados <i>Lens.org</i> , <i>Web of Science</i> e <i>Scopus</i> . ....	35
<b>Tabela 3.</b> Indicadores baseados nas patentes obtidas nas pesquisas realizadas para a prospecção tecnológica de nanopartículas de óxido de zinco na remoção de metais pesados da água <sup>1</sup> . ....	51
<b>Tabela 4.</b> Tamanho do cristalito obtido por meio da equação de Debye-Scherrer das nanopartículas de óxido de zinco preparadas pelo método hidrotermal e de co-precipitação sem liofilização e liofilizadas após aquecimento até 600°.....	63
<b>Tabela 5.</b> Resultados da porcentagem de remoção nos testes fatoriais em função do pH e o tempo de contato para os íons metálicos de Al (III), Pb (II) e Fe (III). ....	82
<b>Tabela 6.</b> Resultados obtidos da porcentagem de remoção no ponto meio dos testes fatoriais em função do pH e o tempo de contato para os íons metálicos de Al (III), Pb (II) e Fe (III).....	84
<b>Tabela 7.</b> Concentração dos íons metálicos de Al (III), Pb (II), Fe (III) e Mn (II) nas soluções preparadas com a água do Rio de Governador Valadares para prova de conceito.....	88

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

As - Arsênico

Cd – Cadmio

CEs – Contaminantes Emergentes

CP-Liof – Co-Precipitação liofilizadas

CP-sL – Co-precipitação sem liofilização

Cr - Cromo

HT-Liof – Hidrotermal liofilizadas

HT-sL – Hidrotermal sem liofilização

Mn - Manganês

Ni - Níquel

NPs-ZnO – Nanopartículas de óxido de zinco

Pb - Chumbo

PCT – Tratado de Cooperação de Patentes

WoS – Web of Science

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivos gerais</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>CAPÍTULO 1 – Materiais e métodos</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1</b>	<b>Bibliometria e prospecção tecnológica</b> .....	<b>22</b>
3.1.1	Análise bibliométrica .....	22
3.1.2	Prospecção tecnológica.....	22
<b>3.2</b>	<b>Reagentes e solventes</b> .....	<b>23</b>
<b>3.3</b>	<b>Síntese das nanopartículas de óxido de zinco (ZnO)</b> .....	<b>23</b>
3.3.1	Preparação Hidrotermal (HT) .....	24
3.3.2	Preparação pelo método de Co-precipitação (CP) .....	24
3.3.3	Secagem das amostras .....	24
3.3.3.1	Secagem por métodos de liofilização (HT-Liof e CP-Liof).....	24
3.3.3.2	Secagem em estufa (HT-sL e CP-sL) .....	25
<b>3.4</b>	<b>Caracterização Físico-química das nanopartículas de ZnO</b> .....	<b>25</b>
3.4.1	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho).....	25
3.4.2	Espectroscopia Raman.....	25
3.4.3	Análise Termogravimétrica e Calorimetria diferencial de varredura (TGA/DSC).....	25
3.4.4	Difração de Raios X.....	26
3.4.5	Diâmetro hidrodinâmico e potencial Zeta das NPs-ZnO.....	26
3.4.6	Área de superfície e porosidade de partícula .....	27
3.4.7	Espectroscopia de refletância na região UV-Vis.....	27

3.4.8	Ressonância paramagnética eletrônica.....	28
3.4.9	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	28
<b>3.5</b>	<b>Testes de adsorção dos íons metálicos Fe (III), Pb (II), Mn (II) e Al (III).....</b>	<b>28</b>
3.5.1	Espectroscopia de absorção atômica.....	29
3.5.2	Testes Preliminares de adsorção de metais pelas NPs-ZnO .....	29
3.5.2.1	Experimentos fatoriais 2 <sup>2</sup> dos íons Fe (III), Pb (II) e Al (III) .....	30
<b>3.6</b>	<b>Prova de Conceito.....</b>	<b>30</b>
<b>4</b>	<b>CAPÍTULO 2 – Nanopartículas na remoção de metais da água: Óxido de Zinco, revisão da literatura, bibliometria e prospecção tecnológica. ....</b>	<b>31</b>
4.1	Análise bibliométrica .....	33
4.2	Prospecção tecnológica .....	45
<b>5</b>	<b>CAPÍTULO 3 – Resultados e discussão .....</b>	<b>53</b>
5.1	Síntese das nanopartículas de ZnO.....	53
5.2	Caracterização Físico-química das nanopartículas de ZnO .....	54
5.2.1	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.....	54
5.2.2	Espectroscopia Raman.....	56
5.2.3	Análise Termogravimétrica e Calorimetria diferencial de varredura (TGA/DSC).....	58
5.2.4	Difração de raios X .....	60
5.2.5	Diâmetro hidrodinâmico e potencial Zeta das NPs-ZnO.....	63
5.2.6	Área de superfície e porosidade de partícula .....	67
5.2.7	Espectroscopia de refletância na região UV-Vis.....	69
5.2.8	Ressonância paramagnética eletrônica (EPR) .....	71
5.2.9	Microscopia eletrônica de varredura.....	73
<b>5.3</b>	<b>Testes de adsorção.....</b>	<b>75</b>

5.3.1	Testes preliminares de adsorção de metais pelas NPs- ZnO.....	77
5.3.2	Experimentos fatoriais 2 <sup>n</sup> .....	81
<b>5.4</b>	<b>Prova de Conceito.....</b>	<b>88</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>92</b>
	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>93</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>94</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A disponibilidade e o tratamento da água tem sido um dos desafios mais cruciais do Século XXI, pois a qualidade inadequada da água potável é uma das principais causas de mortalidade em todo o mundo (UNESCO, 2021). A intensificação da necessidade por recursos hídricos para agricultores, indústrias e uso doméstico levou a um aumento acentuado do estresse nos ecossistemas aquáticos, zonas úmidas e em processos mais eficientes para a limpeza da água (JURY; HENRY VAUX, 2005).

Apesar dessa necessidade, alguns fatores associados às atividades antropogênicas são responsáveis pela contaminação das águas, entre esses, encontra-se a poluição com matéria orgânica, os nutrientes, os microrganismos e metais pesados. Esses tipos de poluentes são geralmente conhecidos como contaminantes emergentes (CEs) e são definidos como substâncias naturais não comumente monitorados no meio ambiente e que têm efeitos indesejáveis sobre os seres humanos e o ecossistema (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). A entrada dos CEs ao ambiente é geralmente dos resíduos das estações de tratamento da água (JANET GIL et al., 2012), esgotos domésticos e industriais (DAUGHTON, 2004; FENT; WESTON; CAMINADA, 2006), de fossas sépticas (SWARTZ et al., 2006), das atividades agrícolas e pecuárias (WATANABE et al., 2010), efluentes hospitalares (KÜMMERER, 2002) e algumas hidroelétricas antigas que não consegue tratá-los (PAL et al., 2010).

Por outro lado, também é encontrado relatos no estado da arte que as doenças relacionadas com as alterações no funcionamento de órgãos como fígado, coração, cérebro, rins, entre outros, costumam ser geradas pelo acúmulo de quantidades significativas de CEs, mais precisamente de metais pesados como cádmio (Cd), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Manganês (Mn) e arsênico (As). Pesquisas relacionadas a esse tipo de alteração das funções metabólicas por metais pesados têm mostrado mutagenicidade e carcinogenicidade induzida pelo estresse oxidativo desse tipo de íons metálicos, dessa forma, os radicais livres gerados nas reações redox dentro dos sistemas biológicos levam a dano oxidativo graves como a desnaturalização de proteínas, bem como o DNA (PIEPER et al., 2018; REHMAN et al., 2018).

Somado a isso existem também a contaminação das águas por desastres naturais ou desastres como rompimentos de barragens de mineração. O estado de Minas Gerais (MG), no Brasil, tem o maior percentual de atividade de mineração em todo o país. Conseqüentemente, muitos resíduos obtidos nesses processos não são bem tratados e levam a uma forte contaminação por metais pesados em solos e efluentes, os quais são usados por cidades próximas para trabalhos agrícolas ou abastecimento de água potável (JORDÃO et al., 1999; JORDÃO; PEREIRA; PEREIRA, 2002). Nos últimos 6 anos o estado de MG sofreu dois desastres relacionados ao rompimento de barragens de contenção de rejeitos nos municípios de Mariana (2015) e Brumadinho (2019). Essas catástrofes ceifaram milhares de vidas, deixaram um grande número de famílias desabrigadas, destruíram grande parte dos ecossistemas e contaminaram inúmeras quantidades de água pertencentes às bacias do Rio Doce (LASCHEFSKI, 2020).

Esses poluentes, decorrentes da lama tóxica de rejeitos de mineração, apresentam quantidades residuais de sulfonatos, aminas, cianetos, alguns solventes utilizados nos processos de digestão como soda cáustica ou ácido sulfúrico, mais apresenta em maior proporção metais pesados (GARDEN QUIMICA, 2014; BAIN & COMPANY, 2014). Esta contaminação têm sido um problema constante porque após um período de mais de 5 anos os valores dos metais pesados ainda permanecem acima do limite máximo permitido, segundo mostra a **Tabela 1**. Observa-se uma preocupação dentre os valores apresentados antes do evento, pois as concentrações de Ferro (Fe), Alumínio (Al) e Manganês (Mn) já estavam ligeiramente fora dos valores máximos permitidos (DIAS et al., 2018).

Isto sugere a necessidade de tratamentos eficientes, de baixo custo, sustentáveis e amigáveis com o meio ambiente antes da disposição dessa água às suas diferentes aplicações (SCHWARZENBACH et al., 2006). Atualmente, é conhecido que muitas indústrias e centros de pesquisa estão focando no desenvolvimento de estudos que permitam a remoção eficiente desses poluentes para o fornecimento de uma água mais limpa. As técnicas convencionais (filtração por membrana, troca iônica, adsorção, precipitação química, eletrocoagulação e coagulação de floculação) e as técnicas não convencionais (Adsorção de metais pesados por materiais agrícolas e industriais

naturais, fitorremediação, biopolímeros e hidrogéis) têm mostrado alta eficiência, praticidade e lucratividade nos estudos observados na literatura (CAVIEDES RUBIO et al., 2015; REVILLA PACHECO et al., 2021). No entanto, ainda existe a necessidade de buscar tecnologias que possibilitem menores custos operacionais e energéticos, que preservem a eficiência e que permitam uma fácil implantação e sustentabilidade.

**Tabela 1.** Concentrações máximas relatadas de alguns dos metais pesados encontrados em efluentes do Rio Doce nos trechos entre Governador Valadares e Aimorés.

Metais	CMP <sup>1</sup> (mg/L)	Concentração dos metais nos afluentes do Rio Doce (mg/L) <sup>2</sup>				
		Antes do evento	Até 60 dias após rompimento	Dez/2017	Nov/2019	Junho/2020
As	0,01	0,001	0,024	0,0037	0,003	0,004
Fe	0,30	0,57	3,49	0,30	0,61	0,47
Al	0,10	0,16	3,27	0,30	0,26	0,19
Pb	0,010	0,0050	0,42	0,068	0,0080	0,008
Mn	0,10	0,16	67,20	0,92	0,17	0,62
Cd	0,001	0,0005	0,0015	<0,0005	0,0005	0,0005

1. Concentração máxima permitida (CMP) seguindo os parâmetros estabelecidos na Deliberação conjunta COPAM/CERH-MG n° 01/2008 para águas de Classe 2.

2. Fonte: Boletim ao cidadão – IGAN, Nov/2020 e (DIAS et al., 2018). Em vermelho os valores que sobre passam a CMP.

Outras alternativas usadas para a remoção de íons metálicos de águas contaminadas encontrado no estado da arte são os nanomateriais ( $10^{-9}$  m) que tem superado os métodos convencionais de adsorção pela simplicidade de uso, sustentabilidade e eficiência. Esses materiais são geralmente constituídos por nanopartículas metálicas que atribuem um aumento em suas propriedades ópticas, catalíticas, biológicas, condutivas e de superfície devido a quantidade de moléculas que se encontram interagindo na superfície do material, em comparação com materiais micro ou macro particulados (SINGH et al., 2019).

É conhecido que algumas dessas nanopartículas metálicas com capacidade de adsorção de metais pesados para tratamento de água são: óxidos de titânio (MAHDAVI; JALALI; AFKHAMI, 2013), óxidos de manganês (DO et al., 2019), óxido de ferro (CHENG et al., 2012) e óxido de zinco, sendo este último o mais promissor em comparação com

os outros óxidos devido aos baixos custos de síntese e alta (MAHDAVI; JALALI; AFKHAMI, 2012). As nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) são altamente estudadas por suas propriedades variadas (superficiais, óticas, biológicas, condutivas, fotocatalíticas, entre outras) e baixo custo de síntese (SHEIKH et al., 2019).

Na literatura são descritos diferentes métodos de obtenção de nanopartículas de óxido de zinco, que influenciam na morfologia e tamanho final da partícula, também fatores como o precursor utilizado, métodos de secagem ou temperatura de reação afetam os rendimentos da reação, interações entre as partículas e aumentam a presença de impurezas (ALAVI; NOKHODCHI, 2020). Uma das sínteses mais utilizadas é a preparação hidrotérmica, que consiste em expor a solução a condições de temperatura superiores às de ebulição e pressão superior a pressão atmosférica (WEI et al., 2005).

Preparações por co-precipitação (WANG; MUHAMMED, 1999), sol-gel (SAVI; RODRIGUES; BERNARDIN, 2012; VISHWAKARMA, 2020), e síntese verde (ISIK; ELHOUSSEINI HILAL; HORZUM, 2019) demonstraram obter partículas de óxido de zinco na escala nanométrica e algumas variações em suas propriedades físico-químicas. Estas propriedades lhe deram diferentes aplicações para as indústrias de baterias, as indústrias farmacêuticas, indústrias com processos catalíticos e recentemente no tratamento de água poluída (ALAVI; NOKHODCHI, 2020). No estado da arte foram encontrados poucos estudos de adsorção de metais a partir de matrizes aquosas usando NPs-ZnO com superfícies dopadas ou modificadas. Esses estudos mostraram que as nanopartículas são capazes de remover íons metálicos como  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  (AL-SENANI; AL-FAWZAN, 2018; MAHDAVI; JALALI; AFKHAMI, 2012). Assim o presente trabalho teve como objetivo de caracterizar e estudar o uso de nanopartículas de ZnO para a remoção dos íons metálicos de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  das águas contaminadas pelos desastres como Mariana e Brumandinho visando a sua remediação.

A presente dissertação de mestrado está assim organizada em três grandes capítulos. O primeiro traz o estudo do estado de desenvolvimento de tecnologias no estado da arte (artigos científicos) e da técnica (patentes). O segundo descreve os materiais e métodos, e por fim, o terceiro capítulo faz a análise e discussão dos

resultados da preparação, caracterização e uso de nanopartículas de óxido de zinco para a remoção de alguns metais pesados das águas poluídas de bacias hidrográficas do Rio Doce.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos gerais**

O presente trabalho tem como objetivo principal preparar, caracterizar e utilizar nanopartículas de óxido de zinco para a remoção de alguns metais das águas poluídas, além do estudo de prospecção tecnológica.

### **2.2 Objetivos específicos**

1. Determinar o estado de desenvolvimento e prospecção tecnológica do uso das nanopartículas de óxido de zinco na remoção de metais da água por meio de uma revisão bibliográfica e patentométrica.
2. Preparar e caracterizar nanopartículas de óxido de zinco obtidas pelos métodos hidrotérmico e co-precipitação.
3. Avaliar a adsorção dos metais  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  de matrizes aquosas por meio do uso das nanopartículas de óxido de zinco preparadas.
4. Realizar uma prova de conceito com água contaminada das bacias de Governador Valadares do Rio Doce com as nanopartículas de óxido de zinco que apresentaram a melhor relação de adsorção.

### **3 CAPÍTULO 1 – Materiais e métodos**

Neste capítulo serão relacionados todos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa, utilizando todos os reagentes e materiais necessários do Laboratório de Encapsulação Molecular e Biomateriais (laboratório 175) e da infraestrutura do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

#### **3.1 Bibliometria e prospecção tecnológica**

##### **3.1.1 Análise bibliométrica**

A análise bibliométrica foi desenvolvida seguindo a metodologia (ELAINE GAUTHIER, 1998; YU et al., 2020) com algumas modificações. Os dados obtidos com as duas equações de busca de cada um dos bancos de dados usados são exportados para um arquivo de leitura compatível (RIS ou CSV) com os softwares *VosViewer* e *CiteSpace*. Em seguida, é feita uma análise qualitativa através do *VosViewer* sobre a proximidade dos clusters gerados e o rigor de busca para cada base de dados em termos da proximidade do assunto estudado. Após isso, é escolhida de forma gráfica a melhor base de dados a ser estudada em uma análise mais quantitativa por meio do software *CiteSpace*. Por fim, espera-se dar uma resposta às hipóteses levantadas e mostrar a importância e relevância dessas tecnologias ao longo do tempo. Depois de exportar os resultados obtidos em cada base de dados com as equações de busca 1 e 2, eles são analisados por meio do programa *VosViewer* com a condicional de Co-ocorrências por palavras do conteúdo completo de cada um dos documentos. Em seguida, são selecionadas aquelas que possuem um número maior que 35 ocorrências para observar com maior clareza aqueles de maior correlação e, são escolhidas manualmente, aquelas palavras que continham semelhança com o tema do estudo e algumas palavras que não fazem parte da rede de pesquisa são desconsideradas.

##### **3.1.2 Prospecção tecnológica**

A análise das Patentes para a prospecção tecnológica foi realizada seguindo a metodologia estabelecida pela Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD, 2009) e a internacionalização da ciência e tecnologia, o nível de

maturidade tecnológico e os indicadores estatísticos em termos dos resultados de pesquisa obtidos foram desenvolvidas seguindo o estabelecido em (HIRSHORN; JEFFERIES, 2016; SPEZIALI; DA SILVA NASCIMENTO, 2020). As bases de dados usadas para a obtenção das famílias de patente em torno da tecnologia para adsorção de metais pesados por meio de nanopartículas de óxido de zinco foram Derwent Innovations Index (DII), Lens.Org, European Patent Office (EPO), *World Intellectual Property Organization* (WIPO) e Questel Orbit com a Equação de Busca 3. O esboço da tecnologia foi limitado por meio da Classificação Internacional de Patente (IPC) com o código **B82Y**, definido pela WIPO como:

**B - EXECUÇÃO DE OPERAÇÕES; TRANSPORTE**

**B82 – NANOTECNOLOGIA**

**B82Y - USOS OU APLICAÇÕES ESPECÍFICOS DE NANOESTRUTURAS;  
MEDIÇÃO OU ANÁLISE DE NANOESTRUTURAS; FABRICAÇÃO OU  
TRATAMENTO DE NANOESTRUTURAS**

Os gráficos e as tendências dos dados foram representados graficamente através da linguagem de programação interpretada *Python 3™*.

### **3.2 Reagentes e solventes**

Nitrato de Zinco hexahidratado (DINÂMICA, 98%, PM: 249,49 g.mol<sup>-1</sup>), Hidróxido de sódio (DINÂMICA, 99,8%, PM: 40 g.mol<sup>-1</sup>), Álcool metílico (éxodo científica®, 80%, PM: 32,04 g.mol<sup>-1</sup>), Álcool etílico (éxodo científica®, 70%, PM: 32,04 g.mol<sup>-1</sup>), Soluções padrão de Al, Fe, Mn, Pb (SpeeSol®, 1000mg.L<sup>-1</sup>), Ácido clorídrico (NEON, 37%, PM: 36,46 g.mol<sup>-1</sup>).

### **3.3 Síntese das nanopartículas de óxido de zinco (ZnO)**

Foram escolhidas da literatura os dois tipos de síntese que já apresentaram uma adsorção com outros íons metálicos além de serem as mais simples e com maior porcentagem de rendimento.

### **3.3.1 Preparação Hidrotermal (HT)**

As nanopartículas de óxido de Zinco (ZnO) foram preparadas seguindo as metodologias estabelecidas por (WEI et al., 2005), (ANEESH; VANAJA; JAYARAJ, 2007) (2007) e (WORASAWAT et al., 2018). Foram realizadas algumas modificações visando a aplicação das nanopartículas e comparação neste trabalho. Preparou-se 50mL de uma solução de Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O em metanol 0,5mol L<sup>-1</sup> a essa solução foram adicionados 50mL de uma solução de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente, sob agitação por 10min. A solução foi colocada em uma autoclave revestida com teflon, com aquecimento em banho de glicerina a 150°C durante 15h. O produto sólido obtido foi centrifugado, lavado com álcool etílico oito vezes e separado em duas partes para o processo de secagem.

### **3.3.2 Preparação pelo método de Co-precipitação (CP)**

As nanopartículas de óxido de Zinco (ZnO) foram preparadas usando a metodologia estabelecida por (LEE; SAUNDERS, 2003) e (GUSATTI et al., 2011) com algumas modificações. Foram adicionados 50mL de uma solução de NaOH 0,5mol.L<sup>-1</sup> em um balão esmerilado de fundo redondo, a essa solução foram gotejados 50mL de uma solução de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0,5mol.L<sup>-1</sup>, sob agitação magnética e aquecimento em banho de glicerina a 100°C por 4h. O produto sólido obtido foi centrifugado, lavado com álcool etílico oito vezes e separado em duas partes para o processo de secagem.

### **3.3.3 Secagem das amostras**

#### **3.3.3.1 Secagem por métodos de liofilização (HT-Liof e CP-Liof)**

As nanopartículas de óxido de zinco obtidas por preparação hidrotermal (HT) e de co-precipitação (CP) foram secadas por liofilização seguindo as metodologias estabelecidas por (REZENDE; DA SILVA; MOHALLEM, 2009) e (LIU et al., 2016) para produtos obtidos nas sínteses. A secagem das amostras foi feita em um equipamento ThermoFisher Savant ModulyoD Freeze Dryer e as nanopartículas obtidas foram guardadas em tubo de centrifugação tipo Falcon de 40 mL, rotuladas e armazenadas.

### 3.3.3.2 Secagem em estufa (HT-sL e CP-sL)

As nanopartículas de óxido de zinco obtidas por preparação hidrotermal (HT) e de co-precipitação (CP) foram secadas em uma estufa a 120°C por 12h seguindo as metodologias estabelecidas por (VAEZI; SADRNEZHAAD, 2007) e (GUSATTI et al., 2011) para a secagem dos produtos obtidos nas sínteses. As nanopartículas obtidas foram pesadas para calcular seu rendimento de síntese e guardadas em tubo de centrifugação tipo Falcon de 40 mL, rotuladas e armazenadas.

## 3.4 Caracterização Físico-química das nanopartículas de ZnO

### 3.4.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho das nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) foram obtidos usando um espectrofotômetro PerkinElmer® Frontier *FT-IR, NIR and FIR Spectroscopy* com obtenção dos espectros em tempo real por meio do software *Spectrum™ Suite*. Os dados obtidos na faixa de 4000  $\text{cm}^{-1}$  até 500  $\text{cm}^{-1}$  foram exportados e representados graficamente através da linguagem de programação interpretada *Python 3™*.

### 3.4.2 Espectroscopia Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos usando um equipamento WITec Alpha 300, com o laser 633 ao 0,6 mW de potência, na região de entre 100-1500  $\text{cm}^{-1}$  no Laboratório de Caracterização e processamento de Nanomateriais LCP nano do Departamento de Física/UFMG. Os dados obtidos foram tratados no programa WITec Project FOUR e os espectros plotados no software OriginLab 2018.

### 3.4.3 Análise Termogravimétrica e Calorimetria diferencial de varredura (TGA/DSC)

As curvas de TG/DTA foram obtidas no equipamento TA Instruments, Modelo SDT Q5000 do Laboratório de Encapsulamento Molecular e Biomateriais LEMB/UFMG. As amostras foram colocadas em cadinhos de Alumina com uma massa entre 3 e 10 mg. Os parâmetros de operação do equipamento foram: Fluxo de  $\text{N}_2$  de 100  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , com

uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  desde a temperatura ambiente até  $1000^{\circ}\text{C}$ . As curvas TG e DSC foram plotadas usando Python.

#### 3.4.4 Difração de Raios X

O perfil cristalográfico das nanopartículas de ZnO foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) à temperatura ambiente, em um difratômetro automático de fabricação Rigaku, modelo DMAX ULTIMA, com goniômetro  $\theta$ - $\theta$  e tubo de raios-X de cobre com radiação  $K\alpha$  na faixa de  $2\theta$  ( $4$  a  $80^{\circ}$ ) a  $2\theta/\text{minuto}$ . Os difratogramas das nanopartículas de ZnO foram comparados no software *QuestX* com o padrão da base de dados de materiais inorgânicos. Os tamanhos dos cristalitos foram calculados por meio da equação de Debye-Scherrer (Equação 3) que permite estimar o tamanho do cristalito por meio de diferentes parâmetros.

$$D = \frac{k\lambda}{FWHM \times \cos \theta} \quad \text{Equação 3.}$$

$$FWHM = \sqrt{B^2 - b^2} \quad \text{Equação 4.}$$

Sendo:

$k= 0.9$

$\lambda=$  Comprimento de onda da fonte de raios X

FWHM= Largura da altura média do pico estudado

$b=$  Largura média do padrão ( $b=0,3563$ ).

#### 3.4.5 Diâmetro hidrodinâmico e potencial Zeta das NPs-ZnO

O estudo do tamanho da partícula e o potencial elétrico que existe no plano de cisalhamento das nanopartículas de ZnO a uma curta distância da superfície foi medido seguindo a metodologia estabelecida por Manuel (2018) e por meio do *equipamento Zetasiser ZS Nanoseries, Malvern instruments*, usando cubetas de poliestireno (DTS 0112). Foram preparadas dispersões nas concentrações  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  a  $0,05 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  em

água Milli-Q e tratadas com Ultrassom de Ponta durante 15min a uma amplitude de onda do 40%.

### 3.4.6 Área de superfície e porosidade de partícula

A técnica de adsorção de nitrogênio sobre as superfícies de materiais é um método amplamente usado na determinação de área da superfície, porosidade e distribuição de poros. As amostras de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) foram estudadas usando um equipamento AUTOSORB-1 (Quantochrome®) com temperatura de desgasificação de 80°C por 12h. Posteriormente foram realizadas as medidas de adsorção e desorção de nitrogênio a 77 K.

### 3.4.7 Espectroscopia de refletância na região UV-Vis

A caracterização do ‘*band gap*’ das nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) foi realizada usando espectros UV-Vis por reflectância difusa. As medidas de reflectância foram realizadas misturando 5mg de cada uma das nanopartículas com 25 mg de BaSO<sub>4</sub>. Após essa mistura, foram colocados na porta amostra. A reflectância foi medida em um espectrofotômetro Shimadzu SUV-2600. Com os dados de reflectância obteve-se o valor da função Kubelka Munk  $F(R)$  usando a seguinte Equação 5:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equação 5}$$

$F(R)$  = função Kubelka Munk;  $R$ = valor da reflectância

Depois de obter os valores da função Kubelka Munk, foi substituída na função proposta por Tauc e Davis para obter o valor dos “*band gaps*” (Tauc et al., 1966; Davis and Mott, 1970), Equação 6.

$$[h\nu \times F(R)]^2 = (h\nu - E_g) \quad \text{Equação 6}$$

$\nu$ = frequência da vibração;  $h$ = constante de Planck,  $E_g$ = valor do “band gap”.

### 3.4.8 Ressonância paramagnética eletrônica

Os espectros de EPR foram registrados usando um espectrômetro que opera em banda X (9,4 GHz) Miniscope MS4000 (Magnetech) a 77 K. Para a detecção de espécies reativas de oxigênio foi usada a ressonância paramagnética eletrônica associada ao método de captura de “*spin trap*”. Como armadilha de “*spin*” foram usados os compostos PBN (N-ter-butil- $\alpha$ -fenil-nitrona) e TEMP (Tetrametil-piperidina-1 – oxil). Foram usados os seguintes parâmetros experimentais: potência de micro-ondas 1 mW, amplitude do campo de modulação 0,2 mT, frequência de modulação 100 kHz e campo central de 337 mT.

### 3.4.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) foi analisada usando um microscópio eletrônico de varredura Tecnai G2-20 SuperTwin 200 kV do centro de microscopia da UFMG. As amostras foram preparadas usando dispersões de nanopartículas em uma concentração de 0,05 mg/mL em álcool isopropílico, que foram depositadas em grades de cobre com ajuda de uma micropipeta.

### 3.5 Testes de adsorção dos íons metálicos Fe (III), Pb (II), Mn (II) e Al (III).

Os testes foram realizados em triplicata para fins estatísticos. Primeiro, 10mg de cada um das NPs-ZnO (HT-Liof, HT-sL, CP-Liof e CP-sL) foram pesados e colocados em tubo de centrifugação tipo Falcon de 15mL com 10 mL de soluções de Fe (4ppm), Pb (1ppm), Mn (4ppm) e Al (10ppm) durante um período de 18h sob agitação constante em um pH de 2,07, em seguida, as amostras foram centrifugadas por 10min a 4400 rpm, após esse tempo, as soluções foram decantadas e a concentração dos metais restantes em solução foram medidas em um espectrômetro de absorção atômica. Esses processos de adsorção foram realizados novamente para uma quantidade de NPs-ZnO quatro vezes menor que a utilizada (0,25 mg) para obter uma melhor visualização do comportamento de adsorção de metais pesados pelo material. Com estes resultados, espera-se encontrar as NPs-ZnO que geram maior porcentagem de adsorção com a menor quantidade de material possível.

### 3.5.1 Espectroscopia de absorção atômica

A medição indireta da concentração dos metais adsorvidos ou removidos pelas nanopartículas de óxido de zinco foi medida usando um Espectrofotômetro Varian modelo AA 240FS pertencente ao Laboratório de absorção atômica do Departamento de Química da UFMG. Para a determinação do metal Pb (II) foi usada a curva de calibração com concentrações de 2 mg.L<sup>-1</sup>; 4 mg.L<sup>-1</sup> e 8 mg.L<sup>-1</sup>, no comprimento de onda de 217,0 nm; largura da fenda de 1,0 nm e corrente da lâmpada: 7,5 mA. Para a determinação do metal Fe (III) foi usada a curva de calibração nas concentrações de 2 mg.L<sup>-1</sup>; 4 mg.L<sup>-1</sup>; 8 mg.L<sup>-1</sup> e 16 mg.L<sup>-1</sup>, no comprimento de onda de 248,3 nm; largura da fenda de 0,2 nm e corrente da lâmpada: 5,0 mA. Para a determinação do metal Al (III) foi usada a curva de concentração nas concentrações de 20 mg.L<sup>-1</sup>; 40 mg.L<sup>-1</sup> e 80 mg.L<sup>-1</sup>, no comprimento de onda de 309,3 nm; largura da fenda de 0,5 nm e corrente da lâmpada: 7,5 mA. Para a determinação do metal Mn (II) foi usada a curva de concentração nas concentrações de 1 mg.L<sup>-1</sup>; 2 mg.L<sup>-1</sup>; 4 mg.L<sup>-1</sup> e 8 mg.L<sup>-1</sup>, no comprimento de onda de 279,5 nm; largura da fenda de 0,2 nm e corrente da lâmpada: 5,0 mA. Para a leitura de Pb, Fe e Mn a chama usada foi de Ar/ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, o fluxo de Ar foi de 13,50 L.min<sup>-1</sup> e o fluxo de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> foi de 2,00 L.min<sup>-1</sup>. A chama usada para a leitura de Al foi de N<sub>2</sub>O/ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, o fluxo de N<sub>2</sub>O foi de 9,60 L.min<sup>-1</sup> e o fluxo de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> foi de 7,65 L.min<sup>-1</sup>. O tempo de leitura para cada metal foi de 1,5 s.

### 3.5.2 Testes Preliminares de adsorção de metais pelas NPs-ZnO

Após a obtenção do material com melhor comportamento quanto à adsorção de íons metálicos, foram realizados testes preliminares que consistiram em obter os limites para as variáveis de pH e tempo de contato, por sua vez, diferentes quantidades das nanopartículas de óxido de zinco com base no comportamento do material nos testes de adsorção anteriores, foram utilizados nos experimentos realizados com tempos de contato entre 0,5min e 120min com intervalos de amostragem a cada 5min até 30min e depois intervalos de 10min até 120min nas soluções de Fe (4ppm), Pb (1ppm), Mn (4ppm) e Al (10ppm) durante um período de 18h sob agitação constante em um pH de 2,07, em seguida, as amostras foram centrifugadas para determinação da concentração por meio de Espectroscopia de absorção atômica. Desta forma, espera-se obter o menor

tempo em que ocorrem pequenas variações nas porcentagens de adsorção e busca-se determinar a constante de saturação do material em condições constantes de temperatura e concentração dos metais utilizados. Os testes de pH foram realizados para as soluções de Al (III), Fe (III), Pb (II) e Mn (II) uma vez que na literatura foram descritos comportamentos de precipitação dos metais com o aumento do pH devido a presença de hidroxilas no meio (LEE; SAUNDERS, 2003). Por este motivo, busca-se determinar a faixa de pH em que os íons metálicos se encontram completamente em solução para evitar erros quanto à atribuição desses fenômenos de precipitação à adsorção pelo material.

### **3.5.2.1 Experimentos fatoriais 2<sup>2</sup> dos íons Fe (III), Pb (II) e Al (III)**

Com o intuito de determinar as melhores condições para o processo de adsorção dos metais do estudo pelas diversas nanopartículas preparadas foi planejado e executado o estudo fatorial ao invés de estudos de físico-químicos como isotermas de adsorção. Para o estudo da variação da porcentagem de remoção dos metais foram escolhidos os fatores pH e tempo de contato. Os experimentos fatoriais foram executados, seguindo a metodologia descrita por Benicio et al. (2001) para testes fatoriais 2<sup>n</sup>. Onde os limites para os fatores de pH e tempo de contacto foram definidos por experimentos preliminares a estes. A aleatoriedade da ordem de realização dos testes foi definida por meio do software *Statgraphics*®.

## **3.6 Prova de Conceito**

A prova de conceito foi realizada para algumas amostras de água do rio Doce da bacia de Governador Valadares, onde se espera verificar os níveis de adsorção já observados em laboratório, mas em condições mais propícias ao problema a ser enfrentado. Primeiramente, foi determinada a concentração de íons metálicos em solução para posteriormente separar a amostra em duas partes, uma delas é dividida em 4 partes para serem enriquecidas com cada um dos metais estudados (Al, Pb, Fe e Mn) nas concentrações de Fe em 4ppm, Pb 1ppm, Mn 4ppm e Al 10ppm, durante um período de 60min sob agitação constante em um pH próximo ao encontrando na água antes da adição dos metais. A outra parte, foi enriquecida com todos os metais nas

mesmas concentrações e tempos de contato para observar o comportamento de adsorção e se houver algum tipo de competição ou preferência por adsorção na superfície das nanopartículas de óxido de zinco escolhidas.

#### **4 CAPÍTULO 2 – Nanopartículas na remoção de metais da água: Óxido de Zinco, revisão da literatura, bibliometria e prospecção tecnológica.**

O presente capítulo tem o objetivo de apresentar o estado da arte da área de nanopartículas na base de óxido de zinco (ZnO) para a remoção de metais -com base de artigos científicos-, e o estado da técnica usando bases de dados de patentes visando conhecer as oportunidades para o desenvolvimento de novo conhecimento e novas tecnologias que vislumbrem inovação.

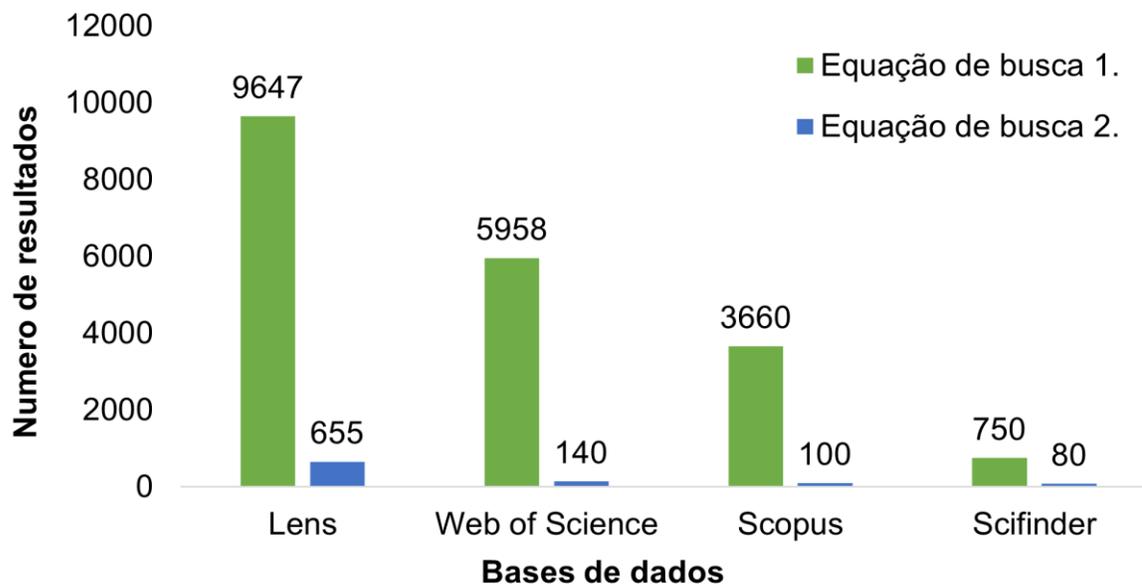
A busca foi feita com base em dois tipos de equações de busca que permitiram delimitar os principais aspectos que caracterizam a tecnologia de interesse, que usam nanopartículas de óxido de zinco para adsorção/remoção de poluentes de água contaminada de forma mais geral.

*nano\** **AND** (*remo\** **OR** *\*sorp\**) **AND** "Heavy metal\*" **AND** **Equação de busca 1.**  
("Water treatment" **OR** "aqueous solution" **OR** 'waste water')

A segunda (Equação de Busca 2) de forma mais específica foi planejada para obter uma visão sobre os processos de adsorção/remoção de metais pesados da água por meio da utilização de nanopartículas de óxido de zinco. Contudo foi necessário excluir nessa equação trabalhos que tenham abordagens catalíticas ou elétricas porque não são o foco da presente investigação.

(ZnO **OR** "Zinc Oxide" **OR** "Zn Oxide") **AND** nano\* **AND**  
(*remo\** **OR** *\*sorp\**) **AND** "Heavy metal\*" **AND** ("Water **Equação de busca 2.**  
treatment" **OR** "aqueous solution" **OR** 'wastewater')  
**ANDNOT** photocata\* **ANDNOT** \*elec\*

A **Figura 1** apresenta os 20.990 resultados obtidos das diferentes bases de dados (*Lens*, *Web of Science*, *Scopus* e *SciFinder*) com as Equações de busca 1 e 2.



**Figura 1.** Resultados obtidos usando as equações 1 e 2 nas bases de dados selecionadas Lens, Web of Science, Scopus e SciFinder.

Fonte: Elaborado pelo autor

Analisando os dados da Figura 1, verifica-se que a base de dados *Lens.org* gera a maioria dos resultados para ambas as equações de busca com 9.647 e 655. A base de dados *Web of Science (WoS)* mostrou 5.958 e 140, e base de dados *Scopus* e *SciFinder* mostraram 3.660 e 750 respectivamente. Além disso, pode-se observar um menor número de resultados quando são comparadas as equações de busca 1 com a equação de busca 2. Especificamente pode-se falar que as pesquisas com foco nas nanopartículas de ZnO para tratamento de água apresentam 7% na base *Lens.org*, 2% nas bases *WoS* e *Scopus*, e finalmente 10% na base *SciFinder*. Esses baixos números de artigos obtidos geram diferentes hipóteses em torno do estudo proposto:

1. O uso de nanopartículas de óxido de zinco para adsorção de metais é uma tecnologia em desenvolvimento?
2. O uso de nanopartículas de óxido de zinco para adsorção de metais é uma área pouco estudada?

3. Que tipo de mecanismos de adsorção apresentam as nanopartículas de óxido de zinco com os íons metálicos em solução?

Visando propor respostas para cada uma dessas hipóteses foi feita uma análise mais aprofundada usando os softwares *VosViewer* e *CiteSpace* a partir dos resultados obtidos nas bases de dados. Esses softwares permitem (de forma gráfica) obter tendências e mapas por ocorrências em torno de uma variável específica que posteriormente serão separados por *Clusters* para a análise da relevância do tópico em estudo e ajudar na tomada de decisões estratégicas (VAN ECK; WALTMAN, 2010).

A palavra inglesa *Clusters* é definida pelo dicionário de Cambridge como: "um grupo de coisas semelhantes que estão juntas, às vezes em torno de algo" isso significa que os programas citados permitem que os resultados obtidos nas bases de dados sejam correlacionados em torno dos autores, as palavras mais utilizadas, suas citações, as instituições envolvidas, entre outros.

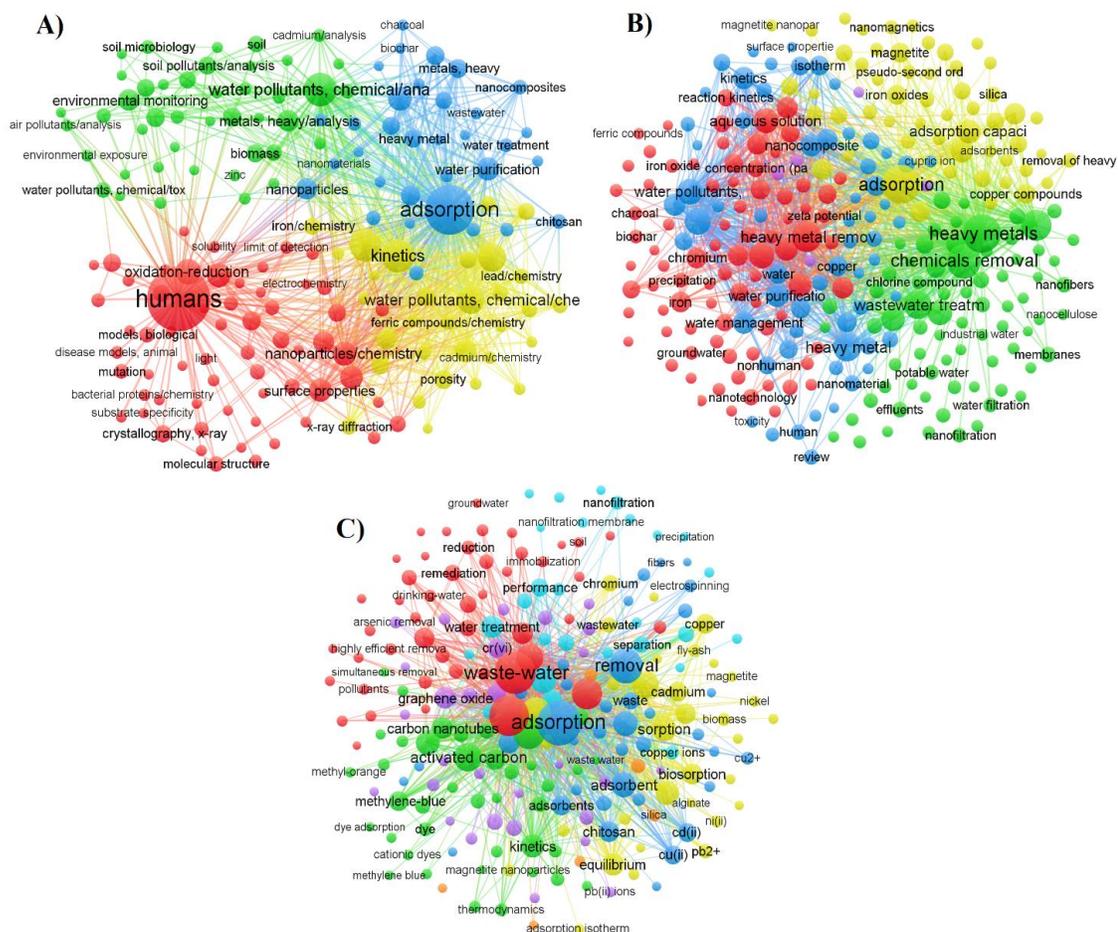
Para efeito da pesquisa, propõe-se realizar uma análise através das ocorrências entre as palavras mais utilizadas nos documentos, o que permite obter clusters nas grandes áreas de estudo envolvidas nas investigações sobre a remoção de metais em águas contaminadas utilizando nanomateriais e, além disso, olhar para a relevância e posição dos nanomateriais que usam óxido de zinco na adsorção dos metais pesados.

#### 4.1 Análise bibliométrica

Uma das formas sistemáticas de realizar essas análises é por meio da bibliometria, que é definida como parte da cienciometria que estuda a atividade científica por meio da matemática e da estatística. Para tanto, foram utilizadas as metodologias já descritas pela autora Éleine Gauthier, em seu livro *Bibliometric analysis of scientific and technological research: a user's guide to the methodology* (1998) com modificações para o uso dos softwares *VosViewer* (YU et al., 2020) e *CiteSpace* (WEI et al., 2020).

Na Figura 2 estão apresentados os mapas de ocorrência obtidos em cada banco de dados para a equação de busca 1. Pode-se observar que somente 3 das 4 bases de dados consultadas foram plotadas, devido a que os resultados obtidos na base de dados

SciFinder não obtiveram um número superior a 35 ocorrências para as palavras-chave usadas.



**Figura 2.** Mapeamento de co-ocorrências de palavras para um método de "Full Counting" obtido por meio do software VosViewer com os dados obtidos das bases de dados A) *Lens.org*, B) *Web of Science* e C) *Scopus* com a equação de busca 1.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os clusters nos mapas de ocorrência são atribuídas à separação das palavras-chave em suas áreas de foco, na Figura 2 os três gráficos (Fig. 2A, Fig. 2B e Fig. 2C) obtidos com a equação de busca 1 apresentam visualmente uma melhor separação dos clusters na ordem de Fig. 2A>Fig. 2B>Fig. 2C. Por isso pode-se estabelecer que a base de dados *Lens.org* (Fig. 2A) é um motor de busca eficiente em termos de abranger um número maior de áreas de pesquisa.

Por outro lado, a proximidade entre os clusters refere-se à conexão e correlação que existe entre as palavras-chave com as diferentes áreas de pesquisa. Nos mapas de ocorrência mostrados, a Figura 2B apresenta a maior correlação, seguida da Figura 2A e finalmente da Figura 2C. Portanto, pode-se dizer que em termos da proximidade a base de dados *Web of Science* (Fig. 2B) consegue levantar resultados com maior seletividade e existe uma relação mais estreita entre os documentos e os temas de pesquisa, embora apresente menos resultados quando comparado com a base de dados *Lens.org* (Fig. 2A).

As 10 palavras com maior número de ocorrências e seu percentual de relevância em torno do total estão apresentados na Tabela 2. Nela, observa-se que na base de dados *Lens.org* a palavra ‘*human*’ representa 12% do total de ocorrências e que nas bases de dados *WoS* e *Scopus*, a palavra ‘*adsorption*’ representa 10,4% e 9,4% do total de resultados, respectivamente. Esses resultados mostram, o foco maior para o processo de adsorção nos resultados do banco de dados *Web of Science* e *Scopus* do que para *Lens.org*.

**Tabela 2.** Top 10 das palavras chaves com a porcentagem de relevância em base ao número total de resultados obtidos no mapa de ocorrências gerado pelo software *VosViewer* para as bases de dados *Lens.org*, *Web of Science* e *Scopus*.

<b><i>Lens.org</i></b>		<b><i>Web of Science</i></b>		<b><i>Scopus</i></b>	
Palavras chaves	%	Palavras chaves	%	Palavras chaves	%
<i>humans</i>	12,4	<i>adsorption</i>	10,4	<i>adsorption</i>	9,4
<i>adsorption</i>	8,4	<i>heavy metals</i>	9,8	<i>nanomaterials</i>	8,8
<i>kinetics</i>	5,2	<i>chemicals removal</i>	9,2	<i>wastewater</i>	7,2
<i>water pollutants</i>	5,0	<i>heavy metals remo.</i>	8,0	<i>removal</i>	7,1
<i>chemical analysis</i>	4,8	<i>nanoparticles</i>	6,8	<i>heavy metals</i>	7,1
<i>Methylene-blue</i>	4,8	<i>water pollutants</i>	6,8	<i>adsorbents</i>	6,7
<i>environmental monit.</i>	4,2	<i>adsorption capacity</i>	5,7	<i>water treatment</i>	6,6
<i>Biological models</i>	3,9	<i>nanomaterial</i>	4,7	<i>filtration</i>	5,4
<i>surface properties</i>	3,5	<i>wastewater treatm.</i>	4,5	<i>active carbon</i>	5,0
<i>mutation</i>	2,8	<i>metal oxides</i>	4,0	<i>kinetics</i>	5,0

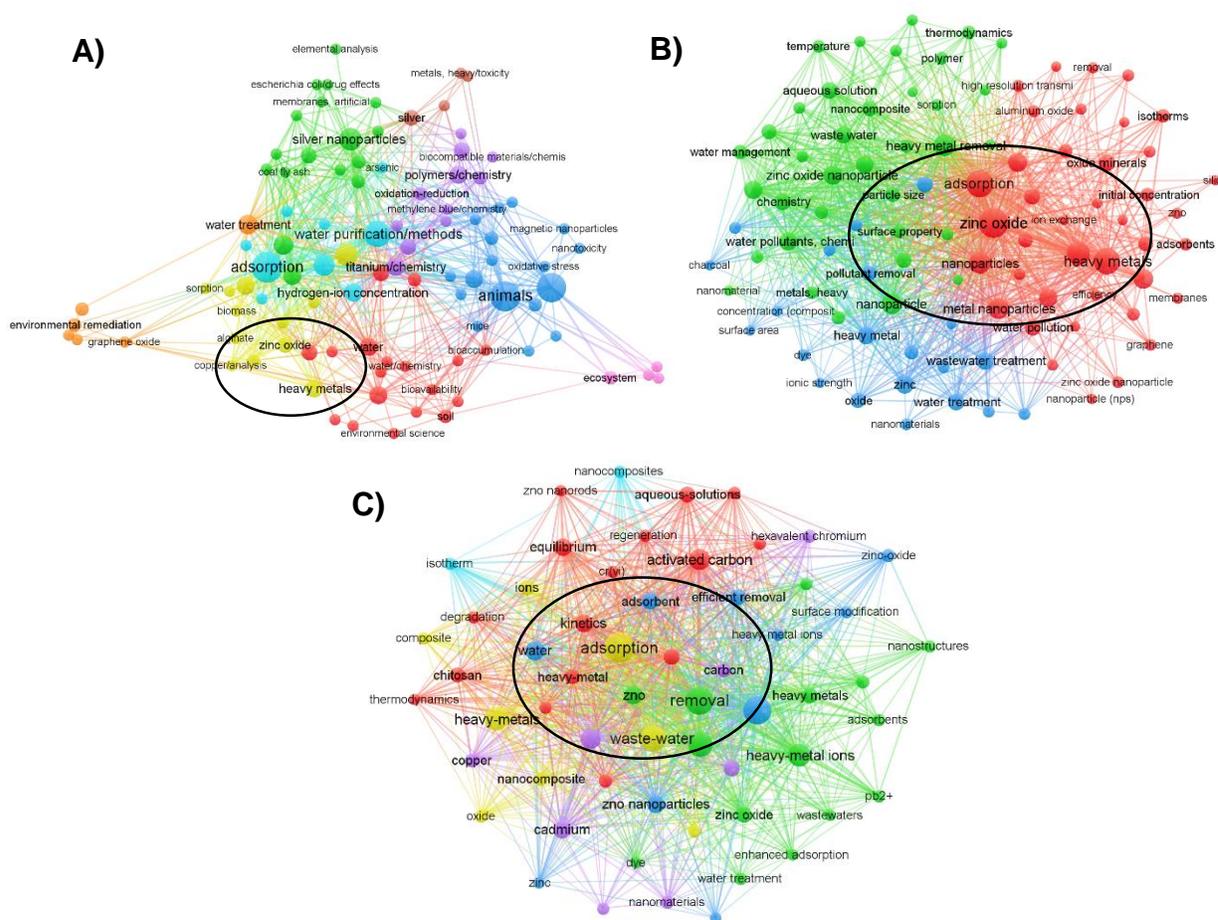
Os resultados apresentados na Tabela 2 sugerem que a base de dados Lens.org possui em seu Top 10 ocorrências de palavras-chave como 'biological models' ou 'mutation', abrangidas por tópicos que estão na periferia do presente estudo que tem como foco a adsorção de metais pesados por meio de materiais nanoparticulados. Por outro lado, as bases de dados Web of Science e Scopus apresentaram, em suas 10 primeiras ocorrências, palavras com maior similaridade e foco em relação ao estudo da adsorção de metais pesados por meio de materiais nanoparticulados, o que sugere que os documentos ou o conteúdo de os resultados analisados a partir dessas bases de dados estão mais próximos do tema em estudo em termos da pesquisa e desenvolvimento.

Com os resultados observados nos mapas de ocorrência e a análise do conteúdo realizada, pode-se concluir que a base de dados *Web of Science* permite a obtenção de documentos com maior coerência em torno da equação de busca 1 e que a estreita correlação entre as palavras-chave da busca, garante a obtenção de resultados que estão focados em estudos de adsorção de metais pesados por meio de nanomateriais.

Nestes mapas de ocorrência, não foi verificado um cluster contendo o uso de nanopartículas de óxido de zinco com a remoção de contaminantes da água. Uma das razões para essa situação poder ser que a alta densidade das informações e documentos presentes na pesquisa que geram nós, de grandes tamanhos que podem-se sobrepor a outros que não são tão relevantes. Entretanto, observa-se na tabela gerada pelo programa VosViewer, que as palavras 'zno', 'zinc oxide' e 'nano zinc oxide' aparecem com uma relevância de 1,2%, 2,8% e 1,9% nas bases de dados Lens.org, WoS e Scopus, respectivamente (resultados não apresentados na Tabela 2). Isso sugere que, certamente, as tecnologias que utilizam nanopartículas de óxido de zinco têm uma relevância marcante dentro desses processos de remoção de metais, concorrendo com outros materiais como 'carbon nanotube', 'polymers' e 'iron' com percentuais de relevância de 2,5%, 3,9 % e 3,0% para os mesmos bancos de dados, respectivamente.

Levando em consideração esses resultados apresentados para a equação de busca 1, os mapas de ocorrência baseados na equação de busca 2 são analisados para definir a base de dados que consegue apresentar de forma mais ordenada e com maior

relação em torno do foco central da pesquisa os resultados obtidos. Espera-se também obter uma visão geral das principais palavras em torno de materiais nanoparticulados de óxido de zinco para as funções de adsorção de metais pesados. Na Figura 3 estão apresentados os três mapas de ocorrência obtidos com a equação de busca 2 nas bases de Lens.org (Fig. 3A), Web of Science (Fig. 3B) e Scopus (Fig. 3C).



**Figura 3.** Mapeamento de co-ocorrências de palavras para um método de "Full Counting" obtido por meio do software VosViewer com os dados obtidos das bases de dados A) *Lens.org*, B) *Web of Science* e C) *Scopus* com a equação de busca 2.

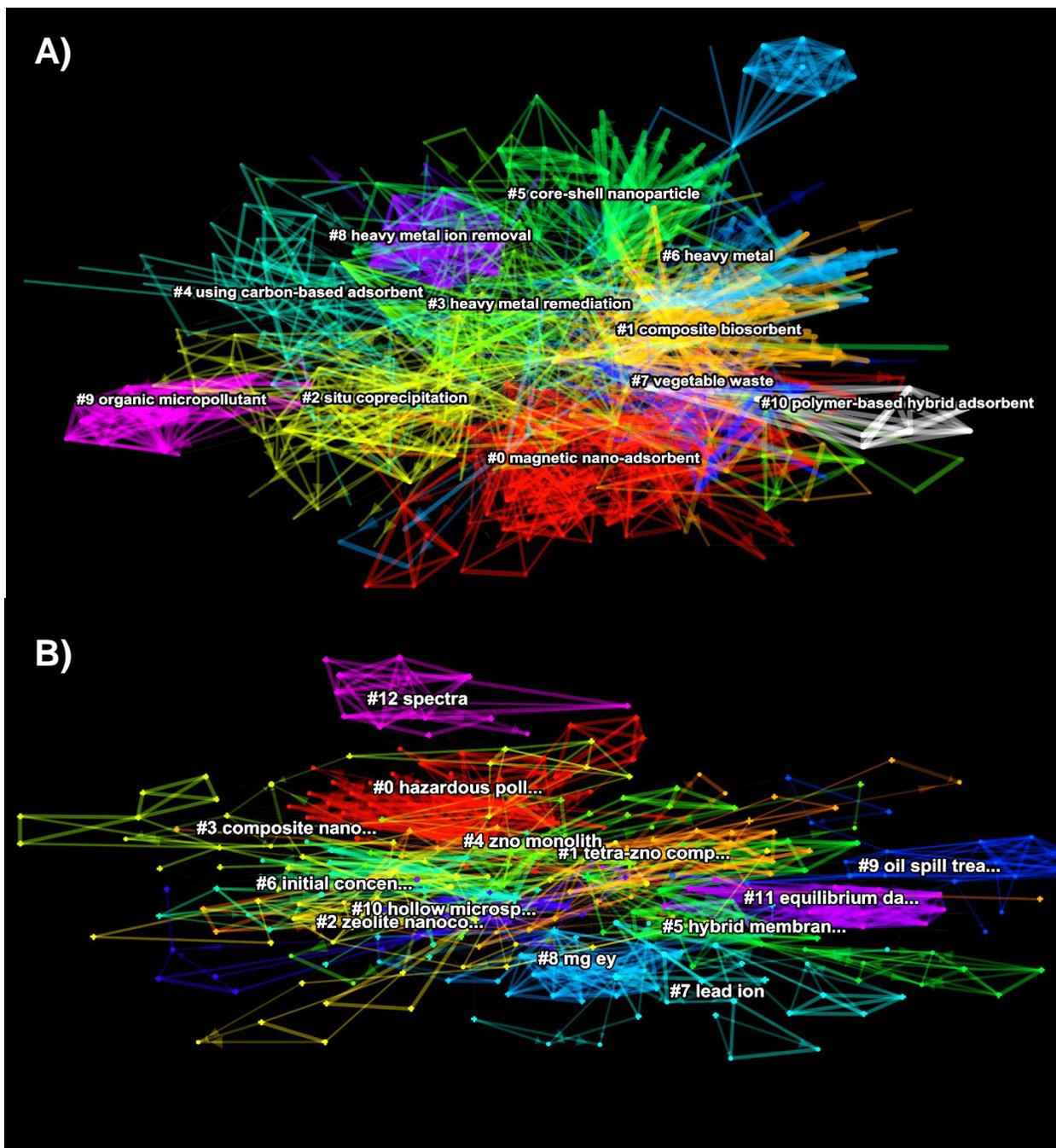
Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando a Figura 3A, observa-se um mapa de ocorrências com pouca separação e definição dos clusters, pode-se observar também a baixa correlação entre as palavras devido às grandes distâncias entre os nós. Além disso, verifica-se que os nós pertencentes a 'óxido de zinco' não são encontrados no centro do mapa, o que

sugere que ele não possui relevância ou alta relação com outros nós importantes, como 'adsorção' ou 'purificação de água'. Com esses resultados mostrados na Fig. 3A, análises mais profundas não podem ser realizadas porque o conteúdo de seus documentos não é consistente com o tema de interesse (KRAUSKOPF, 2018; ZHAO et al., 2018).

Na Fig. 3B, pode ser observada a proximidade de nós com palavras como 'adsorção', 'metais pesados', 'nanopartículas', 'propriedade de superfície' e 'tamanho de partícula' ao nó denominado 'óxido de zinco'. Por outro lado, os nós de 'águas residuais', 'remoção', 'metais pesados', 'adsorção', 'nanopartículas' e 'adsorvente' são os mais próximos e mais correlacionados com 'zno' para o mapa de ocorrência mostrado na Fig. 3C. Esses comportamentos sugerem que as bases de dados *WoS* e *Scopus* para a equação de busca 2 são capazes de gerar resultados com maior proximidade na relação entre nanopartículas de óxido de zinco e a remoção ou tratamento de metais pesados da água. A Figura 3B mostra um número menor de clusters e uma melhor separação deles, o que sugere que eles são capazes de cobrir e definir melhor os nós apresentados. Por outro lado, a Figura 3C mostra um maior número de clusters com menor número de nós neles, isso pode ser atribuído ao número de resultados obtidos e as ocorrências entre as palavras, desta forma não é possível identificar visualmente qual tópico específico corresponde a cada um dos clusters das Figuras 3A e 3C, o que dificulta sua análise.

Com base nos resultados apresentados para a Equação de Busca 2, pode-se concluir que nessas buscas a grande relação, ordem e separações dos clusters sugerem que as nanopartículas de óxido de zinco têm uma influência marcante nos processos de remoção de metais pesados da água. Também, com base nos resultados apresentados nos mapas obtidos pelo software *Vosviewer*, foi demonstrado que há uma maior concordância e correlação entre os resultados obtidos na base de dados *WoS* com as Equações de Busca 1 e 2, o que sugere que uma análise mais profunda por meio do programa *CiteSpace* desses resultados permitirá obter mais informações sobre o estado de desenvolvimento e eficiência da tecnologia.



**Figura 4** Mapeamento dos resultados obtidos na base de dados *Web of Science* por correspondência de palavras-chave a partir de citações com representação de clusters agrupados por cores e classificados por meio do software *CiteSpace* para: A) a equação de busca 1 e B) a equação de busca 2 (direita).

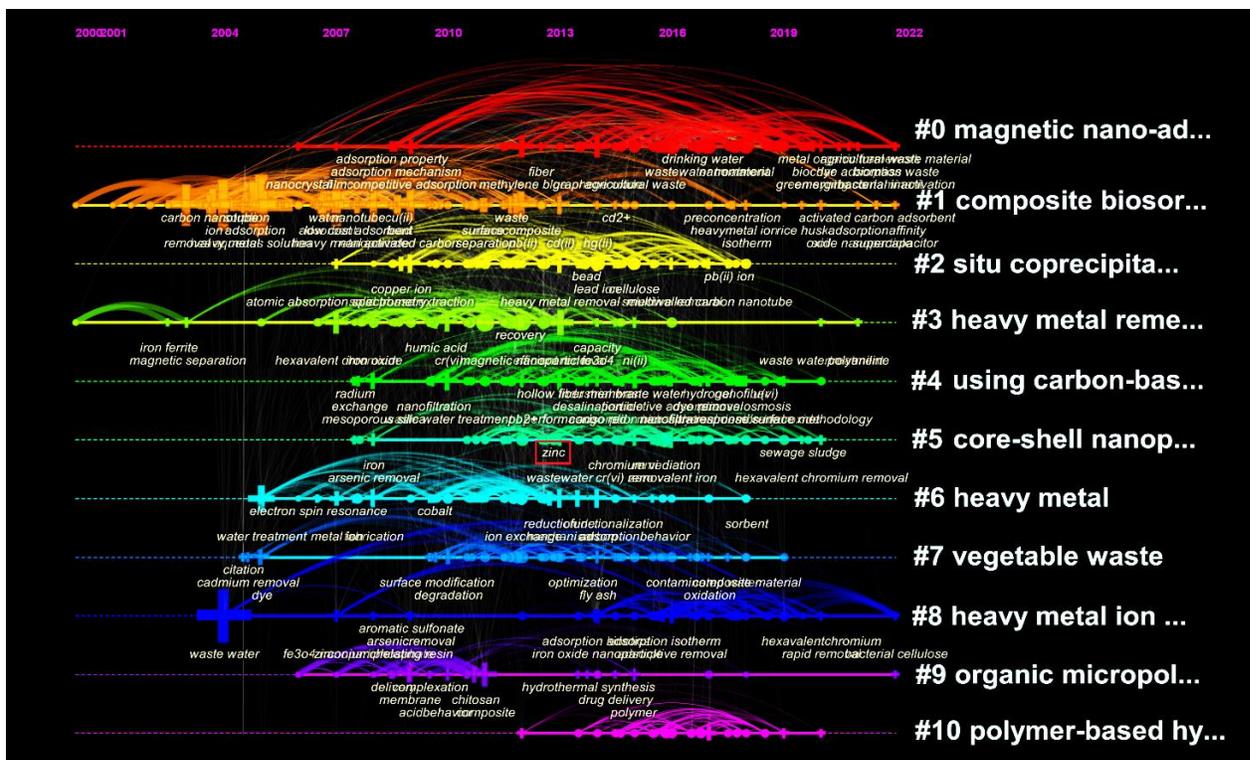
Fonte: Elaborado pelo autor.

No software *CiteSpace*, antes de inserir os dados é preciso organizar as variáveis que vão determinar a qualidade do gráfico e a distribuição dele. Algumas delas são a

faixa do tempo em que o programa vai tomar os documentos, neste caso o software toma o artigo mais velho até o mais novo; no processamento do texto, foram inseridas na fonte dos termos o título, o resumo e as palavras estabelecidas pelo autor (DE); nos tipos de nodos, as opções de Referências e palavras foram selecionadas.

A Fig. 4 mostra os resultados obtidos para a Equação de Busca 1 (Fig. 4A) e a Equação de Busca 2 (Fig. 4B). Em primeiro lugar, pode-se observar que o software *CiteSpace* além de apresentar visualmente os clusters, consegue intitular e classificar cada um deles em torno dos nós que possuem, o que permite obter uma ideia e visão do seu conteúdo e sua área de enfoque. Alguns dos parâmetros gerados pelo programa no momento do mapeamento são conhecidos como Modularidade (Q), Média Ponderada da Silhueta (S) e Média Harmônica (Q, S); o último é a média dos dois anteriores, os outros dois estão relacionados em termos de variação em sua estrutura e proximidade. Os valores para a média harmônica (Q, S) para a Fig. 4A e a Fig. 4B são 0,6599 e 0,6781 respectivamente, o que indica um grau não tão alto de distanciamento entre os clusters ao longo da sua estrutura. Por outro lado, as semelhanças entre os valores da média harmônica para ambas as buscas mostram uma grande precisão em termos dos resultados obtidos na base de dados WoS como foi relatado de forma visual nos mapas de ocorrência obtidos pelo software *VosViewer* (DING; YANG, 2020).

Essas análises estatísticas simples permitem dar validade nas pesquisas realizadas e sua comparação, porém, o objetivo principal é determinar o estado de desenvolvimento de tecnologias com nanopartículas de ZnO para remoção de metais pesados em águas poluídas ainda não foi abordado, o que torna necessário o uso de outra ferramenta dentro do mesmo software conhecido como *timeliner* que oferece um mapa completo ao longo do tempo para cada um dos clusters, este gráfico para as equações de busca 1 e 2 está apresentado na **Figura 5** e **Figura 6**, respectivamente.



**Figura 5.** Linha do tempo de cada um dos clusters gerados a partir dos resultados obtidos na base de dados Web of Science com as palavras-chave mais utilizadas e com base nas citações feitas no intervalo de 2000-2022 para a equação de busca 1.

Fonte: Elaborado pelo autor.

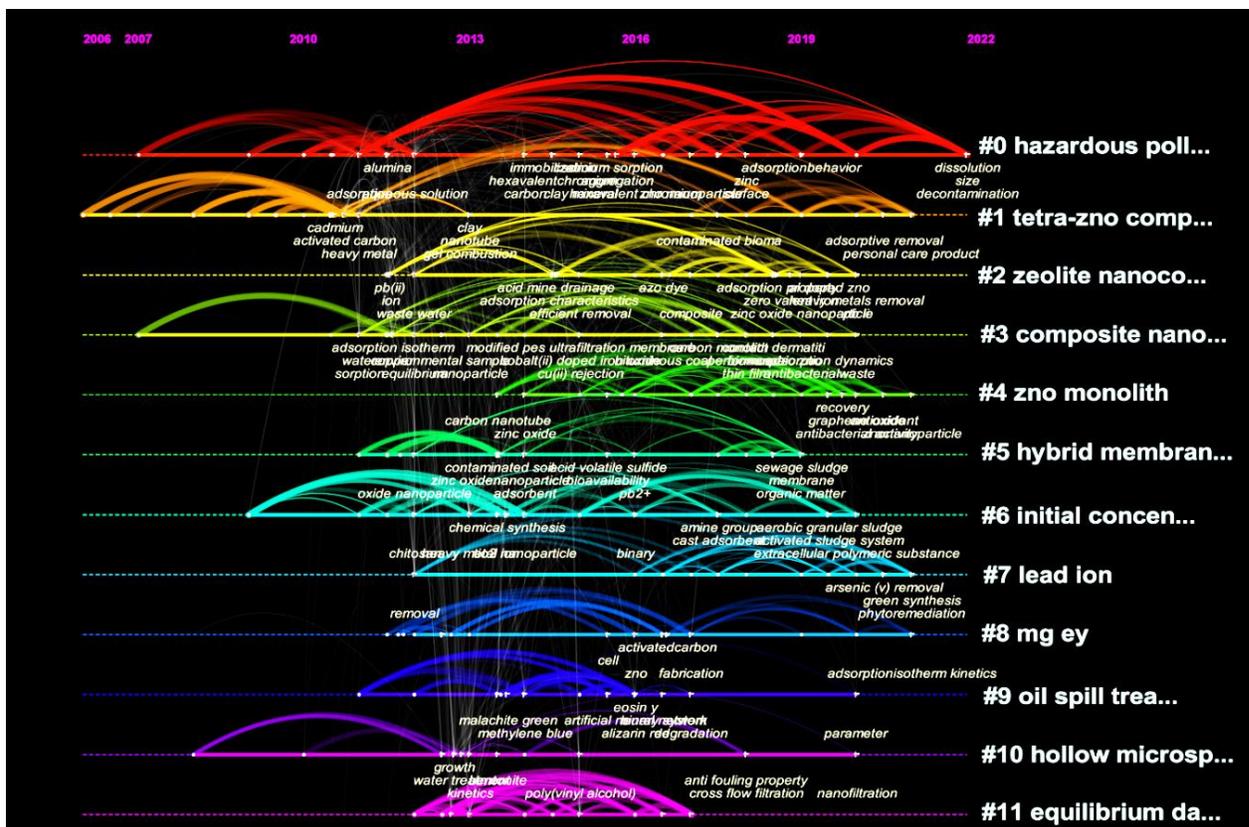
Analisando a **Figura 5**, verifica-se a presença da palavra zinc no cluster **#5 Core-shell nanoparticles**, que pode estar relacionado a pesquisas mostradas na literatura onde a superfície de nanopartículas de óxido de zinco foram modificadas ou utilizadas como dopantes para outros tipos de materiais formando assim estruturas de núcleo-couça, favorecendo as porcentagens de remoção de metais ou contaminantes em solução (MOHAMED et al., 2021; SAAD et al., 2018; SHARMA et al., 2019; ZHAI et al., 2010). Além disso, é possível observar que as primeiras investigações na área onde foi constatado o uso do zinco nas investigações foram por volta do ano de 2007 a 2020, atualmente não há desenvolvimentos de estudos na área que possam sugerir, talvez, uma vista da baixa eficiência nesse tipo de processo ou pode ser visto como uma oportunidade de busca de novas invenções na área.

Uma rápida análise pode ser feita de outros tipos de clusters que são altamente relevantes ou, ao contrário, ficaram sem muita presença de pesquisa nos últimos anos, por exemplo, o cluster denominado #0 Magnetics Nano-adsorbents teve seu início por volta de 2007 e nos últimos 10 anos, houve um aumento significativo em suas pesquisas, o que torna esta área de estudo um potencial em desenvolvimento. O artigo mais relevante é reportado neste cluster com ao redor de 919 citações onde um novo nanomaterial magnético de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  amino-funcionalizado com uma estrutura núcleo-courça foi desenvolvido com o objetivo de remover Cu (II), Pb (II) e Cd (II) de meios aquosos (WANG et al., 2010).

Um comportamento contrário é observado no cluster denominado #2 In-situ co-precipitação, que registra investigações no rango de 2007 até o 2018 sem apresentar citações ou novos trabalhos na área nos últimos 4 anos, isso sugere duas possibilidades: uma visão da baixa eficiência nesse tipo de processo ou pode ser visto como a oportunidade de buscar novas invenções na área. O trabalho com maior relevância nesta área tem foco no processo de eletrocoagulação (EC) para remoção de íons Cr(III) onde foi investigado a taxa de utilização de  $\text{Fe}^0$  gerado In-situ para estudar o mecanismo de remoção e otimizar o processo de EC (LU et al., 2016).

Um dos clusters mais influentes que se manteve até hoje é o #1 Composite Biosorbent, onde é apresentado o segundo artigo mais relevante com 850 citações, que se baseia na eliminação de íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  das soluções aquosas por meio de folhas de nanotubos de carbono (CNT) (MUBARAK et al., 2014; TOFIGHY; MOHAMMADI, 2011). Por volta de 2003, é encontrado um artigo com cerca de 609 citações onde é relatado o uso de um composto bioissorvente de quitosana e um biopolímero de glucosamina em alumina cerâmica com potencial de remoção de Cr (IV) (BODDU et al., 2003) e está mais relacionado às palavras de '*Recovery*' e '*Regeneration*'. Isso supõe uma alta perspectiva de uso e uma área interessante para desenvolvimento.

A fim de aprofundar na área de estudo identificada e observar os pontos fortes da tecnologia que foram tidos ao longo dos anos, a Figura 6 mostra a linha do tempo com base nos clusters obtidos na Fig. 4B com os resultados do banco de dados WoS para a Equação de Busca 2.



**Figura 6.** Linha do tempo de cada um dos clusters gerados a partir dos resultados obtidos na base de dados Web of Science com as palavras-chave mais utilizadas e com base nas citações feitas no intervalo de 2006-2022 para a equação de busca 2.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma ampla visão da Figura 6 sugere que há, certamente, uma maior relevância da utilização de tecnologias de nanopartículas de óxido de zinco no tratamento de íons metálicos. O Cluster de maior impacto **#0 Hazardous Polluents** contém os artigos com maior quantidade de citações e o mais novo na área: O primeiro, com 95 citações, propõe a preparação de nanocompósitos de zeólita/óxido de zinco pelo método de co-precipitação, o nanocompósito apresentou a adsorção de 93% de Pb (II) e 89% de As (V) a partir de uma solução aquosa sob pressão e temperatura ambiente (ALSWATA et al., 2017). O segundo artigo, que ainda não teve citações devido à sua produção recente, foca na sinergia causada pela síntese de NPs-ZnO com nanopartículas de óxido de grafeno que melhoraram a mobilidade dos íons Cr(VI) no nanohíbrido, melhorando assim a cinética de adsorção e a capacidade de remoção desses íons (SINGH et al., 2022).

Outra tecnologia que não tem sido muito relevante ao longo dos anos mas que tem um alto valor de desenvolvimento devido ao seu número de citações encontra-se no Cluster #5 Hybrid membranes, que apresenta 70 citações e baseia-se na preparação de compostos de óxido de grafeno-zinco para a adsorção de Cu (II), Pb (II) e Cr (III) de soluções aquosas (ZHAO et al., 2013), esses tipos de tendências mostram o potencial de desenvolvimento da área ou da tecnologia específica para continuar se desenvolvendo no futuro. Outra observação pode ser feita em torno dos da área #3 Composites Nano, que apresenta um comportamento em desenvolvimento ao longo dos anos muito semelhante ao apresentado pelos #1 Hazardous Polluents e que, conforme mostra a Figura 4B, seus Clusters apresentam uma grande proximidade. Isso sugere que existe uma correlação entre o uso de materiais ou compostos na escala nanométrica de óxido de zinco e o tratamento de poluentes perigosos.

Com base no que foi observado em torno dos resultados apresentados do estado da arte, podem ser propostas possíveis respostas às hipóteses levantadas. Com relação à eficiência dessas tecnologias, ainda não foi possível determinar valores quantitativos das investigações, porém foi possível determinar que as tecnologias com uso de nanomateriais ou nanocompósitos que incluem o uso de partículas de óxido de zinco apresentam uma estreita relação em torno do tratamento de poluentes perigosos. Além disso, pode-se concluir a partir deste estudo bibliométrico que o desenvolvimento dessas tecnologias tem apresentado estabilidade e relevância ao longo do tempo, conforme observado na Fig. 6.

Por outro lado, o buscador WoS apresentou a melhor correlação entre as equações de busca levantadas e o conteúdo desses resultados, que revelaram através dos mapas de ocorrências que as tecnologias de óxido de zinco têm uma relevância semelhante no tratamento de metais pesados de águas poluídas quando comparadas a tecnologias atuais de alta influência como o uso de materiais carbonáceos, polímeros ou híbridos. Por fim, o uso de nanopartículas de óxido de zinco foi localizado em uma área denominada nanopartículas 'core-shell', que teve início em 2007 e os estudos mais recentes são apresentados por volta de 2021.

Porém, para determinar sua prospecção tecnológica e fechar o ciclo em termos de seu estado de desenvolvimento, é necessária uma avaliação no estado da técnica; observar como essas tecnologias cresceram ao longo dos anos, qual é a qualidade das tecnologias que foram geradas e quais instituições ou empresas estão principalmente envolvidas com a área de estudo.

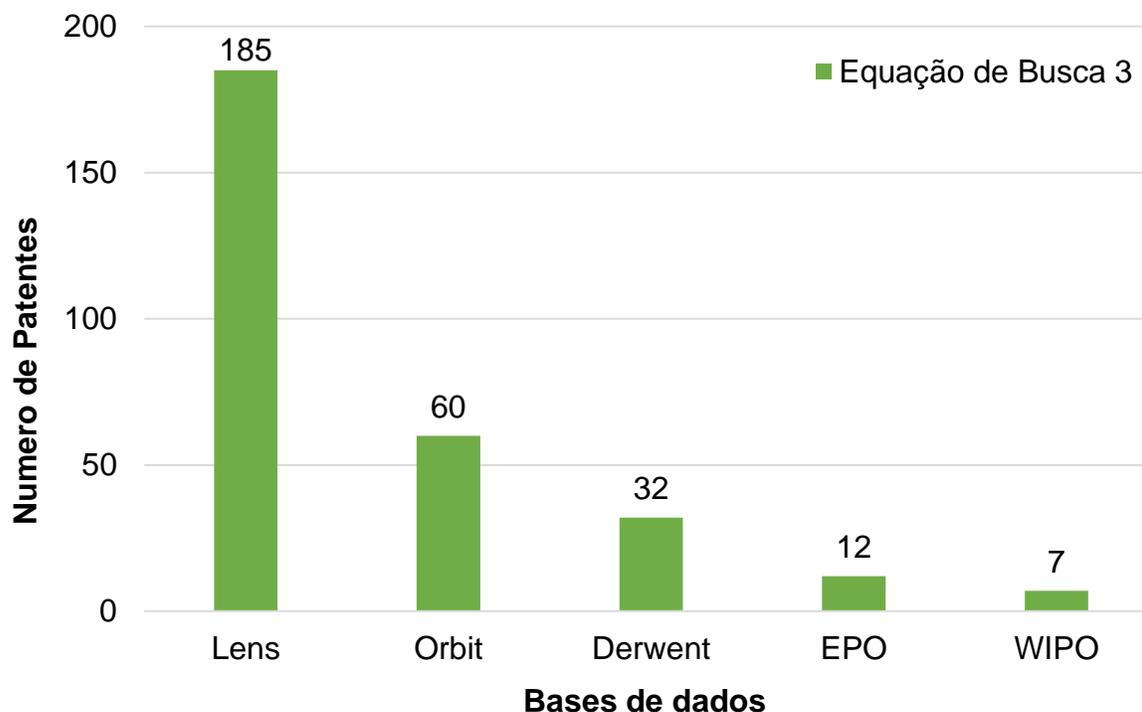
## 4.2 Prospecção tecnológica

A prospecção tecnológica baseada em patentometria fundamenta-se no número de patentes depositadas e concedidas ao longo dos anos, o que demonstra o crescimento da tecnologia e, por sua vez, como ela pode continuar-se desenvolvendo no futuro. Alguns indicadores que tomam como ponto de partida depósitos no Tratado de Cooperação de Patentes (PCT) ou número de citações são de grande ajuda para expor a relevância da tecnologia, tanto para continuar sendo explorada quanto para levá-la a outros estágios de desenvolvimento (OECD, 2009).

Os dados sobre as patentes a serem estudadas foram obtidos nas bases de dados de Derwent Innovations Index (DII), Lens.Org, European Patent Office (EPO), World Intellectual Property Organization (WIPO) e Questel Orbit. A equação de busca utilizada -Equação de Busca 3- é composta não só pelas palavras-chave já descritas na análise bibliométrica (Equações de Busca 1 e 2), mas também possui um delimitador tecnológico em torno da Classificação Internacional de Patentes (IPC) no caso específico B82Y.

(ZnO OR "Zinc Oxide" OR "Zn Oxide") AND nano\* AND ("heavy metal\*" AND (remo\* OR adsorp\*)) AND ("Water treatment" OR "aqueous solution" OR 'wastewater') AND B82Y\* **Equação de Busca 3.**

As 292 famílias de patentes obtidos nas bases de dados utilizadas estão registrados na Figura 5. Esses resultados, diferente das metodologias utilizadas na análise bibliométrica, serão utilizados para formar um repositório de patentes e serão comparados a fim de eliminar duplicatas, desta forma espera-se abranger o maior número possível de tecnologias na prospecção tecnológica.



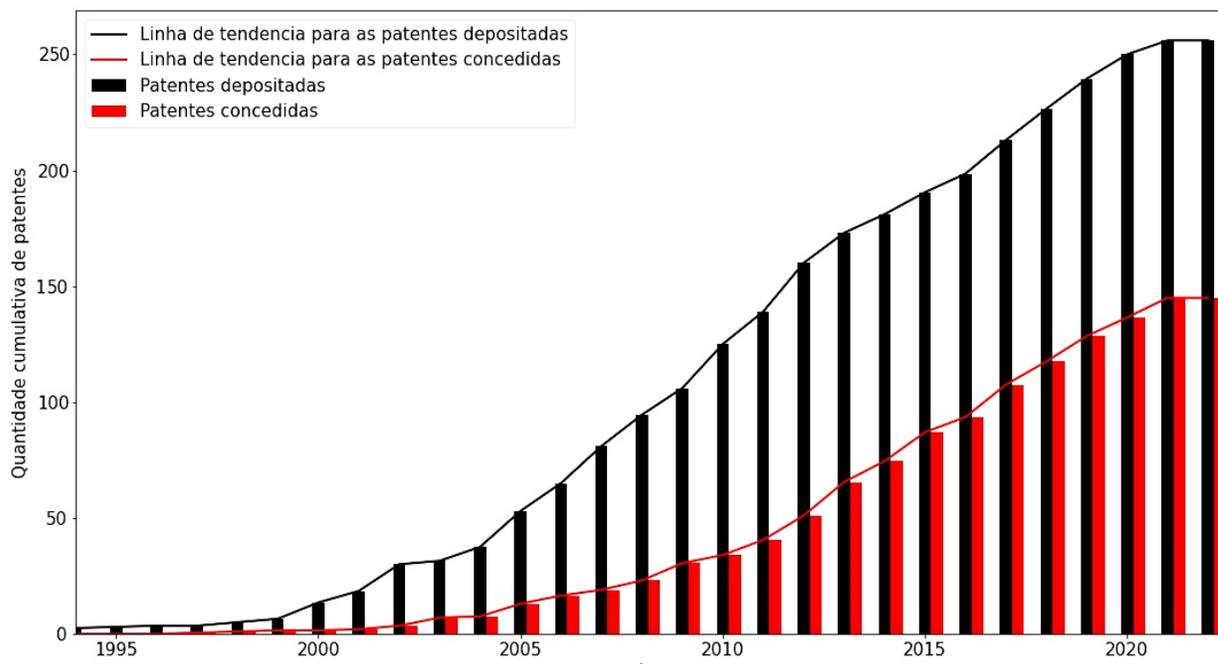
**Figura 7.** Quantidade de famílias obtidas usando a equação de busca 3 nas bases de dados Derwent World Patents Index (DWPI), Lens.Org, Questel-Orbit, European Patent Office (EPO) e World Intellectual Property Organization (WIPO).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser visto na Figura 7, o número de resultados obtidos nas bases de dados mostra foram diferentes, sendo que o maior valor foi para a base de dados com 185 famílias de patentes, seguido pela base Questel-orbit 60, Derwent 32, EPO 12 e 7 na WIPO. Quando comparado o número de patentes encontradas com o número de artigos levantados sugere que o estado de desenvolvimento muito novo ou, ao contrário, um estado em que a tecnologia não se conseguiu desenvolver mais. Neste estudo de prospecção tecnológica, os dados são abordados de forma estatística, o que significa que não haverá aprofundamento nos documentos para conhecer a relevância ou proximidade de cada um com a tecnologia estudada.

Para conhecer o comportamento de desenvolvimento dessas famílias de patentes nos últimos anos, foi feito um diagrama cumulativo onde se busca observar sua relação

de crescimento em termos do número de patentes depositadas ou concedidas a cada ano, esses resultados estão registrados na Figura 8.



**Figura 8.** Gráfico de barras cumulativo para o número de patentes registradas ao longo dos anos em tecnologias de remoção de metais pesados com materiais contendo nanopartículas de óxido de zinco. Em vermelho, o número acumulado de patentes concedidas e em preto, o número acumulado de patentes depositadas.

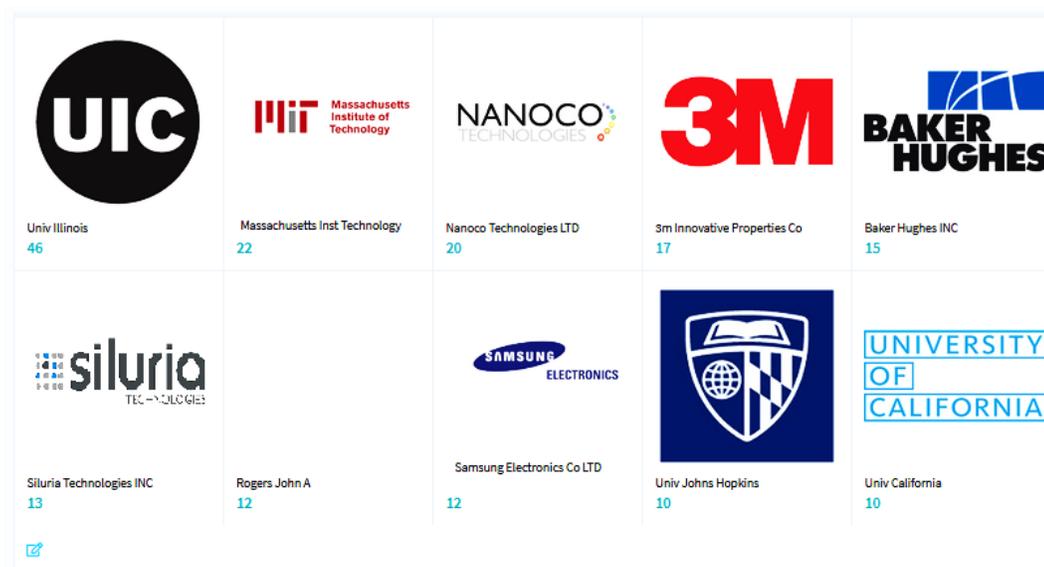
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 8 mostra uma tendência crescente a partir do ano 2000 onde se observam pequenos patamares em torno dos anos 2005 e 2015, isto refere-se aos diferentes estados tecnológicos que a área de estudo teve em torno do desenvolvimento de novas invenções que favoreceram o depósito de novas tecnologias. Nos últimos 5 anos existe uma tendência para um aumento de número de patentes depositadas e concedidas. Em termos de patentes concedidas, pode-se analisar visualmente uma tendência de crescimento e uma proximidade média do número de famílias de patentes depositadas (SPEZIALI; DA SILVA NASCIMENTO, 2020).

Uma das tecnologias mais relevantes com o número de patente CN109277074A baseia-se em fornecer um método de preparação de material de adsorção de íons metálicos, com nanopó de óxido de zinco e óxido de titânio e dado que a estrutura dos

nanotubos de titânio possui uma grande área de superfície específica, seu contato com o material ZnO aumenta, para melhorar a eficiência de adsorção do material contra íons metálicos. Em 2016, a patente US10864498B2 mostra um material composto por uma espuma porosa à base de grafeno e compreendendo partículas inorgânicas porosas e nanopartículas de óxido metálico como ZnO distribuídas por toda a matriz de espuma. Por fim, no início do crescimento tecnológico em 2005 está o depósito de patente US 2005/0227075 A1 que está relacionada a uma composição compreendendo nanopartículas derivadas com nanopartículas de ZnO que possuem um sequestrante de íons metálicos anexado, também se refere a um aparelho que compreende as referidas nanopartículas derivadas nanopartículas e um método para remover ferro de um meio líquido por contato do referido meio com as nanopartículas derivatizadas.

Os principais titulares de essas tecnologias relatadas são mostrados na Figura 9. Nomes de instituições e empresas com alta relevância mundial podem ser vistos na Figura 9, universidades como o MIT, Universidade de Illinois e indústrias como Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M) e Baker Hughes.



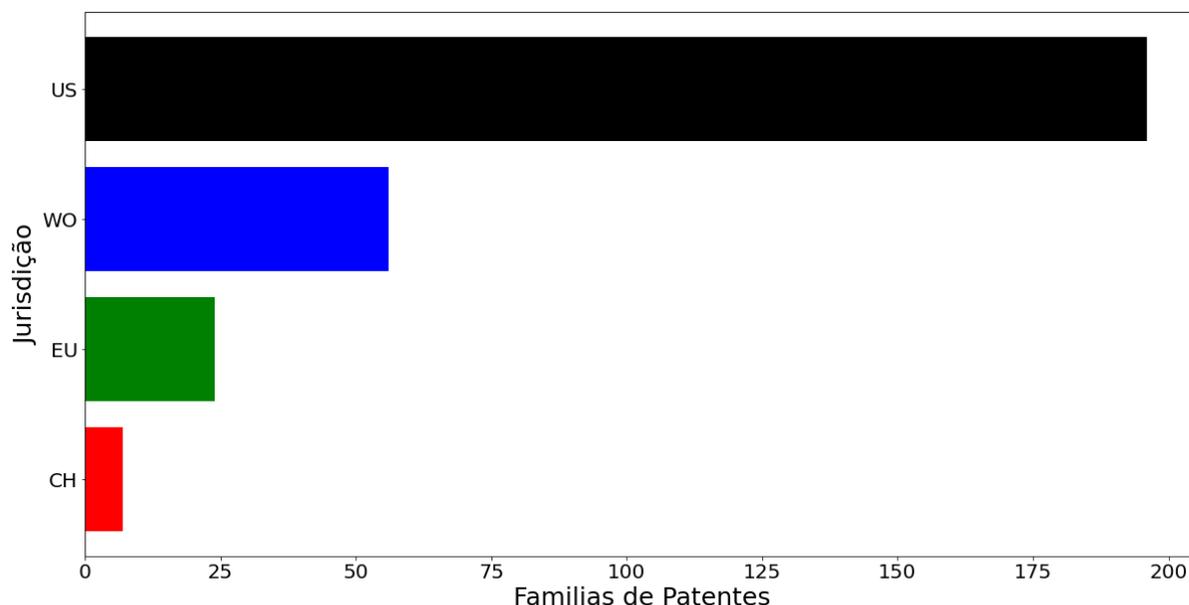
**Figura 9.** Principais titulares das patentes estudadas com base nas tecnologias de remoção de metais pesados da água por meio do uso de nanopartículas de óxido de zinco.

Fonte: Lens.org.

Outra tendência que pode ser observada na Figura 9 é a diferença entre o número de empresas e o número de instituições de ensino. Neste caso, 4 dos 10 maiores aplicantes da área pertencem a instituições de ensino e outros 5 são empresas, o aplicante restante neste caso pode ser agrupado como 'outros' por ser, provavelmente, um aplicante independente da tecnologia. Em relação ao total de famílias, observa-se que as 4 instituições possuem em conjunto 88 famílias de patentes que correspondem a 30% do total, por outro lado, as empresas representam 26,37% do total com 77 famílias de patentes. Esses resultados mostram que as instituições acadêmicas são ligeiramente maiores produtoras de tecnologia do que as empresas, sua proximidade pode ser atribuída à geração de interações universidade-empresa ou às oportunidades que os países apresentam em relação à transferência de tecnologia.

Para a avaliação do nível de maturidade tecnológica ou *Technology Readiness Level* por sua sigla em inglês TRL, são levados em consideração tudo o que foi estudado em torno do crescimento da tecnologia nos anos, seus trabalhos mais relevantes e os principais requerentes e desenvolvedores da tecnologia. Esta escala, desenvolvida pela NASA, sugere com os resultados obtidos, que para a remoção de metais pesados de matrizes de água contaminadas através do uso de nanopartículas de óxido de zinco, um estado de maturidade tecnológica do TRL3 associado a trabalhos como provas de conceito e protótipos em laboratório escala e que supõe o início de um desenvolvimento tecnológico para testes de validação em ambientes relevantes (TRL4). Os resultados sugerem a existência de desenvolvimento de tecnologias em todas as etapas TRL, desde early stage TRL 2-3 em universidades e TRL 9 mais o grande investimento e o interesse no desenvolvimento desse tipo de tecnologia e possíveis aplicações industriais (HIRSHORN; JEFFERIES, 2016).

Uma perspectiva do ponto de vista das oportunidades para a internacionalização da tecnologia pode ser vista na Figura 9, uma vez que 7 das 10 empresas/universidades apresentadas são de origem estadunidense. Esses resultados podem ser comparados com os países onde as famílias de patentes apresentadas foram depositadas, os resultados obtidos são apresentados na Figura 10.



**Figura 10.** Jurisdição dos depósitos das famílias de patentes para a tecnologia em estudo. Em preto, Estados Unidos (EUA); em azul, WIPO (WO); em verde, Europa (UE) e em vermelho, China (CH).

Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 10, pode-se observar que os Estados Unidos possuem o maior número de patentes depositadas em seu território nacional, isso concorda com os resultados analisados em torno dos depositantes, o que sugere um grande interesse por parte do país em torno de tecnologias na remoção de metais pesados por NPs-ZnO. De outro ponto de vista, pode ser visto como um país com um mercado competente na área e um alto nível de risco em termos de desenvolvimento de tecnologias jovens, o que, por outro lado, deixa países Europeus e China que possuem baixa quantidade de depósitos de famílias de patentes como mercados com grandes oportunidades de desenvolvimento tecnológico. Essas análises podem ser apoiadas por estudos de mercado, que, para o foco do presente trabalho não serão contemplados.

As tendências e padrões de comportamento apresentados pelas patentes ao longo do tempo, porém o cálculo de indicadores com base nos resultados obtidos, consegue mostrar as oportunidades e a promoção de pesquisas em torno do uso de

NPs-ZnO para a remoção de metais pesados. Os valores obtidos para cada indicador são mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Indicadores baseados nas patentes obtidas nas pesquisas realizadas para a prospecção tecnológica de nanopartículas de óxido de zinco na remoção de metais pesados da água<sup>1</sup>.

Tecnologia em estudo	Indicadores Porcentuais				
	PCT/PD <sup>2</sup>	PC <sup>3</sup> /PD	PA <sup>4</sup> /PD	PD5 <sup>5</sup> /5	
				2005-2010	2017-2022
Nanopartículas de óxido de zinco na remoção de metais pesados das águas contaminadas	27,85	58,73	92,27	19,8	9,8

1. Em base a (SPEZIALI; DA SILVA NASCIMENTO, 2020) e (COLECCHIA, 2006)

2. Patentes Depositadas (PD); 3. Patentes Concedidas (PC); 4. Patentes Ativas (PA); 5. Patentes Depositadas nos últimos 5 anos (PD5)

Com relação aos valores apresentados na Tabela 3, observa-se o indicador PCT/PD, que permite observar o número de patentes que foram registradas no tratado de cooperação de patentes (PCT) ao longo dos anos. Este valor sugere que, a cada 100 patentes depositadas, 28 delas são no PCT, isso mostra que a expansão a nível internacional ainda é jovem, pois altos valores no PCT/PD indicariam que a tecnologia tem uma tendência a ser mais madura e protegida a nível mundial. O PC/PD mostra a proporção de patentes que foram concedidas ao longo dos anos, este valor sugere que 59 em cada 100 patentes são concedidas, o que revela uma boa tendência para a proteção de invenções na área. Em relação às patentes PA/PD, foi demonstrado que 92% das patentes ainda estão dentro do seu tempo de aplicação e os responsáveis por cada uma delas ainda conseguem realizar as aplicações dessas tecnologias.

Por fim, é apresentado o indicador PD5/5, que apresenta uma média das patentes depositadas nos últimos 5 anos para observar as oportunidades de crescimento de novos estágios de desenvolvimento. A faixa de 2017 até 2022 mostra que há uma média de 9 patentes por ano, o que sugere que a tecnologia ainda não está em seu estágio ótimo de crescimento, pois quando comparado com o PD5/5 para o intervalo de 2005 a 2010, uma diferença é observada de 10 patentes depositadas, isso sugere que a tecnologia

está possivelmente próxima de um novo estágio de desenvolvimento e que apresenta grandes oportunidades de pesquisa.

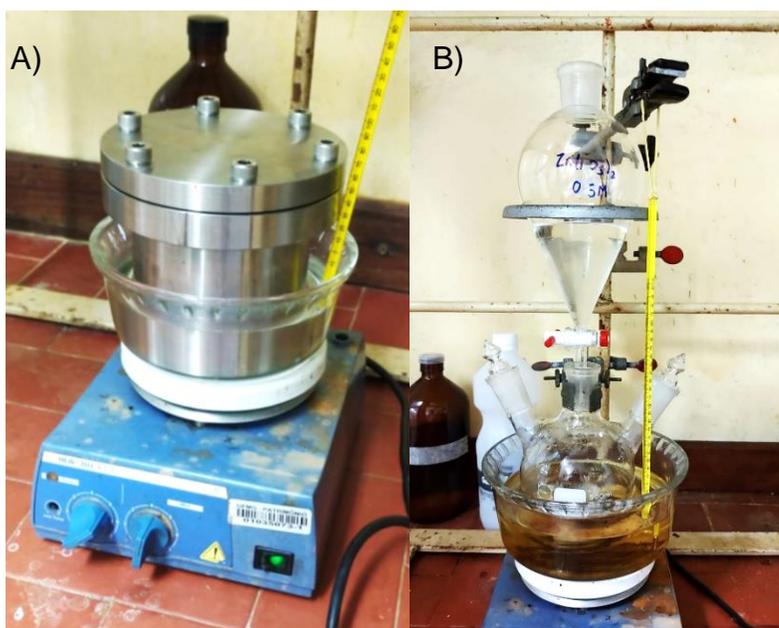
Como conclusão, em relação às hipóteses levantadas, os resultados mostraram que as tecnologias para a remoção de metais pesados da água estão estritamente relacionadas às nanopartículas de óxido de zinco e que a proteção dessas invenções mostra que possui um alto grau de aplicação industrial. Em termos de desenvolvimento tecnológico, as nanopartículas de óxido de zinco na remoção de metais pesados da água apresentam uma tendência de crescimento por volta do ano de 2005 até por volta do ano de 2019 e que tem apresentado diferentes estágios de desenvolvimento, o que sugere a possibilidade de apresentar um novo estado de desenvolvimento nos próximos anos. Por fim, pode-se dizer que a prospecção tecnológica de nanopartículas de óxido de zinco na remoção de metais pesados em água é uma área de pesquisa promissora devido à tendência de concessão de patentes na área e ao desenvolvimento de uma quantidade significativa de trabalhos investigativos ao longo dos anos e que possíveis pesquisas podem se tornar relevantes para a obtenção de novos processos e produtos.

## 5 CAPÍTULO 3 – Resultados e discussão

Este último capítulo apresenta os resultados da preparação, caracterização físico-química e teste de adsorção de nanopartículas de óxido de zinco. Também mostra uma comparação sobre o efeito da liofilização nas características físico-químicas e sua adsorção de alguns metais da água. Por fim, estão sendo propostas perspectivas futuras com base nos resultados apresentados.

### 5.1 Síntese das nanopartículas de ZnO

As NPs-ZnO foram preparadas seguindo as montagens mostrados na Figura 11. Para A) Hidrotermal e B) co-precipitação. A quantidade de nanopartículas obtidas pelos métodos de co-precipitação e síntese hidrotermal com base na quantidade de precursor foi de 37,80 e 35,49%, respectivamente. Por outro lado, as nanopartículas submetidas ao processo de secagem via liofilização gerou 56% e 43% para as reações de co-precipitação e hidrotermal, respectivamente. Com essa porcentagem podem ser calculadas as quantidades de água residual ou impurezas por meio dos análises termogravimétricos posteriormente.

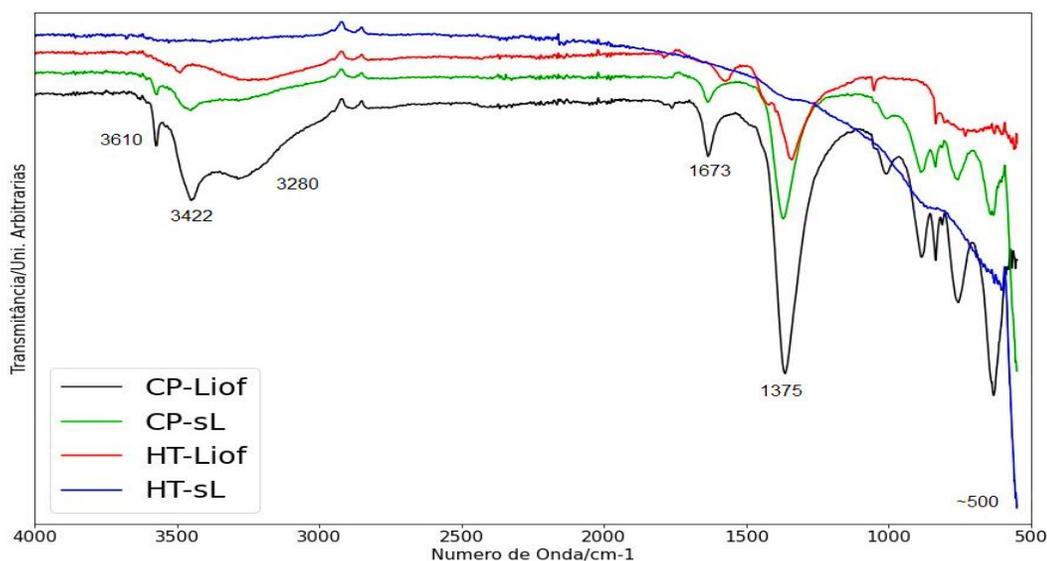


**Figura 11.** Montagem da preparação das nanopartículas de óxido de zinco pelos métodos A) Hidrotermal e B) co-precipitação.

## 5.2 Caracterização Físico-química das nanopartículas de ZnO

### 5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

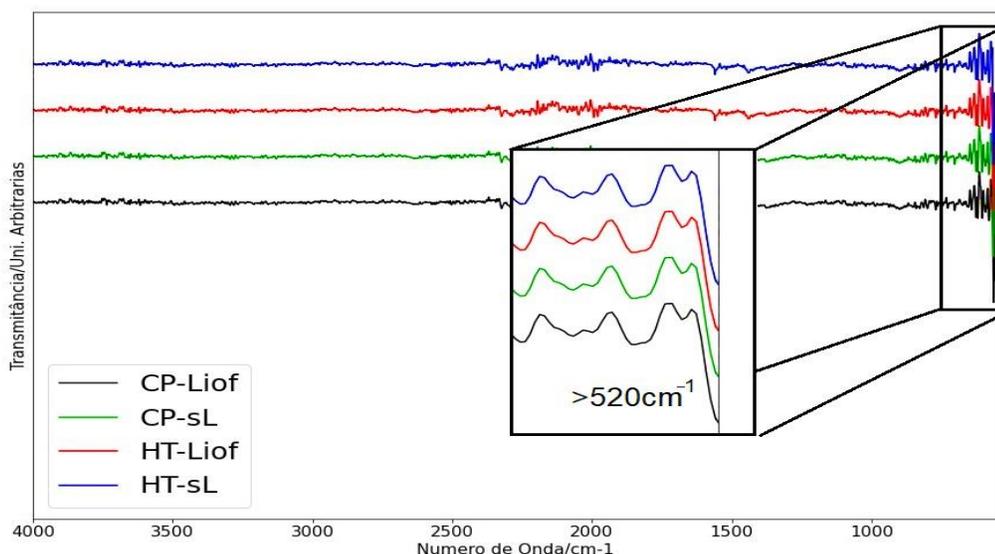
Na Figura 12 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas pelos métodos hidrotérmico e de co-precipitação com e sem secagem por liofilização. Os espectros de CP-Liof, CP-sL e HT-Liof das nanopartículas de óxido de zinco mostram vibrações em  $3610\text{ cm}^{-1}$ ,  $3422\text{ cm}^{-1}$ ,  $3280\text{ cm}^{-1}$ ,  $1673\text{ cm}^{-1}$  e  $1375\text{ cm}^{-1}$ , porém o HT-sL apresenta só uma banda perto dos  $500\text{ cm}^{-1}$ . As bandas observadas em  $3422\text{ cm}^{-1}$  e  $3610\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos simétricos e assimétricos -OH das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  na superfície das nanopartículas de óxido de zinco e espécies  $\text{OH}^-$ , a banda em  $3280\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída aos modos de estiramento -OH formando ligações de hidrogênio com água (VAN DE WALLE, 2000). A banda em  $1673\text{ cm}^{-1}$ , pode ser associada ao modo de vibração de deformação em tesoura de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , sugerindo a presença de adsorção de água das nanopartículas pertencentes a resíduos de síntese e que foram provavelmente favorecidas pela liofilização do material de acordo com trabalhos da literatura (NOEI et al., 2008).



**Figura 12.** Espectroscopia de absorção na região infravermelho das nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) preparadas. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof).

Analisando o espectro de adsorção na região do infravermelho das nanopartículas HT-sL na Fig. 12, não foram observadas bandas na região de  $1000\text{cm}^{-1}$  até  $4000\text{cm}^{-1}$ , o que descarta a possibilidade de adsorção de água na síntese e que seu método de secagem em estufa até  $120^\circ\text{C}$  foi suficiente para remover essas moléculas que foram apresentados nas outras sínteses. No entanto, bem como as NPs-ZnO preparadas por CP-sL, é notório a presença de um modo vibracional próximo de  $500\text{cm}^{-1}$  que é atribuído ao estiramento tetraédrico do Zn-O, o que não é claramente observado nas nanopartículas de óxido de zinco que foram submetidas a processos de liofilização (HT-Liof e CP-Liof), isso pode ser atribuído a esses mesmos processos de secagem a frio que já são relatados pela literatura que geram estruturas amorfas e podem chegar a mascarar essas vibrações, essa amorfização pode verificar-se por meio de outras técnicas de caracterização como DRX ou microscopia (MCCLUSKEY et al., 2002).

Foi realizado um aquecimento até  $600^\circ$  para todas as amostras a fim de remover as moléculas de água e outros contaminantes que pudessem estar presentes, além disso, espera-se poder observar o estiramento do Zn-O para as nanopartículas de óxido de zinco que foram submetidas a liofilização, os resultados são mostrados na Fig. 13.



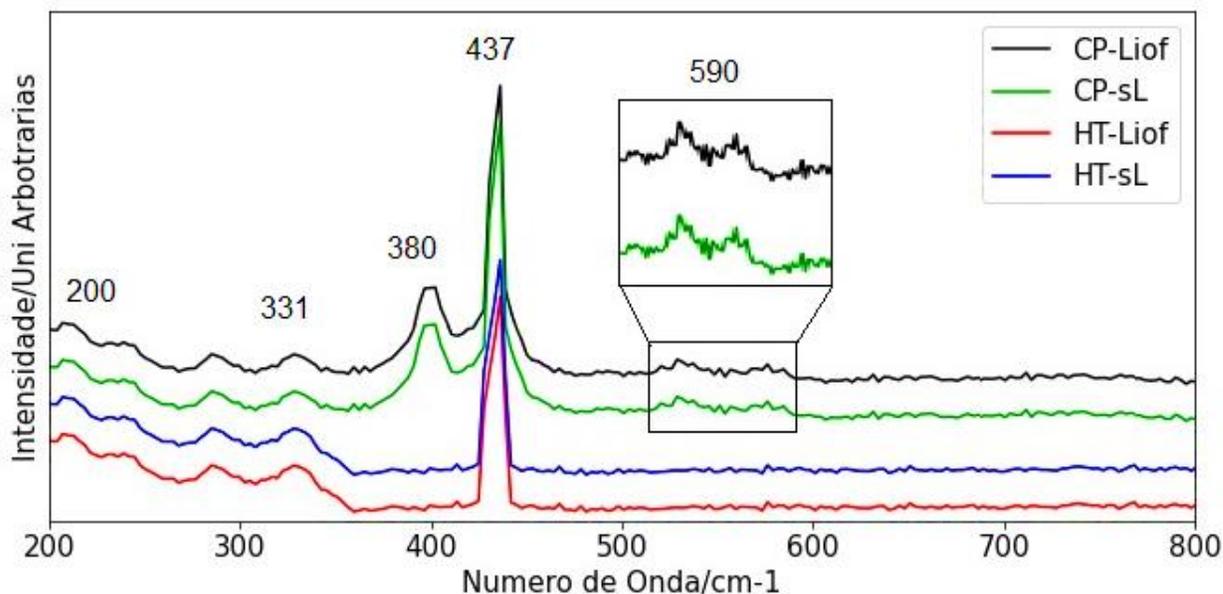
**Figura 13.** Espectroscopia de absorção na região infravermelha das nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) preparadas com aquecimento até  $600^\circ\text{C}$ . Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof).

Na Figura 13, um padrão semelhante é observado nos modos vibracionais para os 4 materiais estudados, uma vez que os processos de sinterização ou térmicos permitem obter estruturas mais cristalinas (MAITI et al., 2009), neste caso amplia-se a possibilidade de que os métodos de liofilização realizados tenham gerado certo grau de amorfização em as nanopartículas, este fenômeno pode ser corroborado pelos espectros de DRX. Além disso, os picos identificados na Fig.12 não são observados, o que leva à conclusão de que esses processos de secagem foram insuficientes para a remoção do teor de água identificado nas NPs-ZnO preparadas. Por outro lado, a vibração identificada como o estiramento do Zn-O é observada em valores inferiores a  $540\text{cm}^{-1}$  para todas as amostras preparadas (WAHAB et al., 2007), o que dá maior suporte à caracterização das nanopartículas de óxido de zinco, porém, mesmo o uso de outras caracterizações é necessário para poder mostrar a presença de nanopartículas de óxido de zinco.

### 5.2.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das nanopartículas de óxido de zinco preparadas por meio de co-precipitação e hidrotérmal sem liofilização e liofilizadas estão apresentados na Figura 13.

Analisando a Figura 13, nos espectros pode se apreciar visualmente que houve pequenas mudanças quando os processos de preparação são comparados. Analisando o espectro das nanopartículas obtidas por métodos hidrotérmicos e de co-precipitação, verificam-se sinais em torno de  $200\text{cm}^{-1}$ ,  $331\text{cm}^{-1}$ ,  $380\text{cm}^{-1}$  e  $437\text{cm}^{-1}$  todos esses picos correspondem ao estabelecido pela literatura para uma unidade cristalina de Wurtzita característica de nanopartículas de óxido de zinco (DAMEN; PORTO; TELL, 1966).

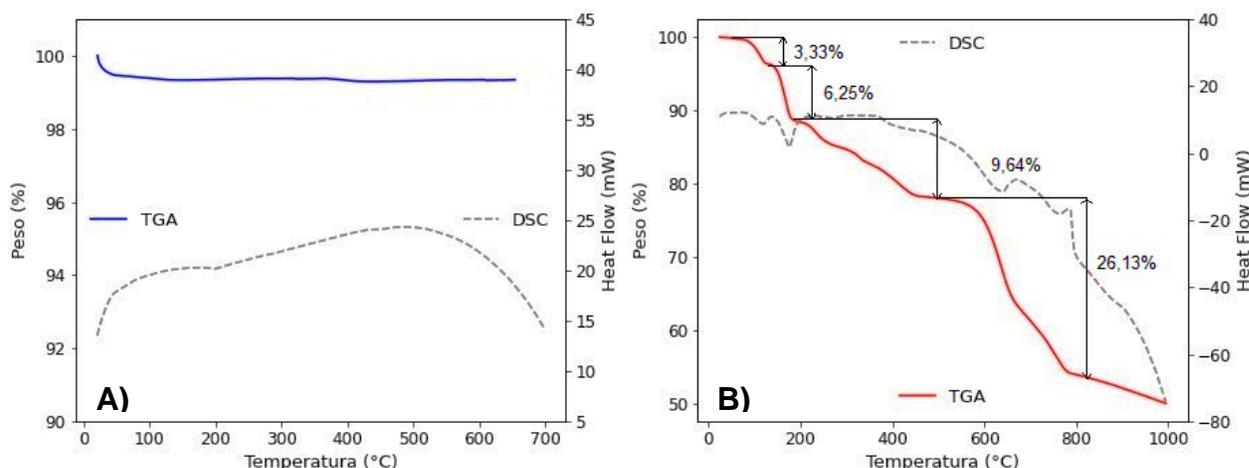


**Figura 14.** Espectros Raman das nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof).

Os modos vibracionais para Wurtzita são definidos pela teoria de grupos como  $A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E_1 + 2E_2$ . Esses modos vibracionais estão associados às bandas já descritas nos números de onda, por exemplo, o sinal mostrado em  $331\text{cm}^{-1}$  está associado aos modos de vibração polar  $A_1$ ; em  $438\text{cm}^{-1}$  encontram-se os modos de vibração  $E_1$  de alta e baixa frequência associados aos fônons óticos característicos de fases hexagonais de este tipo de cristal de óxido de zinco e pode ser associada uma longa banda de baixa intensidade em  $580\text{cm}^{-1}$  a um modo polar longitudinal assimétrico de  $A_2$  também associado a vacâncias de oxigênio (WANG et al., 2012). Essas descrições sobre os modos vibracionais já definidos pela teoria e associados aos espectros experimentais permitem observar as características fundamentais do cristal de Wurtzita obtido e que podem ser corroboradas com espectros de difração de raios X de todos os materiais sintetizados.

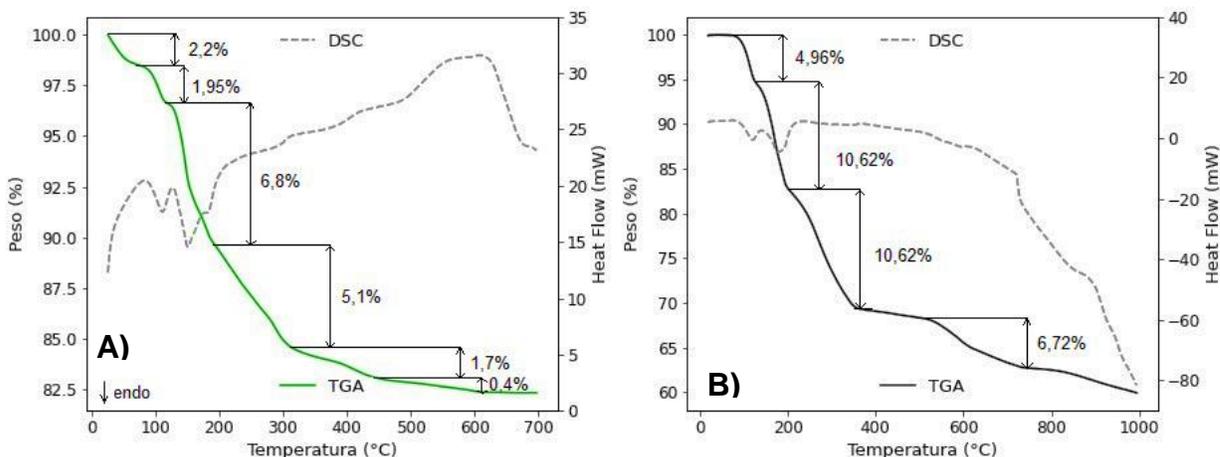
### 5.2.3 Análise Termogravimétrica e Calorimetria diferencial de varredura (TGA/DSC)

As nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas pelos métodos hidrotérmico e de co-precipitação sem secagem por liofilização e com secagem de liofilização foram submetidas a um análise de Termogravimetria (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC), os espectros obtidos são mostrados na figura 15 e figura 16.



**Figura 15.** Análise termo gravimétrica e calorimetria exploratória diferencial das nanopartículas de oxido de zinco (NPs-ZnO) preparadas pelo método hidrotérmico sem liofilização, HT-sL (esquerda) e hidrotérmico liofilizadas, HT-Liof (direita).

Na Figura 15A correspondente a HT-sL pode-se observar, em geral, uma estabilidade térmica com uma perda de massa entre 40 e 80°C (0,5% do total da massa associada a água residual na superfície) das NPs-ZnO. Pelo contrário, a Figura 15B correspondente a HT-Liof, mostra que as NPs-ZnO obtidas possuem uma instabilidade termodinâmica pela quantidade de perdas de massa ao longo do aumento da temperatura. Assim, entre 100 e 200°C pode ser associada uma perda de aproximadamente 10% da massa inicial correspondente as diferentes camadas de moléculas de água na superfície das nanopartículas, acima de 200 até 800°C as perdas de massa corresponde a resíduos de síntese como hidroxilas metaestáveis (GIRALDI et al., 2011; GONZÁLEZ et al., 2018).



**Figura 16.** Análise termo gravimétrica e calorimetria exploratória diferencial das nanopartículas de oxido de zinco (NPs-ZnO) preparadas pelo método de A) co-precipitação sem liofilização e B) hidrotérmica liofilizadas.

A Figura 16A e 16B mostra as NPs-ZnO preparadas por CP-sL e CP-Liof, respectivamente. Ambas amostras apresentam instabilidade térmica possivelmente gerada pelo método de preparação e secagem que, seguindo a literatura, a co-precipitação é um das metodologias de preparação com maior quantidade de defeitos sobre a superfície das NPs-ZnO (ADAM et al., 2018; DJURIŠIĆ et al., 2007).

Para CP-sL (Fig. 16A), existe três perdas de **2,2%**, **1,95%** e **6,8%** e para CP-Liof (Fig.16B), existem as mesmas três perdas de **4,96%**, **10,62%** e **10,62%**, ambas na faixa de 50 até 300°C e associadas a perda das diferentes camadas de moléculas de água na superfície das nanopartículas, isso também pode ser observado como uma mudança endotérmica no DSC na mesma faixa de temperatura. As perdas para CP-sL de massa de **5,1%**, **1,7%** e **0,4%** na faixa de 200 e 600°C são ser observadas no DSC como mudanças exotérmicas são associadas na literatura como decomposição de resíduos de síntese, neste caso, hidroxilas (KHAN et al., 2016).

Para CP-Liof, se observa finalmente uma última perda de massa de **6,72%** na faixa de 400 até 800°C associada à presença de impurezas nas NPs-ZnO principalmente a hidroxilas provenientes do excesso de base usado na síntese. Este tipo de impurezas e hidratação da superfície das nanopartículas pode ser corrigido com a redução térmica

em um ambiente controlado para não causar maiores defeitos na superfície como vacâncias de oxigênio ou átomos intersticiais.

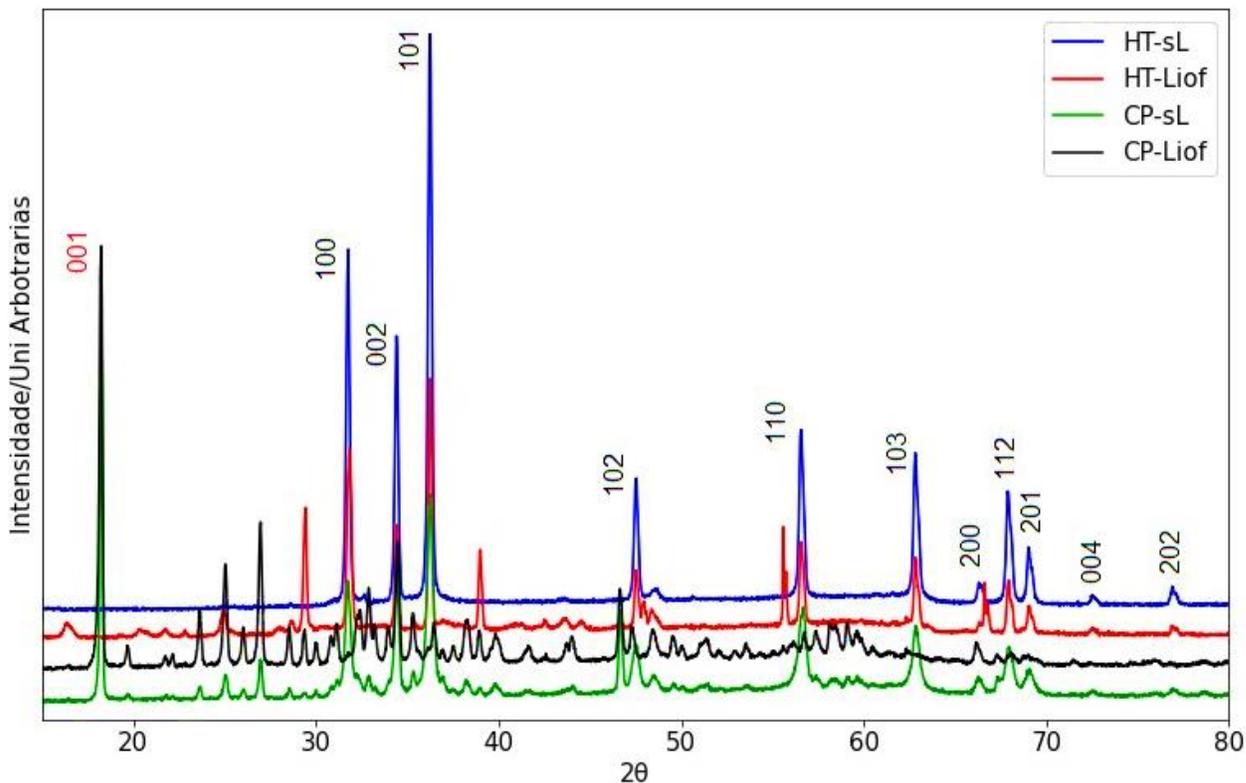
Em geral, as NPs preparadas por HT-Liof, CP-sL e CP-Liof apresentam uma instabilidade térmica causada pela quantidade de moléculas de água e hidroxilas na superfície. Este comportamento pode ser corrigido por diferentes métodos térmicos descritos na literatura, porém para o presente trabalho e aplicação, este tipo de resíduos pode favorecer as interações eletrostáticas sobre a superfície das NPs-ZnO aumentando a capacidade dos mecanismos de adsorção para cátions metálicos, por exemplo.

Os processos de secagem também foram um fator chave para a quantidade de água ou resíduos na superfície, pois os processos de liofilização mostram maior quantidade de água que os processos de secagem em estufa, isso pode ser explicado pelo aquecimento gerado nas NPs-ZnO. Por outro lado, este tipo de impurezas também vai afetar algumas propriedades das nanopartículas de ZnO como sua área superficial, potencial zeta ou seu valor de *'bandgap'*, esses valores vão ser conferidos em próximos análises.

#### **5.2.4 Difração de raios X**

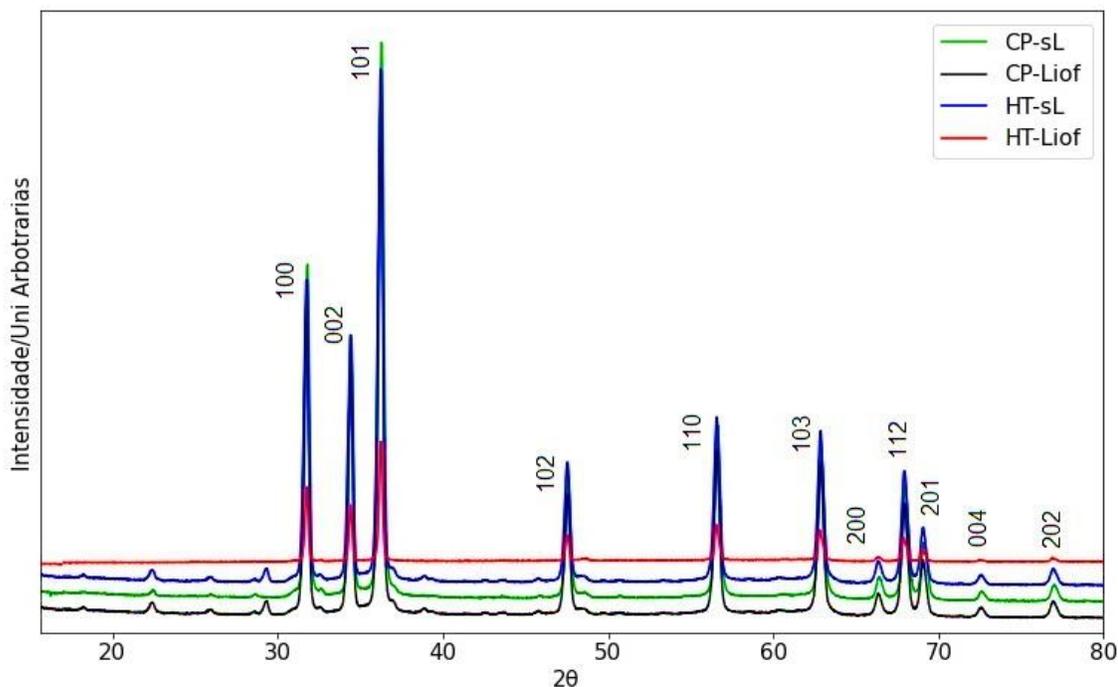
Os difratogramas de raios-X em pó das nanopartículas de óxido de zinco preparadas pelo método hidrotérmico e co-precipitação com e sem secagem por liofilização estão apresentados na Figura 17.

Análise da Figura 17 permite observar que as nanopartículas de óxido de zinco obtidas pelos métodos hidrotérmicos sem liofilização (HT-sL), hidrotérmicos com liofilização (HT-Liof), co-precipitação sem liofilização (CP-sL) e co-precipitação liofilizadas (CP-Liof) mostram picos em 31,5, 35,2, 36,9, 48,1, 57,2, 63,4, 68,7 e 69,6 2 $\theta$  graus que estão associados aos planos cristalinos 100, 002, 101, 102, 110, 103, 112 e 201 respectivamente. Esses picos são identificados e coincidem com os padrões de cristal Wurtzita de acordo com a biblioteca de software QualX usado na identificação (ALTOMARE et al., 2015) e trabalhos da literatura.



**Figura 17.** Difractogramas de raios X em pó das nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof).

Ainda, as nanopartículas de óxido de zinco obtidas pelos métodos HT-Liof, CP-sL e CP-Liof possuem picos de menor intensidade que não foram facilmente identificados, entre eles, se destaca um pico de grande intensidade para as NPs-ZnO preparadas por CP-sL e CP-Liof ao redor de 18,4  $2\theta$  graus associados ao plano cristalino de 001 como observado na Fig. 17, esse comportamento distanciam as nanopartículas do padrão de cristalinidade identificado de Wurzita e sugere a formação de novas fases cristalinas. É conhecido na literatura que um agregado composto por diferentes fases cristalinas de uma mesma substância pode ser conhecido como um policristal, esse tipo de material é caracterizado por sua irregularidade que pode gerar novas aplicações ou propriedades diferentes de sua estrutura cristalina mais próxima (BAUN, 1982; VAN DEN BERG; VERHEIJ; ARMOUR, 1980).



**Figura 18.** Difratogramas de raios X em pó das nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas após aquecimento até 600°. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof).

Com o intuito de estudar o efeito do aquecimento as nanopartículas de óxido de zinco preparadas por métodos hidrotérmicos e de co-precipitação com e sem secadas por liofilização foram aquecidas até 600°C. Os difratogramas de raios X em pó das NPs-ZnO após o processo de aquecimento estão apresentados na Figura 18.

Após a sinterização das nanopartículas de óxido de zinco, os difratogramas apresentados na Fig. 18 mostram o padrão de cristalinidade que foi identificado anteriormente como Wurtzita, que corrobora os resultados obtidos na espectroscopia Raman, onde ambas as sínteses geraram modos vibracionais para os cristais de Wurtzita. Por outro lado, também há concordância nos resultados obtidos na espectroscopia de absorção na região do infravermelho onde foram mostrados comportamentos de amorfização pelos processos de secagem com liofilização que é relacionado à obtenção de diferentes fases nas nanopartículas de óxido de zinco preparadas (MCCLUSKEY et al., 2002; SHEN et al., 2018; VAN DE WALLE, 2000).

**Tabela 4.** Tamanho do cristalito obtido por meio da equação de Debye-Scherrer das nanopartículas de óxido de zinco preparadas pelo método hidrotermal e de co-precipitação sem liofilização e liofilizadas após aquecimento até 600°.

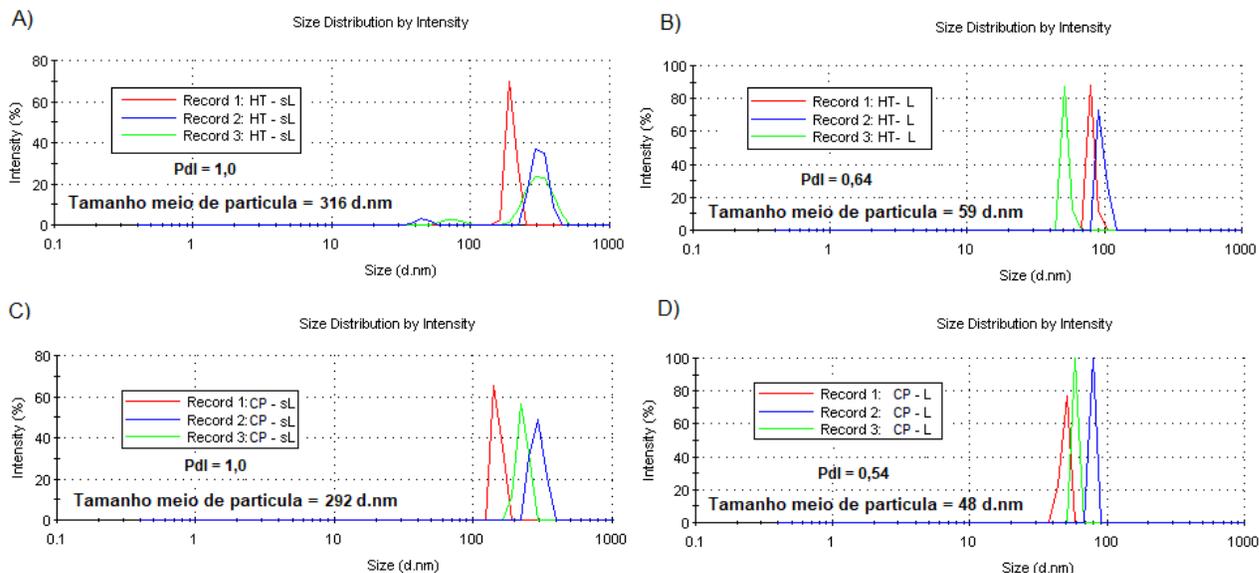
Secagem	Método de síntese	Rotulo	Tamanho do cristalito
Com e sem Liofilização	Hidrotérmico	HT-sL	30,65 nm
		HT-Liof	29,35 nm
	Co-precipitação	CP-sL	15,78 nm
		CP-Liof	13,43 nm
Liofilização com aquecimento até 600°C	Hidrotérmico	HT-sL	30,25 nm
		HT-Liof	26,09 nm
	Co-precipitação	CP-sL	23,80 nm
		CP-Liof	23,34 nm

Os tamanhos do cristalito de cada uma das sínteses e das amostras levadas até aquecimento de 600°C estão registradas na Tabela 4. Esses resultados mostram que o processo de aquecimento para as nanopartículas obtidas pelo método hidrotermal não mostra muita influência no tamanho de partículas em torno de 30nm. Embora valha a pena salientar que no caso das partículas obtidas pelo método de liofilização se observa um ligeiro aumento do tamanho de partículas de até 23,57 nm quando comparado às nanopartículas sem aquecimento de 13-15 nm, como consequência do aquecimento.

Esse crescimento nos tamanhos obtidos após a realização da sinterização das amostras já é descrito pela literatura, onde se observa um crescimento de até 50% de seu tamanho devido aos processos de aquecimento (SØNDERGAARD et al., 2011).

### 5.2.5 Diâmetro hidrodinâmico e potencial Zeta das NPs-ZnO

Na Figura 19 são mostradas as medições em triplicata (Record 1, 2 e 3) da distribuição do tamanho de partícula das nanopartículas de óxido de zinco preparadas por métodos hidrotérmicos e de co-precipitação com e sem secagem por liofilização em suspensão.



**Figura 19.** Distribuição do tamanho de partícula das nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas dispersas em água e em uma concentração de 0,1mg/mL. A) NPs-ZnO preparadas por métodos hidrotérmicos sem liofilização; B) NPs-ZnO preparadas por métodos hidrotérmicos liofilizadas; C) NPs-ZnO preparadas por métodos de co-precipitação sem liofilização e D) NPs-ZnO preparadas por métodos de co-precipitação liofilizadas.

Sabe-se da literatura que os processos de liofilização influenciam no tamanho e na morfologia final de um produto (NGOM et al., 2016; THIRUMAVALAVAN; HUANG; LEE, 2013). Para compostos inorgânicos, a etapa de congelamento induz a formação de núcleos cristalinos e a água ao redor dos sítios de nucleação se reúne para gerar cristais de diferentes formas e tamanhos, alguns fatores como a velocidade de congelamento, a composição dos produtos básicos, o teor de água, a viscosidade do coloide e a presença de substâncias não cristalizantes influenciam no subsequente processo de sublimação e são decisivos para determinar a forma e o tamanho final dos cristais.

Analisando a Figura 19, as NPs-ZnO preparadas por métodos HT-sL apresentaram um diâmetro médio de partícula de 316 nm, muito próximo ao valor obtido para CP-sL. Por outro lado, observou-se uma diminuição do diâmetro das partículas até aproximadamente 50nm quando as NPs-ZnO obtidas por HT e CP foram submetidas aos processos de secagem por liofilização (HT-Liof e CP-Liof, respectivamente). A diminuição do tamanho da partícula pode conferir melhores propriedades ao material e seu uso, neste caso, a obtenção de nanopartículas de aproximadamente 50nm sugere

maior área superficial quando comparado a nanopartículas com tamanhos em torno de 300nm (WANG; MUHAMMED, 1999).

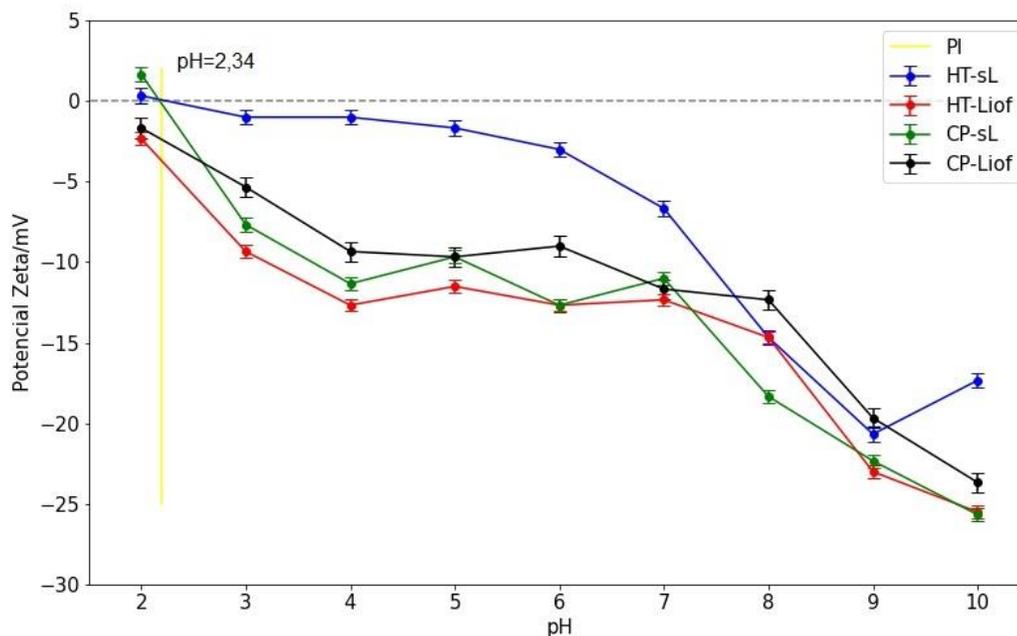
Outro fator a ser levado em consideração é a estabilidade e dispersão do material, pois devido à baixa solubilidade do ZnO em água foi necessário a aplicação de ultrassom nas soluções aquosas para garantir a homogeneidade da solução no momento da medição. Na Figura 15 observa-se o índice de polidispersidade (Pdl) que se refere a uma medida da heterogeneidade de uma amostra com base no tamanho (MUDALIGE et al., 2019).

As organizações internacionais de valor padrão descrevem que valores de Pdl  $<0,05$  sugerem amostras monodispersas, enquanto valores de Pdl  $>0,7$  são mais comuns em amostras com ampla distribuição do tamanho de partícula (ISO standards ISO 22,412:2017 e ISO 22,412:2017). As nanopartículas de óxido de zinco obtidas por preparação hidrotérmica e co-precipitação que não foram submetidas a processos de liofilização apresentam valores de Pdl superiores ao limite estabelecido para soluções polidispersas, o que sugere uma tendência de aglomeração ou agregação das nanopartículas formando partículas de diferentes tamanhos no momento da medição. Pelo contrário, as nanopartículas de óxido de zinco obtidas por preparação hidrotérmica e co-precipitação que foram submetidas a processos de liofilização apresentam valores de Pdl abaixo de 0,7, indicando que o tratamento de ultrassom utilizado consegue formar soluções mais homogêneas e estáveis em comparação com suspensões de nanopartículas de óxido de zinco que não tiveram processos de secagem por liofilização.

Uma característica dos materiais que explica como as partículas podem se dispersar ou aglomerar são as interações eletrostáticas entre elas, o potencial zeta (PZ) refere-se à medida da magnitude da carga eletrostática ou atração/repulsão que existe entre as partículas. Na literatura é relatado que valores de potencial Zeta maiores que -30mV e menores que +30mV sugerem uma tendência à estabilidade coloidal do material em solução (MARSALEK, 2014).

Foi determinado o potencial zeta (PZ) das nanopartículas de óxido de zinco preparadas por métodos hidrotérmicos e de co-precipitação além de realizar uma análise

do comportamento do PZ das nanopartículas com a mudança do pH, os resultados obtidos são registrados na Figura 20.



**Figura 20.** Mudança do potencial zeta com o pH das nanopartículas de oxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL); em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof) e em amarelo, o Ponto isoelétrico (PI) das NPs-ZnO.

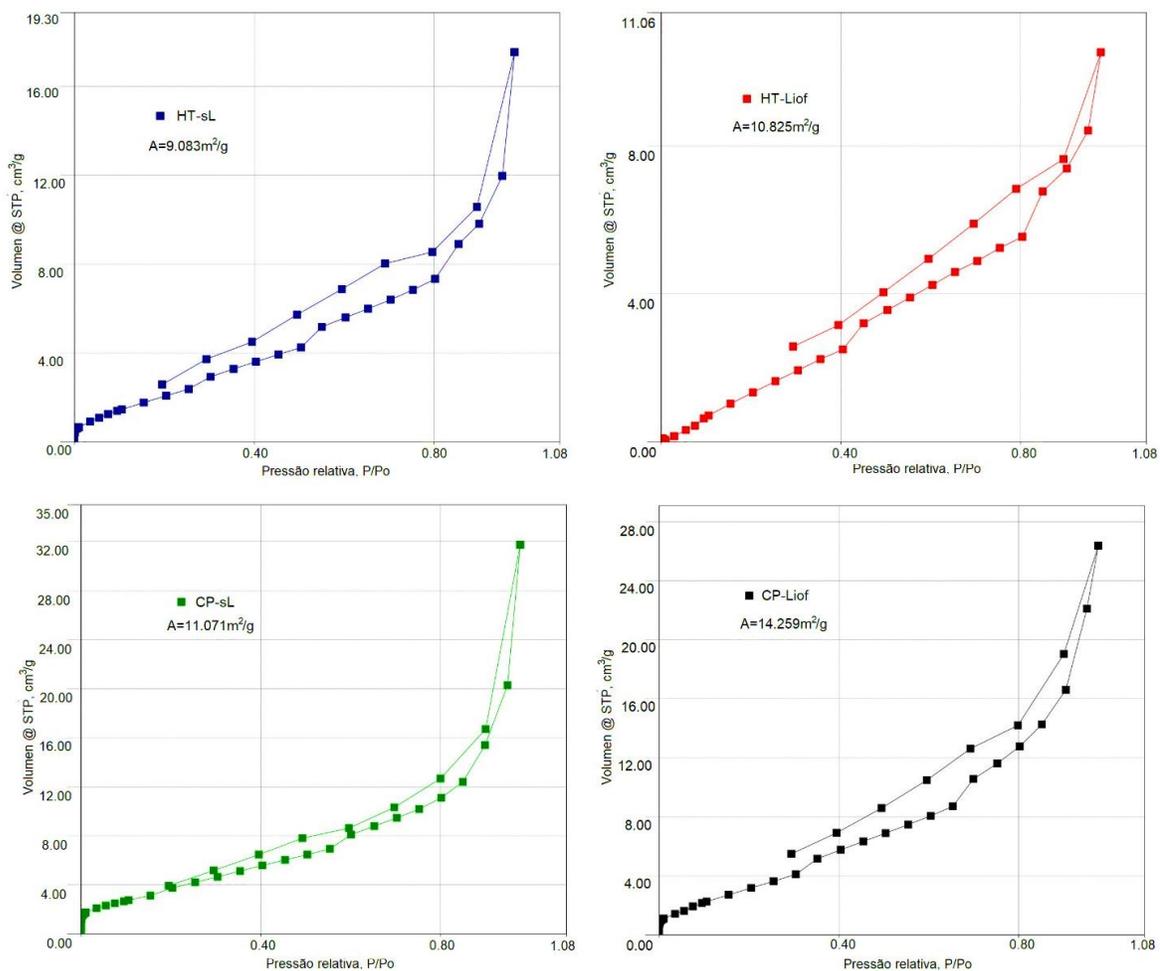
Analisando as mudanças do potencial Zeta em função do pH na Figura 20 verifica-se que todos os materiais apresentam valores pequenos negativos na faixa de pH ao redor de 2 até 7, sugerindo uma baixa estabilidade das suspensões coloidais e com tendências de aglomeração e floculação. Após pH 7, os materiais mostram valores de -20 até -25 de potencial Zeta sugerindo uma estabilidade intermediária dessas suspensões até um pH de 10 com exceção das nanopartículas preparado pelo método hidrotérmico sem liofilização. Esses valores sugerem que a carga líquida na superfície das nanopartículas (carregadas negativamente possivelmente pela formação de  $ZnO^-$  na superfície) pode ser afetada pela distribuição de íons em seu entorno local, aumentando a concentração de contra-íons próximos à superfície e facilitando assim a formação de uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido.

A similaridade do valor de PZ nas nanopartículas de óxido de zinco CP-sL, CP-Liof e HT-Liof pode ser explicada pelas caracterizações realizadas anteriormente, onde os três mostraram nos espectros de absorção na região IV e nos analisis termogravimétricos uma porcentagem de moléculas de água e possíveis resíduos de hidroxilas metaestáveis como resultado dos processos de preparação, na literatura é relatado que essas hidroxilas podem favorecer interações eletrostáticas de caráter aniônico quando aparecem na superfície (BAER et al., 2012) que favoreceria uma interação electrostatica com cations como os metais facilitando os procesos de adsorção. Da mesma forma, pode-se explicar também que as nanopartículas de óxido de zinco HT-sL podem coalescer mais facilmente, formando estruturas de maior tamanho pois sua superfície não possui moléculas de água nem hidroxilas.

### **5.2.6 Área de superfície e porosidade de partícula**

Estudos de adsorção de nitrogênio em baixas temperaturas por nanopartículas de óxido de zinco obtidas por preparação hidrotérmica e co-precipitação sem métodos de secagem por liofilização e liofilizadas, estão registrados na Figura 21.

Analisando a Figura 21, o mesmo padrão de isotermas foi encontrado em todas as nanopartículas avaliadas. Essas curvas de adsorção são relatadas com o padrão tipo II de acordo com a classificação IUPAC, caracterizada por adsorção monocamada e multicamada com altos valores específicos para sólidos não porosos ou macroporosos (THOMMES et al., 2015). Por meio desses gráficos foi possível determinar a área superficial de cada material e os resultados para cada um são mostrados na Figura 18. Valores de aproximadamente  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  são observados nas nanopartículas sintetizadas pelo método hidrotérmico, contrastando com valores ligeiramente superiores observados nas nanopartículas obtidas pelo método de co-precipitação, em torno do método de secagem utilizado, também se observa um aumento quando as NPs-ZnO são submetidas a processos de liofilização, o que está de acordo com os valores de tamanho de partícula previamente determinados (KAYANI; SALEEMI; BATOOL, 2015).



**Figura 21.** Curvas de adsorção e desorção de  $\text{N}_2$  das nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof).

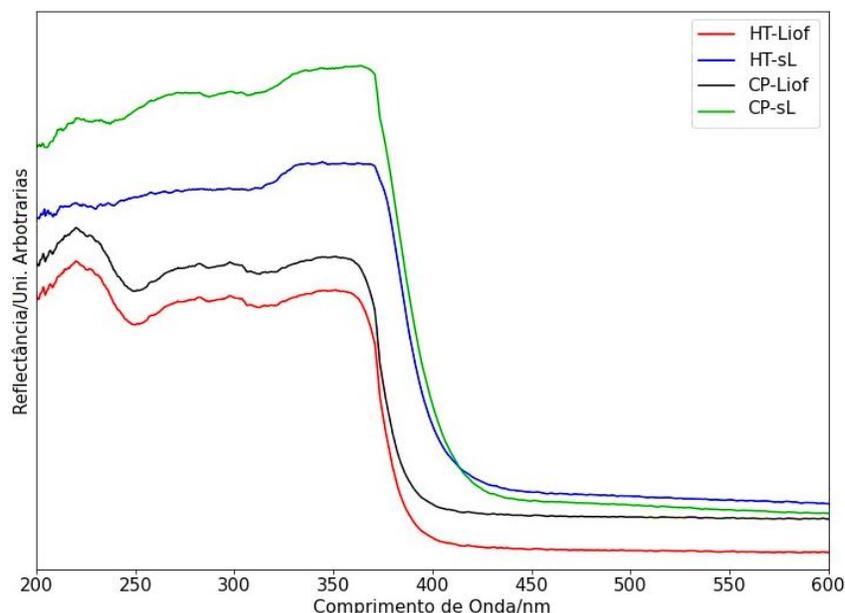
Os valores de tamanho de poro foram determinados com base em dados de adsorção de nitrogênio, aqui os NPs-ZnO apresentaram valores em torno de 1,21nm para os preparados por HT-sL, 1,35nm para HT-Liof, 0,84nm para os preparados por CP-sL e 1,22 nm para CP-Liof. Esses valores sugerem um aumento no tamanho dos poros devido aos processos de liofilização. Por outro lado, de acordo com o estabelecido pela IUPAC em poros intra-partículas, poros inter-partículas e poros inter-agregados, registra-se que os poros intra-partículas são típicas de cristais com largura inferior a 2 nm; os poros inter-partículas são definidos como poros formados entre partículas

primárias com um diâmetro de 2-50 nm. Os poros inter-agregados são poros maiores que se formam entre agregados irregulares com diâmetros maiores que 20nm-500nm (THOMMES et al., 2015). Os resultados mostraram uma tendência de poros inter-agregados para as 4 amostras de NPs-ZnO, que os classifica, de acordo com o tamanho de partícula obtido, como sólidos não porosos.

### 5.2.7 Espectroscopia de refletância na região UV-Vis

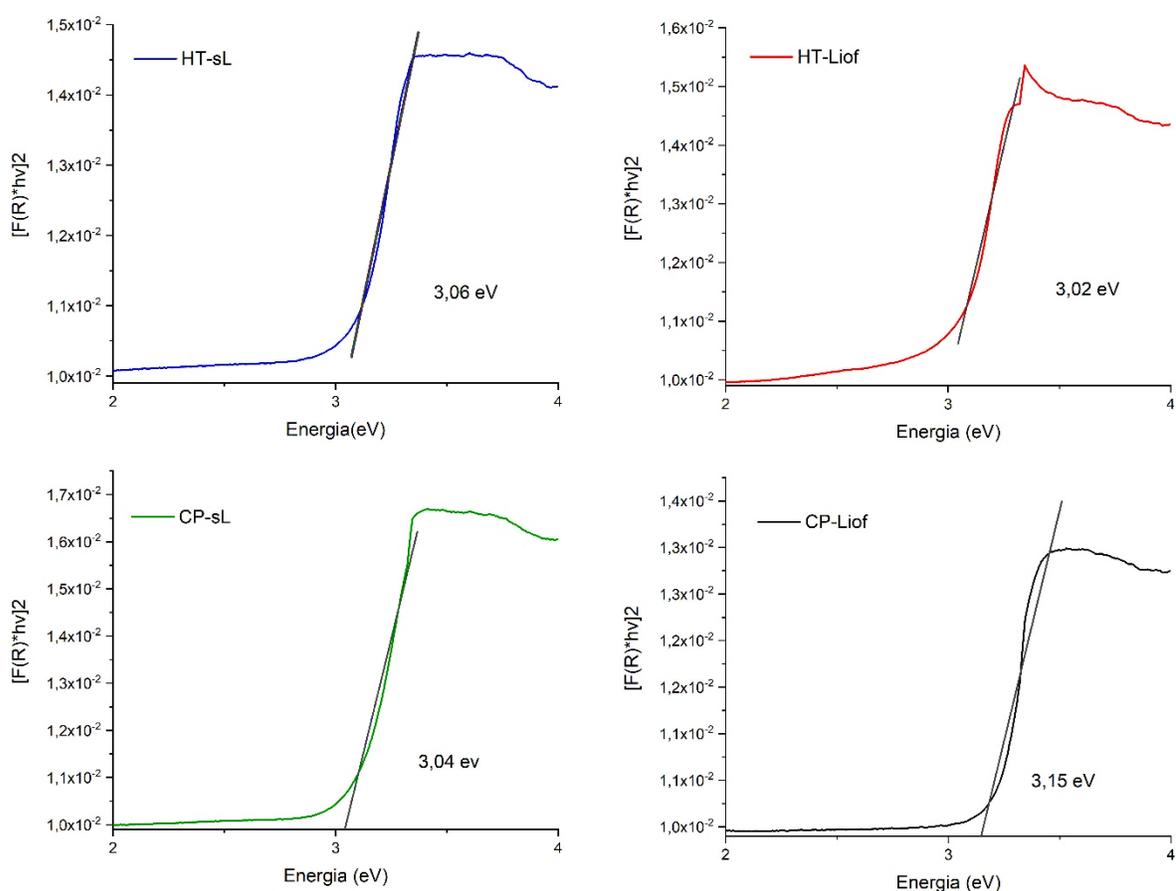
A espectroscopia de refletância difusa na região UV-Vis é uma técnica comumente usada para determinar o valor do 'band gap' de diferentes partículas e materiais. No caso de semicondutores como as nanopartículas de óxido de zinco, o valor do 'band gap' permite determinar suas diferentes características óticas e aplicações na indústria de baterias, automotriz, computadores, entre outros.

Os espectros de refletância difusa na região UV-Vis obtidos pelas nanopartículas de ZnO preparadas por co-precipitação e métodos hidrotérmicos com e sem métodos de liofilização são registrados na Figura 22.



**Figura 22.** Espectro de refletância difusa das nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) preparadas. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof).

Analisando a Figura 22, observa-se um padrão semelhante de absorção na região do ultravioleta em todas as nanopartículas de óxido de zinco preparadas, característico de material semiconductor que é relatado na literatura (CIMITAN et al., 2009; MORALES, 2007). Estes espectros são usados para calcular os valores de 'band gap' através do cálculo da função Tauc-Davies (Equação 6) usando os valores de refletância e comprimento de onda na função Kubelka-Munk (Equação 5). A Figura 20 mostra os gráficos obtidos com o valor do 'band gap' para as nanopartículas de ZnO preparadas por métodos hidrotérmicos e de co-precipitação com e sem secagem via liofilização.



**Figura 23.** Valores de “band-gap” por meio da função Tac-Davies das nanopartículas de oxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof).

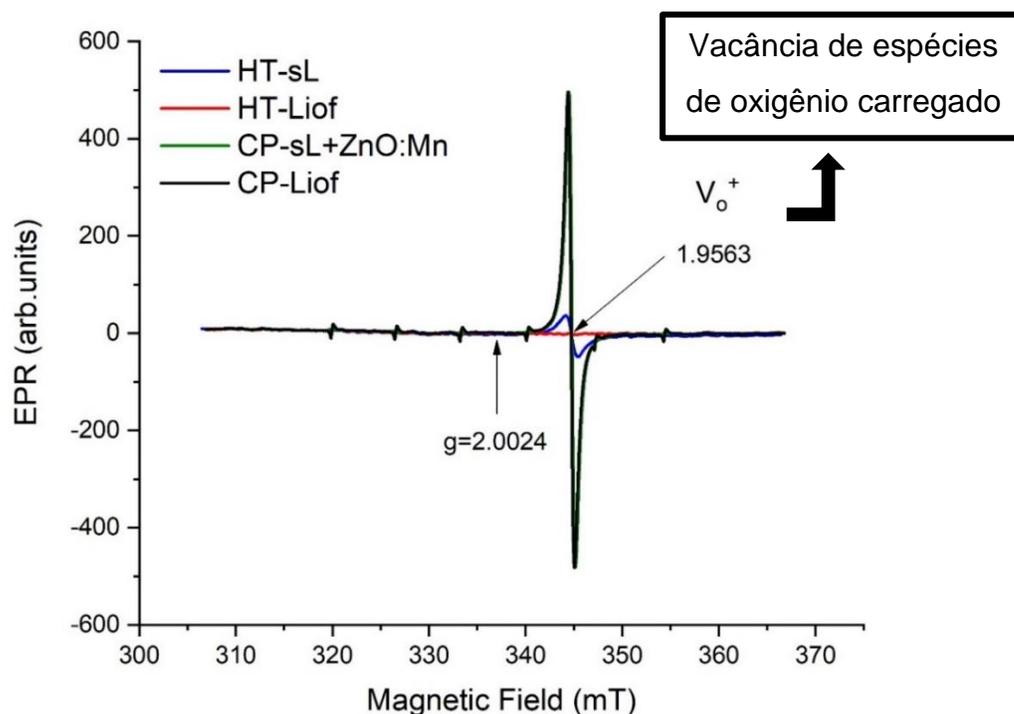
Analisando os resultados do cálculo do 'band gap' mostrado na Figura 23, observa-se que não há diferença notável entre os valores obtidos para as nanopartículas

preparadas pelos métodos hidrotérmico e co-precipitação. Também, os métodos de secagem por liofilização não mostraram influência nos valores de 'band gap' para as nanopartículas de óxido de zinco obtidas por preparação hidrotérmica e para as nanopartículas de óxido de zinco preparadas por co-precipitação.

Os valores de 'band gap' relatados na literatura (RANA et al., 2018) para nanopartículas de óxido de zinco estão em torno de 3,6 eV, os valores obtidos para as nanopartículas de óxido de zinco preparadas estão abaixo desse valor relatado na literatura. A presença de defeitos como vacâncias de oxigênio ou impurezas como hidratação na superfície das nanopartículas de óxido de zinco afetam a banda de condução (WANG et al., 2012).

### 5.2.8 Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR foram realizados com o objetivo de observar os possíveis defeitos de estrutura comumente presentes nas NPs-ZnO como vacância de oxigênio ou Zinco intersticial. A Figura 24 mostra os espectros de ressonância paramagnética eletrônica para as NPs-ZnO preparadas pelos métodos HT e CP com e sem liofilização.



**Figura 24.** Espectro de EPR das nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) sintetizadas. Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização com padrão de referência (CP-sL + ZnO: Mn) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof).

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica de nanopartículas de óxido de zinco preparadas por métodos de co-precipitação com e sem liofilização mostraram um sinal de alta intensidade em  $g=1,9563$  (O fator  $g$  de uma amostra determina a posição no campo magnético em uma determinada frequência de micro-ondas onde ocorrerá uma transição de ressonância paramagnética eletrônica). Por outro lado, as nanopartículas de óxido de zinco obtidas pelos métodos de preparação hidrotérmica sem liofilização mostraram um sinal de ressonância de baixa intensidade em relação ao sinal obtido na preparação por co-precipitação em  $g=1,9563$ . Por fim, as nanopartículas de ZnO preparadas pela metodologia hidrotérmica com liofilização não apresentaram sinais relevantes em todo o espectro.

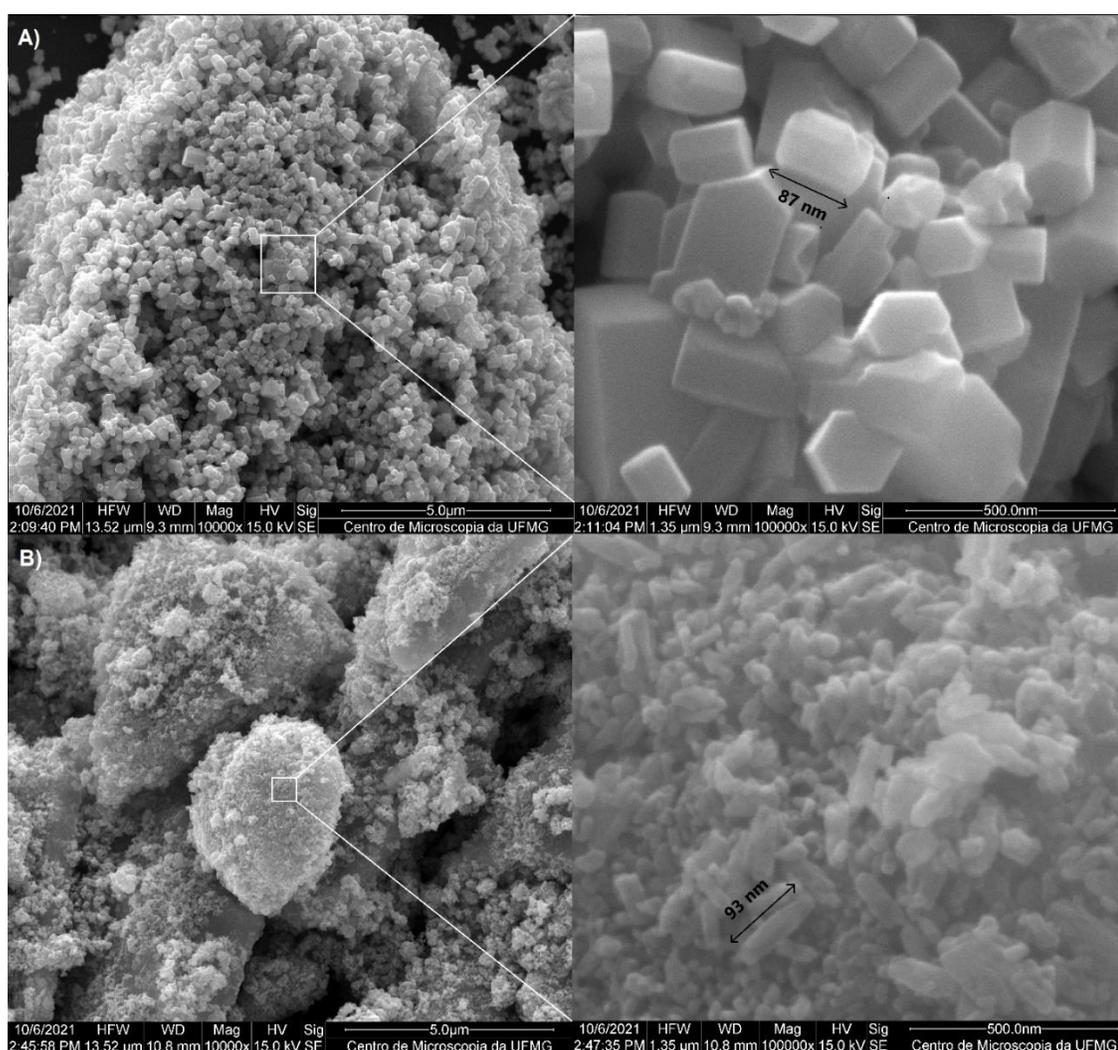
As vacâncias de oxigênio são geradas pela colisão e pelo efeito de atrito que as partículas têm no momento da reação, isso gera altas temperaturas em áreas locais por curtos períodos de tempo, que posteriormente devido aos mesmos efeitos de temperatura, deslocam um átomo de oxigênio da superfície. Neste caso, os métodos de preparação hidrotérmica e de co-precipitação mostraram influência na obtenção de defeitos nas nanopartículas de ZnO e não se observa uma influência relevante do método de secagem de liofilização. As vacâncias de oxigênio identificadas nas nanopartículas de óxido de zinco preparadas mostraram, segundo a literatura (WANG et al., 2012), algumas vantagens em suas propriedades ópticas, de transporte e eletrônicas, além disso, a presença desses defeitos na superfície das nanopartículas de ZnO pode atuar como sítios ativos, que estão envolvidos em processos de adsorção e reação de superfície (SONG et al., 2017).

Na literatura é relatado que a origem do sinal EPR em  $g=1,96$  corresponde a vacâncias de oxigênio que coincide com o observado nos espectros Raman para as nanopartículas de óxido de zinco preparadas pelo método de co-precipitação. Para nenhuma das nanopartículas de óxido de zinco estudadas foi observado um sinal de

ressonância em  $g=2.0024$  que, de acordo com a literatura, é comumente devido à presença de zinco intersticial na superfície das nanopartículas (ETCHEVERRY et al., 2018; THOMAS, 1957).

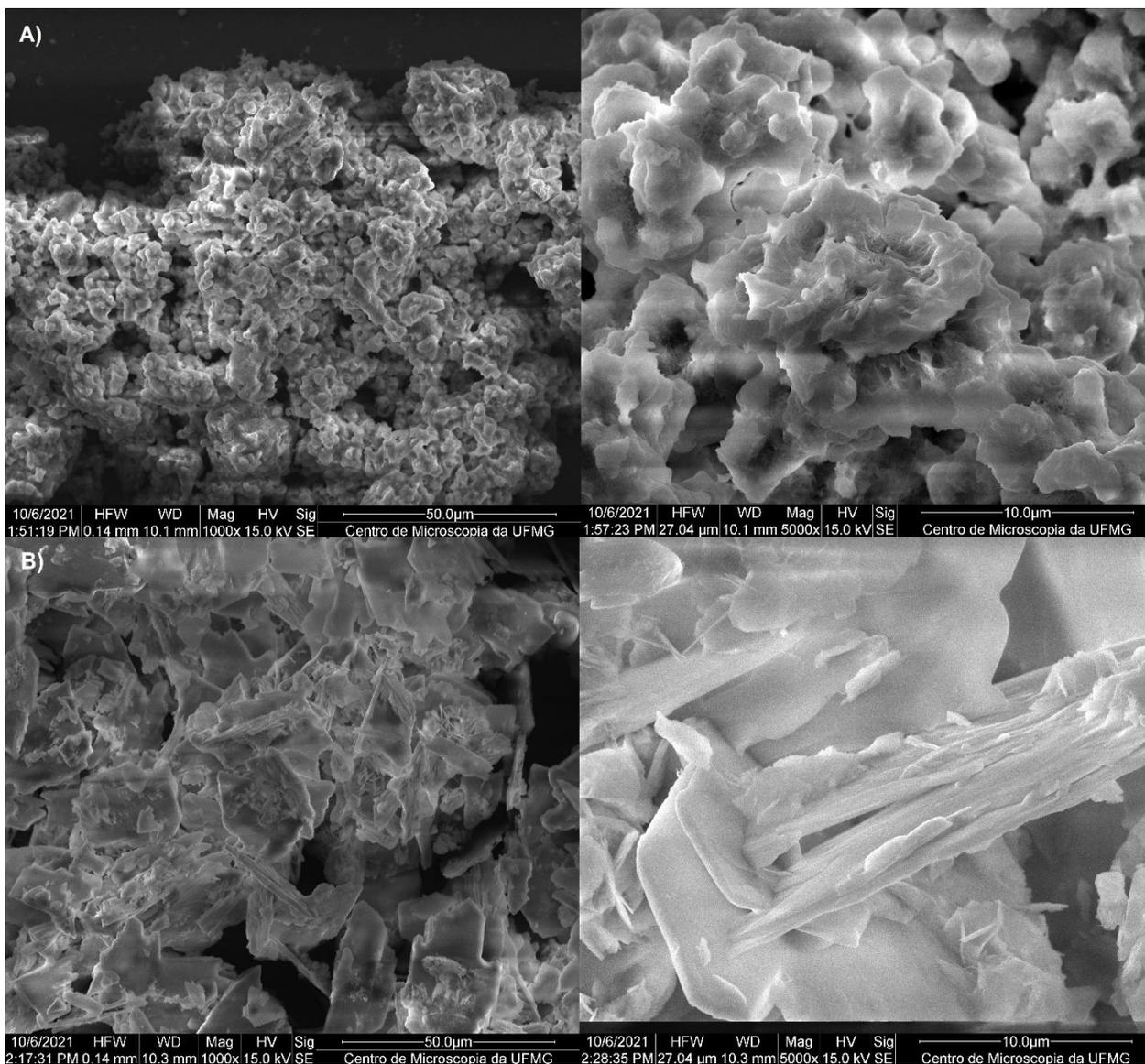
### 5.2.9 Microscopia eletrônica de varredura

Os estudos morfológicos das nanopartículas de óxido de zinco preparadas por meios hidrotérmicos e co-precipitação sem secagem por liofilização e liofilizados, estão registrados nas Figuras 25 e 26.



**Figura 25.** Microscopia electrónica de varredura das nanopartículas oxido de zinco (NPs-ZnO) preparadas pelos métodos hidrotérmico e de co-precipitação. A) NPs-ZnO preparadas pelo método hidrotérmico sem liofilização (HT-sL) e B) NPs-ZnO preparadas pelo método de co-precipitação sem liofilização (CP-sL).

Micrografias de nanopartículas de óxido de zinco preparadas por métodos hidrotérmicos e co-precipitação sem liofilização são mostradas na Figura 25A e 25B, respectivamente. Em geral, para ambos os processos de aglomeração de NPs-ZnO são observados que chegam a formar partículas com tamanhos maiores que  $5\mu\text{m}$ , porém, quando se faz uma aproximação à escala nanométrica, observam-se partículas com tamanhos em torno de  $87\text{nm}$  para o HT-sL e  $93\text{nm}$  para o CP-sL.



**Figura 26.** Microscopia electrónica de varredura das nanopartículas óxido de zinco (NPs-ZnO) preparadas pelos métodos hidrotérmico e de co-precipitação. A) NPs-ZnO preparadas pelo método hidrotérmico liofilizadas (HT-Liof) e B) NPs-ZnO preparadas pelo método de co-precipitação liofilizadas (CP-Liof).

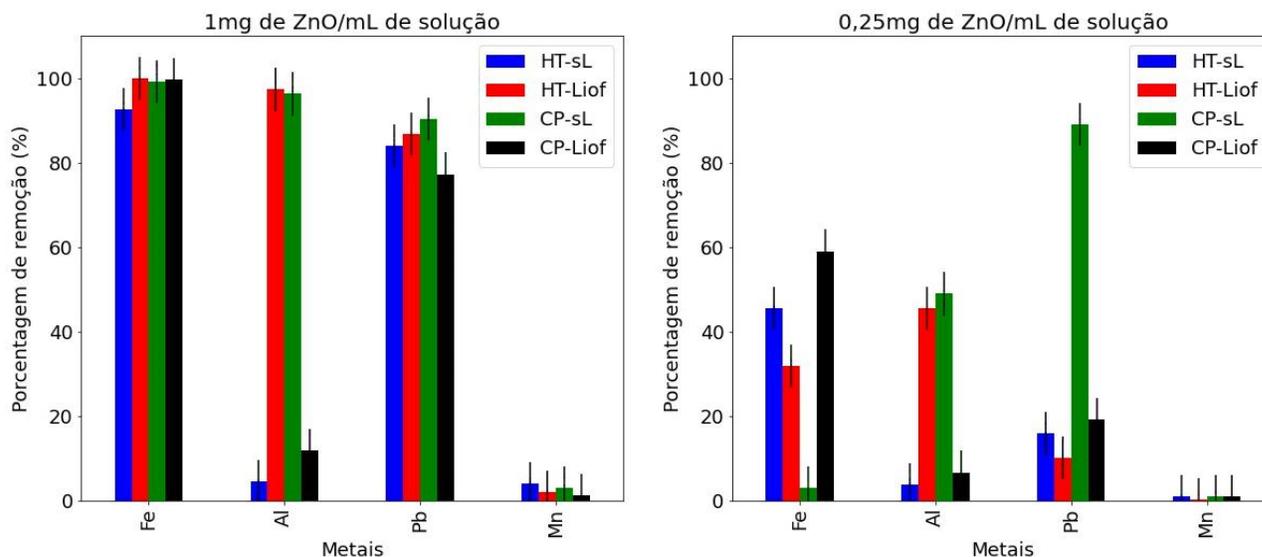
Em termos de morfologia, as nanopartículas da Figura 21 (HT-sL) apresentam uma conformação semi-hexagonal compatível com a natureza cristalina da Wurzite para ZnO-NPs relatada na literatura. Por outro lado, a Figura 25B mostra uma mistura de diferentes morfologias onde predominam estruturas nanométricas em forma de bastonete, também relatadas na literatura (POLSONGKRAM et al., 2008). Essa diferença sugere que os métodos de síntese influenciaram a morfologia final das nanopartículas de óxido de zinco, o que pode ser decisivo ao conferir propriedades e aplicações diferenciadas a esses materiais.

As micrografias para as NPs-ZnO preparadas por HT e CP são apresentadas nas Figuras 23A e 23B. À primeira vista, é possível observar que essas nanopartículas que foram submetidas à liofilização não apresentam estruturas cristalinas definidas, como já foi analisado e determinado em testes anteriores. Nas figuras 26A e 26B podem ser observados materiais micrométricos com alta porosidade e grande aglomeração. No entanto, os testes de caracterização anteriores mostraram que em solução essas partículas conseguiram obter tamanhos nanoparticulados, o que sugere, talvez, que as partículas de água em sua composição sejam formadas em fases micrométricas amorfas, quando os materiais não estão dispersos, esses fenômenos devido à liofilização são já relatados por trabalhos na literatura (DU et al., 2010; NGOM et al., 2016).

Em geral, foram observadas diferentes morfologias para cada síntese obtida, o que, em termos de estudos relevantes, oferecerá uma ampla gama de propriedades que podem ou não favorecer os estudos de adsorção de metais.

### **5.3 Testes de adsorção**

A fim de obter um ponto de partida para estudar o comportamento de adsorção das nanopartículas de óxido de zinco preparadas pelos métodos hidrotérmicos e de co-precipitação com e sem liofilização, foram realizados dois diferentes experimentos de adsorção que diferem na concentração do material em solução. Os resultados obtidos para cada experimento são mostrados na Figura 27.



**Figura 27.** Percentagens de remoção de 1mg e 0,25mg das NPs-ZnO sintetizadas para cada mL de solução dos íons metálicos de Fe(III), Al(III), Pb(II) e Mn(II) em pH de 2,01.

Em azul, NPs-ZnO hidrotérmicas sem liofilização (HT-sL); em vermelho, NPs-ZnO hidrotérmicas liofilizadas (HT-Liof); em verde, NPs-ZnO co-precipitadas sem liofilização (CP-sL) e em preto, NPs-ZnO co-precipitadas liofilizadas (CP-Liof).

O primeiro experimento (Fig. 27A) foi realizado com uma concentração de 1 mg/mg de solução do metal usado. Para o segundo experimento (Fig. 27B) a concentração das NPs-ZnO foi diminuída até 0,25mg/mL de concentração do metal.

Na Fig. 27A observa-se que, em geral, as NPs-ZnO obtidas por preparação hidrotérmica e por co-precipitação independente dos métodos de secagem utilizados no presente trabalho, conseguem remover da solução o 96% e 88% dos íons metálicos de Fe (III) e Pb (II) em solução, respectivamente. Para a solução contendo íons de Al(III), observa-se na Fig 24A que as NPs-ZnO preparadas por HT-Liof e as preparadas por CP-sL atingem uma remoção do cerca de 97% e 96%, respectivamente. No entanto, os materiais HT-sL e CP-Liof apresentaram percentagens de remoção abaixo de 20%, o que os torna materiais pouco eficientes na remoção de íons Al(III) nas condições estudadas. Nos íons de Mn (II) na Fig. 27A não houve percentagem de remoção significativa por nenhum dos materiais em estudo, isso indica que nas condições e com os métodos de adsorção realizados, as nanopartículas de óxido de zinco obtidas por métodos hidrotérmicos e de co-precipitação, submetidos ou não a tratamentos de liofilização, não conseguem uma remoção significativa de íons metálicos Mn(II) das

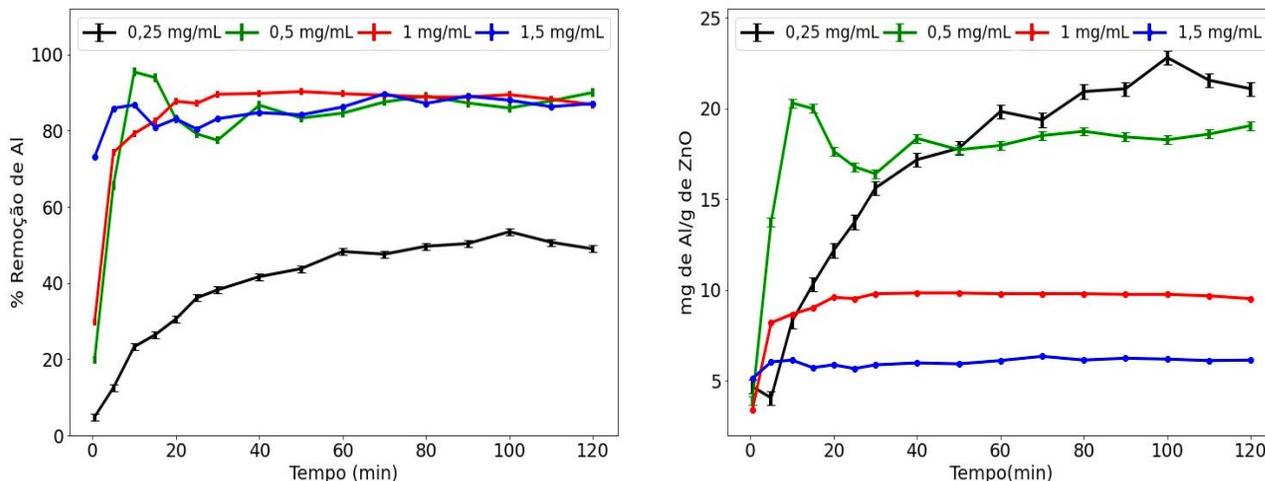
soluções aquosas. Uma explicação para estas baixas porcentagens de adsorção podem ser dadas pela conversão de espécies de  $Mn^{2+}$  para  $MnO_4^{2-}$  que impossibilitam a interação electrostática com as NPs-ZnO (CHEN et al., 2021).

Quando a quantidade de NPs-ZnO em solução é diminuída (Fig. 27B), o material apresenta uma diminuição não proporcional no percentagem de remoção de íons de Fe (III) e Al (III) indo para valores ao redor do 47%. Para os íons de Pb (II), observa-se na Fig. 27B uma tendência a preservar altas porcentagens de remoção pelas nanopartículas obtidas por CP-sL em comparação com as outras NPs-ZnO preparadas que seus valores ficaram abaixo do 20%.

Devido às características e comportamento de remoção observados, em termos de eficiência na remoção dos metais pesados das soluções aquosas, as nanopartículas de óxido de zinco preparadas por métodos de co-precipitação sem liofilização (CP-sL) foram escolhidas por apresentarem porcentagens de adsorção acima de 90% para íons de Fe(III), Al(III) e Pb(II) e, quando a concentração dessas NPs-ZnO é diminuída para 0,25mg/mL de solução do metal, ainda é possível ter uma remoção para íons de Pb(II) acima de 90% e uma remoção de Al(III) em torno do 47%. Dessa forma, busca-se otimizar as variáveis de maior interesse que afetam a adsorção dos íons metálicos para simular as condições de remoção mais próximas às matrizes de água do Rio Doce.

### **5.3.1 Testes preliminares de adsorção de metais pelas NPs- ZnO**

Após a obtenção das nanopartículas de óxido de zinco com maior relação da quantidade de material usado e porcentagem de adsorção obtido, são realizados testes preliminares para definir os limites das variáveis a serem otimizadas, neste caso são o pH e o tempo de contato. As Figuras 28, 29 e 30 mostram as curvas de adsorção em diferentes tempos de contato para concentrações constantes dos íons Al (III), Pb (II) e Fe (III) em solução, respectivamente, onde foram realizados simultaneamente experimentos para diferentes concentrações de NPs-ZnO obtidas por CP-sL em solução e assim determinar o ponto de máxima adsorção.

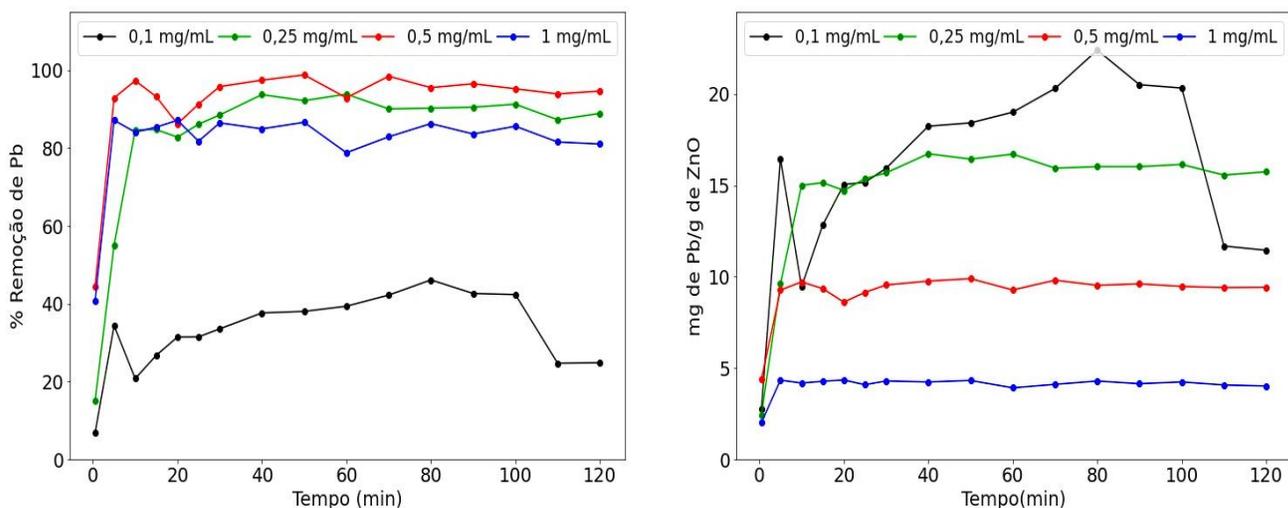


**Figura 28.** Curvas de adsorção de Al (III) de diferentes concentrações de NPs-ZnO preparadas por co-precipitação sem secagem por liofilização (CP-sL) em pH inicial de 2,01. Em azul, 1,5mg de CP-sL por mL de solução; em vermelho, 1mg de CP-sL por mL de solução; em verde, 0,5mg de CP-sL por mL de solução e em preto, 0,25mg de CP-sL por mL de solução.

Na Figura 28A, observa-se que as nanopartículas de óxido de zinco preparadas por co-precipitação sem métodos de liofilização (CP-sL) em quantidades superiores a 0,5 mg de material por mL de solução geram uma remoção de Al (III) acima de 90%. Na literatura é relatado que fenômenos de alta adsorção e dessorção ocorrem antes de atingir o ponto de equilíbrio na superfície dos materiais adsorventes devido às suas interações eletrostáticas de atração e repulsão (CANDELA, 2006), para os valores de adsorção mostrados na Fig. 28A, os tempos de contato tendem a estabilidade acima de 40 min de contato.

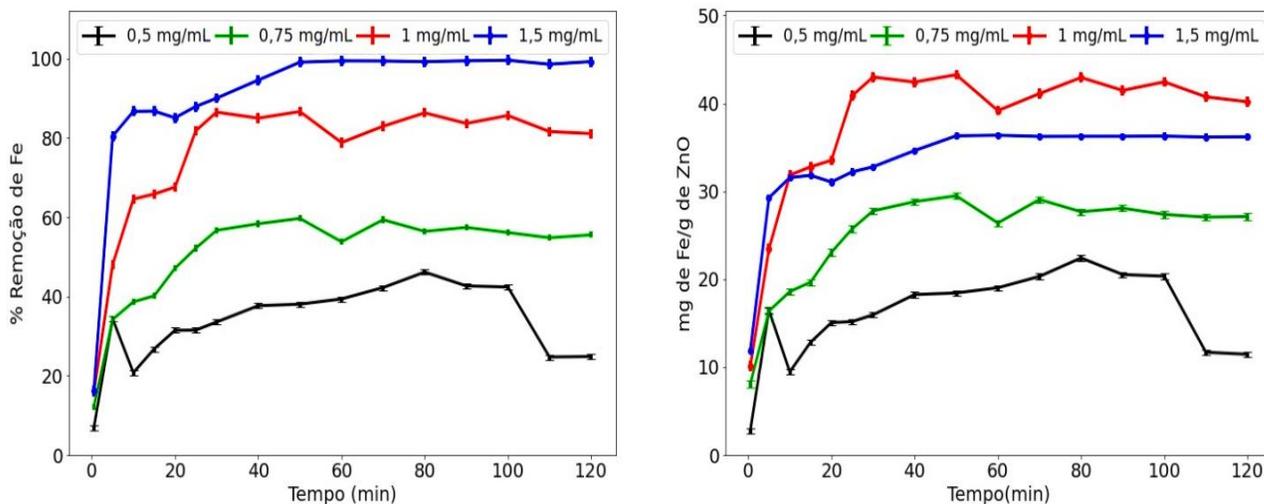
Assim, nos testes que serão realizados para a adsorção de Al(III) pelas NPs-ZnO preparadas por CP-sL, serão utilizados os tempos de contato mínimo (0,5min) até 40min de adsorção para avaliar seu comportamento. A Figura 28B mostra a mudança na capacidade de adsorção das NPs-ZnO preparadas por CP-sL ao longo do tempo, aqui é mostrado que um aumento na quantidade de NPs-ZnO em solução diminui a eficiência de remoção do material para uma concentração constante de íons de Al (III), desta forma, uma quantidade de 0,5mg de NPs-ZnO preparadas por CP-sL conseguem remover a mesma quantidade de íons de Al(III) da solução que 1mg e 1,5mg.

Uma tendência semelhante ao comportamento de adsorção observado na Figura 28 para íons metálicos de Al (III) em diferentes concentrações de NPs-ZnO preparadas por CP-sL, pode ser visto nos resultados de adsorção observados para os íons de Pb (II) mostrados na Figura 29.



**Figura 29.** Curvas de adsorção de Pb (II) de diferentes concentrações de NPs-ZnO preparadas por co-precipitação sem secagem por liofilização (CP-sL) em pH inicial de 2,01. Em azul, 1mg de CP-sL por mL de solução; em vermelho, 0,5mg de CP-sL por mL de solução; em verde, 0,25mg de CP-sL por mL de solução e em preto, 0,1mg de CP-sL por mL de solução.

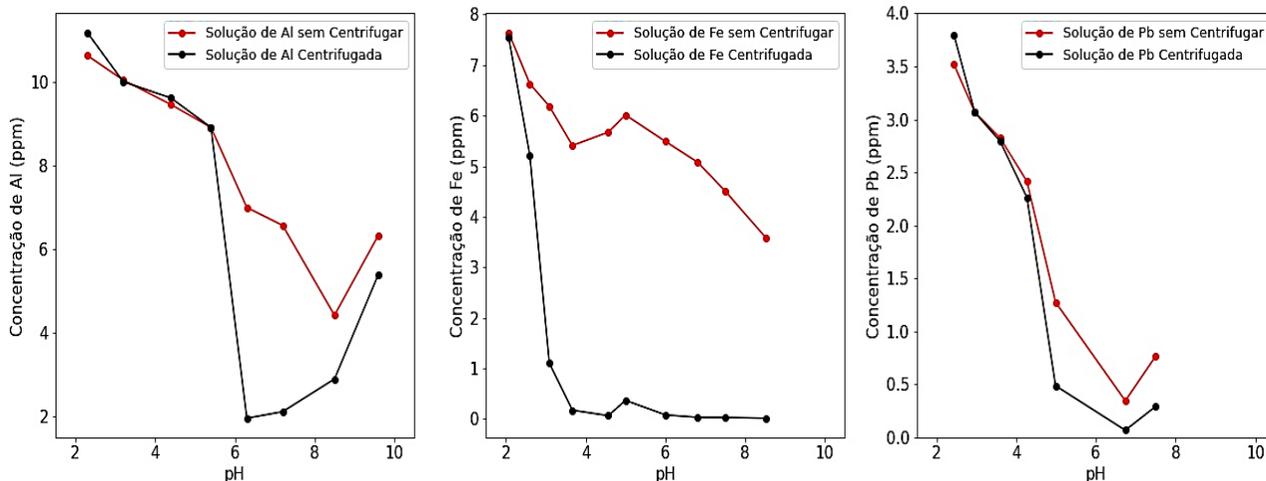
A Figura 29A, mostra instabilidade na porcentagem de remoção para os tempos de contato abaixo de 60min, no entanto, após esse tempo as NPs-ZnO apresentaram alterações pouco significativas na porcentagem de remoção. Isso sugere que 60 min é o tempo mínimo de contato para garantir o equilíbrio do material com a solução de íons de Pb (II). Em relação às concentrações, observa-se na Fig. 29A que para valores superiores a 0,25mg de NPs-ZnO houve percentuais de remoção superiores a 90%, por outro lado, na Fig. 29B pode-se observar que os valores superiores a 0,25mg diminuem a capacidade de adsorção do material. Portanto, para o máximo aproveitamento da remoção de íons metálicos de Pb (II) pelas NPs-ZnO preparadas por CP-sL é obtido na concentração de 0,25 mg por mL de solução em tempos de contato superiores a 60 min.



**Figura 30.** Curvas de adsorção de Fe (III) de diferentes concentrações de NPs-ZnO preparadas por co-precipitação sem secagem por liofilização (CP-sL) em pH inicial de 2,01. Em azul, 1,5mg de CP-sL por mL de solução; em vermelho, 1mg de CP-sL por mL de solução; em verde, 0,75mg de CP-sL por mL de solução e em preto, 0,5mg de CP-sL por mL de solução.

Finalmente na Figura 30A, pode-se observar um comportamento muito diferente daquele observado para os íons Al (III) na Fig. 28A e os íons Pb (II) na Fig. 29A, pois conforme as concentrações do material em solução, a porcentagem de remoção continua aumentando até uma remoção do cerca de 99% para quantidades de 1,5mg de NPs-ZnO preparado por CP-sL. Por outro lado, em torno do tempo de contato, valores acima de 50min não apresentam alterações visualmente perceptíveis. Finalmente, com base nas tendências observadas na Fig. 30B, para obter o melhor desempenho de remoção de íons metálicos Fe (III), são necessários tempos de contato maiores que 50 min e o uso de uma concentração mínima de 1,5 mg de material nanoparticulados por mL de solução do metal em questão.

Por outra lado, o estudo de (LEE; SAUNDERS, 2003) mostra que valores de pH em torno de 5 favorecem a precipitação de hidróxido metálico para íons de Al(III), Fe(III) e Pb(II), afetando a concentração dos íons metálicos em solução. Os estudos da alteração da concentração de metais em solução por meio da mudança do pH estão registrados na Figura 31.



**Figura 31.** Mudanças no teor das soluções dos íons metálicos de Al (III), Fe (III) e Pb (II) com o pH sem processos de centrifugação (vermelho) e quando são submetidas a processos de centrifugação (preto).

A principal razão para a mudança de pH nos testes fatoriais está focada em simular as condições reais em que os íons serão encontrados nas amostras de águas do Rio Doce. Analisando a Figura 31, observa-se que a concentração dos metais em estudo diminui com o aumento do pH. Para o íon metálico de Al (III) observa-se que em um pH de 5,7 a concentração do íon em solução não sofreu mudanças significativas, porém, quando este pH se aproxima de 6, observa-se um gap de concentração entre a solução que foi submetida à centrifugação e a que não foi. Para o íon metálico de Pb (II) esse comportamento ocorre acima de valores de pH de 4,7 e para o Fe (III) a mudança de pH afeta a concentração dos íons em solução a partir de valores muito próximos de 2.

Em resumo, para atender a mudança de pH nos testes fatoriais foram utilizadas soluções dos íons metálicos Al (III) e Pb (II) na faixa de pH de 2 até 4,7 e para soluções contendo íons de Fe (III) uma faixa de pH entre 2 e 2,6, levando em consideração a diferença da concentração observada nos cálculos de adsorção.

### 5.3.2 Experimentos fatoriais 2<sup>o</sup>

Os experimentos fatoriais foram realizados a partir dos resultados obtidos nos testes preliminares, o percentual de adsorção (também chamado de variável de resposta) gerado pelas NPs-ZnO preparadas por CP-sL em base na mudança das

variáveis de pH e tempo de contato para cada um dos metais estudados, estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Resultados da porcentagem de remoção nos testes fatoriais em função do pH e o tempo de contato para os íons metálicos de Al (III), Pb (II) e Fe (III).

<b>Metal</b>	<b>Conc. Material (mg/mL)</b>	<b>pH</b>	<b>t (min)</b>	<b>Remoção (%)</b>
Al	0,5	2,44	0,5	24,2
		2,44	40	56,94
		4,7	0,5	26,14
		4,7	40	51,52
Pb	0,25	2,07	0,5	1,2
		2,07	60	16,66
		4,65	0,5	78,49
		4,65	60	94,52
Fe	1,5	2,07	0,5	24,8
		2,07	50	98,9
		2,6	0,5	45,8
		2,6	50	99,5

A diminuição da porcentagem de remoção observada na Tabela 5 em relação ao comportamento observado nos testes preliminares é atribuída aos ajustes de pH feitos nas soluções, pois, como já observado, há uma tendência de diminuição na concentração dos íons metálicos disponível em solução à medida que o pH aumenta, assim, como há menos interações entre as NPs-ZnO preparadas por CP-sL e os íons metálicos em solução, as porcentagens de adsorção serão reduzidas. Esses fenômenos de diminuição da porcentagem de adsorção com base na concentração do íon metálico em solução já são descritos na literatura (AL-SENANI; AL-FAWZAN, 2018; WASEWAR, 2010).

Analisando o aumento da variável de resposta na Tabela 5, observa-se que para os íons de Al (III) um pH de 2,44 em tempos de contato de 0,5min até 40min apresenta um aumento na porcentagem de remoção de 32,74%, quando o pH da solução muda para 4,7 a diferença na porcentagem de remoção é de 25,38% para os mesmos tempos

de contato. Nos íons de Pb (II), em um pH de 2,07 há um aumento de 15,46% na porcentagem de remoção por parte das NPs-ZnO nos tempos de contato de 0,5min até 60min, por outro lado, apresentou-se uma mudança na porcentagem de remoção de 16,03% para um aumento do pH até 4,65 na faixa de tempo de contacto de 0,5min até 60min. Por fim, para os íons de Fe (III) entre os tempos de contato de 0,5min até 50min á um aumento de 74,1% na porcentagem de remoção para um pH 2,7 e, um aumento até 53,7% da porcentagem de remoção, quando o pH da solução vá para 2,6.

Esses valores indicam que a mudança no tempo de contacto apresenta alguma influência na variável de resposta para a adsorção dos íons Al (III) e Pb (II), porém, um aumento consideravelmente alto é observado na remoção de íons de Fe (III) o que mostra uma influência forte da mudança do tempo de contato na porcentagem de adsorção e que pode ser um fator de alto impacto no comportamento de remoção para as NPs-ZnO preparadas por CP-sL.

Em relação à mudança dos valores de pH, observa-se que os íons Al (III) apresentam um aumento de 1,94% na porcentagem de remoção em tempos de contato de 0,5min para valores de pH de 2,44 até 4,7 e quando o tempo de contato chega até 50min na mesma faixa de pH, observa-se uma mudança do 5,42% na remoção. Para íons de Pb (II), na faixa de pH de 2,07 até 4,65, há um aumento de 77,29% nos percentuais de remoção em tempo de contato de 0,5min e um aumento de 77,86% na porcentagem de remoção quando o tempo vai até 50min de contato. Finalmente para os íons Fe (III), para um tempo de contato de 0,5min, é observado um aumento de 21% na porcentagem de remoção e 0,6% quando o tempo de contato vai até 50min.

Neste caso, os íons metálicos de Al (III) e Fe (III) não apresentaram mudanças significativas nas porcentagens de adsorção em relação às mudanças de pH, por outro lado, os íons metálicos de Pb (II) apresentaram uma diferença significativa do cerca de 78% em torno da mudança de pH, isso sugere que a porcentagem de remoção pelas NPs-ZnO é favorecida em pH maiores nos tempos de contato estudados.

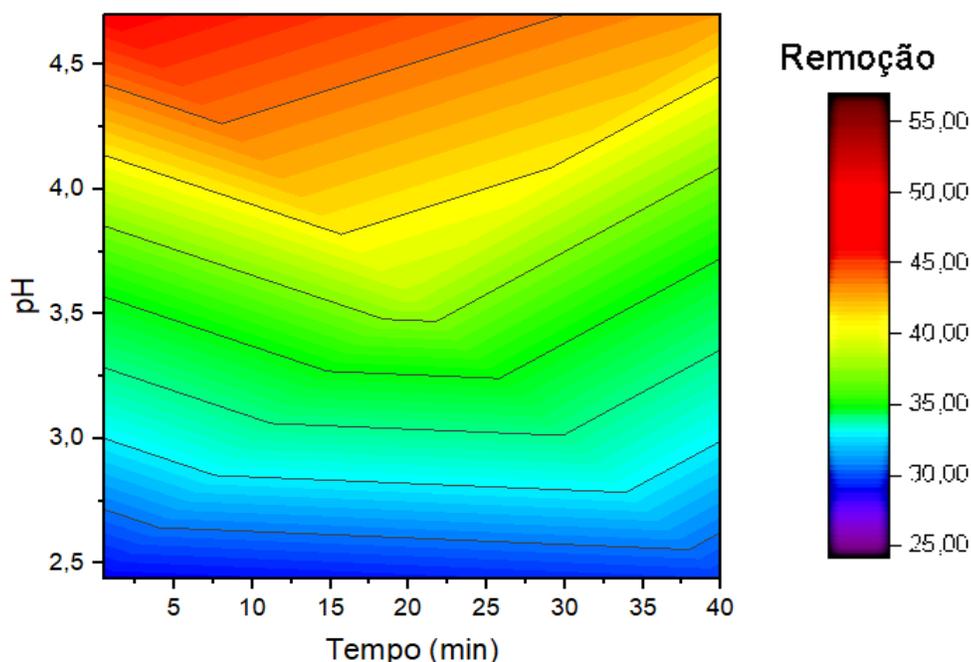
Uma forma de obter uma melhor abordagem do comportamento de adsorção de íons metálicos por NPs-ZnO foi através de uma análise no ponto médio dos limites estabelecidos para cada variável, os resultados obtidos estão registrados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Resultados obtidos da porcentagem de remoção no ponto meio dos testes fatoriais em função do pH e o tempo de contato para os íons metálicos de Al (III), Pb (II) e Fe (III).

<b>Metal</b>	<b>pH</b>	<b>t (min)</b>	<b>Remoção (%)</b>			<b>Media</b>
Al	3,57	20	43,18	48,11	48,11	46,46
Pb	3,7	30	88,45	89,52	90,11	88,85
Fe	2,34	25	67,78	69,25	75,24	70,76

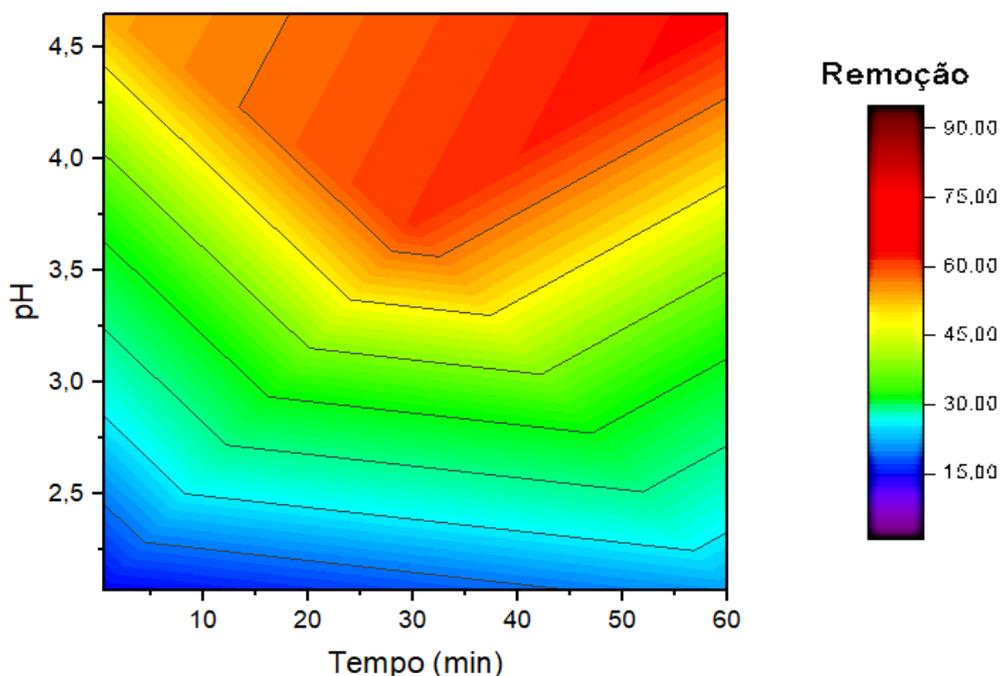
Como visto na Tabela 6, os experimentos no ponto meio foram realizados em triplicata com o fim para obter uma análise estatística dos dados por médio do software empelado *Statgraphics®*. Com esses parâmetros estatísticos, os valores no ponto meio e os resultados apresentados na Tabela 5 foi possível gerar a superfície de resposta com base nas ferramentas de previsão do software OriginLab2018. Os gráficos obtidos estão apresentados nas Figuras 28, 29 e 30 para os íons metálicos de Al (III), Pb (II) e Fe (III), respectivamente.

As análises estatísticas baseadas no ponto médio mostraram para os íons de Al(III) um desvio padrão ( $\sigma$ ) igual a 2,3240 e uma variância ( $\sigma^2$ ) de 5,4011, o que sugere que as medidas realizadas apresentam certo grau de dispersão não relevante entre os resultados obtidos nas medições.



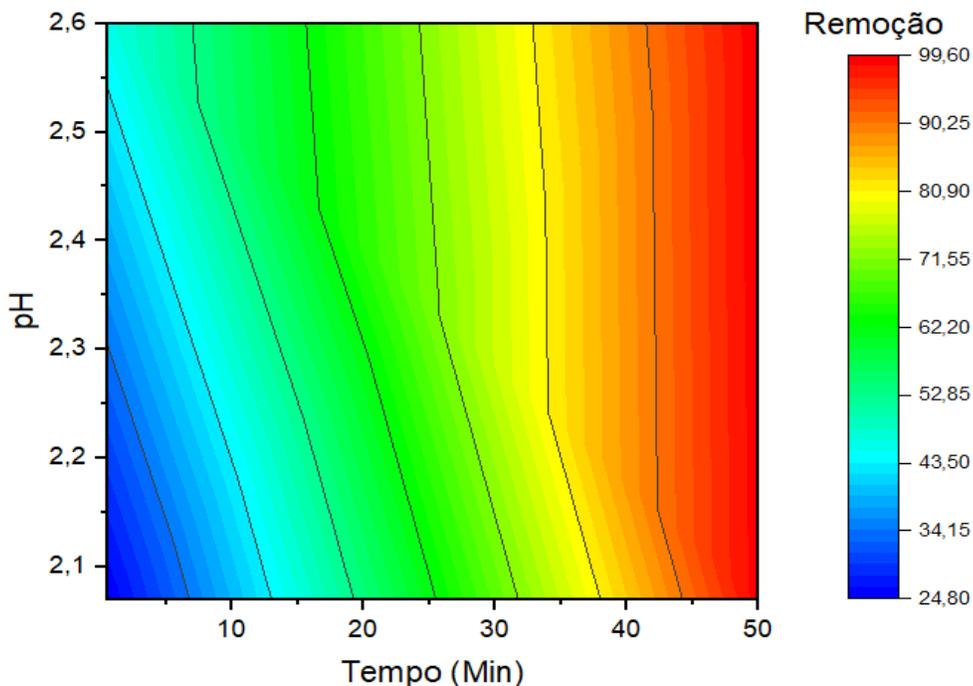
**Figura 32.** Superfície de resposta para remoção de Al (III) com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) sintetizadas pelo método de co-precipitação sem liofilizar.

Esses valores estatísticos foram fundamentais na predição dos percentagem de remoção para a construção da superfície de resposta apresentada na Figura 32. Alí, onde se observar uma tendência do aumento da variável de resposta em tempos de contato curtos com valores de pH elevados. Este comportamento sugere que os materiais NPs-ZnO preparados por CP-sL alcançam uma rápida adsorção de íons metálicos Al(III) em solução para altos valores de pH, fator que pode ser relevante no momento de visar a aplicação do material em procesos de tratamentos de água de curta duração o que precisem um tratamento de efluentes constantes.



**Figura 33.** Superfície de resposta para remoção de Pb (II) com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) sintetizadas pelo método de co-precipitação sem liofilizar.

Em relação aos íons Pb(II), a análise estatística mostrou que os valores de  $\sigma$  e  $\sigma^2$  foram iguais a 0,6870 e 0,4720, respectivamente. Esses valores sugerem uma boa proximidade entre os valores obtidos, oferece a validade nas metodologias utilizadas, medições com maior precisão e reprodutibilidade. Por outro lado, em relação à superfície de resposta apresentada na Figura 33, as NPs-ZnO preparadas por CP-sL mostram que valores de pH superiores a 4,5 com tempos de contato acima de 60min apresenta os maiores porcentagem de remoção, caso contrário si houver á necessidade de obter altas porcentagens de remoção para soluções com pH em torno de 3 será necessário reduzir os tempos de contato para cerca de 30 até 40min. Este comportamento torna os materiais NPs-ZnO obtidos por CP-sL versáteis nas diferentes matrizes aquosas com altas concentrações de íons metálicos de Pb (II).



**Figura 34.** Superfície de resposta para remoção de Fe (III) com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) sintetizadas pelo método de co-precipitação sem liofilizar.

Para íons de Fe(III), os valores de  $\sigma$  e  $\sigma^2$  foram 3,2265 e 10,4103, respectivamente. Esses resultados mostram um alto grau de dispersão entre os dados obtidos, o que sugere a necessidade de algumas mudanças ou ajustes nas metodologias aplicadas nos experimentos para aumentar a precisão e reprodutibilidade nas medições. Alguns desses fatores que afetam a medição foram previamente destacados nos testes preliminares, onde o pH teve um papel muito importante na concentração final dos íons em solução e conseqüentemente conseguiu afetar as porcentagens finais de remoção.

A Figura 34 mostra a superfície de resposta construída com base nos valores estatísticos obtidos e nos resultados de adsorção. A tendência descrita neste comportamento mostra que é necessário o uso de tempos de contato elevados para obter maiores porcentagens de remoção. No entanto, observa-se que o pH se estende ao longo de todo o eixo Y, isso indica uma baixa dependência desses valores, o que já foi observado nas primeiras análises dos testes fatoriais.

Em resumo, os experimentos fatoriais realizados em laboratório mostraram que as nanopartículas de óxido de zinco preparadas por métodos de co-precipitação que não foram submetidas a tratamentos de liofilização atingem percentuais de remoção acima de 90% para os íons metálicos Al(III), Pb(II) e Fe(III) sob condições de pH e tempo de contato definidos, o que os torna materiais promissores para aplicação em matrizes mais complexas ou específicas e possível dimensionamento industrial.

#### 5.4 Prova de Conceito

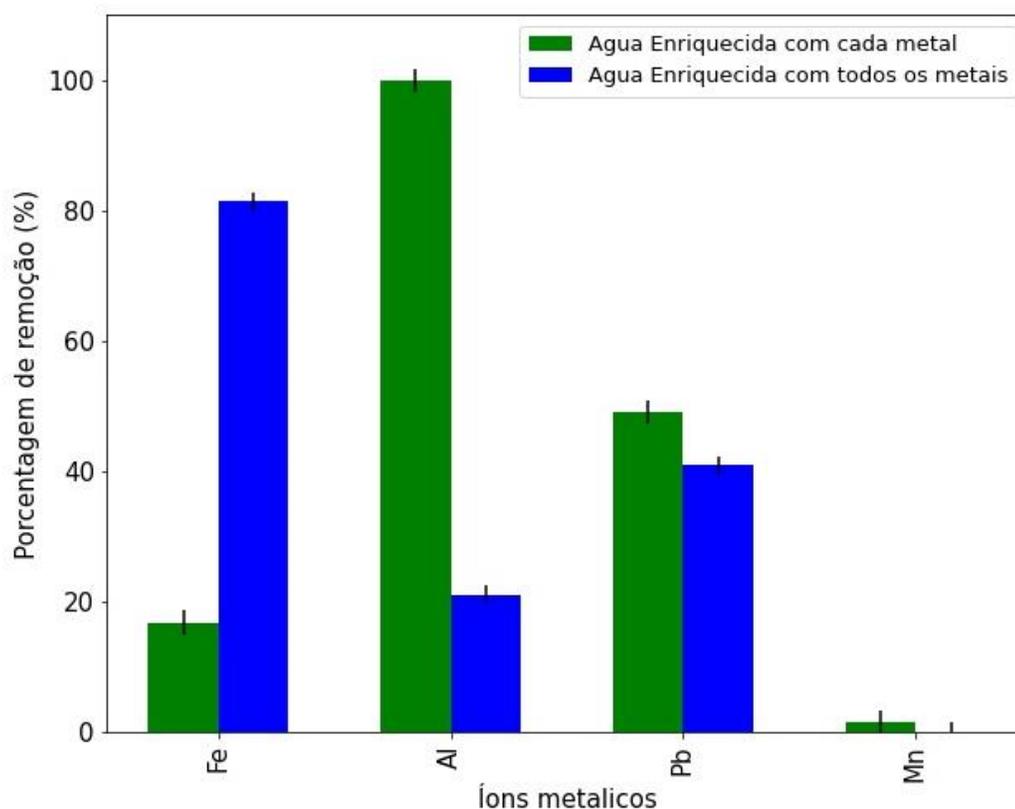
Após obter o material mais promissor em termos de eficiência de remoção e ter estudado seu comportamento na adsorção de íons metálicos de Al (III), Pb (II) e Fe (III) em solução, busca-se realizar uma prova de conceito levando as condições das águas contaminadas do rio Doce para o laboratório. O pH encontrado na água do Rio Doce é 6,7, após a adição estequiométrica dos íons metálicos diminui para 3,2, para simular as condições reais de adsorção, esse pH foi trazido de volta para 6,7. As quantidades de material utilizadas são aquelas encontradas nos testes preliminares para obter as maiores porcentagens de adsorção e os tempos de contato tomados são aqueles definidos pelos experimentos fatoriais em relação ao pH utilizado.

A Tabela 7 relata as concentrações dos metais em solução após os ajustes de pH e os processos de centrifugação realizados.

**Tabela 7.** Concentração dos íons metálicos de Al (III), Pb (II), Fe (III) e Mn (II) nas soluções preparadas com a água do Rio de Governador Valadares para prova de conceito.

Amostra	Conc. Metais (ppm)				
	Fe	Al	Pb	Mn	
Água do Rio	0,0903	0,9088	0,0049	0,1047	
Água Enriquecida com cada metal	Sem Centrif.	3,3691	3,7320	0,7202	5,341
	Centrifugada	3,3372	3,4567	0,7178	0,4565
Água Enriquecida com todos os metais	Sem Centrif.	0,2231	3,9370	0,1172	5,3107
	Centrifugada	0,2218	3,2745	0,0854	5,2889

Analisando os resultados registrados na Tabela 7, observa-se uma diminuição da concentração em relação aos valores esperados após a adição de íons metálicos, essa tendência é atribuída aos efeitos da matriz e às mudanças no pH feitas. Com relação aos efeitos da centrifugação, mudanças pouco significativas podem ser observadas na concentração dos íons metálicos de Fe (III), Al (III) e Pb (II) para as águas do rio enriquecidas com cada um dos metais e as águas do rio enriquecidas com todos os metais. Por outro lado, a amostra enriquecida com íons Mn (II) apresentou uma diferença de 91% em sua concentração quando submetida à centrifugação, porém, na água enriquecida com cada um dos metais, os íons Mn (II) apresentaram estabilidade em sua concentração após os processos de centrifugação. Em geral, isso sugere que os efeitos da matriz influenciam na formação de espécies pouco solúveis em água e aumenta a estabilidade das espécies iônicas em solução.

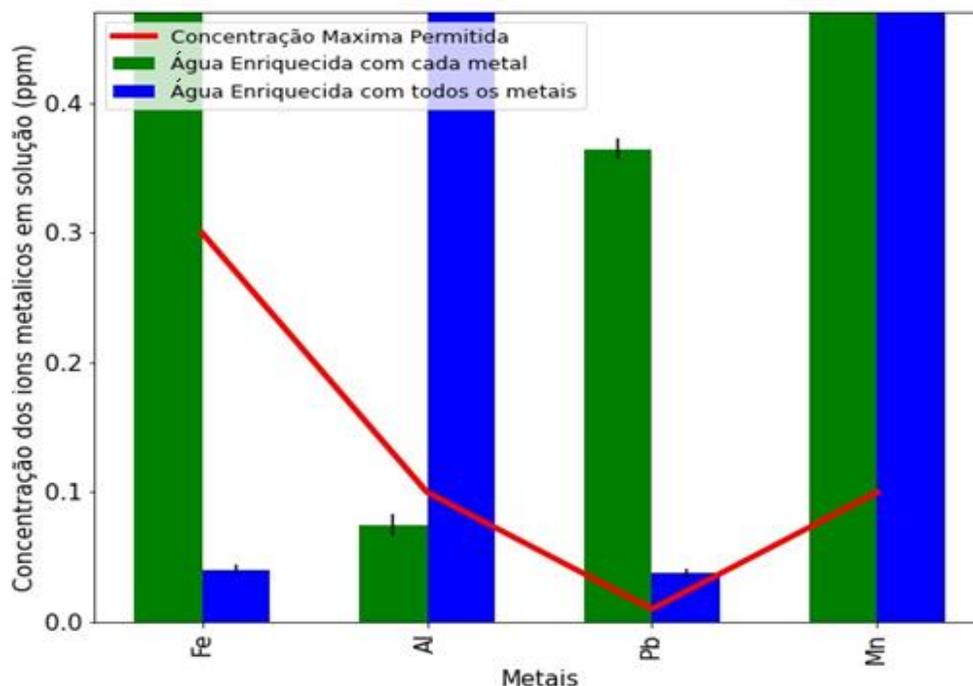


**Figura 35.** Percentagens de remoção das NPs-ZnO preparadas por CP-sL para a adsorção dos íons metálicos de Fe(III), Al(III), Pb(II) e Mn(II) em soluções preparadas com água do rio da bacia de Governador Valadares. Em azul, água do rio enriquecida com cada um dos metais em estudo e em verde, água do rio enriquecida com todos os metais em estudo.

Os experimentos de adsorção realizados para a água do rio enriquecida com cada um dos metais e a água do rio enriquecida com todos os metais apresentaram as porcentagens de remoção mostradas na Figura 35. Os resultados sugerem que quando as NPs-ZnO preparadas por CP-sL estão em contato por um tempo de 50min com as águas do Rio Doce que contêm maior proporção de cada um dos íons metálicos estudados (Azul) apresentam uma remoção de 98% para íons Al (III), 49% para Pb (II), 18 % para Fe (III) e cerca de 2% para Mn (II). Isso sugere uma aproximação com os resultados apresentados nos experimentos de laboratório realizados e que, certamente, as NPs-ZnO preparadas por CP-sL conseguem ser um bom material na remoção de altas concentrações de íons Al (III) de matrizes fluviais.

Em relação às porcentagens de remoção quando os íons metálicos da água do rio estão em proporções muito semelhantes (verde), observou-se que as NPs-ZnO preparadas por CP-sL atingem a adsorção de 81% para os íons Fe (III), 40% para Pb (II), 20% para Al (III) e valores >0,1% para íons Mn (II). Esses valores mostram a existência de preferência do material estudado pela adsorção de Fe (III) em solução. Os resultados também mostram uma diferença de 78% entre os resultados apresentados para as porcentagens de remoção de íons de Al (III), o que sugere que a presença de Fe (III) em solução diminui a adsorção de íons de Al (III) e que, portanto, a adsorção de íons alumínio só será favorecida se for encontrado em maiores proporções em solução. Para os íons de Pb (II), não são encontradas alterações significativas nas porcentagens de adsorção quando ele é encontrado em maior proporção em solução ou em igual proporção com os demais metais. Por fim, as baixas porcentagens de remoção obtidas para os íons de Mn (II) mostram que as quantidades de NPs-ZnO utilizadas, as faixas de pH e os tempos de contato estudados, são ineficientes quando se busca a redução de suas concentrações em matrizes aquosas.

O efeito de remoção também pode ser visto da perspectiva da concentração final de íons metálicos na solução, a Figura 36 mostra a concentração de íons Al (III), Pb(II), Fe(III) e Mn(II) após a realização os experimentos de adsorção com as NPs-ZnO preparadas por CP-sL.



**Figura 36.** Concentração das soluções após a realização dos processos de remoção de metais pesados por meio das NPs-ZnO preparadas por CP-sL e limites máximos estabelecidos para águas Classe 2. Em azul, água do rio enriquecida com cada um dos metais em estudo; em verde, água do rio enriquecida com todos os metais em estudo e em vermelho, os limites máximos permitidos.

A Figura 33 também mostra os valores máximos para a concentração de cada íon metálico (vermelho) estabelecidos na Resolução Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01/2008 em águas de Classe 2. Dessa forma, pode-se observar na Figura 36 que os íons de Fe (III) em águas enriquecidas com todos os metais estudados e águas enriquecidas com íons de Al (III), apresentam valores de concentração em solução inferiores aos máximos estabelecidos pela normativa, o que sugere que as NPs-ZnO preparadas por CP-sL com as quantidades de massa, tempo e pH utilizados são eficientes para o tratamento dos íons de Al (III) e Fe (III) das águas poluídas nas condições descritas. Por outro lado, observa-se que para os íons Pb (II) as concentrações finais obtidas estão muito próximas dos limites estabelecidos, para o qual é necessário um estudo onde são abordados outros tipos de variáveis, como temperatura, concentração de íons em solução ou a forma de contato, o que pode aumentar as porcentagens de remoção e assim conseguir trazer esses valores de concentração abaixo dos valores máximos permitidos.

## 6 CONCLUSÕES

- As análises bibliométrica e de prospecção tecnológica, para remoção de metais pesados de matrizes de água contaminadas através do uso de nanopartículas de óxido de zinco permitiram concluir que essa tecnologia se encontra em vários estágios de maturidade de desenvolvimento TRL2-3, com ampla participação de instituições acadêmicas americanas e TRL 8-9 desenvolvidas por algumas empresas.
- As caracterizações físico-químicas mostraram que os processos de secagem influenciaram o tamanho das partículas e sua morfologia, além disso, foram identificadas moléculas de água em sua composição, áreas superficiais reduzidas e defeitos de vacância de oxigênio para as nanopartículas de óxido de zinco preparadas por co-precipitação.
- As NPs-ZnO obtidas por co-precipitação sem liofilização mostraram uma porcentagem de remoção superior ao 90% dos íons metálicos de Al (III), Pb (II) e Fe (III) nas concentrações de 10ppm, 1ppm e 4ppm para um pH de 2, com concentrações das NPs de  $0,5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $0,25\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  e  $1,5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  nos tempos de contato de 40min, 60min e 50min, respectivamente.
- Não foram observadas porcentagens significativas de adsorção de íons Mn(II) pelas nanopartículas de ZnO possivelmente pela conversão de espécies de  $\text{Mn}^{2+}$  para  $\text{MnO}_4^{2-}$  que impossibilitam a interação eletrostática com as NPs-ZnO preparadas.
- Testes realizados em uma amostra de água do Rio Doce enriquecida com todos os metais em solução mostram que as NPs-ZnO preparadas por CP-sL apresentam preferência pela remoção eficiente de íons Fe (III) sob as condições de pH 6,7 e tempo de contato de 60min, obtendo-se concentrações finais na solução abaixo dos limites máximos permitidos

estabelecidos na Resolução Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01/2008 para águas Classe II.

- Observou-se que as NPs-ZnO preparadas por CP-sL conseguem diminuir a concentração de íons Al (III) em condições específicas de pH de 6,7 e tempo de contato de 50min até valores abaixo dos limites máximos permitidos, porém, isso só acontece quando as concentrações dos íons de Al (III) em solução antes dos processos de remoção são maiores, em relação aos demais íons metálicos presentes.

## PERSPECTIVAS FUTURAS

Com base em todos os resultados obtidos a partir das análises sistemáticas do estado da arte e da técnica, foi demonstrada a remoção eficiente de íons metálicos em solução a partir do uso de nanopartículas de óxido de zinco. Porém, ainda é necessária a exploração de outras variáveis e que influenciam esses processos de adsorção, como a temperatura e a concentração inicial dos metais, bem como um estudo aprofundado dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos desses materiais. Além disso, é necessário um estudo mais aprofundado das características físico-químicas das NPs-ZnO preparadas para obter outros campos de aplicação, alguns deles podem ser análises termogravimétricas e térmicas diferenciais, análise de fluorescência, microscopia de transmissão, atividade fotocatalítica uma vez que foram observados valores menores de *bandgap* das nanopartículas preparadas no presente trabalho quando comparadas com a literatura e análise de atividade biológica.

Ao longo das buscas no estado da arte e da técnica, foram encontradas pesquisas baseadas no arranjo de NPs-ZnO em matrizes poliméricas como nanofibras (ARUCHAMY; MAHTO; NATARAJ, 2018; MONDAL, 2017) ou micropartículas reticuladas (ALI et al., 2019; TAMER et al., 2018). Uma abordagem interessante dessa estratégia seria, não só o estudo da influência das NPs nos processos de adsorção, mas a influência da mistura dos sistemas poliméricos e das nanopartículas de óxido de zinco.

Por fim, é necessário abordar os processos de recuperação do material após os processos de adsorção para fechar um ciclo útil de aplicação e aumentar a sustentabilidade do material.

## REFERÊNCIAS

ADAM, R. E. et al. Synthesis of ZnO nanoparticles by co-precipitation method for solar driven photodegradation of Congo red dye at different pH. **Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications**, v. 32, n. May, p. 11–18, 2018.

AL-SENANI, G. M.; AL-FAWZAN, F. F. Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 44, n. 3, p. 187–194, 2018.

ALAVI, M.; NOKHODCHI, A. An overview on antimicrobial and wound healing properties of ZnO nanobiofilms, hydrogels, and bionanocomposites based on cellulose, chitosan, and alginate polymers. **Carbohydrate Polymers**, v. 227, n. September 2019, p. 115349, 2020.

ALI, I. et al. Encapsulated green magnetic nanoparticles for the removal of toxic Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from water: Development, characterization and application. **Journal of Environmental Management**, v. 234, p. 273-289, 2019.

ALSWATA, A. A. et al. Preparation of Zeolite/Zinc Oxide Nanocomposites for toxic metals removal from water. **Results in Physics**, v. 7, p. 723–731, 2017.

ALTOMARE, A., CORRIERO, N., CUOCCI, C., FALCICCHIO, A., MOLITERNI, A., RIZZI, R. **QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW\_CODJ**. Appl. Cryst., , 2015.

ANEESH, P. M.; VANAJA, K. A.; JAYARAJ, M. K. Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method. **Nanophotonic Materials IV**, v. 6639, n. September 2007, p. 66390J, 2007.

ARUCHAMY, K.; MAHTO, A.; NATARAJ, S. K. Electrospun nanofibers, nanocomposites and characterization of art: Insight on establishing fibers as product. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 16, p. 45–58, 2018.

BAER, M. D. et al. Electrochemical surface potential due to classical point charge models drives anion adsorption to the air-water interface. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 11, p. 1565–1570, 2012.

BAUN, W. L. The characterization of polycrystalline materials using ISS. **Applications of Surface Science**, v. 13, n. 1–2, p. 198–210, 1982.

BODDU, V. M. et al. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 19, p. 4449–4456, 2003.

CANDELA, L. Adsorción Y Desorción De Metales Pesados En Residuos Mineros : Histéresis Del Proceso. n. January, p. 149–175, 2006.

CAVIEDES RUBIO, D. I. et al. Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. **Ingeniería y Región**, v. 13, n. 1, p. 73, 2015.

CHEN, B. R. et al. Kinetic origins of the metastable zone width in the manganese oxide Pourbaix diagram. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 12, p. 7857–7867, 2021.

CHENG, Z. et al. Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles and applications in the removal of heavy metals from industrial wastewater. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 2012.

CIMITAN, S. et al. Solvothermal synthesis and properties control of doped ZnO nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 329, n. 1, p. 73–80, 2009.

COLECCHIA, A. What Indicators for Science , Technology and Innovation Policies in the 21 St Century ? **Blue Sky II Conference**, n. 2005, p. 1–13, 2006.

DAUGHTON, C. G. **Non-Regulated Water Contaminants : Emerging Research ,"** In ( **A . Steinemann and J Tickner , eds .**): **Environment and Health - New Answers , New Questions ( special issue )**, **Environmental Non-Regulated Water Contaminants : Emerging**. [s.l: s.n.]. v. 24

DIAS, C. A. et al. Impactos do rompimento da barragem de Mariana na qualidade da água do rio Doce / Samarco's dam failure and its consequences for the quality of the Doce River water. **Revista Espinhaço**, v. 7, n. 1, p. 21–35, 2018.

DING, X.; YANG, Z. Knowledge mapping of platform research: a visual analysis using VOSviewer and CiteSpace. **Electronic Commerce Research**, n. 0123456789, 2020.

DJURIŠIĆ, A. B. et al. Defect emissions in ZnO nanostructures. **Nanotechnology**, v. 18, n. 9, 2007.

DO, Q. C. et al. Adsorption of lead and nickel on to expanded graphite decorated with manganese oxide nanoparticles. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 9, n. 24, 2019.

DU, B. et al. Preparation and characterization of freeze-dried 2-methoxyestradiol nanoparticle powders. **Die Pharmazie**, v. 65, n. 7, p. 471–476, jul. 2010.

ELAINE GAUTHIER. **Bibliometric analysis of scientific and technological research: A user's guide th the methodology**. [s.l: s.n.].

ETCHEVERRY, L. P. et al. Annealing effects on the structural and optical properties of ZnO nanostructures. **Materials Research**, v. 21, n. 2, p. 1–7, 2018.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122–159, 2006.

GIRALDI, T. R. et al. Annealing effects on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 4, p. 3635–3640, 2011.

GONZÁLEZ, V. et al. Metastability effects on the photoluminescence of ZnO nano-micro

structures grown at low temperature and influence of the precursors on their morphology and structure. **Materials Research Express**, v. 5, n. 12, 2018.

GUSATTI, M. et al. Effect of different precursors in the chemical synthesis of ZnO nanocrystals. **Materials Research**, v. 14, n. 2, p. 264–267, 2011.

HIRSHORN, S.; JEFFERIES, S. Final Report of the NASA Technology Readiness Assessment (TRA) Study Team. n. March 2016, p. 42–43, 2016.

ISIK, T.; ELHOUSSEINI HILAL, M.; HORZUM, N. Green Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures. **Zinc Oxide Based Nano Materials and Devices**, 2019.

JANET GIL, M. et al. Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments  
Contaminantes emergentes em águas, efeitos e possíveis tratamentos. v. 7, n. 2, p. 52–73, 2012.

JORDÃO, C. P. et al. Distribution of heavy metals in environmental samples near smelters and mining areas in Brazil. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 20, n. 5, p. 489–498, 1999.

JORDÃO, C. P.; PEREIRA, M. G.; PEREIRA, J. L. Metal contamination of river waters and sediments from effluents of kaolin processing in Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 140, n. 1–4, p. 119–138, 2002.

JURY, W. M.; HENRY VAUX, J. The role of science in solving the world's emerging water problems. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 102, n. 12, p. 15715–15720, 2005.

KAYANI, Z. N.; SALEEMI, F.; BATOOL, I. Effect of calcination temperature on the properties of ZnO nanoparticles. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 119, n. 2, p. 713–720, 2015.

KHAN, M. F. et al. Sol-gel synthesis of thorn-like ZnO nanoparticles endorsing mechanical stirring effect and their antimicrobial activities: Potential role as nano-Antibiotics. **Scientific Reports**, v. 6, n. March, p. 1–12, 2016.

KRAUSKOPF, E. A bibliometric analysis of the Journal of Infection and Public Health: 2008–2016. **Journal of Infection and Public Health**, v. 11, n. 2, p. 224–229, 2018.

KÜMMERER, K. Erratum: Drugs in the environment: Emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - A review (Chemosphere (2001) 45 (957-969)(PII:S0045653501001448)). **Chemosphere**, v. 48, n. 3, p. 383, 2002.

LASCHEFSKI, K. A. Rompimento de barragens em Mariana e Brumadinho (MG): Desastres como meio de acumulação por despossessão. **AMBIENTES: Revista de Geografia e Ecologia Política**, v. 2, n. 1, p. 98, 2020.

LEE, M.-K.; SAUNDERS, J. A. Effects of pH on Metals Precipitation and Sorption: Field Bioremediation and Geochemical Modeling Approaches. **Vadose Zone Journal**, v. 2, n. 2, p. 177–185, 2003.

LIU, B. et al. Synthesis of ZnO nano-powders: Via a novel PVA-assisted freeze-drying process. **RSC Advances**, v. 6, n. 111, p. 110349–110355, 2016.

LU, J. et al. Removal of Cr ions from aqueous solution using batch electrocoagulation: Cr removal mechanism and utilization rate of in situ generated metal ions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 104, p. 436–443, 2016.

MAHDAVI, S.; JALALI, M.; AFKHAMI, A. Removal of heavy metals from aqueous solutions using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO, and CuO nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 8, p. 0–18, 2012.

MAHDAVI, S.; JALALI, M.; AFKHAMI, A. Heavy metals removal from aqueous solutions using tio<sub>2</sub>, mgo, and al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> nanoparticles. **Chemical Engineering Communications**, v. 200, n. 3, p. 448–470, 2013.

MAITI, U. N. et al. Novel low temperature synthesis of ZnO nanostructures and its efficient field emission property. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 134–139, 2009.

MARSALEK, R. Particle Size and Zeta Potential of ZnO. **APCBEE Procedia**, v. 9, p. 13–17, 2014.

MCCLUSKEY, M. D. et al. Infrared spectroscopy of hydrogen in ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 20, p. 3807–3809, 2002.

MOHAMED, F. et al. Design and characterization of a novel zno–ag/polypyrrole core–shell nanocomposite for water bioremediation. **Nanomaterials**, v. 11, n. 7, 2021.

MONDAL, K. Recent advances in the synthesis of metal oxide nanofibers and their environmental remediation applications. **Inventions**, v. 2, n. 2, 2017.

MORALES, A. E. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. **Revista Mexicana de Física**, v. 53, n. 5, p. 18–22, 2007.

MUBARAK, N. M. et al. Removal of heavy metals from wastewater using carbon nanotubes. **Separation and Purification Reviews**, v. 43, n. 4, p. 311–338, 2014.

MUDALIGE, T. et al. Chapter 11 - Characterization of Nanomaterials: Tools and Challenges. In: LÓPEZ RUBIO, A. et al. (Eds.). **Nanomaterials for Food Applications**. Micro and Nano Technologies. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 313–353.

NGOM, B. D. et al. ZnO nano-discs by lyophilization process: Size effects on their intrinsic luminescence. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 656, p. 758–763, 2016.

NOEI, H. et al. The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 47, p. 7092–7097, 2008.

OECD. **Patent Statistics Manual**. [s.l.: s.n.].

PAL, A. et al. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 24, p. 6062–6069, 2010.

PIEPER, K. J. et al. Elevated Lead in Water of Private Wells Poses Health Risks: Case

Study in Macon County, North Carolina. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 7, p. 4350–4357, 2018.

POLSONGKRAM, D. et al. Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 403, n. 19–20, p. 3713–3717, 2008.

RANA, N. et al. Investigation of ZnO nanoparticles for their applications in wastewater treatment and antimicrobial activity. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 56, n. 1, p. 19–25, 2018.

REHMAN, K. et al. Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. **Journal of Cellular Biochemistry**, v. 119, n. 1, p. 157–184, 2018.

REVILLA PACHECO, C. et al. Emerging contaminants, SARS-COV-2 and wastewater treatment plants, new challenges to confront: A short review. **Bioresource Technology Reports**, v. 15, n. May, 2021.

REZENDE, C. P.; DA SILVA, J. B.; MOHALLEM, N. D. S. Influence of drying on the characteristics of zinc oxide nanoparticles. **Brazilian Journal of Physics**, v. 39, n. 1A, p. 248–251, 2009.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.

SAAD, A. H. A. et al. Removal of toxic metal ions from wastewater using ZnO@Chitosan core-shell nanocomposite. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 9, p. 67–75, 2018.

SAVI, B. M.; RODRIGUES, L.; BERNARDIN, A. M. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO POR EL PROCESO SOL-GEL. n. 3, p. 1–9, 2012.

SCHWARZENBACH, R. P. et al. The challenge of micropollutants in aquatic systems. **Science**, v. 313, n. 5790, p. 1072–1077, 2006.

SHARMA, M. et al. Adsorption of heavy metal ions by mesoporous ZnO and TiO<sub>2</sub>@ZnO monoliths: Adsorption and kinetic studies. **Microchemical Journal**, v. 145, n. August 2018, p. 105–112, 2019.

SHEIKH, M. et al. Application of ZnO nanostructures in ceramic and polymeric membranes for water and wastewater technologies: A review. **Chemical Engineering Journal**, n. August, p. 123475, 2019.

SHEN, Z. et al. Surface Chemistry Affects the Efficacy of the Hydration Force between Two ZnO(1010) Surfaces. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 23, p. 12259–12266, 2018.

SINGH, S. et al. Applications of Nanoparticles in Wastewater Treatment. **Nanotechnology in the Life Sciences**, n. August, p. 395–418, 2019.

SINGH, S. et al. Sustainable removal of Cr(VI) using graphene oxide-zinc oxide nanohybrid: Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics. **Environmental Research**, v. 203, p. 111891, 2022.

SØNDERGAARD, M. et al. Size and morphology dependence of ZnO nanoparticles synthesized by a fast continuous flow hydrothermal method. **Crystal Growth and Design**, v. 11, n. 9, p. 4027–4033, 2011.

SONG, J. et al. Role of nanoparticle surface defects in the conduction mechanism of polymer-nanoparticle electrical bistable devices. **RSC Advances**, v. 7, n. 85, p. 54128–54135, 2017.

SPEZIALI, M. G.; DA SILVA NASCIMENTO, R. Patentometry: An indispensable tool in the study of the development of technologies for the chemical industry. **Quimica Nova**, v. 43, n. 10, p. 1538–1548, 2020.

SWARTZ, C. H. et al. Steroid estrogens, nonylphenol ethoxylate metabolites, and other wastewater contaminants in groundwater affected by a residential septic system on cape cod, MA. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 16, p. 4894–4902, 2006.

TAMER, T. M. et al. Formation of zinc oxide nanoparticles using alginate as a template for purification of wastewater. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 10, n. December 2017, p. 112–121, 2018.

THIRUMAVALAVAN, M.; HUANG, K.-L.; LEE, J.-F. Preparation and Morphology Studies of Nano Zinc Oxide Obtained Using Native and Modified Chitosans. **Materials**, v. 6, n. 9, p. 4198–4212, 2013.

THOMAS, D. G. Interstitial zinc in zinc oxide. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 3, n. 3–4, p. 229–237, 1957.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TOFIGHY, M. A.; MOHAMMADI, T. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 140–147, 2011.

UNESCO. **The United Nations World Water Development Report 2021 VALUING WATER** United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization World Water Assessment Programme United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. [s.l.: s.n.].

VAEZI, M. R.; SADRNEZHAAD, S. K. Nanopowder synthesis of zinc oxide via solchemical processing. **Materials and Design**, v. 28, n. 2, p. 515–519, 2007.

VAN DE WALLE, C. G. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. **Physical Review Letters**, v. 85, n. 5, p. 1012–1015, 2000.

VAN DEN BERG, J. A.; VERHEIJ, L. K.; ARMOUR, D. G. An investigation of the kinetics of structural changes during the early oxidation stages of a Ni(100) surface using low energy ion scattering (LEIS). **Surface Science**, v. 91, n. 1, p. 218–236, 1980.

VAN ECK, N. J.; WALTMAN, L. Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping. **Scientometrics**, v. 84, n. 2, p. 523–538, 2010.

VISHWAKARMA, A. Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticle by Sol-Gel Method and Study its Characterization. **International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology**, v. 8, n. 4, p. 1625–1627, 2020.

WAHAB, R. et al. Room temperature synthesis of needle-shaped ZnO nanorods via sonochemical method. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 18, p. 7622–7626, 2007.

WANG, J. et al. Amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core–shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, n. 1, p. 293–299, 2010.

WANG, J. et al. Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4, n. 8, p. 4024–4030, 2012.

WANG, L.; MUHAMMED, M. Synthesis of zinc oxide nanoparticles with controlled morphology. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 11, p. 2871–2878, 1999.

WASEWAR, K. L. Adsorption of metals onto tea factory waste: A review. **Ijrras**, v. 3, n. 3, p. 303–322, 2010.

WATANABE, N. et al. Use and environmental occurrence of antibiotics in freestall dairy farms with manured forage fields. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 17, p. 6591–6600, 2010.

WEI, H. et al. Hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, n. 1–2, p. 80–82, 2005.

WEI, J. et al. Research progress of energy utilization of agricultural waste in China: Bibliometric analysis by citespace. **Sustainability (Switzerland)**, v. 12, n. 3, 2020.

WORASAWAT, S. et al. Synthesis and characterization of ZnO nanorods by hydrothermal method. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 5, p. 10964–10969, 2018.

YU, Y. et al. A bibliometric analysis using VOSviewer of publications on COVID-19. **Annals of Translational Medicine**, v. 8, n. 13, p. 816–816, 2020.

ZHAI, J. et al. Core/shell structured ZnO/SiO<sub>2</sub> nanoparticles: Preparation, characterization and photocatalytic property. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 2, p. 393–397, 2010.

ZHAO, J. et al. Bibliometric analysis of global scientific activity on umbilical cord mesenchymal stem cells: A swiftly expanding and shifting focus. **Stem Cell Research and Therapy**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2018.

ZHAO, X. et al. Preparation, characterization, and application of graphene-zinc oxide composites (G-ZnO) for the adsorption of Cu(II), Pb(II), and Cr(III). **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 58, n. 9, p. 2395–2401, 2013.