CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

MARIANA ERCULANO DA FONSECA

COMPÓSITOS MAGNÉTICOS BASEADOS EM FERRITAS COM ÓXIDO DE CÉRIO E NIÓBIO: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

BELO HORIZONTE
2025

MARIANA ERCULANO DA FONSECA

COMPÓSITOS MAGNÉTICOS BASEADOS EM FERRITAS COM ÓXIDO DE CÉRIO E NIÓBIO: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Dra. Raquel Vieira Mambrini

BELO HORIZONTE

2025

Fonseca, Mariana Erculano da.
F676c Compósitos magnéticos baseados em ferritas com óxido de cério e nióbio : caracterização e aplicação em reações de remoção de contaminantes emergentes / Mariana Erculano da Fonseca. – 2025.
116 f. : il.
Orientadora: Raquel Vieira Mambrini.
Tese (doutorado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2025.
Bibliografia.

1. Materiais magnéticos. 2. Materiais compósitos - Propriedades magnéticas. 3. Ferrita. 4. Cério. 5. Nióbio. 6. Contaminantes emergentes. 7. Catálise heterogênea. I. Mambrini, Raquel Vieira. II. Título.

CDD: 541.395

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG
Bibliotecária: Rosiane Maria Oliveira Gonçalves - CRB6-2660

MARIANA ERCULANO DA FONSECA

COMPÓSITOS MAGNÉTICOS BASEADOS EM FERRITAS COM ÓXIDO DE CÉRIO E NIÓBIO: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química.

Belo Horizonte, 28 de agosto de 2025.

Aprovada pela Banca Examinadora:

gov.br Documento assinado digitalmente
RAQUEL VIEIRA MAMBRINI
Data: 04/11/2025 16:34:52-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____

Profa. Dra. Raquel Vieira Mambrini (presidente)

gov.br Documento assinado digitalmente
ADILSON CANDIDO DA SILVA
Data: 10/11/2025 12:07:40-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____

Prof. Dr. Adilson Candido da Silva

gov.br Documento assinado digitalmente
MARCELO GONCALVES ROSMANINHO
Data: 05/11/2025 13:44:41-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Rosmaninho

gov.br Documento assinado digitalmente
JOAO PAULO CAMPOS TRIGUEIRO
Data: 04/11/2025 17:07:26-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____

Prof. Dr. João Paulo Campos Trigueiro

gov.br Documento assinado digitalmente
FLAVIO SANTOS FREITAS
Data: 04/11/2025 19:41:48-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____

Prof. Dr. Flavio Santos Freitas

Lista de abreviações

Lista de abreviações

AM – Azul de metileno

AMX - Amoxicilina

ATR – *Attenuated total reflectance*

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barrett–Joyner–Halenda

CEs – Contaminantes Emergentes

CIPRO - Ciprofloxacino

CVD – C*hemical vapor deposition*

DCF – Diclofenaco de Sódio

DRX – Difração de Raios X

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de elétrons

ENRO - Enrofloxacino

FQs – Fluoroquinolonas

FRX – Fluorescência de Raios X

IBU - Ibuprofeno

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

FTIR – *Fourier-transform infrared spectroscopy*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

NOR – Norfloxacino

NPs – Nanopartículas

PCZ – Potencial de carga zero

PMS – Peroximonossulfato de potássio

POA – Processo oxidativo avançado

PVD – *Physical vapor deposition*

TG – Análise termogravimétrica

UV – Ultravioleta

Lista de Figuras

Figura 1. Exemplos de contaminantes emergentes: (a) Fármacos, (b) pesticidas, (c) cianotoxinas e (d) cosméticos 20
Figura 2. Estrutura química do diclofenaco de sódio 21
Figura 3. Estrutura química da amoxicilina 22
Figura 4. Estrutura química do (a) Enrofloxacino, (b) Norfloxacino e (c) Ciprofloxacino 22
Figura 5. Estrutura molecular da cafeína 23
Figura 6. Molécula bisfenol A 24
Figura 7. Materiais nanoestruturados com morfologias de (a) nanotubos, (b) nanofibras e (c) nanoesferas 29
Figura 8. As diferentes áreas de aplicação da nanotecnologia 31
Figura 9. Esquema exemplificativo dos métodos *top-down* e *bottom-up* 33
Figura 10. Reator hidrotermal 34
Figura 11. (a) Estrutura dos sítios tetraédricos (amarelo) e octaédricos (verde) das ferritas, (b) célula unitária da estrutura de espinélio normal e (c) espinélio invertido. 35
Figura 12. Propriedades de Cério 39
Figura 13. Fotografia do material CeNb/2:1 52
Figura 14. Caracterizações do material CeNb (a) DRX, (b) DRS UV-Vis, (c) e (d) Espetroscopia Raman 53
Figura 15. Resultado da (a) fotodegradação de AM 100 ppm sob irradiação de luz UV e (b) testes de reuso dos materiais para AM 100 ppm sob irradiação de luz UV 54
Figura 16. Materiais sintetizados na presença de um imã (a) ferrita de cobalto e (b) ferrita de magnésio 58
Figura 17. Padrão de difração dos materiais $CoFe_2O_4$ (●) e $MgFe_2O_4$ (♦) 58
Figura 18. Espectros de absorção na região do infravermelho do $CoFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$ 60
Figura 19. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os materiais $CoFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$. 62
Figura 20. Espectro Mössbauer dos materiais $CoFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$ 63
Figura 21. Imagens de MEV para os materiais $CoFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$ 65
Figura 22. Mapeamento químico para os materiais $CoFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$ 66
Figura 23. Compósitos sintetizados pela via hidrotermal (a) $CoFe_2O_4$/CeNb e (b) $MgFe_2O_4$/CeNb 69

Figura 24. Difratogramas dos compósitos à base de CeNb com a ferrita (a) $CoFe_2O_4$ e (b) $MgFe_2O_4$. 70
Figura 25. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para a série de materiais (a) $CoFe_2O_4$ e (b) $MgFe_2O_4$ 72
Figura 26. Potencial zeta em função do pH para (a) $CoFe_2O_4$/CeNb e (b) $MgFe_2O_4$/CeNb 73
Figura 27. Curvas de distribuição de tamanhos de partículas hidrodinâmico para (a) $CoFe_2O_4$/CeNb e (b) $MgFe_2O_4$/CeNb 74
Figura 28. Imagens MEV para os compósitos sintetizados 75
Figura 29. Mapeamento químico para o material $CoFe_2O_4$/CeNb 76
Figura 30. Mapeamento químico para o material $MgFe_2O_4$/CeNb 77
Figura 31. Imagens de MET do material CeNb 78
Figura 32. Imagens de MET do material $CoFe_2O_4$/CeNb 79
Figura 33.Imagens de MET do material $MgFe_2O_4$/CeNb 80
Figura 34. Resultado da cinética de oxidação de DCF 100 ppm para todos os materiais 84
Figura 35. Resultados de degradação de DCF com a variação da concentração de DCF (100, 75 e 50 ppm) (Condições: 20 mL DCF, 15 mg material, 500 µl PMS 0,02 mol L^{-1}) 85
Figura 36. Resultados de degradação de DCF com a variação da massa de material (10, 15 e 20 mg) (Condições: 20 mL DCF (50 ppm), 500 µl PMS 0,02 mol L^{-1}) 86
Figura 37. Resultado da degradação de DCF com a variação da concentração de PMS (0,01, 0,02 e 0,03 mol L-1) (Condições: 20 mL DCF (50 ppm), 10 mg material, 500 µl PMS) 86
Figura 38. Testes de reuso para os compósitos sintetizados 88
Figura 39. Placas de petri utilizadas para o teste de toxicidade no (a) primeiro dia e no (b) quinto dia 89
Figura 40. Comprimento médio das radículas no quinto dia de experimento 89
Figura 41. Degradação de diferentes contaminantes utilizando o material $MgFe_2O_4$/CeNb ... 91
Figura 42. Estrutura molécular da (a) amoxicilina, (b) diclofenaco de sódio, (c) cafeína, (d) enrofloxacina, (e) norfloxacina, (f) ciprofloxacina e (g) bisfenol A 92

Lista de Esquemas

Esquema 1. Resumo das etapas do presente trabalho.....42
Esquema 2. Resumo dos procedimentos de síntese do material $CoFe_2O_4$ 43

Lista de Tabelas e Quadros

Tabela 1. Comparação de valores de tamanho de cristalito encontrados nesse trabalho e na literatura 60
Tabela 2. Composição experimental e teórica do material $CoFe_2O_4$ 61
Tabela 3. Área superficial e tamanho de poro calculados para os materiais sintetizados e comparação com valores encontrados na literatura 62
Tabela 4. Parâmetros hiperfinos determinados para o $CoFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$ 63
Tabela 5. Composição experimental e teórica do material $CoFe_2O_4$/CeNb 69
Tabela 6. Comparação de tamanho de cristalito dos compósitos com as ferritas 71
Tabela 7. Área superficial e tamanho de poro calculados para os materiais sintetizados 73
Tabela 8. Resultados do teste de germinação, o índice de crescimento relativo e o índice de germinação percentual 90

Resumo

Os contaminantes emergentes (CEs) têm causado preocupação nas últimas décadas por serem encontrados em concentrações baixíssimas nos corpos hídricos e ainda assim representarem um potencial risco para o ecossistema e para a saúde humana. O uso de nanomateriais pode ser uma alternativa interessante para a remoção desses CEs, entretanto esses materiais podem ser mais difíceis de serem separados e recuperados do meio reacional. Diante disso, uma alternativa para aumentar a atividade catalítica e contribuir para uma separação mais fácil e eficiente é a imobilização desses nanomateriais em compósitos magnéticos ativos. Dessa forma, no presente trabalho, foram sintetizadas ferritas de Co(II) ($CoFe_2O_4$) e Mg(II) ($MgFe_2O_4$), pelo método hidrotermal, para serem utilizadas como imobilizadores magnéticos para nanopartículas de óxido de Ce(IV) dopadas com nióbio(V) (CeNb) na razão molar de 2:1 de Ce/Nb. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia Mössbauer, difração de Raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS), fisissorção de N_2 e fluorescência de Raios X (FRX) que confirmaram a obtenção das ferritas. O DRX confirmou a obtenção das ferritas de cobalto e de magnésio com tamanhos de cristalitos de 14,1 nm e 29,7 nm, respectivamente, também se observou pelo DRX que os compósitos sintetizados apresentaram apenas os picos referentes às ferritas com um deslocamento de seus valores de 2θ° e tamanhos de cristalitos de 17,2 nm e 29,2 nm. Já a distribuição de tamanho hidrodinâmico mostrou que a ferrita de cobalto e o compósito com a ferrita de cobalto apresentaram uma distribuição de tamanho de partícula médio de 18 e 37 nm, respectivamente, enquanto a ferrita de magnésio e o seu compósito apresentaram um tamanho de 169 e 108 nm, respectivamente. Através do MEV foi possível perceber uma mudança na superfície dos compósitos, quando comparado às ferritas puras, indicando a presença do CeNb, e que corrobora com a análise de EDS que mostrou a presença de cério e nióbio na superfície dos materiais. Posteriormente, os materiais foram aplicados em reações de degradação de diclofenaco de sódio (DCF), Amoxicilina (AMX), Ciprofloxacina (CIP), Norfloxacina (NOR), Enrofloxacina (ENR), cafeína e Bisfenol A, todos contaminantes emergentes. Os compósitos apresentaram bom potencial de degradação chegando a 73% de degradação de DCF, enquanto os materiais precursores, isoladamente apresentaram uma degradação inferior a 2%. Os produtos de degradação foram testados quanto a toxicidade em sementes de alface e não apresentaram toxicidade considerável. Por fim o melhor material foi aplicado em reações de degradação de outros contaminantes e não apresentou atividade para a amoxicilina e apresentou

18, 21 e 17% para os antibióticos ENR, CIP e NOR, respectivamente, apresentou 7% para o Bisfenol A e 3% para a cafeína. Os compósitos sintetizados foram facilmente separados do meio reacional, que era o objetivo principal deste trabalho.

Palavras chaves: compósito magnético; ferrita; cério; nióbio; contaminantes emergentes; catálise heterogênea

Abstract

Emerging contaminants (ECs) have caused concern in recent decades because they are found at very low concentrations in water bodies and still represent a potential risk to the ecosystem and human health. The use of nanomaterials can be an interesting alternative for the removal of these ECs; however, these materials can be more difficult to be separated and recovered from the reaction medium. Therefore, an alternative to increase the catalytic activity and contribute to an easier and more efficient separation is the immobilization of these nanomaterials in active magnetic composites. Thus, in the present work, Co(II) ferrite ($CoFe_2O_4$) and Mg(II) ferrite ($MgFe_2O_4$) were synthesized by the hydrothermal method to be used as magnetic immobilizers for Ce(IV) oxide nanoparticles doped with niobium(V) (CeNb) in the molar ratio of 2:1 of Ce/Nb. The materials were characterized by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), N_2 physisorption and X-ray fluorescence (XRF), which confirmed the obtaining of the ferrites. XRD confirmed the obtaining of cobalt and magnesium ferrites with crystallite sizes of 14.1 nm and 29.7 nm, respectively; it was also observed by XRD that the synthesized composites presented only the peaks referring to the ferrites with a shift of their 2θ values and crystallite sizes of 17.2 nm and 29.2 nm. The hydrodynamic size distribution showed that cobalt ferrite and the composite with cobalt ferrite presented an average particle size distribution of 18 and 37 nm, respectively, while magnesium ferrite and its composite presented a size of 169 and 108 nm, respectively. Through SEM it was possible to perceive a change on the surface of the composites, when compared to the pure ferrites, indicating the presence of CeNb, and that corroborates with the EDS analysis that showed the presence of cerium and niobium on the surface of the materials. Subsequently, the materials were applied in degradation reactions of sodium diclofenac (DCF), amoxicillin (AMX), ciprofloxacin (CIP), norfloxacin (NOR), enrofloxacin (ENR), caffeine, and bisphenol A, all emerging contaminants. The composites presented good degradation potential reaching 73% degradation of DCF, while the precursor materials, individually, presented a degradation lower than 2%. The degradation products were tested for toxicity in lettuce seeds and did not present considerable toxicity. Finally, the best material was applied in degradation reactions of other contaminants and did not present activity for amoxicillin and presented 18, 21, and 17% for the antibiotics ENR, CIP and NOR, respectively, 7% for bisphenol A and 3% for caffeine. The synthesized composites were easily separated from the reaction medium, which was the main objective of this work.

Keywords: magnetic composite; ferrite; cerium; niobium; heterogeneous catalysis; emerging contaminants

Sumário

Capítulo 1: Introdução 1

1.1. Introdução 15

1.2. Objetivos 16

1.2.1. Objetivo Geral 16

1.2.2. Objetivos específicos 16

Capítulo 2: Revisão bibliográfica 18

2.1. Contaminantes emergentes 19

2.1.1. Fármacos 20

2.1.2. Cafeína 23

2.1.3. Bisfenol A 24

2.2. Processos para remoção de contaminantes emergentes 24

2.2.1. Adsorção 25

2.2.2. Processos oxidativos avançados 26

2.3. Materiais nanoestruturados para remoção de CEs 27

2.4. Materiais nanoestruturados 29

2.4.1. Propriedades dos nanomateriais 30

2.4.2. Aplicações dos nanomateriais 30

2.4.2.1. Métodos de síntese dos nanomateriais 33

2.5. Ferritas 34

2.5.1. Ferrita de cobalto 36

2.5.2. Ferrita de magnésio 37

2.6. Óxido de cério 39

2.6.1. CeO_2 dopado com metais 40

Capítulo 3: Metodologia 41

3.1. Síntese dos materiais 42

3.1.1. Síntese da ferrita de cobalto e da ferrita de magnésio 42

3.1.2. Síntese do material CeNb/2:1 43

3.1.3. Síntese do compósito ferrita/CeNb hidrotermal 44

3.2. Caracterizações 45

3.2.1. Difração de raios X 45
3.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho 45
3.2.3. Espectroscopia Mössbauer 45
3.2.4. Fluorescência de raios X 46
3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva 46
3.2.6. Microscopia eletrônica de transmissão 46
3.2.7. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio 46
3.2.8. Tamanho de partícula 46
3.2.9. Potencial Zeta 47
3.3. Aplicações na remoção de contaminantes emergentes 47
3.3.1 Degradação de DCF com os compósitos obtidos 47
3.3.1.2 Testes de estabilidade 47
3.3.1.2 Análise de variáveis 48
3.3.1.3 Teste de toxicidade 48
3.3.3 Degradação de Amoxicilina 49
3.3.4 Degradação dos antibióticos do grupo das quinolonas 49
3.3.5 Degradação de Bisfenol A 50
3.3.6. Degradação de cafeína 50
Capítulo 4: Material CeNb 51
4.1. Conclusões parciais 54
Capítulo 5: Ferritas de Co e Mg 56
5.1. Síntese das ferritas 57
5.2. Caracterizações 58
5.2.1. Difração de raios X 58
5.2.2. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho 60
5.2.3. Fluorescência de raios X 61
5.2.4. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio 61
5.2.5. Espectroscopia Mössbauer 63
5.2.6. Microscopia eletrônica de varredura 64
5.2.7. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X 65
5.3. Conclusões parciais 66
Capítulo 6: Compósitos à base de ferritas e CeNb 68

6.1 Síntese dos compósitos 69
6.2. Caracterizações 69
6.2.1. Fluorescência de raios X 69
6.2.2. Difração de raios X 70
6.2.3. Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio 71
6.2.4. Potencial Zeta 73
6.2.5. Tamanho de partícula 74
6.2.6. Microscopia eletrônica de varredura 75
6.2.7. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X 76
6.2.8. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 77
6.3. Conclusões parciais 80
Capítulo 7: Aplicações em catálise 82
7.1. Aplicação em catálise 83
7.1.1 Testes de degradação de DCF 83
7.1.1.1. Análise de variáveis 84
7.1.1.2. Teste de estabilidade 88
7.1.1.3. Teste de toxicidade 89
7.1.2 Testes com outros contaminantes 90
7.2. Conclusões parciais 92
Capítulo 8: Conclusões 94
Referências Bibliográficas 97

Capítulo 1: Introdução

1.1. Introdução

Há algumas décadas, a preocupação com a qualidade da água se resumia em propriedades como cor, odor, turbidez e micro-organismos patógenos presentes na água. No entanto, nos anos 2000 surgiu uma nova preocupação: os contaminantes emergentes (CEs)[1]. Contaminantes emergentes são centenas de substâncias que já existiam há anos, mas que passaram a ser consideradas um problema ambiental ao serem detectadas em traços nos corpos hídricos e serem associadas a alterações em seres presentes no ecossistema[2]. Essas substâncias são comumente utilizadas em indústrias ou vastamente consumidas no nosso dia a dia, e não possuem uma regulamentação concisa para os seus limites de detecção nos compartimentos ambientais[3]. A exposição aos CEs a longo prazo tem potencial de ser prejudicial à saúde humana e aos seres presentes no ecossistema, podendo causar efeitos, como mudanças hormonais que podem gerar infertilidade, seleção de bactérias resistentes, alteração da diversidade dos seres do ecossistema, entre outros[3,4].

Dentre os CEs existentes destacam-se os fármacos, que são vastamente consumidos em todo o mundo e por isso têm gerado uma grande preocupação, visto que são excretados na urina e fezes humanas e de animais, o que contamina o efluente doméstico que é uma das principais fontes de contaminação das águas[5,6]. O diclofenaco de sódio (DCF) é um anti-inflamatório não esteroidal de fácil obtenção, uma vez que não é exigida receita médica para a sua compra, e por esse motivo é muito consumido, o que causa o aumento de sua concentração nos corpos hídricos[7]. Outro fármaco que tem sido estudado como contaminante emergente é o antibiótico amoxicilina (AMX), que é muito usado para infecções bacterianas devido à sua capacidade de absorção oral[8]. Estudos mostram que a presença de fármacos como estes estão associados à alterações nos seres do ecossistema e por esse motivo há uma preocupação para o desenvolvimento de métodos capazes de removê-los dos efluentes[3,7,9].

Os métodos convencionais não foram dimensionados para a remoção de contaminantes como os considerados emergentes, e por esse motivo novos métodos têm sido desenvolvidos para a remoção dessas substâncias[10]. Dentre os métodos estudados pode-se citar o uso de materiais com características especificas para adsorção e para a aplicação em processos oxidativos avançados (POAs)[4,11]. Materiais nanoestruturados com alta atividade química e, principalmente, fáceis de serem recuperados e reutilizados têm sido aplicados para processos de adsorção e de fotodegradação de CEs[1,12,13].

Materiais nanoestruturados baseados em óxido de cério dopado com nióbio são uma alternativa para aplicação em reações de remoção de contaminantes emergentes. Em um trabalho anterior do nosso grupo[14] foram sintetizados materiais de cério e nióbio e esses materiais apresentaram 100% de degradação de azul de metileno em apenas 60 min de reação. No entanto, esses materiais apresentaram uma limitação para ser separado e retirado do meio reacional, o que dificultava sua recuperação para o uso em novos ciclos de reação[14].

Uma alternativa para facilitar a remoção de catalisadores do meio reacional é a sua imobilização em compostos magnéticos, que podem ser usados apenas como suportes ou usados como suportes ativos para potencializar a eficiência do catalisador[15]. As ferritas são uma alternativa promissora para uso como suporte de catalisadores, tendo em vista que essas apresentam propriedades atrativas como as magnéticas, alta estabilidade térmica, dureza mecânica, além de poder apresentar o comportamento superparamagnético[16,17].

Estudos mostram o uso de ferritas de diferentes formas, como carregadores de medicamentos[18], adsorventes de metais tóxicos[19], ou em conjunto com outro catalisador através da formação de compósitos com o objetivo de melhorar o potencial catalítico. Isso também facilita a separação do catalisador do meio reacional, possibilitando a reutilização do compósito sem as perdas relacionadas ao uso de processos clássicos de separação, como centrifugação ou filtração[17,18,20,21]. Assim, acredita-se que o uso de ferritas como imobilizador de catalisadores de difícil separação do meio reacional seja uma alternativa para facilitar a remoção deste, além da possibilidade de aumentar a atividade catalítica dos materiais. Dessa forma, o presente trabalho busca o preparo e a caracterização de compósitos magnéticos de ferritas com óxido de cério dopado nióbio, para serem aplicados em reações de remediação ambiental.

1.2.Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo realizar a síntese e caracterização de compósitos magnéticos baseados em cério e nióbio imobilizados em ferritas de magnésio e cobalto e avaliar sua aplicação em reações de adsorção e degradação de contaminantes emergentes.

1.2.2. Objetivos específicos

- Realizar a síntese hidrotermal das ferritas de cobalto e magnésio;

- Caracterizar as ferritas sintetizadas por espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difração de Raios X (DRX), fluorescência de Raios X (FRX), reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS UV-Vis), análise termogravimétrica (TG) e isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio;
- Realizar a síntese de compósitos magnéticos de cério e nióbio nas proporções molares 2:1 de Ce/Nb com as ferritas sintetizadas;
- Caracterizar os compósitos sintetizados por espectroscopia Mössbauer, MEV, EDS, FTIR, DRX, FRX, isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, MET e Potencial Zeta (PCZ);
- Aplicar os materiais em reações de adsorção e degradação de Diclofenaco de Sódio (DCF), Amoxicilina (AMX), Bisfenol A, Cafeína, Norfloxacina (NOR), Ciprofloxacina (CIPRO) e Enrofloxacina (ENRO).
- Avaliar a toxicidade dos produtos de degradação do DCF através do teste de germinação de sementes *Lactuca sativa L* (alface).

Capítulo 2: Revisão bibliográfica

2.1. Contaminantes emergentes

O aumento populacional das grandes cidades, aliado às políticas públicas fracas e aos serviços de saneamento que não atendem adequadamente essa população, contribuíram com o decréscimo da qualidade da água e o com o surgimento de novos contaminantes[1,3,11]. Com isso, atualmente, a qualidade de água deixou de ser relacionada apenas aos fatores físicos e biológicos, sendo também monitorada a presença de substâncias em pequenas concentrações, mas que ainda assim são capazes de prejudicar o ecossistema e a saúde humana, e que são intituladas contaminantes emergentes (CEs)[1,3].

Os contaminantes emergentes são centenas de compostos que podem oferecer riscos aos ecossistemas existentes e à saúde humana, e que são encontrados em baixas quantidades no ar, solo e água, provenientes da ação antrópica ou da sua disposição natural, mas que, em sua maioria, não são monitorados devido à ausência de parâmetros em legislação[1,3]. As fontes naturais desses contaminantes são provenientes de plantas como as cianotoxinas, enquanto as fontes antrópicas desses contaminantes são diversas como efluentes industriais, agrícolas, hospitalares e, principalmente, os domésticos[22,23].

Os CEs são encontrados em traços na natureza, geralmente partes por bilhão (ppb ou $\mu g\ L^{-1}$) ou partes por trilhão (ppt ou $ng\ L^{-1}$), o que dificulta não só sua detecção, mesmo por meios instrumentais, assim como dificulta também a sua remoção através de tratamentos convencionais[13,22,24]. E apesar de serem encontrados em pouquíssimas quantidades no ecossistema, eles ainda assim representam grandes riscos devido a características como sua persistência, dificuldade de biodegradação, bioacumulação, capacidade de alterar sistemas endócrinos, entre outros[5].

São inúmeras as substâncias que são classificadas como CEs, mas dentre elas pode-se citar os fármacos, pesticidas, substâncias presentes em cosméticos, drogas ilícitas, hormônios, naftalenos, retardantes de chamas, nanopartículas, diferentes aditivos industriais, adoçantes, detergentes, desinfetantes, entre diversas outras, alguns desses CEs podem ser observados na Figura 1[11,25]. E a exposição prolongada à essas substâncias, mesmo que em pequenas quantidades, tem potencial para causar alterações na diversidade de macro invertebrados nos rios, na capacidade reprodutiva dos peixes, na resistência bacteriana, além de poder causar alterações endócrinas em humanos, como a infertilidade masculina, e até efeitos carcinogênicos[1,3,4,26].

Figura 1. Exemplos de contaminantes emergentes: (a) Fármacos, (b) pesticidas, (c) cianotoxinas e (d) cosméticos

(a)

(b)

(c)

(d)

Fonte: Bioquímica Brasil (2024)[27], Cardoso (2024)[28], Caires (2024)[29] e Dermato Saúde (2024)[30]

2.1.1. Fármacos

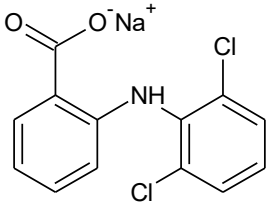
Dentre as substâncias listadas como CEs, os fármacos têm gerado bastante preocupação, já que essas substâncias são, em sua maioria, de fácil obtenção, o que gera um grande consumo e consequentemente uma grande disposição dessas substâncias que são excretadas pela urina e fezes humanas e de animais contaminando o efluente doméstico.[5,6] Segundo Zawadski (2022)[7], mais de 3500 substâncias provenientes de produtos farmacêuticos já foram identificadas em águas superficiais e residuais tratadas, isso sem contar os metabólitos e outros produtos de transformação dessas substâncias. Dentre os fármacos existentes no mercado, pode-se listar os antibióticos, anti-inflamatórios, hormônios, antidepressivos, ansiolíticos, remédios para uso veterinário, entre outros, que segundo, Olatunde *et al.*(2020)[10], não são completamente removidos com os atuais sistemas de tratamento de água, chegando a permanecer mais de 50% de sua concentração inicial mesmo após o tratamento[6,11,24].

Dentre os fármacos considerados CEs, pode-se citar os anti-inflamatórios não esteroidais, que são vastamente utilizados e são encontrados em sistemas aquáticos de vários

países[31]. Essa classe é composta por diferentes substâncias como diclofenaco de sódio (DCF), ibuprofeno, naproxeno, entre outras, entretanto, dentre esses citados, o DCF é o que desperta maior preocupação por ser mais comum e encontrado como contaminante em maior número de países[31].

O diclofenaco de sódio faz parte da classe de anti-inflamatórios não esteroidais, e é usado para alívio da dor, inflamação e rigidez articular[31,32]. O DCF atua no organismo a partir do bloqueio de enzimas responsáveis pela produção da substância indutora de dor[32]. A fórmula molecular do DCF é $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ e a sua estrutura química pode ser observada na Figura 2.

Figura 2. Estrutura química do diclofenaco de sódio

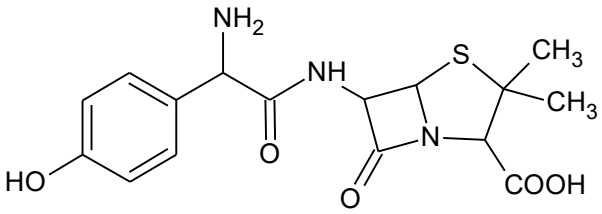


Fonte: Autor (2024)

Os analgésicos anti-inflamatórios são mundialmente populares e de fácil acesso, sendo encontrados facilmente em farmácias e não sendo exigida receita médica para a compra desses medicamentos[7]. Com isso, medicamentos como o DCF são popularmente utilizados para mitigação dos sintomas, mesmo sem indicação médica, o que faz com que o consumo desses medicamentos seja consideravelmente alto em todo o mundo e, consequentemente, faz com que sua emissão no meio ambiente e de seus metabólitos seja praticamente contínua[7].

Outro exemplo de fármacos considerados contaminantes emergentes são os antibióticos. Os antibióticos são utilizados para tratar doenças de infecção bacteriana em humanos e animais. Esses medicamentos são fracamente absorvidos pelo corpo e, consequentemente, grande parte é excretado na urina e nas fezes com poucas ou nenhuma alteração[8,11]. Estudos mostram que a presença de pequenas quantidades de antibióticos nos corpos hídricos tem potencial para promover a seleção de bactérias resistentes, além de poder causar distúrbios na reprodução e em glândulas endócrinas[8,11]. Dentro dessa classe dos antibióticos pode-se citar a amoxicilina (AMX) (Figura 3).

Figura 3. Estrutura química da amoxicilina

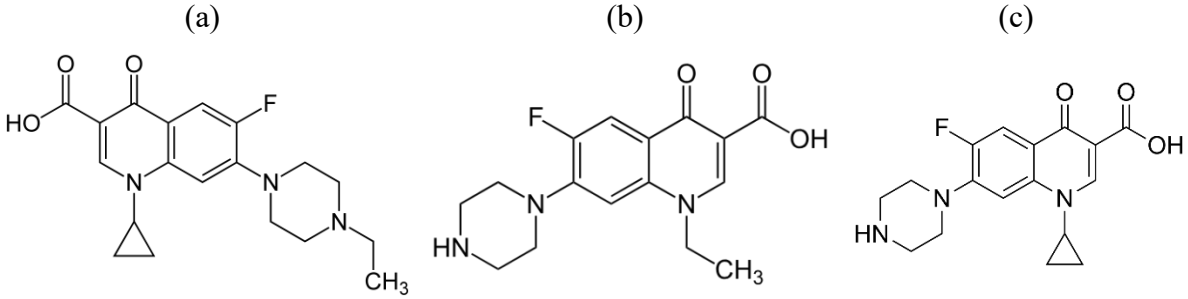


Fonte: Autor (2024)

A amoxicilina é um antibiótico β-lactâmico de amplo espectro do grupo da penicilina, de fórmula molecular $C_{16}H_{19}N_3O_5S$, que é altamente excretado e de difícil eliminação dos corpos hídricos com tratamentos convencionais devido à sua estrutura e comportamento anfótero[8,11]. O consumo de amoxicilina é o maior da família da penicilina e isso é devido á sua capacidade de absorção oral[8]. A AMX foi detectada em águas superficiais e residuais hospitalares, de indústrias de fármacos e domésticas, gerando preocupação, uma vez que, além de não ser biodegradável, é um inibidor do mecanismo de fotossíntese de algas.[8]

Outra classe de antibióticos que tem chamado atenção é a das fluoroquinolonas (FQs). As FQs são uma classe de antibacterianos sintéticos de amplo espectro e que são utilizados como tratamento para diferentes infecções bacterianas[33]. Os medicamentos dessa classe são popularmente utilizados para o tratamento de infecções gastrointestinais, do trato respiratório, urinário entre outras[34]. Dentre as fluoroquinolonas pode-se citar os medicamentos enrofloxacino (ENR) (Figura 4(a)), norfloxacino (NOR) (Figura 4(b)) e ciprofloxacino (CIPRO) (Figura 4(c)).

Figura 4. Estrutura química do (a) Enrofloxacino, (b) Norfloxacino e (c) Ciprofloxacino



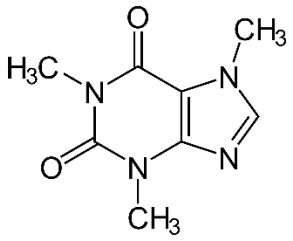
Esses medicamentos possuem uma alta capacidade de ligação as proteínas e estabilidade química e, como os outros contaminantes emergentes, não é completamente metabolizado e excretado em sua forma ativa, sendo encontrado nos corpos hídricos[34]. Por esse motivo, faz-se

cada dia mais necessário e urgente, o desenvolvimento de novas técnicas capazes de remover esses contaminantes dos corpos hídricos. Na literatura são encontrados um crescente número de trabalhos que buscam o desenvolvimento de materiais capazes de adsorver ou fotodegradar essas substâncias, na tentativa de criarem métodos para solução deste problema ambiental, como a utilização de redes metalorgânicas (MOF do inglês – *metal organic framework*) ou grafeno nanoestruturado para a remoção dessas substâncias[9,35].

2.1.2. Cafeína

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) (Figura 5) é uma outra substância considerada contaminante emergente que tem gerado preocupação. A cafeína é uma substância psicoativa vastamente consumida, e presente em vários alimentos e bebidas, e encontrada naturalmente em um grande número de espécies vegetais[36].

Figura 5. Estrutura molecular da cafeína

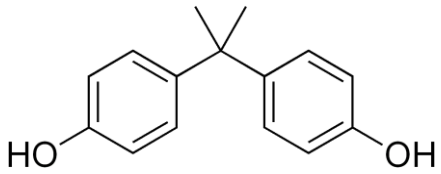


Essa substância possui também uma ação anti-inflamatória, além do seu efeito psicoestimulante que é causado pela sua ação no sistema nervoso central[36,37]. Parte da cafeína ingerida é excretada pela urina, o que em conjunto com as outras fontes, como efluentes contendo a substância descartados de maneira inadequada, efluentes hospitalares, entre outros, contribui com o aumento de sua concentração nos corpos hídricos[36,38]. A cafeína é relativamente estável em diferentes condições, além de apresentar uma alta solubilidade em água, o que contribui para sua dispersão e persistência no ambiente aquático[38]. Isso em conjunto com seu grande consumo fez com que sua concentração nos corpos hídricos aumentasse, fazendo com que fosse necessário o desenvolvimento de novas formas de remoção capazes de retirar todo o contaminante do meio[38,39].

2.1.3. Bisfenol A

O alto consumo de plástico tornou-se um grande problema ambiental nas últimas décadas, uma vez que com isso a presença de microplásticos no meio aquático aumenta cada vez mais, tornando-se uma ameaça crítica à qualidade de água em escala global[40]. Esses resíduos plásticos carregam uma série de aditivos que podem ser nocivos, dentre esses pode-se citar o bisfenol A (Figura 6), que é um produto químico sintético amplamente utilizado na fabricação de plásticos de policarbonato e resina epóxi[41,42].

Figura 6. Molécula bisfenol A



O bisfenol A é um dos compostos desreguladores endócrinos que mesmo em concentrações mínimas pode interferir no equilíbrio hormonal, prejudicar as funções imunológicas entre outras condições[40,42]. Nos últimos anos, o bisfenol A foi detectado em diferentes compartimentos ambientais, como água, solo e ar, e sua capacidade de bioacumulação e seus efeitos nocivos tornaram ainda mais urgente o desenvolvimento de técnicas capazes de remover esse contaminante do meio[42,43].

2.2.Processos para remoção de contaminantes emergentes

Os processos de tratamento de água convencionais não foram concebidos para a remoção dos CEs, uma vez que estes estão presentes apenas em concentrações baixíssimas. Assim quando os efluentes tratados são descartados em corpos hídricos faz com que esses compostos se acumulem cada vez mais no ambiente[4,11] Dentre os processos tecnológicos para remoção de contaminantes emergentes existentes pode-se citar os processos oxidativos avançados (POAs)[10], zona úmida construída[22], adsorção usando carvão ativado ou outros adsorventes[44], entre outros[4,11]

2.2.1. Adsorção

A adsorção é uma alternativa muito estudada devido as suas vantagens, como o seu baixo custo, alta eficiência, facilidade de operação e implementação, variedade de sólidos que podem ser utilizados, possibilidade de recuperação do adsorvente e do adsorbato, entre outras. O processo de adsorção consiste na utilização de um sólido, o qual é chamado de adsorvente, para remover substâncias (adsorbato) de um meio líquido ou gasoso, por meio da transferência desse adsorbato do meio para a superfície do adsorvente. A escolha do adsorvente é um ponto crucial para o processo de adsorção, então existem determinadas características que são visadas nesses materiais, como estabilidade química e mecânica para suportar possíveis meios com condições mais agressivas, alta área superficial e alto volume de poros, alta capacidade de adsorção e eficiência, além de possuir uma cinética rápida e, principalmente, ser um material que pode ser recuperado e reutilizado com eficiência[12].

Em seu trabalho, Samarghandi *et al.* (2019)[8] utilizaram a *Saccharomyces cerevisiae* como bioadsorvente para o antibiótico amoxicilina, e estudaram o impacto da mudança de parâmetros da reação como pH, tempo de contato e concentração inicial do adsorbato e do adsorvente para a sua capacidade adsortiva. Os autores relataram que a adsorção era favorecida em meios com pH 5, onde foi alcançado 81% de adsorção, ou em meios levemente básicos, apresentando uma queda considerável na capacidade adsortiva em meio ácido. Já quanto à concentração inicial da AMX, o melhor resultado observado foi para a menor concentração inicial estudada, chegando a 93% de adsorção, enquanto para a concentração do biodsorvente encontrou-se o melhor resultado para a maior quantidade de adsorvente utilizado. Por fim, o estudo do tempo reacional mostrou que com 120 min de reação o bioadsorvente apresenta praticamente sua capacidade máxima adsortiva. Esse estudo mostrou como a adsorção está diretamente condicionada aos parâmetros reacionais, além de apresentar uma alternativa de baixo custo para a remoção do contaminante emergente dos corpos hídricos.

Obradović *et al.* (2024)[44] utilizaram uma bentonita modificada com dois surfactantes diferentes, com o objetivo de adsorver anti-inflamatórios não esteroidais de soluções aquosas, sendo escolhidos o ibuprofeno (IBU) e o diclofenaco de sódio (DCF) como contaminantes estudados. Para isso, os autores modificaram a bentonita com um surfactante que possuía o grupo benzila e outro que não possuía esse grupo, com o objetivo de avaliar o efeito da presença desse grupo funcional na superfície da bentonita para a capacidade adsortiva. Segundo os autores, o aumento da quantidade de surfactante na superfície das bentonitas aumentava a

capacidade adsortiva, além de terem observado que a presença do grupo benzila aumentou a adsorção em comparação com as bentonitas modificadas com o surfactante que não possuía esse grupo. Assim, pode-se perceber que a presença de grupos funcionais pode favorecer o processo adsortivo, através do aumento da taxa de quimissorção, para a remoção destes contaminantes emergentes.

O uso de compósitos magnéticos na adsorção de contaminantes emergentes também foi estudado, da Silva *et al.* (2024)[45] utilizaram um compósito magnético, baseado em carbono mesoporoso e nanopartículas de ferro obtidas a partir de resíduos, para aplicação em adsorção de corantes e do DCF. Os autores avaliaram o efeito sinérgico da adsorção dos fármacos na presença dos corantes, eles puderam observar que houve um aumento na capacidade adsortiva de até 404% para o DCF de sódio quando comparada à adsorção do contaminante individualmente. Além de apresentarem resultados promissores para a adsorção de corantes e fármacos, os materiais eram facilmente separados no meio e reutilizados.

2.2.2. Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados são uma alternativa de tratamento para efluentes contaminados com CEs, isso porque estes são considerados um dos processos mais eficazes para a remoção de uma série de substâncias[13]. Os POAs têm como principal mecanismo a degradação de forma radicalar, a partir da formação de diferentes radicais com alto potencial oxidativo capazes de oxidar diversos poluentes[1].

Em sua grande maioria, os processos oxidativos avançados utilizam o radical hidroxil (·OH) como oxidante, que possui um potencial oxidativo mais alto do que os oxidantes convencionais, sendo capaz de degradar parcialmente ou completamente a molécula orgânica, causando sua mineralização em compostos químicos ambientalmente seguros[6]. Considerando-se o método de geração radicalar, tem-se vários tipos de POAs como o processo fenton, *tipo*-fenton, foto-fenton, ozonização, entre outros[46,47].

Dentre os métodos de geração radicalar estudados, os processos fotocatalíticos têm atraído muita atenção nos últimos anos. Esse processo consiste na utilização da radiação ultravioleta ou visível e um semicondutor para a geração de espécies radicalares para oxidação dos contaminantes[10]. Os processos fotocatalíticos são estudados para a degradação de diferentes substâncias podendo ser uma alternativa para a degradação de CEs.

Yusuf *et al.* (2024)[48] avaliaram a degradação fotocatalítica do fármaco diclofenaco sob irradiação de luz UV usando um compósito de nomeclatura $TiO_2/\beta\text{-}Bi_2O_3$ imobilizado em esferas de borossilicato para aplicação em leito fixo. Os estudos avaliaram a influência de variações na concentração inicial do substrato e na taxa de fluxo de recirculação volumétrica, e relataram que não houve influência negativa da alteração desses parâmetros, mostrando a ausência de limitações para a transferência de massa para o fluxo escolhido. Também foi avaliada a taxa de degradação em 3 ciclos consecutivos e, segundo os autores, os resultados permaneceram consistentes após os 3 ciclos. Por fim, foi avaliada a estabilidade das esferas a longo prazo, comparando-se a o resultado fotocatalítico com intervalo de 2 anos entre eles, e os resultados mostraram resultados semelhantes aos encontrados previamente, indicando boa estabilidade dos materiais sintetizados.

Já Gaggero *et al.* (2023)[49] avaliaram o potencial fotocatalítico de catalisadores à base de óxido de titânio (TiO_2) para a degradação de uma mistura de contaminantes emergentes em matrizes reais, sob irradiação de luz visível. No seu trabalho, os autores sintetizaram materiais de TiO_2 e TiO_2 dopados com nitrogênio pela rota hidrotermal e sol-gel, além de utilizar a radiação na faixa do UV-A e visível para avaliação da atividade fotocatalítica. Segundo o autor, nas fontes que englobavam a faixa UV-A não foi possível notar diferença significativa nos resultados de degradação, enquanto na faixa visível foi possível constatar que o catalisador dopado com nitrogênio apresentou maior eficiência, além de constatar melhores rendimentos para os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel. Esses resultados mostraram que o uso dos POAs pode ser uma alternativa promissora para a mitigação da problemática dos contaminantes emergentes.

2.3. Materiais nanoestruturados para remoção de CEs

Por definição, materiais nanoestruturados são aqueles que possuem ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, não excedendo o tamanho 100 nm, e que apresentam uma série de propriedades que não são observadas quando estão em tamanho *bulk*[50,51]. Os materiais nanoestruturados têm atraído muita atenção nos últimos anos, e por esse motivo diferentes áreas de aplicação para esses materiais estão sendo estudadas. Os materiais nanoestruturados possuem características únicas e que os tornam uma interessante alternativa para aplicação em reações de remoção de contaminantes emergentes[52]. Costa *et al.* (2024)[53] sintetizaram um catalisador baseado em nanotubos de carbono funcionalizadas com nanopartículas de ferro e aplicaram esse material em reações de adsorção dos fármacos

losartana e diclofenaco. Segundo os autores, o principal mecanismo de adsorção observado foi a quimissorção, e os materiais apresentaram uma cinética mais rápida para o diclofenaco (até 98%) quando comparado à losartana (até 98% em 20 minutos). Além disso, os autores avaliaram o potencial adsortivo do material após ciclos reacionais e relataram que o material manteve uma adsorção acima de 50% após até três ciclos reacionais. Mostrando um grande potencial como alternativa de remoção de fármacos.

Já Ramirez *et al.* (2024)[54] sintetizaram um compósito baseado em estruturas metálicas de azolato (do inglês: *metal azolate framework*) impregnadas com nanopartículas de ferro para ser utilizado para adsorção de diclofenaco. Os autores relataram que o material apresentou uma característica magnética atribuída ao comportamento superparamagnético (a partícula é tão pequena que se comporta como se fosse um átomo isolado) das nanopartículas de ferro, o que facilitou consideravelmente a recuperação deste após as reações de adsorção. Ainda segundo os autores, a adição das nanopartículas de ferro reduziu a capacidade adsortiva dos materiais, sendo 12,9 mg g^{-1} de DCF adsorvido para o material sem as nanopartículas e 11,2 mg g^{-1} para o material com as nanopartículas e, com isso, considerando-se que o compósito é facilmente separado do meio com o auxílio de um imã, os compósitos sintetizados apresentam grande potencial para aplicação. Hussain *et al.* (2024)[55] também avaliaram a aplicação de um nanocompósito magnético para a remoção de corantes e contaminantes emergentes. No seu trabalho, os autores sintetizaram um nanocompósito baseado em polianilina, grafeno, redes metalorgâncias e nanopartículas de Fe_3O_4 e aplicaram reações de adsorção de laranja de metila e naproxeno. Os resultados mostraram que o material apresenta um mecanismo de quimissorção dominantemente, e apresentaram valores de adsorção de 239,78 mg g^{-1} para o corante alaranjado de metila e de 40,64 mg g^{-1} para o naproxeno.

Já Sepulveda *et al.* (2024)[46] avaliaram o potencial fotocatalítico de nanocompósitos magnéticos baseados em nanotubos de TiO_2 com nanopartículas de magnetita para degradação do naproxeno. Os autores avaliaram o potencial fotocatalítico sob irradiação de luz verde e luz azul, e perceberam que sob a irradiação da luz azul o material contendo nanopartículas de magnetita apresentou uma degradação cerca de três vezes maior do naproxeno quando comparado ao material sem as nanopartículas de Fe_3O_4, apresentando até 80% de fotodegradação com 1 hora de reação. Também foi simulado a degradação do naproxeno sob a irradiação de luz solar, e os resultados mostraram uma degradação de até 94% com 1 hora de reação. Diante disso, percebe-se que os nanomateriais são uma interessante alternativa para serem usados em reações de degradação de contaminantes emergentes.

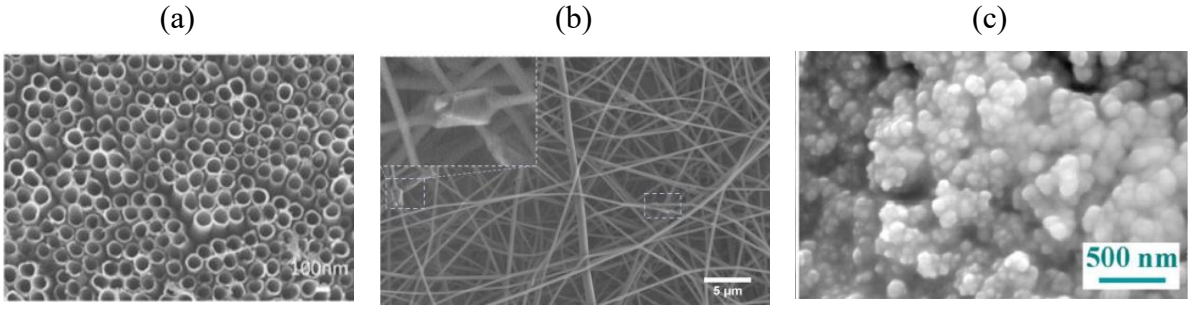
2.4. Materiais nanoestruturados

O grupo dos nanomateriais ou materiais nanoestruturados é formado por diferentes tipos de materiais, como nanotubos, nanofios, nanoesferas, entre outros[56]. Esses materiais têm em comum que ao menos uma de suas dimensões se encontram em escala nanométrica (10^{-9} m) e, além disso, apresenta propriedades distintas do mesmo material mássico[50,51]. Esse tamanho faz com que esses materiais apresentem propriedades e funções novas, que os diferencia dos materiais *bulk*, e essas características são desenvolvidas em uma escala de comprimento crítico, normalmente abaixo de 100 nm[51.]

Com essas novas propriedades, os nanomateriais tornam-se versáteis e, por esse motivo, encontra-se na literatura sua aplicação em diferentes áreas, como em cosméticos[56], na odontologia[50], na medicina[57], em tecnologia forense[58], entre outras[59,60]. Com isso, a produção de materiais que contenham nanopartículas em sua composição aumenta a cada ano, e aumenta também o número de pesquisas relacionadas à obtenção desses materiais e o investimento nessa área[61,62].

Os nanomateriais podem se apresentar com diferentes morfologias como, nanofilmes, nanotubos (Figura(a)), nanofios (Figura(b)), nanopartículas (Figura(c)), entre outras[56,63], e essas características são alcançadas com o controle dos métodos de síntese[61]. Na literatura existem diferentes rotas de síntese e técnicas para a obtenção de materiais nanoestruturados, e a partir de ajustes e do controle das condições pode-se controlar o tamanho e a morfologia dos materiais sintetizados[64,65]. Por esse motivo existem várias pesquisas relacionadas aos métodos de síntese dos materiais nanoestruturados, na busca de desenvolver novas rotas e novas condições[65].

Figura 7. Materiais nanoestruturados com morfologias de (a) nanotubos, (b) nanofibras e (c) nanoesferas



Fonte: Cao *et al.* (2024)[66], Avcıoğlu *et al.* (2024)[67] e Xu *et al.* (2023)[68]

Entretanto, os nanomateriais existentes não são somente de fonte antropogênica, existem também os provenientes das fontes naturais[69,70]. As nanopartículas são um exemplo de nanomaterial que está em nosso meio há milhares de anos, proveniente da poeira vulcânica ou do sal marinho por exemplo[69]. Já as nanopartículas provenientes da ação antropogênica são, em sua grande maioria, produtos de processos industriais e da queima de combustíveis fósseis[69]. Sendo assim, os nanomateriais podem ser de origem natural ou antropogênica, e esses podem ser subdivididos entre os manufaturados e os "não manufaturados"[69].

2.4.1. Propriedades dos nanomateriais

O que faz com que os nanomateriais sejam uma interessante fonte de estudos são as propriedades apresentadas por esses materiais. Diferentemente dos materiais macro ou *bulk*, os materiais nanoestruturados possuem propriedades que não dependem somente de sua composição, sendo dependente também de seu tamanho[71]. Isso acontece porque, quando em escala nanométrica, os materiais atingem um tamanho crítico, que faz com que esses apresentem novas propriedades e funções, como exemplo propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e catalíticas únicas e diferentes dos mesmos materiais em escala macro[51,72,73]. Esse comportamento dos nanomateriais pode ser explicado pois ao atingir a escala nanométrica, ocorre uma alteração na estrutura eletrônica do material fazendo com que suas propriedades se tornem dependentes do seu tamanho[71].

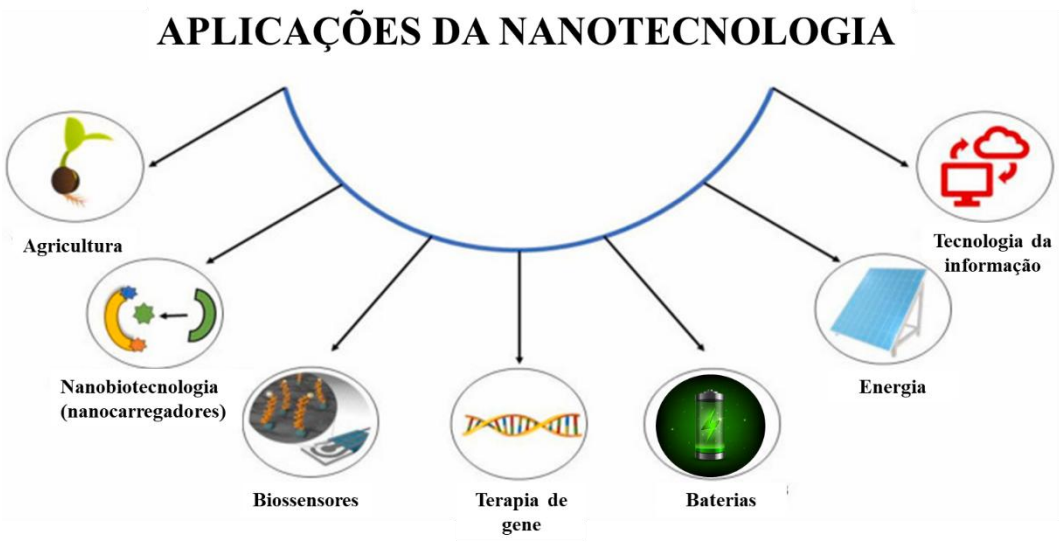
O tamanho crítico pode variar de acordo com a nova propriedade a ser desenvolvida e com a natureza do material. Por exemplo, para um mesmo material o tamanho crítico para o desenvolvimento de novas propriedades ópticas pode ser diferente do tamanho para novas propriedades magnéticas[74]. Com isso, um mesmo material pode ser aplicado em diferentes áreas, por exemplo, as nanopartículas de prata podem ser usadas como agente antibacteriano[75], antioxidante em alimentos[76] e como catalisador[77,78]. Outro exemplo de nanomaterial usado em diferentes áreas são os baseados em dióxido de titânio (TiO_2), que são vastamente utilizados em cosméticos[79], também usados em baterias[80], como aditivos em concreto[81] e como fotocatalisador[82–84].

2.4.2. Aplicações dos nanomateriais

Os investimentos em nanotecnologia estão cada dia maiores, e com isso diariamente são desenvolvidos novos materiais nanoestrurados que podem ser aplicados em diferentes áreas na

indústria. Atualmente existem pesquisas que avaliam a aplicação das nanopartículas em cosméticos[56,85], em áreas da saúde como odontologia[50], como carreador de medicamentos[18,86] e anti-inflamatórios[87], em alimentos[88,89], na construção civil[81], como sensores[90,91], entre outras[58–60,80,92–94], como pode ser visto na Figura 8. Essa versatilidade pode ser justificada pelas diferentes propriedades que podem ser apresentadas por esses materiais, conforme foi exposto no tópico anterior[93].

Figura 8. As diferentes áreas de aplicação da nanotecnologia



Fonte: Adaptado de Kumari *et al.* (2023)[95]

Apesar dos materiais nanoestruturados possuírem inúmeras finalidades, a aplicação de interesse nesse trabalho é o seu uso como catalisador. Os avanços na nanotecnologia possibilitaram o desenvolvimento de várias rotas de obtenção de nanopartículas com parâmetros controlados, o que levou à racionalização de custos e desenvolvimento de morfologias com propriedades desejadas[72]. Os nanomateriais possuem propriedades como alta área superficial e atividade química, fotoatividade, entre outras, que os tornam interessantes alternativas para aplicação como catalisadores em reações de adsorção, degradação e conversão de compostos[70,93]. Em seu trabalho de revisão, Awogbemi *et al.* (2024)[96] relatam os avanços na aplicação de nanocatalisadores de óxidos metálicos para a produção de biodiesel. Segundo o autor, a substituição de catalisadores convencionais pelos nanoestruturados promoveu melhorias na superfície, estabilidade térmica e química, na porosidade e na cristalinidade dos catalisadores, fazendo com que ocorresse a aceleração da reação de transesterificação, a redução

da temperatura e tempo de reação, além de aumentar o rendimento do biodiesel. A exemplo disso, Al-Zaban *et al.* (2024)[78] avaliaram a utilização de nanopartículas de Au@Ag em conjunto com o fungo *Aspergillus terreus* KC462061 para maximizar a produção de biodiesel. Conforme mostrado pelos autores, a utilização do conjunto fungo e catalisador melhoraram a produção e a qualidade do biodiesel produzido, que após avaliação atendeu às especificações de qualidade da Europa e dos Estados Unidos.

Os nanomateriais também são usados em reações de adsorção, degradação e fotodegradação de diferentes compostos. Os autores Wu *et al.* (2024)[97] sintetizaram um catalisador bimetálico e ajustaram a estrutura eletrônica de sua superfície com diferentes sais de metais de transição, acrescentando mais sítios ativos, para favorecer a adsorção de metais pesados. Os resultados obtidos mostraram que o nanomaterial sintetizado de melhor rendimento ($CoFe_2O_4$/GCE) apresentou uma capacidade adsortiva cerca de 2 vezes maior comparado aos catalisadores com apenas um metal (Fe_2O_3/GCE e Co_3O_4/GCE). Paul e Padhan (2024)[98] avaliaram o potencial de fotodegradação das nanopartículas de Bi_2Te_3 para o corante rodamina B sob irradiação de luz visível, que apresentou um máximo de degradação de 83,59% para um de seus materiais sintetizados.

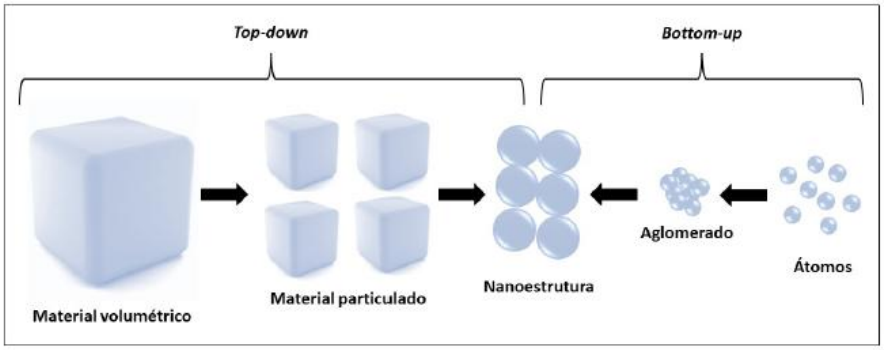
Segundo Rocha *et al.* (2020)[15] e Zhang *et al.* (2019)[99], o uso de catalisadores magnéticos tem atraído a atenção das pesquisas devido as suas ilimitadas possibilidades de aplicações, por apresentarem, em um meio não ácido ou corrosivo, boa estabilidade química, e principalmente por serem facilmente separadas do meio reacional apenas com a utilização de um imã. Como dito por Amiri *et al.* (2019)[17], nanopartículas magnéticas podem ser facilmente separadas do meio reacional, tornando muito mais fácil a recuperação e reciclabilidade do catalisados, e consequentemente reduz as perdas associadas ao uso de métodos tradicionais de separação como centrifugação e filtração. Monisha e Gomathi (2024)[100] sintetizaram um nanocatalisador magnético baseado em ferrita de cobalto dopada com Ce(III) e aplicaram em reações de fotodegradação do corante rodamina B sob irradiação de luz visível. Os autores avaliaram o efeito da concentração do cério nas ferritas para potencial de fotodegradação dos materiais, e observaram que o material com a maior concentração de cério apresentou o melhor resultado de degradação, alcançando 98,5% em 80 min. Também foi avaliada a eficiência do melhor material após 5 ciclos de reuso, e os resultados mostraram que o material sintetizado apresentou boa estabilidade, perdendo apenas pouco mais de 10% de sua atividade após 5 ciclos.

2.4.2.1. Métodos de síntese dos nanomateriais

Diferentemente de materiais *bulk*, os materiais nanoestruturados requerem um controle e planejamento maior durante a sua síntese[52]. Diversos trabalhos apresentam diferentes rotas de síntese para obtenção de nanopartículas com diferentes morfologias e composições, através da variação de condições de síntese como temperatura, solvente, tempo de reação, presença de suporte ou direcionadores, entre outros[101].

Existem diversas rotas de síntese para a obtenção de nanopartículas, mas essas rotas podem ser divididas em dois grupos: as técnicas *top-down* e *bottom-up* (Figura 9)[102–104]. As técnicas de síntese *top-down*, consistem na fragmentação de partículas *bulk* até a obtenção de partículas nanoestruturadas através de métodos físicos com o emprego de processos de alta energia como moinho de bolas, *physical vapor deposition* (PVD), ablação a laser, entre outros[102,105]. Já as técnicas *bottom-up* são consideradas métodos químicos ou biológicos de construção de nanopartículas, onde a formação da nanopartícula envolve processos químicos e as partículas são obtidas através de processos de nucleação, crescimento e precipitação[102–106]. Como exemplo de técnicas *bottom-up* pode-se citar as rotas de síntese sol-gel, coprecipitação, síntese assistida por micro-ondas, hidrotermal, entre outras[102,106] .

Figura 9. Esquema exemplificativo dos métodos *top-down* e *bottom-up*



Fonte: Sanfelice *et al.* (2022)[104]

Um dos métodos que tem chamado mais atenção nos últimos anos é a rota de síntese hidrotermal, e isso acontece devido a possibilidade de obtenção de nanopartículas com alta cristalinidade utilizando-se água como principal solvente, além da obtenção de nanopartículas com alto grau de pureza e boa dispersibilidade em água[95,106]. Nesse método, a reação acontece dentro de uma autoclave (Figura 10), e com isso o sistema opera sobre altas pressões e

temperatura, fazendo com que a água atinja o seu estado supercrítico durante a síntese[52,102]. Isso faz com que a água passe a exibir características do estado líquido e vapor simultaneamente, aumentando a solubilidade dos precursores e assim fazendo com que o sistema fique supersaturado[52]. O método solvotermal, tem o mesmo princípio que o hidrotermal, com a diferença que ao invés de água são utilizados solventes orgânicos durante a síntese.[15] A modificação dos parâmetros de reação como tempo e temperatura de reação, solvente utilizado e pH do meio pode afetar diretamente as características das nanopartículas, sendo assim necessário um controle para que exista reprodutibilidade na síntese[52]. Segundo Kumari *et al.* (2023)[95] o método hidrotermal é uma promissora alternativa para obtenção de nanopartículas magnéticas hidrofóbicas ou hidrofílicas com forma e tamanhos controlados.

Figura 10. Reator hidrotermal

Fonte: Internet (2024)[107]

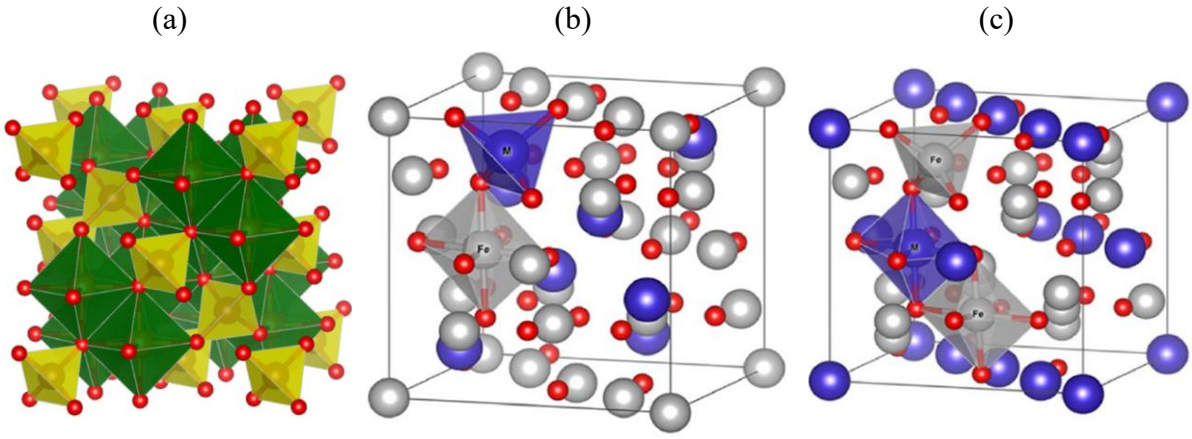
2.5. Ferritas

Ferritas são compostos que podem ser categorizadas em quatro principais classes: Hexagonal ($AFe_{12}O_{19}$), granada ($A_3Fe_5O_{12}$), ortogonal ($AFeO_3$) e espinélio (MFe_2O_4), onde A=Ba, Sr, Pb e metais de terras raras[108]. As ferritas de espinélio são compostos de fórmula MFe_2O_4 onde M é correspondente a um metal divalente como Co^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} e Cu^{2+} [21,109,110]. Esses materiais geralmente possuem propriedades únicas como alta área superficial, magnetismo, permeabilidade, condutividade entre outras, e podem ser aplicados em situações em que materiais magnéticos, refratários ou catalisadores são necessários[16,21].

As ferritas apresentam sítios de estrutura tetraédrica ou octaédrica (Figura 11(a)) e os íons metálicos podem ocupar esses sítios de forma $(M^{2+})[Fe^{3+}]_2O_4$ ou $(Fe^{3+})[M^{2+}Fe^{3+}]O_4$, onde os metais representados em parênteses se encontram nos sítios tetraédricos e os metais entre

colchetes nos octaédricos[111]. A estrutura da célula unitária de uma ferrita do tipo espinélio é composta por 56 átomos, sendo destes 32 ânions de oxigênio e 24 referentes aos cátions, em que 8 estão nos sítios tetraédricos e 16 estão nos sítios octaédricos[112,113]. A estrutura de espinélio pode se apresentar de três formas distintas: espinélio normal (Figura 11(b)), invertido (Figura 11(c)) ou misto[111,114]. Desta maneira, a estrutura da ferrita pode ser representada na forma de $(M^{2+}_{1-x})(Fe^{3+}_{x})[M^{2+}_{x}][Fe^{3+}_{2-x}]O_4$, onde a estrutura de espinélio normal apresenta um x= 0, a estrutura de espinélio invertido apresenta x=1, e por fim a estrutura de espinélio misto apresenta $0 < x < 1$[114].

Figura 11. (a) Estrutura dos sítios tetraédricos (amarelo) e octaédricos (verde) das ferritas, (b) célula unitária da estrutura de espinélio normal e (c) espinélio invertido.



Fonte: Mmelesi *et al.* (2021)[108] e adaptado de Taffa *et al.* (2016)[115]

O que determina qual estrutura de espinélio a ferrita irá apresentar é a natureza do metal divalente ou o tratamento térmico sofrido pela amostra[112]. O Fe^{3+} não apresenta preferência entre os sítios octaédricos ou tetraédricos, sendo assim, se o metal apresentar configuração eletrônica d^{10} este irá apresentar uma tendência maior a ocupar os sítios tetraédricos originando uma ferrita de espinélio normal, enquanto se apresentar configuração diferente de d^{10}, terá maior tendência em apresentar o espinélio invertido[112,113].

O que atrai atenção nas ferritas é o seu comportamento ferrimagnético, que é justificado pela sua estrutura[112]. O comportamento ferrimagnético consiste no alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos de alguns sítios com diferentes intensidades, levando a um momento magnético líquido diferente de zero[116]. Já o comportamento ferromagnético é quando esses momentos magnéticos se alinham de maneira paralela[116].

Segundo Cullity e Graham (2009)[112], as ferritas são compostas por dois sítios, um tetraédrico e um octaédrico, que são ocupados pelos íons metálicos e que formam duas sub-

redes com dipolos magnéticos alinhados de forma oposta. No entanto, em uma célula unitária de uma ferrita há 8 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos preenchidos, e essa diferença faz com que a sua seja induzida uma contribuição magnética não nula, que pode ser chamado de ferrimagnetismo ou antiferromagnetismo imperfeito ou incompleto[112].

Considerando-se a coercividade apresentada pelas ferritas de espinélio, pode-se classificar estas em dois grupos: ferritas moles ou duras[108]. As ferritas com alto valor de coercividade podem ser chamados de duras enquanto as com baixo valor de coercividade são consideradas moles[108,117].

Ferritas nanoetruturadas têm sido usadas para diversas aplicações devido às suas propriedades eletromagnéticas, sua alta estabilidade térmica, química e alta área superficial, dureza mecânica, comportamento superparamagnético e magnetização de alta saturação[16,17,118]. Quando comparada com sua forma *bulk*, as ferritas com diâmetros menores do que 20 nm apresentam diferentes propriedades magnéticas que às tornam muito atrativas[110,119]. Devido à essas características nanopartículas magnéticas de ferrita e seus compósitos são materiais promissores para aplicação em catálise[110].

2.5.1. Ferrita de cobalto

Dentre as ferritas estudadas, as ferritas de cobalto ($CoFe_2O_4$) atraem muita atenção devido a algumas propriedades como alta permeabilidade, estabilidade eletroquímica, notáveis propriedades elétricas e ópticas, entre outras[120]. As ferritas de cobalto usualmente possuem espinélio invertido $(Fe^{3+})[Co^{2+}Fe^{3+}]O_4$, e o grau de inversão desta pode ser influenciado pela forma que é sintetizada[108,121]. Parâmetros como método de preparo, temperatura de síntese e do tratamento térmico após a síntese podem afetar a forma com que o Co^{2+} e o Fe^{3+} se arranjam nos sítios tetraédricos e octaédricos, alterando determinadas propriedades[121].

Conforme exposto por Sangeni *et al.* (2018)[121], ferritas de cobalto em tamanho *bulk* possuem alta saturação de magnetização (M_s), entretanto possuem também uma alta coercividade (H_c), por isso são consideradas ferritas duras, o que não é interessante para algumas aplicações por poder causar perdas por histerese. Além disso, ela também apresenta uma alta magnetização remanescente (M_R), o que leva a um alto valor de M_s/M_R, o que pode ser alterado pela redução do tamanho de partícula que favorece o comportamento superparamagnético.[107] Segundo Sangeni *et al.* (2018)[121] pesquisadores relatam o superparamagnetismo iniciando em partículas com tamanhos da ordem entre 5 e 22 nm.

São relatadas diversas aplicações para as ferritas de cobalto nanoestruturadas como eletrodo ativo em supercapacitores[120], carreadores de medicamentos[122], tratamento anticâncer[18], mas a aplicação de maior interesse para esse trabalho são as em catálise[108] Paris *et al.* (2021)[123] sintetizaram nanocompósitos de óxido de nióbio com ferritas de cobalto e magnésio para aplicação em reações de fotodegradação do pesticida atrazina. Segundo o autor, o uso das ferritas como imobilizador para o semicondutor Nb_2O_5 pode favorecer as aplicações fotocatalíticas devido as suas propriedades ópticas, sua estabilidade físico-química e elevada área superficial, além de facilitar a recuperação do catalisador devido sua propriedade magnética. Os materiais sintetizados apresentaram valores de fotodegradação de até 88% e mantiveram a degradação acima de 80% mesmo após 5 ciclos. Já Adeleke *et al.* (2023) sintetizaram compósitos de ferritas de cobalto recobertas com MOF (do inglês: *metal organic frame*) e aplicaram em reações de adsorção dos antibióticos metronidazol e penicilina. Os autores relatam que as ferritas recobertas com a MOF-5 apresentaram uma capacidade adsortiva cerca de 2 vezes maior do que as ferritas puras, para ambos os antibióticos, mostrando que o uso das ferritas de cobalto como suporte magnético é promissor. A ferrita de cobalto foi estudada também por Monisha e Gomathi (2024)[100], que doparam a $CoFe_2O_4$ com Ce(III) e aplicaram o material resultante em reações de fotodegradação do corante rodamina B. Os autores obtiveram um resultado de 98,5% de descoloração da rodamina após 80 minutos de reação para o melhor material, além deste se manter ativo com mais de 85% de degradação após 5 ciclos reacionais. Diante disso, percebe-se que as ferritas de cobalto podem ser uma alternativa interessante para uso como suporte ativo para semicondutores para serem aplicadas em reações de adsorção e degradação de contaminantes.

2.5.2. Ferrita de magnésio

A ferrita de magnésio ou magnesioferrita ($MgFe_2O_4$) é uma ferrita de espinélio misto, e a distribuição dos cátions nos sítios pode ser influenciada pela temperatura e velocidade que é resfriada após a síntese, podendo apresentar a configuração mais próxima ou equivalente ao espinélio normal ou invertido[112,113,124]. Diferentemente da ferrita de cobalto a magnesioferrita é considerada uma ferrita mole[112].

Dentre as diferentes ferritas existentes, a ferrita de magnésio apresentou bom desempenho de remoção de poluentes em água como corantes orgânicos, metais pesados e elementos radioativos[19]. É importante destacar também que o magnésio é um elemento essencial nos aparelhos celulares sendo assim muito presente no nosso cotidiano, e até o

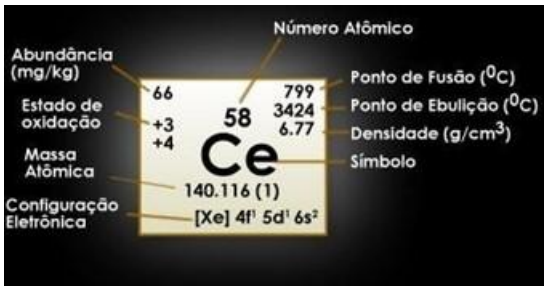
momento não foram encontrados efeitos nocivos do uso das ferritas de magnésio, diferentemente de outras ferritas que já tiveram a sua toxicidade provada em estudos[125,126]. Além disso, as magnesioferritas já apresentaram maior capacidade de adsorção, seletividade de poluentes, maior estabilidade e propriedades catalíticas quando comparadas com nanoferritas de Co, Cu e Mn[125].

Em seu trabalho, Uddin e Jeong (2022)[19] avaliaram os efeitos da razão de Mg e Fe na ferrita de magnésio para o potencial adsortivos dos materiais para Arsênio na água. Para isso, os autores sintetizaram ferritas com as razões Mg:Fe de 01:09, 0,2:0,8 e 0,33:0,67 e perceberam que o aumento do teor de magnésio nas amostras aumentava consideravelmente a capacidade adsortiva dos materiais, tanto para o As(III) quanto para o As(V). Em outro trabalho, Uddin e Jeong (2022)[125] sintetizaram uma ferrita de magnésio impregnada com espuma de sílica, utilizando como base a ferrita com a razão molar Mg:Fe 0,33:0,67, e aplicaram novamente para remoção de arsênio da água. Os autores relatam que foram avaliados o potencial adsortivo da ferrita de magnésio e da ferrita de magnésio modificada, e a ferrita pura adsorveu, em pH 7, 103,94 e 42,80 mg g^{-1}, enquanto o material modificado apresentou adsorção de 42,80 e 39,73 mg g^{-1} para As(III) e As(V), respectivamente, mostrando que a $MgFe_2O_4$ apresenta um considerável potencial para ser aplicado como adsorvente. Já Ivanets *et al* (2022)[109] aplicaram ferritas de magnésio para adsorção do corante Azul de Metileno (AM) e avaliaram as condições ótimas de trabalho como pH, quantidade de adsorvente e tempo de contato. Os autores relatam que o máximo de adsorção de AM observado foi de 78,1 mg g^{-1} em pH 11, com uma quantidade de 1 g L^{-1} de adsorvente e 120 min de contato. Outro parâmetro avaliado pelos pesquisadores foi a influência da temperatura de calcinação dos materiais na capacidade adsortiva, eles observaram que da temperatura de calcinação de 400 ºC para 800 ºC ocorreu uma considerável queda, de quase 5 vezes, na capacidade adsortiva. Katubi *et al.* (2024)[127] sintetizaram um compósito em que ferrita de magnésio e trióxido de molibdênio foram coprecipitados, e em seguida recoberto por nanotubos de carbono. O compósito ternário foi aplicado em reações de fotodegradação, sob irradiação de luz solar, de alaranjado de metila, ácido benzóico e pendimetalina, apresentando valores de fotodegradação de 96, 67 e 82%, respectivamente, resultados melhores do que seus constituintes de forma isolada.

2.6. Óxido de cério

O Cério (Figura 12) é um elemento metálico da família de metais de terras raras que possui número atômico 58 e é um dos 15 elementos classificados como lantanídeos[128–131]. Dentre os metais de terras raras, o cério é um dos mais abundantes na superfície terrestre, chegando a 66 ppm, quando comparado com os outros metais como cobre (68 ppm) e cobalto (29 ppm)[128]. A classificação como "raro" está relacionada à falta de minerais com concentração elevada do metal[128]. O cério tem atraído muita atenção devido à algumas propriedades que este apresenta como sua configuração eletrônica em que o orbital 4f é blindando pelos orbitais mais externos (6s ou 5d)[129,132].

Figura 12. Propriedades de Cério



Fonte: Quimlab (2024)[133]

Os óxidos baseados em cério são aplicados em diferentes áreas como coberturas anticorrosivas, células eletroquímicas, em catálise e fotocatálise, entre outras[128]. Sua versatilidade pode ser explicada por suas propriedades físicas e químicas específicas decorrentes de sua configuração eletrônica, que permite que o Cério possua dois estados de oxidação estáveis: o Ce(III) e o Ce(IV) [128]. Além disso, o dióxido de cério pode apresentar vacâncias de oxigênio em sua superfície, o que aumenta a quantidade de Ce(III) para que seja mantida a eletroneutralidade da estrutura, o que tem um papel fundamental no aumento da sua atividade catalítica do CeO_2, uma vez que há o aumento da razão Ce(III)/Ce(IV)[134]

Assim, houve um aumento dos estudos relacionados ao uso do CeO_2 em catálise e fotocatálise, como exemplo Queiróz *et al.* (2023)[135] utilizaram o dióxido de cério em reações de fotodegradação do antibiótico Ciprofloxacino sob irradiação de luz ultravioleta. Os autores também avaliaram o efeito da morfologia do CeO_2 para a atividade fotocatalítica e observaram que o óxido de cério nanoestruturado apresentou uma fotodegradação maior do antibiótico quando comparado ao óxido de cério particulado, sendo observado 89 e 61%, respectivamente. Já Sun et al. (2023)[136] sintetizaram nanopartículas de CeO_2 na superfície do grafeno para aplicação em reações de fotodegradação de Rodamina B e Alaranjado de metila sob irradiação

de luz UV. Segundo os autores o compósito formado apresentou 94,7% de degradação do corante rodamina após 120 min de reação, mantendo a taxa de degradação em 87,2% após 5 ciclos de reações. Já para o alaranjado de metila, o compósito apresentou uma fotodegradação de 73,5% mantendo sua fotodegradação em 60,9% após 5 ciclos reacionais. Mostrando que o óxido de cério possui potencial para aplicação em reações de fotodegradação de contaminantes.

2.6.1. CeO_2 dopado com metais

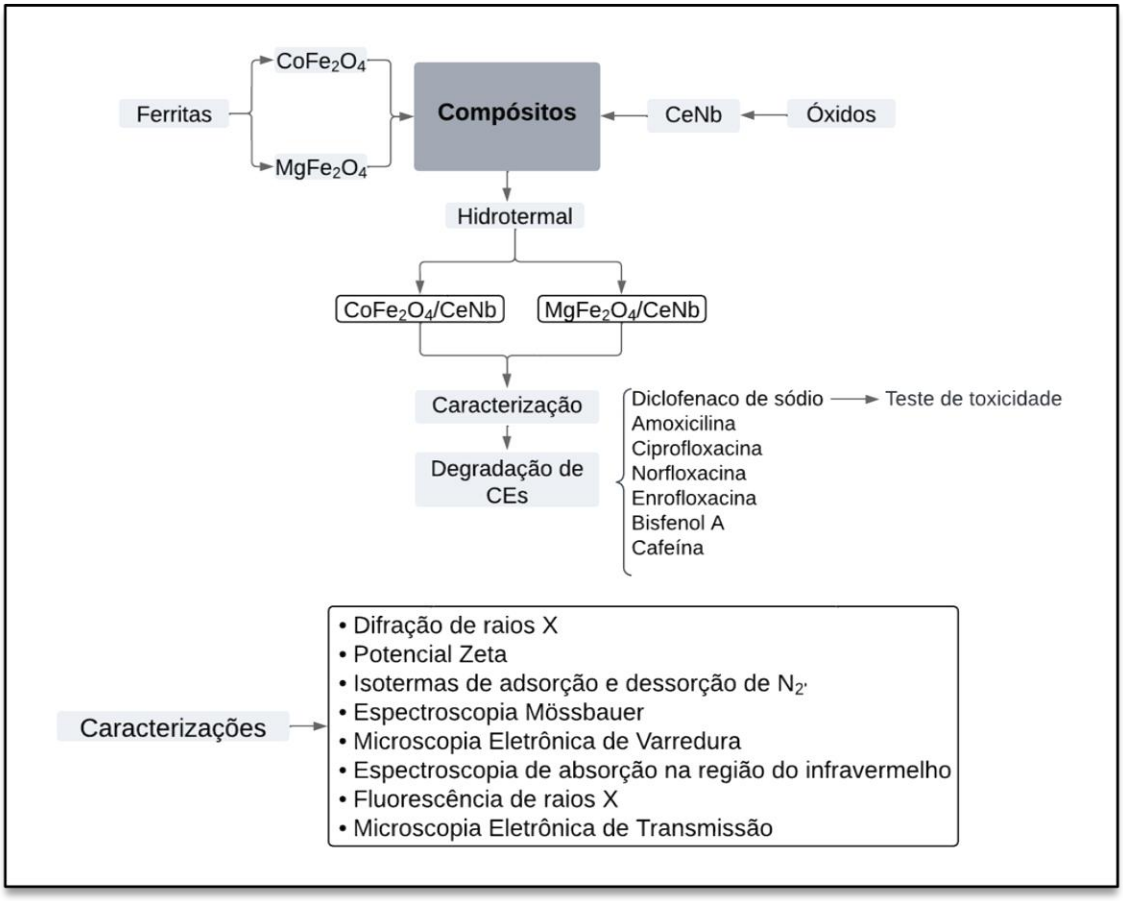
Uma alternativa de funcionalização para o óxido de cério, em busca de propriedades catalíticas mais atrativas, é a dopagem de outros metais em sua estrutura[131]. A inserção de metais com menor número de valência e/ou tamanho tem o potencial de alterar a sua capacidade de armazenamento de oxigênio, podendo impactar diretamente o seu potencial catalítico[131]. O uso de metais de transição como dopantes tem a capacidade de criar locais de vacâncias de oxigênio, e por esse motivo são uma interessante opção para funcionalização do CeO_2[131,137–140].

O nióbio (Nb) é uma interessante alternativa para ser utilizado como dopante do CeO_2, visto que é muito abundante no Brasil, além de que, quando utilizado em conjunto com outros metais, poder conferir ao produto características como maleabilidade, resistência física, e no campo da catálise pode conferir à catalisadores alta acidez, forte interação metal-suporte e melhorias em seu potencial redox[141,142]. Jung *et al.* (2024)[143] sintetizaram um compósito contendo cério, nióbio, vanádio e titânio e aplicaram para reação de redução de NO. Os estudos mostraram que a adição do Ce-Nb ao VTi melhorou consideravelmente a conversão de NO_x, a adsorção e provocou mudanças positivas nos sítios ácidos. Segundo os autores, parece haver um comportamento sinérgico entre o cério e o nióbio que melhora a performance catalítica dos materiais. Shittu *et al.* (2024)[144] também utilizaram cério e nióbio em conjunto com outros catalisadores. Em seu estudo, os autores sintetizaram catalisadores níquel (Ni) suportados em cério e nióbio para aplicação em reações de hidrogenação seletiva do 1,3-butadieno. Segundo eles, os resultados mostraram que a adição do Nb_2O_5 promoveu uma interação mais forte do catalisador com o suporte metálico, além de promover a redução na superfície do CeO_2, melhorando assim a formação de Ce(III) superficial. Como resultado, o catalisador apresentou um ótimo valor de conversão do 1,3-butadieno, além de não terem sido formadas espécies carbonáceas indesejadas, o que foi relacionado à presença do nióbio. Diante disso, o uso de catalisadores baseados em cério e nióbio pode representar uma interessante alternativa para reações de adsorção de degradação de contaminantes.

Capítulo 3: Metodologia

No presente trabalho foram sintetizados ferritas de cobalto e de magnésio pelo processo hidrotermal. A partir dessas ferritas foram sintetizados compósitos e esses materiais foram caracterizados e aplicados em reações de remoção de contaminantes. O resumo do que foi feito pode ser observado no Esquema 1.

Esquema 1. Resumo das etapas do presente trabalho



Fonte: Autor (2024)

3.1. Síntese dos materiais

3.1.1. Síntese da ferrita de cobalto e da ferrita de magnésio

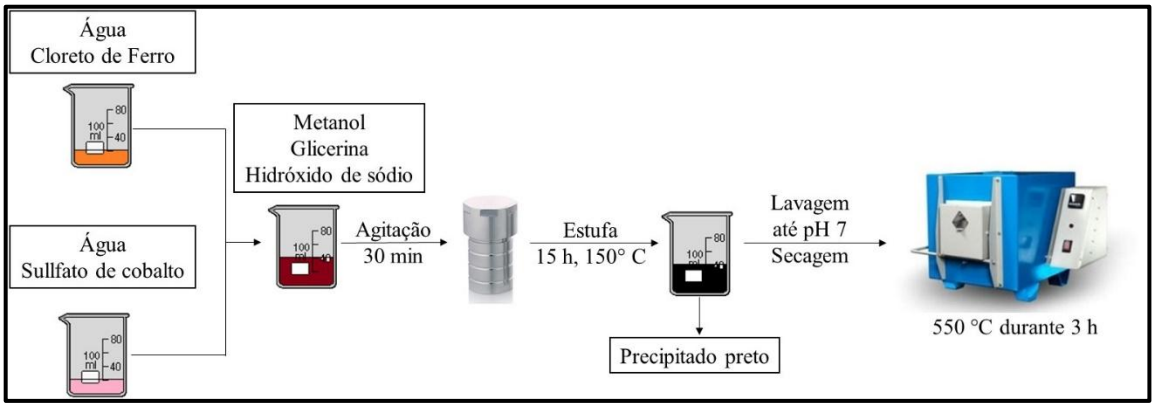
Realizou-se as síntese das ferritas a partir de adaptações em rotas de síntese encontradas na literatura[16,111,145]. Para a síntese da ferrita de cobalto mediram-se aproximadamente 5 g de cloreto de ferro(III) hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) e transferiram-se para um béquer contendo 10 mL de água destilada. Em seguida mediram-se aproximadamente 2,6 g de sulfato de cobalto(II) heptahidratado ($Co(SO_4) \cdot 7H_2O$), de forma que a razão molar Fe/Co = 2, e

transferiram-se para um outro béquer contendo 10 mL de água destilada. Após a solubilização dos sólidos as soluções contendo cloreto de ferro(III) e sulfato de cobalto(II) foram misturadas sob constante agitação e adicionaram-se 10 mL de metanol (CH_3OH) e 10 mL de glicerina ($C_3H_8O_3$), que agiu como agente direcionador[64], uma vez que a síntese escolhida é livre de *templates*. Por fim, adicionou-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 3 mol L^{-1} até que o pH da solução fosse 14. Transferiu-se a solução resultante para dois recipientes Teflon® de volume 50,0 mL que foram colocados em reatores hidrotermais de aço inox e mantidos na estufa a 120 °C durante 15 horas.

Após o resfriamento, o sólido preto formado foi lavado com água destilada até pH 7, em seguida seco na estufa e por fim tratado termicamente a 550°C durante 3 horas. O sólido preto resultante foi nomeado $CoFe_2O_4$. As etapas realizadas durante a síntese podem ser observadas no Esquema 2.

O mesmo procedimento foi realizado para a síntese da ferrita de magnésio, substituindo-se o $Co(SO_4).7H_2O$, por aproximadamente 1,8 g de cloreto de magnésio(II) ($MgCl_2$), de forma que a razão molar Fe/Mg=2.

Esquema 2. Resumo dos procedimentos de síntese do material $CoFe_2O_4$



Fonte: Autor (2024)

3.1.2. Síntese do material CeNb/2:1

Para a síntese do material nomeado CeNb/2:1, inicialmente solubilizaram-se 2,00 g de nitrato de Cério(IV) amoniacal em 20,0 mL de água destilada e manteve-se em agitação até que fosse formada uma solução transparente e amarelada. Em seguida adicionaram-se aproximadamente 0,20 g de borohidreto de sódio até que solução perdesse a coloração amarelada. A solução foi mantida em agitação durante 30 minutos.

Em um outro béquer solubilizou-se, em 10,0 mL de metanol (CH_3OH), o pentacloreto de nióbio(V) ($NbCl_5$) de forma que a fração molar Ce:Nb fosse 2:1. Essa solução foi lentamente adicionada à solução de cério sob agitação. Em seguida, adicionaram-se 10,0 mL de glicerina e 1,20 g de ureia e manteve-se a solução sob intensa agitação durante 30 minutos. Por fim transferiu-se a solução para um recipiente de Teflon® de volume 50,0 mL que foi colocado em um reator hidrotermal. O reator permaneceu na estufa durante 14 horas a 150 ºC.

Após o reator resfriar percebeu-se a formação de um sólido que foi lavado três vezes e após seco foi calcinado a 450 °C durante 3 horas.

3.1.3. Síntese do compósito ferrita/CeNb hidrotermal

Os compósitos ferrita/CeNb foram sintetizados a partir de adaptações de rotas de sínteses de compósitos encontradas na literatura[146,147]. Foram sintetizados materiais com a composição de 1 CeNb: 10 Ferrita, para isso, adicionaram-se aproximadamente 300 mg de nitrato de cério(IV) amoniacal ($(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$) em 20 mL de água destilada e a solução foi mantida em agitação constante até formar uma solução levemente amarelada e translúcida. Em seguida adicionou-se lentamente borohidreto de sódio ($NaBH_4$) até o desaparecimento da coloração amarelada, com o objetivo de promover a redução do Ce(IV) à Ce(III).

Em outro béquer, adicionaram-se aproximadamente 80 mg de pentacloreto de nióbio(V) ($NbCl_5$) em 10 mL de metanol, de forma que a fração Ce/Nb resultante fosse 2:1. Essa solução foi lentamente adicionada à solução de cério sob constante agitação. Em seguida, foram adicionados aproximadamente 270 mg de ureia e 10 mL de glicerina e manteve-se em agitação durante 10 minutos. Adicionou-se à solução resultante 1 g de ferrita e agitou-se a suspensão em um vortex durante 2 minutos e em seguida no banho de ultrassom durante 30 minutos. Por fim, a suspensão foi transferida para um recipiente de Teflon® com volume 50 mL, colocado em um reator hidrotermal e mantido na estufa a 120 °C durante 15 horas.

Após o resfriamento o reator foi aberto e percebeu-se a formação de um sólido escuro que foi lavado com água destilada até pH 7, em seguida seco na estufa e por fim tratado termicamente a 450°C durante 3 horas.

3.2. Caracterizações

3.2.1. Difração de raios X

Os padrões de difração de raios X (DRX) foram obtidos em um aparelho Shimadzu, modelo XRD-7000 X-Ray diffractometer, automático com tubo de raios X de Cu, utilizando o método de pó. As análises foram obtidas em corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. Foram feitas varreduras nos ângulos $5^o < 2\theta < 90^o$ e com velocidade de 4^o min^{-1}, onde o silício foi usado como padrão externo. Os padrões de difração foram analisados com o auxílio do *software* XPowder® .

Considerando o pico de maior intensidade dos padrões de difração dos materiais, calculou-se o tamanho de cristalito através da equação de Scherrer[148](Equação 3.1).

$$T=0,9\lambda/\beta\cos\Theta \qquad \textbf{Equação 3.1}$$

Onde:

λ = comprimento de onda da lâmpada utilizada

β = largura a meia altura do pico de maior intensidade

Θ = ângulo do pico de maior intensidade

3.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) foram realizadas no equipamento SHIMADZU modelo IRPrestige-21, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1}, utilizando pastilha de KBr.

3.2.3. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos a temperatura ambiente em um espectrofotômetro Mössbauer convencional CMTE modelo MA250 (aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, utilizando α-Fe como referência). Para obtenção dos espectros foi utilizada a geometria de transmissão.

3.2.4. Fluorescência de raios X

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas em um equipamento Shimadzu EDX-720 Ray Ny, sob atmosfera de ar, com modo de aquisição quantitativo e colimador 10 mm.

3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS) foi realizada com o intuito de observar a morfologia do material. A análise foi feita no equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-500 superscan, com as amostras dispersas em fita de carbono e em seguidas metalizadas.

3.2.6. Microscopia eletrônica de transmissão

Para a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) as amostras foram maceradas, dispersas em acetona em um banho ultrassônico durante 30 min e depositadas em uma grade de transmissão. As imagens foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin 200 kV.

3.2.7. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio

A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio foram realizadas em um equipamento Autosorb da Quantachrome Coporation a 77 K e temperatura de desgaseificação de 200 ºC durante 24 h. A área superficial dos materiais foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), já a distribuição de tamanho de poro foi determinada pelo método BJH (Barrett–Joyner–Halenda).

3.2.8. Tamanho de partícula

Para a análise de tamanho de partícula hidrodinâmico foram adicionados 10 mg de material em 100 mL de água destilada (concentrações 0,1%) e mantido em um ultrassom durante 30 min. A partir da dispersão resultante foi analisado o tamanho de partícula. As análises foram realizadas em um Zetasizer analyser – Malvern, com temperatura de 25 °C, célula DTS0012 para o tamanho de partícula.

3.2.9. Potencial Zeta

Para a análise de potencial zeta foram adicionados 10 mg de material em 100 mL de água destilada (concentração 0,1%) e mantido em um ultrassom durante 30 min. A partir da dispersão resultante foi analisado o tamanho de partícula, e em seguida ajustou-se o pH da solução para 2, 4, 6, 8 e 10 para determinação da curva de carga superficial em razão do pH. As análises foram realizadas em um Zetasizer analyser – Malvern, com temperatura de 25 °C, célula DTS0012 para o tamanho de partícula e DSC1070 para o potencial zeta.

3.3. Aplicações na remoção de contaminantes emergentes

Os materiais sintetizados foram aplicados em reações de adsorção e degradação de contaminantes emergentes.

3.3.1 Degradação de DCF com os compósitos obtidos

Para avaliar o comportamento dos compósitos sintetizados, inicialmente realizou-se um teste de degradação de DCF com todos os materiais com o objetivo de determinar o melhor material para ser aplicado em testes com outros contaminantes. Para isso, 15 mg dos materiais foram mantidos em contato com 20 mL da solução de DCF (100 ppm) durante 30 min para eliminar o efeito de adsorção. Em seguida, foram adicionados 500 μL de peroximonossulfato de potássio (PMS) e foram realizadas medidas nos tempos 0, 15, 30, 60, 90, 120, 180 min. As leituras das alíquotas foram realizadas em um espectofotômetro (Spectrophotometer - Shimatzu UV-2600i) e a porcentagem de degradação foi obtida através da redução do valor da absorbância observada no comprimento de onda λ = 275 nm. Os testes foram realizados em triplicata para todos os materiais.

3.3.1.2 Testes de estabilidade

Testes de estabilidade para os dois compósitos sintetizados. Foram realizados 5 ciclos reacionais e após cada um removeu-se a solução de DCF degradada, adicionaram-se 20 mL de uma solução nova de DCF (100 ppm), 500 μL de PMS 0,02 mol L^{-1} e realizou-se a leitura da absorbância no comprimento de onda λ = 275 nm após 3 h no mesmo equipamento.

3.3.1.2 Análise de variáveis

Após o teste preliminar de degradação de DCF, selecionou-se o melhor material para a realização do teste de análise de variáveis para observar as melhores condições reacionais para a degradação desse contaminante.

Para isso, inicialmente realizou-se o teste de degradação de DCF variando-se a concentração da solução de DCF (100, 75 e 50 ppm) e mantendo-se constante a massa do material (15 mg) e o PMS (500 μL, 0,02 mol L^{-1}). As leituras das alíquotas foram realizadas nos tempos 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120 e 180 min, no comprimento de onda λ = 275 nm.

Em seguida, selecionou-se a concentração cujo melhor resultado foi observado, variou-se a massa do material (10, 15 e 20 mg) e manteve-se constante o PMS (500 μL, 0,02 mol L^{-1}). Realizaram-se as leituras nos mesmos tempos e no mesmo comprimento de onda do teste anterior.

Por fim, variou-se a concentração dos 500 μL de PMS (0,01, 0,02 e 0,03 mol L^{-1}) e manteve-se constante a concentração e a massa do melhor resultado observado. Novamente as leituras das alíquotas foram realizadas nos mesmos tempos e no mesmo comprimento de onda.

3.3.1.3 Teste de toxicidade

A análise da toxicidade dos produtos de degradação obtidos, após as reações de degradação é de grande importância para a verificação da toxicidade dos intermediários formados. Para isso, realizou-se o teste de germinação de sementes *Lactuca sativa L* (alface) com o objetivo de testar a fitotoxicidade de intermediários formados na oxidação[149].

Para esse estudo, colocaram-se 3 camadas de papel toalha de folhas duplas em placas de petri e distribuíram-se 20 sementes de alface americana (produtor Feltrin®, Lote 0014008110000030-100) sobre ele. Foram feitas 4 placas de teste, sendo 3 de controle e 1 com a alíquota final de degradação de DCF (uma com água destilada, uma com solução de DCF, uma com Água e PMS e a última com a solução final após a degradação com o melhor material). Assim, no primeiro dia foram adicionados 5 mL da respectiva solução sobre cada placa, e revestiu-se as placas com plástico filme PVC. Nos 4 dias seguintes adicionou-se 1 mL da respectiva solução em cada placa todos os dias e ao fim do 5º dia mediu-se o tamanho da radícula de alface em cada uma das placas.

A partir do número de sementes germinadas e do comprimento médio das radículas, foi possível determinar o índice de crescimento relativo (ICR) e o índice de germinação (IG%), calculados conforme as Equações 3.2 e 3.3.

$$ICR = La/ Lc \quad \textbf{Equação 3.2}$$

$$IG\% = (Ga/Gc) \times ICR \times 100 \quad \textbf{Equação 3.3}$$

Onde:

Ga = Número de sementes que germinaram na amostra, adimensional

La= Comprimento das radículas nas amostras, em cm

Gc = Número de sementes que germinaram na água destilada (controle)

Lc = Comprimento das radículas no controle (água destilada), em cm[150,151]

3.3.3 Degradação de Amoxicilina

O teste de degradação do antibiótico Amoxicilina (AMX) foi realizado com 10 mg de material em contato com 20 mL de solução de AMX 500 ppm durante 30 min para eliminar o efeito de adsorção. Após esse tempo adicionaram-se 500 μL de PMS 0,03 mol L^{-1} e realizou-se a leitura da absorbância no comprimento de onda λ = 271 nm após 3 h de reação.

O teste foi realizado com uma concentração alta da solução de amoxicilina devido à uma limitação da técnica utilizada para a determinação da degradação, assim, fez-se necessário o ajuste da concentração de forma que fosse possível a mensuração da absorbância no determinado comprimento de onda.

3.3.4 Degradação dos antibióticos do grupo das quinolonas

Foram feitos testes de degradação para antibióticos do grupo das quinolonas. Para esses testes foram escolhidos os antibióticos Ciprofloxacina, Enrofloxacina e Norfloxacina. Desta forma, pesaram-se 10 mg do material e manteve-se em contato com 20 mL de solução de 100 ppm do antibiótico durante 30 min para eliminar o efeito de adsorção. Após esse tempo adicionaram-se 500 μL de PMS 0,03 mol L^{-1} e realizarm-se as leituras da absorbância, após 3 h de reação, nos comprimentos de onda λ = 273, 272 e 273 nm para a Ciprofloxacina, Enrofloxacina e Norfloxacina, respectivamente.

3.3.5 Degradação de Bisfenol A

Realizou-se também o teste de degradação do contaminante Bisfenol A. Para isso, pesaram-se 10 mg do material e manteve-se em contato com 20 mL de solução de Bisfenol 100 ppm durante 30 min para eliminar o efeito de adsorção. Após esse tempo adicionaram-se 500 μL de PMS 0,03 mol L^{-1} e realizou-se a leitura da absorbância no comprimento de onda λ = 277 nm após 3 h de reação.

3.3.6. Degradação de cafeína

Por fim, realizou-se o teste de degradação de cafeína, no qual pesaram-se 10 mg do material e manteve-se em contato com 20 mL de solução de cafeína 50 ppm durante 30 min para eliminar o efeito de adsorção. Após esse tempo adicionaram-se 500 μL de PMS 0,03 mol L^{-1} e realizou-se a leitura da absorbância no comprimento de onda λ = 273 nm após 3 h de reação.

Capítulo 4: Material CeNb

Inicialmente o material CeNb/2:1 (Figura 13) foi obtido através do método hidrotermal[14]. O material foi caracterizado por difração de raios X, reflectância difusa na região de UV-Vis, Raman e Espectroscopia de ressonância paramagnética. Este material, anteriormente estudado por nosso grupo de pesquisa[14], foi aplicado em reações de fotodegradação de azul de metileno e com adição de peróxido de hidrogênio e apresentaram resultados promissores.

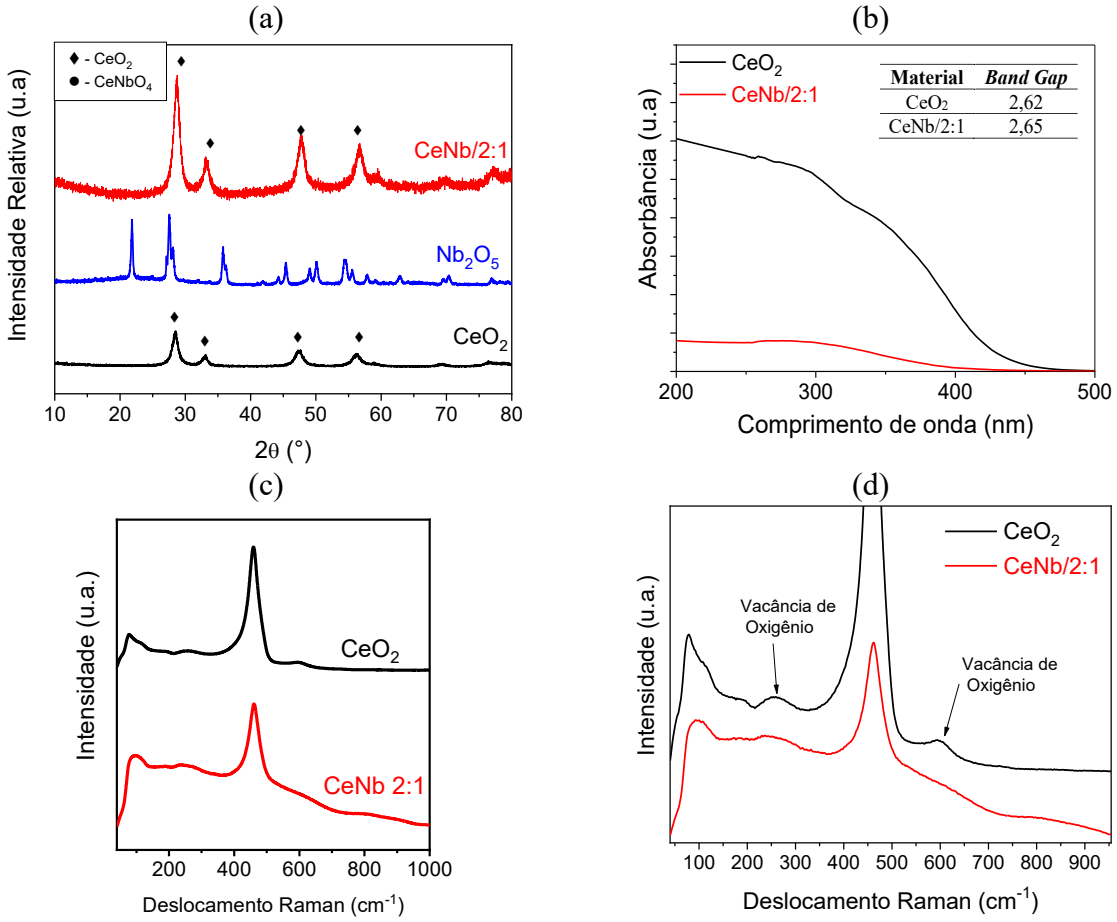
Figura 13. Fotografia do material CeNb/2:1

Algumas caracterizações realizadas podem ser observadas na Figura 14. Através do DRX (Figura 14(a)) foi possível confirmar a obtenção do óxido de cério (CeO_2) e sem a presença de fases segregadas de óxido de nióbio, o que sugere a possível dopagem do nióbio no óxido de cério. Com base nesses resultados foi realizado o refinamento de Rietveld que indicou que houve deslocamento dos picos referentes ao CeO_2 e a retração dos parâmetros de rede, o que reforçou a possibilidade de dopagem pelo nióbio.

A análise de reflectância difusa na região do UV-Vis (Figura 14(b)) mostrou absorção na faixa do UV de 200 – 400 nm. A adição do nióbio não causou um aumento considerável no valor do *band gap* calculado, sendo de 2,62 eV para o CeO_2 e de 2,65 eV para o CeNb/2:1, o que é satisfatório visto que, de acordo com a literatura, materiais contendo nióbio apresentam valores de *band gap* superiores a 3 eV[143,152]. Resultado que indica a possibilidade de aplicação desses materiais em reações de fotodegradação.

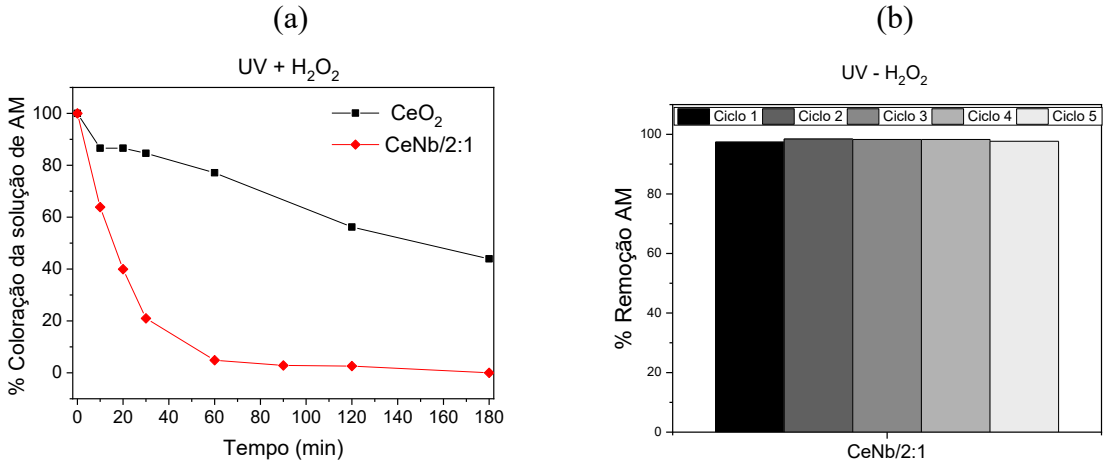
No resultado da espectroscopia Raman (Figura 14(c)) foi possível observar a presença de uma banda em aproximadamente 460 cm^{-1}, referente ao sinal identificado na literatura como sendo característico do CeO_2, referente à vibração Ce-O[132,153]. E através da aproximação dos espectros obtidos (Figura 14(d)) foi possível observar a presença de bandas em 250 e 600 cm^{-1} que são relatadas na literatura como bandas típicas de materiais que possuem vacâncias de oxigênio em sua estrutura[132,154].

Figura 14. Caracterizações do material CeNb (a) DRX, (b) DRS UV-Vis, (c) e (d) Espetroscopia Raman



As caracterizações realizadas corroboraram para o sucesso na obtenção do óxido de cério e para a possibilidade de aplicação dos materiais mistos de cério e nióbio em reações de degradação e fotodegradação de contaminantes. Por esse motivo esses materiais foram aplicados, em reações de degradação e fotodegradação do corante azul de metileno (AM) e um dos resultados obtidos podem ser observados na Figura 15.

Figura 15. Resultado da (a) fotodegradação de AM 100 ppm sob irradiação de luz UV e (b) testes de reuso dos materiais para AM 100 ppm sob irradiação de luz UV



Foram realizados testes de fotodegradação do corante AM com adição de H_2O_2 e sob irradiação de luz UV e os resultados obtidos foram promissores, como pode ser observado na Figura 15(a), em que o material de CeNb degradou 100% da solução de AM 100 ppm em 60 min. Diante desses resultados foram realizados testes de estabilidade através de reusos de 120 minutos nas mesmas condições da fotodegradação, os resultados obtidos podem ser observados na Figura 15(b). O material apresenta boa estabilidade e, mesmo após 5 ciclos de reação, manteve a degradação acima de 95%.

No entanto, nos estudos anteriores e nos testes preliminares de degradação de DCF, notou-se uma grande dificuldade de separação do sólido do meio reacional, sendo necessário um grande tempo de centrifugação e uso de filtros devido à grande dispersão do material. Diante disso, foi proposto a formação de compósitos magnéticos com o material CeNb visando facilitar a separação deste. Por esse motivo foram sintetizadas ferritas para a tentativa de utilizar como suportes para o CeNb.

4.1. Conclusões parciais

Foi possível através das caracterizações confirmar a obtenção do material CeNb/2:1. Foi possível observar alterações nos resultados obtidos que sugerem que houve dopagem do nióbio ao óxido de cério. A partir das aplicações do material em reações de degradação do corante AM, foi possível perceber que a adição de nióbio ao CeO_2 promoveu um aumento na atividade

catalítica, chegando a 100% de degradação em 60 min. Além disso, o material apresentou uma boa estabilidade mantendo a degradação acima de 95%, mesmo após 5 ciclos, o que indica que o material CeNb/2:1 pode ser uma alternativa interessante para aplicação em reações de degradação de outros contaminantes.

Capítulo 5: Ferritas de Co e Mg

5.1. Síntese das ferritas

As ferritas podem ser obtidas através de diferentes rotas de sínteses como co-precipitação, sol-gel, solvotérmico, entre outras[114]. Nesse trabalho, as ferritas de cobalto e de magnésio foram obtidas, pelo método hidrotermal, a partir de adaptações feitas em rotas de sínteses relatadas na literatura[16,111,145], utilizando-se como precursores o cloreto de ferro(III), sulfato de cobalto(II) e cloreto de magnésio. O pH da síntese foi ajustado para 14 com a adição de hidróxido de sódio (NaOH). À medida em que se adicionou o NaOH observou-se a formação de um precipitado, que após a adição do excesso de NaOH solubilizou-se, as Equações 5.1 à 5.3[136] mostram o processo. A formação das ferritas pode ser exemplificada pelas Equações 5.4 e 5.5, conforme descrito por Zhao *et al* (2007)[155].

$FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + NaOH + 3Cl^- + 3Na^+ \rightarrow [Fe(OH)_4^-] + 3Cl^- + 4Na^+$ **Equação 5.1**

$Co(SO_4) + 2NaOH \rightarrow Co(OH)_2\downarrow + NaOH + SO_4^{2-} + 2Na^+ \rightarrow [Co(OH)_3^-] + SO_4^{2-} + 3Na^+$ **Equação 5.2**

$MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + NaOH + 2Cl^- + 2Na^+ \rightarrow [Mg(OH)_3^-] + 3Cl^- + 3Na^+$ **Equação 5.3**

$2[Fe(OH)_4^-] + [Co(OH)_3^-] \rightarrow CoFe_2O_4\downarrow + 4H_2O + 3OH^-$ **Equação 5.4**

$2[Fe(OH)_4^-] + [Mg(OH)_3^-] \rightarrow MgFe_2O_4\downarrow + 4H_2O + 3OH^-$ **Equação 5.5**

O método de síntese escolhido foi uma adaptação da rota utilizada por Singh e Lo (2017)[64] em seu trabalho, na qual o uso de *templates* foi substituído por glicerol como agente direcionador que auxilia na formação do núcleo das partículas, fazendo com que essas cresçam de maneira organizada.

Ao fim da reação o pH da solução manteve-se 14. O sólido resultante, que apresentava uma cor escura tanto para a ferrita de cobalto quanto magnésio, foi lavado até pH 7 e em seguida calcinado a 550 °C durante 3 horas. Após a calcinação, a ferrita de cobalto apresentou um sólido de cor preta (Figura 16 (a)) enquanto a de magnésio apresentou um sólido de cor laranja (Figura 16 (b)), ambos magnéticos.

Figura 16. Materiais sintetizados na presença de um imã (a) ferrita de cobalto e (b) ferrita de magnésio

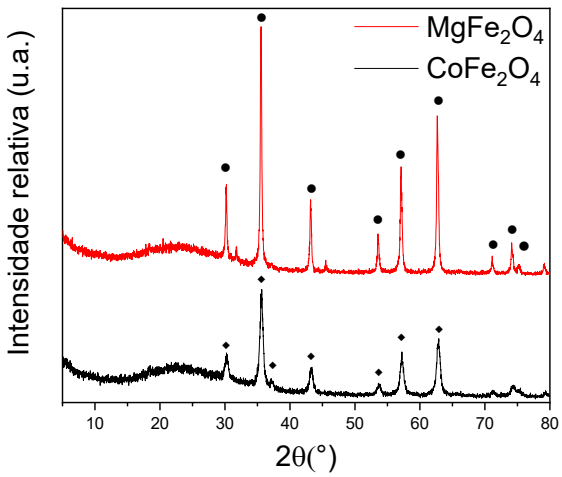
(a) (b)

5.2. Caracterizações

5.2.1. Difração de raios X

As ferritas de cobalto ($CoFe_2O_4$) e de magnésio ($MgFe_2O_4$) foram caracterizadas por difração de raios X e os padrões de difração obtidos podem ser observados na Figura 17.

Figura 17. Padrão de difração dos materiais $CoFe_2O_4$ (●) e $MgFe_2O_4$ (♦)



O material $CoFe_2O_4$ apresenta picos em 30, 35, 43, 53, 57, 62, 71°, referentes aos planos (220), (311), (400), (422), (511) e (440) relacionados a ferrita de cobalto, JCPDS 02-1045, de

grupo espacial Fd3m e estrutura cúbica, corroborando com os valores encontrados na literatura[111].

O material $MgFe_2O_4$ apresentou picos em 30, 35, 43, 53, 57, 62, 74 e 75°, referentes aos planos (220), (311), (400), (422), (511), (400), (620), (533) e (622) da ferrita de magnésio JCPDS 36-0398, de grupo espacial Fd3m e estrutura cúbica que também corroboraram com os valores encontrados na literatura[19].

Utilizando-se a equação de Scherrer foram calculados os tamanhos de cristalitos para os dois materiais. Consideraram-se os picos de maior intensidade para o cálculo da largura a meia altura, sendo este o pico encontrado em 35° em ambos os materiais. Com base nos cálculos realizados encontraram-se valores de aproximadamente 14,1 nm e 29,8 nm para o $CoFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$, respectivamente.

A Tabela 1 compara os valores encontrados neste trabalho com os relatados na literatura e é possível observar que os tamanhos de cristalitos calculados são próximos de valores encontrados em trabalhos que utilizam diferentes métodos de síntese. Nota-se que o resultado observado para o $CoFe_2O_4$ apresenta valores próximos aos obtidos por Gupta *et al* (2020)[111], o que é satisfatório, uma vez que o autor utiliza surfactantes como *templates,* que além de aumentar o custo do material, também aumenta o número de reagentes utilizados durante a síntese. A rota de síntese adotada no presente trabalho foi adaptada da síntese proposta por Allaedini *et al* (2015)[16] e percebe-se que o resultado obtido apresentou um tamanho de cristalito inferior ao encontrado na síntese livre de *templates* proposta pelo autor. A ferrita de magnésio apresenta diferentes tamanhos de cristalito relatados na literatura, e observou-se que o valor calculado é inferior do que alguns valores observados por Dalt *et al* (2011)[124] e superior aos encontrados por Uddin e Jeong (2022)[19], o que indica que apesar do não uso de *templates* foi possível a obtenção de um material com tamanho de cristalito semelhante aos encontrados na literatura.

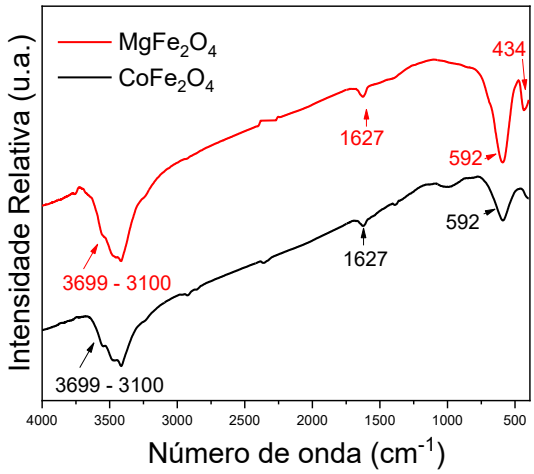
Tabela 1. Comparação de valores de tamanho de cristalito encontrados nesse trabalho e na literatura

Material	Método de síntese	Pico analisado	Tamanho de cristalito (nm)	Referência
$CoFe_2O_4$	Hidrotermal	(311)	14,1	Este trabalho
	Precipitação	(311)	10,5-14,3	Gupta *et al* (2020)[111]
	Precipitação	(311)	32-65	Mushtaq *et al* (2016)[156]
	Hidrotermal	(311)	34	Allaedini *et al* (2015)[16]
$MgFe_2O_4$	Hidrotermal	(311)	29,8	Este trabalho
	Solvotermal	(220), (311), (400), (511) (440)	4,5-5,8	Uddin e Jeong (2022)[19]
	Precipitação	-	9-59	Dalt *et al* (2011)[124]

5.2.2. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas por meio de pastilhas de KBr e os espectros obtidos podem ser observados na Figura 18.

Figura 18. Espectros de absorção na região do infravermelho do $CoFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$



Os espectros obtidos para ambos os materiais apresentam bandas semelhantes. As bandas encontradas entre 3699 e 3100 cm^{-1} e em 1627 cm^{-1} são referentes às vibrações de estiramento e deformação angular dos grupos O-H ($\upsilon_{(OH)}$ e $\delta_{(OH)}$, respectivamente)[16,19,109]

indicando a presença de água adsorvida na superfície do $CoFe_2O_4$ e do $MgFe_2O_4$. As bandas observadas abaixo de 600 cm^{-1} são bandas características das ferritas e são referentes aos estiramentos dos sítios tetraétricos e octaétricos do espinélio das ferritas, sendo a banda presente em 592 cm^{-1} referente à vibração do Fe-O dos sítios tetraédricos e a banda em 434 cm^{-1}, presente no $MgFe_2O_4$, referente às vibrações Mg-O e Fe-O dos sítios octaédricos[16,19,109,156].

5.2.3. Fluorescência de raios X

A análise por FRX possibilitou a determinação da composição elementar do $CoFe_2O_4$ como mostrado na Tabela 2. Não foi possível determinar a composição da ferrita de magnésio já que devido a uma limitação da técnica não é possível detectar a presença de magnésio na amostra.

Tabela 2. Composição experimental e teórica do material $CoFe_2O_4$

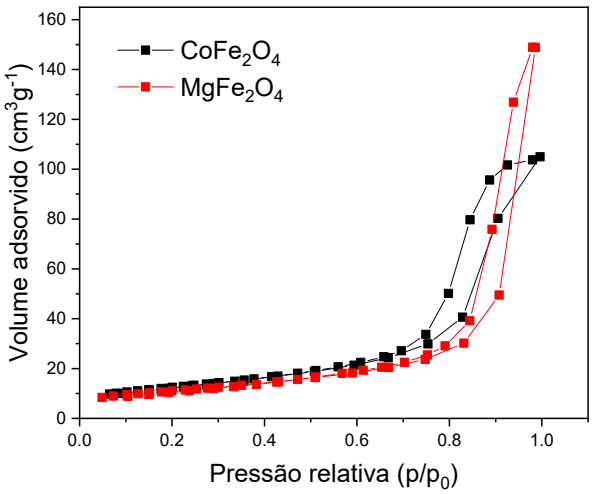
	Co (%)	**Fe(%)**	**Outro (%)**
Experimental	33,6	65,2	1,2
Teórico	33,3	66,7	-

Com o resultado do FRX foi possível observar que a amostra apresentou uma composição compatível ao esperado, sendo pouco mais de 65% de ferro e 33% de cobalto. Esse resultado é satisfatório, uma vez que o número de mols de ferro na ferrita é o dobro do cobalto ($CoFe_2O_4$). Notou-se também que a quantidade de impureza encontrada foi baixa, sendo apenas 1,2%.

5.2.4. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio

As curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio são observadas na Figura 19. A área superficial (calculada pelo método BET) e o diâmetro de poros são mostrados na Tabela 3.

Figura 19. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os materiais $CoFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$



Observando-se as curvas da isoterma de adsorção e dessorção de N_2 (Figura 19) dos materiais é possível perceber que as curvas possuem um comportamento típico de isotermas do tipo V que, segundo a IUPAC [157], pode ser atribuída a materiais microporosos (microporos < 2nm). O material $CoFe_2O_4$ apresentou uma área superficial, calculada pelo método BET, de 44 $m^2\ g^{-1}$, enquanto o $MgFe_2O_4$ apresentou uma área de 38 $m^2\ g^{-1}$. Ambos os materiais apresentaram área superficiais relativamente baixas, o que era esperado uma vez que se trata de óxidos. Ivanets *et al.* (2022)[109] sintetizou uma ferrita de magnésio cuja área superficial foi de 59 $m^2\ g^{-1}$ e o diâmetro de poro 9 nm. Já Adeleke *et al.* (2023)[21] sintetizou uma ferrita de cobalto e obteve uma área superficial de aproximadamente 16 $m^2\ g^{-1}$ e diâmetro de poro de 34 nm. Diante disso, nota-se que os valores encontrados nesse trabalho estão satisfatórios. Os valores de área superficial e diâmetro de poro calculados pelo método BET e BJH, respectivamente, e valores encontrados na literatura podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3. Área superficial e tamanho de poro calculados para os materiais sintetizados e comparação com valores encontrados na literatura

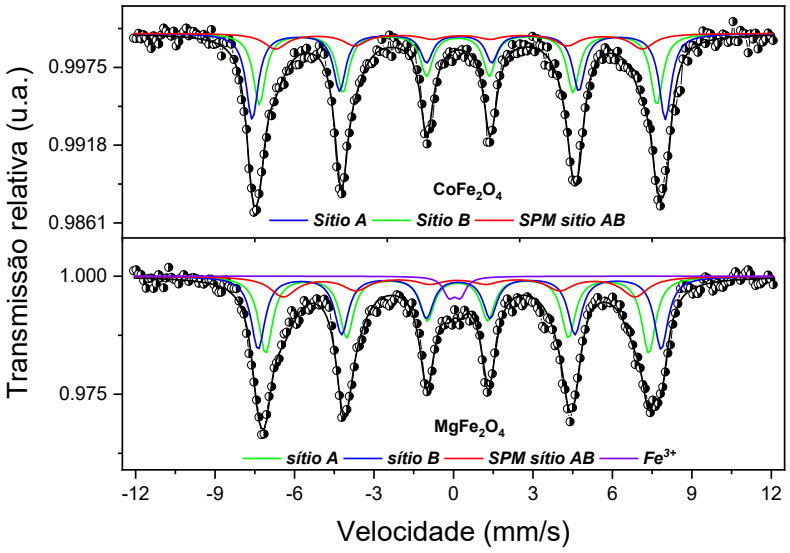
	Área superficial ($m^2\ g^{-1}$)[a]	**Diâmetro de poro (nm)[b]**	**Referência**
$CoFe_2O_4$	44	8,5	Este trabalho
$MgFe_2O_4$	38	8,7	Este trabalho
$MgFe_2O_4$	59	9	Ivanets *et al.* (2022)[109]
$CoFe_2O_4$	16	34	Adeleke *et al.* (2023)[21]

[a] BET - Brunauer-Emmett-Teller, [b] BJH - Barrett–Joyner–Halenda

5.2.5. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer são observados na Figura 20.

Figura 20. Espectro Mössbauer dos materiais $CoFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$



A partir do resultado obtido foi possível determinar as porcentagens relativas das fases presentes nos materiais $CoFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$ como pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros hiperfinos determinados para o $CoFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$

Amostra	Compostos/fase	δ (mm/s) (± 0,05)	Δ/2ξq (mm/s)	BHF (T) (± 0,2)	Área (%)
$CoFe_2O_4$	$CoFe_2O_4$	(A) 0,27	0,04	46,5	37
		(B) 0,30	-0,01	48,3	38
	SPM (A) E (B)	0,34	-0,07	42,5	25
	$MgFe_2O_4$	(A) 0,24	0,02	44,8	36
$MgFe_2O_4$		(B) 0,30	-0,05	47,1	34
	SPM (A) E (B)	0,28	0,04	41,1	28
	Fe^{3+}	0,14	0,43	-	2

Sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B); *SPM* – Menor tamanho de partícula, exibem linhas alargadas e campos hiperfinos colapsados dos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), sugerindo comportamento superparamagnético em temperatura ambiente.

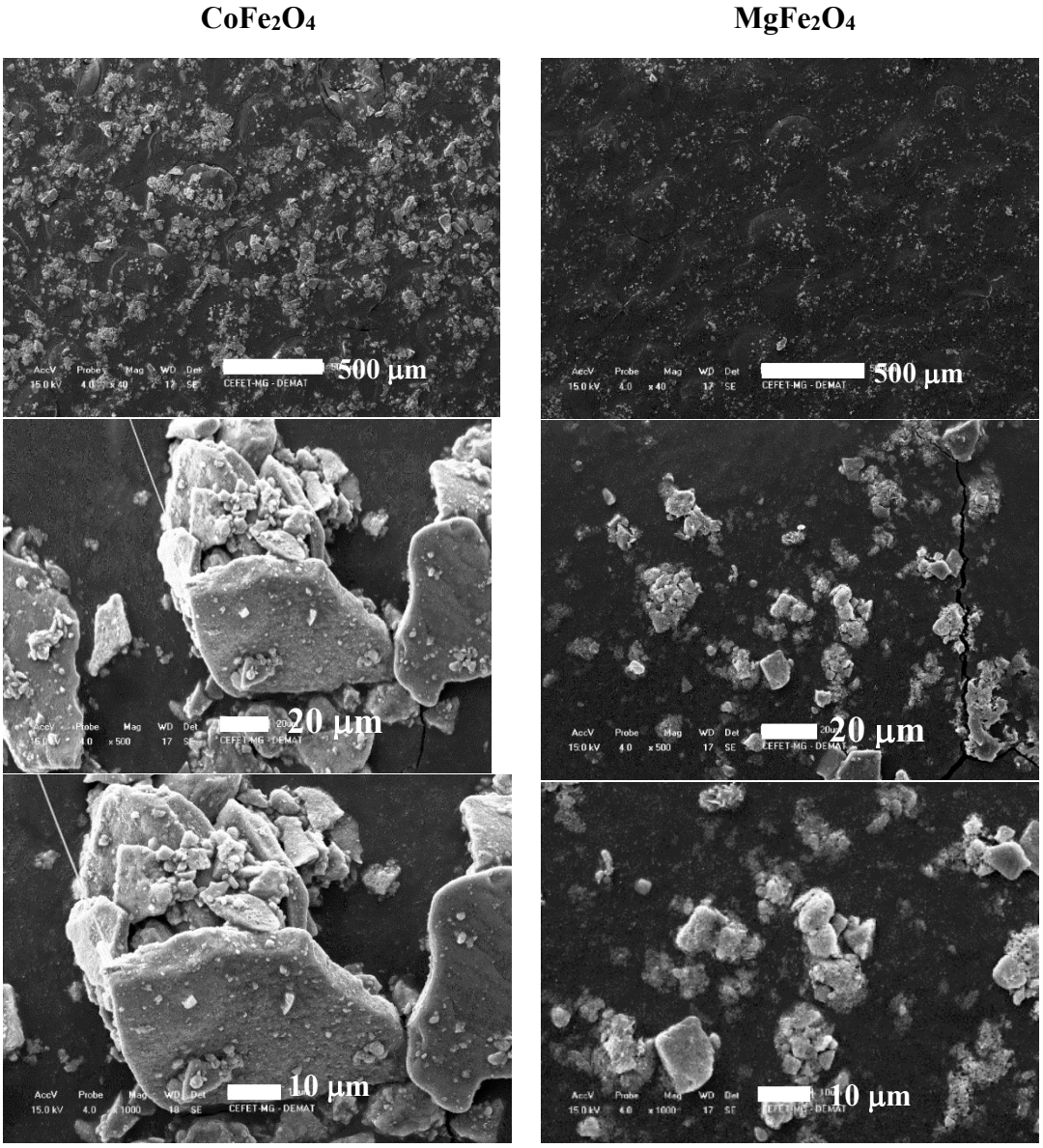
Com base nos valores obtidos, foi possível observar que ambas as ferritas possuem partículas de menor tamanho que sugerem um comportamento superparamagnético, sendo essa fase referente a 25% no $CoFe_2O_4$ e 28% no $MgFe_2O_4$. O material $CoFe_2O_4$ tem porcentagens

de sítios octaédricos e tetraédricos ocupados pelo Fe(III) bem parecidas, sendo 37% de sítios tetraédricos e 38% de sítios octaédricos. O mesmo acontece com o $MgFe_2O_4$ que possuí 36% de sítios tetraédricos e 34% de sítios octaédricos ocupados pelo Fe(III). Esse resultado mostrou que ambas as ferritas possuem um espinélio do tipo invertido ou com um alto grau de inversão. Há também a presença de traços de Fe^{3+} (2%) no material $MgFe_2O_4$, o que sugere uma presença de óxido de ferro na amostra. Foram encontrados também partículas de menor tamanho que sugerem um comportamento superparamagnético nas duas amostras, sendo 25% para a ferrita de cobalto e 28% para a ferrita de magnésio.

5.2.6. Microscopia eletrônica de varredura

Através das imagens de MEV (Figura 21) foi possível observar que ambos os materiais apresentam forte tendência a formar aglomerados. O material $CoFe_2O_4$ possui uma distribuição heterogênea de tamanho de partícula possuindo partículas de maiores dimensões, enquanto o material $MgFe_2O_4$, apesar de apresentar heterogeneidade em sua distribuição, possui menores tamanhos de partículas quando comparado ao $CoFe_2O_4$. Ambos os materiais apresentam a superfície característica de óxidos, como era o esperado.

Figura 21. Imagens de MEV para os materiais $CoFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$



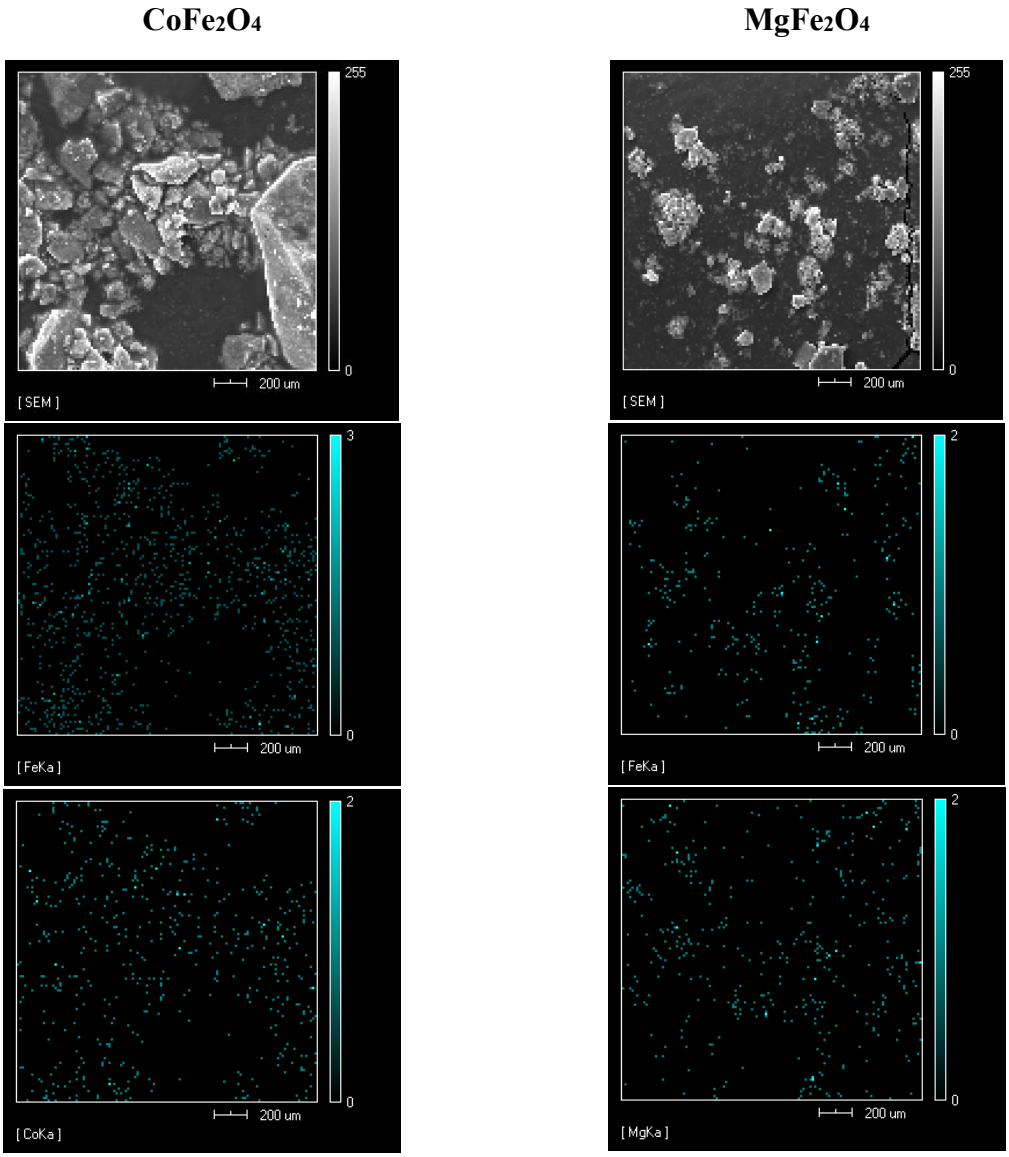
5.2.7. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

Em conjunto com a análise de MEV foi realizado o mapeamento químico para ferro, cobalto e magnésio nas ferritas e os resultados obtidos podem ser observados na Figura 22.

Através das imagens obtidas no mapeamento foi possível confirmar a presença do ferro em todas os materiais, do cobalto no $CoFe_2O_4$ e do magnésio no $MgFe_2O_4$. Foi possível observar que no material $CoFe_2O_4$, aparentemente, há mais ferro disperso em sua superfície quando comparado ao cobalto, o que era esperado uma vez que a razão de Fe:Co é 2:1 na ferrita.

Entretanto, para o material $MgFe_2O_4$ não foi possível observar com clareza essa diferença na dispersão do ferro e do magnésio.

Figura 22. Mapeamento químico para os materiais $CoFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$



5.3. Conclusões parciais

Foi possível concluir através das caracterizações que as ferritas de cobalto e magnésio foram sintetizadas com sucesso pelo método hidrotermal. O DRX confirmou as fases referentes tanto do $CoFe_2O_4$, quanto do $MgFe_2O_4$, com tamanhos de cristalito de 14,1 e 29,8 nm, respectivamente, valores bem próximos dos encontrados na literatura. Através do FTIR foi possível observar as bandas características dos estiramentos dos sítios tetraédricos e octraédicos

das ferritas. Já a espectroscopia Mössbauer, além de confirmar a obtenção das ferritas pela determinação das porcentagens dos sítios octaédricos e tetraédricos, também constatou uma porcentagem de partículas de menor tamanho de comportamento superparamagnético. Ambos os materiais exibiram comportamento magnético, indicando que podem ser utilizados como suportes magnéticos para o CeNb conforme o proposto.

Capítulo 6: Compósitos à base de ferritas e CeNb

6.1 Síntese dos compósitos

Para a obtenção dos compósitos foi proposta uma rota de baseada nas propostas por Hu *et al.* (2021)[146] e Suharyadi *et al.* (2020)[147]. O preparo dos compósitos foi feito a 120 °C durante 15 horas na estufa, no teor de 1 CeNb: 10 ferrita. O sólido obtido ao final do processo hidrotermal foi secado na estufa a 100 °C e em seguida tratado termicamente no forno a 450 °C durante 3 horas. Ao sair do forno, os materiais estavam fortemente magnéticos.

Os materiais $CoFe_2O_4$/CeNb e $MgFe_2O_4$/CeNb foram caracterizados e testados. Os materiais sintetizados podem ser observados na Figura 23.

Figura 23. Compósitos sintetizados pela via hidrotermal (a) $CoFe_2O_4$/CeNb e (b) $MgFe_2O_4$/CeNb

(a) (b)

6.2. Caracterizações

6.2.1. Fluorescência de raios X

A análise por FRX (Tabela 5) possibilitou a determinação da composição elementar do compósito com $CoFe_2O_4$. Não foi possível determinar a composição do compósito com a ferrita de magnésio já que devido a uma limitação da técnica não é possível detectar a presença de magnésio na amostra.

Tabela 5. Composição experimental e teórica do material $CoFe_2O_4$/CeNb

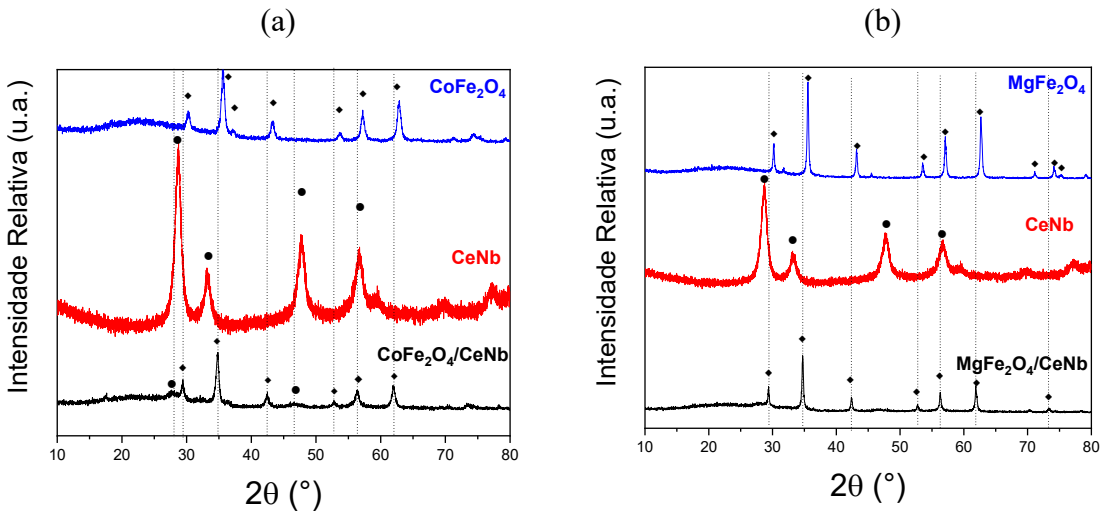
	Co (%)	**Fe (%)**	**Ce (%)**	**Nb (%)**	**Outros (%)**
Experimental	29,4	55,4	6,5	6,9	1,5
Teórica	30	60	6,6	3,3	

Observa-se que a amostra apresenta uma composição compatível ao esperado, sendo pouco mais de 55% de ferro e 29% de cobalto. Esse resultado é satisfatório, uma vez que o número de mols de ferro na ferrita é o dobro do cobalto ($CoFe_2O_4$). O teor de cério também ficou próximo do esperado, apresentando 6,5%, no entanto o teor de nióbio observado foi maior do que o esperado. Notou-se também que a quantidade de impureza encontrada foi baixa, sendo apenas 1,5%.

6.2.2. Difração de raios X

Foi realizada a análise de difração de raios X dos novos compósitos sintetizados com o objetivo de observar se houve alguma mudança significativa na estrutura dos compostos e os resultados podem ser observados na Figura 24.

Figura 24. Difratogramas dos compósitos à base de CeNb com a ferrita (a) $CoFe_2O_4$ e (b) $MgFe_2O_4$.



O material $CoFe_2O_4$/CeNb apresenta picos em 29, 34, 42, 52, 56, 62°, referentes aos planos (220), (311), (400), (422) e (511) relacionados a ferrita de cobalto, JCPDS 02-1045, de grupo espacial Fd3m e estrutura cúbica. Também foi possível perceber picos indicativos da presença do óxido de cério em 28 e 46º, acredita-se que os picos apresentaram uma baixa intensidade devido à baixa concentração do CeNb na amostra.

Já para o material $MgFe_2O_4$/CeNb apresentou picos em 29, 34, 42, 53, 56, 62 e 73°, referentes aos planos (220), (311), (400), (422), (511), (400), (620) e (533) da ferrita de magnésio JCPDS 36-0398, de grupo espacial Fd3m e estrutura cúbica. Entretando não foi

possível observar picos referentes a presença do CeNb, o que pode ser explicado pela baixa concentração do CeNb na amostra.

É possível perceber que os picos referentes às ferritas tanto de cobalto quanto de magnésio encontram-se levemente deslocados para esquerda. Nota-se também que após o processo de síntese do compósito os materiais ainda apresentam picos bem definidos.

Novamente utilizando-se a equação de Scherrer foram calculados os tamanhos de cristalitos para os compósitos sintetizados. Considerou-se os picos em 34° para o $CoFe_2O_4$/CeNb e $MgFe_2O_4$/CeNb, respectivamente, picos de maior intensidade para cada caso. Os valores encontrados foram de aproximadamente 17,2 nm e 29,2 nm para o $CoFe_2O_4$/CeNb e $MgFe_2O_4$/CeNb, respectivamente. Diante desses valores notou-se que o tamanho de cristalito do compósito baseado na ferrita de magnésio manteve o tamanho de cristalito da ferrita sozinha, enquanto o compósito baseado na ferrita de cobalto apresentou um cristalito maior quando comparado à ferrita pura (Tabela 6). Os valores encontrados são valores próximos à valores encontrados na literatura para processos de síntese semelhantes, como os valores encontrados por Suharyadi *et al.* (2020)[147] que foram entre 14 e 20 nm, aproximadamente.

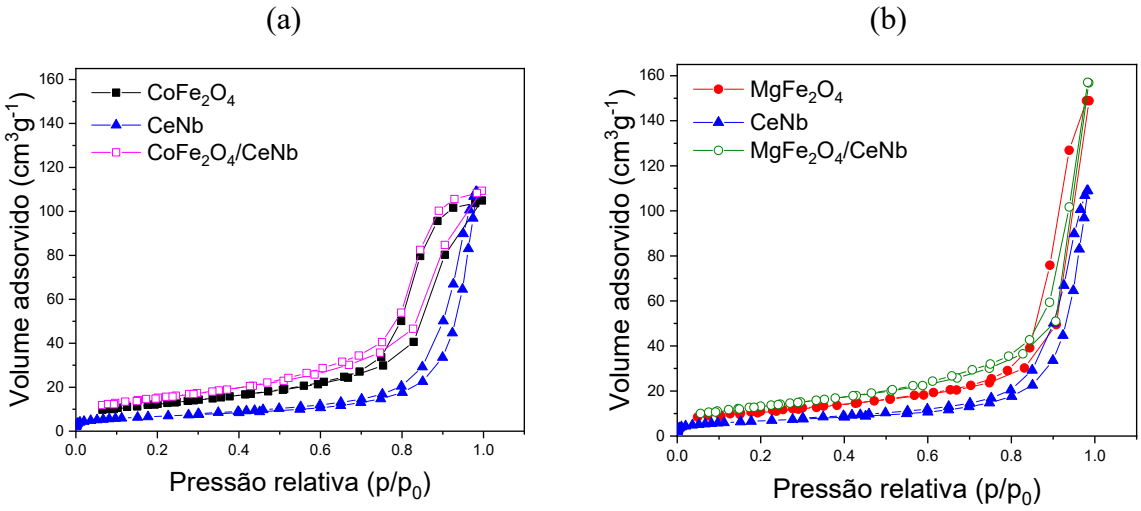
Tabela 6. Comparação de tamanho de cristalito dos compósitos com as ferritas

Material	Tamanho do cristalito (nm)
$CoFe_2O_4$	14,1
$CoFe_2O_4$/CeNb	17,2
$MgFe_2O_4$	29,8
$MgFe_2O_4$/CeNb	29,2

6.2.3. Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio

A análise de adsorção e dessorção de N_2 apenas para as ferritas, para o CeNb e para os compósitos ferrita/CeNb estão indicadas na Figura 25.

Figura 25. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para a série de materiais (a) $CoFe_2O_4$ e (b) $MgFe_2O_4$



Os materiais $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$/CeNb e $MgFe_2O_4$/CeNb possuem um comportamento típico de isotermas do tipo V, característica de material microporoso. Já o material CeNb apresenta isoterma do tipo IV, comuns em materiais mesoporosos.

Através dos cálculos BET, foram obtidos valores de área superficial de 54 $m^2\ g^{-1}$ e 47 $m^2\ g^{-1}$ para o compósito $CoFe_2O_4$/CeNb e $MgFe_2O_4$/CeNb, respectivamente, já o material CeNb apresentou uma área de 24 $m^2\ g^{-1}$. Nota-se que a adição do CeNb para o compósito, sendo observado um leve aumento na área superficial. O diâmetro de poro, calculado pelo método BJH, para o $CoFe_2O_4$/CeNb e $MgFe_2O_4$/CeNb foi de 8,5 e 2,0 nm, respectivamente, enquanto o CeNb apresentou um diâmetro de poro de 12,3 nm. A ferrita de cobalto apresentou uma redução considerável no seu diâmetro de poro, possivelmente por ter ocorrido a obstrução dos poros pelo CeNb.

Na literatura são encontrados compósitos baseados em ferrita como os do Hassanzadeh-Tabrizi *et al.* (2021)[122] que sintetizaram compósitos baseados em ferrita e hidroxiapatita e encontraram valores de até 60,39 $m^2.g^{-1}$ de área superficial e diâmetro de poro de 7 nm. Já You *et al.* (2021)[158] sintetizaram compósitos de ferrita com biocarvões e encontraram valores de área de até 83,2 $m^2.g^{-1}$ e diâmetro de poro de 4,5 nm. Comparando os resultados obtidos com os valores encontrados na literatura, percebe-se que a área superficial apresentou valores satisfatórios visto que os materiais são compostos por dois óxidos. Os valores de área superficial e diâmetro de poro calculados pelo método BET e BJH, respectivamente, e os encontrados na literatura podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7. Área superficial e tamanho de poro calculados para os materiais sintetizados

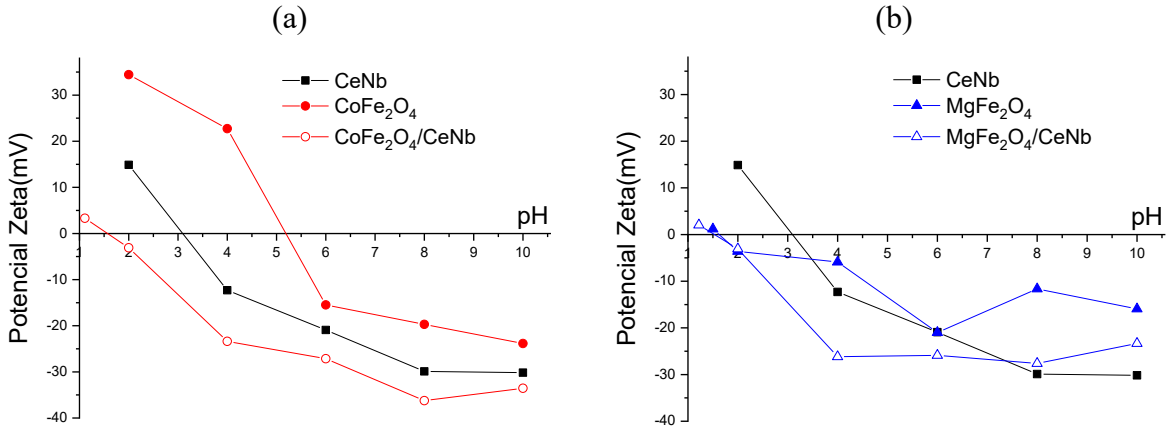
	Área superficial ($m^2\ g^{-1}$)[a]	Diâmetro de poro (nm)[b]
$CoFe_2O_4$	44	8,5
$MgFe_2O_4$	38	8,7
$CoFe_2O_4$/CeNb	54	8,5
$MgFe_2O_4$/CeNb	47	2,0
CeNb	24	12,3

[a] BET - Brunauer-Emmett-Teller, [b] BJH - Barrett–Joyner–Halenda

6.2.4. Potencial Zeta

O potencial zeta foi determinado para os materiais em diferentes pH, e os resultados podem ser observados na Figura 26.

Figura 26. Potencial zeta em função do pH para (a) $CoFe_2O_4$/CeNb e (b) $MgFe_2O_4$/CeNb



O material CeNb apresentou o ponto de carga zero (PCZ) em pH 3,1, enquanto o $CoFe_2O_4$ apresentou PCZ em pH de aproximadamente 5,2, e o material $CoFe_2O_4$/CeNb em aproximadamente 1,5 (Figura 26(a)). A ferrita de cobalto apresentou um valor de PCZ mais próximo do meio neutro, o que indica que esse material pode ser uma interessante alternativa para aplicação em substratos tanto catiônicos quanto aniônicos. No entanto, após a síntese do compósito da ferrita com o cério e nióbio, o valor do PCZ ficou abaixo do pH 2.

Já a ferrita de magnésio apresentou o PCZ em aproximadamente 1,5, assim como o material $MgFe_2O_4$/CeNb que apresentou o mesmo valor (Figura 26(b)). Na literatura são encontrados valores semelhantes aos encontrados para a ferrita de magnésio. Isso mostra que é

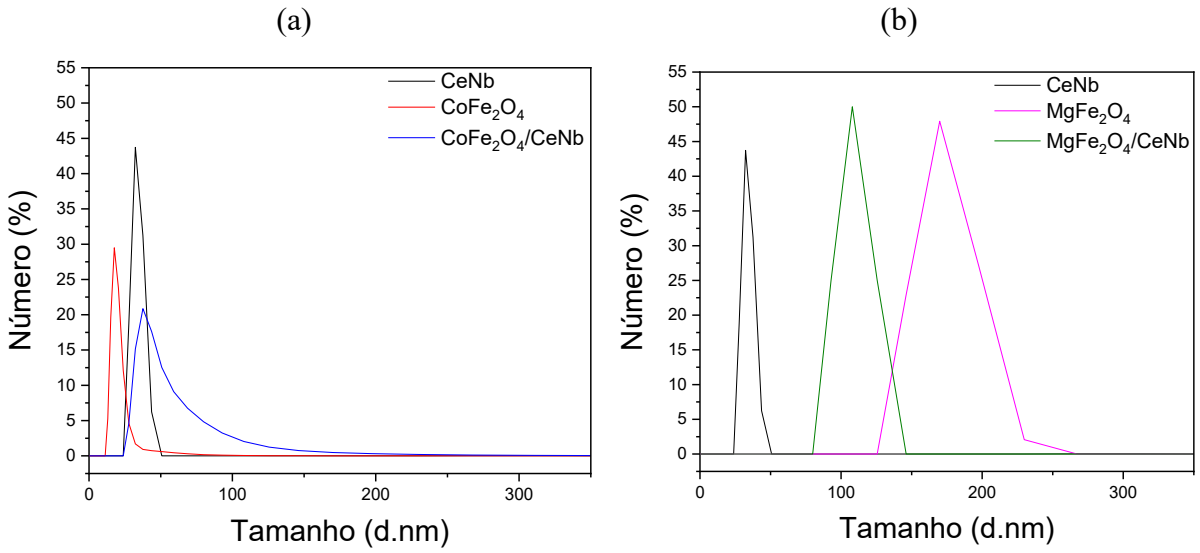
necessário um meio fortemente ácido para que ocorra a protonação dos grupos hidroxila presentes na superfície da ferrita de magnésio[159]. A formação do compósito com o CeNb não promoveu alteração significativa no PCZ da ferrita de magnésio, uma vez que o PCZ é de 1,5 e a curva apresenta o mesmo perfil da ferrita isolada.

Conforme o observado os materiais apresentaram majoritariamente a carga superficial negativa em quase toda a faixa de pH o que indica que este material é mais indicado para aplicação de adsorção de substratos catiônicos[159–161].

6.2.5. Tamanho de partícula

Também foram analisados o tamanho de partícula hidrodinâmico dos materiais (Figura 27).

Figura 27. Curvas de distribuição de tamanhos de partículas hidrodinâmico para (a) $CoFe_2O_4$/CeNb e (b) $MgFe_2O_4$/CeNb

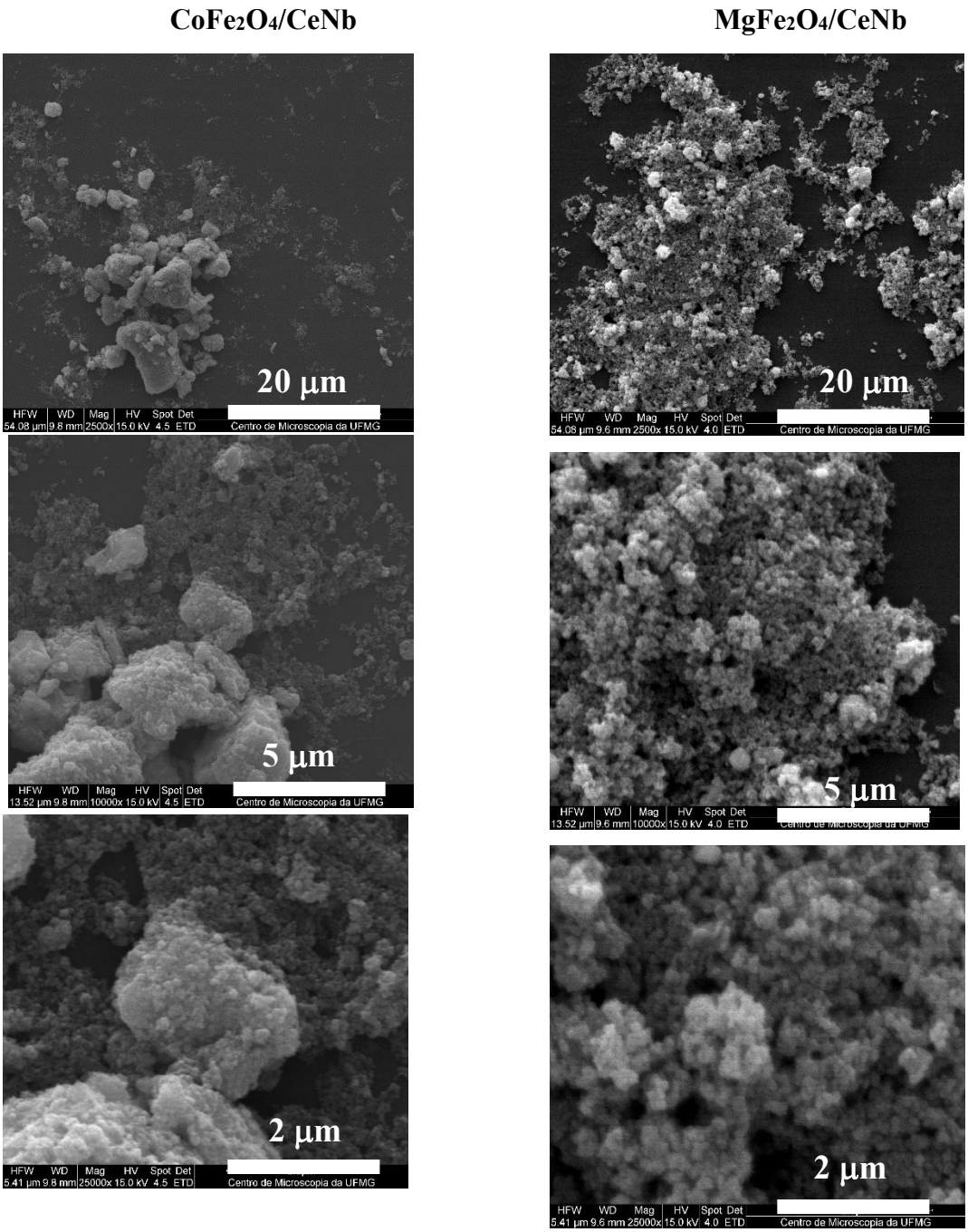


O material CeNb apresentou uma distribuição de tamanho de partículas médio de 32 nm, enquanto as ferritas e os compósitos sintetizados apresentaram tamanho de partículas de 169, 108, 37 e 18 nm para $MgFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$/CeNb, $CoFe_2O_4$/CeNb e $CoFe_2O_4$, respectivamente. Nota-se que a formação do compósito com a ferrita de cobalto apresentou um tamanho de partícula próximo do CeNb. Já o compósito com a ferrita de magnésio apresentou uma distribuição de tamanho maior do que o CeNb, o que era esperado uma vez que o $MgFe_2O_4$ apresentou uma distribuição de tamanho de partícula maior. Esses valores corroboram com que foi observado no MEV e no MET, em que as partículas do compósito com a ferrita de magnésio apresentam uma tamanho maior quando comparado com o compósito com a ferrita de cobalto.

6.2.6. Microscopia eletrônica de varredura

Foi realizada a análise de MEV com o objetivo de observar a morfologia dos materiais. As imagens obtidas podem ser observadas na Figura 28.

Figura 28. Imagens MEV para os compósitos sintetizados



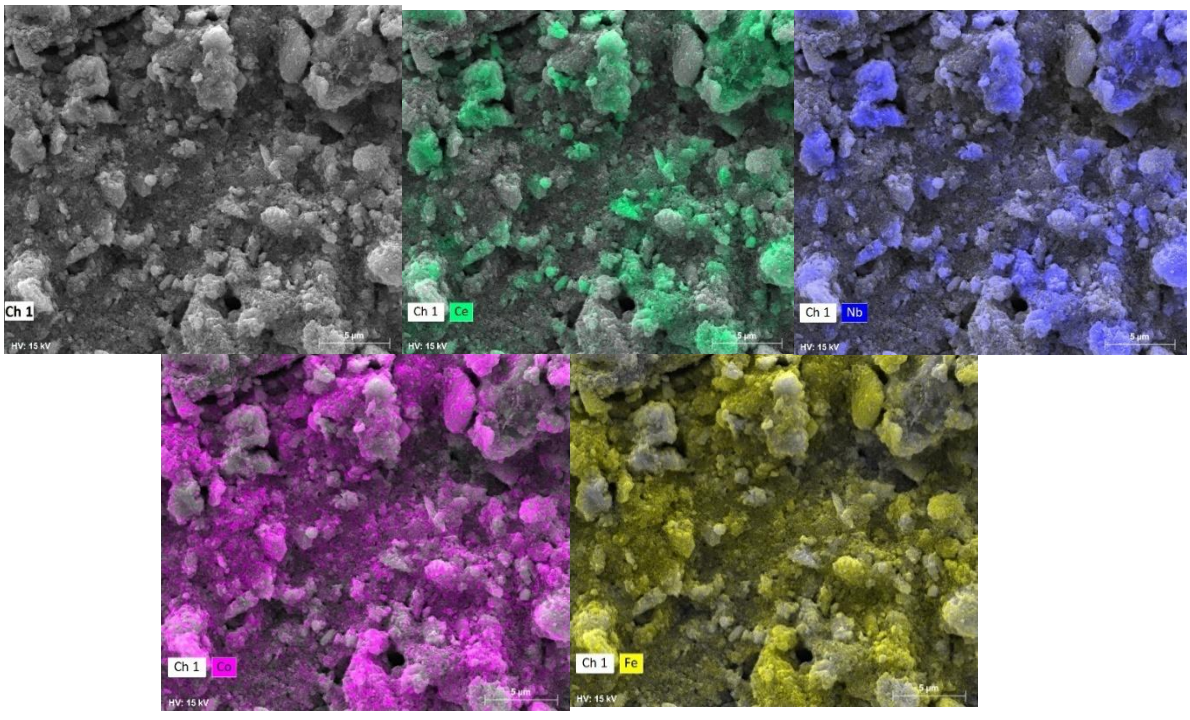
Através das imagens de MEV (Figura 28) foi possível observar que ambos os compósitos apresentam a mesma tendência em formar aglomerados e acredita-se ser devido à sua característica de óxidos. Nota-se que, aparentemente, os compósitos apresentam uma distribuição heterogênea de tamanho, assim como as ferritas, no entanto foi possível observar uma aparente redução no tamanho das partículas dos compósitos.

Foi possível observar que o compósito $CoFe_2O_4$/CeNb apresenta uma superfície um pouco diferente da observada no $CoFe_2O_4$ e acredita-se ser por causa da adição do CeNb em sua superfície, o que fez com que o compósito apresentasse uma superfície mais rugosa quando comparada à ferrita pura. O mesmo foi observado para o compósito $MgFe_2O_4$/CeNb que, apesar de apresentar aglomerados de partículas, foi possível perceber partículas de formato semelhante à esferas em sua superfície. Notou-se também uma mudança na superfície do compósito comparada a ferrita de magnésio, que apresentava uma superfície mais lisa.

6.2.7. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

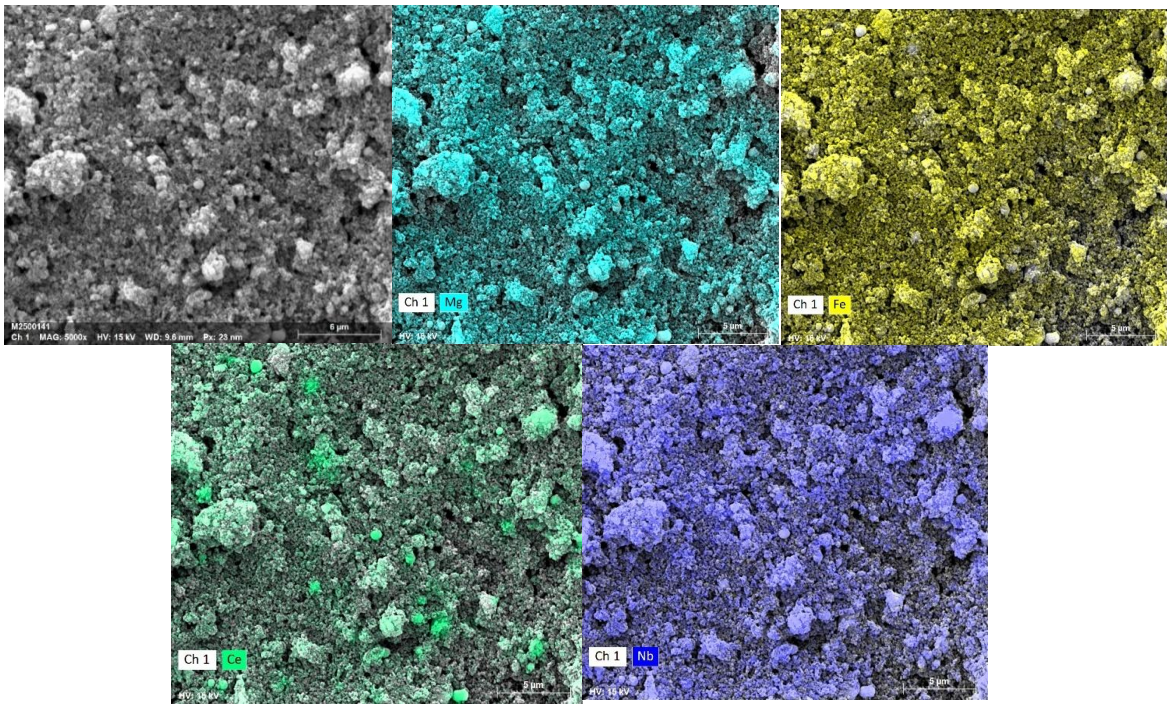
Juntamente com a análise de MEV foi realizado o mapeamento químico para ferro, cobalto, magnésio, cério é nióbio e os resultados obtidos podem ser observados nas Figura 29 e Figura 30.

Figura 29. Mapeamento químico para o material $CoFe_2O_4$/CeNb



Através das imagens obtidas foi possível confirmar a presença dos elementos ferro, cério e nióbio em todos os materiais, assim como a presença de cobalto no compósito com a ferrita de cobalto e de magnésio no compósito com a ferrita de magnésio.

Figura 30. Mapeamento químico para o material $MgFe_2O_4$/CeNb

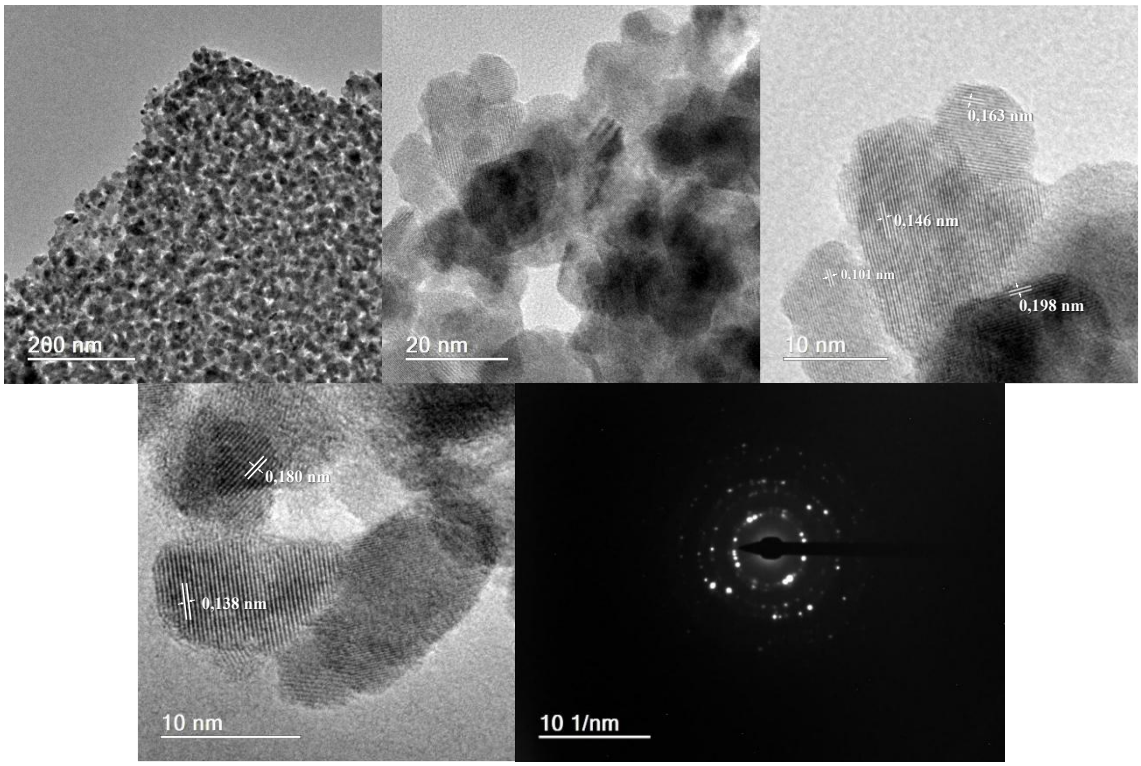


No compósito $CoFe_2O_4$/CeNb foi possível observar que o cério e o nióbio encontravam-se nas mesmas áreas da amostra, enquanto o Fe e o Co encontravam-se também juntos, porém em áreas distintas do Ce e do Nb o que indica que CeNb não está disperso de maneira homogênea sobre a amostra. Já no compósito $MgFe_2O_4$/CeNb foi possível perceber que o CeNb apresentava disperso com uma homogeneidade maior no material.

6.2.8. Microscopia eletrônica de transmissão

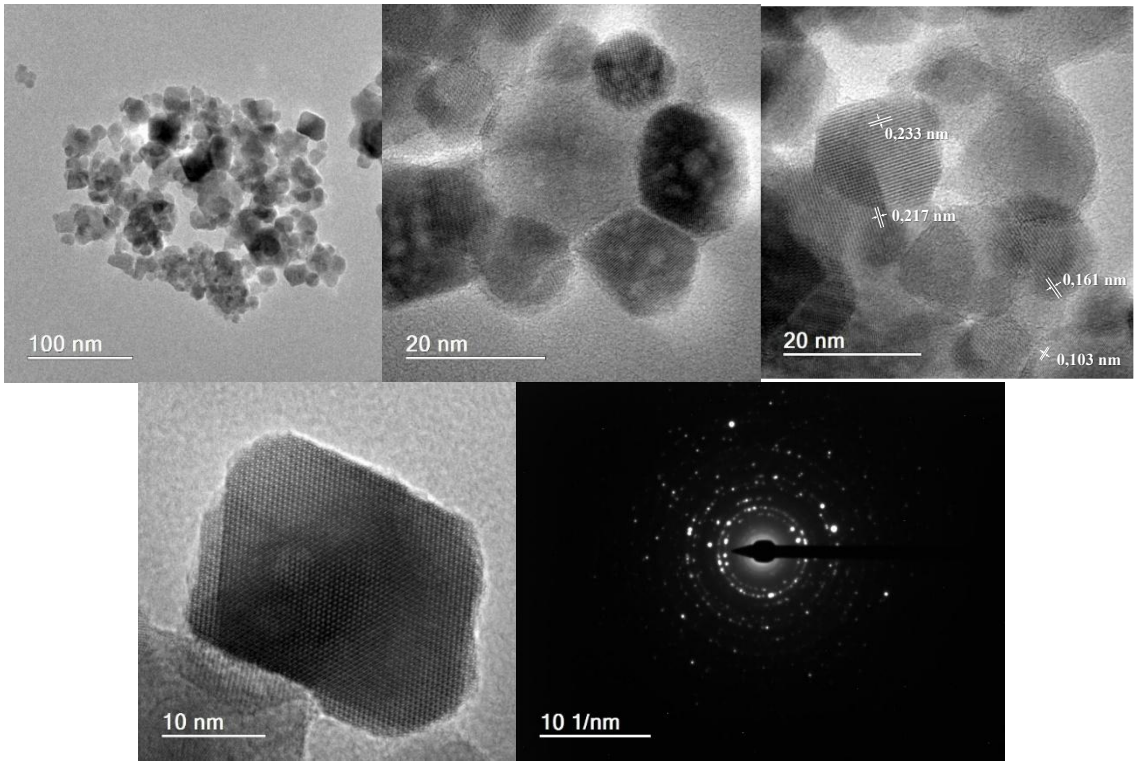
Foi realizada a análise de microscopia eletrônica de transmissão para o material CeNb e para os compósitos sintetizados, os resultados podem ser observados nas Figuras 31, 32 e 33.

Figura 31. Imagens de MET do material CeNb



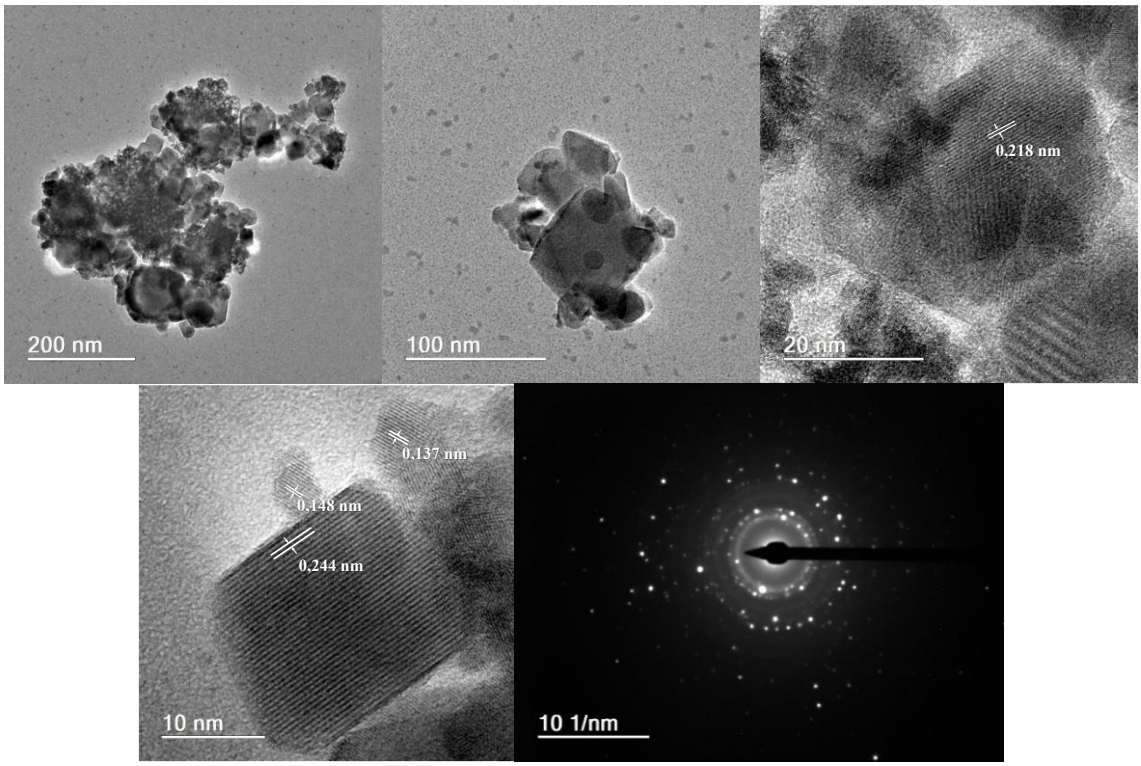
Observando-se imagens obtidas para o CeNb (Figura 31) é possível notar que as partículas apresentam uma distribuição de tamanho inferior a 30 nm, sendo observadas, o que corrobora com os valores encontrados na análise de distribuição de diâmetro de partículas. Através da aproximação da amostra foi possível observar e medir as distâncias interplanares das partículas. Na literatura são observadas distâncias interplanares maiores que 0,210 nm[142,162] para o pentóxido de nióbio, e na área analisada foram encontrados apenas valores menores, o que sugere que não há a presença do Nb_2O_5 de maneira isolada. Além disso, encontraram-se distâncias semelhantes às encontradas na literatura para o CeO_2 como a 0,160, 0,177 e 0,190 nm, que são valores próximos das distâncias encontradas para a amostra CeNb[163,164].

Figura 32. Imagens de MET do material $CoFe_2O_4$/CeNb



Já para o material $CoFe_2O_4$/CeNb (Figura 32) foi possível notar que as partículas apresentam uma distribuição de tamanhos variados, corroborando com o que foi observado no MEV, mas ainda assim apresenta partículas de tamanhos entre 20 e 30 nm, aproximadamente, o que também corrobora com os valores observados na distribuição do tamanho de partícula e com os valores calculados para o tamanho de cristalito através do DRX. Foi possível perceber uma maior homogeneidade na morfologia, sendo observadas uma maior quantidade de partículas esféricas na amostra analisada. Através da aproximação da amostra foi possível observar e medir as distâncias interplanares no compósito sintetizado, em que foram observadas distâncias superiores a 0,210 nm, valores próximos do encontrado por Gupta *et al.* (2020)[111] para a ferrita de cobalto.

Figura 33. Imagens de MET do material $MgFe_2O_4$/CeNb



Por fim, para o material $MgFe_2O_4$/CeNb (Figura 33) foi possível perceber que as partículas apresentam uma distribuição de tamanhos bem mais heterogênea quando comparadas ao CeNb e ao compósito com a ferrita de cobalto. Isso era esperado conforme o que foi observado na análise de distribuição de diâmetro de partícula, em que foi detectado uma grande variedade de diâmetros na distribuição. Foi possível perceber também que as partículas apresentam uma morfologia também heterogênea, diferentemente do observado para as outras amostras. Através da aproximação da amostra foi possível observar e medir as distâncias interplanares no compósito sintetizado, em que foram observadas distâncias superiores a 0,210 nm assim como observado para o compósito com a ferrita de cobalto, o que sugere ser referente à ferrita, enquanto as distâncias 0,13 e 0,15 nm acredita-se ser referente ao CeNb.

6.3. Conclusões parciais

Através das caracterizações foi possível confirmar a obtenção do compósito de ferrita com o cério e nióbio. A análise FRX confirmou a presença do cério e do nióbio em ambas as ferritas, o que confirma o sucesso da obtenção do compósito. A análise de espectroscopia indica que o cério e o nióbio estão dispersos nas mesmas áreas no óxido, o que indica que foi obtido

o compósito foi CeNb e não o cério e nióbio de forma isolada. A análise de DRX mostrou que não houve mudança ou degradação das ferritas após o processo hidrotermal e que os tamanhos de cristalitos calculados não apresentaram mudanças significativas após a síntese do compósito ferrita/CeNb. Através do MEV foi possível observar que houve uma mudança na superfície das ferritas após a síntese com o CeNb, o que indica que houve a deposição deste em sua superfície, também foi possível observar que os materiais apresentam a tendência de formar aglomerados, mas que através do MET foi possível notar que as partículas apresentam dimensões nanométricas. Isso corrobora com os valores encontrados para a distribuição do tamanho de partícula hidrodinâmico, que indicou que os compósitos de ferrita de cobalto e CeNb apresentavam distribuição de tamanhos próximo a 40 nm, enquanto o compósito com a ferrita de magnésio apresentou uma distribuição de tamanho maior e com média de aproximadamente 100 nm. Após a síntese, os materiais mantiveram a propriedade magnética.

Capítulo 7: Aplicações em catálise

7.1. Aplicação em catálise

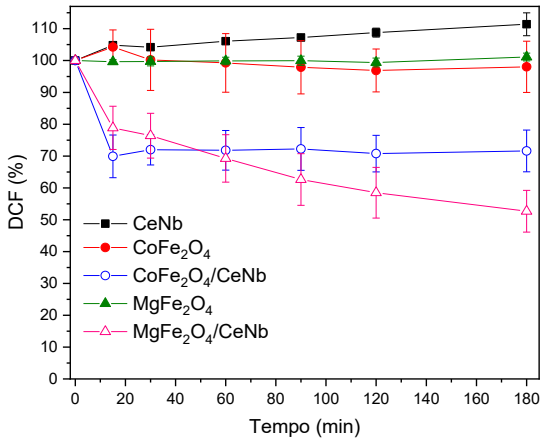
7.1.1 Testes de degradação de DCF

Inicialmente foram feitos testes de degradação do fármaco diclofenaco de sódio (DCF) com todos os materiais para determinar o melhor material. As análises foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis, e por esse motivo foi utilizado como agente oxidante o peroximonossulfato de potássio (PMS), uma vez que a presença do peróxido de hidrogênio impedia a análise da absorbância da banda do fármaco. Além disso, o radical sulfatil apresenta vantagens nos POAs quando comparado ao radical hidroxil. Enquanto o $OH^{\bullet}$ reage com contaminantes orgânicos, preferencialmente, por abstração de hidrogênio ou reação de adição, o $SO_4^{\bullet-}$ reage por transferência de elétrons, o que aumenta o seu tempo de meia-vida[165]. Outra vantagem desse radical é o fato dele ser relativamente mais estável e sofrer uma menor influência do pH do meio. Além disso, os radicais hidroxil reagem por vias não seletivas de várias etapas, reduzindo a sua eficiência nos POAs em matrizes aquosas complexas contendo ânions inorgânicos, tais como carbonato e bicarbonato, e matéria orgânica dissolvida[165]. Assim, o Peróxido dissulfato (PDS) e o Peroxido monossulfato PMS são dois oxidantes de baixo custo bastante utilizados para a produção do radical sulfatil[166]. Contudo, por formar ambos os radicais ($SO_4^{\bullet-}$ e OH•) e por apresentar maior resistência às variações de pH e de composição das matrizes aquosas, a ativação e utilização do PMS para as reações de oxidação radicalar se mostra a mais adequada para a degradação do DCF presente nos corpos hídricos[166].

Dessa forma, para a realização das análises foi eliminado o efeito de adsorção e em seguida realizadas as leituras nos tempos 0, 15, 30, 60, 90, 120 e 180 min, em triplicata e os resultados obtidos podem ser observados na Figura 34.

.

Figura 34. Resultado da cinética de oxidação de DCF 100 ppm para todos os materiais



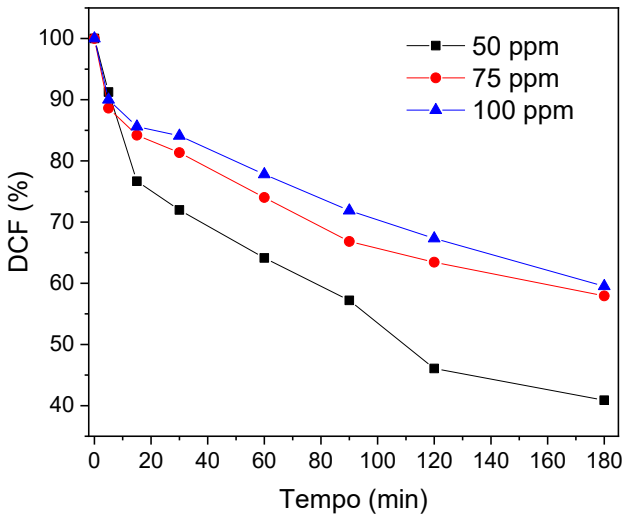
Os compósitos sintetizados apresentaram degradação de aproximadamente 48% e 29% para o $MgFe_2O_4$/CeNb e $CoFe_2O_4$/CeNb, respectivamente. Já as ferritas $CoFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$ apresentaram degradação abaixo de 2%, enquanto o CeNb não apresentou degradação. Nota-se que os erros associados à cada medida são relativamente baixos, com valores de 6% aproximadamente, o que indica que as análises foram reprodutíveis. Percebe-se também que a adição do CeNb às ferritas promoveu uma melhora na capacidade oxidativa dos materiais quando comparado aos resultados dos materiais isolados, isso pode ser devido a utilização do suporte magnético que facilitou a separação do material do meio de maneira mais efetiva. Acredita-se que devido ao seu pequeno tamanho, grande dispersão e dificuldade de separação, a análise da atividade do CeNb tenha sido prejudicada, o que não ocorreu com os compósitos, visto que a separação dos materiais do meio reacional foi facilitada pela presença das ferritas no compósito, sendo possível realizar a separação apenas com a utilização de um imã.

7.1.1.1. Análise de variáveis

Após o teste preliminar de degradação escolheu-se o material de melhor rendimento para o estudo de variáveis, com o objetivo de determinar as melhores condições reacionais para a degradação do DCF.

Para isso, realizou-se testes variando-se a concentração do DCF, a quantidade de material adicionada e a concentração de PMS adicionado. O material $MgFe_2O_4$/CeNb foi o escolhido para a realização desse teste uma vez que ele apresentou o melhor resultado no teste preliminar. O resultado obtido para o teste variando-se a concentração de diclofenaco pode ser observado na Figura 35.

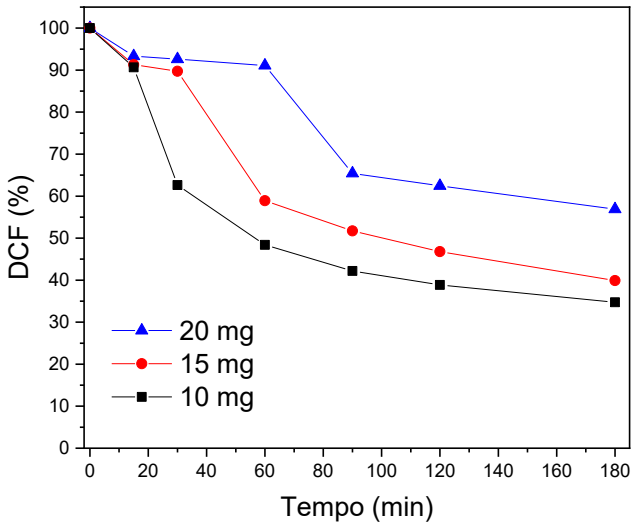
Figura 35. Resultados de degradação de DCF com a variação da concentração de DCF (100, 75 e 50 ppm) (Condições: 20 mL DCF, 15 mg material, 500 µl PMS 0,02 mol L^{-1})



A degradação foi de 41, 42 e 60% para 100, 75 e 50 ppm de DCF, respectivamente. Nota-se que houve um aumento do potencial de degradação com o decréscimo da concentração do DCF, o que é interessante, visto que os contaminantes emergentes encontram-se em baixas concentrações nos corpos hídricos, e essa baixa concentração dificulta a sua remoção do meio [167].

Após a determinação da concentração de DCF em que o material apresentou o melhor rendimento, foram feitos testes com o DCF 50 ppm e variando-se a quantidade de massa de material adicionada ao meio reacional. O resultado obtido pode ser observado na Figura 36.

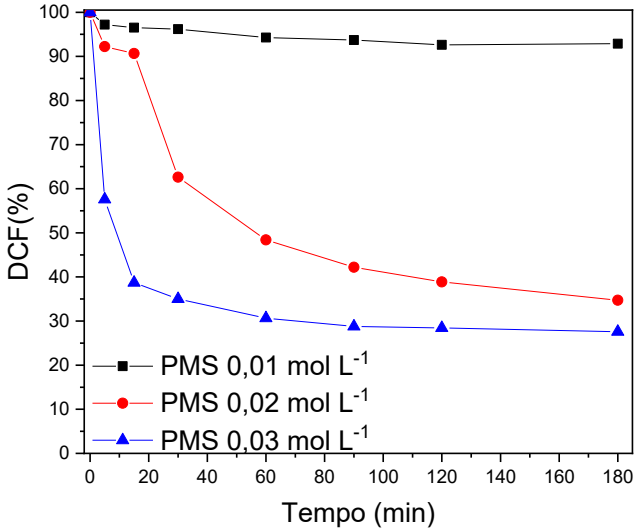
Figura 36. Resultados de degradação de DCF com a variação da massa de material (10, 15 e 20 mg) (Condições: 20 mL DCF (50 ppm), 500 µl PMS 0,02 mol L^{-1})



Os resultados obtidos foram de 65, 60 e 43% de degradação para as quantidades de 10, 15 e 20 mg de material, respectivamente. Assim foi possível observar que a menor quantidade de material no meio apresentou o melhor resultado observado. Isso pode ter ocorrido devido à maior quantidade de material atrapalhar a interação entre os sítios ativos do material e o contaminante, dificultando a degradação. Dessa forma, a quantidade de 10 mg de material foi escolhida para dar prosseguimento aos testes, e calculou-se a quantidade ótima de mg de DCF por g de catalisador, sendo encontrado uma quantidade de10 mg de DCF/ g de catalisador.

Por fim, realizou-se o teste com a concentração de DCF 50 ppm e 10 mg de material, variando-se a concentração do PMS. O resultado obtido pode ser observado na Figura 37.

Figura 37. Resultado da degradação de DCF com a variação da concentração de PMS (0,01, 0,02 e 0,03 mol L-1) (Condições: 20 mL DCF (50 ppm), 10 mg material, 500 µl PMS)



A degradação foi de 73, 66 e 7% de degradação para as concentrações de 0,03, 0,02 e 0,01mol l^{-1} de PMS, respectivamente. Observa-se que o aumento da concentração de PMS promoveu o aumento da degradação do DCF, o que era esperado, visto que o aumento na concentração de PMS pode possibilitar o aumento da produção do radical sulfatil ($SO_4^{\bullet-}$), o que pode aumentar a degradação do contaminante. Dessa forma foi possível determinar condições melhores para realização da degradação do DCF, obtendo-se um aumento de 48% de degradação para 73% e reduzindo-se a quantidade de material utilizado durante a reação.

Em seu trabalho Javaid *et al.* (2024)[168] realizaram a fotodegradação do DCF utilizando uma ferrita de cério dopada com antimônio, sob a irradiação de luz UV,00 de até 80% de degradação do contaminante. Já Xian *et al.* (2020)[169] utilizou diferentes ferritas para realizar a degradação do DCF com a adição do H_2O_2 como agente oxidante e obteve como resultado um valor de 35 % de degradação para a ferrita de cobalto. Diante disso, nota-se que os resultados observados para a degradação de DCF nesse trabalho são resultados promissores, visto que os 73% de degradação de DCF foram alcançados sem a incidência de radiação UV, somente com a adição do agente oxidante e o compósito.

Com base nos resultados obtidos foi realizado o estudo cinético da reação. Para isso foram utilizados os modelos de primeira, segunda e o modelo de Behnajady–Modirshahla–Ghanbery (BMG) com o objetivo de determinar qual se ajustava melhor para a determinação da ordem da reação[170]. As equações e os respectivos R^2 podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8. Equações e R^2 dos modelos cinéticos calculados para as variações de concentração de DCF

Ordem de reação	**Equação linearizada**[170]	**R^2**		
		50 ppm	**75 ppm**	**100 ppm**
Primeira ordem	$\ln C = \ln C_0 - kt$	0,9385	0,9205	0,9523
Segunda Ordem	$1/C = 1/C_0 + kt$	0,9743	0,9564	0,9764
Behnajady–Modirshahla–Ghanbery	$t/1\ (C/C_0) = m + bt$	0,9106	0,9476	0,9412

Observando-se os resultados encontrados percebeu-se que o modelo que mais se adequou para os resultados obtidos foi o modelo de segunda ordem. Dessa forma os valores de k encontrados podem ser vistos na Tabela 9.

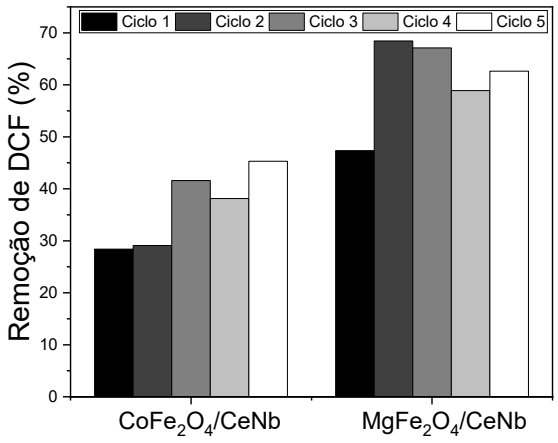
Tabela 9. Os coeficientes e as constantes R^2 do modelo cinético

	R^2	K_2
50 ppm	0,9743	$2,0 \times 10^{-4}$
75 ppm	0,9564	$5,0 \times 10^{-5}$
100 ppm	0,9764	$3,0 \times 10^{-5}$

7.1.1.2. Teste de estabilidade

Os testes de estabilidade foram realizados em cinco ciclos de 180 min e os resultados obtidos podem ser observados na Figura 38.

Figura 38. Testes de reuso para os compósitos sintetizados



Após 5 ciclos de reação, foi possível observar que ambos os materiais apresentaram um aumento no potencial oxidativo quando comparado ao primeiro ciclo reacional chegando a até 62 e 45% no último ciclo para o $MgFe_2O_4$/CeNb e $CoFe_2O_4$/CeNb, respectivamente. Esse aumento pode ser decorrente da formação de grupos mais ativos na superfície dos materiais após o primeiro ciclo reacional. Isso pode ser confirmado através de análises de DRX do sólido após a degradação, para observar se houve alguma alteração na estrutura do material entretanto ainda não foi possível a realização desses testes. Além disso, mesmo após 5 ciclos reacionais, os materiais eram facilmente separados do meio com a aproximação de um imã.

7.1.1.3. Teste de toxicidade

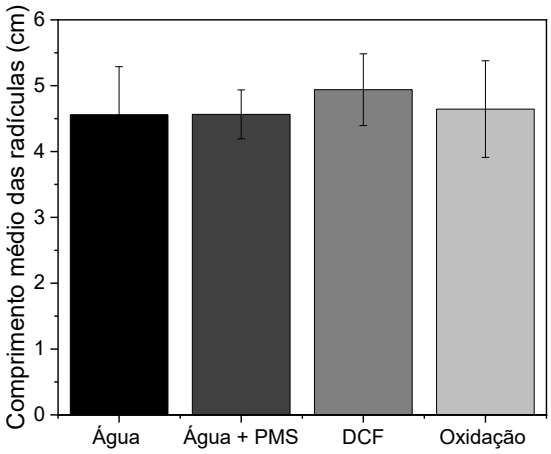
Foi realizado o teste de toxicidade para avaliação dos intermediários formados durante a reação. Para isso utilizou-se o teste de germinação das sementes de alface[149] e ao fim de cinco dias suas radículas foram medidas e utilizadas como parâmetro para determinar a toxicidade dos produtos de degradação. As sementes foram dispersas em uma placa de petri conforme pode ser observado na Figura 39 (a) e (b).

Figura 39. Placas de petri utilizadas para o teste de toxicidade no (a) primeiro dia e no (b) quinto dia

(a) (b)

As radículas das sementes foram medidas com o auxílio de uma régua e os valores dos seus comprimentos podem observados na Figura 40.

Figura 40. Comprimento médio das radículas no quinto dia de experimento



Foram realizados testes das sementes em contato com água destilada, o qual chamamos de controle. Já o teste com água e PMS tinha o objetivo de avaliar o efeito da presença do PMS no crescimento das sementes. Por fim, os testes com a solução de DCF e a alíquota de oxidação possibilitaram uma comparação do efeito de toxicidade do fármaco antes da oxidação e após o processo oxidativo.

Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados do teste de germinação, o índice de crescimento relativo e o índice de germinação percentual

Amostra	Número de sementes germinadas	Média do comprimento da radícula (cm)	ICR	IG%
Água destilada	20	4,6	1,00	100
Água + PMS	20	4,6	1,00	100
DCF	20	4,9	1,08	108
Alíquota da Oxidação	20	4,6	1,02	102

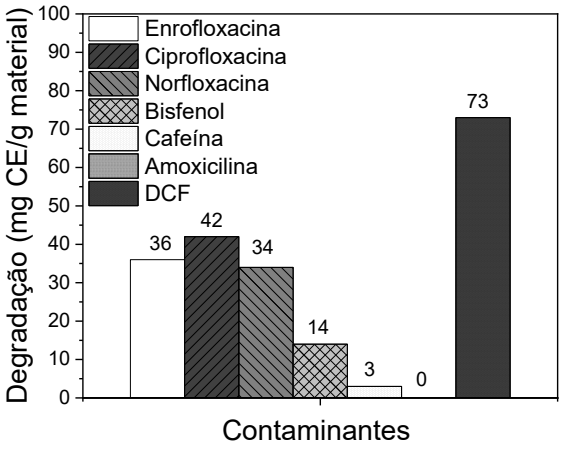
As sementes em contato com a água destilada (controle) apresentaram um crescimento médio de raízes de 4,6 cm, assim como as em contato com água e PMS e a alíquota de oxidação. Já as sementes em contato com o DCF apresentaram um crescimento médio de 4,9 cm e um índice de germinação de 108%. Nota-se que o crescimento médio das sementes em contato com a alíquota de oxidação foi o mesmo que o do controle, o que indica que os produtos de degradação não apresentaram toxicidade. Apesar das sementes que ficaram em contato com o DCF terem apresentado um crescimento maior quando comparado aos demais, autores relatam em seus trabalhos que valores de ICR entre 0,8 e 1,2 sugerem não haver efeitos significativos quanto a toxicidade ou ao aumento de crescimento das sementes[149,171,172].

7.1.2 Testes com outros contaminantes

Após as realizações dos testes com o anti-inflamatório DCF foram realizados testes com outros contaminantes utilizando-se o melhor material ($MgFe_2O_4$/CeNb), com o objetivo de avaliar o potencial oxidativo do material para outros CEs.

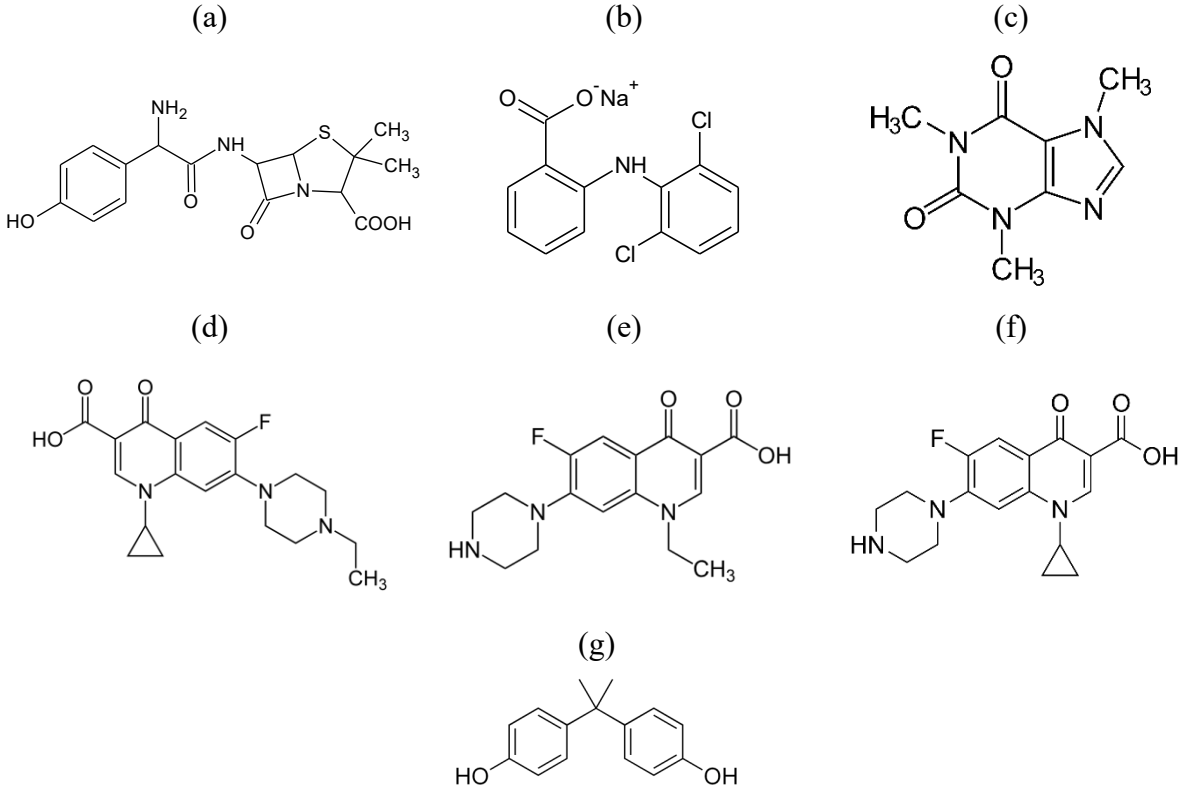
Foram avaliados o potencial oxidativo deste em reações com antibióticos do grupo das fluoroquinolonas: ciprofloxacina, norfloxacina e enrofloxacina. Avaliou-se também a capacidade oxidativa com o antibiótico amoxicilina, além dos contaminantes bisfenol A e cafeína. E os resultados obtidos podem ser observados na Figura 41.

Figura 41. Degradação de diferentes contaminantes utilizando o material $MgFe_2O_4$/CeNb



Com o resultado foi possível observar que o material apresentou 36, 42 e 34 mg CE/g material de degradação para os antibióticos enrofloxacina, ciprofloxacina e norfloxacina, respectivamente. Já para o Bisfenol A a degradação foi de aproximadamente 14 mg CE/g material, enquanto para cafeína apresentou 3 mg/g de degradação e para a amoxicilina não houve degradação. Observa-se que entre os antibióticos do grupo das fluoroquinolonas o compósito apresentou uma degradação semelhante, o que era esperado visto a semelhança entre a estrutura molecular dos compostos. Foi possível perceber que o melhor resultado obtido foi para o DCF, entretanto será necessário a realização de outros testes para a correta compreensão desse comportamento. Uma das possíveis justificativas para esse comportamento é a estrutura da molécula dos contaminantes como pode ser visto na Figura 42. Observando-se a estrutura das moléculas dos contaminantes, nota-se que, entre os CEs estudados, apenas o DCF apresenta carga, e essa pode ser uma razão da diferença de degradação quando comparado aos outros contaminantes. No entanto, para que essa comparação possa ser confirmada seria necessário realizar a análise de variáveis para os outros CEs para determinar a melhor condição de degradação de cada um.

Figura 42. Estrutura molécular da (a) amoxicilina, (b) diclofenaco de sódio, (c) cafeína, (d) enrofloxacina, (e) norfloxacina, (f) ciprofloxacina e (g) bisfenol A



7.2. Conclusões parciais

Após os resultados obtidos foi possível constatar na síntese hidrotermal foi possível obter compósitos magnéticos de ferritas e o CeNb, que foram caracterizados por DRX, o que mostrou que após a síntese não ocorreu mudanças nas fases referentes às ferritas. Foi possível observar que a imobilização do CeNb nas ferritas promoveu um pequeno aumento na área superficial quando comparado à área superficial das ferritas e do CeNb isolados. A análise de potencial zeta mostrou que os materiais possuem carga negativa majoritariamente em sua superfície através da curva em diferentes pH. Foi determinado também o tamanho de partícula hidrodinâmico dos materiais, que constatou que tanto o CeNb, quanto a ferrita de cobalto e o compósito $CoFe_2O_4$/CeNb apresentam diâmetros inferiores a 100 nm, enquanto as ferritas de magnésio e o seu compósito apresentaram diâmetros próximos a 100 nm. O que foi confirmado através do MET, onde foi possível observar partículas de até 10 nm para os materiais. Com o MEV foi possível perceber uma mudança na superfície dos compósitos quando comparados às ferritas, além disso foi possível confirmar através do EDS a presença do Ce, Nb, Fe, Co e Mg

nos materiais, assim como observar que a distribuição do CeNb na ferrita de magnésio se apresenta de maneira homogênea.

Ao serem aplicados em testes de degradação de DCF os materiais apresentaram promissores resultados de 48% de degradação para o material $MgFe_2O_4$/CeNb que chegaram a até 73% após os testes de análise de variáveis. O teste de variação de pH também mostrou que o pH de melhor potencial de degradação é o do meio, não sendo necessário ajustes. Já o teste de toxicidade mostrou que os produtos de degradação não apresentam efeitos significativos quanto a toxicidade. Foram realizados testes com outros contaminantes além do DCF, que mostraram que o material $MgFe_2O_4$/CeNb apresentou degradação entre 17 e 21% para os antibióticos do grupo das quinolonas, não apresentou atividade para amoxicilina e apresentou atividade de 3 e 7% para o bisfenol e cafeína, respectivamente.

Capítulo 8: Conclusões

No presente trabalho foram sintetizados compósitos magnéticos de óxido de cério dopado com nióbio (CeNb), utilizando-se ferritas de cobalto(II) e magnésio(II) como imobilizadores do CeNb. Para isso, as ferritas foram sintetizadas pelo método hidrotermal e caracterizadas por diferentes técnicas. O DRX que confirmou a obtenção do $CoFe_2O_4$ e do $MgFe_2O_4$, com tamanhos de cristalitos de 14 e 29 nm. O FTIR detectou os estiramentos dos sítios tetraédricos e octaédricos característicos de ferritas. A espectroscopia Mössbauer também detectou os sítios tetraédricos e octaédricos das ferritas, além de ser observadas partículas de menor tamanho que sugerem o comportamento superparamagnético dos materiais.

Os compósitos magnéticos foram sintetizados e caracterizados pelo método hidrotermal, e no DRX não foram observadas fases segregadas, o que possibilitou o cálculo do tamanho de cristalito, sendo encontrados valores de 17 e 29 nm para $CoFe_2O_4$/CeNb e $MgFe_2O_4$/CeNb, respectivamente. A análise fisissorção de nitrogênio mostrou que os compósitos apresentaram uma área superficial próxima dos valores encontrados para as ferritas sozinhas, indicando que não houve obstrução dos poros após a formação do compósito. A curva de potencial zeta mostrou que os materiais sintetizados apresentam predominantemente a carga superficial negativa em meio neutro. O MEV mostrou houve uma mudança na superfície de ambos os compósitos, se comparados às ferritas. Já o EDS mostrou que para o material $CoFe_2O_4$/CeNb as áreas que foram detectadas o Ce e o Nb no mapeamento são distintas das áreas em que foram detectados o Co e o Fe, o que sugere que o CeNb não se apresenta distribuído de maneira homogênea na superfície da ferrita. Isso não foi observado para o $MgFe_2O_4$/CeNb onde percebe-se que as os elementos foram detectados de maneira homogênea na superfície da amostra.

Os compósitos sintetizados foram aplicados em reações de degradação de contaminantes emergentes. Inicialmente foi realizado o teste de DCF com o agente oxidante PMS e foram encontrados resultados de 48 e 29% para o $MgFe_2O_4$/CeNb e $CoFe_2O_4$/CeNb, respectivamente. Enquanto para as ferritas e para o CeNb isolados os resultados obtidos valores abaixo de 2% de degradação. Foi realizado o teste de toxicidade da alíquota final do melhor material ($MgFe_2O_4$/CeNb) e foi possível constatar que os produtos de degradação não apresentaram toxicidade para as sementes de alface. Diante dos resultados obtidos, aplicou-se o material cujo resultado foi melhor em reações de análise de variáveis para determinar as melhores condições para um melhor potencial oxidativo. Variaram-se a concentração da solução de DCF, quantidade de material e concentração do PMS e ao fim das análises obteve-se uma degradação de 73%. Aplicou-se também o $MgFe_2O_4$/CeNb em reação de degradação de

outros contaminantes e os resultados obtidos foram de 36, 42 e 34 mg CEs/g de material para os antibióticos Enrofloxacina, Ciprofloxacina e Norfloxacina, respectivamente. Não apresentou atividade com a amoxicilina e apresentou 14 e 3 mg CEs/g de material de atividade para o Bisfenol A e cafeína, respectivamente. É importante destacar que todos os compósitos sintetizados apresentaram facilidade para serem removidos do meio reacional, sendo completamente separados com a aproximação de um imã.

Referências Bibliográficas

(1) Cartaxo, A. da S. B.; Albuquerque, M. V. da C.; Paula e Silva, M. C. C. de; Rodrigues, R. M. M.; Ramos, R. de O.; Sátiro, J. R.; Lopes, W. S.; Leite, V. D. Contaminantes Emergentes Presentes Em Águas Destinadas Ao Consumo Humano: Ocorrência, Implicações e Tecnologias de Tratamento. *Brazilian Journal of Development* **2020**, *6* (8), 61814–61827. https://doi.org/10.34117/bjdv6n8-559.

(2) Chen, Y.; Lin, M.; Zhuang, D. Wastewater Treatment and Emerging Contaminants: Bibliometric Analysis. *Chemosphere* **2022**, *297*, 133932. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133932.

(3) Montagner, C. C.; Vidal, C.; Acayaba, R. Contaminantes Emergentes Em Matrizes Aquáticas Do Brasil: Cenário Atual e Aspectos Analíticos, Ecotoxicológicos e Regulatórios. *Quim Nova* **2017**. https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091.

(4) Mohapatra, D. P.; Kirpalani, D. M. Advancement in Treatment of Wastewater: Fate of Emerging Contaminants. *Can J Chem Eng* **2019**, *97* (10), 2621–2631. https://doi.org/10.1002/cjce.23533.

(5) Silva, R. F.; Silva, G. L.; Silva, P. T. S.; Silva, V. L. Identification and Quantification of Emerging Contaminants in Sewage Treatment Plants. *Revista Virtual de Química* **2016**, *8*. https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160053.

(6) Varjani, S. J.; Chaithanya Sudha, M. Treatment Technologies for Emerging Organic Contaminants Removal from Wastewater. In *Water Remediation. Energy, Environment, and Sustainability*; Springer, Singapore, 2018; pp 91–115. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7551-3_6.

(7) Zawadzki, P. Visible Light–Driven Advanced Oxidation Processes to Remove Emerging Contaminants from Water and Wastewater: A Review. *Water Air Soil Pollut* **2022**, *233* (9), 374. https://doi.org/10.1007/s11270-022-05831-2.

(8) Samarghandi, M. R.; Asgari, G.; Shokoohi, R.; Dargahi, A.; Arabkouhsar, A. Removing Amoxicillin Antibiotic from Aqueous Solutions by *Saccharomyces Cerevisiae* Yeast Bioadsorbent: Kinetic, Thermodynamic and Isotherm Studies. *Desalination Water Treat* **2019**, *152*, 306–315. https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23941.

(9) Khalil, A. M. E.; Memon, F. A.; Tabish, T. A.; Salmon, D.; Zhang, S.; Butler, D. Nanostructured Porous Graphene for Efficient Removal of Emerging Contaminants (Pharmaceuticals) from Water. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *398*, 125440. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125440.

(10) Olatunde, O. C.; Kuvarega, A. T.; Onwudiwe, D. C. Photo Enhanced Degradation of Contaminants of Emerging Concern in Waste Water. *Emerg Contam* **2020**, *6*, 283–302. https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.07.006.

(11) Morin-Crini, N.; Lichtfouse, E.; Fourmentin, M.; Ribeiro, A. R. L.; Noutsopoulos, C.; Mapelli, F.; Fenyvesi, É.; Vieira, M. G. A.; Picos-Corrales, L. A.; Moreno-Piraján, J. C.; Giraldo, L.; Sohajda, T.; Huq, M. M.; Soltan, J.; Torri, G.; Magureanu, M.; Bradu, C.; Crini, G. Removal of Emerging Contaminants from Wastewater Using Advanced Treatments. A Review. *Environ Chem Lett* **2022**, *20* (2), 1333–1375. https://doi.org/10.1007/s10311-021-01379-5.

(12) Dotto, G. L.; McKay, G. Current Scenario and Challenges in Adsorption for Water Treatment. *J Environ Chem Eng* **2020**, *8* (4), 103988. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988.

(13) Rout, P. R.; Zhang, T. C.; Bhunia, P.; Surampalli, R. Y. Treatment Technologies for Emerging Contaminants in Wastewater Treatment Plants: A Review. *Science of The Total Environment* **2021**, *753*, 141990. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990.

(14) Erculano da Fonseca, M.; de Freitas Batista, G.; Alves dos Santos Lima, T.; Pereira, M. C.; Mambrini, R. V. Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Cerium Oxide Nanoparticles with Improved Properties by Niobium Doping. *Microporous and Mesoporous Materials* **2025**, *391*, 113608. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2025.113608.

(15) Rocha, J. S.; Freire, T. M.; da Silva, C. S. F.; Chaves, J. M. C.; Menezes, F. L.; Amorim, L.; Viana, E.; Fechine, P. B. A.; Freire, R. M. Nanopartículas Magnéticas. In *Avanços no desenvolvimento de nanomateriais*; Fechine, P. B. A., Ed.; Imprensa universitária UFC: Fortaleza, 2020; pp 88–138.

(16) Allaedini, G.; Tasirin, S. M.; Aminayi, P. Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Synthesized by Hydrothermal Method. *Int Nano Lett* **2015**, *5* (4), 183–186. https://doi.org/10.1007/s40089-015-0153-8.

(17) Amiri, M.; Eskandari, K.; Salavati-Niasari, M. Magnetically Retrievable Ferrite Nanoparticles in the Catalysis Application. *Adv Colloid Interface Sci* **2019**, *271*, 101982. https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.07.003.

(18) Dasari, G. K.; Sunkara, S.; Gadupudi, P. C. R. One-Step Synthesis of Magnetically Recyclable Palladium Loaded Magnesium Ferrite Nanoparticles: Application in Synthesis of Anticancer Drug PCI-32765. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* **2020**, *50* (9), 753–763. https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1724147.

(19) Uddin, Md. J.; Jeong, Y.-K. Application of Magnesium Ferrite Nanomaterials for Adsorptive Removal of Arsenic from Water: Effects of Mg and Fe Ratio. *Chemosphere* **2022**, *307*, 135817. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135817.

(20) Jelokhani, F.; Sheibani, S.; Ataie, A. Adsorption and Photocatalytic Characteristics of Cobalt Ferrite-Reduced Graphene Oxide and Cobalt Ferrite-Carbon Nanotube Nanocomposites. *J Photochem Photobiol A Chem* **2020**, *403*, 112867. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112867.

(21) Adeleke, B. K.; Olalekan, O. A.; Adewuyi, A.; Jye Lau, W.; Adeyemi, O. G. Purification of Metronidazole and Penicillin-G Contaminated Water by MOF-5 Imprinted Cobalt Ferrite. *Results Chem* **2023**, *6*, 101158. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101158.

(22) Overton, O. C.; Olson, L. H.; Majumder, S. Das; Shwiyyat, H.; Foltz, M. E.; Nairn, R. W. Wetland Removal Mechanisms for Emerging Contaminants. *Land (Basel)* **2023**, *12* (2), 472. https://doi.org/10.3390/land12020472.

(23) Niu, H.; Xu, M.; Tu, P.; Xu, Y.; Li, X.; Xing, M.; Chen, Z.; Wang, X.; Lou, X.; Wu, L.; Sun, S. Emerging Contaminants: An Emerging Risk Factor for Diabetes Mellitus. *Toxics* **2024**, *12* (1), 47. https://doi.org/10.3390/toxics12010047.

(24) Bayabil, H. K.; Teshome, F. T.; Li, Y. C. Emerging Contaminants in Soil and Water. *Front Environ Sci* **2022**, *10*. https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.873499.

(25) Talib, A.; Randhir, T. O. Managing Emerging Contaminants: Status, Impacts, and Watershed-Wide Strategies. *Expo Health* **2016**, *8* (1), 143–158. https://doi.org/10.1007/s12403-015-0192-4.

(26) Ghiselli, G.; Jardim, W. F. Interferentes Endócrinos No Ambiente. *Quim Nova* **2007**, *30* (3), 695–706. https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300032.

(27) Bioquímica Brasil. *Fármacos e o organismo*. https://bioquimicabrasil.com/wp-content/uploads/2020/11/m-v.png (accessed 2024-08-06).

(28) Cardoso, M. *Pesticidas*. https://www.infoescola.com/wp-content/uploads/2011/09/pesticida.jpg (accessed 2024-08-06).

(29) Caires, E. *Cianotoxinas*. LinkedIn. https://media.licdn.com/dms/image/C4D12AQEzgvfZ4KKJ2w/article-cover_image-shrink_720_1280/0/1534254819798?e=1728518400&v=beta&t=jacx-w9U8I6Q0A5mzsZZqH5Netm7hF88NIP2nH8T2Z8 (accessed 2024-08-06).

(30) Dermato Saúde. *Cosméticos*. https://dermatosaude.com.br/wp-content/uploads/2016/02/produto-cosmetico-capa-1.jpg (accessed 2024-08-06).

(31) Tyumina, E. A.; Bazhutin, G. A.; Cartagena Gómez, A. d. P.; Ivshina, I. B. Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs as Emerging Contaminants. *Microbiology (N Y)* **2020**, *89* (2), 148–163. https://doi.org/10.1134/S0026261720020125.

(32) Guo, W.; Murphy, C.; Free, L.; Power, S.; Briciu-Burghina, C.; Richards, C.; Parle-McDermott, A.; Regan, F. Emerging Ocean Contaminant Sensing Using Antibody-Based Optical Detection. In *OCEANS 2023 - Limerick*; IEEE, 2023; pp 1–6. https://doi.org/10.1109/OCEANSLimerick52467.2023.10244530.

(33) Elshaboury, R. H.; Dilworth, T. J.; Rotschafer, J. C. Pharmacodynamics of Fluoroquinolones; 2016; pp 177–198. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3323-5_8.

(34) Chakraborty, J.; Nath, I.; Jabbour, C.; Aljammal, N.; Song, S.; Kao, C.-M.; Heynderickx, P. M.; Verpoort, F. Novel Rapid Room Temperature Synthesis of Conjugated Microporous Polymer for Metal-Free Photocatalytic Degradation of Fluoroquinolones. *J Hazard Mater* **2020**, *398*, 122928. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122928.

(35) Dhaka, S.; Kumar, R.; Deep, A.; Kurade, M. B.; Ji, S.-W.; Jeon, B.-H. Metal–Organic Frameworks (MOFs) for the Removal of Emerging Contaminants from Aquatic Environments. *Coord Chem Rev* **2019**, *380*, 330–352. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.003.

(36) Carvalho, A. C. C. de; Silva, B. F. da; Machado, A. A.; Santarossa, M. A. da S.; Paganini, W. da S. A Ocorrência de Cafeína Em Águas Superficiais Para Abastecimento Público. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* **2022**, *27* (4), 845–852. https://doi.org/10.1590/s1413-415220210201.

(37) Orefice, V.; Ceccarelli, F.; Barbati, C.; Buoncuore, G.; Pirone, C.; Alessandri, C.; Conti, F. Caffeine Improves Systemic Lupus Erythematosus Endothelial Dysfunction by Promoting Endothelial Progenitor Cells Survival. *Rheumatology* **2025**, *64* (4), 1886–1893. https://doi.org/10.1093/rheumatology/keae453.

(38) Vieira, L. R.; Soares, A. M. V. M.; Freitas, R. Caffeine as a Contaminant of Concern: A Review on Concentrations and Impacts in Marine Coastal Systems. *Chemosphere* **2022**, *286*, 131675. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131675.

(39) Li, S.; He, B.; Wang, J.; Liu, J.; Hu, X. Risks of Caffeine Residues in the Environment: Necessity for a Targeted Ecopharmacovigilance Program. *Chemosphere* **2020**, *243*, 125343. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125343.

(40) Sumaryada, T.; Nabilah, F.; Handayasari, F.; Kartono, A.; Hardhienata, H. Microplastic Contaminant Adsorption by Graphene Oxide Layer. *J Biol Phys* **2025**, *51* (1), 12. https://doi.org/10.1007/s10867-025-09677-7.

(41) Zhang, Z.; Luo, Y.; Wang, M.; Zhao, X.; Wu, W.; Peng, J.; Qu, G.; Tang, K. H. D.; Li, R. Co-Doped CeO_2 Nanocubes with Crystal Surface Engineering for Efficient Peroxymonosulfate Activation: Bisphenol A Degradation and Mechanistic Insights. *Sep Purif Technol* **2025**, *373*, 133562. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.133562.

(42) Sain, M.; Chowdhury, S. Sustainable Degradation of Bisphenol A Using a PH-Responsive TiO2/g-C3N4/RGO Photocatalyst with Easy Recovery. *Environ Res* **2025**, *282*, 122004. https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.122004.

(43) Yi, G.; Wu, X.; Tang, K. H. D.; Li, R. Microbial Degradation of Bisphenol A – A Mini-Review. *Curr Opin Environ Sci Health* **2025**, *43*, 100595. https://doi.org/10.1016/j.coesh.2025.100595.

(44) Obradović, M.; Daković, A.; Smiljanić, D.; Marković, M.; Ožegović, M.; Krstić, J.; Vuković, N.; Milojević-Rakić, M. Bentonite Modified with Surfactants—Efficient Adsorbents for the Removal of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs. *Processes* **2023**, *12* (1), 96. https://doi.org/10.3390/pr12010096.

(45) da Silva, P. M. M.; Camparotto, N. G.; Neves, T. de F.; Carrara, A. S.; Mastelaro, V. R.; Oliveira, R. L.; Prediger, P. Green Composites Based on Magnetic N-Doped Carbons: Synergetic Effect on the Simultaneous Adsorption of Emerging Contaminants from

Water. *Journal of Water Process Engineering* **2024**, *58*, 104832. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104832.

(46) Sepúlveda, M.; Musiał, J.; Saldan, I.; Chennam, P. K.; Rodriguez-Pereira, J.; Sopha, H.; Stanisz, B. J.; Macak, J. M. Photocatalytic Degradation of Naproxen Using TiO_2 Single Nanotubes. *Frontiers in Environmental Chemistry* **2024**, *5*. https://doi.org/10.3389/fenvc.2024.1373320.

(47) Moctezuma, E.; Leyva, E.; Lara-Pérez, C.; Noriega, S.; Martínez-Richa, A. TiO_2 Photocatalytic Degradation of Diclofenac: Intermediates and Total Reaction Mechanism. *Top Catal* **2020**, *63* (5–6), 601–615. https://doi.org/10.1007/s11244-020-01262-7.

(48) Yusuf, A. O.; Mohamed, G. H.; Al-Sakkaf, R.; Rodríguez, J.; Žerjav, G.; Pintar, A.; Palmisano, G. Photocatalytic Degradation of Diclofenac Amide in a Fixed-Bed Reactor Using TiO_2/β-Bi_2O_3: Process Optimization and Stability Analysis. *J Photochem Photobiol A Chem* **2024**, *450*, 115470. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115470.

(49) Gaggero, E.; Giovagnoni, A.; Zollo, A.; Calza, P.; Paganini, M. C. Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants with N-Doped TiO_2 Using Simulated Sunlight in Real Water Matrices. *Inorganics (Basel)* **2023**, *11* (11), 439. https://doi.org/10.3390/inorganics11110439.

(50) Zakrzewski, W.; Dobrzynski, M.; Dobrzynski, W.; Zawadzka-Knefel, A.; Janecki, M.; Kurek, K.; Lubojanski, A.; Szymonowicz, M.; Rybak, Z.; Wiglusz, R. J. Nanomaterials Application in Orthodontics. *Nanomaterials* **2021**, *11* (2), 337. https://doi.org/10.3390/nano11020337.

(51) Guz, A. N.; Rushchitskii, Y. Y. Nanomaterials: On the Mechanics of Nanomaterials. *International Applied Mechanics* **2003**, *39* (11), 1271–1293. https://doi.org/10.1023/B:INAM.0000015598.53063.26.

(52) Lu, K. *Nanoparticulate Materials: Synthesis, Characterization, and Processing*; John Wiley & Sons: New Jersey, 2012. https://doi.org/10.1002/9781118408995.

(53) Costa, H. P. S.; Duarte, E. D. V.; da Silva, F. V.; da Silva, M. G. C.; Vieira, M. G. A. Green Synthesis of Carbon Nanotubes Functionalized with Iron Nanoparticles and Coffee Husk Biomass for Efficient Removal of Losartan and Diclofenac: Adsorption

Kinetics and ANN Modeling Studies. *Environ Res* **2024**, *251*, 118733. https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118733.

(54) Ramírez, E.; Carmona-Pérez, D.; Marco, J. F.; Sanchez-Lievanos, K. R.; Sabinas-Hernández, S. A.; Knowles, K. E.; Elizalde-González, M. P. Comparison of MAF-32 and a One-Pot Synthesized Superparamagnetic Iron Oxide/MAF-32 Composite for the Adsorption of Diclofenac. *Materials* **2024**, *17* (10), 2269. https://doi.org/10.3390/ma17102269.

(55) Hussain, E.; Shahadat, M.; Ahtesham, A.; Nasir Mohamad Ibrahim, M. Synthesis, Characterization, and Applications of Ambi-Functional PANI/GO/MOF-Fe_3O_4 Magnetic Nanocomposite for Removing Industrial Dye and Emerging Contaminant. *Sep Purif Technol* **2024**, *351*, 128052. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128052.

(56) Fytianos, G.; Rahdar, A.; Kyzas, G. Z. Nanomaterials in Cosmetics: Recent Updates. *Nanomaterials* **2020**, *10* (5), 979. https://doi.org/10.3390/nano10050979.

(57) Liu, L.; Hao, Y.; Deng, D.; Xia, N. Nanomaterials-Based Colorimetric Immunoassays. *Nanomaterials* **2019**, *9* (3), 316. https://doi.org/10.3390/nano9030316.

(58) Prabakaran, E.; Pillay, K. Nanomaterials for Latent Fingerprint Detection: A Review. *Journal of Materials Research and Technology* **2021**, *12*, 1856–1885. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.110.

(59) Spanos, A.; Athanasiou, K.; Ioannou, A.; Fotopoulos, V.; Krasia-Christoforou, T. Functionalized Magnetic Nanomaterials in Agricultural Applications. *Nanomaterials* **2021**, *11* (11), 3106. https://doi.org/10.3390/nano11113106.

(60) Qi, R.; Cui, Y.; Liu, J.; Wang, X.; Yuan, H. Recent Advances of Composite Nanomaterials for Antibiofilm Application. *Nanomaterials* **2023**, *13* (19), 2725. https://doi.org/10.3390/nano13192725.

(61) ABDI - Associação Brasileira de Desenvolvimento Industrial. *Nanotecnologias: subsídios para a problemática dos riscos e regulação.* https://livroaberto.ibict.br/bitstream/1/624/4/Nanotecnologias_subs%C3%ADdios%20para%20a%20problem%C3%A1tica%20dos%20riscos%20e%20regula%C3%A7%C3%A3o.pdf (accessed 2024-05-06).

(62) Calaça, I. NANOTECNOLOGIA: Subsídios Para o Acompanhamento Do Tema. *Revista Brasileira de Inteligência* **2015**, No. 9, 39–50. https://doi.org/10.58960/rbi.2015.9.115.

(63) Estolano, A. M. L.; Filho, R. R. de A.; Lago, E. M. G.; Cruz, F. M. da. Exposição Às Nanopartículas No Ambiente de Trabalho e Os Riscos Potenciais à Saúde Humana: Uma Revisão Integrativa. *Revista De Engenharia E Pesquisa Aplicada* **2024**, *9* (2), 15–24.

(64) Singh, S.; Lo, S. L. Single-Phase Cerium Oxide Nanospheres: An Efficient Photocatalyst for the Abatement of Rhodamine B Dye. *Environmental Science and Pollution Research* **2017**. https://doi.org/10.1007/s11356-017-0902-5.

(65) Zhao, Y. X.; Nie, Z. W.; Shi, M. M.; Zeng, C. H.; Li, Y.; Wang, L.; Zhong, S. L. Cerium-Based Porous Coordination Polymers with Hierarchical Superstructures: Fabrication, Formation Mechanism and Their Thermal Conversion to Hierarchical CeO2. *Inorg Chem Front* **2015**. https://doi.org/10.1039/c5qi00016e.

(66) Cao, X.; Luo, B.; Wang, C.; Lu, R.; Chen, S. Effect of Graphene Oxide Loaded on TiO_2 -Nanotube-Modified Ti on Inflammatory Responses. *Phys Scr* **2024**, *99* (6), 065038. https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad49e7.

(67) Avcıoğlu, S.; Özcan, M.; Kaya, C.; Kaya, F.; Çevik, S. Production of AlN/CNT Reinforced PVA Nanofibers as a Thermal Conductive Net for Thermal Interface Applications. *Inorg Chem Commun* **2024**, *164*, 112404. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112404.

(68) Xu, H.-Y.; Li, Y.; Wang, W.-S.; Li, X.-J.; Dong, L.-M. Magnetic Nanoscale $MnFe_2O_4$ as Heterogeneous Fenton-like Catalyst for Rhodamine B Degradation: Efficiency, Kinetics and Process Optimization. *Journal of the Iranian Chemical Society* **2023**, *20* (8), 2043–2055. https://doi.org/10.1007/s13738-023-02823-9.

(69) Paschoalino, M. P.; Marcone, G. P. S.; Jardim, W. F. Os Nanomateriais e a Questão Ambiental. *Quim Nova* **2010**, *33* (2), 421–430. https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000200033.

(70) Buzea, C.; Pacheco, I. I.; Robbie, K. Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity. *Biointerphases* **2007**, *2* (4), MR17-71. https://doi.org/10.1116/1.2815690.

(71) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem Rev* **2005**. https://doi.org/10.1021/cr030063a.

(72) Altavilla, C.; Ciliberto, E. *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives.*; Altavilla, C., Ciliberto, E., Eds.; CRC Press: New York, 2011.

(73) Pan, M.; Gu, Y.; Yun, Y.; Li, M.; Jin, X.; Wang, S. Nanomaterials for Electrochemical Immunosensing. *Sensors* **2017**, *17* (5), 1041. https://doi.org/10.3390/s17051041.

(74) Zarbin, A. J. G. Química de (Nano)Materiais. *Quim Nova* **2007**, *30* (6), 1469–1479. https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000600016.

(75) Hamad, A.; Khashan, K. S.; Hadi, A. Silver Nanoparticles and Silver Ions as Potential Antibacterial Agents. *J Inorg Organomet Polym Mater* **2020**, *30* (12), 4811–4828. https://doi.org/10.1007/s10904-020-01744-x.

(76) Zor, M.; Güçlü, K.; Özyürek, M. Development of Silver Nanoparticle-Chitosan Composite Film for Determination of Total Antioxidant Capacity of Some Fruit Juices and Plant Extracts. *Journal of Taibah University for Science* **2024**, *18* (1). https://doi.org/10.1080/16583655.2024.2331436.

(77) Grouchko, M.; Kamyshny, A.; Ben-Ami, K.; Magdassi, S. Synthesis of Copper Nanoparticles Catalyzed by Pre-Formed Silver Nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* **2009**, *11* (3), 713–716. https://doi.org/10.1007/s11051-007-9324-5.

(78) Al-Zaban, M. I.; Abd El-Aziz, A. R. M. Production of Biodiesel from A *Spergillus Terreus* KC462061 Using Gold-Silver Nanocatalyst. *Green Chem Lett Rev* **2024**, *17* (1). https://doi.org/10.1080/17518253.2023.2295503.

(79) Minetto, D.; Libralato, G.; Volpi Ghirardini, A. Ecotoxicity of Engineered TiO_2 Nanoparticles to Saltwater Organisms: An Overview. *Environ Int* **2014**, *66*, 18–27. https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.01.012.

(80) Pakseresht, S.; Cetinkaya, T.; Al-Ogaili, A. W. M.; Halebi, M.; Akbulut, H. Biologically Synthesized TiO_2 Nanoparticles and Their Application as Lithium-Air Battery Cathodes. *Ceram Int* **2021**, *47* (3), 3994–4005. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.264.

(81) Praveenkumar, T. R.; Vijayalakshmi, M. M.; Meddah, M. S. Strengths and Durability Performances of Blended Cement Concrete with TiO_2 Nanoparticles and Rice Husk Ash. *Constr Build Mater* **2019**, *217*, 343–351. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.045.

(82) Davari, N.; Falletta, E.; Bianchi, C. L.; Yargeau, V.; Boffito, D. C. TiO_2 Nanotubes Immobilized on Polyurethane Foam as a Floating Photocatalyst for Water Treatment. *Catal Today* **2024**, *436*, 114725. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114725.

(83) Salameh, C.; Nogier, J.-P.; Launay, F.; Boutros, M. Dispersion of Colloidal TiO_2 Nanoparticles on Mesoporous Materials Targeting Photocatalysis Applications. *Catal Today* **2015**, *257*, 35–40. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.03.025.

(84) Paušová, Š.; Krýsa, J.; Jirkovský, J.; Forano, C.; Prevot, V.; Mailhot, G. Photocatalytic Properties of Aqueous Systems Containing TiO_2 Nanoparticles. *Catal Today* **2011**, *161* (1), 140–146. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.001.

(85) Santos, A. C.; Morais, F.; Simões, A.; Pereira, I.; Sequeira, J. A. D.; Pereira-Silva, M.; Veiga, F.; Ribeiro, A. Nanotechnology for the Development of New Cosmetic Formulations. *Expert Opin Drug Deliv* **2019**. https://doi.org/10.1080/17425247.2019.1585426.

(86) Jafari, S.; Soleimani, M.; Salehi, R. Nanotechnology-Based Combinational Drug Delivery Systems for Breast Cancer Treatment. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* **2018**, *0* (0), 1–11. https://doi.org/10.1080/00914037.2018.1517348.

(87) Lv, J.; Tian, H.; Pan, L.; Chen, Z.; Li, M.; Ghiladi, R. A.; Qin, Z.; Yin, X. Biomass Derived Carbon Dots with Antibacterial and Anti-Inflammatory Properties for the Treatment of Wound Healing. *Chem Eng Sci* **2024**, *295*, 120084. https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120084.

(88) Yang, R.; Zuo, P.; Zhang, M.; Meng, D.; Wang, B.; Zhen, T. Transglutaminase Induced Oligochitosan Glycosylation of Ferritin as a Novel Nanocarrier for Food Bioactive Molecules. *Food Hydrocoll* **2019**, *94*, 500–509. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.049.

(89) Assis, L. M. de; Zavareze, E. da R.; Prentice-Hernández, C.; Souza-Soares, L. A. de. Revisão: Características de Nanopartículas e Potenciais Aplicações Em Alimentos. *Brazilian Journal of Food Technology* **2012**. https://doi.org/10.1590/s1981-67232012005000004.

(90) Ortega, P. P.; Rocha, L. S. R.; Cortes, J. A.; Ramirez, M. A.; Buono, C.; Ponce, M. A.; Simoes, A. Z. Towards Carbon Monoxide Sensors Based on Europium Doped Cerium Dioxide. *Appl Surf Sci* **2019**, *464*, 692–699. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.142.

(91) Venkatesan, K. K.; Samikannu, S. A Two-Dimensional Nanomaterial-Based Fiber Optic Sensor for Humidity and Gas Sensing Application in-Depth Review. *Phys Scr* **2024**, *99* (6), 062005. https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad439f.

(92) Lu, W.; Guo, X.; Luo, Y.; Li, Q.; Zhu, R.; Pang, H. Core-Shell Materials for Advanced Batteries. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *355*, 208–237. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.132.

(93) El-Kady, M. M.; Ansari, I.; Arora, C.; Rai, N.; Soni, S.; Verma, D. K.; Singh, P.; Mahmoud, A. E. D. Nanomaterials: A Comprehensive Review of Applications, Toxicity, Impact, and Fate to Environment. *J Mol Liq* **2023**, *370*, 121046. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121046.

(94) Li, X.; Li, K.; Yuan, L.; Han, Z.; Yan, Z.; Xu, X.; Tang, K. Cost-Effective Preparation of High-Performance Si@C Anode for Lithium-Ion Batteries. *J Appl Electrochem* **2024**. https://doi.org/10.1007/s10800-024-02150-8.

(95) Kumari, S.; Raturi, S.; Kulshrestha, S.; Chauhan, K.; Dhingra, S.; András, K.; Thu, K.; Khargotra, R.; Singh, T. A Comprehensive Review on Various Techniques Used for Synthesizing Nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology* **2023**, *27*, 1739–1763. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.09.291.

(96) Awogbemi, O.; Ojo, A. A.; Adeleye, S. A. Advancements in the Application of Metal Oxide Nanocatalysts for Sustainable Biodiesel Production. *Discover Applied Sciences* **2024**, *6* (5), 250. https://doi.org/10.1007/s42452-024-05920-3.

(97) Wu, S.; Xing, X.; Xiong, W.; Guo, Z.; Li, H. Oxidation State Regulation of Iron-Based Bimetallic Nanoparticles for Efficient and Simultaneous Electrochemical Detection of Pb^{2+} and Cu^{2+}. *Sens Actuators B Chem* **2024**, *413*, 135908. https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135908.

(98) Paul, S.; Pradhan, S. K. Photocatalytic Dye Degradation, H_2 Evolution, Electrical and Mechanical Performances of Mechano-Synthesized Multifunctional Bi_2Te_3 Nanoparticles: Effect of Milling Time and Thermal Treatment. *Physica B Condens Matter* **2024**, *687*, 416086. https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416086.

(99) Zhang, Q.; Yang, X.; Guan, J. Applications of Magnetic Nanomaterials in Heterogeneous Catalysis. *ACS Appl Nano Mater* **2019**, *2* (8), 4681–4697. https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00976.

(100) Monisha, P.; Gomathi, S. S. Improved Photocatalytic Performance in Ce^{3+} Doped $CoFe_2O_4$ Nanoparticles by Modifying Structural, Optical, and Magnetic Properties. *Mater Sci Semicond Process* **2024**, *176*, 108328. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108328.

(101) Neto, D. M. A.; Carneiro, S. V.; Fechine, P. B. A. Introdução Aos Nanomateriais. In *Avanços no desenvolvimento de nanomateriais*; Fechine, P. B. A., Ed.; Imprensa Universitária UFC: Fortaleza, 2020; pp 11–33.

(102) Gama Cavalcante, A. L.; Dari, D. N.; Izaias da Silva Aires, F.; Carlos de Castro, E.; Moreira dos Santos, K.; Sousa dos Santos, J. C. Advancements in Enzyme Immobilization on Magnetic Nanomaterials: Toward Sustainable Industrial Applications. *RSC Adv* **2024**, *14* (25), 17946–17988. https://doi.org/10.1039/D4RA02939A.

(103) Silva, F. O.; Viol, L. C. de S.; Ferreira, D. L.; Alves, J. L. A.; Schiavon, M. A. O Estado Da Arte Da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais. *Quim Nova* **2010**, *33* (9), 1933–1939. https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000900021.

(104) Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S. Introdução à Nanotecnologia. In *NANOTECNOLOGIA aplicada a polímeros*; Embrapa: São Paulo, 2022; pp 27–47.

(105) Ijaz, I.; Gilani, E.; Nazir, A.; Bukhari, A. Detail Review on Chemical, Physical and Green Synthesis, Classification, Characterizations and Applications of Nanoparticles. *Green Chem Lett Rev* **2020**, *13* (3), 223–245. https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1802517.

(106) Chang, F.; Davies, G.-L. From 0D to 2D: Synthesis and Bio-Application of Anisotropic Magnetic Iron Oxide Nanomaterials. *Prog Mater Sci* **2024**, *144*, 101267. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2024.101267.

(107) *Reator Hidrotermal*. https://m.media-amazon.com/images/I/51GkNbM3wcL._AC_SX679_.jpg (accessed 2024-06-25).

(108) Mmelesi, O. K.; Masunga, N.; Kuvarega, A.; Nkambule, T. TI.; Mamba, B. B.; Kefeni, K. K. Cobalt Ferrite Nanoparticles and Nanocomposites: Photocatalytic, Antimicrobial Activity and Toxicity in Water Treatment. *Mater Sci Semicond Process* **2021**, *123*, 105523. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105523.

(109) Ivanets, A.; Prozorovich, V.; Roshchina, M.; Sychova, O.; Srivastava, V.; Sillanpää, M. Methylene Blue Adsorption on Magnesium Ferrite: Optimization Study, Kinetics and Reusability. *Mater Today Commun* **2022**, *31*, 103594. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103594.

(110) Kharisov, B. I.; Dias, H. V. R.; Kharissova, O. V. Mini-Review: Ferrite Nanoparticles in the Catalysis. *Arabian Journal of Chemistry* **2019**, *12* (7), 1234–1246. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049.

(111) Gupta, M.; Das, A.; Mohapatra, S.; Das, D.; Datta, A. Surfactant Based Synthesis and Magnetic Studies of Cobalt Ferrite. *Applied Physics A* **2020**, *126* (8), 660. https://doi.org/10.1007/s00339-020-03823-9.

(112) Cullity, B. D.; Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*, Segunda Edição.; John Wiley & Sons: Nova Orleans, 2009.

(113) Goldman, A. *Modern Ferrite Technology*; Springer US, 2006. https://doi.org/10.1007/978-0-387-29413-1.

(114) Kefeni, K. K.; Msagati, T. A. M.; Mamba, B. B. Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Characterisation and Applications in Electronic Device. *Materials Science and Engineering: B* **2017**, *215*, 37–55. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002.

(115) Taffa, D. H.; Dillert, R.; Ulpe, A. C.; Bauerfeind, K. C. L.; Bredow, T.; Bahnemann, D. W.; Wark, M. Photoelectrochemical and Theoretical Investigations of Spinel Type Ferrites ($M_xFe_{3-x}O_4$) for Water Splitting: A Mini-Review. *J Photonics Energy* **2016**, *7* (1), 012009. https://doi.org/10.1117/1.JPE.7.012009.

(116) Shahri, M. M. Magnetic Materials and Magnetic Nanocomposites for Biomedical Application. In *Harnessing Nanoscale Surface Interactions*; Elsevier, 2019; pp 77–95. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813892-2.00003-3.

(117) Vedrtnam, A.; Kalauni, K.; Dubey, S.; Kumar, A. A Comprehensive Study on Structure, Properties, Synthesis and Characterization of Ferrites. *AIMS Mater Sci* **2020**, *7* (6), 800–835. https://doi.org/10.3934/matersci.2020.6.800.

(118) Ding, Z.; Wang, W.; Zhang, Y.; Li, F.; Liu, J. P. Synthesis, Characterization and Adsorption Capability for Congo Red of $CoFe_2O_4$ Ferrite Nanoparticles. *J Alloys Compd* **2015**, *640*, 362–370. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.020.

(119) Gu, M.; Yue, B.; Bao, R.; He, H. Template Synthesis of Magnetic One-Dimensional Nanostructured Spinel MFe₂O₄ (M=Ni, Mg, Co). *Mater Res Bull* **2009**, *44* (6), 1422–1427. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.11.018.

(120) Jeevanantham, B.; Song, Y.; Choe, H.; Shobana, M. K. Structural and Optical Characteristics of Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Materials Letters: X* **2021**, *12*, 100105. https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2021.100105.

(121) Sangeneni, N.; Taddei, K.; Bhat, N.; Shivashankar, S. Magnetic Properties of Superparamagnetic, Nanocrystalline Cobalt Ferrite Thin Films Deposited at Low Temperature. *J Magn Magn Mater* **2018**, *465*, 590–597. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.06.038.

(122) Hassanzadeh-Tabrizi, S. A.; Norbakhsh, H.; Pournajaf, R.; Tayebi, M. Synthesis of Mesoporous Cobalt Ferrite/Hydroxyapatite Core-Shell Nanocomposite for Magnetic Hyperthermia and Drug Release Applications. *Ceram Int* **2021**, *47* (13), 18167–18176. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.135.

(123) Paris, E. C.; Malafatti, J. O. D.; Sciena, C. R.; Junior, L. F. N.; Zenatti, A.; Escote, M. T.; Moreira, A. J.; Freschi, G. P. G. Nb_2O_5 Nanoparticles Decorated with Magnetic Ferrites for Wastewater Photocatalytic Remediation. *Environmental Science and Pollution Research* **2021**, *28* (19), 23731–23741. https://doi.org/10.1007/s11356-020-11262-5.

(124) Da Dalt, S.; Takimi, A. S.; Volkmer, T. M.; Sousa, V. C.; Bergmann, C. P. Magnetic and Mössbauer Behavior of the Nanostructured $MgFe_2O_4$ Spinel Obtained at Low Temperature. *Powder Technol* **2011**, *210* (2), 103–108. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.03.001.

(125) Uddin, Md. J.; Jeong, Y.-K. Adsorptive Removal of Pollutants from Water Using Magnesium Ferrite Nanoadsorbent: A Promising Future Material for Water Purification. *Environmental Science and Pollution Research* **2022**, *29* (7), 9422–9447. https://doi.org/10.1007/s11356-021-17287-8.

(126) Uddin, Md. J.; Jeong, Y.-K. Facile Synthesis of Flower Shaped Magnesium Ferrite ($MgFe_2O_4$) Impregnated Mesoporous Ordered Silica Foam and Application for Arsenic Removal from Water. *Sci Rep* **2023**, *13* (1), 21617. https://doi.org/10.1038/s41598-023-48327-7.

(127) Katubi, K. M.; Murtaza, A.; Asif, H. M.; Alrowaili, Z. A.; Al-Buriahi, M. S.; Munir, S.; Warsi, M. F. Fabrication and Characterization of Ternary Composite $MgFe_2O_4/MoO_3$@CNTs for the Enhanced Photocatalytic Activity to Degrade Organic Pollutants. *J Alloys Compd* **2024**, *978*, 173327. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.173327.

(128) Castano, C. E.; O'Keefe, M. J.; Fahrenholtz, W. G. Cerium-Based Oxide Coatings. *Curr Opin Solid State Mater Sci* **2015**, *19* (2), 69–76. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2014.11.005.

(129) Song, G.; Cheng, N.; Zhang, J.; Huang, H.; Yuan, Y.; He, X.; Luo, Y.; Huang, K. Nanoscale Cerium Oxide: Synthesis, Biocatalytic Mechanism, and Applications. *Catalysts* **2021**, *11* (9), 1123. https://doi.org/10.3390/catal11091123.

(130) Martins, T. S.; Hewer, T. L. R.; Freire, R. S. Cério: Propriedades Catalíticas, Aplicações Tecnológicas e Ambientais. *Quim Nova* **2007**, *30* (8), 2001–2006. https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000800035.

(131) Atran, A. A.; Ibrahim, F. A.; Hamdy, M. S. Functionalization and Applications of the Versatile CeO_2 Nanoparticles: A Review. *Inorg Chem Commun* **2024**, *163*, 112359. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112359.

(132) Ferreira, D. C. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de CeO_{2-x} e Avaliação de Sua Atividade Catalítica. Monografia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

(133) Quimlab. *Cério - Ce*. https://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/cerio.htm (accessed 2024-07-09).

(134) Bazhukova, I. N.; Sokovnin, S. Yu.; Ilves, V. G.; Myshkina, A. V.; Vazirov, R. A.; Pizurova, N.; Kasyanova, V. V. Luminescence and Optical Properties of Cerium Oxide Nanoparticles. *Opt Mater (Amst)* **2019**, *92*, 136–142. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.021.

(135) Queiróz, A. C. B.; Santos, A. P. B.; Queiroz, T. S.; Lima, A. E. B.; da Silva, R. M. P.; Antunes, R. A.; Luz, G. E.; Santos, A. G. D.; Caldeira, V. P. S. Ciprofloxacin Photodegradation by CeO_2 Nanostructures with Different Morphologies. *Water Air Soil Pollut* **2023**, *234* (7), 415. https://doi.org/10.1007/s11270-023-06424-3.

(136) Sun, B.; Chen, W.; Zheng, W.; Zhang, H.; Liu, T. X.; Elmarakbi, A.; Fu, Y. *In-Situ* Controlled Growth of Ultrafine CeO_2 Nanoparticles on Reduced Graphene Oxides for

Efficient Photocatalytic Degradation. *J Catal* **2023**, *424*, 106–120. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.05.014.

(137) Ramírez-Cabrera, E.; Atkinson, A.; Chadwick, D. Reactivity of Ceria, Gd- and Nb-Doped Ceria to Methane. *Appl Catal B* **2002**. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00299-5.

(138) Xiao, G.; Li, S.; Li, H.; Chen, L. Synthesis of Doped Ceria with Mesoporous Flowerlike Morphology and Its Catalytic Performance for CO Oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *120* (3), 426–431. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.12.015.

(139) Murugadoss, G.; Ma, J.; Ning, X.; Kumar, M. R. Selective Metal Ions Doped CeO_2 Nanoparticles for Excellent Photocatalytic Activity under Sun Light and Supercapacitor Application. *Inorg Chem Commun* **2019**, *109*, 107577. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107577.

(140) Khadar, Y. A. S.; Balamurugan, A.; Devarajan, V. P.; Subramanian, R.; Dinesh Kumar, S. Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Cobalt Doped Cerium Oxide (CeO_2:Co) Nanoparticles by Using Hydrothermal Method. *Journal of Materials Research and Technology* **2019**, *8* (1), 267–274. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.12.005.

(141) Departamento Nacional de Produção Mineral. Nióbio. In *Economia mineral do Brasil*; 2009; p 731.

(142) do Prado, N. T.; Oliveira, L. C. A. Nanostructured Niobium Oxide Synthetized by a New Route Using Hydrothermal Treatment: High Efficiency in Oxidation Reactions. *Appl Catal B* **2017**, *205*, 481–488. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.067.

(143) Jung, M. G.; An, H. J.; Jho, J. W.; Lee, J.-H.; Ha, H. P.; Lee, H.; Kwon, D. W. Improvement of Ce Nb Doping on Low-Temperature Catalytic Activity of a VOx-Based Catalyst for NH3–SCR Reaction. *Appl Surf Sci* **2024**, *655*, 159571. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159571.

(144) Shittu, T.; Dabbawala, A. A.; Ali, L.; Khaleel, A.; Z.Iqbal, M.; Polychronopoulou, K.; Altarawneh, M. Promotional Effects of Nb_2O_5 on Ceria Doped Ni Catalysts for Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene to Butenes: Combined Experimental and DFT

Approach. *Chemical Engineering Journal* **2024**, *488*, 151082. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151082.

(145) Siva, K. V.; Kumar, A.; Arockiarajan, A. Structural, Magnetic and Magnetoelectric Investigations on $CoFe_2O_4$ Prepared via Various Wet Chemical Synthesis Route : A Comparative Study. *J Magn Magn Mater* **2021**, *535*, 168065. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168065.

(146) Hu, F.; Nan, H.; Wang, M.; Lin, Y.; Yang, H.; Qiu, Y.; Wen, B. Construction of Core-Shell $BaFe_{12}O_{19}$@MnO_2 Composite for Effectively Enhancing Microwave Absorption Performance. *Ceram Int* **2021**, *47* (12), 16579–16587. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.229.

(147) Suharyadi, E.; Muzakki, A.; Nofrianti, A.; Istiqomah, N. I.; Kato, T.; Iwata, S. Photocatalytic Activity of Magnetic Core-Shell $CoFe_2O_4$@ZnO Nanoparticles for Purification of Methylene Blue. *Mater Res Express* **2020**, *7* (8), 085013. https://doi.org/10.1088/2053-1591/abafd1.

(148) Truffault, L.; Ta, M.-T.; Devers, T.; Konstantinov, K.; Harel, V.; Simmonard, C.; Andreazza, C.; Nevirkovets, I. P.; Pineau, A.; Veron, O.; Blondeau, J.-P. Application of Nanostructured Ca Doped CeO_2 for Ultraviolet Filtration. *Mater Res Bull* **2010**, *45* (5), 527–535. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.02.008.

(149) Young, B. J.; Riera, N. I.; Beily, M. E.; Bres, P. A.; Crespo, D. C.; Ronco, A. E. Toxicity of the Effluent from an Anaerobic Bioreactor Treating Cereal Residues on Lactuca Sativa. *Ecotoxicol Environ Saf* **2012**, *76*, 182–186. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.09.019.

(150) Souza, C. C.; Aquino, S. F.; Silva, S. de Q. Ensaios Toxicológicos Aplicados à Análise de Águas Contaminadas Por Fármacos. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* **2020**, *25* (2), 217–228. https://doi.org/10.1590/s1413-41522020183632.

(151) Tam, N. F. Y.; Tiquia, S. Assessing Toxicity of Spent Pig Litter Using a Seed Germination Technique. *Resour Conserv Recycl* **1994**, *11* (1–4), 261–274. https://doi.org/10.1016/0921-3449(94)90094-9.

(152) Yang, J.; Hao, J.; Xu, S.; Dai, J.; Wang, Y.; Pang, X. Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation of 4-CP and the Synergistic Reduction of Cr(VI) on One-Pot Synthesized

Amorphous Nb_2O_5 Nanorods/Graphene Heterostructured Composites. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *353*, 100–114. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.115.

(153) Choudhury, B.; Chetri, P.; Choudhury, A. Oxygen Defects and Formation of Ce^{3+} Affecting the Photocatalytic Performance of CeO_2 Nanoparticles. *RSC Adv* **2014**. https://doi.org/10.1039/c3ra44603d.

(154) Nottbohm, C. T.; Hess, C. Investigation of Ceria by Combined Raman, UV–Vis and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Catal Commun* **2012**, *22*, 39–42. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.02.009.

(155) Zhao, D.; Wu, X.; Guan, H.; Han, E. Study on Supercritical Hydrothermal Synthesis of $CoFe_2O_4$ Nanoparticles. *J Supercrit Fluids* **2007**, *42* (2), 226–233. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.03.004.

(156) Mushtaq, M.; Imran, M.; Bashir, S.; Kanwal, F.; Mitu, L. Synthesis , Structural and Biological Studies of Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Bulgarian Chemical Communications* **2016**, *48*, 577–582.

(157) Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57* (4), 603–619. https://doi.org/10.1351/pac198557040603.

(158) You, Y.; Shi, Z.; Li, Y.; Zhao, Z.; He, B.; Cheng, X. Magnetic Cobalt Ferrite Biochar Composite as Peroxymonosulfate Activator for Removal of Lomefloxacin Hydrochloride. *Sep Purif Technol* **2021**, *272*, 118889. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118889.

(159) Sharma, L.; Kakkar, R. Magnetically Retrievable One-Pot Fabrication of Mesoporous Magnesium Ferrite ($MgFe_2O_4$) for the Remediation of Chlorpyrifos and Real Pesticide Wastewater. *J Environ Chem Eng* **2018**, *6* (6), 6891–6903. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.058.

(160) Khot, V. M.; Salunkhe, A. B.; Thorat, N. D.; Ningthoujam, R. S.; Pawar, S. H. Induction Heating Studies of Dextran Coated $MgFe_2O_4$ Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (4), 1249–1258. https://doi.org/10.1039/C2DT31114C.

(161) Hoijang, S.; Kunakham, T.; Manokruang, K.; Saiai, A.; Ananta, S.; Leem, G.; Srisombat, L. Silica-Coated Magnesium Ferrite Nanoparticles/Glutaraldehyde-Cross-Linked

Polyethylenimine Composite Adsorbent for Ultrahigh Remediation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. *ACS Appl Nano Mater* **2023**, *6* (23), 21967–21979. https://doi.org/10.1021/acsanm.3c04193.

(162) Wang, H.; Wu, Z.; Wang, P.; Gao, S.; Zhang, J.; Chen, S. Niobium Oxide Confined by Ceria Nanotubes as a Novel SCR Catalyst with Excellent Resistance to Potassium, Phosphorus, and Lead. *Appl Catal B* **2018**, *231* (February), 299–309. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.024.

(163) Meng, F.; Zhang, C.; Fan, Z.; Gong, J.; Li, A.; Ding, Z.; Tang, H.; Zhang, M.; Wu, G. Hydrothermal Synthesis of Hexagonal CeO_2 Nanosheets and Their Room Temperature Ferromagnetism. *J Alloys Compd* **2015**. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.186.

(164) Zhao, B.; Sha, F.; Ma, L.; Du, H.; Qiao, X.; Zhang, J. Morphology-Controllable Preparation of CeO_2 Materials for CO_2 Adsorption. *ChemistrySelect* **2018**, *3* (1), 230–241. https://doi.org/10.1002/slct.201702535.

(165) Brienza, M.; Katsoyiannis, I. Sulfate Radical Technologies as Tertiary Treatment for the Removal of Emerging Contaminants from Wastewater. *Sustainability* **2017**, *9* (9), 1604. https://doi.org/10.3390/su9091604.

(166) Song, H.; Yan, L.; Wang, Y.; Jiang, J.; Ma, J.; Li, C.; Wang, G.; Gu, J.; Liu, P. Electrochemically Activated PMS and PDS: Radical Oxidation versus Nonradical Oxidation. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *391*, 123560. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123560.

(167) Durigan, M. A. B.; Vaz, S. R.; Peralta-Zamora, P. Degradação de Poluentes Emergentes Por Processos Fenton e Foto-Fenton. *Quim Nova* **2012**, *35* (7), 1381–1387. https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000700018.

(168) Javaid, A.; Imran, M.; Kanwal, F.; Latif, S. Antimony-Doped Cerium Ferrite: A Robust Photocatalyst for the Mitigation of Diclofenac Potassium, an Emerging Contaminant. *Mater Sci Semicond Process* **2024**, *177*, 108350. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108350.

(169) Xian, G.; Kong, S.; Li, Q.; Zhang, G.; Zhou, N.; Du, H.; Niu, L. Synthesis of Spinel Ferrite MFe2O4 (M = Co, Cu, Mn, and Zn) for Persulfate Activation to Remove Aqueous Organics: Effects of M-Site Metal and Synthetic Method. *Front Chem* **2020**, *8*. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00177.

(170) Basturk, E.; Karatas, M. Advanced Oxidation of Reactive Blue 181 Solution: A Comparison between Fenton and Sono-Fenton Process. *Ultrason Sonochem* **2014**, *21* (5), 1881–1885. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.03.026.

(171) Carolina de Almeida, M.; Machado, M. R.; Costa, G. G.; de Oliveira, G. A. R.; Nunes, H. F.; Maciel Costa Veloso, D. F.; Ishizawa, T. A.; Pereira, J.; Ferreira de Oliveira, T. Influence of Different Concentrations of Plasticizer Diethyl Phthalate (DEP) on Toxicity of Lactuca Sativa Seeds, Artemia Salina and Zebrafish. *Heliyon* **2023**, *9* (9), e18855. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e18855.

(172) Rodrigues-Silva, F.; Santos, C. S.; Marrero, J. A.; Montes, R.; Quintana, J. B.; Rodil, R.; Nunes, O. C.; Starling, M. C. V. M.; Amorim, C. C.; Gomes, A. I.; Vilar, V. J. P. Continuous UV-C/H2O2 and UV-C/Chlorine Applied to Municipal Secondary Effluent and Nanofiltration Retentate: Removal of Contaminants of Emerging Concern, Ecotoxicity, and Reuse Potential. *Chemosphere* **2024**, *361*, 142355. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142355.