



**LARISSA EMILLY DAS CHAGAS PEREIRA**

**SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO COM NIÓBIO OU  
LANTÂNIO COMO CATALISADORES DE FENTON NA  
OXIDAÇÃO DO COMPOSTO MODELO AZUL DE  
METILENO**

**LAVRAS – MG  
2022**

**LARISSA EMILLY DAS CHAGAS PEREIRA**

**SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO COM NIÓBIO OU LANTÂNIO COMO  
CATALISADORES DE FENTON NA OXIDAÇÃO DO COMPOSTO MODELO  
AZUL DE METILENO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Mário César Guerreiro  
Orientador

Prof. Dr. Jonas Leal Neto  
Co-orientador

**LAVRAS – M G  
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Pereira, Larissa Emilly das Chagas.

Síntese de óxidos de ferro com nióbio ou lantânio como catalisadores de fenton na oxidação do composto modelo azul de metileno / Larissa Emilly das Chagas Pereira. - 2022.

88 p. : il.

Orientador(a): Mário César Guerreiro.

Coorientador(a): Jonas Leal Neto.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Óxidos de Ferro. 2. Síntese de novos materiais. 3. Oxidação de compostos orgânicos. I. Guerreiro, Mário César. II. Neto, Jonas Leal. III. Título.

**LARISSA EMILLY DAS CHAGAS PEREIRA**

**SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO COM NIÓBIO OU  
LANTÂNIO COMO CATALISADORES DE FENTON NA  
OXIDAÇÃO DO COMPOSTO MODELO AZUL DE  
METILENO**

**SYNTHESIS OF IRON OXIDES WITH NIOBIUM OR LANTANIUM AS  
FENTON CATALYST IN MODEL COMPOUND OXIDATION  
METHYLENE BLUE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/ Bioquímica, para obtenção do título de Doutor.

APROVADA EM 29 DE DEZEMBRO DE 2022

Dr. Jonas Leal Neto

Dr. Willian Miguel da Silva Borges

Dra. Vania Aparecida Silva

Dr. Pedro Castro Neto

Dra. Priscila Ferreira de Sales Amaral

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

Orientador

Prof. Dr. Jonas Leal Neto

Co-orientador

**LAVRAS – M G**

**2022**

*A minha mãe, Cláudia Cecília das Chagas, minha rainha, meu anjo aqui na Terra, minha melhor amiga, a razão do meu viver, minha musa inspiradora, mulher guerreira, a qual não mediu esforços ao longo de toda a minha vida para que eu pudesse chegar até aqui e me tornasse a mulher que hoje sou, não permitindo que eu desistisse. Ao seu imenso amor, renúncias e dedicação para comigo.*

***Dedico***

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por ter me permitido chegar até aqui, a caminhada não foi fácil, caí inúmeras vezes mas ele me sustentou e por diversas vezes me carregou no colo. A Nossa Senhora, minha Mãe, Mestra e Rainha a quem fui consagrada desde o instante do meu nascimento, por ter passado na frente, guiado meus passos, intercedendo por mim e permitido que portas fossem abertas para que eu pudesse chegar à mais essa importante conquista tanto profissional quanto pessoal.

À minha amada mãe, Cláudia Cecília das Chagas, meu exemplo de força, garra, determinação. Agradeço pela confiança em mim depositada, por sempre acreditar em mim, muitas vezes mais do que eu mesma. Obrigada também, por me incentivar, pelos conselhos e puxões de orelha principalmente, por ser meu estímulo para seguir em frente, por nunca ter deixado que eu desistisse e sempre lutar pelo melhor para mim. Amo muito a senhora!

De modo mais que especial, agradeço meu avô João Batista das Chagas (*in memoriam*) minha referência de pai, a pessoa que juntamente com minha mãe me criou. Seu maior sonho é que eu concluísse mais essa etapa da minha vida, e hoje com coração apertado mas cheio de muito orgulho de ser sua neta, te dedico esse trabalho, pois sei que de onde o senhor estiver, estará olhando por mim, pedindo que o Espírito Santo ilumine minha cabecinha como me dizia sempre e com toda certeza, poderá se alegrar porque finalmente consegui chegar até aqui.

Agradeço também a Julliana, esposa do meu avô, pela preocupação e carinho em todos os momentos ao longo do curso e principalmente pelas orações. E a toda a minha família que sempre torceu por mim em todos os momentos.

Ao meu grande amor, o homem da minha vida, Éder, que esteve ao meu lado me apoiando, me incentivando, me acalmando e não permitindo que eu desanimasse, mas em especial agradeço por me abraçar, estar ao meu lado e principalmente por me amar em dias que nem eu mesma me apoio. Te amo demais!

Ao meu orientador, professor Mário César Guerreiro, meu eterno agradecimento pela confiança em mim depositada ao longo desses anos, por ter aceito me orientar mesmo perante as minhas dificuldades e limitações. Sei que não foi nada fácil, por isso te agradeço pela paciência, compreensão, pelos ensinamentos, pela sua dedicação para comigo ao longo desse período, mas principalmente pela amizade e carinho. Meu muito obrigada! Por isso, jamais esquecerei que apesar dos momentos difíceis pelos quais passei, não desistiu de mim e muito menos deixou de me apoiar.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) pela oportunidade de crescimento tanto pessoal mas principalmente profissional, a agência de fomento CAPES, ao programa de pós-graduação em Agroquímica, de modo especial ao Colegiado ao qual fiz parte por muitos anos, por todo conhecimento construído, pela confiança em mim depositada e principalmente por toda dedicação.

Agradeço de modo especial ao Professor Jonas, meu co-orientador, pela parceria, apoio, e principalmente por toda ajuda e orientação a mim dedicadas ao longo de todo meu doutorado.

Ao pessoal do Laboratório de Catálise, que fizeram parte da minha vida desde o mestrado, pela amizade, colaboração e de forma mais que especial pelo auxílio durante a realização dos meus experimentos. Enfim, agradeço a todos que de uma forma ou outra contribuíram para que este sonho pudesse se tornar realidade!

*Para mim a oração é um impulso do coração, um simples olhar para o Céu, um grito de gratidão e amor no meio da provação como no meio da alegria'.*

*Santa Teresinha do Menino Jesus*

## RESUMO

O presente trabalho, teve por objetivo sintetizar óxidos de ferro magnéticos puros e óxidos de ferro dopados com nióbio, lantânio e nióbio/lantânio afim de verificar como materiais dopados tem sua eficiência catalítica melhorada. Os materiais foram sintetizados pelo método de co-precipitação inversa conforme a metodologia proposta por Jolivet & Tronc (1987) e foram denominados como MagPura, MagNb, MagLa e MagNb-La respectivamente. As seguintes técnicas foram utilizadas para caracterização: espectroscopia na região do infravermelho (FTIR/ATR); microscopia eletrônica de varredura (MEV); espectroscopia de energia dispersiva (EDS); difração de elétrons retroespalhados (EBSD); difração de raios-X (DRX). Afim de avaliar a atividade catalítica do material para oxidação de compostos orgânicos foram feitos testes de adsorção, degradação, fotocatalise e reação foto-Fenton utilizando o corante azul de metileno (AM) como molécula modelo de poluente colorido. Além disso, também foi feito teste de evolução de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como forma também de avaliar a atividade catalítica dos materiais. O método de co-precipitação inversa se mostrou bastante eficiente obtendo como resultado um material de coloração escura e aspecto fino com rendimento em torno de 80%. Em relação aos testes catalíticos pode-se observar que o material MagNb apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 40% enquanto os demais matérias MagPura, MagLa e MagNb-La foram 10, 10 e 15% respectivamente. Quanto aos testes de degradação e remoção da cor o percentual máximo alcançado foi de 40% pelo MagNb, ou seja, atingiu a capacidade de adsorção máxima o que demonstra que esses materiais são bons adsorventes não sendo eficientes para os estes tipos de testes catalíticos. Por fim, em relação aos testes de oxidação do composto orgânico, observa-se que todos os materiais sintetizados apresentaram uma eficiência superior a 75% o que os torna bastante favoráveis para serem empregados para esse tipo de reação. No entanto, o MagNb apresentou a melhor taxa, 92% o que pode ser justificado pela forte ligação que o nióbio faz com a fase ativa. Enquanto para os demais materiais, MagPura, MagLa e MagNb-La, a eficiência na remoção foi de 89, 76 e 81% respectivamente. Por isso, sugere-se para trabalhos futuros que outros testes catlíticos, outros compostos orgânicos, métodos de síntese e caracterizações sejam desenvolvidos afim de avaliar o comportamento e eficiência dos materiais.

**Palavras –chave:** Dopagem. Oxidação. Óxido de ferro. Nióbio e Lantânio.

## ABSTRACT

The present work aimed to synthesize pure magnetic iron oxides and iron oxides doped with niobium, lanthanum and niobium/lanthanum in order to verify how doped materials have their catalytic efficiency improved. The materials were synthesized by the inverse co-precipitation method according to the methodology proposed by Jolivet & Tronc (1987) and were named as MagPura, MagNb, MagLa and MagNb-La respectively. The following techniques were used for characterization: spectroscopy in the infrared region (FTIR/ATR); scanning electron microscopy (SEM); energy dispersive spectroscopy (EDS); electron backscattered diffraction (EBSD); X-ray diffraction (XRD). In order to evaluate the catalytic activity of the material for the oxidation of organic compounds, adsorption, degradation, photocatalysis and photo-Fenton reaction tests were performed using methylene blue dye (AM) as a model molecule of colored pollutant. In addition, a hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) evolution test was also carried out as a way of also evaluating the catalytic activity of the materials. The inverse co-precipitation method proved to be very efficient, resulting in a material with a dark color and a fine appearance, with a yield of around 80%. Regarding the catalytic tests, it can be observed that the material MagNb presented a maximum adsorption capacity of 40% while the other materials MagPura, MagLa and MagNb-La were 10, 10 and 15% respectively. As for the degradation and color removal tests, the maximum percentage reached was 40% for MagNb, that is, it reached the maximum adsorption capacity, which demonstrates that these materials are good adsorbents, not being efficient for these types of catalytic tests. Finally, in relation to the oxidation tests of the organic compound, it is observed that all the synthesized materials presented an efficiency above 75%, which makes them very favorable to be used for this type of reaction. However, MagNb presented the best rate, 92%, which can be justified by the strong connection that niobium makes with the active phase. While for the other materials, MagPura, MagLa and MagNb-La, the removal efficiency was 89, 76 and 81% respectively. Therefore, it is suggested for future works that other catalytic tests, other organic compounds, synthesis methods and characterizations be developed in order to evaluate the behavior and efficiency of the materials.

**Keywords:** Doping. Oxidation. Iron oxide. Niobium and Lanthanum.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Objetivo Geral.....	15
1.1.2	Objetivos específicos.....	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO .....	16
2.1	Óxidos de Ferro (Fe).....	16
2.1.1	Principais óxidos de ferro .....	18
2.1.1.2	Magnetita .....	22
2.1.1.2.1	Magnetita aplicada a sistemas do tipo redox .....	24
2.1.2	Principais métodos de síntese para óxidos de ferro .....	26
2.2	Nióbio .....	30
2.3	Lantânio .....	36
2.4	Materiais Híbridos .....	37
2.4.1	Dopagem de catalisadores .....	39
2.4.2	Dopagem com lantanídeos .....	44
2.5	Substituição isomórfica em óxidos de ferro .....	44
2.6	Impregnação em óxidos de ferro .....	47
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	49
3.1	Conversão do Ferro Metálico ( $Fe^0$ ) à $Fe^{2+}$ .....	49
3.2	Síntese da magnetita pura.....	50
3.2.1	Síntese da magnetita dopada.....	51
3.3	Teste da atividade catalítica .....	52
3.4	Teste de decomposição de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) .....	52
3.5	Caracterizações .....	52
3.5.1	Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR/ATR).....	53
3.5.2	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) difração de elétrons retroespalhados (EBSD).....	52
3.5.3	Análise por difratometria de Raios-X (DRX).....	52

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntese da magnetita pura e da magnetita dopada.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2</b>	<b>Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva(EDS) difração de elétrons retroespalhados (EBSD).....</b>	<b>58</b>
<b>4.3</b>	<b>Difração de Raios-X (DRX) .....</b>	<b>61</b>
<b>4.4</b>	<b>Teste de decomposição de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).....</b>	<b>63</b>
<b>4.5</b>	<b>Testes catalíticos .....</b>	<b>65</b>
<b>4.6</b>	<b>Testes de adsorção.....</b>	<b>65</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>72</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>73</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A comunidade científica, em geral, tem voltado suas pesquisas para a busca de materiais alternativos quais possam ser aplicados nos diversos ramos industriais bem como agregar valor a um produto já existente no mercado levando em consideração a questão da sustentabilidade. Esses materiais tem despertado grande interesse tendo em vista que sua utilização, bem como seu domínio e exploração, estão diretamente relacionados com aspectos científicos, econômicos, sociais, geográficos, demográficos e principalmente ambientais.

Uma grande quantidade de substâncias tóxicas são lançadas diariamente no ambiente aquático, o que por consequência, acaba provocando uma poluição severa da água (CHEN et al., 2019; SICARD et al., 2020). Os chamados poluentes orgânicos recalcitrantes dentre os quais pode-se citar os produtos farmacêuticos bem como os de higiene pessoal, desreguladores endócrinos, herbicidas, fertilizantes e pesticidas, tiveram um impacto bastante significativo no que diz respeito a contaminação da água (LI et al., 2019; NAGAR e PRADEEP, 2020).

Neste sentido, nos últimos anos, diversos contaminantes tem sido encontrados em efluentes e águas superficiais (PHILLIPS et al., 2010; KOLPIN et al., 2002). Pode-se dizer que a maioria desses contaminantes ocorre no meio ambiente em concentrações muito baixas, mas há preocupação principalmente tanto em relação à sua possível bioacumulação quanto a persistência no meio ambiente (CLARIZIA et al., 2017; ANDREOZZI et al., 1999; KASPRZYK-HORDERNA, DINSDALE e GUWY, 2008; KIM et al., 2007).

Embora seja de uma importância inegável, a indústria têxtil é considerada uma dos maiores poluidores globais devido as grandes quantidades de efluentes contendo alta concentração de compostos orgânicos não biodegradáveis, principalmente corantes têxteis (ORTS et al., 2018), e além disso consomem uma grande quantidade de combustíveis bem como de produtos químicos (LELLIS et al., 2019).

Neste tipo de indústria, destaca-se o uso em larga escala de água potável em diversas operações da linha de produção como lavagem, tingimento, branqueamento entre outros (HOSSAIN et al., 2018). E os principais danos causados ao meio ambiente são justamente os lançamentos de efluentes não tratados nos corpos hídricos (BHATIA, 2017), o que em geral corresponde a 80% do total de emissões que são constantemente produzidas por esse setor.

As águas residuais geradas pela indústria têxtil, tem em sua composição, altos níveis de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e de DQO (demanda química de oxigênio) (LELLIS et al., 2019), compostos orgânicos não biodegradáveis, corantes não reagidos, os quais apresentam variações de pH, temperatura e também são praticamente não biodegradáveis (ORTS et al., 2018).

Os corantes têxteis são compostos orgânicos solúveis (MAHAPATRA, 2016), sobretudo aqueles classificados como reativos, diretos, básicos e ácidos (HASSAN e CARR, 2018). A cor associada a

esses corantes, além de causar danos estéticos aos corpos aquáticos (SETIADI, ANDRIANI e ERLANIA, 2003), em decorrência da sua alta solubilidade em água, se forem descartados sem tratamento, os corantes sintéticos podem permanecer no ambiente por longos períodos (SANTOS, CERVANTES e van LIER, 2007), o que dificulta sua remoção por métodos convencionais, impede a penetração da luz pela água (HASSAN e CARR, 2018), e também acaba por reduzir a taxa de fotossíntese (IMRAN et al., 2015) bem como os níveis de oxigênio dissolvido afetando toda a biota aquática (HASSAN e CARR, 2018).

Uma das principais propriedades desses corantes, é conferir cor a um determinado substrato em razão dos grupos cromóforos presentes em suas estruturas moleculares (SHAMEY e ZHAO, 2014), ou seja, reagem quimicamente com a fibra dando origem a uma ligação covalente que permite um excelente comportamento nos testes de solidez à lavagem e fricção (SCHÖNBERGER E SCHÄFER, 2003). Mas é devido à presença dos grupos auxotróficos, os quais são polares e podem se ligar a grupos polares presentes nas fibras têxteis que torna possível a fixação da cor no material (WARDMAN, 2017).

Os corantes têxteis também atuam como agentes tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (AQUINO et al., 2014; KHATRI et al., 2018), atravessam cadeias alimentares inteiras proporcionando biomagnificação (SANDHYA, 2010), ou seja, fenômeno que ocorre quando há acúmulo progressivo de substâncias de um nível trófico para outro ao longo da teia alimentar. Dessa forma, organismos em níveis tróficos mais altos apresentam níveis mais altos de contaminação em comparação com suas presas (NEWMAN, 2010).

Assim, deve-se destacar, que em torno de 15 a 50% dos corantes têxteis do tipo azo não se ligam ao em geral utilizadas por países em desenvolvimento, para a irrigação na agricultura (REHMAN et al., 2018). O uso desse tipo de compostos, é algo muito negativo principalmente para as comunidades microbianas do solo (IMRAN et al., 2015) bem como para a germinação e crescimento das plantas (REHMAN et al., 2018).

Portanto, o uso de metodologias de tratamento (ORTS et al., 2018) que possam garantir a sustentabilidade do meio ambiente para gerações futuras (, PUPPIM e BROEGA, 2019) através do uso de tecnologias físicas, químicas e biológicas ou uma combinação delas (SETIAD, ANDRIANI e ERLANIA, 2003).

Os métodos físico-químicos como adsorção (GUPTA E SUHAS, 2009; GUPTA et al., 2013; SHARMA et al., 2011), coagulação (VERMA, DASH e BHUNIA, 2012), processos de membrana (LAU e ISMAIL, 2009), métodos de separação eletroquímica (KHANDEGAR e SAROHA, 2013) e métodos de tratamento biológico (FORGACS, CSERHÁTI e OROS, 2004) os quais vem sendo muito empregados, uma vez que são considerados eficazes para a remoção de corantes do meio aquoso, entretanto são ineficazes no que diz respeito a mineralização de corantes e outros compostos recalcitrantes presentes em efluentes têxteis (ROBINSON et al., 2001), pois nesse caso deve empregar os chamados processos de oxidação avançados (POAS) aliado à materiais alternativos.

Entre esses materiais alternativos, os nanomateriais têm papel significativo em relação à tecnologia uma vez que podem ser usados em uma vasta gama de aplicações tais como a biomedicina, biomateriais, sensores, fotônica, imagee Erlania m, catálise (foco deste trabalho) em decorrência das suas propriedades físico-químicas (KUMAR et al., 2022; NEMIWAL e KUMAR, 2021)

No que diz respeito a catálise, os nanomateriais oferecem um sistema praticamente homogêneo, ou seja, consiste de propriedades catalíticas tanto homogêneas quanto heterogêneas o que lhes permite que sejam empregados para remediação ambiental. Assim, sistemas catalíticos onde se pode utilizar nanopartículas magnéticas, as quais podem ser recuperadas, e usadas como suporte sólido, têm resultado em um crescimento estimulador de suas aplicações consideradas significativas, uma vez que possibilitam processos catalíticos ecologicamente corretos e sustentáveis (SHARMA et al., 2016)

A sua extensa área de superfície, seu pequeno tamanho, seletividade, capacidade de recuperação e a reutilização do material em ciclos subsequentes sem perda significativa da atividade catalítica, além de sua capacidade de funcionalização, estabilidade química e térmica, facilidade de separação, são algumas das características que tornam as nanopartículas magnéticas um material bastante promissor. Entre essas partículas, o óxido de ferro superparamagnético é o que mais dispõe de benefícios em virtude dessas propriedades magnéticas (HEYDARI et al, 2018).

Partindo desse pressuposto, e do fato de que o material magnético pode ser facilmente separado por meio de um ímã evitando procedimentos como centrifugação e filtração, o presente trabalho teve início com a síntese de materiais a base de óxidos de ferro dopados com nióbio e lantânio tendo em vista a oxidação de compostos orgânicos.

O nióbio ( $Nb_2O_5$ ), foi escolhido por apresentar inúmeras aplicações voltadas para a catálise heterogênea dentre as quais pode-se citar promoção e suporte para outros metais sobretudo o propício aumento da atividade catalítica em decorrência da substituição isomórfica do  $Fe^{3+}$  por  $Nb^{5+}$  na estrutura do óxido de ferro ou por impregnação (REZENDE et al, 2012), bem como a estabilidade do catalisador, e ainda suas propriedades fotocatalíticas (ESTEVES et al., 2008). Outro fator que foi relevante para escolha do nióbio, foi sua ocorrência natural no Brasil responsável por mais de 60% da produção mundial (REZENDE et al, 2012).

Já em relação ao lantânio, elemento químico da série dos Lantanídeos, vem sendo muito empregado devido a suas propriedades ópticas, catalíticas e eletrônicas. E ambos os metais, podem ser usados tanto em processos industriais quanto de forma sustentável para oxidação de compostos de difícil degradação, ou seja, estabilidade Química, fotoquímica, taxa de biodegradação lenta, tais como: poluentes recalcitrantes (compostos orgânicos halogenados), pesticidas, hidrocarbonetos, dioxinas, azo corantes entre outros.

Portanto, o presente trabalho se propôs a sintetizar materiais com óxido de ferro e óxidos de ferro dopados com nióbio, lantânio e nióbio/lantânio pelo método de co-precipitação inversa tendo em vista a suas propriedades que a presença desses metais melhora a atividade catalítica uma vez que se

ligam fortemente a fase ativa do material. Assim, podem ser aplicados na cinética de adsorção, degradação, fotocatalise e reação foto-Fenton de compostos orgânicos como o corante azul de metileno (AM) considerado molécula modelo.

## **1.0 Objetivo Geral**

Síntese de óxidos de ferro e óxidos de ferro dopados com nióbio e lantânio tendo em vista a oxidação de compostos orgânicos.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar óxido de ferro puro pelo método de co-precipitação inversa;
- Sintetizar óxido de ferro dopado com 5% (em mol) de nióbio, lantânio e nióbio/lantânio, respectivamente pelo método de co-precipitação inversa;
- Avaliar a cinética de adsorção bem como a capacidade de degradação do azul de metileno usando os materiais sintetizados como catalisadores nos tempos de reação 0, 2, 5, 15, 30, 45 e 60 minutos ;
- Aplicar os materiais sintetizados em reações de fotocatalise e reação fotofenton na oxidação do azul de metileno também nos tempos de reação 0, 2, 5, 15, 30, 45 e 60 minutos.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Óxidos de Ferro (Fe)

O ferro, que é um elemento que pertence ao grupo 8, quarto período, se encontra distribuído de forma difusa no solo, corpos d'água e atmosfera da natureza (HE, 2018). Além disso, é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, correspondendo a cerca de 35% da massa total do planeta Terra.

A maior parte do ferro disponível, se encontra na forma de  $Fe^{2+}$ , mas que rapidamente oxida-se para a forma de  $Fe^{3+}$ . Os óxidos de ferro, podem ser entendidos como um termo geral empregado para descrever óxidos de ferro, hidróxidos ou óxido-hidróxidos. Apesar de todos esses compostos serem constituídos de compostos ferrosos ou férricos e terem por composição básica ferro (Fe), oxigênio (O) e hidróxido (OH), se diferenciam pela sua valência, bem como pela sua estrutura cristalina. Dessa forma, podem ser diferenciados baseando-se na composição de ânions  $O^{2-}$  e/ou  $OH^-$  dentro da estrutura cristalina (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006).

Partindo desse pressuposto, é possível dizer que os óxidos de ferro são considerados compostos comuns, os quais são amplamente distribuídos, sendo facilmente sintetizados em laboratório (WU et al., 2015). Em ambientes naturais, os compostos mais comumente encontrados são a goethita ( $\alpha$ -FeOOH), akaganeita ( $\beta$  - FeOOH), hematita ( $\alpha$ -  $Fe_2O_3$ ), também conhecida como minério de ferro vermelho, magnetita ( $Fe_3O_4$ ), que se destaca por seu caráter magnético e apresenta aproximadamente 72% em teor de massa de ferro, e, por fim, a maghemita ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ) (YANG et al., 2022; YIN et al., 2022).

Atualmente, até dezesseis óxidos de ferro já foram reconhecidos, no entanto, os que são estruturados, tais como magnetita ( $Fe_3O_4$ ), maghemita ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ) e hematita ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ), tem atraído considerável interesse por parte dos pesquisadores. Esse interesse provem em decorrência do seu polimorfismo envolvendo transição de fase induzida pela temperatura e das suas propriedades físicas promissoras. Há, cada vez mais, um aumento do número de relatos sobre os avanços, tanto dos métodos de síntese quanto das aplicações desses óxidos, os quais podem ser empregados para catálise, tratamento de águas residuais, eletrônica, medicina, entre outras (CAMPOS et al., 2015; WU et al., 2015; RANGA et al., 2021;).

Uma das características marcantes para os óxidos de ferro e que permite sua diferenciação deve-se ao fato de que eles são coloridos. Essa coloração pode variar entre vermelho, amarelo e marrom de acordo com o tipo de óxido. Sua diferenciação também provem da estrutura do composto, bem como a mistura de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  (REZENDE, 2012). As cores e as propriedades físicas dos óxidos de ferro estão dispostos no Quadro 1.

Quadro 1: Principais propriedades físicas para os óxidos de ferro estruturados.

Propriedades Físicas	Hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Maghemita ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
<b>Parâmetro de rede (nm)</b>	a=0,5034	a = 0,8347	a = 0,8396
<b>Estrutura cristalográfica</b>	Romboédrico ou Hexagonal	Cúbico ou tetraédrico	Cúbico
<b>Status magnético</b>	Fracamente ferromagnético	Ferrimagnético ou superparamagnético	Ferrimagnético ou superparamagnético
<b>Densidade (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	5,26	4,87	5,18
<b>Cor</b>	Vermelho	Marrom avermelhado	Preto
<b>Dureza</b>	6,5	5	5,5

Fonte: Adaptado de LAM et al., 2009.

Dentre as inúmeras propriedades apresentadas por esses óxidos estruturados, destacam-se: momento magnético, biocompatibilidade, estabilidade química e propriedades magnetoelétricas. Partindo desse pressuposto, esses materiais, quando estão em nanoescala, são de grande interesse e vem sendo amplamente estudados em diversas áreas de pesquisa. A escala nanométrica torna possível aos pesquisadores controlarem o material, permitindo o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas através de diferentes métodos de síntese, sejam eles físicos ou químicos, e, dessa forma, podendo ser aplicado em diversos campos (CAMPOS et al, 2015; JABBAR; BARZINJY; HAMAD,2022;).

Neste sentido, os óxidos de ferro nanoestruturados, seja na forma de nanopartículas, nanobastões, nanotubos ou filmes finos, oferecem vantagens mediante os outros materiais, em virtude da sua elevada área superficial, se comparada ao volume, monodomínio, baixo custo, separação do material por meio de campos magnéticos externos, possibilidade de recobrimento com diversos tipos de ligantes, além de alta atividade com diversos grupos funcionalizados (AN-HUI LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007; SHOKROLLAHI, 2017; JABBAR; BARZINJY; HAMAD, 2022; XU et al.,2012). Desta forma, observa-se que quanto menor o tamanho das nanopartículas diminui, melhor será o

comportamento superparamagnético do material, ou seja, o material possui magnetização apenas na presença de um campo magnético externo, esse efeito é um comportamento típico das partículas quando se encontram nessa escala. Dessa forma, somente as partículas que apresentam diâmetro menor que 30 nm são superparamagnéticas. Em contrapartida, o comportamento ferromagnético (quando os materiais “imantam-se” fortemente se colocados na presença de um campo magnético) irá diminuir (SUN; GRAY; PENG, 2011).

As nanopartículas de óxido de ferro podem ser caracterizadas por meio das suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas, através de diversas técnicas de caracterização, tais como: Difração de Raios X (DRX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Infra-Vermelho com Transformada de Fourier (FT-IR); Análise Ultravioleta-Visível (UV-Vis); Análise Termogravimétrica (TGA); Análise Térmica Diferencial (DTA), entre outras (LASSOUED et al., 2017).

Curiosamente, nanopartículas com tamanho entre 10 e 20nm refletem excelentes propriedades superparamagnéticas para a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e para a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), logo apresentando um excelente desempenho em diversas aplicações (ATTIA et al., 2022). A vantagem desses materiais em escala nanométrica é sua capacidade de adsorção de distintos contaminantes em águas e efluentes, além de uma ampla gama de compostos orgânicos, metais e metalóides (ERCAN et al., 2019; OTERO-GONZÁLEZ et al., 2020).

### 2.1.1 Principais óxidos de ferro

Os óxidos de ferro são formados por arranjos aniônicos, que, geralmente, possuem formas hexagonais ou cúbicas, onde os vacúolos são parcialmente preenchidos com ferro bivalente ou trivalente, cuja coordenação predominante ao  $\text{FeO}_6$  octaédrico. No entanto, a coordenação tetraédrica  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , também pode ser observada nestes arranjos (OTERO-GONZÁLEZ et al., 2020). Alguns dos óxidos de ferro mais comumente empregados são abordados a seguir, como: a Goethita; Hematita; Maghemita; e a Magnetita, foco deste trabalho no subtopico 2.1.1.2.

Assim, a goethita cuja fórmula química é  $\alpha\text{-FeOOH}$ , é uma das formas minerais de óxido de Fe e uma das mais representativas na superfície da Terra. Dessa forma, pode-se dizer que é um material rico em recursos, de baixo custo, com estabilidade em suas propriedades físico-químicas e não é deformável. Além disso, possui grande área superficial específica que pode variar de 8 a 200  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (SCHWERTMANN e CORNELL, 2006), pequena largura de banda proibida (2,6 eV) e boa compatibilidade ambiental, significa que cumprem os requisitos ambientais oficiais (SHAO et al., 2022).

A complexidade inerente desse óxido pode causar mudanças na estrutura de suas bandas, refletindo em sua atividade fotocatalítica. Baseando-se em algumas propriedades da goethita, tais como as propriedades químicas estáveis e alta área superficial específica, percebe-se que é um óxido que tem sido amplamente utilizado como catalisador natural e absorvente para a remoção de poluentes orgânicos

(HAO; YULING; YANG, 2022). Nesse sentido, a goethita pode adsorver íons de metais pesados, oxianions e poluentes orgânicos, formando ligações químicas entre elas, ligações covalentes, iônicas ou de hidrogênio, com poluentes (ABDELRHMAN et al., 2022).

Já a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é o mais antigo dos óxidos de ferro conhecidos e, às vezes, é chamada de óxido férrico, sendo uma nanopartícula cristalina comumente encontrada em solos (MISHRA; CUN, 2015; DIAS et al., 2016). Ela é considerada um dos estados mais estáveis em condições ambientais e sua estrutura consiste em um sistema cristalino hexagonal com átomos de ferro cercados por 6 átomos de oxigênio.

Outra característica marcante desse tipo de óxido é sua forte absorção de fótons amarelos para UV na região do visível e a transmissão de fótons laranja para infravermelhos conferem uma cor vermelha. Em contrapartida, possui uma refletividade bastante uniforme em decorrência do comprimento de onda da luz visível, dando-lhe uma especular aparência metálica (MISHRA; CHUN, 2015).

A hematita apresenta morfologia variável, estabilidade térmica, pequeno tamanho de partícula e abundantes sítios de hidroxila na superfície. Essas características a torna uma grande promessa para uma ampla variedade de aplicações, dentre as quais destacam-se: adsorventes de contaminantes (HUANG et al., 2018), catálise (CHAKRABORTY et al., 2018), sensores de gás (YANG et al., 2011) e baterias (PASTOR et al., 2019).

Em relação a sua estrutura, pode-se dizer que os íons óxido ( $\text{O}^{2-}$ ) estão dispostos ao longo do plano (0 0 1) em uma rede hexagonal fechada, ao mesmo tempo que dois terços dos interstícios octaédricos são ocupados pelos cátions ( $\text{Fe}^{3+}$ ) nos planos basais (0 0 1). No entanto, os sítios tetraédricos estão desocupados. Através desse arranjo catiônico, é possível observar a geração de pares de octaedros de  $\text{FeO}_6$ , cujas arestas são compartilhadas por três octaedros vizinhos no mesmo plano e uma face com um octaedro em um plano adjacente na direção (0 0 1) (MISHRA; CHUN, 2015).

De acordo com a temperatura, a hematita pode exibir comportamentos magnéticos diferentes, ou seja, a temperatura abaixo de 260K é antiferromagnética e a temperatura ambiente é ferromagnético fraco. Também apresenta uma magnetização de saturação ( $M_s$ ) de 0,1 – 0,4emu/g, bem inferior à da maghemita e da magnetita. Em relação a sua coercitividade, apresenta um de 100-5000G, a qual é bem superior ao dos outros óxidos (GRAU-CRESPO et al., 2010). Apesar de as propriedades magnéticas da hematita não serem tão dependentes do seu desempenho fotoeletroquímico, a configuração do *spin* do ferro influencia suas propriedades optoeletrônicas e de transporte (GALUZA; BEZNOSOV; EREMENKO, 1998).

No que diz respeito à absorção de fótons, para esse tipo de óxido de ferro, ocorre desde a região espectral do infravermelho próximo, cujas bandas de absorção são fracas, com um coeficiente de absorção na ordem de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Esses valores se devem aos estados de transição dos elétrons, que se

encontram entre dois níveis de energia do orbital d do íon  $\text{Fe}^{3+}$  (GALUZA; BEZNOSOV; EREMENKO, 1998).

Em relação a maghemita, esse óxido consiste em uma mistura entre a estrutura e composição de magnetita e hematita, o que justifica a semelhança entre as estruturas de ambas. A maghemita tem uma cor marrom avermelhada e ocorre no solo como produto do intemperismo da magnetita (JABBAR; BARZINJY; HAMAD, 2022).

O nome maghemita foi proposto pela primeira vez em 1927, partindo de uma combinação das primeiras sílabas de magnetita, uma vez que possui a mesma estrutura, e o restante provém de hematita, pois possui a mesma composição (SHOKROLLAHI, 2017). Nesse sentido, a maghemita é um óxido de ferro que à temperatura ambiente é ferrimagnético, cujas propriedades estão relacionadas com o tamanho e os efeitos de superfície.

A fórmula desse óxido pode ser dada por  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e sua estrutura é cúbica de espinélio, semelhante à da magnetita. A principal diferença entre esses óxidos é que a maghemita possui apenas  $\text{Fe}^{3+}$  em sua estrutura. Pode-se dizer, também, que a maghemita, possui magnetização relativamente alta, vacâncias octaédricas e biocompatibilidade (SHOKROLLAHI, 2013). Dessa forma, essas vacâncias são a posição adequada para a aceitação de certos cátions, cuja grande tendência é o sítio octaédrico ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) (ANANTHARAMAN et al., 1999). É justamente a presença dessas vacâncias de cátions que garante a neutralidade da célula (SHOKROLLAHI, 2017).

Ao contrário da magnetita que é um semicondutor, se espera que a maghemita seja um isolante (SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007). Em relação as suas propriedades magnéticas, apresenta momento magnético líquido igual a  $2,5\mu_B$ , temperatura de Curie (temperatura em que um material ferromagnético perde suas propriedades magnéticas) a, aproximadamente, 950K. Em virtude da sua estabilidade química e seu baixo custo, passou a ser muito utilizada como pigmento magnético na mídia de gravação eletrônica desde o final da década de 1940 (GOSS, 1988; SHOKROLLAHI, 2017).

As nanopartículas de maghemita podem ser preparadas por vários métodos, como: coprecipitação; técnica sol-gel; método hidrotérmico; eletrodeposição, entre outros. Além disso, seu estado de oxidação varia de ferroso à férrico, tornando possível estimular ampla transferência de elétrons em eletrólitos compatíveis (PRIYADARSHI; SINGH; SHRIVASTAVA, 2022).

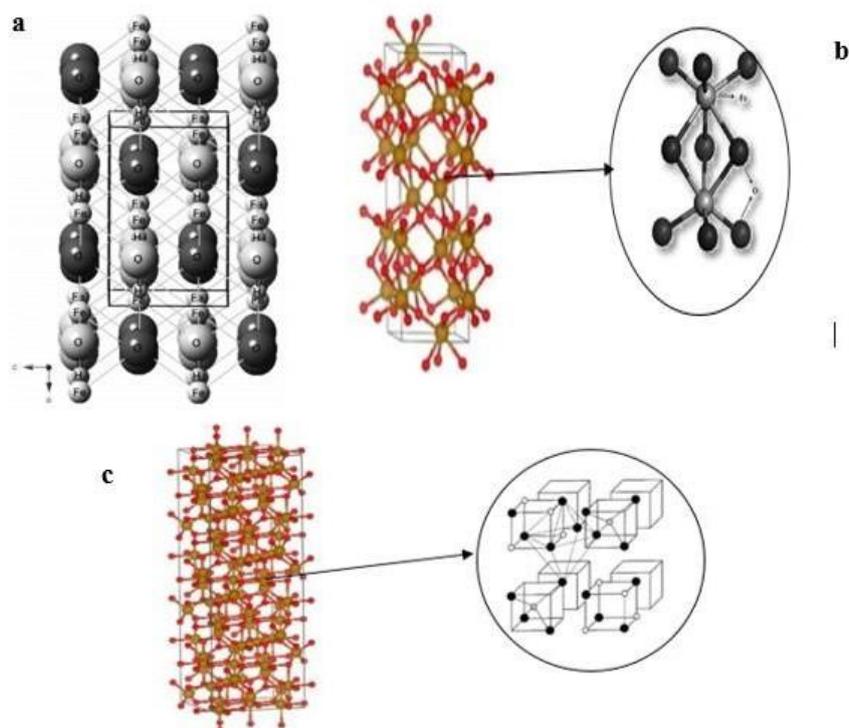
Com base na preparação e pureza dos materiais, a maghemita apresenta uma magnetização de saturação ( $M_s$ ), isso ocorre no momento em que um material ferromagnético é submetido a um campo magnético externo e todos os períodos magnéticos deste material se encontram alinhados a esse campo externo, a granel é de 74 – 80 emu/g. Já a sua coercitividade ( $H_C$ ), intensidade do campo magnético necessária para remover a magnetização de um material ferromagnético, inicialmente saturado, é de aproximadamente 50 – 800G (GRAU-CRESPO et al., 2010).

Assim, pode-se dizer que esse material em escala nanométrica, são especialmente adequados para diversas aplicações, tais como: eletrodos de armazenamento de energia em decorrência de sua área

de superfície superior; condutividade elétrica; estabilidade térmica; e alta sensibilidade à magnetização, o que a torna um candidato promissor para a tecnologia completa de dispositivos de armazenamento de energia (PRIYADARSHI; SINGH; SHRIVASTAVA, 2022).

Por fim, as estruturas cristalinas desses óxidos podem ser observadas conforme a Figura 1:

Figura 1: Estrutura cristalina dos principais óxidos de ferro a) goethita (OLIVEIRA; FÁBRIS; PEREIRA, 2013); b) hematita (JABBAR; BARZINJY; HAMAD, 2022); c) maghemita

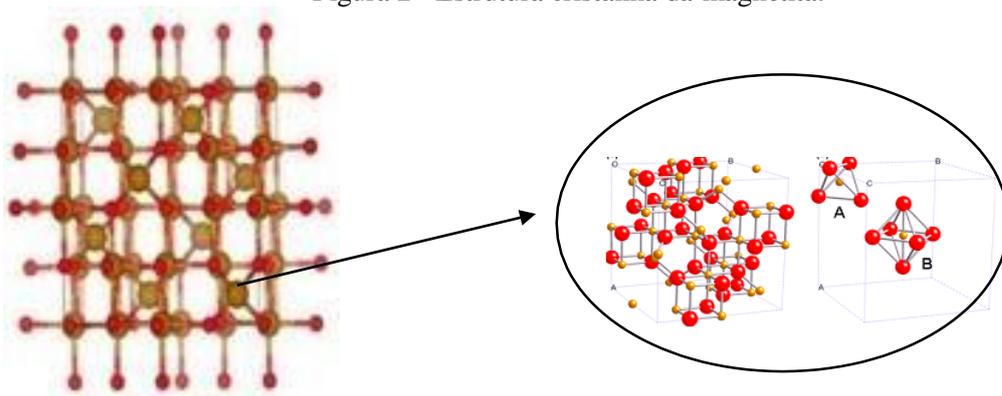


Fonte: Adaptado de JABBAR; BARZINJY; HAMAD, 2022; ZBORIL; MASHLAN; PETRIDIS, 2002).

### 2.1.1.2 Magnetita

A magnetita é um óxido de ferro proveniente de rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo rara a sua ocorrência na forma pura. Esse óxido se difere dos demais, uma vez que apresenta dois estados de oxidação do ferro,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , acomodados em sítios cristalográficos diferentes em sua estrutura, cuja fórmula química ideal pode ser dada por  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , conforme pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura cristalina da magnetita.



Fonte: JABBAR; BARZINJY; HAMAD, 2022.

Como a magnetita é um óxido de ferro que possui os dois estados de oxidação, é importante ressaltar que seus íons  $\text{Fe}^{3+}$  são divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas, o que faz com que não haja momento magnético resultante de presença destes íons. É constituída por uma estrutura de espinélio inverso com 32 átomos de oxigênio, os quais estão compactados em estrutura cúbica de face centrada (FCC). Os íons de ferro, estão localizados dentro de 16 dos 32 orifícios octaédricos e em 8 dos 64 orifícios tetraédricos (NIKIFOROV et al., 2013).

Dessa forma, 8 íons no estado de oxidação  $\text{Fe}^{2+}$  se encontram nos interstícios octaédricos, sendo estes íons responsáveis pela magnetização de saturação ou, ainda, pelo comportamento magnético do material (OLIVEIRA; FÁBRIS; PEREIRA, 2013). Nos interstícios octaédricos, ainda há 8 íons no estado de oxidação  $\text{Fe}^{3+}$  e, também, há 8 íons no estado de oxidação  $\text{Fe}^{3+}$  nos interstícios tetraédricos (NIKIFOROV et al., 2013).

Em relação as suas propriedades magnéticas, a magnetita é um dos primeiros e mais pesquisados materiais com o intuito de delinear a teoria do superparamagnetismo, uma vez que as partículas superfinais tanto de maghemita como de hematita mostraram propriedades superparamagnéticas (GRAUCRESPO et al., 2010). Dessa forma, a magnetita apresenta uma magnetização de saturação ( $M_s$ ), de 92 emu/g. A magnetização de saturação é ocasionada pelos dipolos magnéticos, que estão correlacionados com o *spin* do elétron e com o momento do orbital. O movimento do elétron, de um íon para outro, irá possibilitar uma alta condutividade em temperaturas acima de 120 K e serão menos magnéticos. Entretanto, quando o domínio se encontra em nanométrica, prevalecerá o comportamento magnético e abaixo de um certo valor crítico, em geral, 35nm, as partículas exibem um comportamento superparamagnético formando um único domínio magnético (RAHMANI et al., 2014)

A magnetita juntamente com a maghemita são as duas principais classes de óxidos de ferro que apresentam propriedades magnéticas interessantes, tornando possível serem aplicadas em dispositivos de gravação magnética, modos de comutação de alta frequência, absorvedores eletromagnéticos e

especialmente aplicações biomédicas (GOSS, 1998; SILVA et al., 2013; ILLÉS et al., 2014; MARJANOVIĆ et al., 2014; MÚZQUIZ-RAMOS et al., 2015; XU et al., 2015; AZCONA; ZYSLER; LASSALLE, 2016;).

Neste sentido, a magnetita apresenta o magnetismo mais forte entre todos os óxidos de ferro mencionados, em decorrência da sua forma mais estável e devido aos íons de ferros bivalentes e trivalentes (ARUN et al., 2019). Apresenta um valor de coercitividade de 50 – 800G, igual ao da maghemita e menor que o da hematita (1000 – 5000G). Dessa forma, a magnetita pode ser amplamente empregada em indústrias de pigmentos, catalisadores e sensores. Ela também é utilizada como dispositivos magnéticos devido às suas diversas propriedades, dentre as quais pode-se citar: as elétricas; ópticas; magnéticas; química;s e de superfície únicas (LI; CHURCH; WOODHEAD, 2012; SUPPIAH; JULKAPLI; JOHAN, 2022).

Esse tipo de partícula apresenta características ferromagnéticas, as quais são essenciais em aplicações biomédicas, gravação magnética e ferrofluido (um fluido que apresenta propriedades de magnetização na presença de um campo magnético externo) de tecnologia. Além disso, a síntese da magnetita em escala nanométrica vem sendo amplamente estudada, uma vez que os pesquisadores vêm buscando obter um método simples e reprodutível para sintetizar nanopartículas monofásicas com propriedades físico-químicas desejadas (SUPPIAH; JULKAPLI; JOHAN, 2022).

Guidolin e colaboradores (2021), sintetizaram nanopartículas de magnetita pelo método sol-gel (citrato-nitrato), as quais foram empregadas como precursoras na degradação do azul de metileno em solução aquosa (simulada). A análise da via de degradação foi feita baseando-se em um delineamento experimental fatorial 2<sup>2</sup>, onde se variou a concentração das nanopartículas, bem como a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os autores observaram que a concentração dessas nanopartículas é o fator de maior influência no experimento.

Neste sentido, as melhores concentrações foram 2250 mg.L<sup>-1</sup> e 130.000 mg.L<sup>-1</sup> para as nanopartículas e para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. Este trabalho obteve como resultado uma remoção de 93,4%, ou seja, uma redução de 148 vezes na concentração de azul de metileno, em torno de 4 horas. Além disso, foi possível sugerir mecanismos de reação, como reação Fenton, fotocatalise e adsorção, o que pode contribuir para a diminuição da concentração de azul de metileno. Também foi possível observar que a decomposição dos produtos mostrou a conversão do azul de metileno para ácidos orgânicos simples, o que demonstra a eficácia deste sistema fotocatalítico.

Samrot e colaboradores (2021) estudaram remoção do corante de efluente têxtil, cristal violeta por meio de nanopartículas de óxidos de ferro superparamagnéticas. Para tal, foram sintetizadas três tipos de partículas (a, b e c) pelo método de co-precipitação química, tendo o hidróxido de sódio como agente redutor. Através de caracterizações, puderam perceber que todos os materiais sintetizados eram cristalinos e que o tipo ‘a’ possuía superparamagnetismo e tamanho de partícula inferior a 50 nm. Assim, após a otimização dos experimentos, os autores puderam constatar, para esse material, a concentração de 8mg.L<sup>-1</sup> para a relação adsorvato-adsorvente, pH 9 e tempo de contato de 2horas, onde teve uma

remoção de, aproximadamente, 94,7% para o cristal violeta. Segundo os autores, o modelo matemático que melhor se ajustou foi o de Temkin.

#### 2.1.1.2.1 Magnetita aplicada em sistemas do tipo redox

O desenvolvimento de tecnologias eficazes, capazes de promover a degradação de poluentes recalcitrantes tem despertado grande interesse (MICHAEL et al., 2010; RASTOGI, AL-ABED e DIONYSIOU, 2009). A oxidação do tipo Fenton é considerada uma das tecnologias avançadas de oxidação, na qual consiste em uma reação catalítica potente empregada na remediação ambiental (LIANG et al., 2013).

Essa é uma reação de Haber-Weiss catalisada por ferro, onde radicais do tipo hidroxila ( $\text{OH}^\cdot$ ) que são extremamente ativos ( $E_{\text{ox}} = 2,8\text{V}$ ) sendo inclusive capazes de destruir quase todos os poluentes orgânicos de forma não seletiva, são produzidos *in situ* provenientes da decomposição do peróxido de hidrogênio (Eq. 1) (GARRIDO-RAMÍREZ, THENG e MORA, 2010).



Para esse tipo de sistema Fenton, as limitações de transferência de massa são insignificantes e o íon de ferro está prontamente disponível no meio de reação e reage efetivamente no processo de degradação (POURAN, RAMAN e DAUD, 2014). Além disso, esse tipo de sistema tem atraído a atenção em virtude da possibilidade de empregar energia solar em processos foto-Fenton ajuda a melhorar sua sustentabilidade econômica e ambiental (CLARIZIA et al., 2017).

Partindo desse pressuposto, a reação foto-Fenton acontece a partir da combinação dos reagentes de Fenton e luz UV-vis que traz radicais  $\text{OH}^\cdot$  adicionais tanto por via de foto-redução de íons férricos a íons ferrosos quanto por fotólise de peróxido de hidrogênio (PIGNATELLO, OLIVEROS e MACKAY, 2006). Para esse tipo de reação, o pH ótimo igual a 3,0 é o recomendável tendo em vista que o rendimento quântico do radical  $\text{OH}^\cdot$  nesse valor de pH é o máximo (BENKELBERG e WARNECK, 1995).

Ainda sobre a reação foto-Fenton, em valores de pH acima do pH ótimo (= 3,0), ou ainda em concentrações de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) acima de 1%, menos ativos que a hidroxila durante a oxidação de contaminantes quando comparados aos radicais  $\text{OH}^\cdot$  também são formados (PIGNATELLO, OLIVEROS e MACKAY, 2006; WATTS, ASCE e TEEL, 2006).

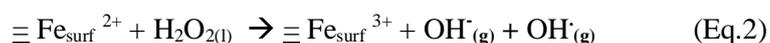
E dessa forma, são eficientes na remoção de diversos tipos de contaminantes entre os quais pode-se citar: pesticidas (HUSTON e PIGNATELLO, 1999; PIGNATELLO e SUN, 1995); corantes (MAEZONO et al., 2011; MONTEAGUDO, DURÁN e LÓPEZ-ALMODÓVAR, 2008); inseticidas

(EVGENIDOU et al., 2007); produtos farmacêuticos (ALALM, TAWFIK e OOKAWARA, 2015); nitrobenzeno (ZEPP, FAUST e HOIGNÉ, 1992); clorofenóis (RUPPERT, BAUER e HEISLER, 1993) e bifenilos policlorados (PIGNATELLO e CHAPA, 1994).

No entanto, esses processos por Fenton e foto-Fenton homogêneo bastante conhecidos por serem de fácil operação, baixo custo e alta eficiência (ANOTAI et al., 2009), apresentam algumas desvantagens as quais pode-se citar:

- i) presença de íons de ferro e lodo remanescente após o tratamento os quais precisam ser removidos (RAMIREZ et al., 2007; KUSIC, KOPRIVANAC e SELANEC, 2006);
- ii) faixa de pH estreita (pH entre 2 e 3) para alta atividade, é importante ressaltar que o pH deve ser controlado no intuito de garantir que as espécies Fe(II) e Fe(III) exerçam seu papel catalítico, evitando assim qualquer precipitação de oxihidróxidos de ferro inativos e maximizando a concentração de espécies fotoativas (CLARIZIA et al., 2017);
- iii) em valores de pH acima de 4,0 há a formação de lodo de hidróxido férrico (TAMIMI et al., 2008) o qual é de difícil remoção;
- iv) o lodo gerado acaba por impedir a penetração da radiação UV no processo foto-Fenton (FAUST e HOIGNE, 1990) o que por consequência afeta o processo de tratamento;
- v) processo de reação apresenta um rendimento limitado em decorrência da formação de complexos de Fe<sup>3+</sup> estáveis (RAMIREZ et al., 2007; KUSIC, KOPRIVANAC e SELANEC, 2006);
- vi) há uma dificuldade no que diz respeito a recuperação do catalisador (PARIENTE et al., 2008);
- vii) a acidificação bem como a posterior neutralização podem vir a ser onerosos, o que pode limitar a aplicação do sistema de oxidação Fenton homogêneo em escala industrial (POURAN, RAMAN, e DAUD, 2014).

Neste sentido, em virtude dessas limitações, o íon ferroso homogêneo vêm sendo substituído por compostos heterogêneos de ferro na oxidação de Fenton (Eq. 2), principalmente por causa da sua fácil separação, possibilidade de ser aplicado em uma ampla faixa de pH, o que permite ao catalisador a mineralização de poluentes em condições de pH não controladas e também para locais contaminados com limitações de ajuste de pH (USMAN et al., 2012). Além disso, é viável de ser reutilizado e ainda há a eliminação de lodo de hidróxido férrico (GARRIDO-RAMÍREZ, THENG e MORA, 2010).



Em catálise heterogênea, o ferro se estabiliza no interior do espaço interlamelar da estrutura do catalisador e pode efetivamente produzir radicais hidroxila doravante da oxidação de  $H_2O_2$ , em condições de pH não controlado e sem precipitação de hidróxido de ferro (GARRIDO- RAMÍREZ, THENG e MORA, 2010).

Diversos catalisadores heterogêneos vêm sendo empregados na reação Fenton. Estes incluem materiais mesoporosos (CHUN et al., 2012; XIA et al., 2011), e os catalisadores sólidos que serão suportados por ferro incluem zeólitos com troca de ferro (TEKBAS, YATMAZ e BEKTAS, 2008), argilas de ferro intercaladas (CHEN et al., 2009) e minerais de óxidos de ferro (KWAN e VOELKER, 2003; HANNA, KONE e MEDJAHDI, 2008).

Os óxidos de ferro os quais são difundidos no ambiente do solo, apresentam alta atividade na reação Fenton e esta é atribuída ao ferro estrutural. E incluem minerais do tipo: goethita, hematita, magnetita, ferridrita e lepidocrocita (HANNA, KONE e MEDJAHDI, 2008; TEEL et al., 2001). Tais minerais podem apresentar alta atividade em uma ampla faixa de pH no entanto pesquisas apontam que a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) é o mineral dentre os demais que apresenta maior atividade Fenton (MATTA, HANNA e CHIRON, 2007).

A magnetita tem atraído apreciável atenção em comparação com os demais óxidos de ferro em decorrência de algumas de suas propriedades únicas as quais se tornam bastante significativas quando se trata do processo Fenton, ou seja, é o único óxido de ferro que possui  $Fe^{2+}$ , cuja atividade na inicialização da reação de Fenton é muito maior que a do  $Fe^{3+}$  (NEYENS e BAEYENS, 2003).

Dessa forma, o  $Fe^{2+}$  presente em abundância na estrutura da magnetita melhora a produção de radicais hidroxila através da reação de Fenton, pois é responsável por iniciar a ativação do  $H_2O_2$  na oxidação (KWAN e VOELKER, 2003; MOURA et al., 2005; MATTA et al., 2008; COSTA et al., 2003). Os sítios octaédricos presentes na magnetita são ocupados por  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , permitindo que as espécies de Fe sejam reversivelmente oxidadas e reduzidas, mantendo a mesma estrutura o que irá conferir a esse óxido alta atividade catalítica para a reação do tipo Fenton (COSTA et al., 2006).

Além do mais, o superparamagnetismo da magnetita é útil para que ela seja aplicada de forma prática na descontaminação de águas residuais com possibilidade de ser facilmente reciclado (SHOKOUHIMEHR et al., 2007). Os cátions do tipo  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  magnetita podem ser substituídos isomorficamente por vários metais de transição, os quais irão promover a sintonia da atividade catalítica de Fenton proveniente da magnetita (MENINI et al., 2008).

Através de inúmeras pesquisas, pode-se reconhecer que amplamente reconhecido que a espécie de metal que irá substituir o ferro presente magnetita, influência de forma direta na atividade catalítica devido a valência do metal e o sítio no qual ele irá ocupar (RAMANKUTTY e SUGUNAN, 2001; OLIVEIRA et al., 2004).

Há um favorecimento termodinâmico por meio da substituição dos metais por pares redox, pois aumentam a atividade catalítica ao participarem da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (COSTA et al., 2008). Esse aumento é em decorrência sobretudo aos cátions presentes nos sítios octaédricos, uma vez que esses sítios são em sua maioria exclusiva exposto na superfície (RAMANKUTTY e SUGUNAN, 2001).

A incorporação de metais de transição na estrutura da magnetita para a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , além de alterar a eficiência da atividade catalítica, altera também a quantidade de hidroxilas presentes na superfície bem como a área superficial, ou seja, altera as propriedades superficiais da magnetita (CORNELL e SCHWERTMANN, 2006). Essa variedade pode variar tanto a interação entre os poluentes orgânicos quanto entre o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a superfície do óxido de ferro, o que por consequência afetaria a degradação pela reação Fenton desses poluentes (LIANG et al., 2013).

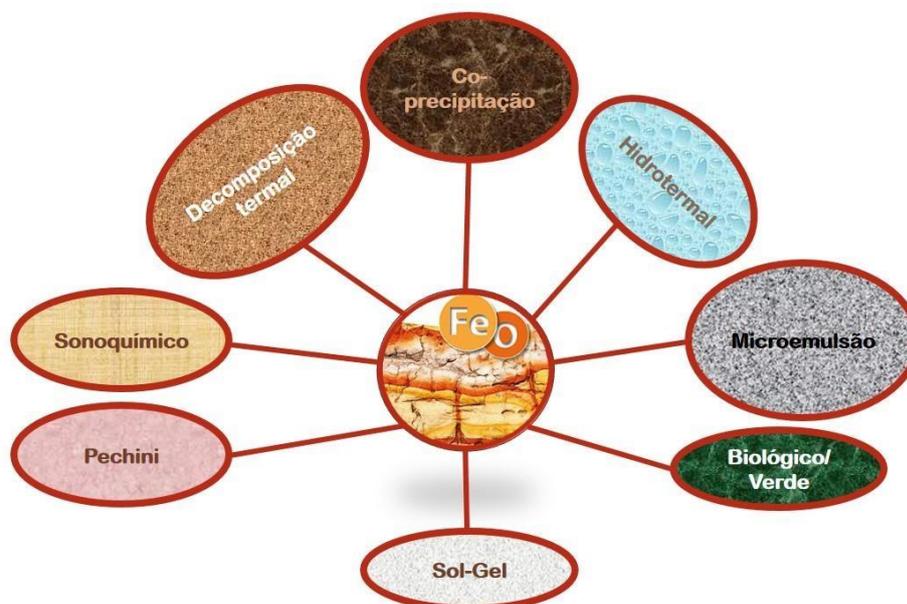
### **2.1.2 Principais métodos de síntese para óxidos de ferro**

A utilização de óxidos de ferro, em diversas aplicações, vai depender fortemente de suas propriedades, dentre as quais destacam-se: tamanho das partículas; morfologia; revestimento de superfície (que tem por finalidade regular sua magnetização); energia de superfície; taxa de agregação; dispersibilidade; e mobilização no meio poroso. Assim, todos esses fatores são controlados durante a síntese das partículas (YAKASAI et al., 2022).

Com intuito de controlar a estabilidade, forma e tamanho das partículas, diversos métodos de síntese têm sido desenvolvidos, tendo em vista que o produto obtido deve ter suas propriedades controladas de forma cuidadosa. Outro fator essencial e que precisa ser considerado é o custo para produção desses catalisadores, uma vez que os materiais precursores de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  nem sempre são baratos (OLIVEIRA; FÁBRIS; PEREIRA, 2013; SILVA, 2013).

Na última década, observa-se um aumento nas pesquisas para o desenvolvimento de diferentes abordagens para a síntese de nanopartículas de óxido de ferro. Os métodos mais comuns empregados na síntese desses materiais são: métodos físicos (moagem de bolas); métodos químicos (precipitação, co-precipitação, decomposição térmica, microemulsão, hidrotermal, método sol-gel, evaporação, impregnação, síntese sonoquímica e sonoquímica sintética, Pechini); e métodos biológicos (Figura 3) (MARINHO et al., 2014; JEONG et al., 2016; ALI et al., 2021; PRIYADARSHI, SINGH e SHRIVASTAVA, 2022).

Figura 3: Principais métodos de síntese para óxidos de ferro.



Fonte: Elaborado pela autora(2022).

De acordo com Cornell e Schwertmann (2006), para se obter catalisadores a base de ferro, os três principais métodos são:

- Decomposição térmica de sais de ferro ou oxi-hidróxidos, através de reação em estado sólido, podendo obter óxidos de ferro nas fases hematita, goethita ou magnetita;
- Formação de fases reduzidas como magnetita ou mistura de magnetita com maghemita por meio da redução na presença de compostos orgânicos;
- Precipitação de sais de  $Fe^{2+}$  seguida de oxidação, ou a precipitação de íons  $Fe^{3+}$  diretamente por hidróxidos de sódio ou potássio.

O método de precipitação é considerado um dos mais antigos para nanopartículas magnéticas e pode ser entendido como a precipitação de produtos a partir de soluções. Nesse tipo de reação, os precursores metálicos são dissolvidos em um solvente comum, como água, e um agente precipitante é adicionado para formação de um sólido insolúvel. A vantagem para esse tipo de reação é a grande quantidade de partículas que podem ser obtidas (WILLARD et al., 2004). Desse modo, a precipitação classificada como homogênea é um processo que abrange a separação da nucleação e crescimento dos núcleos (SUGIMOTO, 2000 *apud* MAJIDI et al., 2016; INDIRA; LAKSHMI, 2014).

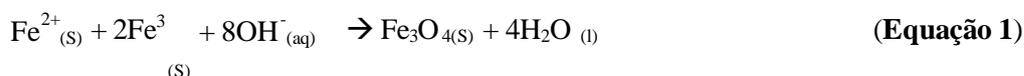
Devido a sua simplicidade, eficiência e a possibilidade de se obter partículas em uma escala de tamanho que pode variar de 5 – 180 nm, o método de co-precipitação tem sido muito empregado, principalmente na síntese da magnetita. Esse método consiste, basicamente, em

misturar uma solução salina aquosa, seguida de adição de uma base em um ambiente inerte em alta temperatura. Desta forma, é feita uma mistura estequiométrica na proporção 1:2 de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivamente, a uma solução básica, que em sua maioria é do hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) concentrado, que atua como catalisador a uma temperatura ambiente ou em uma temperatura em torno de  $70^\circ\text{C}$  (GUPTA, GUPTA, 2005; LAURENT et al., 2008; FERREIRA, 2009; SHARMA et al., 2021).

O método de co-precipitação apresenta como vantagem o fato de se obter um material quimicamente homogêneo, usar baixas temperaturas durante a síntese, o que é viável tanto do ponto de vista energético quanto econômico e obtenção de um material final de aspecto fino. Os produtos obtidos, após a síntese, apresentam além de uniformidade, boa reatividade, reação rápida, pouca aglomeração das partículas, baixo custo e possibilidade de ser realizado em larga escala (GUPTA, GUPTA, 2005).

Neste sentido, a proporção de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , o tipo de sal empregado durante a síntese (cloretos, sulfatos, nitratos), temperatura da reação, força iônica de dispersão, pH, velocidade da gota da reação básica, velocidade de agitação, regulam, de forma interligada, o tamanho e forma das nanopartículas magnéticas produzidas (CAMPOS et al., 20015).

Através da Equação 1, é possível observar a termodinâmica da reação. A equação demonstra que a superfície das partículas adsorve  $\text{OH}^-$  em uma solução aquosa, no intuito de criar uma superfície que seja rica  $\text{OH}^-$ , em pH entre 8 e 14, onde ocorre a precipitação completa da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) em um ambiente inerte, ou seja, livre de oxigênio oxidante e para tal, emprega-se nitrogênio ou argônio durante a síntese. Como a magnetita é altamente suscetível a oxidação na presença de oxigênio, por não ser estável, pode ser facilmente convertida a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), como pode ser visto na Equação 2 (JOLIVET; CHANÉAC; TRONC, 2004; YAKASAI et al., 2022).



Dessa forma, pode-se observar que ao ajustar o valor do pH, bem como a força iônica do meio reacional, é possível controlar o tamanho médio das partículas em uma ordem de grandeza que se encontra entre 2 e 15 nm (TARTAJ et al., 2003; JOLIVET et al., 2000 *apud* MAJIDI et al., 2016). Esses parâmetros afetam tanto a estrutura quanto a carga eletrostática das partículas (TARTAJ et al., 2003). Durante a síntese das partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , as temperaturas mais altas, por exemplo, maior que  $80^\circ\text{C}$ , favorecem sua formação, uma vez que a precipitação abaixo de  $60^\circ\text{C}$ , produz um oxihidróxido hidratado amorfo, o qual pode ser facilmente convertido em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ZIOLO et al., 1992; FARAJI; YAMINI; REZAEI, 2010;

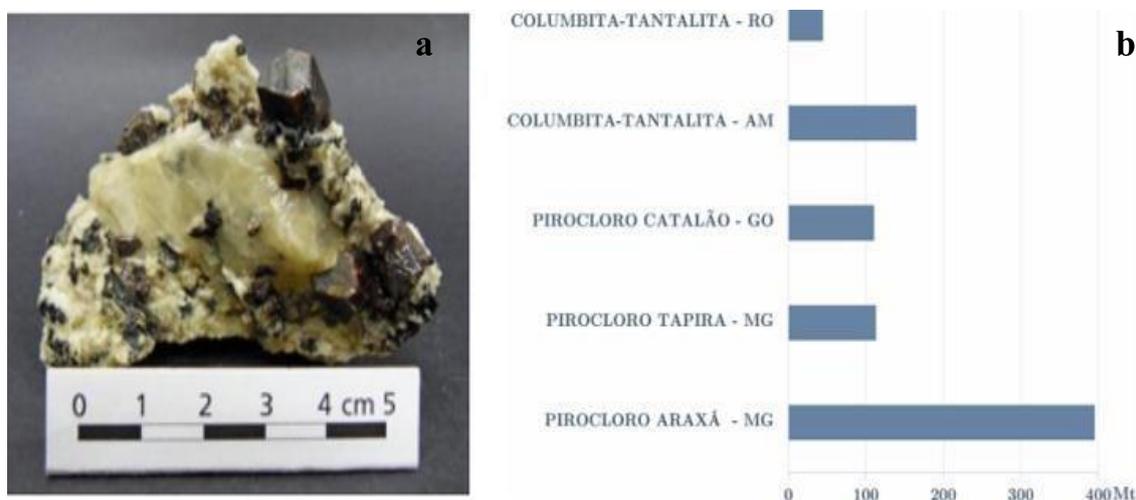
GOVAN; GUN'KO, 2014).

Além disso, a atmosfera inerte ao longo da síntese por meio do borbulhamento de gases de nitrogênio, por exemplo, ajudam na proteção das partículas de magnetita contra a oxidação crítica. Outra vantagem é que o  $N_2$ , em comparação com os métodos, sem a remoção de oxigênio, reduz o tamanho das partículas.

## 2.2 Nióbio

Na natureza, o nióbio provém do pirocloro  $((NaCa)_2Nb_2O_6(OH)_2F)$ , que é um mineral (conforme Figura 4a) com reservas que se concentram no Brasil, Canadá (províncias de Quebec e Ontário), Austrália (província da Austrália Ocidental), Egito, República Democrática do Congo, Groenlândia (território pertencente à Dinamarca), Rússia (Sibéria, República da Yakútia), Finlândia, Gabão, Tanzânia, em ordem decrescente de volume (CHELGANI, et al., 2012; PEREIRA JUNIOR, 2014). Na Figura 4b é possível observar as principais reservas de minério de Nióbio do Brasil (IBRAM, 2012).

Figura 4: (a) Imagem do mineral pirocloro (b) Principais reservas de minério de Nióbio do Brasil.

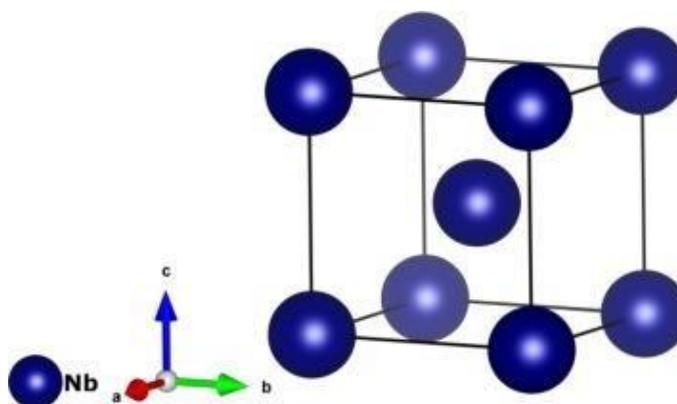


Fonte: IBRAM, 2012.

O nióbio é um metal que se cristaliza em uma rede cúbica de corpo centrado (bcc), como pode ser visto na Figura 5, e que apresenta uma densidade de  $8,57 \text{ g.cm}^{-3}$ . É considerado um metal refratário, bom condutor térmico, com ponto de fusão de  $2477^\circ\text{C}$  e de ebulição de  $4744^\circ\text{C}$ , respectivamente. Além disso, apresenta uma resistividade eléctrica de  $15,2 \mu\Omega \text{ cm}$  a  $273 \text{ K}$  e é um supercondutor abaixo da

temperatura crítica  $T_c \approx 9,3 \text{ K}$  (LIDE, 2004).

Figura 5: Estrutura cristalina cúbica de Nb metálico.



Fonte: MOMMA; IZUMI, 2011.

Os óxidos de nióbio são um sistema complexo que apresenta diversas fases e polimorfos, o que, muitas vezes, causa informações inconsistentes em vários trabalhos, uma vez que a maior complicação para esse tipo de material é a sua estequiometria, tanto para óxidos de nióbio quanto para muitos niobatos diferentes, onde o  $\text{NbO}_6$  octaedros são tipicamente as unidades estruturais básicas. Essa dificuldade em controlar, identificar e determinar pequenas variações estequiométricas para os óxidos de nióbio deve-se ao fato de que a estrutura dessas fases pode ser extremamente semelhante e, atrelada a essa questão, a quantificação precisa do oxigênio é tecnicamente um grande desafio (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

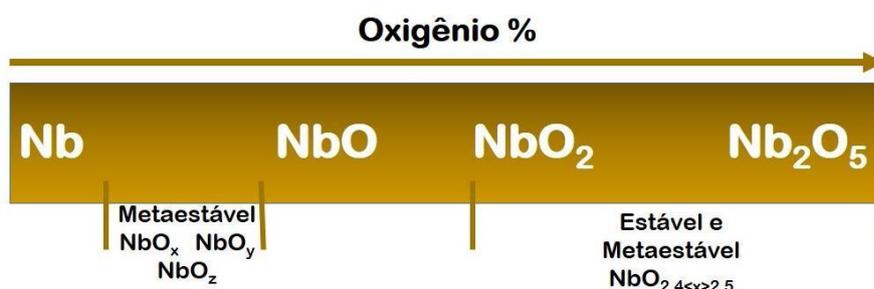
Outra característica importante é sua alta afinidade e energia de ligação com o oxigênio (HALBRITTER, 1987). A temperatura influencia na solubilidade do oxigênio na matriz de nióbio, ocupando os ocupa sítios intersticiais octaédricos. Dessa forma, a solubilidade aumenta de 0,8% a 500°C para 9% a 1915°C, podendo inferir uma proporcionalidade, onde, à medida que a temperatura aumenta a solubilidade também se eleva (MASSALSKI et al., 1990 *apud* NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Em solução sólida, o oxigênio leva a um aumento do parâmetro de rede do nióbio metálico, uma vez que irá atuar como endurecedor, diminuindo a ductilidade do metal. Ainda é preciso considerar que o oxigênio afeta as propriedades elétricas, aumentando a resistividade do nióbio e diminuindo a temperatura de transição da supercondutividade. Logo, para aplicações de supercondutividade, é importante que o nióbio seja de alta pureza, pois os defeitos da superfície podem produzir calor (HALBRITTER, 1987; BACH, 2009; GUPTA; SURI, 1993 *apud* NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

O elemento nióbio pode ser encontrado em quatro estados de cargas diferentes, sendo elas: 0, 2+, 4+ e 5+. Pode-se dizer que, em geral, esses estados de oxidação estão relacionados com as fases do Nb metálico e com os óxidos  $\text{NbO}$ ,  $\text{NbO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , respectivamente, como pode ser observado no

esquema da Figura 6 (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

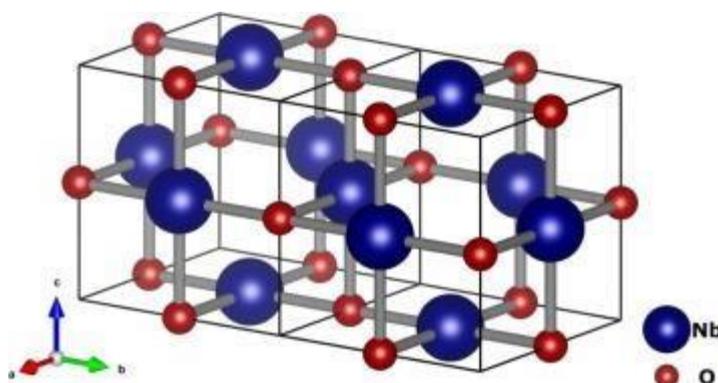
Figura 6: Esquema dos principais estados de oxidação do nióbio.



Fonte: Adaptado de NICO;MONTEIRO; GRAÇA, 2016

O monóxido de nióbio (NbO) se caracteriza por apresentar sua forma cristalina em uma estrutura cúbica de face centrada (semelhante ao NaCl), onde cada átomo de Nb é coordenado a quatro átomos de O em uma matriz plana quadrada. Esse óxido é um caso muito peculiar, uma vez que apresenta 25% de vacâncias ordenadas em ambas as sub-redes de Nb e O (KURMAEV et al., 2002). Sua estrutura cristalina pode ser observada na Figura 7.

Figura 7: Estrutura cúbica do monóxido de nióbio



. Fonte: MOMMA; IZUMI, 2011.

Esse óxido apresenta uma densidade de  $7,3 \text{ g.cm}^{-3}$  e um ponto de fusão de  $1940^\circ\text{C}$  (BACH, 2009). Apresenta um comportamento metálico típico, sendo, muitas vezes, considerado como um metal. Sua resistividade a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) é de  $21\mu\Omega$ , a qual diminui com a temperatura para  $1,8\mu\Omega$  a  $4,2\text{K}$  (POLLARD JR, 1968; HULM et al, 1972; KURMAEV et al., 2002).

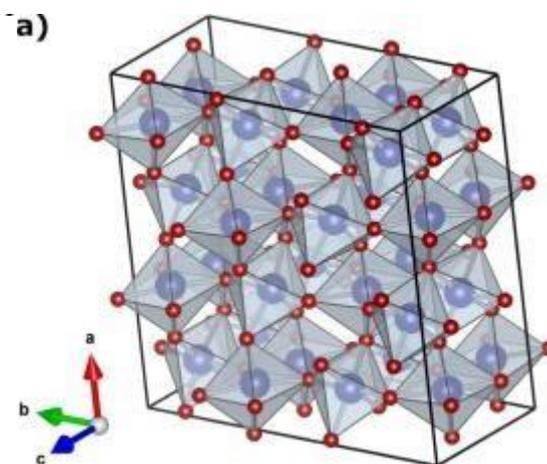
O NbO não é amplamente empregado em nenhuma aplicação tecnológica. No entanto, o fato de ter suas propriedades melhoradas, no que diz respeito a difusão de oxigênio, quando comparado ao Nb, torna esse óxido bastante promissor para ser empregado em capacitores eletrolíticos sólidos à base de

nióbio (QIU; SMYTH; KIMMEL, 2002; NICO et al., 2011; SOARES et al., 2011).

Outro óxido proveniente das diferentes cargas do Nb é o dióxido de nióbio ( $\text{NbO}_2$ ), cuja carga é +4. Apresenta uma estequiometria entre o NbO e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e uma temperatura de fusão de aproximadamente  $1901^\circ\text{C}$  (LIDE, 2004). Esse óxido se caracteriza por apresentar coloração azul, o que está relacionado com os íons +4 (SCHAFER; GRUEHN; SCHULTE, 1966). Além disso, pode ser obtido por oxidação controlada de Nb ou NbO, ou redução de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (FORGHANY; ANDERSON, 1981).

O  $\text{NbO}_2$ , se cristaliza a temperatura ambiente, podendo ser descrito como uma superestrutura tetragonal distorcida com uma sub-rede do tipo rutilo e densidade de  $5,9 \text{ g.cm}^{-3}$  (RIMAI; SLADEK 1978; CHEETHAM; RAO, 1976 *apud* NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). Sua estrutura se caracteriza por cadeias de octaedros  $\text{NbO}_6$  de compartilhamento de borda, sendo reticulados por cantos compartilhados, cujas distâncias da ligação Nb-O no octaedro são praticamente as mesmas, ou seja,  $2,05\text{Å}$ . Dessa forma, os íons metálicos tendem a se emparelhar ao longo do eixo quádruplo  $[0\ 0\ 1]$ , ao longo das cadeias de compartilhamento de bordas, com distâncias alternadas Nb–Nb de  $2,80$  e  $3,20 \text{ Å}$ , o que acaba por gerar instabilidades inerentes provenientes dos octaedros  $\text{NbO}_6$  e da estrutura do  $\text{NbO}_2$  (RIMAI; SLADEK 1978; CHEETHAM; RAO, 1976 *apud* NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). Sua estrutura pode ser observada na Figura 8

Figura 8: Estrutura tetragonal do  $\text{NbO}_2$ .



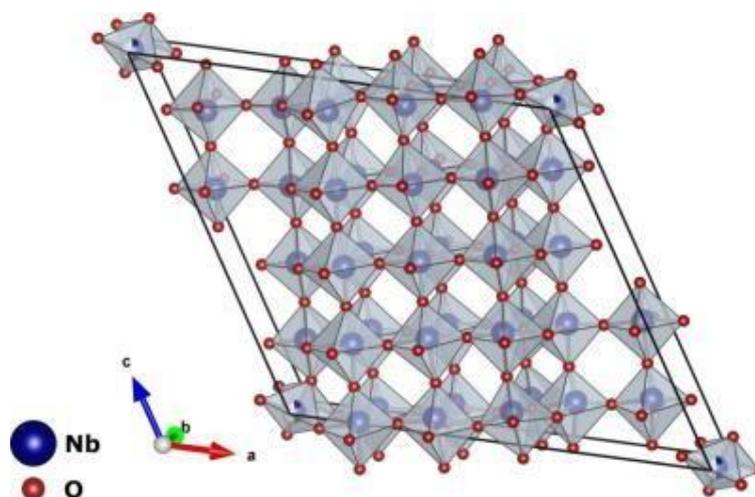
Fonte: MOMMA; IZUMI, 2011

O pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), o qual foi empregado nesse trabalho, é o óxido mais estável do sistema nióbio-oxigênio e apresenta carga +5, sendo um material semicondutor com valor de gap que varia de  $3,1$  a  $4,0\text{eV}$  (CARVALHO et al., 2017). Apresenta estrutura eletrônica do átomo de Nb, sendo é dada por  $[\text{Kr}]4d^0$ , o que significa que todos os elétrons  $4d$  estão ligados à banda  $2p$ , justificando o fato de que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresenta uma condutividade elétrica inferior comparada aos demais óxidos de nióbio (SOARES et al., 2011; NWANNA; IMOISILI; JEN, 2022).

O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pode ocorrer estado amorfo ou em um dos muitos polimorfos cristalinos diferentes.

Em geral, o pentóxido de nióbio polimorfo apresentam uma cor branca (na forma de pó) ou transparente (em monocristais). No entanto, a maioria das propriedades físicas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  depende do seu polimorfo e dos parâmetros e técnica de síntese utilizados (SOARES et al., 2011). Assim, entre todos os polimorfos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e os óxidos de nióbio, de uma forma geral, a fase H é considerada a mais termodinamicamente mais estável. Logo, o polimorfo H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Figura 09) é um dos mais comum e o mais estudado (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Figura 09: Estrutura monoclínica da fase H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$



Fonte: MOMMA; IZUMI, 2011.

Já se sabe que os compostos contendo nióbio são muito importantes, uma vez que catalisam diversas reações, sendo que na forma de óxidos podem prolongar a vida útil do catalisador quando são adicionados em pequenas quantidades a ele, além de aumentar, de forma significativa, sua atividade catalítica.

Nesse sentido, em catálise heterogênea, compostos contendo nióbio podem ser aplicados atuando como promotores ou ainda como suporte para outros metais, principalmente em decorrência da sua atividade catalítica relativamente alta, não toxicidade, acidez superficial, alta área superficial específica, alto coeficiente de adsorção (SOUZA et al., 2016; HONG et al., 2016; FALK et al., 2016; CARVALHO et al., 2017) bem como sua estabilidade química e térmica (SILVA et al., 2011)

As propriedades fotocatalíticas dos compostos de nióbia recentemente, vêm sendo muito exploradas por diversos autores, uma vez que seu uso se torna interessante uma vez que ocorre de forma natural, de modo especial no Brasil, o qual é o principal fornecedor mundial, sendo responsável por cerca de aproximadamente 90% da produção (SOARES, 2020; ESTEVES et al., 2008; REZENDE et al., 2012).

Além disso, os óxidos de nióbio tornam possíveis algumas propriedades diferentes e interessantes, tornando-os um grupo de material muito versátil. De modo especial, apresentam grande

potencialidade como capacitores eletrolíticos, sólidos, óxidos condutores transparentes, dispositivos fotocromicos, células solares sensibilizadas por corantes, entre outros (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Nas últimas décadas, complexos de peroxo e hidropoxo incluindo Nb, W, V, Mo e Ti têm despertado a atenção por causa da sua atividade catalítica promissora em diferentes processos dentre os quais pode-se citar a como oxidação de alcenos, compostos de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (IVANCHIKOVA et al., 2017; IVANCHIKOVA et al., 2015; SUN et al., 2022; SILVA et al., 2011; MANIATAKOU et al., 2008; KARUNADASA, CHANG e LONG, 2010; AFSHARPOUR, MAHJOUB e AMINI, 2007; KAMATA et al., 2007; BAYOT e DEVILLERS, 2006).

Os materiais à base de óxido de nióbio são muito atraentes para aplicações eletrônicas, especialmente o pentóxido de nióbio, o qual desperta muitos interesses tecnológicos, como células solares (OK et al., 2013; KRASHENINNIKOVA et al., 2021), baterias (KIM et al., 2017) e janelas eletrocromicas. Além disso, em decorrência das suas propriedades semicondutoras, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode ser empregado na fotodegradação de contaminantes, uma vez que apresenta um alto valor de gap que varia de 3,1 a 4,0eV (CARVALHO et al., 2017) e, também, é prontamente reciclável, além de ser ecologicamente correto (MA et al., 2015).

Alguns trabalhos empregando o nióbio como catalisador, estão descritos a seguir. Ziolk e colaboradores (2013) trataram óxidos amorfos e cristalinos de nióbio (V) e tântalo (V) com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Através das técnicas DRX, UV-vis, FTIR e ESR, puderam identificar alterações na superfície dos materiais após interação com o peróxido de hidrogênio. Diferenças entre materiais amorfos e cristalinos na interação com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dependendo da hidroxilação da superfície e a natureza dos grupos OH, foram evidentes. O tipo de espécie radical formada em materiais amorfos hidroxilados tratados se mostraram também dependentes da natureza do óxido metálico. Os autores puderam provar que espécies de radicais peroxo, formados na interação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo, foram os intermediários ativos na oxidação de glicerol a ácido glicólico com peróxido de hidrogênio. Já os radicais formados na superfície de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo tratado com peróxido de hidrogênio foi pouco ativa na oxidação do glicerol.

Zhang e colaboradores (2017) estudaram óxidos compostos de ferro e nióbio (Nb<sub>a</sub>FeO<sub>x</sub> – onde ‘a’ representa a porcentagem em massa de nióbio presente nos óxidos compostos Fe-Nb) a fim de que possam ser aplicados para a redução catalítica seletiva (SCR) de NO<sub>x</sub> com NH<sub>3</sub>. O Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com Nb foi responsável pela atividade melhorada. A dopagem de Nb em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultou na melhoria de áreas de superfície, propriedade redox e quantidade ácida. A amostra ótima de Nb<sub>30.3</sub>FeO<sub>x</sub> exibiu quase 100% de conversão e seletividade de NO<sub>x</sub> para N<sub>2</sub> a uma temperatura de 250°C a 400°C, o que seria um candidato promissor para redução catalítica seletiva por meio desses catalisadores nas faixas de temperatura médias.

Silva e colaboradores (2011) utilizaram óxidos de ferro dopados com nióbio como catalisadores heterogêneos no intuito de oxidar compostos orgânicos em meio aquoso na presença de peróxido de

hidrogênio. Como resultados, os autores puderam observar através dos dados de DRX que os compósitos sintetizados continham hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ . Além disso, pré-tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$  promove importantes alterações tanto superficiais quanto estruturais dos óxidos de ferro, havendo a formação de complexos de peroxo-nióbio, o que aumenta expressivamente as propriedades catalíticas do compósito. Assim, os mesmos demonstraram possuir excelente atividade catalítica no que diz respeito a oxidação de substratos orgânicos podendo ser reutilizados por vários ciclos sucessivos de reação para degradação de orgânicos poluentes em água.

### 2.3 Lantânio

Entre os lantanídeos, o lantânio metálico das terras raras (La), tem seu nome derivado do grego Lanthana que quer dizer escondido. Foi descoberto em 1839 por Monsander na Suécia. Esse metal se encontra no grupo B entre os elementos da série dos lantanídeos conhecidos como terras raras. De número atômico 57 e massa atômica igual  $138 \text{ g. mol}^{-1}$  de coloração branco prateada (conforme Figura 10), macio e com densidade comparável à dos metais da camada 3d (SHRIVER & ATKINS, 2008; VASCONCELLOS, 2006).

Esse metal é maleável, dúctil, mole e possui estrutura cristalina hexagonal. É um dos mais reativos entre os elementos terras raras. Podendo reagir diretamente com elementos tais como carbono, nitrogênio, boro, selênio, silício, fósforo, enxofre, e com halogênios. No entanto, oxida-se rapidamente quando exposto ao ar. Além disso, é importante ressaltar que água fria o ataca lentamente enquanto a água quente promove o efeito inverso (GOMES, 2014).

Figura 10: Lantânio 99% puro e Óxido de lantânio (III)



Fonte: GOMES, 2014

O lantânio apresenta inúmeras aplicações dentre as quais pode-se citar: eletrodos de carbono para a produção de luz; quando na forma de óxido ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) aumenta a resistência do vidro,

principalmente na produção de vidros com alto índice de refração e baixa dispersão; produção de catalisadores para a indústria de petróleo; além disso, o lantânio pode se combinar com outros elementos, por exemplo, quando adicionado em pequenas quantidades no aço melhora maleabilidade, ductilidade e resistência ao impacto (HURST, 2010).

## 2.4 Materiais híbridos

Os catalisadores heterogêneos, ainda que apresentem sistemas eficientes, possuem uma necessidade contínua de melhoria, principalmente no que diz respeito a processos que sejam mais econômicos energeticamente. Desta forma, emitam menos gases estufas para o meio ambiente e tornam mais disponíveis recursos e energia para as futuras gerações, levando em consideração o conceito de sustentabilidade (MONTROYA et al., 2017).

Assim, esses materiais, em geral, são tipicamente compostos de materiais inorgânicos, dentre os quais destacam-se os metais e óxidos metálicos, em decorrência da sua alta estabilidade térmica. Essa característica é importante para diversas aplicações industriais, sobretudo onde a cinética da reação é lenta para se atingir altas taxas de conversão. No entanto, essa temperatura elevada nem sempre é necessária para alguns processos termodinâmicos onde não há restrições de baixas temperaturas (GOODMAN; SHOU; CARGNELLO, 2020).

Os materiais catalíticos são de suma importância para atender as atuais demandas, bem como as futuras. Neste sentido, o aumento na sua eficiência contribui, de forma significativa, nos avanços das pesquisas por catalisadores heterogêneos que possam atingir esses objetivos (KALZ et al., 2017). Dessa forma, os chamados materiais híbridos são um exemplo de novos materiais que vem sendo muito empregados em diversas aplicações, incluindo em catálise.

Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos podem ser entendidos como nanocompósitos os quais podem ser constituídos de dois ou mais componentes, que se misturam profundamente, sendo tipicamente inorgânicos e, também, compostos orgânicos, pois são incluídas moléculas ou grupos funcionais orgânicos, polímeros, biomoléculas, entre outros (ALVES et al., 2021). O conceito de materiais híbridos inorgânicos-orgânicos foi proposto pela primeira vez em 1984 por H. Schmidt e, desde então, esses materiais têm atraído a atenção de pesquisadores (YANG et al., 2022). Dessa forma, pode-se dizer que os componentes presentes nesse tipo de material se unem por meio de interações específicas, resultando no aprimoramento sinérgico de suas propriedades.

Neste sentido, híbridos são sistemas tanto homogêneos quanto heterogêneos (nanocompósitos), onde ao menos um dos componentes apresenta um domínio de fases, com dimensões que variam desde alguns angstroms até vários nanômetros (SANCHEZ et al., 2005; SILINA et al., 2020), uma vez que, por se tratar de materiais multifásicos, pelo menos uma das fases deve ser nanofásica. No que lhe diz respeito, a nanofase se combina com as demais através de interações físicas e químicas (YANG et al.,

2022). Logo, materiais híbridos inorgânicos-orgânicos podem deter desde o nível quântico (são distâncias entre 100 nm, ou seja, é a região onde os efeitos mecânicos quânticos se tornam importantes quando estudados como um sistema isolado), tamanho pequeno até uma superfície e efeitos de tunelamento quântico macro de nanomateriais (GOODMAN; ZHOU; CARGNELLO, 2020).

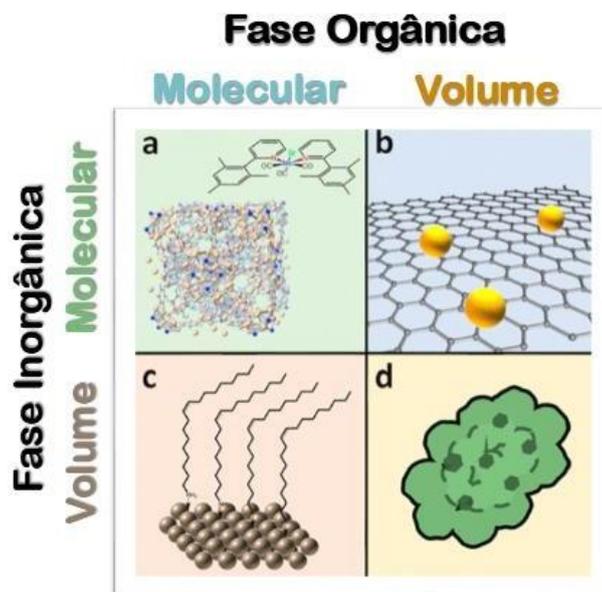
A fase em escala nanométrica se mistura à fase submacrométrica e as propriedades estruturais dos materiais é a soma dos componentes individuais e da interface, a qual desempenha um papel predominante (JUDEINSTEIN; SANCHEZ, 1996). As fases orgânicas e inorgânicas se unem covalentemente através de grupos funcionais contendo oxigênio e, de forma mais fraca, são ligadas/adsorvidas por grupos que contém nitrogênio ou enxofre (GOODMAN; ZHOU; CARGNELLO, 2020).

Os materiais híbridos inorgânicos-orgânicos podem ser divididos em dois tipos, de acordo com o tipo de interação entre seus componentes orgânicos e inorgânicos (FAUSTINI et al., 2018; YANG et al., 2020;). O primeiro se refere a força de van der Waals, a ligação de hidrogênio e a força eletrostática, uma vez que essas são forças consideradas relativamente fracas e se combinam tanto com compostos orgânicos quanto com inorgânicos. O segundo tipo se baseia na combinação de compostos orgânicos e inorgânicos através de forças fortes, tais como as ligações covalentes e iônicas (YANG et al., 2022).

Diversas razões impulsionam a pesquisa de catalisadores híbridos orgânicos/inorgânicos, dentre elas, a chance de ampliar a área de atuação do catalisador por meio da introdução de múltiplos grupos funcionais orgânicos, que podem, inclusive, aumentar a reatividade catalítica (GOODMAN; ZHOU; CARGNELLO, 2020). De modo similar as ligas, a coordenação orgânica traz como possibilidade a modificação do estado eletrônico das superfícies metálicas por meio de sua interação direta com os grupos funcionais, permitindo uma ampla gama de possibilidades com os compostos orgânicos. Além do mais, pode-se estabelecer relações de escalas diferentes quando comparadas com catalisadores heterogêneos tradicionais (MEDFORD et al., 2015; VOJVODIC; NØRSKOV, 2015).

Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos podem ser diferenciados em quatro classes com base atômica, molecular e a massa presente nas fases orgânicas. Assim, temos as seguintes classes: I) catalisadores atômicamente dispersos com ligantes moleculares; II) catalisadores atômicamente dispersos em suportes orgânicos a granel; III) superfícies de Metal e Óxido Funcionalizadas Orgânicas; IV) nanopartículas Inorgânicas e Matrizes Orgânicas. As representações esquemáticas dessas classes podem ser observadas na Figura 11 (GOODMAN; ZHOU; CARGNELLO, 2020).

Figura 11: Classes dos materiais híbridos (a) catalisadores atômicamente dispersos com ligantes moleculares, (b) catalisadores atômicamente dispersos em massa suportes orgânicos, (c) superfícies orgânicas de metal e óxido funcionalizadas, e (d) nanopartículas inorgânicas e matrizes orgânicas.



Fonte: Adaptado de GOODMAN; ZHOU; CARGNELLO, 2020.

Em geral, o objetivo na síntese dos materiais híbridos é utilizar a fração orgânica como o local ativo e o sólido inorgânico como meio para tornar possível a recuperação, posteriormente, a reciclabilidade do sítio orgânico ativo. Os principais métodos de síntese para materiais híbridos incluem: i) adsorção da espécie orgânica em os poros do suporte; ii) construção da molécula orgânica peça por peça dentro dos limites das cavidades do suporte (a chamada técnica “ship-in-bottle”); iii) anexação da funcionalidade desejada ao suporte por formação de ligação covalente; iv) síntese direta do material compósito final (WIGHT; DAVIS, 2002); v) processamento sol-gel (TAHARA; TAKEDA; SUGAHARA, 2005); mistura física (DU et al., 2012); deposição inorgânica (ZOUBI et al., 2020); métodos diversos como impregnação, dopagem e substituição isomórfica.

Um dos grandes desafios referente aos híbridos orgânicos-inorgânicos diz respeito a sua caracterização, uma vez que requer uma ampla combinação de múltiplas ferramentas, tanto espectroscópicas quanto analíticas, para que esses materiais sejam compreendidos. Assim, embora existam muitas técnicas voltadas para a caracterização de materiais puramente orgânicos ou inorgânicos, esse número se limita quando se trata de materiais híbridos. No entanto, saber sobre essa interação é de fundamental importância para entender o funcionamento desse sistema catalítico, por isso, caracterizar esses materiais se faz necessário para entender a natureza estrutural, bem como o comportamento mecanicista do material sintetizado (GOODMAN; ZHOU; CARGNELLO, 2020).

### 2.4.1 Dopagem de catalisadores

A dopagem envolve a incorporação, de forma intencional, de átomos ou íons de elementos adequados em uma rede hospedeira específica (CHEN; WANG, 2013). Sendo considerada uma das rotas efetivas para modular o magnetismo em nanopartículas de óxidos de ferro, de modo particular na magnetita (LIANG et al., 2006; DRAKE et al., 2007; STANILAND et al., 2008; SILVA et al., 2009; WANG; PENG; LI, 2010; GALLOWAY et al., 2011;).

Além disso, ela é uma rota efetiva para dotar tecnologias eletrônicas, propriedades magnéticas e óticas de diversos materiais funcionais. Um exemplo, bastante clássico, é o laser de rubi no estado sólido, cujo meio de ganho se baseia no cristal de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com  $\text{Cr}^{3+}$  (CHEN; WANG, 2013).

A dopagem pode ser entendida como um processo que pode contribuir para melhoria das propriedades catalíticas de diversos materiais. Dado que as partículas dopadas com metal são constituídas por átomos de dois ou mais metais diferentes, isso irá afetar a estrutura final a qual apresenta uma influência substancial no desempenho catalítico do material (YU et al., 2010).

Quando é comparada com a substituição isomórfica, embora os dois métodos tenham como finalidade a melhoria da atividade catalítica do material, a diferença consiste que na substituição isomórfica, a incorporação de um novo íon na estrutura do catalisador o qual irá afetar o tamanho e ordenamento da célula unitária, é dependente da semelhança dos raios iônicos bem como da valência dos cátions, ou seja, precisam ser íons isomórficos.

Dessa forma, presença do segundo metal pode causar interessantes modificações estruturais capazes de aumentar a atividade catalítica da magnetita para processos de oxidação por meio do aumento da área superficial, gerando novos sítios ativos ou promovendo a atividade de sítios catalíticos já existentes (LIMA et al., 2020).

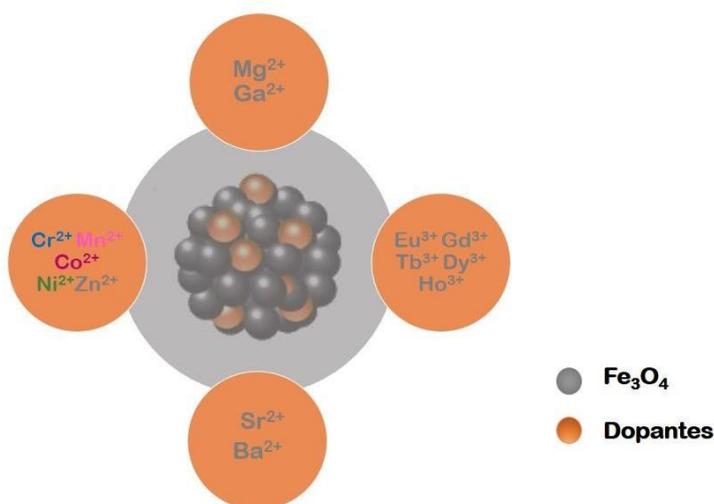
Nesse sentido, um óxido de ferro contendo  $\text{Fe}^{3+}$  em sua estrutura, uma espécie catiônica mais adequada seria também a do tipo  $\text{M}^{3+}$  com um raio de 18% maior ou menor do que o  $\text{Fe}^{3+}$  em coordenação seis (CORNELL; SCHUWERTMANN, 2003), o que explica por exemplo, porque os elementos de terras raras são problemáticos porque são potencialmente ativos, mas possuem raios iônicos bastante diferentes em relação ao ferro, o que pode inviabilizar o processo de substituição isomórfica (LI et al., 2016)

Os elementos químicos, em sua maioria, podem ser utilizados como dopantes, dentre os quais destacam-se os metais de transição, uma vez que apresentam orbitais de valência do tipo d (HEWER, 2006; ZHANG et al., 2006). Por isso, espera-se que, com a dopagem, os materiais, em especial os nanomateriais, melhorem seu desempenho (CHEN; WANG, 2013).

Desta forma, pode-se dizer que a dopagem de íons metálicos pode, efetivamente, alterar a estrutura, propriedades físico-químicas, bem como o magnetismo das partículas. Portanto, a dopagem de diferentes tipos e concentrações de dopantes pode alterar a ordem química e otimizar seu magnetismo elétrico, óptico e abrir portas para novas aplicações (DEVI; SOIBAN, 2019).

Além disso, a dopagem iônica tem grande influência no processo de nucleação e crescimento das nanopartículas. Entre muitos metais dopantes, destaca-se, principalmente, os elementos: manganês (Mn), zinco (Zn), cromo (Cr), cobalto (Co), gadolínio (Gd), disprosio (Dy) e assim por diante, conforme pode ser observado na Figura 12 (XU et al., 2022).

Figura 12: Alguns dopantes usados para nanopartículas de óxidos de ferro.



Fonte: Adaptado de XU et al., 2022.

Quando se refere ao efeito do dopante, três fatores são de suma importância: I) mudança na capacidade de adsorção de radiação devido à redução do valor de band gap, uma vez que sua tendência é se deslocar para a região do visível; II) alteração da interação dos sítios ativos presentes na superfície do material fotocatalítico favorecendo dessa forma a adsorção de substratos poluentes pela superfície; III) alteração da taxa de transferência da carga interfacial (ZHANG. et al, 2006; ZALESKA, 2008).

A concentração de dopantes é outro fator que irá afetar de forma significativa a atividade fotocatalítica dos materiais. Quando os dopantes se encontram em concentrações mais baixas, os átomos chamados de “estranhos” presentes no material a ser dopado, podem agir como sequestradores de elétrons e/ou buracos, o que por consequência irá diminuir a taxa de recombinação do par elétron/buraco e aumentar a taxa de fotodegradação dos compostos orgânicos.

Entretanto, caso for muito alta a taxa de dopagem, cria-se centros de recombinação. Assim, a dopagem ótima de um catalisador irá depender tanto do semicondutor quanto do tamanho da partícula. Em geral, a atividade fotocatalítica melhora com baixas concentrações do dopante, pois nessa situação, todas as partículas têm pelo menos um átomo dopante e não há centro de recombinação (BLOH, DILLERT, e BAHNEMANN, 2012; BLOH, DILLERT, e BAHNEMANN, 2012; BLOH, DILLERT, e BAHNEMANN, 2013).

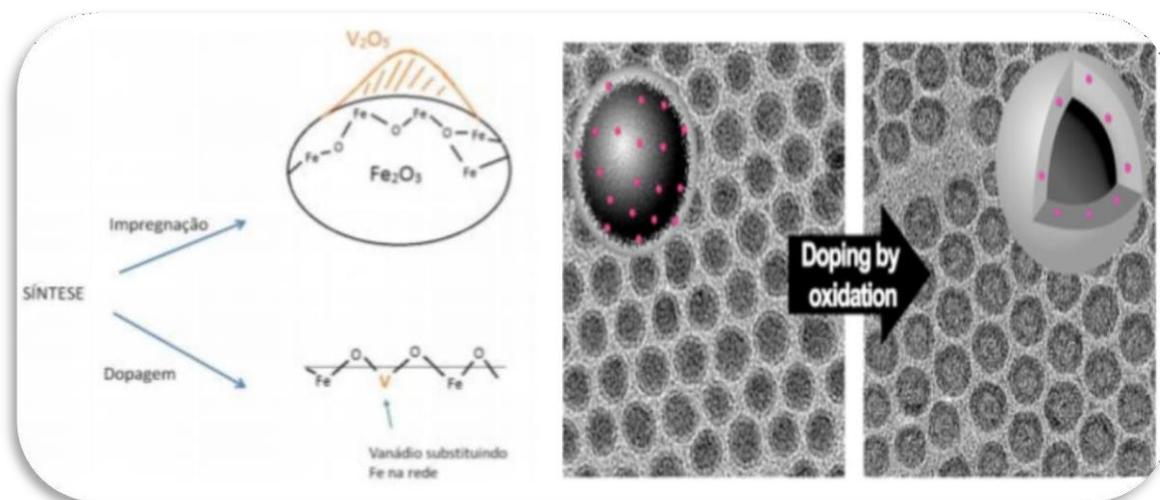
Outro fator químico que afeta, no caso as propriedades dos óxidos de ferro, especialmente a magnetita e, por consequência, o seu processo de dopagem, é a pureza química (ZHANG et al., 2017). Assim, por se tratar de um óxido de ferro que, constantemente, não é estequiométrico, outros cátions, como Al, Mn, Ni, Cu, Co, entre outros, substituem o Fe em decorrência da flexibilidade do oxigênio (XU et al., 2022). Além disso, a introdução de outro cátions (impurezas) na estrutura do óxido de ferro induz a orientação magnética preferida e altera suas propriedades magnéticas (STANILAND et al., 2008; GALLOWAY et al., 2011).

Pode-se dizer que a dopagem de impurezas exerce uma função determinante no que diz respeito a nucleação e no crescimento de cristais em escala nanométrica, inclusive a dopagem é utilizada para modificar o tamanho dos nanocristais (WANG et al., 2010; CHEN; WANG, 2013). Entretanto, o controle do tamanho das nanopartículas de magnetita no processo de dopagem química não tem recebido muita atenção, especialmente no método de co-precipitação industrial, os quais são mais robustos e, quando em condições suaves, apresentam alto rendimento (ZHANG et al., 2017).

Alguns processos podem ser empregados para a introdução do dopante, dentre os quais destaca-se a impregnação, co-precipitação, dopagem e processo sol-gel. A escolha do melhor método para se empregar em uma determinada reação se faz necessária, uma vez que irá influenciar, por exemplo, na atividade fotocatalítica, pois, nesse caso, a amostra dopada pode absorver na região do visível e não ter ação fotocatalítica.

A introdução de dopantes a fim de acessar propriedades antes não disponíveis no material puro ainda é um grande desafio, pois diferentes tipos de interações entre hospedeiro e dopante serão responsáveis pelas propriedades do material dopado (conforme Figura 13). As novas propriedades desses materiais, ao se introduzir o dopante, podem originar-se de interações de troca de *spin* entre o dopante e hospedeiro, presença de estados eletrônicos altamente isolado

Figura 13: Estrutura do material impregnado e do material dopado por vanádio no óxido de ferro e esquema de dopagem por oxidação.



Fonte: OLIVEIRA, 2013; LNLS, 2016.

Alguns trabalhos voltados para área de catálise têm demonstrado que o processo de dopagem melhora de forma significativa a atividade catalítica do material (OLIVEIRA, 2013). Segundo Oliveira et al. (2007), a dopagem de goethita com nióbio, melhora a atividade das goethitas na decomposição de  $H_2O_2$  e na oxidação de corantes. Essa melhoria pode ser justificada com o aumento da área superficial específica ao se introduzir o dopante.

Já Cui e colaboradores (2009), relataram que a dopagem de dióxido de titânio com ferro melhora a ação fotocatalítica do semiconductor, devido a diminuição do valor de energia para formação do par elétron/buraco, ou seja, diminuição da lacuna energética.

Rezende e colaboradores (2012), sintetizaram um catalisador heterogêneo a base de nióbia modificada com ferro pelo método de co-precipitação afim de promover a oxidação de compostos orgânicos na presença de  $H_2O_2$  tendo como molécula modelo o azul de metileno. Os autores puderam observar, que houve uma melhora da atividade catalítica do material em virtude da substituição isomórfica de íons de  $Nb^{5+}$  por íons  $Fe^{3+}$  em sua estrutura ou ainda devido a impregnação do óxido de ferro na estrutura da nióbia.

No trabalho de Suave, Leme e Moreira (2014), analisaram a dopagem de hematita a qual produziu catalisadores com atividade catalítica maior, no caso do Mn e Cu, ou inferior, no caso de Ag e Zn, em comparação à hematita pura. O teor de metal que é impregnado também irá modificar a atividade catalítica, onde o catalisador que foi dopado com 10% de Mn apresentou resultados melhores que os outros.

Ivanets e colaboradores 2020, desenvolveram catalisadores Fenton heterogêneos baseados em ferrita de magnésio dopada com lantanídeos ( $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  e  $Dy^{3+}$ ) e se propuseram a analisar:

a influência dos íons lantanídeos nos parâmetros da estrutura cristalina da ferrita de magnésio; influência da temperatura de calcinação da ferrita de magnésio e as razões pelas quais há a diminuição da atividade catalítica; a possibilidade de controlar a eficiência da degradação do azul de metileno em processos Fenton escuros, visíveis e UV.

Assim, os autores puderam observar que a dopagem com íons lantanídeos levou a uma notável amorfização da ferrita de magnésio o que é confirmado pela ausência de reflexos de ferrita de magnésio nos difratogramas de amostras obtidas a 300 °C e a formação de ferrita de magnésio do tipo espinélio cúbico a 600° C, o que comprova a influência da natureza dos cátions dopantes nos parâmetros da estrutura cristalina.

Em relação a degradação do azul de metileno, pode-se perceber que um aumento na temperatura de calcinação das amostras para 600 °C levou a uma diminuição acentuada na atividade catalítica das ferritas de magnésio, onde o grau de degradação do azul de metileno em 60 minutos foi em torno de 10 a 15% o que condiz com os dados obtidos pela espectroscopia de infravermelho e o papel determinante revelado anteriormente dos grupos OH de superfície e tamanhos de cristalitos nas propriedades de adsorção da ferrita de magnésio como o estágio primário do Oxidação catalítica MB.

#### **2.4.2 Dopagem com lantanídeos**

A dopagem de óxidos de ferro, em especial a magnetita, com íons lantanídeos tem sido relatada em decorrência do potencial desses elementos em oferecerem propriedades ópticas e magnéticas únicas em função do seu estado eletrônico 4f que se encontra parcialmente ocupado (ZHANG et al., 2017).

Dentre essas propriedades pode-se citar a alta fotoestabilidade, larguras de banda de emissão estreita, vida útil longa no que diz respeito a sua luminescência, grandes deslocamentos Stokes ou anti-Stokes induzidos (BAO et al., 2021; LUO et al., 2022; BAO et al., 2021; LUO et al., 2018), cores de emissão as quais são ajustáveis de forma ampla, longa vida útil de decaimento, baixa citotoxicidade (SEDLMEIER e GORRIS, 2015; CHEN et al., 2015; CHEN et al., 2014; BAO e JIN, 2019).

WEI et al., 2022), administração controlada de medicamentos (JALANI et al., 2018; ZHAO, et al. 2018), visor colorido (DENG et al., 2015), pinça óptica (SHAN et al., 2021), tinta de segurança (LU et al., 2014), armazenamento óptico de dados (LAMON, ZHANG e GU, 2021), visão noturna (MA et al., 2019; BAO e JIN, 2019), rastreamento de molécula única (WANG et al., 2018), e microscopia de super-resolução (LIU et al., 2017; LIANG et al., 2021; CHEN et al., 2018).

#### **2.5 Substituição isomórfica em óxidos de ferro**

Algumas estratégias podem ser adotadas no intuito de aumentar a atividade dos óxidos de ferro, dentre elas pode-se citar a substituição de íons isomórficos por um segundo metal em sua estrutura

cristalina. Esses chamados sistemas bimetálicos, vêm sendo estudados de modo particular pela sua fácil preparação, possibilidade de serem reutilizados devidos as suas propriedades e por fim, seu bom desempenho no que diz respeito a adsorção de metais tóxicos o que é algo bastante vantajoso quando se trata da remediação de água e o tratamento de efluentes (CHEN et al., 2014; WEN et al., 2019; CAETANO et al., 2020).

Partindo desse pressuposto, e do fato de que os processos oxidativos convencionais não podem oxidar completamente determinados compostos, como os refratários e que apresentam alta estabilidade química, o que acaba gerando produtos intermediários os quais podem ser ainda mais tóxicos do que os poluentes de origem tendo ainda maiores chances de serem formados ao longo da oxidação (RODRIGUES et al., 2019). Além disso, o fato de que os catalisadores monometálicos apresentam como desvantagens baixa eficiência de remoção de contaminantes, fácil desativação e sensibilidade da eficiência de remoção ao pH. Assim, para superar tais problemas bem como aumentar a reatividade dos catalisadores, vale a pena ressaltar novamente que os catalisadores bimetálicos tem sido uma excelente alternativa e vêm sendo desenvolvidos sendo revestidos de pequenas quantidades de um metal de transição ou metal nobre em uma superfície de metal recém-preparada (QUITON, LU e HUANG, 2021).

As modificações ou mudanças surgem no catalisador quando um segundo metal é incorporado em sua estrutura, as mudanças no óxido vão desde a sua geometria, bem como nas características eletrônicas do material sólido em comparação com sua contraparte monometálica. Isso altera as características de adsorção da superfície do material sólido bimetálico (CHAGAS et al., 2022).

O uso dos catalisadores bimetálicos para catálise heterogênea, começaram a serem estudados a partir de 1940 devido à sua maior atividade, seletividade e estabilidade resultantes dos efeitos de conjunto, eletrônicos e bifuncionais entre os dois diferentes componentes metálicos. Neste sentido, quando um dos componentes da superfície é cataliticamente inativo, de forma geral esses efeitos ocorrem em conjunto. Este componente de superfície atua apenas para diluir o componente de metal ativo em agregados discretos ou conjuntos de átomos. Além do mais, um tamanho de conjunto menor é preferível porque permite apenas a reação desejada e evita reações indesejadas e não seletivas (YUAN, GONG e WU, 2007).

Já se sabe, que a incorporação de um segundo metal nos óxidos de ferro, leva a modificações tanto na sua estrutura cristalina quanto nas características de adsorção da superfície, ou seja, exibem propriedades físico-químicas diferentes dos catalisadores monometálicos (ALI, ZABIDI e SUBBARAO, 2012) o que em alguns casos pode alterar seu comportamento de redução e desativação (QUITON, LU e HUANG, 2021).

No que diz respeito a catálise heterogênea, como essa ocorre na superfície do catalisador, alguns parâmetros são mais significativos dentre os quais pode-se citar a estrutura da superfície bem como a química dos catalisadores bimetálicos em relação as estruturas geométricas e eletrônicas dos átomos metálicos que se encontram na superfície. E quando se compara a catálise heterogênea com os demais

processos químicos realizados na interface de duas fases, essa se realiza sempre na interface de um catalisador sólido e reagentes gasosos ou líquidos ao seu redor (TAO et al, 2012).

As diferenças no comportamento catalítico entre os diversos catalisadores, os quais incluem os monometálicos, bimetálicos e dois catalisadores bimetálicos com composições e estruturas diferentes, resultam nos chamados efeitos eletrônicos que podem ser entendidos como aqueles que acompanham a formação do sítio de ligação cuja geometria é favorável, também pode ser denominado de efeito ligante (LIAO, LO e TSANG, 2015).

Uma diversidade de técnicas de síntese são empregadas no que diz respeito a preparação desses catalisadores bimetálicos suportados dentre eles o método de co-precipitação, o qual foi empregado nesse trabalho. Esse método tem como principais vantagens a homogeneização da distribuição dos componentes; a temperatura necessária para esse tipo de reação é baixa; em relação ao tamanho da partícula, esse é fino e uniforme com partículas fracamente aglomeradas (DERAZ, 2018).

O método de co-precipitação pode ocorrer por meio de uma alteração em alguns parâmetros da reação nos quais se destacam a temperatura, pH, evaporação/concentração de sais metálicos. Pode-se dizer, que esse tipo de processo vem sendo bastante empregado quando se trata da síntese de catalisadores, sejam eles de componente único, suportados ou mistos.

A síntese por meio da precipitação, é controlada a partir de soluções precursoras regidas pelos princípios da nucleação, onde as menores partículas consideradas elementares e estáveis da nova fase, se formam sob condições específicas de precipitação e crescimento ou ainda, por meio da aglomeração das partículas (DERAZ, 2018; MUNNIK, JONGH e JONG, 2015).

A co-precipitação, é considerada, uma das formas mais adequadas de se produzir catalisadores bimetálicos uma vez que apresenta uma alta relação peso/ volume de metal, e dessa forma alcançando uma carga de metal de 70% em peso ou até mais, e dessa forma mantendo partículas de tamanho pequeno (MUNNIK, JONGH e JONG, 2015). Assim, nesse métodos de síntese, os pós ou partículas são misturados com uma quantidade de sal suficiente para obter a carga necessária. Hidróxidos e carbonatos são os intermediários preferidos para o método de precipitação pelas seguintes razões (PEREGO e VILLA, 1997):

- no que quis respeito a solubilidade, essa para os metais de transição é considerada muito baixa, o que acaba por consequência, levando a supersaturações e tendo como resultado a precipitação de partículas muito pequenas;
- preferência por hidróxidos e carbonatos, pois esses são facilmente decompostos por calor em óxidos com áreas relativamente altas e sem envenenar o catalisador;

- hidróxidos e/ou carbonatos quando calcinados, causam problemas mínimos no que diz respeito à segurança e a problemas relacionados ao meio ambiente.

Portanto, deve-se tomar muito cuidado durante o processo de co-precipitação para que precipitações tanto independentes quanto consecutivas sejam evitadas. Dessa forma, recomenda-se que o pH seja ajustado e mantido constante ao longo de toda síntese, e a solução precursora deve ser misturada continuamente, ao invés de adicionar uma solução à outra (QUITON, LU e HUANG, 2021).

Já o método de co-precipitação inversa empregado nesse trabalho, consiste em adicionar a solução contendo os sais de ferro, na solução contendo a base, ou seja, nesse método o processo de crescimento das partículas ocorre anteriormente a nucleação (formação de centros cristalização). Assim, as taxas relativas desses dois processos determinam o tamanho bem como a polidispersão das partículas obtidas, por isso esse método tem como vantagem o maior crescimento de partículas pequenas, o que significa que nucleação predomina ao crescimento (LAMER e DINEGAR, 1950; AUZANS et al., 1999).

## **2.6 Impregnação em óxidos de ferro**

A síntese de catalisadores bimetálicos envolve diferentes métodos, dentre os quais a impregnação, bastante conhecida pelos pesquisadores, vem sendo muito empregada. Esse é um processo no qual determinado volume da solução que contém o precursor da fase ativa, entra em contato com o sólido, suporte ou outra fase sólida ativa, o qual então é seco com o objetivo de remover o solvente absorvido. Assim, de forma geral, o processo é seguido da secagem, calcinação e/ou redução do suporte impregnado e tem como vantagem ser um método simples de operar tanto em escala laboratorial quanto industrial (DERAZ, 2018).

A impregnação pode se apresentar de diferentes tipos, a escolha irá depender da finalidade para qual o material sintetizado será empregado. A impregnação a seco, também conhecida como impregnação por umidade incipiente, impregnação capilar ou ainda impregnação por volume de poros, consiste na infusão do material que será usado como suporte em uma solução contendo o precursor da espécie metálica desejada (YU, POROSOF e CHEN, 2012).

Na impregnação a seco, o suporte é impregnado com um volume da solução precursora igual ou ligeiramente superior ao volume de poros do material de suporte. Assim, o catalisador estando preso ao suporte, ele é posteriormente seco e calcinado. Além disso, o material impregnado mantém-se seco em escala macroscópica (MUNNIK, JONGH e JONG, 2015).

Já a chamada impregnação úmida ou impregnação por imersão, consiste no uso de uma solução em excesso em relação ao volume de poros do suporte do catalisador. Por isso, deixa-se o catalisador sólido em um período de envelhecimento sob agitação para que então possa ser filtrado, e o solvente em

excesso se remove através da secagem. Esse tipo de impregnação é uma técnica muito utilizada quando a interação precursor-suporte pode ser antecipada.

A concentração do precursor metálico depende da concentração da solução, do volume do poro de suporte e do tipo e da concentração dos sítios ativos adsorventes na superfície (PINNA, 1998). De modo geral, a impregnação é considerada de baixo custo e fácil de aumentar, no entanto é considerada inadequada para a síntese de catalisadores bimetálicos. A desvantagem tanto do método de co-impregnação quanto da impregnação sequencial é que ambos os métodos formam partículas bimetálicas com composições variáveis (RIDA et al., 2014).

A co-impregnação (CIP) é a impregnação simultânea, em que ambos os componentes precursores de metal em uma única solução são impregnados no suporte do catalisador. Já na chamada impregnação sequencial ou sucessiva (SIP), um metal é impregnado primeiro e, posteriormente, o catalisador impregnado é seco e calcinado como forma de deixá-lo insolúvel para a etapa seguinte. Após o processo de calcinação, o segundo metal é impregnado para completar a síntese do catalisador bimetálico (RIDA et al., 2014; LOUIS, 2016).

Por fim, em virtude da contaminação crescente, a qualidade da água se depreciou o que acaba por prejudicar o meio ambiente, a saúde humana e a economia global. Dessa forma, materiais funcionais nobres que removem eficientemente os contaminantes da água são urgentemente necessários (KIFLE et al., 2022),

Assim, pensando no que foi descrito até aqui, e no papel de extrema importância desempenhado pelos óxidos de ferro no que diz respeito a sorção de compostos orgânicos e inorgânicos no meio ambiente, além de induzir o transporte e a mobilidade desses contaminantes em sistemas naturais ou projetados. Arelado à suas estruturas, esses óxidos apresentam uma alta reatividade e estabilidade química, o que pode ser algo bastante vantajoso quando se trata de eliminar e transformar metais tóxicos (CHAGAS et al., 2022), o presente trabalho, em virtude dessas propriedades dos óxidos de ferro, em decorrência da sua natureza redutora e o fato de atuarem como fonte de elétrons, se motivou a sintetizar óxidos de ferros dopados com nióbio, lantânio e nióbio/ lantânio.

Outra característica importante, é a camada externa desses óxidos, que podem absorver poluentes por meio de interações eletrostáticas e através de reações de complexação em sua superfície (BHATERIA e SINGH, 2019; AHMAD, SIDDIQUI e AHMAD, 2019; SHAHID, e CHOI, 2020) o que fez com que os materiais sintetizados nesse trabalho, fosse empregado para a remediação ambiental, usando primeiramente o azul de metileno como molécula modelo.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no laboratório de Catálise e Novos Materiais do Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras (UFLA). As caracterizações foram realizadas no Centro de Prospecção Química (CAPQ), alojado no mesmo departamento, e no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

#### 3.1 Conversão do Ferro Metálico ( $\text{Fe}^0$ ) à $\text{Fe}^{2+}$

A magnetita é considerada um mineral de comportamento ferrimagnético que apresenta estados de oxidação  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Para obtenção do ferro em seu estado de oxidação  $2^+$ , fez-se a conversão do Ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ) a  $\text{Fe}^{2+}$  utilizando ácido clorídrico (HCl), como representado na reação 1, e água destilada, nas seguintes proporções: 0,22914g de ferro; 0,7150mL de HCl e 10mL de água destilada, respectivamente.



Para a conversão um sistema contendo um balão de fundo redondo vedado com septo de silicone, suporte universal e agitador magnético foi montado conforme Figura 14. O sistema foi mantido em meio inerte usando bexigas com  $\text{N}_2$ . A solução inicialmente transparente, deve ser mantida sob agitação constante até obter uma solução verde claro, indício de que houve a conversão do  $\text{Fe}^0$  para  $\text{Fe}^{2+}$ . O sistema no qual foi realizado a Reação 01, pode ser observado na Figura 14.

Figura 14: Sistema da Reação para conversão de  $\text{Fe}^0$  à  $\text{Fe}^{2+}$



Fonte: Da Autora, 2022.

### 3.2 Síntese da magnetita pura

Para dar início na síntese da magnetita pura (Mag pura), primeiramente deixou-se 350 mL de água destilada em atmosfera inerte durante 30 minutos e em seguida foram adicionados 51,92 mL de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), a fim de obter uma solução final de 0,9M.

A magnetita pura (Mag Pura), de fórmula  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , foi sintetizada segundo a metodologia proposta por Jolivet & Tronc (1987). Para a síntese, foram solubilizados em 40 mL de água destilada 2,1906g de cloreto de Ferro III (ICO) Hexahidratado P.A ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) que foi usado como a fonte de  $\text{Fe}^{3+}$  na reação.

Assim, como a magnetita foi sintetizada pelo método de co-precipitação inversa, as fontes de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) foram adicionadas à solução de hidróxido de amônio 0,9M preparada anteriormente. A temperatura reacional foi mantida à  $70^\circ\text{C}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$  sob agitação mecânica durante duas horas.

Após esse período, obteve-se uma solução de coloração escura conforme representado na Figura 15. O material ficou em repouso até sua completa decantação e atingir um pH igual a 7 e somente assim foi levado para estufa à  $60^\circ\text{C}$  por aproximadamente 72 horas e posteriormente macerado, pesado e armazenado.

Figura 15: Formação do óxido de ferro após 2 horas de reação.



Fonte: Da Autora, 2022.

### 3.2.1 Síntese da magnetita dopada

Para a síntese do material foram utilizados 5% em mol do dopante em relação ao ferro. A magnetita foi dopada com nióbio e lantânio tendo como precursores o oxilato amoniacal de nióbio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e o óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) respectivamente.

Assim, os dopantes foram adicionados a solução contendo  $\text{Fe}^{3+}$  sendo 0,2274g do oxilato amoniacal de nióbio e 0,21105g do óxido de lantânio, separadamente. Para este último, foram gastos cerca 1,3mL de HCl (reação 2) para sua solubilização antes de acrescentá-lo na solução contendo ferro.



Neste sentido, foram sintetizados três materiais dopados, ou seja, um com nióbio, outro com lantânio e por último com nióbio e lantânio. A síntese desses materiais foi feita seguindo os mesmos procedimentos para a obtenção da magnetita pura, lembrando que para ambos os materiais proporções de reagentes utilizados foram para obtenção de 1g de material.

### 3.3 Teste da atividade catalítica

Afim de avaliar a capacidade catalítica dos materiais foram feitos no laboratório de Catálise e Novos Materiais do Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), testes de adsorção, degradação, fotocatalise e reação foto-Fenton no . Para isso foram gastos 20mg de material, 20 mL de solução de azul de metileno 50mg. L-1, e 200 $\mu$ L de peróxido de hidrogênio no caso dos testes de degradação e reação foto-Fenton. Além disso, para os testes de fotocatalise e foto-Fenton, foi utilizado uma caixa com lâmpada de radiação ultravioleta (UV) de 15W.

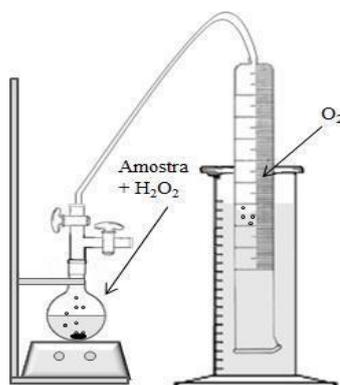
Neste teste o fator que variou foi tempo. Para tal foram feitos seguintes pontos: 0, 15, 30,45 e 60 minutos. Após cada intervalo de tempo foram feitas leituras no espectrofotômetro (Shimadzu – UV – 1601) de análise no ultravioleta (UV) com varredura de comprimento de onde de 400 – 800nm com comprimento de interesse de 665nm que é característico do azul de metileno, molécula modelo. Os materiais por serem magnéticos foram separados da solução com auxílio de um imã, quando necessário centrifugado e de acordo com a leitura algumas diluições das soluções foram feitas.

### 3.4 Teste de decomposição de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ )

O teste de decomposição foi realizado para verificar a eficiência do catalisador e o valor consumido de  $O_2$  foi observado pelo deslocamento da coluna em um sistema de equalização de pressão. Para isso, foram utilizados 5mL de água destilada ( $H_2O$ ), 2mL de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), 30mg de material.

Foram adicionados na seguinte ordem: amostra, água e peróxido de hidrogênio, os quais foram colocados em um balão volumétrico de 10mL, sob agitação magnética constante, conectados a um sistema de medição de evolução de gás com equalizador de pressão, observando assim o volume de  $O_2$  desprendido, de acordo com a Figura 16.

Figura 16: Sistema de equalização de pressão - utilizado no estudo da atividade dos catalisadores na decomposição de  $H_2O_2$



### **3.5 Caracterizações**

#### **3.5.1 Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR/ATR)**

As análises foram feitas num Espectrofotômetro na região do Infravermelho Varian 660IR acoplado a um ATR marca PIKE e foram conduzidas no Centro de Prospecção Química (CAPQ), no Departamento de Química da UFLA. Foram analisados os seguintes materiais: magnetita pura (MagPura); magnetita dopada com nióbio (MagNb); magnetita dopada com lantânio (MagLa) e magnetita dopada com nióbio e lantânio (MagNb/La). As análises foram feitas à temperatura ambiente, com 16 varreduras, uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e faixa espectral de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ .

#### **3.5.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) difração de elétrons retroespalhados (EBSD)**

As análises foram conduzidas no Centro de Microscopia da UFMG e feitas em um Microscópio Eletrônico de Varredura - JEOL JSM - 6360LV com detector de elétrons secundários para alto vácuo, detector de elétrons retroespalhados para alto e baixo vácuo, detector de EDS (espectrômetro de raio-X de energia dispersiva) e detector de EBSD (difração de elétrons retroespalhados). As amostras analisadas foram: magnetita pura; magnetita dopada com nióbio (MagNb); magnetita dopada com lantânio (MagLa) e magnetita dopada com nióbio e lantânio (MagNb/La).

Para o preparo das amostras analisadas no MEV foram utilizados stubs nos quais foram colocados fita de carbono de modo a cobrir todo stub, em seguida com auxílio de uma pinça foi retirado a proteção da fita e adicionou-se a amostra com suaves batidas do stub sobre a mesma e depois retirou-se o excesso.

Como os materiais foram dopados, a fim de verificar a presença dos metais de interesse, nióbio e lantânio, foram feitas análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Além disso, para ver melhor a distribuição e homogeneidade das amostras foi feita difração de elétrons retroespalhados (EBSD). Para estas análises não foi necessário preparo de amostra uma vez que como o sistema está acoplado ao Microscópio Eletrônico de varredura as análises por EDS e EBSD puderam ser feitas após a análise por MEV utilizando a mesma amostra.

#### **3.5.3 Análise por difratometria de Raios-X (DRX)**

As análises por difratometria de raios-x (DRX) foram realizadas num aparelho da SHIMADZU modelo XRD-7000 X-RAY DIFFRACTOMETER no Centro de Microscopia da UFMG., utilizando um tubo de cobre e operando nas seguintes condições: voltage  $30.0\text{ kV}$ ; corrente  $30.0\text{ mA}$ ; divergência de fendas  $1.000\text{ deg}$ ; fendas de dispersão  $1.000\text{ deg}$ ; fendas de recebimento  $0,30000\text{ mm}$ ; eixo de

acionamento Theta – 2 Theta; alcance de varredura 10.000 – 70.000; modo de varredura - varredura; velocidade de varredura 4.000deg/min; amostragem 0,0500deg; tempo de corrida igual a 0,75 s.

Foram analisadas na forma de pó, as seguintes amostras: magnetita pura; magnetita dopada com nióbio (MagNb); magnetita dopada com lantânio (MagLa) e magnetita dopada com nióbio e lantânio (MagNb/La).

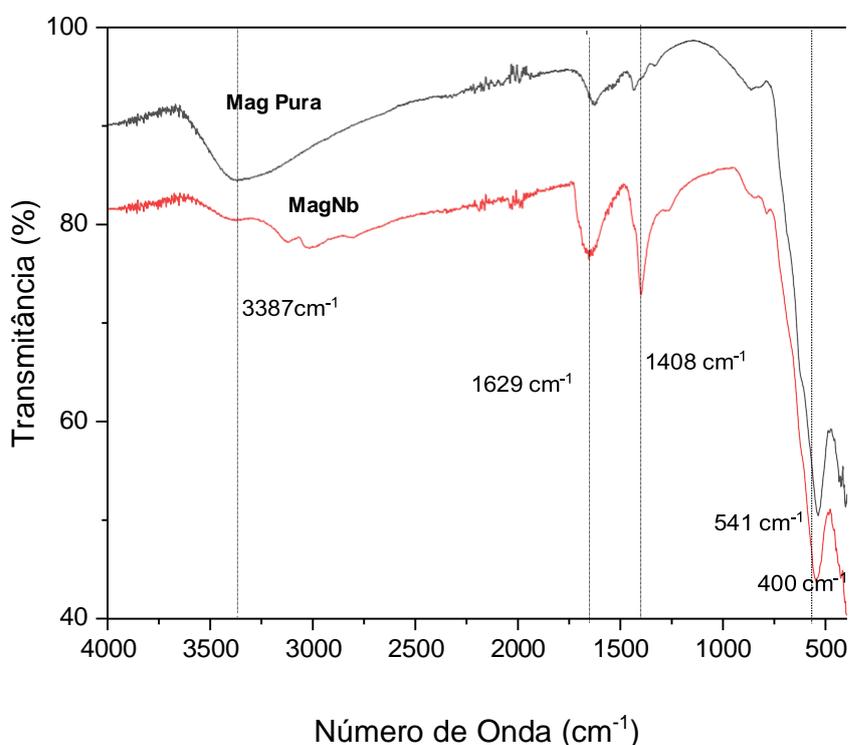
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Síntese da magnetita pura e da magnetita dopada

Os materiais sintetizados na metodologia proposta por Jolivet & Tronc (1987) apresentaram coloração escura, caráter magnético e um rendimento de aproximadamente 80%. Assim, a síntese usando o método de co-precipitação inversa mostrou-se bastante promissora.

Com intuito de analisar o perfil dos materiais foram feitas análises por espectroscopia na região do infravermelho. A Figura 17 mostra o espectro da magnetita pura (MagPura) e da magnetita dopada com nióbio (MagNb).

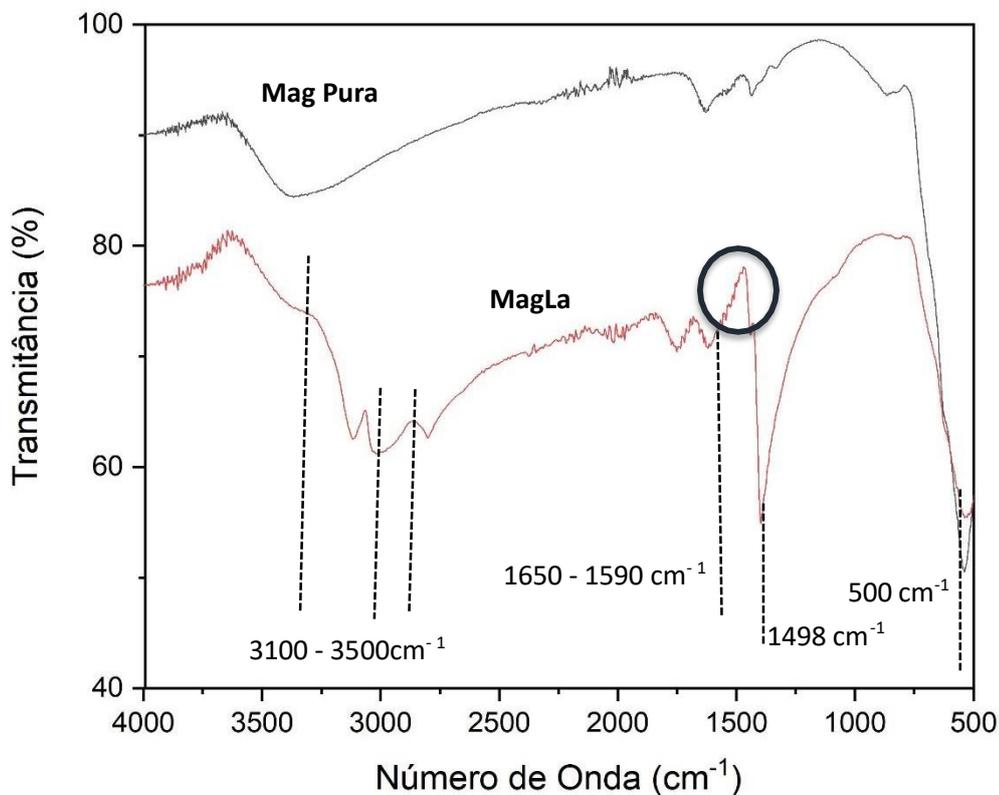
Figura 17: FTIR dos materiais Mag Pura e MagNb.



Fonte: Da Autora, 2022

Para a análise de FTIR as bandas em  $3387\text{cm}^{-1}$  e  $1629\text{cm}^{-1}$  são menos intensas e são atribuídos às vibrações de estiramento de O-H, de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  absorvida por nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ou ainda O-H ligado à superfície. A banda na região de  $1408\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao componente residual precursor do nióbio. Já as bandas, em  $541\text{cm}^{-1}$  e  $400\text{cm}^{-1}$ , são devidos ao modo vibracional de alongamento associado à banda de absorção de oxigênio do metal, indicando a vibração M-O (Nb-O-Nb) das partículas óxido de ferro com nióbio. A Figura 18 representa o espectro de FTIR referente a magnetita dopada com lantânio (MagLa) comparada com a magnetita pura (MagPura).

Figura 18: FTIR dos materiais Mag Pura e MagLa.



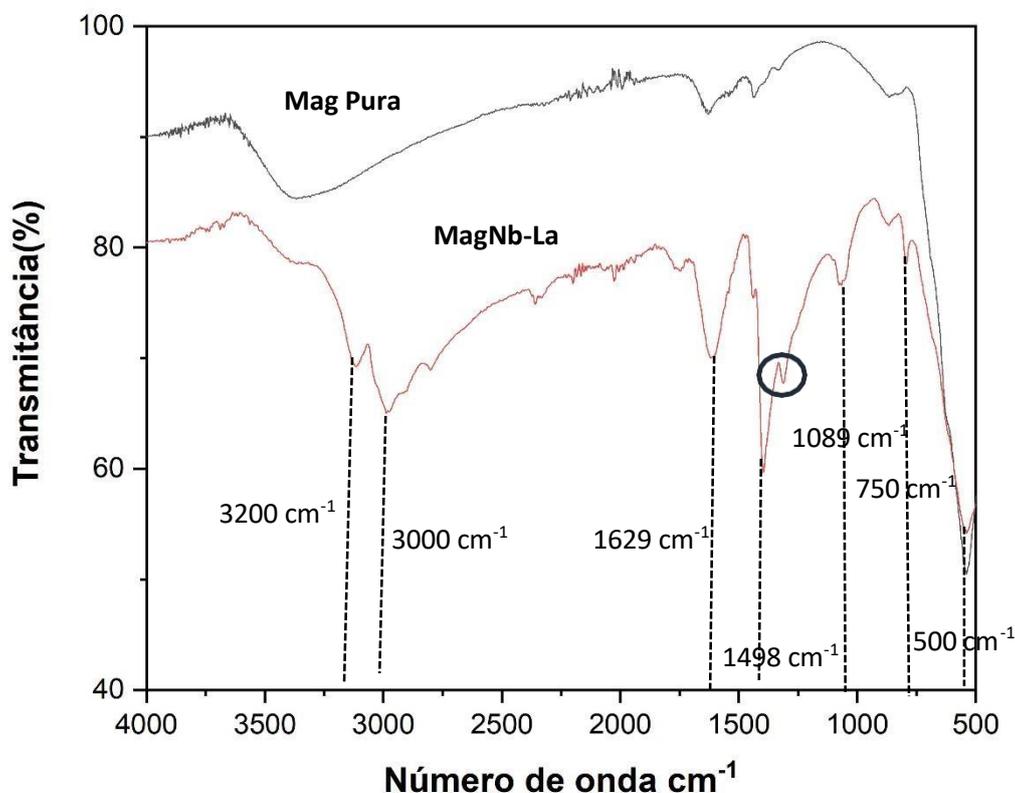
Fonte: Da autora, 2022.

Assim, pode-se observar bandas na região de  $3100$  a  $3500\text{cm}^{-1}$  as quais podem ser atribuídas vibrações de estiramento das ligações O-H e vibrações referente a rotação da molécula de água (H-O-H) presente no material (GANGWAR, et al., 2014; SILVA, 2011).

Ainda, foram observadas as bandas na região de  $500\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação La-O, na rede cristalina do óxido de lantânio. A banda na região de  $1498\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao modo de estiramento assimétrico provenientes de grupos carbonatos  $\text{CO}_3^{2-}$ . O aparecimento desta banda pode ser justificado devido ao caráter básico do óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) o que faz com que sua superfície possa reagir com a água e o  $\text{CO}_2$  atmosférico formando carbonatos e bicarbonatos quimissorvidos na superfície.

A magnetita dopada com nióbio e lantânio MagNb-La também foi analisada por FTIR como mostra na Figura 19.

Figura 19: FTIR dos materiais Mag Pura e MagNb-La.



Fonte: Da autora, 2022.

Ao analisar o espectro de FTIR pode-se observar bandas em  $1629\text{cm}^{-1}$ ,  $300\text{cm}^{-1}$  e  $3200\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de estiramento de O-H, de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  absorvidas por nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ou ainda O-H ligado à superfície. Quando se observar o espectro do material MagNb-La, pode-se inferir que os metais dopantes de interesse, nióbio e lantânio possam estar presentes na estrutura da amostra uma vez que há possíveis bandas características de ambos.

As bandas de absorção em torno de  $1089\text{cm}^{-1}$ ,  $1498$  referem-se estiramentos assimétricos de grupos carbonatos  $\text{CO}_3^{2-}$ , os quais podem ser justificados devido ao caráter básico do óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ). A banda na região de  $1408\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao componente residual precursor do nióbio.

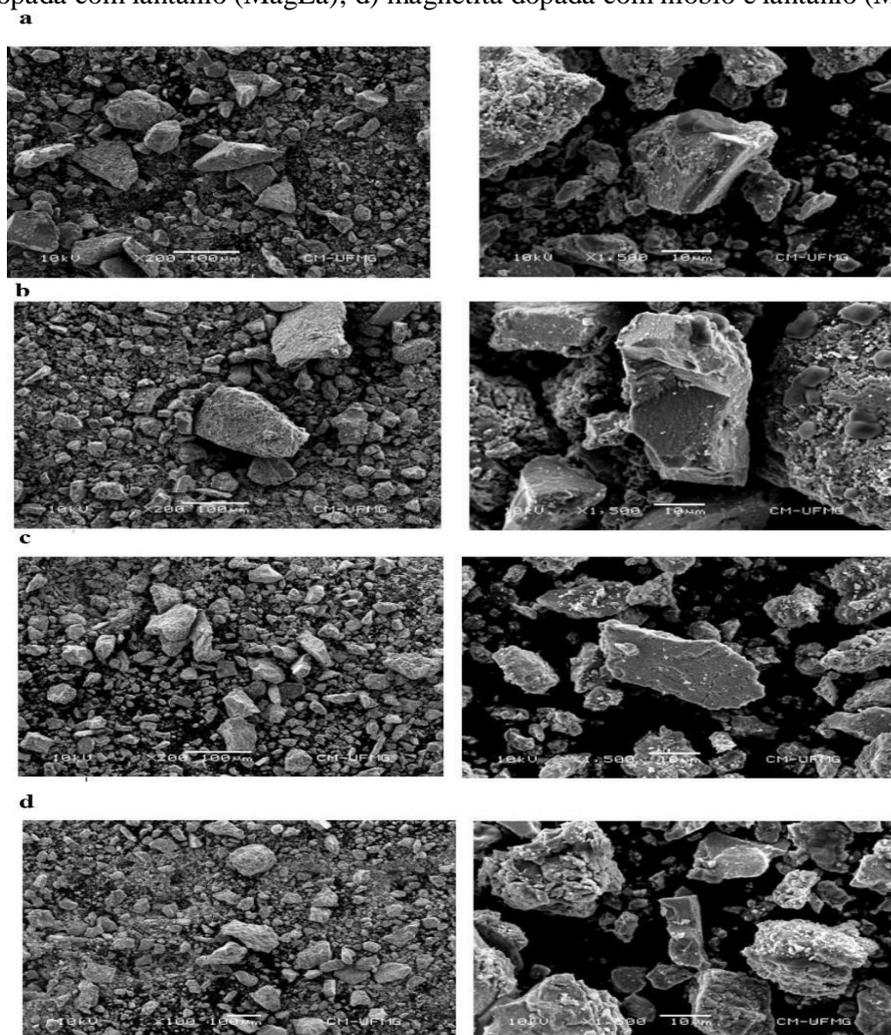
Agora as bandas na região de  $500\text{cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento da ligação La-O, na rede cristalina do óxido de lantânio; a banda por volta da região de  $750\text{cm}^{-1}$ , pode ser atribuída aos estiramentos vibracionais de metal e oxigênio (possivelmente às frequências de estiramento de La-O e Nb-O).

#### 4.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) difração de elétrons retroespalhados (EBSD) foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG nas seguintes amostras: magnetita pura (MagPura); magnetita dopada com nióbio (MagNb); magnetita dopada com lantânio (MagLa) e magnetita dopada com nióbio e lantânio (MagNb-La).

A microscopia eletrônica, bem como as técnicas relacionadas a ela, é muito útil para caracterizar tanto a morfologia quanto a estrutura dos poros dos materiais sólidos (SOUZA, 2011). A Figura 20 representa a micrografia dos materiais sintetizados, as quais foram feitas com elétrons secundários.

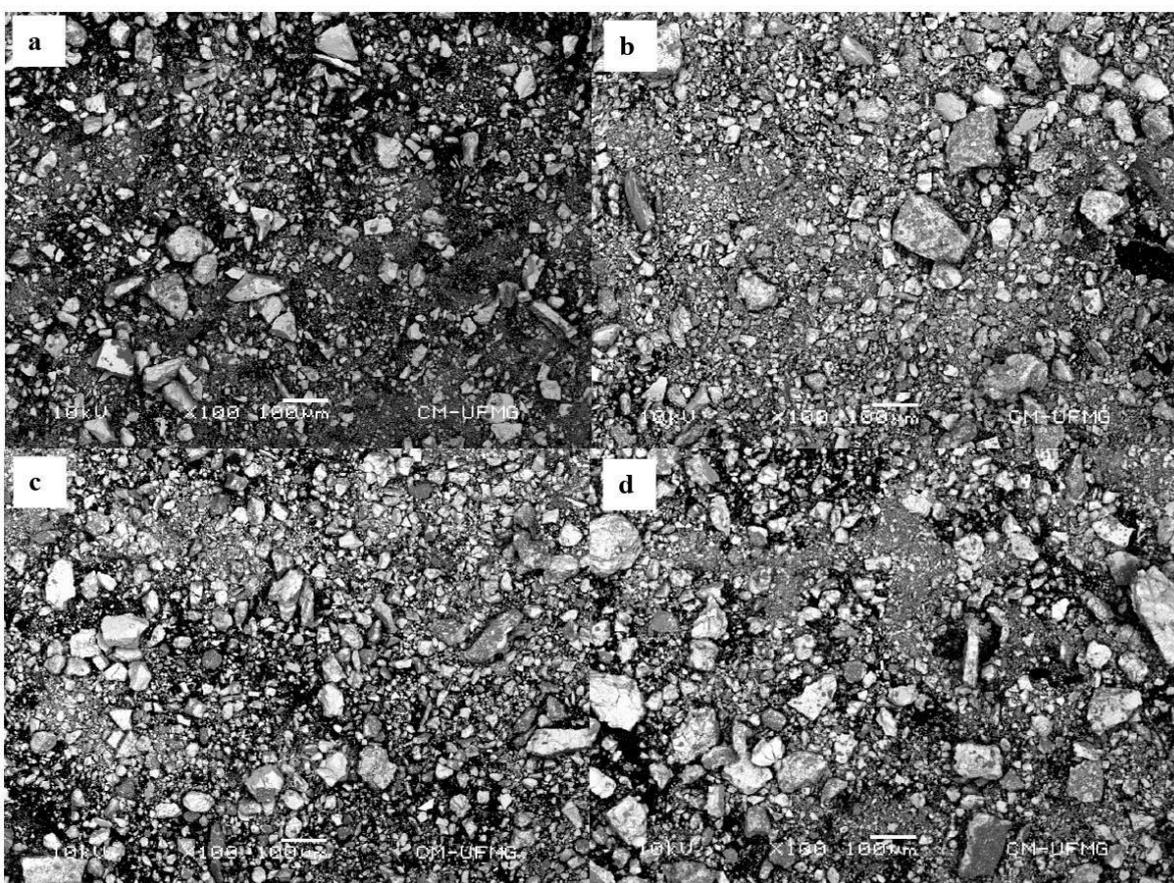
Figura 20: Micrografias a) magnetita pura (MagPura); b) magnetita dopada com nióbio (MagNb); c) magnetita dopada com lantânio (MagLa); d) magnetita dopada com nióbio e lantânio (MagNb-La)



Ao analisar as micrografias, pode-se observar um material de superfície lisa no caso da magnetita pura (MagPura), mas à medida que se adiciona os dopantes (nióbio e lantânio), a superfície do material se torna mais rugosa. No entanto, em todos os materiais, é possível perceber a presença de partículas aglomeradas de tamanho e forma irregulares.

Afim de poder observar melhor a distribuição e homogeneidade das amostras foram feitas análises por difração de elétrons retroespalhados (EBSD) conforme mostra a Figura 21.

Figura 21: Imagens EBSD a) magnetita pura (MagPura); b) magnetita dopada com nióbio (MagNb); c) magnetita dopada com lantânio (MagLa); d) magnetita dopada com nióbio e lantânio (MagNb-La)



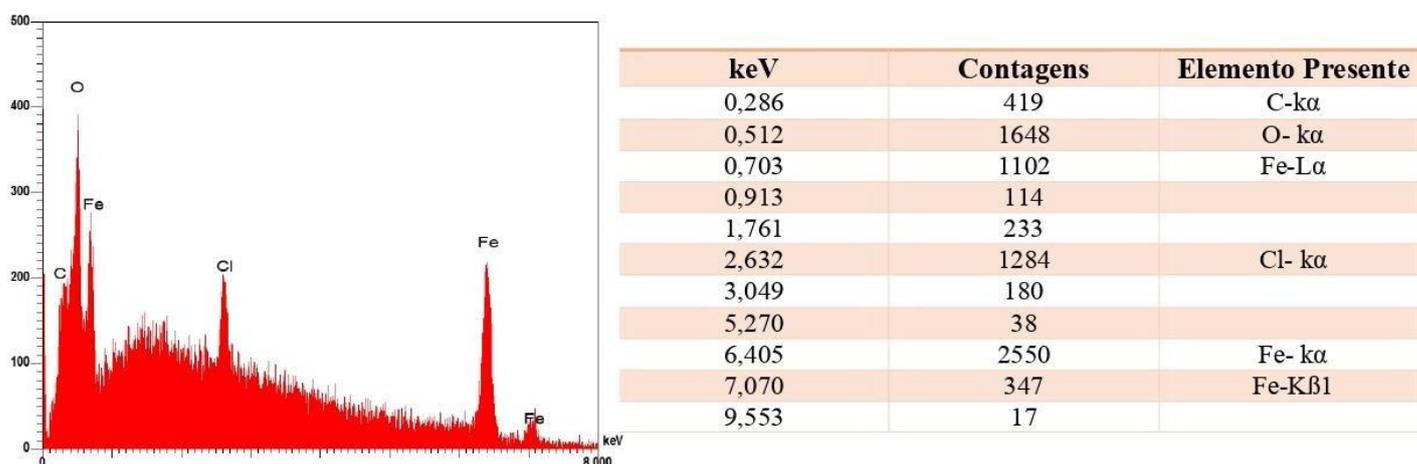
Fonte: Da autora, 2022

Ao observar as imagens obtidas na escala de 100  $\mu\text{m}$ , nota-se que a amostra (a) referente a magnetita pura (MagPura) não apresenta uma homogeneidade na distribuição das suas partículas, no entanto nas demais amostras essa homogeneidade se torna mais evidente. Ainda em relação as partículas, mais uma vez é possível perceber suas irregularidades tanto no tamanho quanto na forma das mesmas.

É importante ressaltar, que para a amostra da magnetita dopada com lantânio (MagLa), pode-se observar que pela imagem obtida há uma região mais clara o que pode ser justificado pelo fato de o Lantânio possuir um número atômico (Z) maior e assim menor o volume de interação, e conseqüentemente maior a resolução (MALISKA, 2013).

Com o objetivo de verificar a presença dos metais de interesse bem como o sucesso da síntese foram feitas análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Assim, a Figura 22 representa o espectro bem como a tabela com os elementos de interesse para a amostra da magnetita pura (Mag Pura) determinados durante a análise.

Figura 22: Espectro de energia dispersiva (EDS) e tabela dos elementos de interesse da magnetita pura (MagPura).

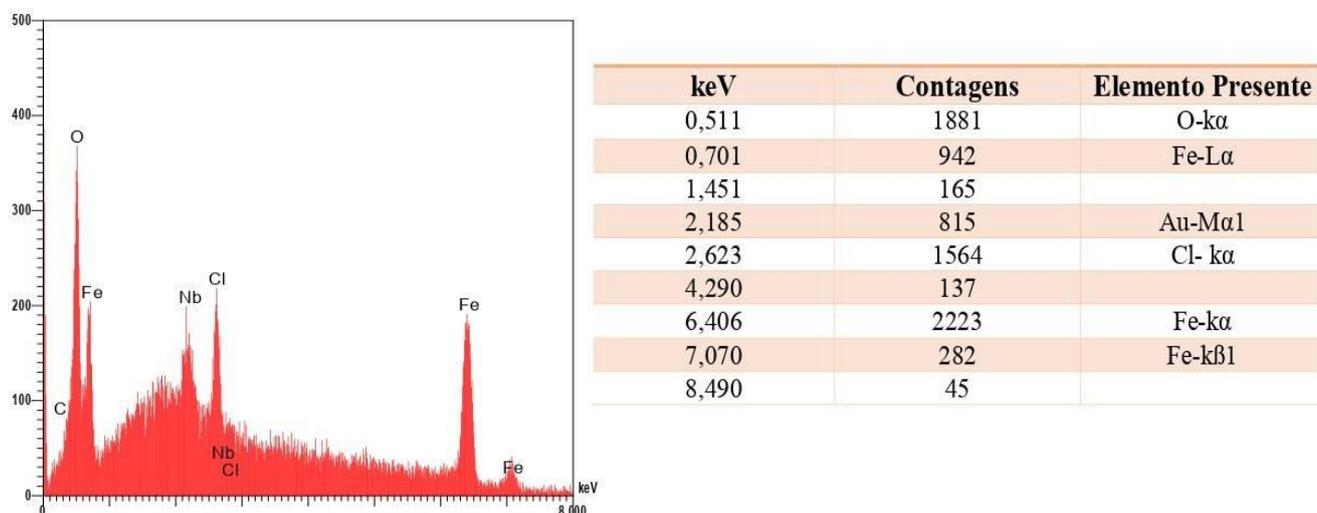


Fonte: Da autora, 2022

Ao analisar os dados da Figura 22, eles demonstram que os principais elementos de interesse esperados para a amostra, ferro (Fe), oxigênio estão presentes no material, o que é um fator positivo, uma vez que sugere novamente a eficiência da síntese. O cloro presente é resíduo de síntese, ou seja, o contra-íon proveniente do precursor do ferro  $\text{Fe}^{3+}$  e da solubilização do ferro metálico usado como fonte de  $\text{Fe}^{2+}$ . É importante ressaltar, que os valões de keV são calculados pelo próprio equipamento, mas não é referência de quantidades, pois a análise é pontual, eles são apenas para verificar a presença dos metais.

A Figura 23 é referente a análise da amostra de magnetita dopada com nióbio (MagNb) por EDS.

Figura 23: Espectro de energia dispersiva (EDS) e tabela dos elementos de interesse da magnetita dopada com nióbio (MagNb).

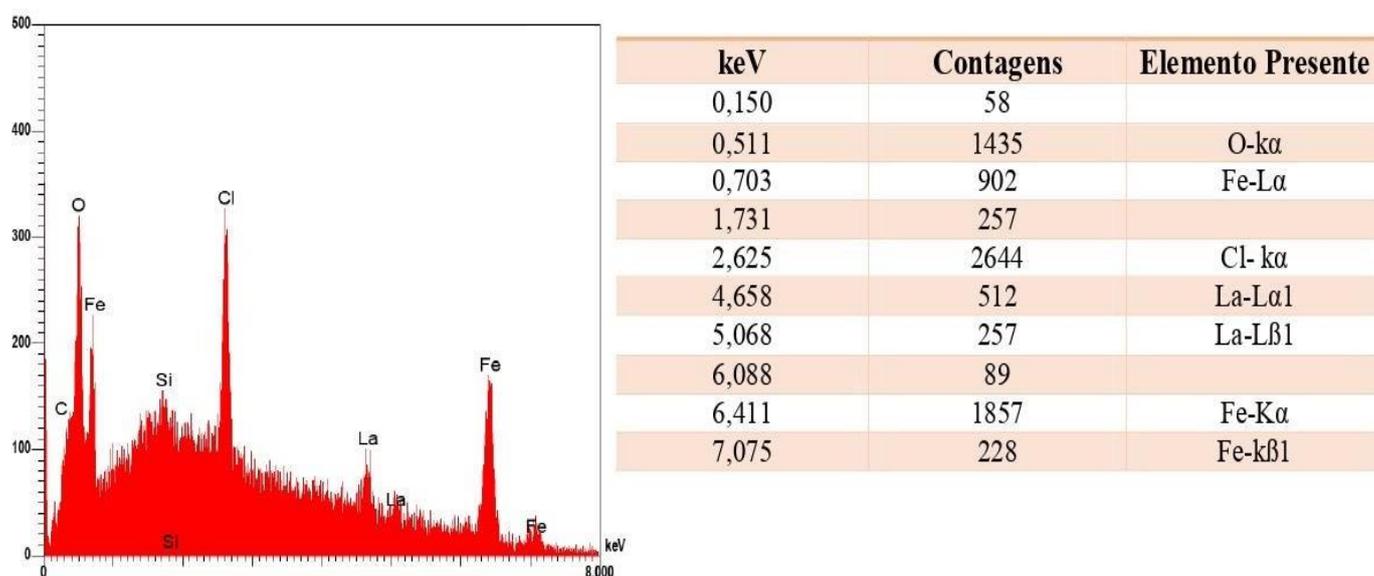


Fonte: Da autora, 2022.

Através da análise da Figura 23 pode-se observar no espectro a presença dos elementos ferro, oxigênio e cloro em maiores concentrações respectivamente, e também do nióbio, elemento de interesse, o que é um fator positivo, uma vez que sugere a eficiência da síntese, ou seja, que ele está presente na estrutura do material. Embora na tabela o nióbio não apareça e o ouro tenha sido identificado em sua linha em 2.185 keV correspondente a linha L alfa1 do nióbio, o que pode ser justificado pela relação raio atômico e eletronegatividade desses elementos, pois o ouro apresenta um raio atômico menor que o nióbio 166 e 207 respectivamente, logo por ser uma relação inversamente proporcional, quanto menor o raio atômico mais eletronegativo será o elemento, o ouro irá atrair mais os feixes de raio-x para ele e dessa forma se sobrepondo ao nióbio.

Para a amostra da magnetita dopada com lantânio (MagLa) também foi feita a análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) conforme mostra a Figura 24.

Figura 24: Espectro de energia dispersiva (EDS) e tabela dos elementos de interesse da magnetita dopada com lantânio (MagLa).

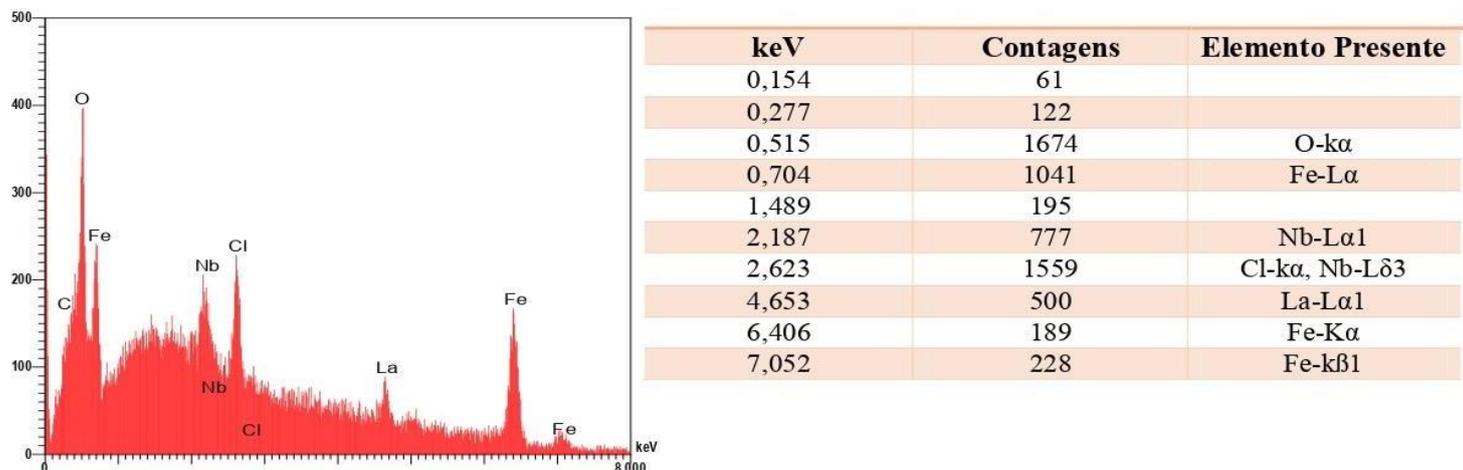


Fonte: Da autora, 2022

Ao observar a Figura 24, pode-se observar que há o dopante de interesse que para essa amostra foi o Lantânio, o que é mais um indício de que a síntese foi bem sucedida. Ao analisar a tabela com os principais elementos de interesse, observa-se que as linhas em 4,658 e 5,068 são devidas a presença de lantânio na amostra (linhas L alfa 1 e L beta 2, respectivamente).

Por se tratar também de uma amostra dopada, o material MagNb-La foi analisado por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) como forma de identificar se os metais dopantes de interesse, nióbio e lantânio, estariam presentes na amostra como mostra na Figura 25.

Figura 25: Espectro de energia dispersiva (EDS) e tabela dos elementos de interesse da magnetita dopada com nióbio e lantânio (MagNb-La)



Fonte: Da autora, 2022.

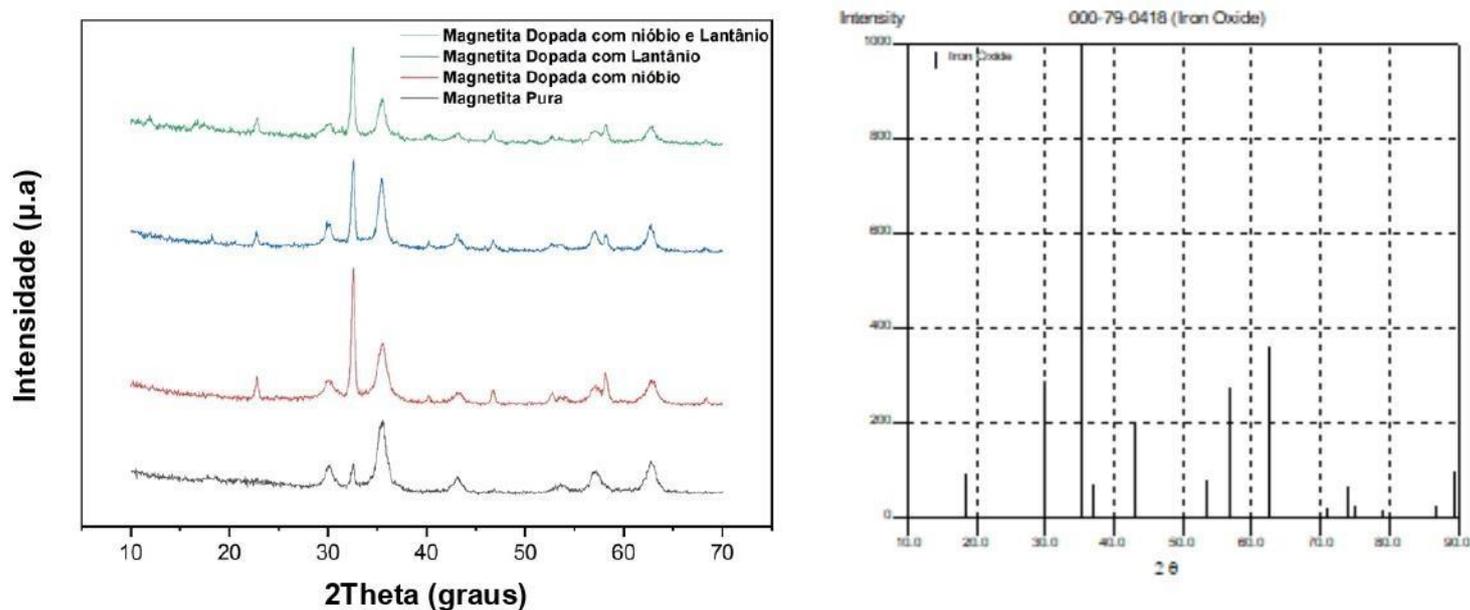
Ao observar a Figura 25, percebe-se que os metais dopantes de interesse que para essa amostra são o nióbio e o lantânio estão presentes no material, o que corrobora para poder dizer que essa síntese também foi bem-sucedida. Ao analisar a tabela, é possível perceber a presença do nióbio em quantidade semelhante à observada na amostra de magnetita dopada apenas com nióbio (MagNb) já que as contagens foram próximas quando se compara com a apresentada na tabela da Figura 24 (777 para a amostra MagNb-La e 815 para a amostra MagNb).

#### 4.4 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de DRX foi realizada com intuito de verificar as propriedades estruturais das partículas afim de comparar o perfil de cristalinidade do material puro com o possível material dopado, uma vez que a difratometria de raios-X é uma técnica poderosa para caracterização de materiais cristalinos e semicristalinos. Assim, foi feita análise para as seguintes amostras: magnetita pura (MagPura); magnetita dopada com nióbio (MagNb); magnetita dopada com Lantânio (MagLa) e magnetita dopada com nióbio e lantânio (MagNb-La).

A Figura 26 demonstra o difratograma das amostras e a Ficha para análise por DRX nº 000-79-0418 JCPD – referente a Magnetita e as reflexões observadas para todos os materiais estão descritas na Tabela 1.

Figura 26: Difratomogramas das amostras magnetita pura (MagPura); magnetita dopada com nióbio (MagNb), magnetita dopada com lantânio (MagLa) e magnetita dopada com nióbio e lantânio (MagNb-La).



Fonte Ficha para análise por DRX nº 000-79-0418 JCPD – referente a Magnetita.

Tabela 01: Principais reflexões observadas para todos os materiais

Material	2 $\phi$	Fase dominante
MagPura	35°	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
MagPura	33,15°	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MagNb	35°	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
MagNb	33,15°	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MagLa	35°	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
MagLa	33,15°	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MagLa	21,38°	FeO(OH)
MagNb-La	35°	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
MagNb-La	33,15°	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MagNb-La	21,38°	FeO(OH)

Fonte: Da autora, 2022.

Portanto, pode-se observar que todas as heteroestruturas apresentaram padrão semelhante. Para a magnetita pura (MagPura) a estrutura do material é de espinélio cúbico e a fase do óxido de ferro dominante é a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), pois o pico de maior intensidade está em torno de  $2\theta = 35^\circ$  o que está de acordo tanto com Chen & HU, 2003 quanto com a ficha de referência para raios-X nº 000-79-0418 JCPD (Figura 26).

Embora haja um pequeno deslocamento do pico, o mesmo pode ser explicado pelas tensões internas da estrutura do material proveniente de modificações que ocorreram durante a síntese e também a formação de outra fase que nesse caso é a hematita com  $2\theta = 33.15^\circ$  (RAMANUJAN e YEOW,2005; AMARAL, 2006).

Em relação a amostra da magnetita dopada com nióbio (MagNb) a fase de óxido de ferro presente também é a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com  $2\theta = 35^\circ$  mas assim como no material puro observa-se também a fase hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) com  $2\theta = 33,15^\circ$ . Além disso, observa-se que houve um estreitamento do pico mais intenso e diminuição da cristalinidade o que pode ser justificado pela presença em mols (5%) do precursor do nióbio e também como o dopante possui uma carga positiva maior que a do ferro pode reduzir as lacunas deixadas pelo oxigênio (LEE, et al., 2009).

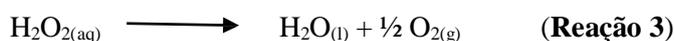
Para a amostra da magnetita dopada com lantânio pode-se perceber que mais uma vez que a magnetita com ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com  $2\theta = 35^\circ$  é uma das fases presentes no material no entanto outras fases também puderam ser observadas tais como fase hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) com  $2\theta = 33,15^\circ$  e a goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) com  $2\theta = 21,38^\circ$  aproximadamente (RAMANUJAN e YEOW,2005; AMARAL, 2006). Com a adição do lantânio nota-se que houve uma redução no tamanho dos picos bem como o estreitamento dos mesmos assim como no material dopado com nióbio.

Assim, para a magnetita dopada com nióbio e lantânio observa-se a presença das seguintes fases: magnetita com ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com  $2\theta = 35^\circ$ , hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) com  $2\theta = 33,15^\circ$  e goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) com  $2\theta = 21,38^\circ$ . Além disso, há a redução do perfil cristalino do material quando comparado ao óxido de ferro puro e também o estreitamento do pico de maior intensidade. Portanto, ao se analisar, o perfil do difratograma desse material pode-se dizer que é a junção do perfil dos materiais MagNb e MagLa.

É importante ressaltar, que a magnetita é um óxido de ferro de espinélio inverso que apresenta os dois estados de oxidação do ferro, o estado divalente ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e o trivalente ( $\text{Fe}^{3+}$ ) em sua estrutura distribuídos em sítios octaédricos e tetraédricos. O ferro divalente pode ser parcialmente ou totalmente substituído por outros íons. A ocorrência da dopagem pode ser averiguada a partir de mudanças nas dimensões da célula unitária que pode ocasionar desvios nas posições dos picos de difração (CORNELL; SCHUWERTMANN, 2003).

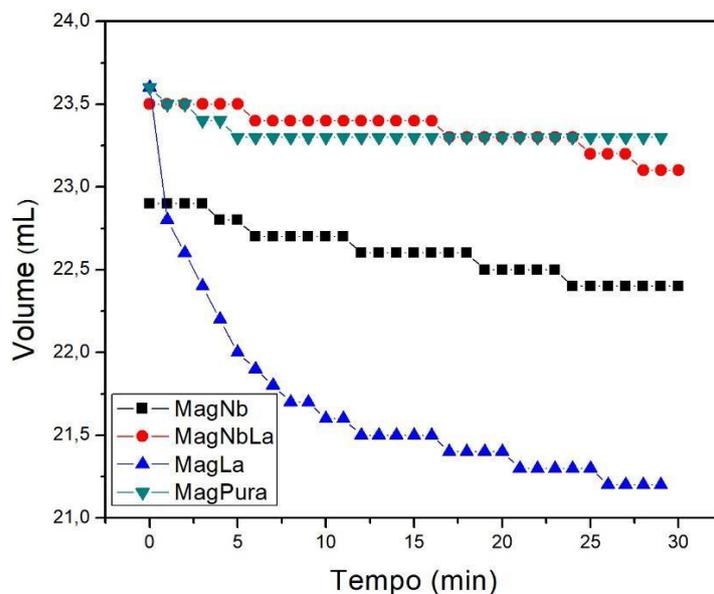
#### 4.5 Teste de decomposição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

O teste de decomposição do peróxido de hidrogênio é realizado no intuito de avaliar a capacidade redox do material. O volume de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) liberado mostra a capacidade de decomposição do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), como pode ser observado na reação 3.



Neste sentido, o volume de O<sub>2</sub> deslocado a partir da decomposição permite avaliar a capacidade de um catalisador no que diz respeito à geração de radicais intermediários, HO• e sua capacidade na oxidação de compostos orgânicos. A Figura 27 demonstra os resultados da decomposição do peróxido de hidrogênio pelos materiais MagPura, MagNb, MagLa e MagNb-La respectivamente.

Figura 27: Teste de evolução de O<sub>2</sub> para os materiais MagPura; MagNb; MagLa; MagNb-La



Fonte: Da autora, 2022.

Através do gráfico, pode-se observar que os materiais deslocaram 0,3mL; 0,5mL; 2,5mL e 0,4mL respectivamente. Os valores encontrados é um indício de que os materiais apresentam baixa atividade na decomposição do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

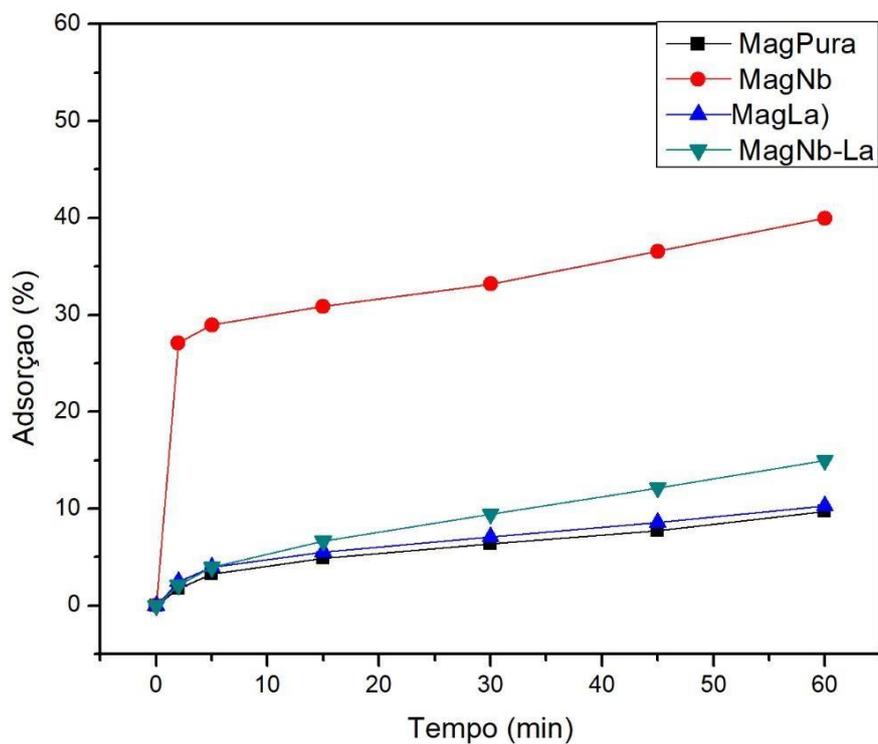
### 4.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzido no laboratório de Catálise e Novos Materiais do Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), magnetita pura (MagPura); magnetita dopada com nióbio (MagNb); magnetita dopada com lantânio (MagLa); magnetita dopada com nióbio e lantânio (MagNb-La) nos seguintes tempos: 0, 2,5, 15, 30, 45 e 60 minutos.

#### 4.3.1 Testes de adsorção

Para esses tipos de reações, foram utilizado 20 mL de solução de azul de Metileno 50ppm e 20mg de material e foram feitas leitura no Espectrofômetro de UV-visível, no comprimento de onda máximo de 665nm o que condiz na literatura com o valor para o azul de metileno (molécula modelo de poluentes coloridos), em tempos já pré-estabelecidos.

Figura 28: Curvas referentes à adsorção dos materiais MagPura; MagNb; MagLa e MagNb-La

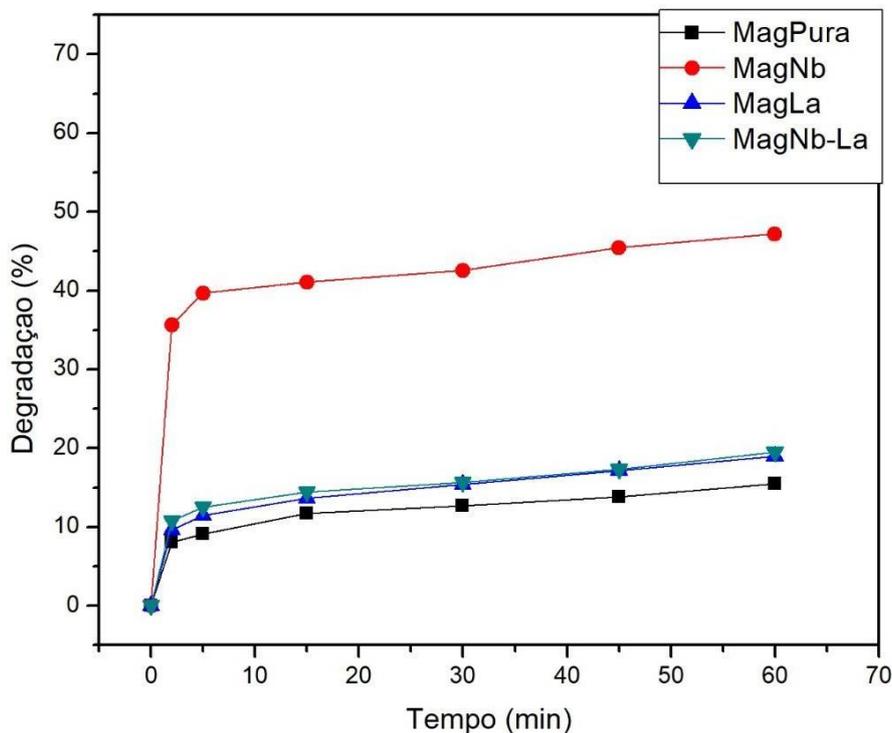


Fonte: Da autora, 2022

A Figura 28 demonstra o gráfico de porcentagem de adsorção x tempo para os materiais e através dele pode-se observar que o melhor material foi a magnetita dopada com nióbio com uma adsorção máxima de 40% o enquanto os demais materiais MagPura, MagLa e MagNb-La foi de 10%; 10% e 15 % respectivamente.

Os testes de degradação dos materiais foram feitos e para tais foi utilizado 20 mL de solução de azul de Metileno 50ppm, 20mg de material e 200 $\mu$ L de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e foram feitas leitura no Espectrofômetro de UV-visível, no comprimento de onda máximo de 665nm o que condiz na literatura com o valor para o azul de metileno (molécula modelo de poluentes coloridos), novamente nos tempos já estabelecidos.

Figura 29: Curvas referentes à degradação dos materiais MagPura; MagNb; MagLa e MagNb-La



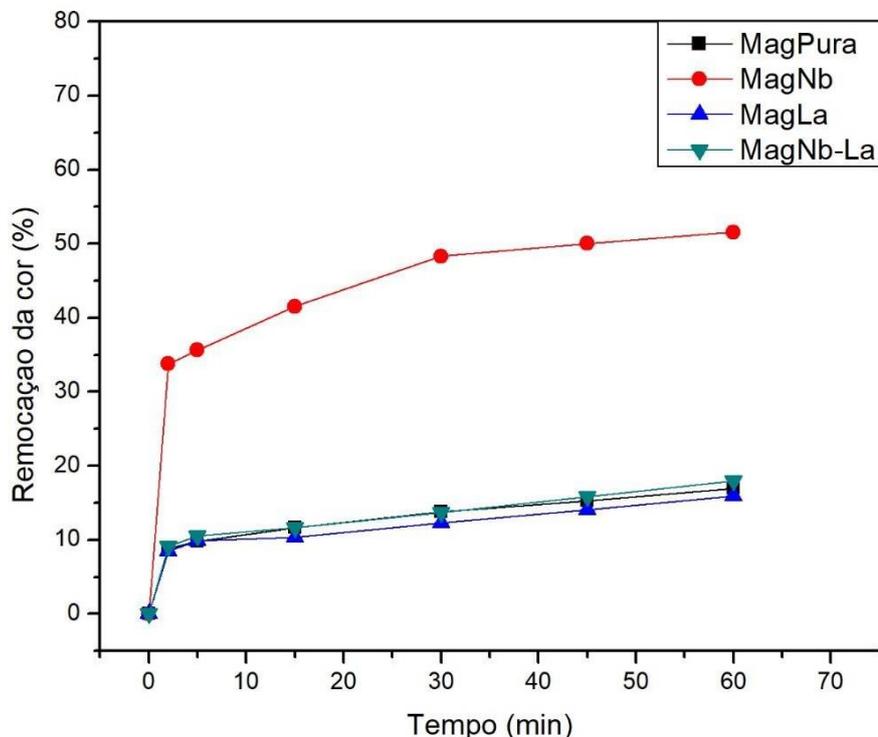
Fonte: Da autora, 2022,

A Figura 29 demonstra o gráfico de porcentagem de degradação x tempo para os materiais e através dele pode-se observar que novamente o melhor material foi a magnetita dopada com nióbio com uma degradação de 47% enquanto os demais materiais MagPura, MagLa e MagNb-La foi de 15%; 19% e 20% respectivamente. Com esses valores próximos aos encontrados no teste de adsorção, pode-se inferir que a capacidade máxima de adsorção para melhor material é de 40%, ou seja, ele é um material considerado um bom adsorvente não sendo muito eficaz no teste de degradação.

Os testes de fotocatalise foram realizados para todos os materiais sintetizados, nas seguintes condições reacionais: 20 mL de solução de azul de Metileno 50ppm, 20mg de material. Assim, a reação ficou sob agitação durante uma hora em uma caixa com uma lâmpada de radiação ultravioleta de 15W. Além disso, foram feitas leitura no Espectrofômetro de UV-visível, no comprimento de onda máximo de 665nm o que condiz na literatura com o valor para o azul de metileno (molécula modelo de poluentes coloridos), nos tempos já pré-estabeecidos.

A Figura 30 demonstra o gráfico de porcentagem de remoção da cor x tempo para os materiais.

Figura 30: Curvas referentes à remoção da cor dos materiais MagPura; MagNb; MagLa e MagNb-La



Fonte: Da autora, 2022.

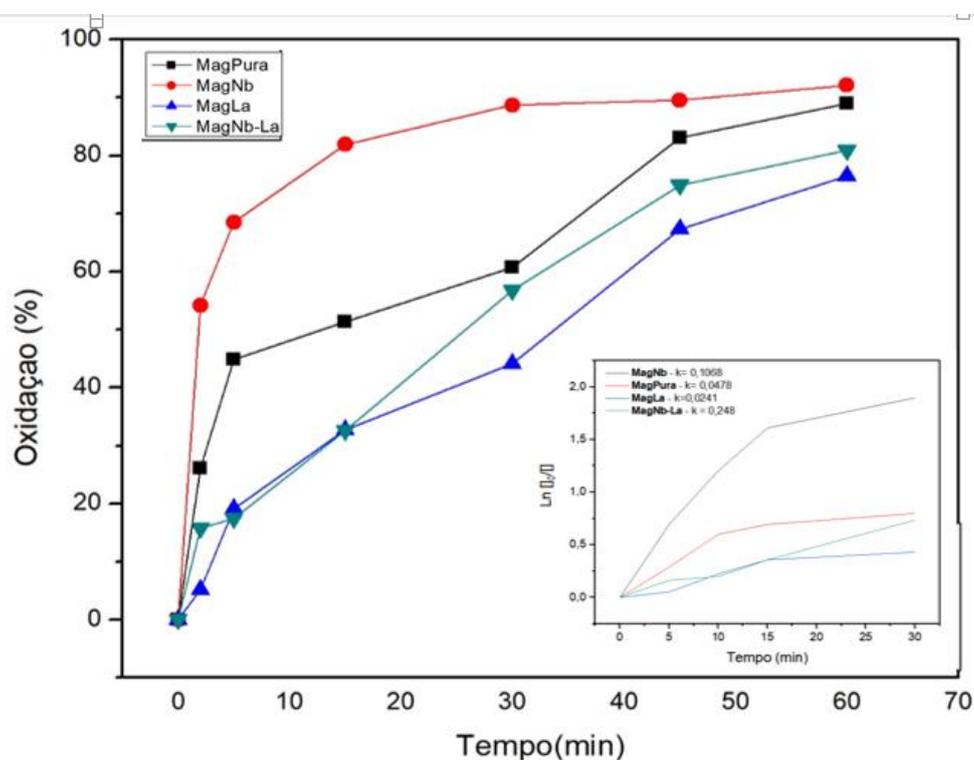
Através do gráfico da Figura 30, pode-se observar que a tendência se repetiu e o melhor material mais uma vez foi a magnetita dopada com nióbio com uma remoção de 52% enquanto os demais materiais MagPura, MagLa e MagNb-La foi de 17%; 16% e 18% respectivamente.

E por fim foi realizado a reação fotoFenton para todos os materiais: magnetita pura (MagPura); magnetita dopada com nióbio (MagNb); magnetita dopada com lantânio (MagLa); magnetita dopada com nióbio e lantânio (MagNb-La). Para as reações foi utilizado 20 mL de solução de azul de Metileno 50ppm, 20mg de material e 200 $\mu$ L de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Assim como na fotocatalise, a reação ficou sob agitação durante uma hora em uma caixa com uma lâmpada de radiação ultravioleta de 15W. Além disso, foram feitas leitura no Espectrofômetro de UV-visível, no comprimento de onda máximo de 665nm o que condiz na literatura com o valor para o azul de metileno (molécula modelo de poluentes coloridos), nos tempos pré-estabelecidos de: 0, 2,5, 15, 30, 45 e 60 minutos.

A Figura 31 demonstra o gráfico de porcentagem de oxidação x tempo para os materiais, bem como o perfil dos materiais ao longo da reação.

Figura 31: Curvas referentes à oxidação do composto orgânico pelos materiais MagPura; MagNb; MagLa e MagNb-La



Fonte: Da autora, 2022.

Através da Figura 31, observa-se que se trata de uma reação de pseudo-primeira ordem, uma vez que se manteve as condições reacionais mudando apenas o catalisador. Além disso, todos os materiais tiveram uma eficiência na remoção do composto orgânico em mais de 75%, o que os tornam bastante favorável para este tipo de reação, sendo a a magnetita dopada com nióbio a que demonstrou o melhor desempenho. Após a linearização, puderam ser determinados os seguintes valores do coeficiente de velocidade ( $k$ ) 0,1068; 0,0478; 0,0248; 0,0241 para os materiais MagNb, MagPura, MagNb-La e Mag-La respectivamente.

Assim, a eficiência na remoção da cor para esse tipo de reação foi de 92%; 89%; 81% e 76% respectivamente também para os materiais MagNb, MagPura, MagNb-La e Mag-La o que confirma mais uma vez a eficiência do material contendo nióbio. Para este tipo de reação, o melhor desempenho da MagNb, foi em decorrência da forte ligação que o nióbio faz com a fase ativa. Já os materiais dopados com o lantânio, apresentaram uma atividade inferior ao óxido de ferro puro o que pode ser justificado pelo caráter básico do óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) o que pode interagir com o peróxido dificultando a transferência de elétrons na etapa de formação dos radicais hidroxila pelos sítios ativos do material.

## 5.0 CONCLUSÃO

Em suma, com o presente trabalho pode-se concluir que os materiais magnetita pura (MagPura), magnetita dopada com nióbio (MagNb), magnetita dopada com lantânio (MagLa) e magnetita dopada com nióbio e lantânio (MagNb-La), sintetizados pelo método de co-precipitação inversa, onde foi obtido um material de aspecto fino e coloração escura, característico do óxido de ferro magnético, apresentaram um bom rendimento em torno de 80% e demonstraram o sucesso da síntese uma vez que através das caracterizações FTIR-ATR e EDS os elementos de interesse se encontrava presente ao analisar as principais bandas bem como os picos e as tabelas de elementos de interesse.

Através das micrografias pode-se perceber que as partículas obtidas após a síntese se encontram aglomeradas e de forma e tamanhos irregulares. Em relação a difratometria de raios-X, observa-se que modificações estruturais dos óxidos de ferro aliada à dopagem dos materiais por íons de nióbio e lantânio que a fase predominante dos materiais sintetizados foi a magnetita no entanto após a dopagem dos materiais novas fases também passar a surgir nos materiais conforme pode ser observado nos difratogramas.

Em relação aos testes catalíticos os materiais se mostraram bons adsorventes com uma capacidade máxima de adsorção de 40%, sendo que o material MagNb se mostrou o mais eficiente tanto no que diz respeito aos testes de adsorção e degradação quanto a fotocatalise e a reação foto-Fenton visando a oxidação do azul de metileno como molécula modelo de poluentes coloridos.

Nesse sentido, sugere-se que trabalhos futuros apliquem esses materiais para a remoção de compostos orgânicos como a quinolina e tiofeno, tendo em vista que estes produtos comumente presentes em derivados de petróleo e biomassa apresentam potencial de aplicação em processos industriais. E também os materiais podem ser utilizados para produção de filmes que também poderão ser aplicados para remediação ambiental.

Assim, se faz necessário destacar a importância tanto ambiental quanto tecnológica desses materiais dopados, uma vez que além de serem aplicados à catálise heterogênea podem ser empregados em escala industrial levando em consideração a questão da sustentabilidade do meio ambiente.

## REFERÊNCIAS

- ALI, A. et al. Review on Recent Progress in Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Diverse Applications. **Frontiers in Chemistry**, v.9, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.629054> .
- ABDELRHMAN, F. et al. Assessment of goethite-combined/modified biochar for cádmium and arsenic remediation in alkaline paddy soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v.29, p. 40745–40754, 2022.
- AFSHARPOUR, M.; MAHJOUR, A.R.; AMINI, M.M. Synthesis, characterization and catalytic activity of a new peroxomolybdenum(VI) complex-based coordination polymer. **Applied Catalysis A: General**, v.327, p. 205–210, 2007.
- AHMAD, I.; SIDDIQUI, W. A.; AHMAD, T. Synthesis and characterization of molecularly imprinted magnetite nanomaterials as a novel adsorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution. **J Mater Res Technol.**, v. 8, nº5, p. 4239–4252, 2019.
- ALALM, M. G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 46–51, 2015.
- ALI, S.; ZABIDI, N. A. M.; SUBBARAO, D. Synthesis and Characterization of Bimetallic Fe/Co Nanocatalyst on CNTs for Fischer-Tropsch Reaction. **Journal of Nano Research**, v. 16, p. 9-14, 2012.
- ALVES, F.H.O. Preparation and characterization of PANi(CA)/Magnetic iron oxide hybrids and evaluation in adsorption/photodegradation of blue methylene dye. **Surfaces and Interfaces**, v.23, 2021. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100954> .
- AN-HUI LU, E.; L. SALABAS.; F. SCHÜTH. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. **Angew Chem. Int.** v.46, p.1222-1244, 2007.
- ANANTHARAMAN, M.R. et al. Influence of dopants on the properties of maghemite. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, v. 37, ed.11, p.842-847, 1999.
- ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51–59, 1999.
- ANOTAI, J. et al. Kinetics of nitrobenzene oxidation and iron crystallization in fluidized-bed Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p.874–880, 2009.
- AQUINO, J. M. Electrochemical degradation of a real textile wastewater using  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> and DSA<sup>®</sup> anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 138–145, 2014.
- ARUN, T. et al. Carbon decorated octahedral shaped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic hybrid nanomaterials for next generation supercapacitor applications. **Applied Surface Science**, v.485, p. 147–157, 2019.

ATTIA, N. et al. Iron oxide nanoparticles and their pharmaceutical applications. **Applied Surface Science Advances**, v.11, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100284> .

AUZANS, E. et al. Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 6, p. 1253-1260, Mar. 1999.

AZCONA,P.; ZYSLER, R.; LASSALLE, V. Simple and novel strategies to achieve shape and size control of magnetite nanoparticles intended for biomedical applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 504, p. 320-330, 2016.

BACH, D. **EELS investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors.**

To obtain an academic degree DOCTORS OF SCIENCE from the Faculty of Physics of the University of Karlsruhe. Mulhouse, 2009.

BAO, G. et al. Enhancing Hybrid Upconversion Nanosystems via Synergistic Effects of Moiety Engineered NIR Dyes. **Nano Letters**, v.21, p. 9862 – 9868, 2021.

BAO, G. et al. Learning from lanthanide complexes: The development of dye-lanthanide nanoparticles and their biomedical applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 429, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213642> .

BAO, G.; JIN, D. Nanoparticles give mice infrared vision - The injection of rare-earth-doped upconversion nanoparticles into the eyes of mice allows them to visualize near-infrared light with a wavelength of ~1  $\mu\text{m}$ . **Nature Photonics**, v. 13, p. 304-311, 2019.

BAYOT, D.; DEVILLERS, M. Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V). **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, p. 2610–2626, 2006

BHATERIA, R.; SINGH, R. A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal. *Journal of Water Process Engineering*, v.31, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100845> .

BHATIA, S.C. Pollution Control in Textile Industry. **Woodhead Publishing India Pvt. Ltd**, 2017.

BENKELBERG, H-J.; Warneck, P. Photodecomposition of Iron(III) Hydroxo and Sulfato Complexes in Aqueous Solution: Wavelength Dependence of OH and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> Quantum Yields. **J. Phys. Chem.**, v.99,p.5214-5221, 1995.

BLOH, J. Z.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. Designing Optimal Metal-Doped Photocatalysts: Correlation between Photocatalytic Activity, Doping Ratio, and Particle Size. **J. Phys. Chem. C**, v.116, p. 25558–25562, 2012.

BLOH, J. Z.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. Transition metal-modified zinc oxides for UV and visible light photocatalysis. **Environ Sci Pollut Res**, v. 19, p. 3688–3695, 2012.

BLOH, J. Z.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. Zinc Oxide Photocatalysis: Influence of Iron and Titanium Doping and Origin of the Optimal Doping Ratio. **ChemCatChem**, v.2013, n°5, p.774 – 778, 2013.

CAETANO, A.A. et al. Nanostructured iron oxides stabilized by chitosan: using copper to enhance

- degradation by a combined mechanism. **Catal. Sci. Technol.**, v.10, p. 5013–5026, 2020.
- CAMPOS, E. A. Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles – a Short Review. **Journal Aerospace Technology and Management**, v.7, n° 3, p. 267-276, 2015.
- CARVALHO, K.T.G. Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heterostructures and their application in the removal of organic pollutants under visible and ultraviolet irradiation. **Ceramics International**, v.43, p.3521–3530, 2017.
- CHAGAS, P. M. B. et al. Rare earth metal as a dopant element: Cerium ion as an articulator in hexavalent chromium removal by magnetic iron oxides. **Journal of Rare Earths**, 2022.  
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.08.019> .
- CHEN, B. et al. Nanocasted synthesis of ordered mesoporous cerium iron mixed oxide and its excellent performances for As(V) and Cr(VI) removal from aqueous solutions. **Dalton Trans.**, v.43, p.10767–10777, 2014.
- CHEN, C. et al. Multi-photon near-infrared emission saturation nanoscopy using upconversion nanoparticles. **Nature Communications**, v.9, p. 3290, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05842-w> .
- CHEN, D.; WANG, Y. Impurity doping: a novel strategy for controllable synthesis of functional lanthanide nanomaterials. **Nanoscale**, v. 5, p. 4621-4637, 2013.
- CHEN, G. et al. Light upconverting core–shell nanostructures: nanophotonic control for emerging applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, p.1680-1713, 2015.
- CHEN, G. et al. Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, p. 901–908, 2009.
- CHEN, G. et al. Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics. **Chem. Rev.**, v. 114, p. 5161-5214, 2014.
- CHEN, Z. et al. Overlooked Role of Peroxides as Free Radical Precursors in Advanced Oxidation Processes. **Environ. Sci. Technol.**, v.53, p.2054–2062, 2019.
- CHUN, J. et al. Magnetite/mesocellular carbon foam as a magnetically recoverable Fenton catalyst for removal of phenol and arsenic. **Chemosphere**, v,89, p. 1230–1237, 2012.
- CLARIZIA, L. et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358–371, 2017.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2<sup>nd</sup> ed., Completamente revisado e ampliado. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2006.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, R. M. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. Weinheim: Wiley, p. 1-210, 2003.
- COSTA, R.C.C. et al. Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe<sub>3-x</sub> M<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M<sup>2+</sup> species on the reactivity towards H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 129, p.171–178, 2006.

- COSTA, R.C.C. et al. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe<sub>3-x</sub> M<sub>x</sub>O<sub>4</sub> promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Catalysis Communications**, v.4, p. 525–529, 2003.
- DENG, R. Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion. **Nature Nanotech**, v.10, p.237–242, 2015.
- DERAZ, N.M. The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods. **J Ind Environ Chem.**, v.2, n°1, p. 19-21, 2018.
- DEVI, E.C.; SOIBAM, I. Tuning the magnetic properties of a ferrimagnet. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 469, p. 587-592, 2019.
- DRAKE, P. et al. Gd-doped iron-oxide nanoparticles for tumour therapy via magnetic field hyperthermia. **J. Mater. Chem**, v. 7, p. 4914–4918, 2007.
- DU, Y. et al. Research progress on polymer–inorganic thermoelectric nanocomposite materials. **Progress in Polymer Science**, v.37, p. 820–841, 2012.
- ESTEVEZ, A. et al. New materials based on modified synthetic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 330–332, 2008.
- EVGENIDOU, E. et al. Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction. **Water Research**, v.41, p. 2015– 2027, 2007.
- FALK, G. et al. Colloidal Sol–Gel Synthesis and Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Sols. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.99, n° 6, p. 1968–1973, 2016.
- FARAJI, M.; YAMINI, Y.; REZAEI, M. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications. **J. Iran. Chem. Soc.**, v. 7, n°1, p.1-37, 2010.
- FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of oh radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment**, v. 24A, n°. 1, p. 79 89, 1990.
- FAUSTINI, M. et al. History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Adv. Funct. Mater.*, v. 28, n° 27, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201704158> .
- FORGHANY, S.K.E; ANDERSON, J.S. Reduction and Polymorphic Transformation of B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 1, p. 255 – 261, 1981.
- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, p. 953–971, 2004.
- GALUZA, A.I.; BEZNOSOV, B.; EREMENKO, V.V. Optical absorption edge in α- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The exciton–magnon structure. **Low Temperature Physics**, v.10, n°24, 1998.
- GALLOWAY, J. Magnetic bacterial protein Mms6 controls morphology, crystallinity and magnetism of cobalt-doped magnetite nanoparticles in vitro. **J. Mater. Chem.**, v. 21, p.15244–15254, 2011.
- GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B.K.G.; MORA, M.L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. **Applied Clay Science**, v.47, p.182–192, 2010.

HARD, P. Iron oxide pigments. **Reviews of Physical Sciences**, v.6, nº10, p. 535-548, 2021.

GOMES, R.C. **Recuperação de cério por oxidação e precipitação seletiva e separação lantânio-didímio por extração por solventes**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre. Rio de Janeiro, 2014.

GOODMAN, E. D.; ZHOU, C.; CARGNELLO, M. Design of Organic/Inorganic Hybrid Catalysts for Energy and Environmental Applications. **ACS Central Science**, v.6, nº11, p. 1916-1937, 2020.

GOSS, C.J. Saturation Magnetisation, Coercivity and Lattice Parameter Changes in the System Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Their Relationship to Structure. **Physics and Chemistry of Minerals**, v.16, p-164-171, 1988.

GOVAN, J.; GUN'KO, Y. K. Recent Advances in the Application of Magnetic Nanoparticles as a Support for Homogeneous Catalysts. **Nanomaterials**, v.4, p. 222-241, 2014.

GRAU-CRESPO, R. et al. Vacancy ordering and electronic structure of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite): a theoretical investigation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, 7pp, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/22/25/255401> .

GUIDOLIN, T.O. et al. Photocatalytic pathway on the degradation of methylene blue from aqueous solutions using magnetite nanoparticles. **Journal of Cleaner Production** v.318, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128556> .

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, p. 3995–4021, 2005.

GUPTA, V. K. et al. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 193–194, p. 24–34, 2013

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313–2342, 2009.

HALBRITTER, J. On the Oxidation and on the Superconductivity of Niobium. **Applied Physics A**, v. 43, p. 1-28, 1987.

HANNA, K.; KONE, T.; MEDJAHDI, G. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. **Catalysis Communications**, v. 9, p.955–959, 2008.

HAO, S.; YULING, L.; YANG, J. Synthesis of Cu-BTC by room temperature hydrothermal and its low temperature SCR denitration. **Journal of Molecular Structure**, v. 1251, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132046> .

HASSAN, M.M.; CARR, C.M. Review - A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. **Chemosphere**, v.209, p. 201-219, 2018.

HEWER, T.L.R. **Síntese e modificação superficial do TiO<sub>2</sub> visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. Dissertação de

mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 2006.

HONG, Y. et al. Efficient and stable Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for removal of antibiotic pollutant. **Chemical Engineering Journal**, v. 299, p. 74–84, 2016.

HOSSAIN, M. S. et al. Reuse of textile mill ETP sludge in environmental friendly bricks – effect of gamma radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v.151, p.77–83, 2018.

HUANG, H. et al. Structure inherited synthesis of N-doped highly ordered mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as robustcatalysts for improved visible light photoactivity. **Nanoscale**, v.6, p. 7274–7280, 2014.

HULM, J.M. Superconductivity in the TiO and NbO Systems. **Journal of Low Temperature Physics**, v. 7, nº. 3/4, 1972 .

HURST, C. **China's Rare Earth Elements Industry: What can the west learn?** Institute for the Analysis of Global Security – IAGS, Washington, 2010.

HUSTON, P.L.; PIGNATELLO, J. J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted fenton reaction. **Wat. Res.**, v. 33, nº 5, p. 1238 - 1246, 1999

INDIRA, T.K.; LAKSHMI, P.K. Magnetic Nanoparticles – A Review. **International Journal of Pharmaceutical Sciences and Nanotechnology**, v.3, nº3, 2010.

ILLÉS, E. et al. PEGylation of surfacted magnetite core–shell nanoparticles for biomedical application. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.460, p.429-440, 2014.

IMRAN, M. et al. Microbial biotechnology for decolorization of textile wastewaters. **Rev Environ Sci Biotechnol**, v.14, p. 73–92, 2015.

IVANCHIKOVA, I.D. Toward understanding the unusual reactivity of mesoporous niobium silicates in epoxidation of C@C bonds with hydrogen peroxide. **Journal of Catalysis**, v. 356, p. 85–99, 2017.

IVANCHIKOVA, I. D. Mesoporous niobium-silicates prepared by evaporation-induced self-assembly as catalysts for selective oxidations with aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 332 138–148, 2015.

JABBAR, K.; BARZINJY, A.; HAMAD, S. Iron oxide nanoparticles: Preparation methods, functions, adsorption and coagulation/flocculation in wastewater treatment. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 17, 2022. DOI: <https://doi-org.ez26.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.enmm.2022.100661>.

JALANI, G. et al. Seeing, Targeting and Delivering with Upconverting Nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.**, v.140, nº 35, p. 10923–10931, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03977> .

JOLIVET, J-P.; CHANÉAC, C.; TRONC, E. Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. **Chem. Commun.**,v.4, nº5, p. 481–487, 2004.

JORDÃO, C.; PUPPIM, R.; BROEGA, A.C. **Solutions Notes on Clean Textile Waste**. Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, (Eds.): HELIX 2018, LNEE 505, pp. 682–689, 2019. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-91334-6\\_93](https://doi.org/10.1007/978-3-319-91334-6_93) .

- JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. *J. Mater. Chem.*, v. 6, n°4, 511-525, 1996.
- KAKUTA, S.; NUMATA, T.; OKAYAMA, T. Shape effects of goethite particles on their photocatalytic activity in the decomposition of acetaldehyde. *Catal. Sci. Technol.*, v. 4, p.164, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CY00768E> .
- KALZ, K. F. Future Challenges in Heterogeneous Catalysis: Understanding Catalysts under Dynamic Reaction Conditions. *ChemCatChem.*, v.9, p.17-29, 2017.
- KAMATA, K. et al.  $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -Peroxo-Bridged Dinuclear Peroxotungstate Catalytically Active for Epoxidation of Olefins. *Inorganic Chemistry*, v. 46, n° 9, p. 3768-3774, 2007.
- KARUNADASA, H. I.; CHANG, C.J.; LONG, J. R.; A molecular molybdenum-oxo catalyst for generating hydrogen from water. *Nature*, v. 464, p. 1329-1333, 2010.
- KASPRZYK-HORDERNA, B.; DINSDALE, R.M.; GUWY, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research*, v.42, p. 3498– 3518, 2008.
- KHANDEGAR, V.; SAROHA, A.K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent e A review. *Journal of Environmental Management*, v. 128, p. 949 – 963, 2013.
- KHATRI, J. et al. Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 348, p. 67–73, 2018.
- KIFLE, G.A. et al. Heterogeneous activation of peroxygens by iron-based bimetallic nanostructures for the efficient remediation of contaminated water. A review. *Chemical Engineering Journal*, v.442, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136187> .
- KIM, S.D. et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, v.41, p.1013– 1021, 2007.
- KOMMEL, L. et al. Processing and properties of bulk ultrafine-grained pure niobium. *J Mater Sci*, v.48, p. 4723-4729, 2013.
- KOLPIN, D.W. et al. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.*, v.36, p.1202-1211, 2002.
- KUMAR, P. et al. Magnetically active iron oxide nanoparticles for catalysis of organic transformations:A review. *Tetrahedron* v. 106-107, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2022.132641>
- KURMAEV, E.Z. ET AL. Electronic structure of niobium oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, v.347, p.213–218, 2002.
- KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SELANEC, I. Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance. *Chemosphere*, v.65, p. 65–73, 2006.
- KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. *Environ. Sci. Technol.*, v. 37, p. 1150-1158,

2003.

LAM, U. T. Processing of Iron Oxide Nanoparticles by Supercritical Fluids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.47, p.599-614, 2008.

LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 11, p. 4847-4854, Oct. 1950.

LAMON, S.; ZHANG, Q.; GU, M. Nanophotonics-enabled optical data storage in the age of machine learning. **APL Photon.**, v. 6, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0065634> .

LASSOUED, A. et al. Control of the shape and size of iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. **Results in Physics**, v.7, p. 3007–3015, 2017.

LAU, W.-J.; ISMAIL, A.F. Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control — a review. **Desalination**, v. 245, p. 321–348, 2009.

LELLIS, B. et al. Review article: Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, v.3, n° 2, p. 275-290, 2019.

LI, J. et al. Application of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based heterogeneous photo-Fenton catalyst in wastewater treatment: A review of recent advances. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.10, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108329> .

LI, J. et al. Sub-nanocatalysis for Efficient Aqueous Nitrate Reduction: Effect of Strong Metal–Support Interaction. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v.11, n° 37, p.33859–33867, 2019.

LIANG, L. et al. Continuous-wave near-infrared stimulated emission depletion microscopy using downshifting lanthanide nanoparticles. **Nature Nanotechnology**, v.16, p. 975–980, 2021.

LIANG, X. Synthesis of Nearly Monodisperse Iron Oxide and Oxyhydroxide Nanocrystals. **Adv. Funct. Mater.**, v. 16, 1805-1813, 2006.

LIANG, X. et al. The effect of transition metal substitution on the catalytic activity of magnetite in heterogeneous Fenton reaction: In interfacial view. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.435, p. 28–35, 2013.

LIAO, F.; LO, T.W.B.; TSANG, S. E.C. Recent Developments in Palladium-Based Bimetallic Catalysts. **ChemCatChem**, v. 7, p. 1998 – 2014, 2015.

LIDE, DR. CRC – **Manual de Química e Física**. 85<sup>a</sup> ed, CRC Press, 2004. Link de acesso: [https://scholar.google.com/scholar\\_lookup?title=CRC%20handbook%20of%20chemistry%20and%20physics&publication\\_year=2004&author=D.R.%20Lide](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=CRC%20handbook%20of%20chemistry%20and%20physics&publication_year=2004&author=D.R.%20Lide)

LI, H. Soot combustion over Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub>- and CeO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Roles of solid solution and interfacial interactions in the mixed oxides. **Applied Surface Science**, v. 390, p. 513–525, 2016.

LIU, Y. et al. Amplified stimulated emission in upconversion nanoparticles for super-resolution nanoscopy. **Nature**, v. 543, p. 229–233, p. 2017.

LIMA, M.M.M. Combined Haber-Weiss and vacancy mechanism: Ce<sup>4+</sup> used as inteligente isomorphie

- ions in iron oxides. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, 2020. DOI: <https://doi.org.ez26.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.jece.2020.103731> .
- LOUIS, C. Chemical Preparation of Supported Bimetallic Catalysts. Gold-Based Bimetallic, a Case Study. **Catalysts**, v.6, n°8, p.110, 2016. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal6080110> .
- LU, Y. et al. Tunable lifetime multiplexing using luminescent nanocrystals. **Nature Photon**, v.8, p.32–36, 2014.
- LUO, Y. et al. Electronic Spectra of Cs<sub>2</sub>NaYb(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>: Is There Quantum Cutting?. **J. Phys. Chem. A.**, v.122, p. 4381–4388, 2018.
- LUO, Y. et al. Magnetic regulation of the luminescence of hybrid lanthanide-doped nanoparticles. **Coordination Chemistry Reviews**, v, 469, 2022. DOI: <https://doi.org.ez26.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.ccr.2022.214653> .
- MA, Y. et al. Mammalian Near-Infrared Image Vision through Injectable and Self-Powered Retinal Nanoantennae. **Cell**, v. 177, 243–255, 2019.
- MAEZONO, T. et al. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. **Chemosphere**, v.82, 1422–1430, 2011.
- MAHAPATRA, N. N. Textile dyes. **Woodhead Publishing**, India Pvt, Boca Raton: CRC Press. New Delhi, 2016.
- MAJIDI, S. et al. Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles. **Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology** v. 44, p. 722-734, 2016.
- MANIATAKOU, A. et al. Synthesis, structural and DFT studies of a peroxo-niobate complex of the biological ligand 2-quinaldic acid. **Polyhedron**, v. 27, p. 3398–3408, 2008.
- MARJANOVIĆ, N. et al. Magnetite nanoparticles: Synthesis, thin film properties and inkjet printing of magnetic cores for inductor applications. **Thin Solid Films**, v.570, p.38-44, 2014.
- MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. **Science of the Total Environment**, v.385, p. 242–251, 2007.
- MATTA, R. et al. Oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of different iron-bearing minerals at neutral pH. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, p. 453–458, 2008.
- MEDFORD, A.J. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis. **Journal of Catalysis**, v.328, p.36-42, 2015.
- MENINI, L. et al. Cobalt- and manganese-substituted ferrites as efficient single-site heterogeneous catalysts for aerobic oxidation of monoterpene alkenes under solvent-free conditions. **Journal of Catalysis**, v. 254, p. 355–364, 2008.
- MICHAEL, I. et al. Solar Fenton and solar TiO<sub>2</sub> catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: Evaluation of operational and kinetic parameters. **Water Research**, v. 44, 5450-5462, 2010.

- MISHRA, M.; CHUN, D-M. -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a photocatalytic material: A review. **Applied Catalysis A: General**, v.498, p.126-141, 2015.
- MOMMA, K. IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, p. 1272–1276, 2011.
- MONTEAGUDO, J.M.; DURÁN, A.; LÓPEZ-ALMODÓVAR, C. Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.83, p. 46–55, 2008.
- MONTOYA, J.H. et al. Materials for solar fuels and chemicals. **Nature Materials**, v.16, p.70-81, 2017.
- MOURA, F.C.C. et al. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites. **Chemosphere**, v.60, p. 1118–1123, 2005.
- MUNNIK, P.; JONGH, P.E.; JONG, K.P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. **Chem. Rev.**, v.115, p. 6687–6718, 2015.
- MÚZQUIZ-RAMOS, E.M. et al. Synthesis and characterization of maghemite nanoparticles for hyperthermia applications. **Ceramics International**, v. 41, p.397-402, 2015.
- NAGAR, A.; PRADEEP, T. Clean Water through Nanotechnology: Needs, Gaps, and Fulfillment. **ACS Nano**, v. 14, n° 6, p. 6420–6435, 2020.
- NEWMAN, M.C. **Fundamentals of Ecotoxicology**. CRC Press, Taylor & Francis Group. 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, 2010.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials B**, v.98, p.33–50, 2003.
- NICO, C. MONTEIRO, T. GRAÇA, M.P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v.80, p.1-37, 2016.
- NICO, C. Sintered NbO Powders for Electronic Device Applications. **The Journal Physical of Chemistry C**, v.115, p. 4879–4886, 2011.
- NIKIFOROV, V.N. Magnetism and Verwey transition in magnetite nanoparticles in thin polymer film. **Journal of Alloys and Compounds**, v.569, p.58-61, 2013.
- OLIVEIRA, J. A. Zn-doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photocatalysts driven by visible-light: An experimental and theoretical study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 228, p. 160–167, 2019.
- OLIVEIRA, L.C.A. et al. Fe<sub>3-x</sub>MnxO<sub>4</sub> catalysts: phase transformations and carbon monoxide oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v.259, p.253–259, 2004.
- ORTS, F. et al. Electrochemical treatment of real textile wastewater: Trichromy Procion HEXL®. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 808, p. 387–394, 2018.

PARIENTE, M. I. et al. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of benzoic acid in water: Effect of operating conditions, reaction by-products and coupling with biological treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.85, p.24–32, 2008.

PEREGO, C.; VILLA, P. Chapter 3: Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, v. 34, p. 281-305, 1997.

PHILLIPS, P.J. et al. Pharmaceutical Formulation Facilities as Sources of Opioids and Other Pharmaceuticals to Wastewater Treatment Plant Effluents. **Environ. Sci. Technol.**, v. 44, p. 4910–4916, 2010

PIGNATELLO, J. J.; CHAPA, G. Degradation of PCBS by Ferric ion, Hydrogen Peroxide and UV light. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.13, n° 3, p. 423-427, 1994.

PIGNATELLO, J.J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.36, n° 1, 1-84, 2006.

PIGNATELLO, J.J.; SUN, Y. Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted fenton reaction. **Wat. Res.**, v.29, n° 8, p. 1837-1844, 1995.

PRIYADARSHI, H.; SINGH, K.; SHRIVASTAVA, A. Experimental study of maghemite nanomaterials towards sustainable energy storage device application. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.147, 2022. DOI: [https://doi-org.ez26.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.mssp.2022.106698](https://doi.org.ez26.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.mssp.2022.106698) .

POLLARD JR, Edward Riley. **Propriedades eletrônicas do monóxido de nióbio**. Tese de Doutorado. Instituto de Tecnologia de Massachusetts, 1968.

POURAN, S. R.; RAMAN, A.A. A.; DAUD, W.M.A.W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24 – 35, 2014.

QIU, Y.; SMYTH, D.; KIMMEL, J. The stabilization of niobium-based solid electrolyte capacitors. **Active and Passive Elec. Comp.**, v. 25, p. 201-209, 2002.

QUITON, K.G.N.; LU, M-C.; HUANG, Y-H. Synthesis and catalytic utilization of bimetallic systems for wastewater remediation: A review. **Chemosphere**, v. 262, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128371> .

RAHMANI, A. R. Sensitivity of dipole magnetic tomography to magnetic nanoparticle injectates. **Journal of Applied Geophysics**, v.103, p. 199-214, 2014.

RAMANKUTTY, C.G.; SUGUNAN, S. Surface properties and catalytic activity of ferrosinels of nickel, cobalt and copper, prepared by soft chemical methods. **Applied Catalysis A: General**, v.218, p. 39–51, 2001.

RAMIREZ, J.H. et al. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using

carbon-Fe catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.75, p.312–323, 2007.

RANGA, R. Ferrite application as an electrochemical sensor: A review. **Materials Characterization**. v.178, 2021. DOI: <https://doi-org.ez26.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.matchar.2021.111269>.

REHMAN, K. et al. Effect of Reactive Black 5 azo dye on soil processes related to C and N cycling. **PeerJ**, v. 6, p. 4802, 2018. DOI: 10.7717/peerj.4802.

REZENDE, C.C. **Síntese e caracterização de compósitos de nióbio e ferro: teste como catalisadores na decomposição do azul de metileno**. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de mestre. Lavras, 2012.

REZENDE, C.C. et al. Synthesis and characterization of iron/niobium composites: Catalyst for dye wastewater treatments. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 209–213, 2012.

RICHARDSON, S.D. Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues. **Anal. Chem.**, v.80, p.4373–4402, 2008.

RIDA, K. et al. Bimetallic Co-Fe and Co-Cr oxide systems supported on CeO<sub>2</sub>: Characterization and CO oxidation catalytic behavior. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.40, Issue 34, 14 September 2015, Pages 11267-11278

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

RODRIGUES, C.S.D. et al. Wastewater Treatment by Catalytic Wet Peroxidation Using Nano Gold-Based Catalysts: A Review. **Catalysts**, v. 9, p.478, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/catal9050478>

RUPPERT, G.; BAUER, R.; HEISLER, G. The photo-Fenton reaction - an effective photochemical wastewater treatment process. **J. Photochem Photobiol. A: Chem.**, v.73, p.75-18, 1993.

SAMROT, A. V. Adsorption efficiency of chemically synthesized Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIONs) on crystal violet dye. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100066> .

SANCHEZ, C. et al. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposite. **J. Mater. Chem.**, v.15,p.3559–3592, 2005.

SANDHYA, S. Biodegradation of Azo Dyes Under Anaerobic Condition: Role of Azoreductase. H. Hdb Env Chem, v. 9, p. 39– Atacag Erkurt (ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010.

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F.J.; van LIER, J.B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology.

SCHAFFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. The Modifications of Niobium Pentoxide. **Angew. Chem. Internat.**, v.5, n°1, 1966.

SCHMIDT, H. New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 73, p. 681-691, 1985.

- SCHÖNBERGER, H.; SCHÄFER, T. Best available techniques in textile industry. Environmental research of the federal ministry of the environment, nature conservation and nuclear safety. **Research Report**, 200 94 329. UBA-FB 000325/e.
- SEDLMEIER, A.; GORRIS, H. H. Surface modification and characterization of photon-upconverting nanoparticles for bioanalytical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p.1526-1560, 2015.
- SETIADI, T.; ANDRIANI, Y.; ERLANIA, M. Treatment of Textile Wastewater by a Combination of Anaerobic and Aerobic Processes: A Denim Processing Plant Case. **The First International Symposium on Southeast Asian Water Environment**, October 23 - 25, 2003.
- SHAN, X. Optical tweezers beyond refractive index mismatch using highly doped upconversion nanoparticles. **Nat. Nanotechnol.**, v.16, p. 531–537, 2021.
- SHAO, Y. et al. Determination of Band Structure of Naturally Occurring Goethite with Al Substitution: A Case Study of Zhushan Iron Zone. **Materials**, v. 15, p.1465, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15041465> .
- SHAIK, M.K.; CHOI, Y. Characterization and application of magnetite Particles, synthesized by reverse coprecipitation method in open air from mill scale. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.495, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165823> .
- SHAMEY, R.; ZHAO, X. Modeling, simulation and control of the dyeing process. *Modelling, simulation and control of the dyeing process*. **Elsevier**, Amsterdam, 2014.
- SHARMA, A. Magnetic Nanoparticles to Unique DNA Tracers: Effect of Functionalization on Physico-chemical Properties. **Nanoscale Res Lett.**, v.16, n°24,2021. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03483-5> .
- SHARMA, P. et al. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Environ Monit Assess**, v. 183, p. 151–195, 2011.
- SHOKOUHIMEHR, M. et al. A Magnetically Recyclable Nanocomposite Catalyst for Olefin Epoxidation. **Angew. Chem.**, v.119, 7169 –7173, 2007.
- SHOKROLLAHI, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of Maghemite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, p.74–81, 2017.
- SHOKROLLAHI, H. Contrast agents for MRI. **Materials Science and Engineering C**, v.33, p.4485–4497, 2013.
- SHOKROLLAHI, H.; JANGHORBAN, K. Influence of additives on the magnetic properties, microstructure and densification of Mn–Zn soft ferrites. **Materials Science and Engineering B**, v. 141, p. 91-107, 2007.
- SHRIVER, D. F. ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*, 4ª Edição. Editora Bookman, 2008.
- SICARD, M. Decontamination of Organic Pollutants from Aqueous Media Using Polymer-Free Bioinspired Materials. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v.8, p.11052–11057, 2020.
- SILINA, Y. E. et al. Application of Organic-Inorganic Hybrids in Chemical Analysis, Bio- and

Environmental Monitoring. Appl. Sci., v. 10, p. 1458, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/app10041458> .

SILVA, A. C. Heterogeneous catalyst based on peroxo-niobium complexes immobilized over iron oxide for organic oxidation in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.107, p. 237–244, 2011.

SILVA, C.R. Lanthanide(III)-Doped Magnetite Nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.**, v.131, p.6336-6337,2009.

SILVA, M.F.et al. Optimization of maghemite-loaded PLGA nanospheres for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 49, p. 343-351, 2013.

SILVA, R. R.M. et al. Unveiling the role of peroxo groups in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photocatalytic efficiency under visible light. **Materials Letters**, v.273, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127915> .

SOARES, D.R. **Potencial econômico do nióbio**. Comércio Exterior – Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Setembro, 2020. Disponível em < <https://comercioexterior.furg.br/estudo-pesq/an%C3%A1lise-discente/94-potencial-econ%C3%B4mico-do-ni%C3%B3bio-por-daniel-soares.html#:~:text=O%20Brasil%20possui%20cerca%20de,90%25%20do%20produto%20no%20mu> ndo. > acessado em 13 de novembro de 2022 às 21: 40.

SOARES, M.R.N. et al. Effect of processing method on physical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of The European Ceramic Society**, v.31, p. 501–506, 2011.

SOUZA, R. P. et al. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>, ZnO and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> applied to degradation of textile wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.329, p. 9–17, 2016.

STANILAND, S. et al. Controlled cobalt doping of magnetosomes in vivo. **Nature nanotechnology**, v. 3, p.158-162 2008.

SUPPIAH, D.D.; JULKAPLI, N. M.; JOHAN, M. R. Correlation on precipitation parameters towards ferromagnetism and stabilization of the magnetite nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123459> .

SUN, G. et al. Bulk-to-nano regulation of layered metal oxide gears H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> activation pathway for its stoichiometric utilization in selective oxidation reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 313, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121461> .

SUN, Y.; GRAY, S. K.; PENG, S. Surface chemistry: a non-negligible parameter in determining optical properties of small colloidal metal nanoparticles. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 11814–11826, 2011.

TAHARA, S.; TAKEDA Y.; SUGAHARA, Y. Preparation of Organic-Inorganic Hybrids Possessing Nanosheets with Perovskite-Related Structures via Exfoliation during a Sol-Gel Process. **Chem.Mater.**, v.17, p. 6198-6204, 2005.

TAMIMI, M. et al. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. **Separation and Purification Technology**, v.61, p. 103–108, 2008.

TAO, F.(F). et al. Action of bimetallic nanocatalysts under reaction conditions and during catalysis: evolution of chemistry from high vacuum conditions to reaction conditions. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, p.

7980–7993, 2012.

TARTAJ, P. et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 36, p.182-187, 2003.

TEKBAS, M.; YATMAZ, H. C.; N. BEKTAS. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.115, 594–602, 2008.

TEEL, A. L. et al. Comparison of mineral and soluble iron fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. **Wat. Res.**, v.35, n°. 4, p. 977–984, 2001.

USMAN, M. et al. Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like Oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.117–118, p. 10–17, 2012.

VASCONCELLOS, M.E. Aproveitamento de ítrio e lantânio de um carbonato de terras raras de baixo teor em cério, de um carbonato de ítrio e de um óxido de terras ítricas. Teses de Doutorado – IPEN, 2006.

VERMA, A.K.; DASH, R.R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, p. 154-168, 2012.

VOJVODIC, A.; NØRSKOV, J.K. New design paradigm for heterogeneous catalysts. **National Science Review**, v. 2, p. 140–149, 2015.

XIA, M. et al. Magnetically separable mesoporous silica nanocomposite and its application in Fenton catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.145, p.217–223, 2011.

XU, F. et al. Microwave absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on polyaniline and polyaniline/magnetite nanocomposite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 374, p.311-316, 2015.

XU, P. et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of the Total Environment**, vol. 424, p. 1-10, 2012.

XU, X. et al. Doping engineering and functionalization of iron oxide nanoclusters for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 923, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166459> .

WANG, F. et al. Microscopic inspection and tracking of single upconversion nanoparticles in living cells. **Light: Science & Applications**, v. 7, p. 18007, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1038/lsa.2018.7> .

WANG, F. et al. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping. **Nature**, v.463, 1061 – 1065, 2010.

WANG, G.; PENG, Q.; LI, Y. Lanthanide-Doped Nanocrystals: Synthesis, Optical-Magnetic Properties, and Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, n° 5, p. 322-332, 2011.

WARDMAN, R. H. An introduction to textile coloration: Principles and practice. **John Wiley & Sons**, Hoboken, 2017.

WATTS, R.J.; ASCE, M.; TEEL, A. Treatment of Contaminated Soils and Groundwater Using ISCO. **Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage**, v.10, n°1, p,2-9, 2006.

WEI, S. et al. Polarized upconversion luminescence from a single LiLuF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> microcrystal for orientation tracking. **Sci China Mater**, v. 65, p. 220–228, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40843-021-1713-x> .

WEN, Z. et al. Simultaneous removal of As(V)/Cr(VI) and acid orange 7 (AO7) by nanosized ordered magnetic mesoporous Fe-Ce bimetal oxides: Behavior and mechanism. **Chemosphere**, v.218, p. 1002 – 1013, 2019.

- WIGHT, A.P.; DAVIS, M.E. Design and Preparation of Organic–Inorganic Hybrid Catalysts. **Chemical Review**, v. 102, n°10, p. 589–3614, 2002.
- WILLARD, M.A. et al. Chemically prepared magnetic nanoparticles. **Int Mater Rev.**, v. 49, p.125 – 170, 2004.
- WU, W. et al. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**,v.15, 43pp, 2015.
- YAKASAI, F. et al. Application of iron oxide nanoparticles in oil recovery – A critical review of the properties, formulation, recent advances and prospects. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109438> .
- YANG, C. et al. Organic–inorganic hybrid nanomaterials for electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. **Small**,v.16, n°29, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/smll.202001847> .
- YANG, H. et al. Inorganic-organic hybrid photocatalysts: Syntheses, mechanisms, and applications. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, p. 2111–2140, 2022.
- YANG, J. et al. Mechanism of metal sulfides accelerating the REDOX cycle of Fe(II)/Fe(III) and promoting the degradation of As(III) by oxalate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 911, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165045>
- YIN, J. et al. Photocatalytic oxidation activity enhanced by iron-oxalate chelates for Fenton-like oxidation of As(III) in oxalate systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.10, 2022. DOI: <https://doi-org.ez26.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.jallcom.2022.165045>
- YU, W. POROSOF, M.D. CHEN, J. G. Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts. **Chem. Rev.**, v. 112, p. 5780–5817, 2012.
- YU, Y. et al. Synthesis of Nanocrystals with Variable High-Index Pd Facets through the Controlled Heteroepitaxial Growth of Trisoctahedral Au Templates. **J. AM. CHEM. SOC.**, v. 132, p. 18258–18265, 2010.
- YUAN, D.; GONG, X.; WU, R. Ensemble effects on ethylene dehydrogenation on PdAu(001) surfaces investigated with first-principles calculations and nudged-elastic-band simulations. **Physical Review B**,v.75, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.233401> .
- ZALESKA, A. Doped- TiO<sub>2</sub>: A Review. **Recent Patents on Engineering**, v.2, 157-164, 2008.
- ZBORIL, R.; MASHLAN, M.; PETRIDIS, D. Iron(III) Oxides from Thermal Processes: Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mossbauer Spectroscopy Characterization, and Applications. **Chemistry of Materials**, v.14, n°3, 2002.
- ZEEP, R.G; FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction. **Environ. Sci. Technol.**, v.. 26,n°. 2, p. 313-319, 1992.

ZHANG, H. et al. Tm<sup>3+</sup>-Sensitized NIR-II Fluorescent Nanocrystals for In Vivo Information Storage and Decoding. **Angew. Chem. Int.**, v.58, p.10153–10157, 2019.

ZHANG, H. Synthesis and characterization of Gd-doped magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 423, p.386-394, 2017.

ZHANG, N. Iron-niobium composite oxides for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. **Catalysis Communications**, v. 97, p. 111–115, 2017.

ZHANG, W.F. et al. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO<sub>3</sub>. **Chemical Physics Letters**, v.418, p.174-178, 2006.

ZHAO, T. et al. Near-Infrared Triggered Decomposition of Nanocapsules with High Tumor Accumulation and Stimuli Responsive Fast Elimination. **Angew.Chem.**, v.130, p. 2641–2645, 2018.

ZIOLEK, M. The ability of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to generate active oxygen in contact with hydrogen peroxide. **Catalysis Communications**, v.37, 85–91, 2013.

ZIOLO, R. F. et al. Matrix-Mediated Synthesis of Nanocrystalline γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A New Optically Transparent Magnetic Material. **Science**, v. 257, 1992.

ZOUBI, W. A. Recent advances in hybrid organic-inorganic materials with spatial architecture for state-of-the-art applications. **Progress in Materials Science**, v. 112, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100663>