

SAIDY CRISTINA AYALA DURÁN

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS DE $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$
E $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ COMO CATALISADORES NO PROCESSO FOTO-
FENTON HETEROGÊNEO PARA A DEGRADAÇÃO DE
VENLAFAXINA**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutora em Química.

Orientadora:

Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Araraquara

2022

A973s

Ayala-Durán, Saidy Cristina

Síntese e avaliação de heteroestruturas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ como catalisadores no processo foto-fenton heterogêneo para a degradação de venlafaxina / Saidy Cristina Ayala-Durán. -- Araraquara, 2022
161 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara

Orientadora: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

1. Radicais livres (Química). 2. Catalisadores. 3. Antidepressivos. 4. Peróxido de hidrogênio. 5. Óxidos de ferro. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Síntese e avaliação de heteroestruturas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ como catalisadores no processo foto-Fenton heterogêneo para a degradação de venlafaxina"

AUTORA: SAIDY CRISTINA AYALA DURAN

ORIENTADORA: RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof.^a Dr.^a RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. EDUARDO BESSA AZEVEDO (Participação Virtual)
Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP - São Carlos



Prof. Dr. RONALDO FERREIRA DO NASCIMENTO (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica e Físico-Química / Universidade Federal de Ceará - UFC - Fortaleza



Prof. Dr. JOSÉ MARIO DE AQUINO (Participação Virtual)
Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR - São Carlos



Prof.^a Dr.^a MARIA DEL PILAR TABOADA SOTOMAYOR (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 29 de abril de 2022

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Saidy Cristina Ayala Durán

Nome em citações bibliográficas: Ayala-Durán, S. C.

E-mail: saidycristin@hotmail.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2017- 2022

Doutorado em Química (andamento)

Instituto de Química- Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
(UNESP)

2020- 2021

Doutorado sanduíche

Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)- Barcelonatech

2014- 2017

Mestrado em Química

Instituto de Química- Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
(UNESP)

2001- 2010

Graduação em Química

Universidad Industrial de Santander (UIS), Bucaramanga/ Santander- Colômbia

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos indexados:



Ortega-Moreno, G. A., Ayala-Durán, S. C., Barbero, B. P., Narda, G. E., Bernini, M. C. & Pupo Nogueira, R. F. Photo-Fenton degradation of sulfamethoxazole using MIL-53(Fe) under UVA LED irradiation and natural sunlight. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107678, 2022. DOI 10.1016/j.jece.2022.107678



Rojas-Mantilla, H. D.; Ayala-Duran, S. C.; Pupo Nogueira, R. F. Modification of a Brazilian natural clay and catalytic activity in heterogeneous photo-Fenton process. **Chemosphere**, v. 291, n. 3, p. 132966, November 2022. DOI 10.1016/j.chemosphere.2021.132966.



Rojas-Mantilla, H. D.; Ayala-Duran, S. C.; Pupo Nogueira, R. F. Nontronite mineral clay NAu-2 as support for hematite applied as catalyst for heterogeneous photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 277, 2021. DOI 10.1016/j.chemosphere.2021.130258.



Ayala-Durán, S. C.; Hammer, P.; Pupo Nogueira, R. F. Surface composition and catalytic activity of an iron mining residue for simultaneous degradation of sulfonamide antibiotics. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 2, p. 1710–1720, 2020. DOI 10.1007/s11356-019-06662-1.



Rojas-Mantilla, H. D.; Ayala-Durán, S. C.; Nogueira, R. F. P. Parameters affecting LED photoreactor efficiency in a heterogeneous photo-Fenton process using iron mining residue as catalyst. **Journal of Environmental Science and Health, Part A, toxic/hazardous substances & environmental engineering**, v. 0, p. 1-8, 2019. DOI 10.1080/10934529.2019.1640579.

Trabalhos publicados em anais de eventos científicos



Ortega-Moreno, G. A., Ayala-Durán, S. C., Barbero, B. P., Narda, G. E., Bernini, M. C. y Nogueira, R. F. P. Degradación foto-Fenton de sulfametoxazol usando MIL-53 (Fe) baixo irradiación UVA LED y luz natural. XXII Congreso Argentino de Catálisis, 2022. Ciudad de la Plata, Argentina.



Ayala-Durán, S. C.; Nogueira, R. F. P. Synthesis and catalytic properties of vanadium modified hematite's for degradation of anti-depressant venlafaxine by Fenton and photo-Fenton heterogeneous process. 4th Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies. 2019, Natal (Rio Grande do Norte), Brasil.



Ayala-Durán, S. C.; Nogueira, R. F. P. Cerium modified hematite's: synthesis, characterization and formation of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ heterostructure. XVIII Brazilian Materials Research Society (B-MRS) Meeting, 2019. Balneário Camboriú, Santa Catarina, Brasil.



Rojas-Mantilla, H. D.; **Ayala-Durán, S. C.**; Nogueira, R. F. P. Use of iron modified clay catalyst and led-UV-Vis reactor in photo Fenton heterogeneous process. Workshop Sao Paulo-Germany of advanced oxidation processes.2018, Limeira, Brasil.



Rojas-Mantilla, H. D.; **Ayala-Durán, S. C.**; Nogueira, R. F. P. Evaluation of a LED photoreactor for heterogeneous photo-Fenton process using iron mining residue as catalyst. 3rd Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies (III Cipoa). 2017, Guatapé, Colômbia.

AGRADECIMENTOS

Quiero agradecer a mis padres José de Jesús y Elizabeth por el amor incondicional que me dan siempre, porque no es fácil toda vez que decimos adiós, por ser mi soporte, mi amor y mis ganas de seguir adelante.

A mi Hermano Julián por ser el mejor hermano, porque tenemos un lazo de sangre y de amor por siempre, porque mis logros también son los tuyos.

A mi compañero de vida, mi amigo, esposo y mi grande amor Hernán, por emprender esta aventura que nos llevó lejos de casa, con una maleta llena de ilusiones y sueños que no siempre ha sido fácil, gracias por ser incondicional.

A mis nonos Rosalba y Juan por me enseñar el amor de familia, la igualdad, la individualidad y el respeto, estoy agradecida con Dios por tenerlos con vida.

A mis tías Ana, Shela y Marta, por el apoyo en cada etapa de mi formación académica, por creer en mí y darme una oportunidad, sin ustedes llegar hasta donde estoy no hubiera sido posible ¡Las llevo en mi corazón!

A mi Familia Durán, mis tías, mi tío y mis primos, por ser mi ejemplo de unidad familiar, por las oraciones, amor y por el incondicional apoyo, porque han creído en mí y en mis sueños siempre, esto también es de ustedes.

A la familia Rojas Mantilla, a mis suegros Hernán y Leonor, por aceptarme incondicionalmente en su familia, por el amor, el cariño y el apoyo que siempre nos han brindado.

Quero dar meus mais sinceros agradecimentos à Professora Raquel, pela orientação, pela oportunidade de trabalhar em seu Laboratório como a primeira estudante estrangeira, pelos anos de dedicação, esforço, paciência e incentivo diário, muito obrigada.

Aos meus amigos Viviana, Raul e Katherine pela amizade sincera, pelas risadas, por encher minha vida de momentos especiais, porque mesmo estando longe as lembranças do que compartilhamos juntos sempre ficaram na minha memória.

Aos meus colegas do Laboratório Lapoa nestes 8 anos compartilhados juntos Beatriz, Andressa, Danielle, Fauller, João, André, Vitor, Manuel, Elissandro, Igrayne, Amanda, Nayara, Karla, Jani, Matheus e Thais, porque cada um de vocês tem contribuído na minha formação, meu conhecimento e no meu português, espero ter-lhes deixado alguma coisa também.

Aos meus amigos de sempre José Antonio, Lina, Ronald, Ivón e Ruby, muito obrigado por serem especiais, porque mesmo na distância a amizade continua forte, sou grata por tê-los na minha vida.

Aos meus amigos que são a família que o coração escolhe, Lucy, Fernando, Dodô, Ivy e os cachorrinhos, muito obrigada pelo carinho, amizade, companhia e ajuda, por ter nos apoiado e incentivado mesmo quando queríamos desistir, porque no meu coração são a família que Deus nos deu no Brasil.

Aos meus amigos Brasileiros Ana Luiza, Vitor, Jovan, Andressa, Marcelo, Amanda, Renan e Ryan, muito obrigada pela amizade, vocês enchem minha vida de momentos especiais, sempre estarão num lugar especial no meu coração.

À professora Montserrat Perez-Moya e seu grupo de investigação CEPIMA, na universidade politécnica de Catalunya (UPC), aos professores Moises Graells, Antonio Espuña e José A. Travieso, aos estudantes Kourush, Adrian, Xiangwey, Fabian, Ana, Shabnam, Sergi e Nora pela oportunidade de ser parte do seu grupo de pesquisa como parte do meu doutorado sanduíche na Espanha.

Ao professor Arnaldo Alves Cardoso e seu grupo de estudantes Michele, Juliano e Karen parceiros do laboratório que se tornaram amigos.

Aos meus amigos Lizeth, Willy, Jalil e Samuel, muito obrigada pelo carinho, apoio, a companhia, por compartilharem juntos a experiencia de morar na Espanha, sou grata por conhecê-los, espero que a amizade continue por anos.

Aos professores da Banca Eduardo Bessa, Jose Mario de Aquino, Maria del Pilar e Ronaldo, obrigado pela sua contribuição, pelos seus comentários e avaliações.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A autora agradece ao financiamento do projeto CAPES PRINT Proc. 88887.467308 /2019-00.

Aos professores do IQ-UNESP por contribuírem com o meu crescimento pessoal e acadêmico.

Agradeço ao GFQM-IQ pelas medidas de Difração de raios X.

Agradeço ao LME-IQ/LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

Finalmente agradeço a todas aquelas pessoas que de alguma forma contribuíram na construção desta nova etapa.



Só vive o
PROPÓSITO,
Quem suporta o processo

RESUMO

Neste trabalho foram estudados materiais heteroestruturados compostos de hematita (Fe_2O_3) modificada com óxido de cério (CeO_2) e com óxido de vanádio (V_2O_5), sintetizados pelo método de co-precipitação a partir da síntese das ferrihidritas em porcentagens atômicas de ferro de 70%, 50% e 30%, sendo definido por $\text{Fe}(\%_{\text{at}})\text{Ce}(\text{T}_{\text{tratamento}})$ como por exemplo Fe70Ce600 . Foi avaliada a atividade catalítica com a degradação do antidepressivo venlafaxina (VEN) pelo processo Fenton e foto-Fenton usando lâmpadas LED UV e Vis. Os catalisadores obtidos foram caracterizados pelas técnicas: Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD), área específica (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Fotoluminescência (FL) e Potencial Zeta (PZ). O estudo está dividido em duas partes: a primeira contempla as $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ num estudo comparativo de duas temperaturas (600 e 800 °C). Os resultados mostraram a formação do material heteroestruturado a partir das interações na interface pela presença dos picos de reflexão característicos dos óxidos puros, assim como, o entrecruzamento de planos cristalinos e a as distâncias interplanares. A 800 °C promoveu maior cristalinidade, aumento de tamanho de cristalito, melhor definição de morfologia, diminuição da área específica, aumento da área e volume do microporo, alta absorção da radiação entre 200 – 600 nm mostrando energia de banda proibida (E_g) entre 1,7 e 3,0 eV. Foi observado aumento de defeitos de superfície, com perfis de emissão em comprimentos de onda diferentes associados com as mudanças de mecanismo para as heteroestruturas classificadas como tipo I e Z direto. A atividade catalítica dos materiais frente à degradação da VEN foi avaliada nos valores de pH 3,0 e 5,6 (pH natural), com concentração de H_2O_2 1,0 mmol L^{-1} , 0,5 g L^{-1} de catalisador. Foi observado que no processo foto-Fenton (UV) o Fe70Ce800 e Fe50Ce800 apresentaram melhor eficiência com total degradação de VEN em 90 e 120 min, respectivamente. Em pH 5,6, a atividade catalítica foi fortemente comprometida, porém resultou em até 50% de degradação da VEN sob radiação UV, com baixo consumo de H_2O_2 e baixa lixiviação de ferro. O reuso de Fe70Ce800 mostrou perda consecutiva após segundo uso. Quanto aos materiais $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ tratados a 600 °C, estes foram caracterizados usando as mesmas técnicas e avaliados nos mesmos processos e condições de experimento. Foram observados os picos de reflexão, intensidades que variam de acordo com a % molar de vanádio na sua composição, entrecruzamento de planos cristalinos, porém com mais dificuldade devido à formação de partículas de maior tamanho, com uma menor área específica. Estes materiais mostraram uma maior faixa de absorção da radiação (200 – 800 nm) com E_g 1,4 a 2,1 eV. A FL mostrou geração de defeitos de superfície, sendo proposto um mecanismo de heteroestrutura tipo p-n. Estes catalisadores mostraram alta degradação no processo Fenton e foto-Fenton em pH 3,0 e a maior geração de $\text{HO}^\bullet$ com Fe30V600 e Fe50V600 . No entanto, apresentaram baixa estabilidade com lixiviação de V em solução. Em pH 5,6 80% de degradação de VEN após 120 min sob irradiação UV (Fe50V600) foi atingida com maior estabilidade do que em pH 3,0. Com Fe30V600 sob irradiação Vis, o processo foi altamente favorecido atingindo total degradação de VEM em 60 min. Foi observado que as heteroestruturas no processo foto-Fenton (UV-Vis) permitem uma rápida transferência de cargas, maior participação dos pares e^-/h^+ favorecidos pela irradiação LED, possibilidade de uso em ampla faixa de pH e alta geração de radicais hidroxila. A informação obtida das caracterizações e o processo demonstraram ser materiais promissores e versáteis para serem aplicados em processos Fenton heterogêneo na degradação de micropoluentes emergentes.

Palavras chaves: heterojunção; POA; fotocatalisadores; mecanismo; micropolvente.

ABSTRACT

In this work, heterostructured materials composed of hematite (Fe_2O_3) modified with cerium oxide (CeO_2) and vanadium oxide (V_2O_5) were studied, synthesized using the co-precipitation method from the synthesis of ferrihydrite in atomic percentages of iron of 70%, 50%, and 30%, being defined by $\text{Fe}(\%_{\text{at}})\text{Ce}(\text{T}_{\text{treatment}})$ such as Fe70Ce600. The catalytic activity was evaluated with the degradation of the antidepressant venlafaxine (VEN) by the Fenton process and photo-Fenton using UV and Vis LED lamps. The catalysts obtained were characterized by the following techniques: X-Ray diffraction (XRD), Diffuse Reflectance Spectroscopy (ERD), specific area (BET), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Photoluminescence (FL) and Zeta Potential ($\text{P}\zeta$). The study is divided into two parts: the first includes $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ in a comparative study of two temperatures (600 and 800 °C). The results showed the formation of the heterostructure material from the interactions at the interface by the presence of reflection peaks characteristic of pure oxides, as well as interplanar spacing and the determination of lattice fringes. At 800 °C promoted greater crystallinity, crystallite size increase, better morphology definition, a specific area decrease, micropore volume and area increase, high radiation absorption between 200 - 600 nm showing bandgap energy (E_g) between 1.7 and 3.0 eV. An increase in surface defects was observed, with emission profiles at different wavelengths associated with changes in mechanism for heterostructures classified as type I and direct Z. The catalytic activity of the materials against VEN degradation was evaluated at pH 3.0 and 5.6 (natural pH), with an H_2O_2 concentration of 1.0 mmol L⁻¹, 0.5 g L⁻¹ of catalyst. It was observed that in the photo-Fenton (UV) process, Fe70Ce800 and Fe50Ce800 showed better efficiency with total VEN degradation in 90 and 120 min, respectively. At pH 5.6, the catalytic activity was strongly compromised, but resulted in up to 50% degradation of VEN under UV radiation, with low H_2O_2 consumption and low iron leaching. The reuse of Fe70Ce800 showed consecutive losses after the second use. As for the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ materials treated at 600 °C, they were characterized using the same techniques and evaluated in the same processes and experimental conditions. Reflection peaks were observed, intensities that vary according to the $\%_{\text{at}}$ of vanadium in its composition, determined interplanar spacing but with more difficulty due to the formation of larger particles, with a smaller specific area. These materials showed a greater radiation absorption range (200 – 800 nm) with E_g 1.4 to 2.1 eV. The FL showed surface defect generation, proposing a p-n heterostructure mechanism. These catalysts showed high degradation in the Fenton and photo-Fenton processes at pH 3.0. However, they showed low stability with leaching of V in solution. At pH 5.6 80% degradation of VEN after 120 min under UV irradiation (Fe50V600) was achieved with greater stability than that at pH 3.0. With Fe30V600 under Vis irradiation, the process was highly favored reaching full VEN degradation in 60 min. We observed that the heterostructures in the photo-Fenton process (UV-Vis) allow rapid charge transfer, greater participation of e^-/h^+ pairs favored by LED irradiation, the possibility of use in a wide pH range and high generation of hydroxyl radicals. The information obtained from the characterizations and the process proved to be promising and versatile materials to be applied in heterogeneous Fenton processes in the degradation of emerging micropollutants.

Keywords: heterojunction; AOP; photocatalysts; Mechanism; Micropollutant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura e propriedades químicas da venlafaxina.	25
Figura 2- Estrutura trigonal ou romboédrica da hematita (α -Fe ₂ O ₃).....	33
Figura 3- Estrutura cúbica (tipo fluorita) do óxido de cério (CeO ₂).....	35
Figura 4- Estrutura cristalina ortorrômbica da célula unitária de pentóxido de vanádio (V ₂ O ₅).....	37
Figura 5- Classificação de heteroestruturas a. Tipo I (straddling) b. Tipo II c. Tipo Z- direto e d. Tipo p-n	42
Figura 6- Registro fotográfico realizado durante a síntese dos materiais pelo método de coprecipitação.	50
Figura 7- Sistema de reator-dispositivos LED e fonte de alimentação.....	55
Figura 8- Sistema de reator-dispositivos LED e fonte de alimentação usado na degradação de VEN na Universidade Politécnica de Catalunha (UPC)	57
Figura 9- Fotografias dos diferentes materiais sintetizados pelo método de coprecipitação.	64
Figura 10- DRX hematita modificadas com óxidos de cério (IV) com tratamento térmico a. 600 °C e b. 800 °C.	66
Figura 11- Micrografias e espectros EDX das hematitas modificadas com cério: a. Fe ₂ O ₃ 600; b. Fe ₂ O ₃ 800; c. CeO ₂ 600; d. CeO ₂ 800; e. Fe ₇₀ Ce600; f. Fe ₇₀ Ce800; g. Fe ₅₀ Ce600; h. Fe ₅₀ Ce800.....	69
Figura 12- Imagens de HR-TEM e SAD para as hematitas modificadas com Cério: a. Fe ₂ O ₃ 600; b. Fe ₂ O ₃ 800; c. CeO ₂ 600; d. CeO ₂ 800; e. Fe ₇₀ Ce600; f. Fe ₇₀ Ce800; g. Fe ₅₀ Ce600; h. Fe ₅₀ Ce800.....	75
Figura 13- a. Área específica das hematitas modificadas com cério b. Tamanho médio de poro c. Área de microporos e d. Volume de microporos.	78
Figura 14- Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os materiais: a. Fe ₂ O ₃ ; b. CeO ₂ ; c. Fe ₇₀ Ce; d. Fe ₅₀ Ce.....	80
Figura 15- Espectros de absorção de hematitas modificadas com cério: a. 600 °C; b. 800 °C. Determinação de energia de banda proibida (E _g): c. Fe ₂ O ₃ ; d. CeO ₂ ; e. Fe ₇₀ Ce; f. Fe ₅₀ Ce.	82

Figura 16- Espectros de fotoluminescência para as hematitas modificadas com cério: a. 600 °C; b. 800 °C (inserto: Fe70Ce800).	84
Figura 17- Esquema de mecanismo da heteroestrutura a. tipo I proposto para os materiais Fe70Ce600; Fe50Ce600 e Fe50Ce800 e b. tipo Z direto para Fe70Ce800.	85
Figura 18- Variação do potencial zeta (mV) das hematitas modificadas com cério. a. 600 °C b. 800 °C em função do pH. c. Distribuição das espécies de VEN em função do pH.	87
Figura 19- Degradação da VEN sob a. UV (fotólise), H ₂ O ₂ /UV (fotólise do H ₂ O ₂) e H ₂ O ₂ (escuro) b. Adsorção (CAT + escuro) c. Fotocatálise (CAT+ UV). Condições: pH 3,0; 100 µg L ⁻¹ VEN; 0,5 g L ⁻¹ catalisador; 1,0 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ e LED UV (370 nm).	90
Figura 20- Comparação da degradação de VEN com as hematitas modificadas com cério pelo processo Fenton heterogêneo a. 600 °C, b. 800 °C, c. Consumo de H ₂ O ₂ 600 °C e d. Consumo de H ₂ O ₂ 800 °C. Condições: pH 3,0; 100 µg L ⁻¹ VEN; 0,5 g L ⁻¹ catalisador; 1,0 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ e volume 300 mL.	91
Figura 21- Comparação da degradação de VEN com as hematitas modificadas com cério pelo processo foto-Fenton heterogêneo a. 600 °C e b. 800 °C. c. Consumo de H ₂ O ₂ 600 °C e d. Consumo de H ₂ O ₂ 800 °C. Condições: pH 3,0; 100 µg L ⁻¹ VEN; 0,5 g L ⁻¹ catalisador; 1,0 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ ; volume 300 mL e LED UV (370 nm).	95
Figura 22- Geração de radical HO• das hematitas modificadas com cério a. 600 °C b. 800 °C. Condições: pH 3,0; coumarina: 1,0 mmol L ⁻¹ ; 0,5 g L ⁻¹ catalisador; 1,0 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ ; 300 mL volume e LED UV (370 nm).....	98
Figura 23- Comparação das hematitas modificadas com cério pelo a. processo foto- Fenton heterogêneo usando radiação Vis b. Consumo de H ₂ O ₂ . Condições: pH 3,0; VEN: 100 µg L ⁻¹ ; 0,5 g L ⁻¹ catalisador; 1,0 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ , volume 300 mL e LED Vis (460 ± 10 nm).....	100
Figura 24- Comparação das hematitas modificadas com cério pelo processo foto- Fenton heterogêneo usando radiação LED-UV em pH 5,6: a. 600 °C; b. 800 °C; c. consumo de H ₂ O ₂ 600 °C; d. Consumo de H ₂ O ₂ 800 °C. Condições: pH 5,6; 100 µg L ⁻¹ VEN; 0,5 g L ⁻¹ catalisador; 1,0 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ ; 300 mL volume e LED UV (370 ± 10 nm).	102

Figura 25- Avaliação da degradação da VEN após cinco ciclos de reuso usando o Fe70Ce800. Condições: pH 3,0; 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ VEN; 0,5 g L^{-1} catalisador; 1,0 mmol L^{-1} H_2O_2 ; 300 mL volume e irradiação LED UV (370 nm).	103
Figura 26- Avaliação do efeito da concentração de H_2O_2 no processo Fenton usando o Fe70Ce800 a. Controles fotólise (UV), adsorção (CAT + escuro), H_2O_2 + escuro b. Processo Fenton heterogêneo c. Consumo de H_2O_2 e d. Mineralização. Condições: 10 mg L^{-1} VEN; pH 3,0; 0.2 g L^{-1} catalisador e 500 mL de solução.	106
Figura 27- Efeito da concentração de H_2O_2 no processo foto-Fenton usando o Fe70Ce800 a. foto-Fenton heterogêneo b. Consumo de H_2O_2 e c. Mineralização. Condições: 10 mg L^{-1} VEN; pH 3,0; 0,2 g L^{-1} catalisador; 500 mL e LED UV	108
Figura 28- DRX das hematitas modificadas com vanádio tratadas a 600 °C.....	110
Figura 29- Micrografias e espectros EDX das hematitas com vanádio (600 °C) a. V_2O_5 600; b. Fe70V600; c. Fe50V600; d. Fe30V600.	113
Figura 30- Imagens TEM, HR-TEM e SAD para as heteroestruturas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ a. Fe50V600 b. Fe30V600 c. Mapeamento elementar EDS para Fe e V para Fe50V600 e d. Mapeamento elementar EDS para Fe e V para Fe30V600.	116
Figura 31- Isotermas de adsorção e dessorção para as hematitas modificadas com vanádio a. V_2O_5 600 b. Fe50V600 e c. Fe30V600.....	119
Figura 32- a. Espectros de absorção de hematitas modificadas com vanádio (600 °C). Determinação de energia de banda proibida (E_g) b. V_2O_5 600; c. Fe70V600; d. Fe50V600; e. Fe30V600.....	121
Figura 33- Espectros de fotoluminescência para as hematitas modificadas com vanádio a. 600 °C inserto: ampliação da escala para o Fe_2O_3 600 e V_2O_5 600 b. Gráfico de deconvolução do FL para a heteroestrutura Fe50V600....	124
Figura 34- Mecanismo da heteroestrutura tipo p-n proposto para os materiais $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$	126
Figura 35- Variação do potencial zeta (mV) das hematitas modificadas com vanádio 600 °C.	127

Figura 36- Remoção da VEN devido a: a. adsorção (CAT + escuro) b. Degradação da VEN por Fotocatálise (CAT+ UV). Condições: pH 3,0; 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ VEN; 0,5 g L^{-1} catalisador; 1,0 mmol L^{-1} H_2O_2 ; 300 mL e LED UV (370 nm).	129
Figura 37- Comparação das hematitas modificadas com vanádio a 600 °C a. processo Fenton heterogêneo b. Consumo de H_2O_2 . Condições: pH: 3,0; 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ VEN; 0,5 g L^{-1} catalisador 1,0 mmol L^{-1} H_2O_2 e volume 300 mL.....	131
Figura 38- Registro fotográfico realizado durante o experimento Fenton usando hematitas modificadas com vanádio a 600 °C a. Fe70V600; b. Fe50V600; c. Fe30V600; d. V_2O_5 600. Condições: pH 3,0; 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ VEN; 0,5 g L^{-1} catalisador; 1,0 mmol L^{-1} H_2O_2 e 300 mL.....	132
Figura 39- Comparação das hematitas modificadas com V a 600 °C a. processo foto Fenton heterogêneo e b. Consumo de H_2O_2 . Condições: pH 3,0; 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ VEN; 0,5 g L^{-1} catalisador; 1,0 mmol L^{-1} H_2O_2 ; 300 mL e LED UV.....	133
Figura 40- Geração de radical $\text{HO}\cdot$ das hematitas modificadas com vanádio a 600 °C. Condições: pH 3,0; catalisador 0,5 g L^{-1} ; 1,0 mmol L^{-1} H_2O_2 ; 300 mL e LED UV (370 nm).	134
Figura 41- Comparação das hematitas modificadas com vanádio a 600 °C pelo processo a. Fenton heterogêneo b. Foto-Fenton heterogêneo c. Consumo de H_2O_2 do processo Fenton e d. Consumo de H_2O_2 do processo foto-Fenton. Condições: pH 5,6; 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ VEN; 0,5 g L^{-1} catalisador; 1,0 mmol L^{-1} H_2O_2 e UV-LED (370 nm).	136
Figura 42- Comparação das hematitas modificadas com vanádio a 600 °C a. pelo processo foto- Fenton heterogêneo usando-se radiação LED Vis (460 nm) b. Consumo de H_2O_2 . Condições: pH: 5,6; 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ VEN; 0,5 g L^{-1} catalisador; 1,0 mmol L^{-1} H_2O_2 e radiação LED Vis (460 nm).	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Soluções precursoras da síntese dos materiais e massa obtida em cada caso.	50
Tabela 2- Condições de reuso para o Fe ₇₀ Ce ₈₀₀ , massa de catalisador e volume de solução em cada ciclo no processo foto-Fenton heterogêneo.	58
Tabela 3- Tamanhos de cristalito em nm calculados pela equação de Debye- Scherrer dos materiais tratados a diferentes temperaturas.	67
Tabela 4-Tamanho de partícula dos óxidos puros de Fe ₂ O ₃ e CeO ₂	70
Tabela 5-Tamanho de cristalito em nm calculados pela equação de Debye- Scherrer dos materiais modificados com vanádio (600 °C).	111
Tabela 6- Área específica, volume de microporos e área de microporos para as hematitas modificadas com vanádio.	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido acético
ACN	Acetonitrila
BC	Banda de condução
BET	Brunauer-Emmett-Teller- Área Específica
BV	Banda de valência
CeO₂600	Óxido de cério calcinado a 600 °C
CeO₂800	Óxido de cério calcinado a 800 °C
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAD	Diode Array Detector (detector de arranjo de fotodiodos)
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
e⁻	Elétron
E_g	Energia de banda proibida
ERD	Espectroscopia de refletância difusa
ETE	Estações tratamento de efluentes
FLU	Fluorescência
Fe₂O₃	Hematita (α Fe ₂ O ₃)
Fe₂O₃600	Hematita calcinada a 600 °C
Fe₂O₃800	Hematita calcinada a 800 °C
Fe30V600	Heteroestrutura de hematita modificada com vanádio Fe ₂ O ₃ /V ₂ O ₅ (30%-70% molar) calcinada a 600 °C
Fe50Ce600	Heteroestrutura de hematita modificada com cério Fe ₂ O ₃ /CeO ₂ (50%-50%) calcinada a 600 °C.

Fe50Ce800	Heteroestrutura de hematita modificada com cério Fe ₂ O ₃ /CeO ₂ (50%-50%) calcinada a 800 °C.
Fe50V600	Heteroestrutura de hematita modificada com vanádio Fe ₂ O ₃ /V ₂ O ₅ (50%-50% molar) calcinada a 600 °C
Fe₂O₃600	Hematita calcinada a 600 °C
Fe70Ce600	Heteroestrutura de hematita modificada com cério Fe ₂ O ₃ /CeO ₂ (70%-30% molar) calcinada a 600 °C.
Fe70Ce800	Heteroestrutura de hematita modificada com cério Fe ₂ O ₃ /CeO ₂ (70%-30%) calcinada a 800 °C.
Fe70V600	Heteroestrutura de hematita modificada com vanádio Fe ₂ O ₃ /V ₂ O ₅ (70%-30%) calcinada a 600 °C
Fe₂O₃800	Hematita calcinada a 800 °C
Fe₂O₃/CeO₂	Heteroestruturas de hematitas modificadas com cério
Fe₂O₃/V₂O₅	Heteroestruturas de hematitas modificadas com vanádio
Fe_{total}	Ferro solúvel total
FL	Fotoluminescência
h⁺	Lacuna
k*	fator de retenção
LD	Limite de detecção
LED	Light Emitting Diode (Diodo emissor de Luz)
LQ	Limite de quantificação
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com Emissão de Campo
NHE	Normal Hydrogen Electrode (eletrodo-padrão de hidrogênio)
NY	Nylon
POA	Processos Oxidativos Avançados

PVDF	Fluoreto de polivinilideno
Pζ	Potencial Zeta
pIE	Ponto isoelétrico
TEM	microscopia de transmissão eletrônica
t_R	Tempo de retenção
UV	Ultravioleta
V₂O₅600	Óxido de vanádio (V ₂ O ₅)
VEN	Venlafaxina
Vis	Visível

LISTA DE SIMBOLOS

$\equiv$	Superfície do sólido
h	Constante de Planck
ν	Frequência da radiação
E	Energia (eV)
E^0	Potencial padrão de redução (eV)
E_e	energia dos elétrons livres na escala do hidrogênio
λ	Comprimento de onda (nm)
λ_{exi}	comprimento de onda de excitação (nm)
λ_{emi}	comprimento de onda de emissão (nm)
χ	Eletronegatividade absoluta do semiconductor

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Prescrição, venda, ocorrência e efeitos de antidepressivos no ambiente	23
1.2	Processos oxidativos avançados (POA).....	28
1.2.1	Processo Fenton heterogêneo	30
1.3	Catalisadores	32
1.3.1	Óxidos metálicos	32
1.3.1.1	<i>Hematita (α-Fe₂O₃).....</i>	<i>32</i>
1.3.1.2	<i>Óxidos de cério (CeO₂)</i>	<i>34</i>
1.3.1.3	<i>óxido de vanádio (V₂O₅)</i>	<i>36</i>
1.3.2	Materiais heteroestruturados	39
2	OBJETIVO GERAL	46
2.1	Objetivos específicos.....	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1	Materiais.....	47
3.2	Reagentes	47
3.3	Sínteses dos materiais pelo método de coprecipitação	48
3.4	Caracterização dos materiais sintetizados	51
3.4.1	Difratometria de raios-X (DRX)	51
3.4.2	Microscopia eletrônica de varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) com Espectrômetro de Raios X por energia dispersiva (EDS)	51
3.4.3	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	52
3.4.4	Determinação da área específica (BET)	52
3.4.5	Espectroscopia de reflectância difusa (ERD).....	52
3.4.6	Fotoluminescência (FL)	53
3.5	Experimentos de degradação	54

3.5.1	Experimentos de degradação realizados na Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).	56
3.5.2	Experimentos de reuso do catalisador.....	57
3.6	Análises químicas	58
3.6.1	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a detector de fluorescência (CLAE-FLU) e de arranjo de fotodiodos (DAD)	58
3.6.2	Determinação de radical hidroxila.....	59
3.6.3	Determinação de peróxido de hidrogênio residual	60
3.6.4	Determinação de ferro solúvel total (Fe_{total})	61
3.6.5	Carbono Orgânico total (COT).....	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1	Imagem dos diferentes materiais sintetizados pelo método de coprecipitação.....	63
4.2	Hematitas modificadas com cério	64
4.2.1	Caracterização das hematitas modificadas com cério	64
4.2.2	<i>Degradação do antidepressivo VEN com as hematitas modificadas com cério</i>	<i>89</i>
4.2.3	Avaliação da concentração de H_2O_2 usando o Fe70Ce800 aplicado nos processos Fenton e foto-Fenton sob diferentes condições experimentais (concentração VEN; dosagem de catalisador e volume de solução).	104
4.3	Hematitas modificadas com vanádio	109
4.3.1	Caracterização das hematitas modificadas com vanádio	109
4.3.2	Degradação do antidepressivo VEN com as hematitas modificadas com vanádio.....	128
5	CONCLUSÕES	141
	REFERÊNCIAS.....	144
	ANEXO A- Curva analítica da venlafaxina (VEN) usando cromatografia líquida de alta eficiência com detetor de fluorescência (CLAE-FLU).	159

ANEXO B- Curva analítica da Venlafaxina (VEN) usando cromatografia líquida de alta eficiência com detetor de arranjo de diodos (CLAE-DAD).....	160
ANEXO C- Curva analítica da 7-hidroxicumarina para a determinação de radical hidroxila usando CLAE-FLU	161

1 INTRODUÇÃO

1.1 Prescrição, venda, ocorrência e efeitos de antidepressivos no ambiente

O incremento demográfico, econômico e industrial tem ocasionado nos últimos tempos uma desregulação ecológica, com forte tendência ao aumento. Estas mudanças estão ocorrendo muito mais rapidamente que previsto pelos cientistas e num futuro próximo os danos ecológicos podem ser muito mais graves, agudos e extremos. Um desses problemas está relacionado com a venda, consumo e descarte de medicamentos de forma indiscriminada. O Brasil encontra-se entre os dez países do mundo que mais consomem medicamentos, devido à sua fácil aquisição, consumo indiscriminado, venda sem controle e forte tendência à automedicação (GLOBAL MED, 2021). Entre os medicamentos de maior uso que são ingeridos pela população brasileira se encontram os antibióticos, analgésicos, anticoncepcionais, anti-inflamatórios, hormônios e antidepressivos, sendo facilmente adquiridos no balcão da farmácia, e seu consumo indiscriminado pode resultar em problemas de saúde como a falência renal, resistência microbiana e até a morte (CASTILLO-ZACARÍAS *et al.*, 2021; OZAMIZ-ETXEBARRIA *et al.*, 2020).

O confinamento ocasionado pela pandemia COVID-19 propiciou o aumento de distúrbios mentais como a ansiedade, estresse e depressão. A depressão é denominada como uma das afecções de maior impacto na população Brasileira, já que é uma doença que se caracteriza por não ter distinção de gênero, idade ou nível socioeconômico. Estudos mostram que aproximadamente 300 milhões de pessoas no mundo (6 %) padecem deste distúrbio (OMS, 2022). Estima-se que desde o início da pandemia até hoje, a prescrição, venda e consumo de medicamentos associados ao tratamento ou cura destas doenças teve um incremento de até 17% (NEWSWIRE,

2020) com vendas globais de até US\$ 29 bilhões (KHAN *et al.*, 2020; RABEEA *et al.*, 2021).

A elevada ocorrência de medicamentos em águas superficiais e estações de tratamento de esgotos (ETE) está relacionada também com seu uso farmacológico. Entre 25 - 35% dos medicamentos ingeridos são excretados de forma inalterada pela urina ou fezes e descartados no esgoto. O impacto ambiental destes micropoluentes, encontrados em concentrações (ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$) e ainda sem regulamentação, é motivo de preocupação por causa dos efeitos toxicológicos promovidos sobre a biota aquática e à saúde humana (PEREIRA *et al.*, 2017).

As ETE são consideradas os maiores distribuidores de contaminação destes micropoluentes, uma vez que não possuem a capacidade de remover este tipo de substâncias, já que são as responsáveis por eliminar principalmente o material sólido, particulado e a matéria orgânica presente. Portanto, podem contribuir para a formação de metabólitos ou outros produtos de degradação, o que aumenta a complexidade do tratamento e possibilita que participem de reações com diferentes compostos podendo apresentar maior toxicidade ou até características carcinogênicas (AYDIN *et al.*, 2017; PHILIP *et al.*, 2018).

Entre os antidepressivos mais consumidos encontra-se a venlafaxina (VEN), comercializada como Efexor[®], Venlifit[®] ou Venlaxin[®], é adquirida sob prescrição médica com retenção de receita, sendo um medicamento controlado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Consiste em um sólido branco cristalino pertencente à terceira geração de antidepressivos (1980). Apresenta uma estrutura heterocíclica (Figura 1), sendo considerado um medicamento de liberação lenta. Seu principal mecanismo de ação corresponde à inibição seletiva da recaptação de serotonina e noradrenalina (ISRSs e IRSNs, respectivamente), aumentando a

disponibilidade dos neurotransmissores no corpo e no cérebro. Dependendo da sua dosagem, mostra um mecanismo diferente para valores acima de 75 mg dia⁻¹ tornando-se um ISRSs e acima desse valor correspondem a um IRSNs. As principais características físico-químicas da venlafaxina são mostradas na Figura 1.

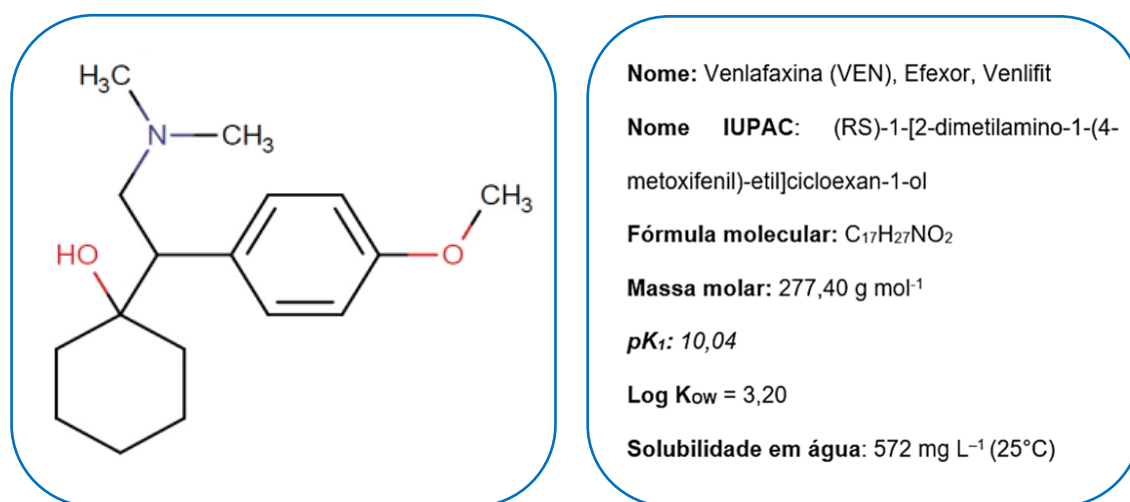


Figura 1- Estrutura e propriedades químicas da venlafaxina.

Fonte: Elaborada pela Autora (2022).

Como consequência de seu elevado consumo, a ocorrência ambiental da VEN tem sido relatada inclusive em matrizes diversas como: águas superficiais, rios e oceanos, em concentrações na ordem de ng L⁻¹ até mg L⁻¹ (CASTILLO-ZACARÍAS *et al.*, 2021; FERNÁNDEZ-RUBIO *et al.*, 2019; JÚNIOR *et al.*, 2021; PATEL *et al.*, 2019). Um estudo feito pelo IQ-UNESP na região de Araraquara e Bueno de Andrada, detectaram VEN em águas de ETE, efluentes e afluentes em concentrações de 0,11-0,92 µg L⁻¹, além de detectados outros compostos como ciprofloxacino, fluoxetina, norfloxacino e cafeína (JÚNIOR *et al.*, 2021).

Patel *et al.* (2019) determinaram os 100 fármacos mais usados em um review de quase 1000 publicações e reportaram concentrações de VEN entre 5–1914 ng L⁻¹

em países como Portugal, Sérvia, Alemanha, Grécia e Índia, encontrando-se em águas superficiais, ETE e efluentes hospitalares.

Castillo-Zacarías *et al.* (2021) relataram a presença da VEN e seus metabólitos O- desmetilvenlafaxina e N-desmetilvenlafaxina em concentrações que foram desde 0,2 até 641 ng L⁻¹ em matrizes como rios, ETE em diferentes países ao redor do mundo como Estados Unidos, China, Portugal, Uruguai e África.

Na China foram detectados VEN e seu metabolito O- desmetilvenlafaxina (ODV) em concentrações entre 3,03 até 173,7 ng L⁻¹ em ETE e em afluentes do rio Huangpu, Xangai, assim como outros antidepressivos (sertralina, citalopram, paroxetina e bupropiona) em afluentes e águas residuárias (MA *et al.*, 2018),

Rezka e Balcerzak (2016) relataram a presença de VEN na Polônia e na Espanha em concentrações de 0,5 até 9 ng L⁻¹ em água potável, entre outras matrizes, ressaltando assim a ineficácia e demonstrado a insatisfatória remoção desses compostos no tratamento de efluentes.

Schlüsener *et al.* (2015) mostraram que a VEN e seus metabólitos foram encontrados em afluentes em concentrações similares, entre 1 até 640 ng L⁻¹, na Alemanha, Bélgica, Espanha e Estados Unidos em amostras de águas residuárias domésticas, esgotos e rios.

A alta ocorrência de VEN preocupa especialmente pelos efeitos nocivos em espécies aquáticas, assim como na saúde humana, sendo demonstrada que sua presença nestes ambientes promove efeitos como bioacumulação, toxicidade e até carcinogênese (ARNNOK *et al.*, 2017; CHABENAT *et al.*, 2021; SHALIUTINA-KOLEŠOVÁ *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2019; THOMPSON *et al.*, 2022)

Thompson *et al.* (2022) relataram o efeito da exposição de VEN (0,1 e 10 ng L⁻¹) em peixes *Zebra*. Sendo observados diferentes comportamentos nas diferentes etapas de crescimento. No caso dos embriões, foram observados perturbação, diminuição da mobilidade e do crescimento. Em peixes jovens, foram observadas, redução do comportamento da ansiedade e aumento da temeridade. No caso de espécies adultas foi observada redução do metabolismo ativo com forte dependência específica ao gênero, já que nos machos gerou-se hiperatividade e nas fêmeas diminuição do escopo aeróbico (fração do fluxo de energia e potência metabólica). Os autores ressaltam que estas alterações causadas por VEN no contexto ambiental são consideradas prejudiciais para a espécie.

Ziegler *et al.* (2021) estudaram mudanças de comportamento e desenvolvimento de larvas e juvenis de Truta marrom (*Salmonidae*) de 1 e 5 meses, expostas a concentrações de VEN entre 1 - 1.000 µg L⁻¹. Os autores relataram mudanças de comportamento independentes do estágio de vida, menor locomoção com concentrações ≥10 µg L⁻¹, assim como redução do crescimento e sobrevivência das larvas após 5 meses (1 µg L⁻¹).

Chabenat *et al.* (2021) relataram mudanças no comportamento predatório de lulas (*Sepia officinalis*) em concentrações de VEN entre 2,5 - 5 ng L⁻¹, expostos em períodos de 1 a 5 dias. Os autores observaram uma redução do comportamento predatório, a diminuição de ataques bem sucedidos, assim como redução da ingestão de alimentos o que afetou seu crescimento. Os autores ressaltaram a possibilidade de afecção dos antidepressivos na maturação do comportamento predatório, problemas de aprendizagem e desenvolvimento que podem ter consequências prejudiciais para o crescimento e aptidão destes organismos no ambiente.

Rodrigues *et al.* (2019) num estudo com larvas de peixe *Diplodus Sargus*, relataram que a exposição da VEN é responsável pela indução de efeitos deletérios na sobrevivência em altas concentrações ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), assim como, um aumento na frequência de ataques ocasionado em função do tempo e da exposição (48 h), portanto é esperado que exposições longas mostrem efeitos mais elevados destes comportamentos.

Arnnok *et al.* (2017) mostraram que a VEN apresenta bioacumulação em peixes poleiro amarelo (*Perca fluviatili*), especialmente no fígado (150 ng g^{-1} de peso seco) e nas gônadas (14 ng g^{-1}). Os autores relataram que a absorção estava relacionada com as diversas vias de exposição como água, sólidos em suspensão e ingestão (dieta).

De acordo com o relatado e em concordância com os problemas associados a esta substância, bem como características como a sua rápida mobilidade, biodisponibilidade e acúmulo em diferentes ambientes aquático, diversos esforços em pesquisa estão sendo direcionados para compreender, determinar, quantificar e degradar este tipo de micropoluentes, tentando diminuir o potencial nocivo a curto e longo prazo derivado da exposição constante a antidepressivos e seus metabólitos.

1.2 Processos oxidativos avançados (POA)

Na procura de soluções que permitam uma eliminação parcial ou total deste tipo de substâncias e que promovam uma degradação eficiente e amigável com o meio ambiente, os Processos Oxidativos Avançados (POA) surgem como possibilidade promissora para tratamento de efluentes, visto que são considerados sistemas onde é atingida rápida e elevada remoção para diversos compostos orgânicos. Os POA têm sido extensamente estudados nas diversas áreas de

conhecimento. Só nos últimos 10 anos foram publicados 28.814 artigos (CLARIVATE, 2022). Este interesse, está relacionado com seu alto potencial na degradação ou como complemento para melhorar a eficiência de outros processos convencionais G(floculação/coagulação, sedimentação, processos biológicos), aplicados no tratamento de efluentes. A característica principal dos POA baseia-se na geração de radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), com alta reatividade e pouca seletividade, que são ideais na oxidação química de inúmeras de substâncias.

Os POA se caracterizam por facilitar a oxidação de diversos contaminantes orgânicos não biodegradáveis e que possuem alta persistência, transformando-os em espécies químicas menos complexas (substâncias de baixa massa molar, ânions inorgânicos, água ou dióxido de carbono) (BELLO *et al.*, 2019). Envolvem o uso de oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3). Entre os processos mais conhecidos estão a fotocatalise heterogênea, assim como o processo Fenton e foto-Fenton.

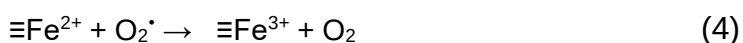
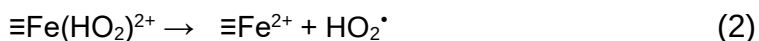
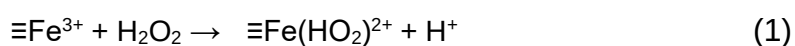
O processo Fenton é baseado na geração de espécies transientes como o radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$) ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) de alto poder oxidante, a partir da decomposição direta de moléculas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de sais de ferro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) em solução. Quando sob irradiação, ou seja o processo foto-Fenton, ocorre foto redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , regenerando Fe^{2+} pelo efeito da irradiação UV-Vis, que dá continuidade ao processo Fenton (BELLO *et al.*, 2019; PIGNATELLO *et al.*, 2006). Entre as principais vantagens associadas ao processo encontram-se a sua simplicidade, fácil acesso e manuseio. Seus reagentes são considerados ecologicamente corretos (Fe e H_2O_2), além de sua alta taxa de reação, alto potencial para mineralizar a matéria orgânica e reduzir a toxicidade de certas substâncias (PIGNATELLO *et al.*, 2006; TARR, 2003; WARDMAN; CANDEIAS, 1996). Contudo

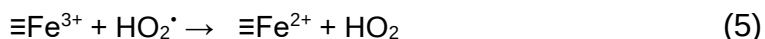
entre suas desvantagens encontrasse uma restrita faixa de pH (2,8 - 3,5) onde o processo resulta efetivo, além da formação de lodos de ferro como produto de reação (GOU *et al.*, 2021; WARDMAN; CANDEIAS, 1996).

1.2.1 Processo Fenton heterogêneo

Além dos sais de ferro, existem materiais que são também excelentes catalisadores e que permitem a formação de HO•, como por exemplo aqueles que utilizam minerais de ferro presentes numa matriz sólida (catalisador sólido). O ferro também pode estar impregnado, suportado ou estabilizado em material inerte, ou ser o principal constituinte do material, podendo catalisar o processo em meio heterogêneo. Estes materiais se caracterizam por possuir elevada porosidade o que facilita a adsorção dos poluentes sobre a superfície do catalisador permitindo um aumento da taxa de degradação (NIDHEESH, 2015).g

O processo Fenton heterogêneo ocorre mediante um conjunto de reações complexas que permitem a formação de radicais HO• e HO₂• (Equações 1 – 6), a partir da ativação de H₂O₂ por ferro presente em uma matriz sólida como na forma de um mineral de ferro ou suportado sobre algum sólido (GARRIDO-RAMÍREZ *et al.*, 2010; THENG *et al.*, 2010; KWAN; VOELKER, 2002). A reação química ocorre na interface entre as duas fases com taxa proporcional à respectiva área superficial (HE *et al.*, 2016).





Onde: ($\equiv$) representa a superfície do material sólido

Entre suas vantagens, destacam-se a facilidade de recuperação do catalisador da solução, a sua reutilização após vários ciclos sem perda significativa da atividade catalítica, além de permitir alta eficiência em uma faixa mais ampla de pH (2,5 – 7,0) (GARRIDO-RAMÍREZ *et al.*, 2010; NIDHEESH, 2015; POURAN *et al.*, 2014). Adicionalmente, a estabilidade do catalisador é fundamental (não apresentar lixiviação de ferro na solução) para dispensar procedimentos de remoção de ferro total que podem ocasionar problemas de formação de lodos que são característicos nos processos homogêneos (XAVIER *et al.*, 2015). Estas considerações evidenciam que o processo Fenton heterogêneo é ambientalmente vantajoso para ser usado na degradação de contaminantes emergentes presentes em águas contaminadas.

Contudo, o processo também pode apresentar algumas desvantagens como: instabilidade do catalisador resultando na lixiviação de ferro na solução, resultando em reações que podem ocorrer nas duas fases, aquosa e sólida (processo homogêneo/heterogêneo) (SCHMAL, 2016). Também podem apresentar baixa reprodutibilidade, associada à não homogeneidade do catalisador sólido (HUSSAIN *et al.*, 2021; XAVIER *et al.*, 2015). Além disso, pode apresentar obstrução dos poros pela adsorção dos poluentes, problema que pode ser contornado pela lavagem ou por tratamento térmico adequado (BELLO *et al.*, 2019; NIDHEESH, 2015).

Uma grande variedade de catalisadores pode ser aplicada no processo, os quais podem conter diversos tipos de óxidos de ferro na sua composição como: Goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$), Ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Hematita (Fe_2O_3), Magnetita (Fe_3O_4) (BELLO *et al.*, 2019; HUSSAIN *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2017; YANG, *et al.*, 2017),

assim como, minerais naturais ou materiais argilosos usados tanto como suporte quanto como catalisador (bentonita, vermiculita, caulinita, argila natural, nontronita e montmorilonita) (GOU *et al.*, 2021; KAKAVANDI *et al.*, 2019; ROJAS-MANTILLA, *et al.*, 2021, 2022; VALÁŠKOVÁ *et al.*, 2019), polímeros naturais (ácido polilático, quitosana) (LUBEJ *et al.*, 2016; ZHUANG; SHI, 2019) ferro intercalado em fibras de celulose (LAN *et al.*, 2015; LI, Qun *et al.*, 2019; SCHMAL, 2016), nanotubos de carbono (FAYAZI, 2021; RIGO *et al.*, 2017; SOARES *et al.*, 2019), assim como em membranas (ARAÚJO *et al.*, 2021) entre muitos outros.

1.3 Catalisadores

1.3.1 Óxidos metálicos

Além de ferro, diversos óxidos metálicos de cobre, cério, manganês e vanádio, entre outros, estão sendo aplicados como catalisadores, neste caso o processo é denominado como Fenton-like. É essencial que o metal ou semiconductor usado apresente diversos estados de oxidação que permita oferecer um ciclo redox alternativo, aumentando a eficácia do processo Fenton, devido à maior capacidade de decompor o H_2O_2 em radicais $\text{HO}\cdot$ (HUSSAIN *et al.*, 2021; SCHMAL, 2016).

1.3.1.1 Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

É considerado o óxido de ferro mais abundante na natureza, corresponde a forma cristalina termodinamicamente mais estável dos óxidos de ferro e muitas vezes é considerada a etapa final na transformação de outros óxidos como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemita) ou Fe_3O_4 (Magnetita), a partir da mudança da estrutura cúbica para hexagonal quando estes são submetidos a tratamento térmico acima de 400 °C (SCHWERTMANN; CORNELL, 2001). A coloração pode variar entre vermelho brilhante até tons avermelhados escuros. É considerado um óxido ferromagnético, e

apresenta uma energia de banda proibida (E_g) de ~ 2.1 eV (JUODKAZYTÉ *et al.*, 2018; KHOIROH *et al.*, 2019; SCHWERTMANN; CORNELL, 2001).

Estruturalmente está constituída por camadas octaédricas de Fe que compartilham arestas, com dois terços dos sítios ocupados por Fe^{3+} (coordenação 6) e organizada regularmente em anéis hexagonais de octaedros, onde a posição central encontra-se desocupada. A Figura 2 mostra o desenho de uma célula unitária de Fe_2O_3 trigonal.

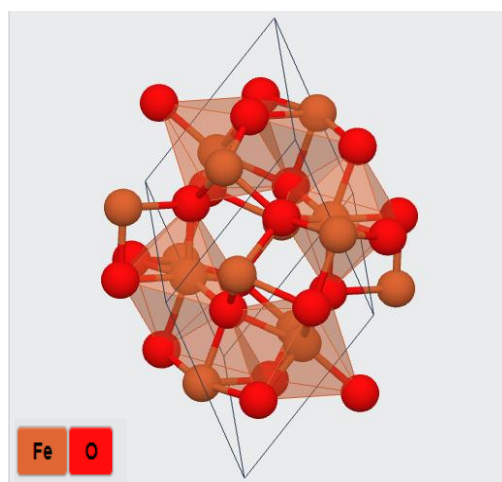


Figura 2- Estrutura trigonal ou romboédrica da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
Fonte: Adaptado de Materials project (2022).

É um dos semicondutores mais versáteis, amplamente estudados em diversos processos como em reações fotocatalíticas para a degradação de contaminantes, em processos foto eletroquímicos para produção de Hidrogênio (LI *et al.*, 2021; NAJAF *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2020), na redução de CO_2 (ASHRAF *et al.*, 2020; GRENFELL *et al.*, 2010; MORA-MENDOZA *et al.*, 2019) entre muitos outros.

O mecanismo de reação em processos Fenton heterogêneo relaciona sua atividade catalítica principalmente à disposição espacial que ocupam os átomos de Fe^{3+} na superfície do material, assim como os grupos hidroxila unidos formados junto

com Fe^{3+} (oxihidróxidos) (OLIVEIRA, 2013; POURAN *et al.*, 2014). Adicionalmente, a adsorção do H_2O_2 sobre a superfície da hematita contribui para a transferência eletrônica entre o Fe^{3+} e o H_2O_2 adsorvido, resultando na sua rápida decomposição (BELLO *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2019).

Hussain *et al.* (2021) relataram que os parâmetros que apresentam uma forte influência no processo Fenton heterogêneo são: pH, dosagem de catalisador, concentração de H_2O_2 , temperatura, tempo de reação e tipo de poluente a tratar. Porém o pH corresponde ao parâmetro mais crítico estabelecendo a faixa entre 2,0 – 4,0 a que normalmente apresenta uma maior atividade catalítica do processo, assumindo que existem algumas espécies de Fe^{3+} lixiviadas na solução que melhoram a eficiência.

1.3.1.2 Óxidos de cério (CeO_2)

O cério é considerado um dos elementos mais abundantes na terra e o Brasil apresenta a segunda maior reserva de terras raras no mundo (22 milhões de toneladas). A coloração do óxido de cério pode variar desde o bege até o branco (puro). É altamente estável à temperatura ambiente e sob condições atmosféricas, possui baixa toxicidade, reatividade redox, com alta capacidade de transferência de oxigênio e banda proibida (E_g) $\sim 3,1$ eV (WANG *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2019).

Sua célula unitária está constituída por uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) do tipo fluorita (CaF_2), composta por quatro átomos de cério e oito de oxigênio por célula unitária (Figura 3). Neste tipo de arranjo, cada íon cério (Ce^{4+}) encontra-se coordenado com 8 íons de oxigênio (O^{2-}). Cada oxigênio está coordenado a quatro átomos de cério (Ce^{4+}) formando um arranjo cúbico compacto de átomos de cério com lacunas tetraédrica preenchidas por átomos de oxigênio (SCIRÈ; PALMISANO, 2020).

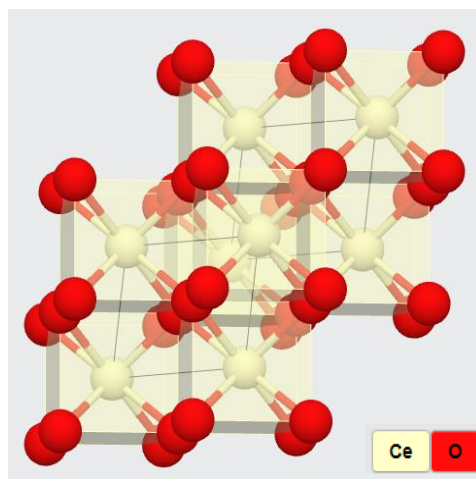


Figura 3- Estrutura cúbica (tipo fluorita) do óxido de cério (CeO_2)

Fonte: Adaptado de Materials project (2022).

Os óxidos de cério têm sido amplamente usados em reações catalíticas em emissões automotivas e de refinarias de petróleo (SCIRÈ; PALMISANO, 2020; VITA, 2020), produção e purificação de H_2 (SCIRÈ; PALMISANO, 2020; VOVCHOK *et al.*, 2018), na indústria cosmética como bloqueadores de irradiação (UV) (PARWAIZ *et al.*, 2019), em reações orgânicas (hidrogenação, abertura de anel, isomerização, desidratação de álcoois) (MONTINI *et al.*, 2016), assim como em processos eletroquímicos e sensores (ANSARI *et al.*, 2019).

Sua aplicação em processo catalíticos e fotocatalíticos é ocasionado por seu alto potencial padrão de redução ($\equiv\text{Ce}^{4+}/\equiv\text{Ce}^{3+}$) ($E^0 = 1,61 \text{ V}$), à fácil mobilidade de oxigênio em sua rede que favorece a formação de vacâncias; a formação de defeitos superficiais ocasionados por tratamento térmico, assim como por seus portadores de carga apresentarem maior tempo de vida, promovendo alta atividade catalítica (SCIRÈ; PALMISANO, 2020). Por estas razões, este tipo de catalisador está sendo usado em processos Fenton, pois apresenta um mecanismo de formação de radicais hidroxila semelhante à reação clássica de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) a partir de reações

superficiais entre CeO_2 e H_2O_2 (CAI *et al.*, 2010; HUSSAIN *et al.*, 2021; KUMAR, *et al.*, 2017).

Hamoud *et al.* (2016) sugeriram um mecanismo similar ao Fenton usando o CeO_2 a partir de reações que geram uma alta quantidade de espécies reativas de oxigênio ($\text{HO}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$) que favorecem o processo:

- (a) Inicia-se com a complexação de H_2O_2 em sítios ativos de $\equiv\text{Ce}^{3+}$ (adsorção);
- (b) Seguido de desprotonação, gerando a espécie $\equiv\text{Ce}^{3+}(\text{O}_2)^{2-}$;
- (c) Oxidação rápida $\equiv\text{Ce}^{3+}(\text{O}_2)^{2-}$ por excesso de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$, formando $\equiv\text{Ce}^{4+}(\text{O}_2)^{2-}$;
- (d) Protonação de peróxidos para formar $\equiv\text{Ce}^{4+}(\text{OH})_2$;
- (e) Formação de radicais $2\text{HO}^\bullet$;
- (f) Regeneração dos sítios ativos por óxido/redução $\equiv\text{Ce}^{4+}/\equiv\text{Ce}^{3+}$.

Quando no processo Fenton são usados catalisadores à base de cério, a alta estabilidade dos complexos $\text{Ce-H}_2\text{O}_2$ formados na superfície pode diminuir a atividade catalítica, sendo necessário sua decomposição submetendo o material a fortes condições ácidas, tratamentos térmicos ou lavagem. São requeridas concentrações de catalisador de $1,0 - 2,0 \text{ g L}^{-1}$ (HUSSAIN *et al.*, 2021).

1.3.1.3 Óxidos de vanádio

O vanádio forma uma série de óxidos como VO , V_2O_3 , VO_2 e V_2O segundo seu estado de oxidação ($2+$, $3+$, $4+$ e $5+$). O Brasil apresenta uma reserva de vanádio equivalente a 5,5 milhões de toneladas na região de Maracás (Bahia) (HEIDER, 2015). O pentóxido de vanádio (V_2O_5) é a fase mais estável entre os óxidos, um sólido

inodoro, de coloração variável, sendo encontrado desde o amarelo até o preto, dependendo da temperatura à qual é submetido (BADRELDIN *et al.*, 2021). É um material não inflamável, com características antiferromagnéticas. Possui alta estabilidade química e térmica, assim como elevada toxicidade. Entre os metais de transição, é considerado um óxido semicondutor de baixa E_g (1,8 –2,8 eV) e alta absorção da luz visível (AVANSI, *et al.*, 2009; JAYARAJ *et al.*, 2018; MENDONÇA *et al.*, 2017).

Apresenta uma estrutura em camadas sucessivas ortorrômbicas que permitem e facilitam a intercalação de íons, átomos ou moléculas pequenas que atuam como hóspedes promovendo a interconexão de sítios dentro da rede cristalina (Figura 4) (AVANSI *et al.*, 2009). Sua estrutura está representada por octaedros irregulares com composição VO_6 que dividem arestas e vértices, formando cinco ligações com o oxigênio (V-O) (SANTOS, 2014).

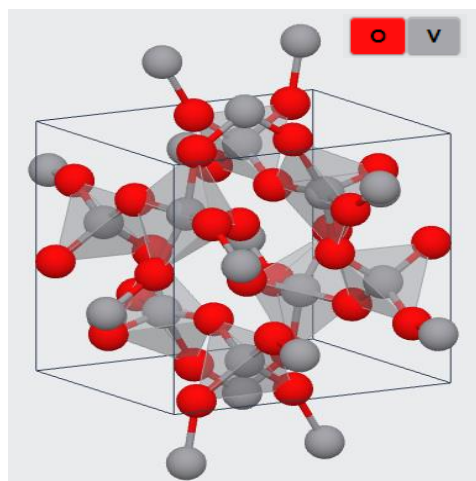


Figura 4- Estrutura cristalina ortorrômbica da célula unitária de pentóxido de vanádio (V_2O_5)
Fonte: Adaptado de Materials project (2022).

Os óxidos de vanádio têm despertado grande interesse devido às suas propriedades físico-químicas e seu potencial uso em áreas como a eletroquímica,

catálise (ABAZARI *et al.*, 2014; BADRELDIN *et al.*, 2021), dispositivos de comutação optoeletrônicos (WACHS, 2013), células solares (ZHANG *et al.*, 2018) dispositivos eletrocromáticos (CHOI, 2022; OLIVEIRA *et al.*, 2015), sensores de gás (ALRAMMOUZ *et al.*, 2021), como material catódico em baterias de lítio recarregáveis (ZHONG *et al.*, 2020), e eletroquímica (BADRELDIN *et al.*, 2021).

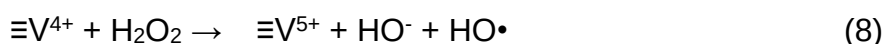
Sua aplicação em processos fotocatalíticos se deve à sua capacidade de incorporação de defeitos de oxigênio (vacâncias), assim como a sua propriedade de formar óxidos de valência mista. Essas vacâncias são consideradas sítios ativos e sua formação está relacionada com a capacidade de oxirredução do catalisador. A presença das valências V^{4+}/V^{5+} favorece a atividade catalítica para processos oxidantes como o processo Fenton (JAYARAJ *et al.*, 2018).

A alta absorção da radiação UV e Vis também é uma característica interessante para aplicação em processos fotocatalíticos, assim como a separação efetiva de cargas, sua restrita capacidade de recombinação, maior tempo de vida útil das cargas fotogeradas, assim como fácil mobilidade de oxigênio em sua rede que favorece a formação de vacâncias (VIGNESH *et al.*, 2022; YANG *et al.*, 2016). De acordo com vários autores, o uso de óxidos de vanádio no processo Fenton, favorece a atividade catalítica na degradação de corantes, mostrando alta estabilidade, reutilização, assim como uma alta formação de radicais $HO\bullet$ e $HO_2\bullet$, relacionados com a oxirredução do $\equiv V^{5+}/\equiv V^{4+}$, onde a luz favorece a velocidade da reação (KALAL *et al.*, 2014; MONFORT; PETRISKOVÁ, 2021; VIGNESH *et al.*, 2022).

Monfort e Petrisková (2021) relataram o efeito sinérgico entre a reação de Fenton e os processos fotocatalíticos, uma vez que os elétrons fotogerados encontram-se envolvidos em várias etapas de reação. Foi evidenciado que a geração de radicais hidroxila aumenta com a quantidade de vanádio presente na superfície de

óxidos de ferro por um mecanismo de degradação Fenton, baseado em uma reação de duas vias:

- (a) Ativação de H_2O_2 em radicais $\text{HO}_2^\bullet$ ocorre usando $\equiv\text{Fe}^{3+}$ e $\equiv\text{V}^{5+}$ superficiais a partir das Equações 2 e 8;
- (b) Geração de reações de oxirredução entre as espécies $\equiv\text{V}^{4+}/\equiv\text{V}^{5+}$ que permite a geração de radicais $\text{HO}^\bullet$ e $\text{HO}_2^\bullet$, a partir das Equações 2, 3, 6, 7 e 8.



1.3.2 Materiais heteroestruturados

As heteroestruturas são conhecidas por serem materiais híbridos, incluindo estruturas cristalinas ou amorfas constituídas a partir da combinação de diferentes semicondutores que compartilham uma mesma interface (heterojunção). Permitem o controle de parâmetros como: modificação da banda proibida, efetiva mobilidade de portadores de carga, além de permitir a forte interação de todos os seus estados eletrônicos (deslocalizados) para o estabelecimento de uma nova posição conjunta de nível de Fermi em todo o sistema heteroestruturado. Isto permite a geração de propriedades sinérgicas para serem utilizados em diversas áreas do conhecimento em setores industriais, aeroespacial, automobilístico, biomédico, metalúrgica e química (BUENO *et al.*, 2019; EMELINE *et al.*, 2022).

De acordo com Emeline *et al.* (2022) o aumento da atividade fotocatalítica nas heteroestrutura pode ser atingido por fatores cinéticos e termodinâmicos. Dentro dos fatores cinéticos encontram-se o aumento de portadores de carga, a diminuição da

taxa de recombinação, assim como o aumento de centros ativos. E nos termodinâmicos estão a constante de velocidade e o potencial redox dos centros ativos.

Bueno *et al.* (2019) classifica as heteroestruturas a partir das características eletrônicas relacionadas com o sentido de migração das cargas na interface através da diferença de energia potencial da banda de condução (BC) e a banda de valência (BV), da seguinte forma:

- (a) Heteroestrutura do tipo I (straddling): neste tipo de heteroestruturas, a BC e a BV de um dos semicondutores está respectivamente superior e inferior às bandas do outro semiconductor (Figura 5a). A partir da fotoativação os e^- (elétrons) e h^+ (lacunas) se acumulam nos níveis da BC e BV do semiconductor com menor E_g (energia de banda proibida), limitando a sua separação, portanto este tipo de heteroestrutura não mostra uma boa eficiência em reações fotocatalíticas;
- (b) Heteroestrutura do tipo II: se caracterizam pela migração das cargas fotogeradas em sentido oposto, onde os e^- se acumulam em um semiconductor e os h^+ no outro, através da separação das bandas (impedindo a rápida recombinação das cargas) (Figura 5b). Existe evidências que mostram que este tipo de heteroestrutura apresenta alta atividade catalítica (ARUL *et al.*, 2015; SULTANA *et al.*, 2018; XU; WANG, 2012; YANG *et al.*, 2016);
- (c) Heteroestrutura tipo Z-direto: neste tipo de material ocorre transferência de e^- gerados no SC I (semiconductor) com elevado potencial de redução na BC, e os h^+ no SC II, com elevado potencial de oxidação na BV se preservam, enquanto os e^- gerados na BC (II) e os h^+ na BV (I) com menor

poder de oxirredução se recombina (Figura 5c). Este tipo de heteroestrutura possui simultaneamente alto poder de oxirredução, que permite conduzir reações fotocatalíticas, assim como uma boa separação de cargas (WANG *et al.*, 2015).

- (d) Heteroestruturas tipo p-n: formada através da união de um semicondutor do tipo p (portador de carga positiva), com um tipo n (portador de carga negativa). Antes da fotoativação os e^- do semicondutor tipo n se difundem através da interface p-n para o semicondutor do tipo p, deixando uma espécie carregada positivamente. Já as lacuna (h^+) se difundem do tipo p para o tipo n, deixando a espécie carregada negativamente, onde a difusão dos e^-/h^+ continua até atingir o equilíbrio de Fermi, resultando num campo elétrico interno (região próxima à interface p-n). Quando irradiado acontece a migração dos e^- para a BC do tipo n, e os h^+ para BV do tipo p, o que favorece a separação e aumento do tempo de vida das cargas fotogeradas (Figura 5d).

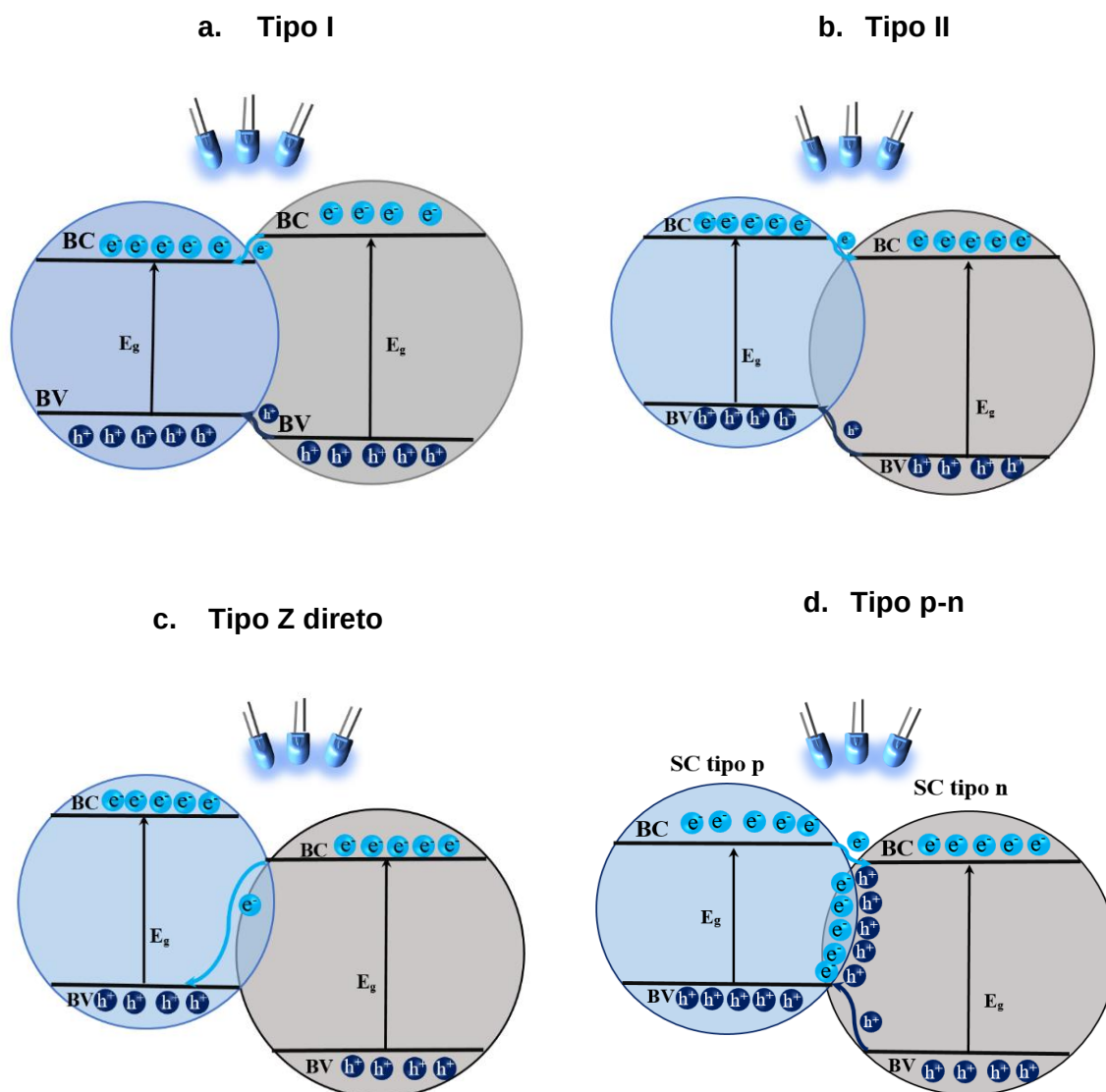


Figura 5- Classificação de heteroestruturas **a.** Tipo I (straddling) **b.** Tipo II **c.** Tipo Z- direto e **d.** Tipo p-n

Fonte: Adaptado de Bueno *et al.* (2019).

Analizando a base de dados CLARIVATE ANALYTICS e usando como palavra-chave “heterostructure” foram encontradas 26.051 publicações em diferentes aplicações nos últimos dez anos, um crescimento de 1.008 publicações para 5.257 entre os anos de 2012 e 2022. O uso destes materiais como catalisadores está principalmente relacionado com aplicações em fotocatalise heterogênea, sendo que a aplicação em processos Fenton heterogêneo “heterostructure for Fenton” ainda pouco

explorada com um total de 46 artigos publicados nos últimos 10 anos (CLARIVATE, 2022).

A importância de heteroestruturas em processos fotocatalíticos reside nas diversas vantagens que oferecem, tais como sua elevada foto atividade, seu potencial de oxidação/redução entre a banda de valência e a banda de condução (Energia de banda proibida E_g), a natureza e quantidade de grupos específicos (sítios ativos) presentes na superfície do material, assim como a recombinação das espécies geradas (MENDONÇA *et al.*, 2017). Todas estas características mostram que as heteroestruturas também podem ser catalisadores promissores em processos foto-Fenton heterogêneo.

Como supramencionado na literatura especializada foram encontrados poucos estudos que relacionam a aplicação de heteroestruturas no processo Fenton heterogêneo. Contudo, a seguir serão mencionados e discutidos aqueles que possuem um ou os dois tipos de óxidos metálicos com composição semelhante aos abordados no presente trabalho.

Um dos primeiros trabalhos com aplicação de heteroestruturas em processo Fenton é de Xu e Wang (2012), onde foi aplicada uma heteroestrutura composta por $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ na degradação de 4-cloro fenol ($0,78 \text{ mmol L}^{-1}$), mostrando os melhores parâmetros de degradação a pH: 3,0, concentração de catalisador: $2,0 \text{ g L}^{-1}$, concentração de H_2O_2 : 30 mmol L^{-1} e temperatura de 30°C , sendo atingida alta taxa de degradação em 60 min. O catalisador apresentou lixiviação de ferro ($4,9 \text{ mg L}^{-1}$) e diminuição da eficiência após 6 ciclos de reuso (60 min). Os autores também apresentaram um mecanismo de degradação que envolve a participação dos íons dissolvidos de cério e ferro.

De acordo com Liu *et al.* (2017), o material Fe_2O_3 /grafeno aplicado na degradação do corante azul de metileno, mostrou elevada eficiência catalítica numa faixa ampla de pH (3,0 a 12,0), atingindo entre 95 -100% de descoloração, assim como alta estabilidade do catalisador relacionado com a baixa lixiviação de ferro em solução, além da possibilidade de ser usado até 10 ciclos sucessivos

Gogoi *et al.*, (2016) a partir da formação de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ (15% em peso de CeO_2), mostraram uma elevada atividade catalítica na degradação de catecol (10 mmol L^{-1}) na presença de H_2O_2 (30 mmol L^{-1}) em condições ácidas (2,5). O catalisador mostrou alta estabilidade após 5 ciclos sem perda da eficiência, fácil separação magnética e capacidade de degradação oxidativa.

Molina *et al.* (2020) realizaram um estudo comparativo dos processos fotocatalise heterogênea, Fenton e foto-Fenton heterogêneo, utilizando as heteroestruturas de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ suportadas sobre Bentonita comercial, para remoção dos fármacos, acetaminofeno (ACE) e antipirina (ANT), ambas em concentração de 5 mg L^{-1} . Os resultados mostraram um melhor desempenho catalítico quando aplicado no processo foto-Fenton heterogêneo atingindo concentrações abaixo do limite de detecção após 1 h, com 40% da mineralização após 4 h e baixa lixiviação de ferro. O aumento de TiO_2 na heteroestrutura mostrou melhoras na atividade catalítica.

Ge *et al.* (2022) sintetizaram uma heteroestrutura tipo II $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ aplicada no processo Fenton heterogêneo. Os resultados mostraram um aumento significativo na absorção de luz visível (400-700 nm) relacionada com a sinergia promovida por ambos precursores. O tratamento térmico (520°C) promoveu mudanças na estrutura que facilitaram a transferência de cargas fotoinduzidas. Ambos efeitos em conjunto mostraram uma alta eficiência do processo (90%) para o fenol

(100 mg L⁻¹) em 70 min além de atingir uma perda da eficiência na degradação de só 8% após 5 ciclos de reuso.

De forma semelhante, porém para processos fotocatalíticos, heteroestrutura composta por V₂O₅/Fe₂O₃ aplicada à redução catalítica de NO, mostrou que os materiais heteroestruturados apresentam maior desempenho na desnitrificação do NO (68%) (YANG *et al.*, 2016). Bao *et al.* (2008) sintetizaram uma heteroestrutura de CeO₂/α-Fe₂O₃ que apresentou uma maior atividade catalítica que os óxidos puros individuais. Resultados similares foram observados por Mantlikova *et al.* (2012), que sintetizaram uma heterojunção de CeO₂-Fe₂O₃/SiO₂ com características diferenciadas em função do tratamento térmico. Por outro lado, Han *et al.* (2016) demonstrou que hetero-nanoestruturas hierárquicas em 3D de α-Fe₂O₃/TiO₂ forneceram um material com melhorias na absorção da luz (250 – 800 nm), além de uma degradação fotocatalítica e eletrocatalítica mais rápida.

Portanto fica demonstrado que as heteroestruturas são ótimos materiais com características fotocatalíticas interessantes para serem aplicados em processo foto-Fenton heterogêneo para a degradação de micropoluentes de alta ocorrência e persistência ambiental.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar a atividade catalítica de heteroestruturas compostas de Fe_2O_3 , CeO_2 e V_2O_5 em processo Fenton e foto-Fenton heterogêneo sob irradiação LED UV e VIS para a degradação do antidepressivo venlafaxina.

2.1 Objetivos específicos

- (a) Sintetizar os óxidos puros de Fe_2O_3 , CeO_2 , V_2O_5 e as heteroestruturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ a partir do método de coprecipitação e tratamento térmico a 600 ou 800 °C.
- (b) Caracterizar os materiais sintetizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), área específica (BET) e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), Espectroscopia de reflectância difusa (ERD), fotoluminescência (FL) e potencial zeta (PZ);
- (c) Avaliar a atividade catalítica das heteroestruturas na degradação do antidepressivo venlafaxina em processo Fenton e foto-Fenton heterogêneo;
- (d) Comparar a geração de radicais hidroxila a partir dos óxidos puros e das heteroestruturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ no processo foto-Fenton heterogêneo;
- (e) Elucidar o tipo de mecanismo envolvido na reação das heteroestruturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ no processo foto-Fenton heterogêneo;
- (f) Avaliar a estabilidade das heteroestruturas com melhor atividade catalítica

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

- Reator de bancada de Teflon® com chicanas e dispositivos intercambiáveis LED UV e LED Vis (ROJAS-MANTILLA *et al.*, 2019).
- Agitador magnético (Fisaton)
- Barra de agitação lisa com anel central
- Funil de separação 250 mL
- Termômetro
- pHmetro
- Agitador Vortex (Gehaka)
- Centrifuga (Centribio)

3.2 Reagentes

- Sulfato de ferro (II) e amônio hexaidratado $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba 99,8%)
- 1,10-Ortofenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Vetec química)
- Acetato de sódio (CH_3COONa) (Proquímico)
- Acetonitrila (CH_3CN) (CLAE) (J.T. Baker)
- Ácido acético (CH_3COOH) (CLAE) (Quimex)
- Ácido oxálico ($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$) (Mallinckrodt)
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) (Synth)
- Catalase bovina (Sigma-Aldrich) 2300 unidades mg^{-1}
- Nitrato de cério (III) hexaidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Neon)

- Nitrato de ferro (III) nonaidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Mallinkrodt)
- Hidróxido de sódio (NaOH) (Chemis 97%)
- Hidróxido de potássio (KOH) (Chemis)
- Hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH HCl}$) (Proquímico)
- Metavanadato de amônio (NH_4VO_3) (Vetec)
- Oxalato de Potássio ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Synth)
- Permanganato de potássio (KMnO_4) (Synth)
- Peróxido de Hidrogênio – 30% (m/m) (Synth)
- Coumarina ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$) – 99,9% (Sigma)
- Venlafaxina (VEN) 99,97% (Galena Química Farmacéutica Ltda.).

3.3 Sínteses dos materiais pelo método de coprecipitação

Tanto os óxidos puros quanto os materiais heteroestruturados, foram sintetizados pelo método de coprecipitação de nanopartículas baseado na metodologia de sínteses de ferrihidritas a partir de soluções de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e NH_4VO_3 (FARAHMANDJOU *et al.*, 2016; FARAHMANDJOU, 2017; SCHWERTMANN; CORNELL, 2001). Foram monitorados parâmetros como o pH e temperatura durante todo o período da síntese (24 h).

Os materiais sintetizados foram designados segundo a sua composição de óxido misto como hematitas modificadas com cério ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$) ou vanádio ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$) e quanto à sua porcentagem atômica de ferro em relação a cério + ferro

ou vanádio + ferro, sendo nomeadas como: Fe_2O_3 , CeO_2 , Fe_{70}Ce , Fe_{50}Ce , Fe_{70}V , Fe_{50}V , Fe_{30}V e V_2O_5 .

As sínteses foram iniciadas pelo aquecimento até 90 °C de solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ de concentração conhecida e adição de 1,26 g de ácido oxálico diidratado ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$ em 500 mL de solução), utilizado para aumentar a capacidade de complexação do ferro, para acelerar a nucleação de cristais de hematita, assim como para melhorar a dispersão da dissolução das ferrihidritas sob agitação vigorosa e constante (FLORENCE *et al.*, 2018; SCHWERTMANN; CORNELL, 2001). Posteriormente, foi iniciada a adição gota a gota da solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ou NH_4VO_3 (pH 2.5), simultaneamente com solução de KOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), até atingir o pH entre 5,5 e 6,5 dependendo do material (Tabela 1). A suspensão foi então mantida por 12 h à temperatura de 90 °C com controle constante do pH $6,5 \pm 0,3$. Após 12 horas, foi desligado o aquecimento e deixado mais 12 h com agitação à temperatura ambiente (Figura 6). O precipitado foi centrifugado (3000 rpm) e lavado 5 vezes com uma mistura de metanol e água Milli-Q (50%), onde foi descartada a solução de lavagem, adicionada mais água e agitada no vortex por 2 min e novamente centrifugado. O sólido foi então seco a 65 °C por 2 h, seguido por um tratamento térmico a 250 °C por 2,5 h e posteriormente a 600 °C ou 800 °C por 3 h com razão de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.



Figura 6- Registro fotográfico realizado durante a síntese dos materiais pelo método de coprecipitação.

Fonte: Elaborada pela Autora (2018).

A tabela 1 apresenta a quantidade dos reagentes utilizados, as concentrações das soluções precursoras, e a massa obtida de cada material sintetizado. Todas as heteroestruturas foram preparadas a partir de 250 mL de cada solução precursora.

Tabela 1- Soluções precursoras da síntese dos materiais e massa obtida em cada caso.

Material	at. % ¹	Fe(NO ₃) ₃ mol	Ce(NO ₃) ₃ mol	NH ₄ VO ₃ mol	V _{KOH} gasto (mL)	pH solução	Massa (g)
Fe ₂ O ₃	100	0,0350	*	*	170	6,5	5,4466
CeO ₂	*	*	0,0326	*	126	7,0	5,3430
Fe70Ce	73,7	0,0350	0,0125	*	185	6,5	6,0632
Fe50Ce	47,5	0,0235	0,0242	*	175	6,5	7,8566
V ₂ O ₅	*	*	*	0,0925	213	5,0	5,2547
Fe70V	70,1	0,0513		0,0219	243	6,5	5,8297
Fe50V	54,3	0,0317	*	0,0267	187	6,5	3,6921
Fe30V	33,7	0,0470	*	0,0923	274	6,5	6,0246

¹ % de Fe em relação à soma de Fe e Ce ou Fe e V.

* Ausência de solução precursora

Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

Os valores que acompanham as siglas dos materiais obtidos correspondem às respectivas temperaturas de tratamento térmico a que foram submetidos como no caso de Fe_2O_3 600, hematita a 600 °C.

3.4 Caracterização dos materiais sintetizados

3.4.1 Difratometria de raios-X (DRX)

Para a identificação estrutural dos materiais sintetizados, foi utilizado um difratômetro de raios X, marca SIEMENS modelo D5000, DIFFRAC PLUS XRD Commander. Os difratogramas foram obtidos de $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com um passo de $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$ com uso de goniômetro usado em amostras sólidas, com geometria BRAGG – BRENTANO, θ - 2θ , Radiação Cu $K\alpha$, detector de Cintilação e Monocromador de Grafite, com corrente de emissão (30 mA) e voltagem de aceleração (40 kV). Foram realizadas as identificações individuais das fases presentes nos difratogramas obtidos, indexados com padrões tabelados do ICDD, International Center for Diffraction Data, 1998 JCPDS, coleção de fichas cristalográficas PCP DFWIN v.2.01, usando o software *Search-Match*®.

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) com Espectrômetro de Raios X por energia dispersiva (EDS)

As morfologias dos materiais sintetizados foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV) usando um microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL modelo 7500F, com aceleração de 2,00 kV, associado a um microanalisador de composição química elementar por energia dispersiva (EDS), micrografias registradas inicialmente em ampliações desde 25.000 até 100.000 vezes.

3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises morfológicas de alta resolução dos materiais sintetizados, assim como microanálises de áreas específicas selecionada, foram feitas em Microscópio Eletrônico de Transmissão PHILIPS; modelo CM 200 com peça polar SUPER TWIN. Com um potencial de aceleração de 200 kV e um diâmetro de feixe de elétrons de 3 nm.

3.4.4 Determinação da área específica (BET)

Para a análise de área específica foi utilizado o equipamento ASAP2010-Micromeritics, equipado com uma bomba molecular extra e transdutores para baixas ($p < 10$ mm Hg) e altas ($10 < p < 1000$ mm Hg) pressões. As amostras foram pré-tratadas a 100 °C sob vácuo (10^{-3} mm Hg por 12 horas) para eliminar vapores adsorvidos, impurezas, óleos ou água existente na superfície das amostras. A área específica foi determinada por isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (Brunauer, Emmet e Teller- BET), medidas na temperatura de ebulição de nitrogênio líquido (77,3 K) em intervalo de pressão relativa entre 0,002 e 0,998 e usando o método volumétrico estático. Estas análises forneceram também informações sobre o volume de poros e distribuição de mesoporos e microporos (GREGG; SING, 1982; NISHI; INAGAKI, 2016).

3.4.5 Espectroscopia de reflectância difusa (ERD)

Os espectros de refletância foram obtidos no espectrofotômetro de absorção na região do UV/Vis/NIR com esfera integradora, Lambda 1050 da Perkin Elmer que apresenta uma faixa total espectral de 100-3300 nm. A energia de banda proibida E_g ("band-gap") foi estimada pela extrapolação da parte linear do gráfico de Tauc obtido

a partir da reflectância difusa (R) pelo método indireto $(F_R * E)^{1/2}$ em função da E (eV), fazendo uso da função Kubelka-Munk (F_R), Equações 9 -11, onde E corresponde à energia (eV), c à velocidade da luz, h à constante de Planck (eV*s), R (% $R/100$) à reflectância em cada ponto de comprimento de onda (λ) de 200 a 800 nm (TAUC *et al.*, 1966).

$$E(eV) = \frac{c (nm s^{-1})}{(h * \lambda)} \quad (9)$$

$$F_R = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (10)$$

$$(F_R * E)^{1/2} \quad (11)$$

3.4.6 Fotoluminescência (FL)

As análises de fotoluminescência dos materiais foram realizadas em um espectrofluorímetro Modelo Fluorolog-3 FL3-122 da Horiba Jobin Yvon, usando-se o criostato de hélio para medidas em temperatura ambiente, com lâmpada de Xe de 450 W com emissão entre 250 e 600 nm.

Os espectros de emissão fotoluminescente foram obtidos usando-se comprimentos de excitação (λ_{exc}) fixos selecionados, segundo os reportados na literatura. Para a hematita foi usado $\lambda_{exc} = 330$ nm, para o óxido de cério $\lambda_{exc} = 350$ nm e para o óxido de vanádio $\lambda_{exc} = 380$ nm. Os espectros de emissão foram determinados para as hematitas modificadas com cério no intervalo de 350 a 600 nm e para as hematitas modificadas com vanádio entre 350- 800 nm (DIAZ *et al.*, 2015; LE *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2021). Esta técnica permite avaliar variações de energia associadas às transferências de carga, determinação de mecanismos de transição

eletrônica, assim como mudanças estruturais induzidas pelo tratamento térmico, importantes na caracterização dos materiais heteroestruturados.

3.4.7 Potencial zeta ($P\zeta$)

A determinação da carga superficial eletrostática em função do pH da solução foi realizada em um analisador de partículas modelo Malvern Zetasizer Nano ZS90, a partir do método de mobilidade electroforética. As soluções foram preparadas usando-se $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador disperso em 200 mL de água deionizada usando-se ultrassom por 30 min. Em seguida foram tomados 20 mL e ajustados para o pH da análise com valores entre 2,0 e 10, com NaOH ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) ou H_2SO_4 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$). A solução foi transferida para uma célula capilar com eletrodo de ouro evitando deixar bolhas. Os resultados foram obtidos levando em consideração as médias de três ou quatro medidas realizadas em cada amostra.

3.5 Experimentos de degradação

Todos os experimentos de degradação foram realizados num reator de bancada de teflon com 6,2 cm de altura e 10,5 cm de diâmetro, com capacidade máxima de 350 mL. Este conta com 10 dispositivos LED UV ($370 \pm 10 \text{ nm}^{-1}$, 1 W) intercambiáveis e 21 LED Vis ($460 \pm 10 \text{ nm}^{-1}$, 3 W) (Figura 7) (ROJAS-MANTILLA *et al.*, 2019).

Foram avaliados os catalisadores nas seguintes condições de experimento: concentração de VEN de $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($0,36 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), concentração de catalisador de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ (0,15 g), concentração de peróxido de hidrogênio de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, volume de 300 mL nos valores de pH 3,0 e 5,6 (pH natural da solução VEN). O catalisador foi adicionado à solução de VEN já com o pH ajustado e esperou-se um minuto até observar dispersão do material. Em seguida foi adicionado o H_2O_2 e em seguida

retirada a primeira alíquota de 10 mL. O reator foi fechado, as lâmpadas ligadas, e ligadas, e iniciado o experimento. Os tempos de retirada das alíquotas ao longo do experimento foram de 0, 20, 40, 60, 90 e 120 min, nos quais foram tomadas alíquotas de 10 mL em cada ponto (16,7% do volume total).

De cada alíquota, 5,0 mL foram utilizados na determinação de H_2O_2 residual e os outros 5,0 mL restantes foram usados na quantificação da concentração de VEN por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detector de fluorescência (FLU). Como trata-se de um processo heterogêneo, todas as alíquotas foram filtradas através de uma membrana PVDF (Fluoreto de polivinilideno) de $0,45 \mu\text{m}$ para separar o catalisador. A membrana foi lavada previamente com 5,0 mL de água deionizada, e condicionada com a amostra (~ 10 gotas) e lavada novamente após cada filtração.

As alíquotas submetidas à análise de CLAE tiveram seu pH ajustado entre 6,0 e 8,0 usando-se 2 gotas de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em seguida foram adicionados $100 \mu\text{L}$ da enzima catalase bovina $0,1 \text{ g L}^{-1}$ com o objetivo de interromper a reação a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio residual. Nas alíquotas iniciais e finais também foi determinada a concentração de ferro em solução.



Figura 7- Sistema de reator-dispositivos LED e fonte de alimentação.
Fonte: Rojas-Mantilla *et al.* (2019).

3.5.1 Experimentos de degradação realizados na Universidade Politécnica de Catalunha (UPC).

Experimentos de degradação foram realizados no ano de doutorado sanduiche desenvolvido na Universidade Politécnica de Catalunya (UPC) no Departamento de Engenharia Química no laboratório Centro de Engenharia de Processos e Ambiental (CEPIMA) e sob a orientação da Profa. Dra. Montserrat Perez Moya.

Os experimentos de degradação foram realizados usando o catalisador Fe70Ce800 num reator de vidro Pirex com 6,5 cm de altura 11,5 cm de diâmetro, com capacidade máxima de 500 mL, usando como fonte de irradiação 10 dispositivos LED UV (370 ± 10 nm) da mesma marca e referência dos usados no Brasil (Figura 8). As condições experimentais da reação foram diferentes: a concentração de VEN foi aumentada para 10 mg L^{-1} ($36 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), 100 vezes a concentração avaliada nos experimentos feitos no Brasil. O volume de solução foi de 500 mL, a dosagem de catalisador $0,2 \text{ g L}^{-1}$, já que experimentos anteriormente realizados com o fármaco Sulfametoxazol mostraram que o catalisador nessa dosagem continuava sendo eficiente. As concentrações de H_2O_2 foram avaliadas entre 1 e 300 mmol L^{-1} . Foram conservados os mesmos tempos de análise, porém, as alíquotas passaram para 20 mL em cada ponto já que foram determinadas as concentrações de VEN, de H_2O_2 e de Carbono Orgânico Total (COT).

O volume de 12 mL de cada alíquota foi centrifugado a 2000 rpm por 2 min, separado o sólido do sobrenadante e determinado o COT. Os 8 mL restantes foram filtrados numa membrana de Nylon $0,20 \text{ } \mu\text{m}$ seguindo o procedimento anteriormente relatado, onde foram determinadas as concentrações de H_2O_2 e de VEN por CLAE usando-se um detector de arranjo de diodos (DAD).

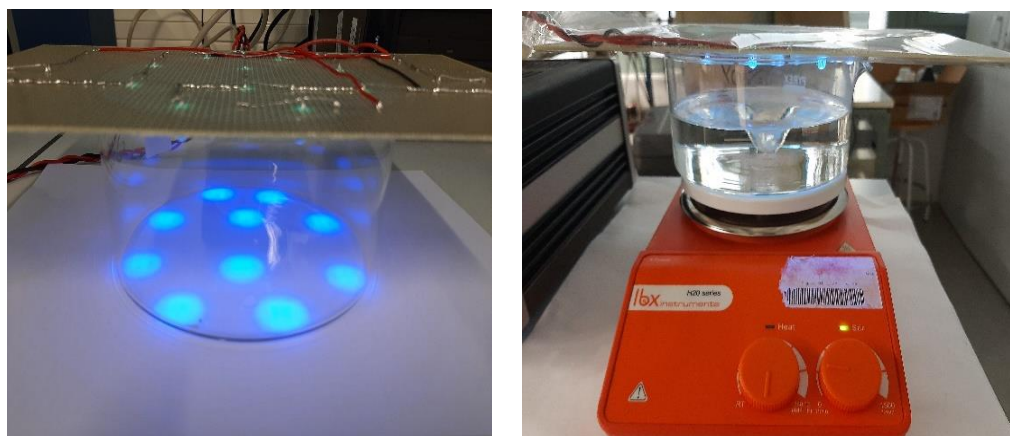


Figura 8- Sistema de reator-dispositivos LED e fonte de alimentação usado na degradação de VEN na Universidade Politécnica de Catalunya (UPC).

Fonte: Elaborada pela Autora (2020).

3.5.2 Experimentos de reuso do catalisador

Experimentos de reuso do catalisador Fe70Ce800 foram realizados para 5 ciclos, com VEN na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em pH 3,0 durante processo foto-Fenton nas mesmas condições experimentais iniciais (item 3.5). Alíquotas de 5 mL foram tomadas nos tempos 0, 90 e 120 min de cada ciclo, o catalisador foi separado usando a centrifuga (3000 rpm) por 3 min, coletado o sobrenadante e filtrado para análise de CLAE-FLU. O sólido foi conservado no fundo do tubo para ser misturado com a solução após finalizado o experimento. No fim de cada ciclo toda a solução foi centrifugada (3000 rpm) por 5 min, separado o sólido e lavado 3 vezes com água deionizada usando vortex e centrifugação, posteriormente foi secado a 80°C por 2 h e pesado.

Para o experimento de reuso foi usada a mesma concentração do catalisador em todos os ciclos ($0,5 \text{ g L}^{-1}$). Considerando que ocorreram perdas de catalisador após centrifugação, lavagem e secagem, o volume de solução foi ajustado à massa

recuperada com o objetivo de manter a concentração de catalisador em cada ciclo (Tabela 2).

Tabela 2- Condições de reuso para o Fe70Ce800, massa de catalisador e volume de solução em cada ciclo no processo foto-Fenton heterogêneo.

Reuso	Fe70Ce800 (g)	Volume solução (mL)
1	0,2000	400
2	0,1770	354
3	0,1560	312
4	0,1416	283
5	0,1227	242

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

3.6 Análises químicas

3.6.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a detector de fluorescência (CLAE-FLU) e de arranjo de fotodiodos (DAD)

A quantificação de VEN foi realizada usando um cromatógrafo marca Shimadzu LC-20AT com detector fluorescência RF-20A. O espectro de fluorescência de VEN foi previamente obtido a fim de determinar o comprimento de onda de excitação e emissão. Para isto foi usado um espectrofluorofotômetro RF-1501 marca Shimadzu, e o comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) determinado foi de 230 nm, e o comprimento de onda de emissão (λ_{emi}) de 290 nm.

As condições cromatográficas usadas para a determinação da VEN foram as seguintes: coluna de fase reversa C-18 (150 mm x 4,60 mm) 5 μ m da marca Evo-Kinetex core-shell que contava com uma coluna de guarda (Pre-coluna 4,0 mm x 3,0 mm x 50 mm) – marca Phenomenex; vazão de 1,0 mL min⁻¹; volume de injeção de 20 μ L; temperatura de forno 40 °C; a eluição da VEN foi pelo método de gradiente linear com uma fase móvel composta por acetonitrila (ACN) e ácido acético 0,1% (AA 0,1%),

cuja concentração foi de 5 até 25 % de ACN nos primeiros 7 min, logo foi de 25 até 80% ACN em 9 min, se manteve em 80% ACN até 11 min. Após este tempo começaram a ser restauradas as condições iniciais para a próxima análise ou seja, 5% de ACN, com tempo total de análise de 18 min.

Nestas condições o tempo de retenção de VEN foi de $5,63 \pm 0,02$ min, onde o pico apresentou um fator de encaudamento ($T_{5\%}$) de 1,15 e um fator de assimetria de 1,30, estes valores encontram-se próximos a ≈ 1 o que indica que o pico está dentro dos parâmetros ideais, porém com um pequeno encaudamento frontal.

Nestas condições foi realizada uma curva analítica a partir do método dos mínimos quadrados seguindo a metodologia proposta por Ribani *et al.* (2004). Determinando os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) a partir das equações: $LD = (3 \times s) / S$ e $LQ = (10 \times s) / S$, sendo s a estimativa do desvio padrão do intercepto e S a inclinação da curva analítica. Obtendo-se a curva analítica para a venlafaxina $Y_{VEN} = 3472X - 772$, com $R^2 = 0,999$, com faixa linear de 1,0 - 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ com os limites LD e LQ de 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Anexo A).

Nos experimentos realizados na UPC, as mesmas condições cromatográficas foram adotadas com exceção do detector FLU, que foi substituído por um DAD. O máximo de absorção para a VEN foi determinado em $\lambda = 225$ nm. Nestas condições foi feita a curva analítica ($Y_{VEN-DAD} = 35,6X - 7,61$, com $R^2 = 0,999$), com faixa linear de 1,0 - 30 mg L^{-1} e LD e LQ de 0,3 e 1,0 mg L^{-1} , respectivamente, e $t_R = 4,94 \pm 0,04$ min (Anexo - B). A partir da inclinação das curvas analíticas da VEN obtidas por CLAE-FLU e CLAE-DAD, pode-se observar que usando o detector DAD a sensibilidade diminui 100 vezes.

Portanto, considerando que a concentração inicial de venlafaxina empregada nos experimentos foi de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, uma concentração de venlafaxina abaixo do LD

(0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$) indica pelo menos 99,7% de degradação, o que por simplicidade será considerado como degradação total.

3.6.2 Determinação de radical hidroxila

A concentração de radical hidroxila $\text{HO}^{\bullet}$ gerado no meio reacional para cada catalisador foi estimada mediante a formação do composto fluorescente 7-hidroxycoumarina, produto da reação dos radicais com coumarina (Equação 12) (MAEZONO *et al.*, 2011).



Para a determinação da geração de radicais $\text{OH}^{\bullet}$ a solução de VEN foi substituída por uma solução 1,0 mmol L^{-1} de coumarina nas mesmas condições de experimento do item 3.5. A quantificação foi realizada por CLAE-FLU ($\lambda_{\text{exi}} = 332 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{emi}} = 456 \text{ nm}$) mediante método isocrático nas seguintes condições cromatográficas: coluna Luna C18, volume de injeção 20 μL , vazão 0,8 mL min^{-1} , fase móvel metanol/água (40:60) com curva analítica $Y_{\text{COU}} = 438190,5X + 5187,8$ com LD 0,016 e LQ 0,053 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $t_{\text{R}} = 6,08 \pm 0,02 \text{ min}$, com faixa linear de 0,05 – 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Anexo – C).

3.6.3 Determinação de peróxido de hidrogênio residual

A determinação de peróxido de hidrogênio residual (consumo H_2O_2) foi realizada a partir de espectrofotometria UV-Visível com metavanadato de amônio (NOGUEIRA *et al.*, 2005). Após a filtração de cada alíquota retirada no transcurso do experimento, 5,0 mL foram transferidos para um balão volumétrico de 10 mL que continha 1,0 mL de solução de metavanadato de amônio (6,2 mmol L^{-1}). O volume foi

completado com água deionizada e a absorbância em 450 nm medida usando um espectrofotômetro UV-Vis marca UV mini 1240 Shidmazu. A curva analítica $Y_{H_2O_2} = 0,237X + 0,0021$ com $R^2 = 0,998$ e faixa linear de trabalho entre 0,1 – 3,0 mmol L⁻¹ com valores determinados de LD e LQ de 0,1 e 0,3 mmol L⁻¹ respectivamente.

Nos experimentos realizados na UPC foi necessário fazer a mudança das quantidades de alíquota já que as concentrações eram muito altas. Após a filtração de cada alíquota, foi transferido 1,0 mL de solução para 1,0 mL de metavanadato de amônio e completado o volume para 10 mL com água deionizada e a absorbância foi medida usando um espectrofotômetro UV-Vis marca Agilent 8453, e quantificado usando a curva analítica $Y_{H_2O_2} = 0,012X + 0,0098$ com $R^2 = 0,997$, com faixa linear de trabalho entre 6,0 – 120 mmol L⁻¹ com valores de LD e LQ de 2,0 e 6,0 mmol L⁻¹.

3.6.4 Determinação de ferro solúvel total (Fe_{total})

A concentração de ferro total em solução (lixiviado) foi determinada por espectrofotometria UV-Vis pela reação com 1,10-fenantrolina com máximo de absorção em 510 nm usando-se um espectrofotômetro UV-Vis mini-1240 marca Shimadzu (SANDELL, 1959). A determinação foi realizada ao início e fim do experimento, tomando-se uma alíquota de 5,0 mL, adicionada a um balão de 10 mL, que continha previamente 1,0 mL de acetato de sódio (1,2 mol L⁻¹), 1,0 mL de 1,10-fenatrolina (5 mmol L⁻¹) e 1,0 mL hidroxilamina (0,29 mol L⁻¹) e completado o volume com água deionizada. A concentração de Fe_{total} foi quantificada com curva analítica $Y_{Fe_{total}} = -0,0112X + 0,006$, $R^2 = 0,999$, com faixa linear entre 10 – 83 µmol L⁻¹ com LD e LQ de 3,3 e 10,0 µmol L⁻¹ respectivamente.

3.6.5 Carbono Orgânico Total (COT)

Devido à baixa concentração de VEN de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ usada nos experimentos de degradação por processo Fenton, não foi possível realizar as análises de carbono orgânico total, já que seu valor teórico inicial de C correspondente foi de $0,0735 \text{ mg C L}^{-1}$, abaixo do limite de detecção do equipamento ($1,0 \text{ mg C L}^{-1}$). No entanto nos experimentos de degradação usando concentrações maiores de VEN 10 mg L^{-1} ($7,35 \text{ mg C L}^{-1}$), foi possível determinar a concentração de carbono orgânico total para avaliar a mineralização ao longo do experimento.

A concentração de carbono orgânico total foi determinada em um analisador de carbono marca TOC-5000A-Shimadzu. A análise ocorre em duas etapas, na primeira aconteceu a determinação de carbono total (CT), na qual a amostra é injetada e carregada com um fluxo de ar sintético ultrapuro (sem CO_2) que permite a oxidação com o uso de um catalisador de platina suportada em alumina, que transpassou um forno com temperatura de 680°C , o que permite a conversão da matéria orgânica a CO_2 . A segunda etapa da análise consiste na determinação carbono inorgânico (CI), em que a amostra é de novo injetada e passa através de um reator que contém ácido fosfórico (25%) que gera o CO_2 que provem de HCO_3^- e CO_3^{2-} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Imagem dos diferentes materiais sintetizados pelo método de coprecipitação

A comparação visual dos diversos materiais sintetizados está conforme a coloração característica reportada na literatura (Figura 9) (SCHWERTMANN; CORNELL, 2001). Para o caso dos óxidos puros como a hematita (Fe_2O_3), foi observada uma coloração vermelho-sangue. Para o óxido de Cério (IV) (CeO_2), este mostrou uma coloração amarela pálida e o pentóxido de vanádio (V_2O_5) apresentou uma coloração verde musgo. Assim mesmo, as heteroestruturas combinam ou misturam as cores dos óxidos precursores, atenuando-os como no caso das heteroestruturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ que mostraram um aclaramento da tonalidade vermelha com o aumento do teor de CeO_2 (FIRMINO *et al.*, 2017; SCHWERTMANN; CORNELL, 2001). No caso das heteroestruturas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, estas apresentaram diferentes tonalidades, passando pela cor vermelha mais escura ($\text{Fe}_{70}\text{V}_{600}$) para cinza esverdeado mais intenso ($\text{Fe}_{50}\text{V}_{600}$) e retornando a vermelho claro ($\text{Fe}_{30}\text{V}_{600}$).

Para um melhor entendimento e organização dos resultados, estes foram separados de acordo com a composição do material, tanto na caracterização quanto nos resultados de degradação, nomeando-os como: hematitas modificadas com cério e hematitas modificadas com vanádio.



Figura 9- Fotografias dos diferentes materiais sintetizados pelo método de coprecipitação.
Fonte: Elaborada pela Autora (2021).

4.2 Hematitas modificadas com cério

4.2.1 Caracterização das hematitas modificadas com cério

Os resultados dos DRX para as amostras de hematitas modificadas com cério e tratamento térmico a 600 e 800 °C, mostraram a presença dos picos referentes aos óxidos puros de CeO_2 e Fe_2O_3 comparados pelo padrão de XRD COD_20180702 (Crystallography Open Data base) e fichas cristalográficas PDF # 96-900-9009 e PDF # 96-901-5965.

A Figura 10 mostrou que no caso da hematita foram identificados picos (2 θ) graus referentes à fase romboédrica e atribuídos os planos característicos como: 24° (102), 33° (104), 36° (110), 41° (202), 50° (116) e 54° (211), 57° (312), 62° (214), 64°

(300), 72° (208), 76° (1010), 81° (312), 83° (2010), 85° (314) e 88° (226). Para o óxido de cério foram observados os picos 29° (111), 33° (200), 48° (202), 56° (311), 59° (222), 69° (400), 77° (313) e 79° (402) e 87° (422) que correspondem à estrutura cristalina cúbica tipo fluorita.

Já para as heteroestruturas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ foi observada a presença dos picos de difração correspondentes a cada óxido puro, indicando que efetivamente existe formação de estrutura binária, pela observação dos picos da hematita e de cério. A partir dos picos do CeO_2 podem ser mencionadas algumas considerações, não foram observados deslocamentos dos picos o que descarta a possibilidade de dopagem (SULTANA *et al.*, 2018), assim como o aumento da intensidade dos picos que estão relacionados com o aumento na sua concentração (50% molar) (RAJABOOPATHI *et al.*, 2017) (Figura 10a, b).

Na comparação do tratamento térmico em 600 e 800 °C, não foram observadas transições de fases cristalinas em nenhum material e como era esperado na maior temperatura de calcinação (800 °C) foi observada uma maior cristalinidade dos materiais, justificado pelos picos mais estreitos e melhor definidos (LIU *et al.*, 2018).

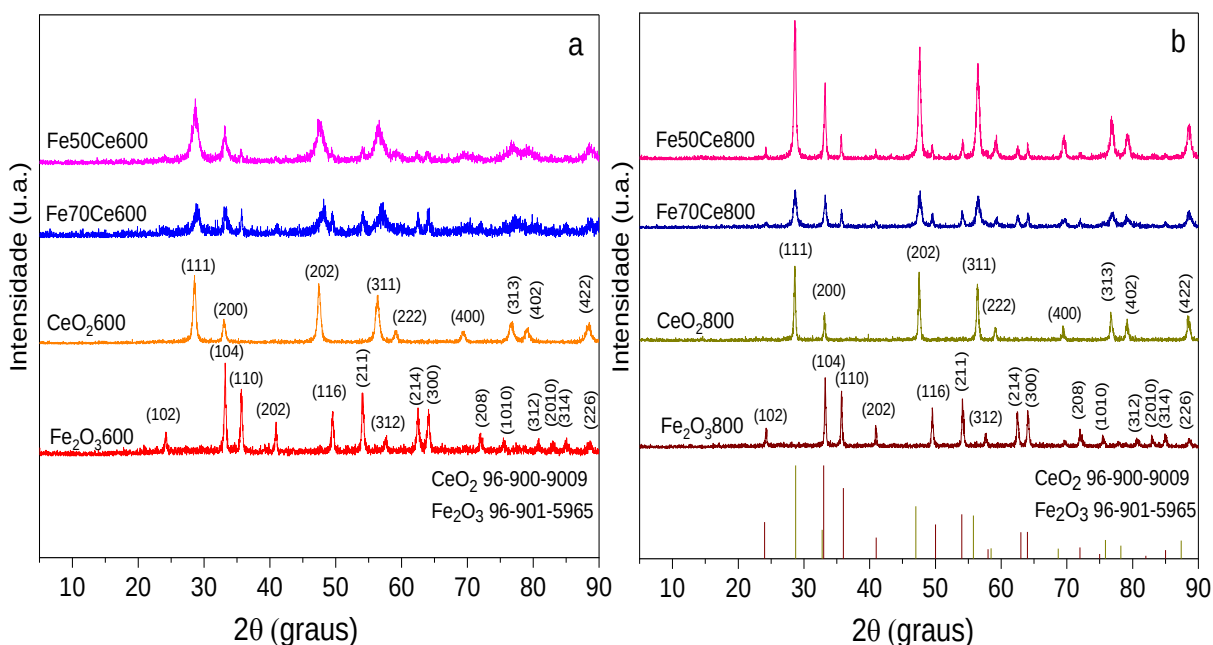


Figura 10- DRX hematita modificadas com óxidos de cério (IV) com tratamento térmico **a.** 600 °C e **b.** 800 °C.

Fonte: Elaborada pela Autora (2020).

O tamanho de cristalito é uma informação relevante que pode ser obtida a partir dos difratogramas e com aplicação da equação de Debye-Scherrer (Equações 13 -18) (ALEXANDER E KLUG, 1950).

$$D_{(hkl)} = \frac{0,9\lambda}{\omega \cos(\theta)} \quad (13)$$

$$D_{(hkl)_{heteroestruturas}} = D_{(104)} + D_{(110)} + D_{(220)} + D_{(311)} \quad (14)$$

$$D_{(hkl)_{het}} * I_{pico} = D_{(104)}I_{pico} + D_{(110)}I_{pico} + D_{(220)}I_{pico} + D_{(311)}I_{pico} \quad (15)$$

$$D_{total} = \sum D_{(hkl)_{het}} * I_{pico} \quad (16)$$

$$I_{total} = \sum Intensidade_{pico} \quad (17)$$

$$Tamanho\ cristalito_{het} = \sum \frac{D_{total}}{I_{total}} \quad (18)$$

Onde ω corresponde à largura à meia altura (FWHM) do pico de difração principal do Fe_2O_3 (104), CeO_2 (111) e para as heteroestruturas, se faz uma média

dos quatro picos principais característicos da mistura de maior intensidade 2θ : 33° (104_{Fe} ou 200_{Ce}), 36° (110_{Fe}), 48° (220_{Ce}) e 56° (311_{Ce}); λ é o comprimento de onda dos raios X (Cu K α 0,154056 nm) e θ é o ângulo de difração do pico principal ou da somatória dos picos para as heteroestruturas. Cálculo semelhante foi relatado por Silva *et al.* (2011).

Foi observado que o tratamento a 800 °C favorece a formação de cristalitos maiores (Tabela 3). Este resultado era esperado, já que ao aumentar o grau de cristalinidade, é possível obter um aumento no tamanho médio da partícula, assim como, promover maior formação por coalescência, o que está relacionado com a diminuição de área específica. Os valores obtidos são consistentes quando comparados com outros autores. No caso do CeO_2 foram obtidos valores entre 10 - 33 nm a temperaturas de 500 e 600 °C e de 50 - 80 nm para 700 °C (PRIEUR *et al.*, 2020; RODENBOUGH *et al.*, 2017). Para o Fe_2O_3 encontra-se entre 20 - 82 nm para 700 – 750 °C (FOUAD *et al.*, 2019; KHOIROH *et al.*, 2019; LASSOUED *et al.*, 2017).

As heteroestruturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ apresentaram menor tamanho de cristalito conforme aumenta a porcentagem atômica do cério, o que indica a possibilidade de geração de um material amorfo, com desvios da distribuição uniforme (segregação) relacionados com a conformação de um material de diferentes tamanhos de partícula e forma.

Tabela 3- Tamanhos de cristalito em nm calculados pela equação de Debye- Scherrer dos materiais tratados a diferentes temperaturas.

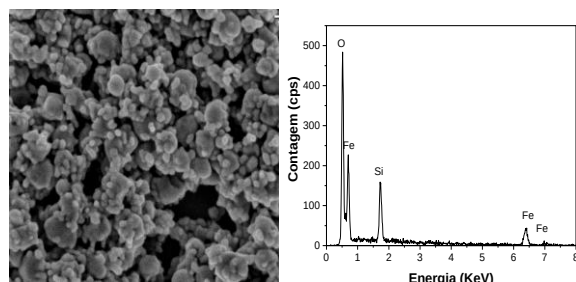
Material	600 °C	800 °C
Fe_2O_3 D ₍₁₀₄₎	25,5	35,3
CeO_2 D ₍₁₁₁₎	15,5	29,0
Fe70Ce	8,0	15,0
Fe50Ce	8,9	19,1

Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

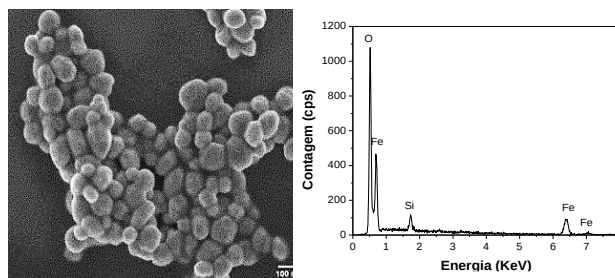
A caracterização pela técnica de microscopia eletrônica de varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) acoplado a um espectrômetro de Raios X por energia dispersiva (EDS), permitiu avaliar comparativamente a distribuição dos óxidos nas amostras, a composição, tamanho de partícula (software *Image J*) e sua morfologia (Figura 11). As micrografias permitiram observar que o tratamento térmico a 800 °C favoreceu a formação de partículas com hábito cristalino mais definido para todos os materiais (Figura 11a, b). O material $\text{Fe}_2\text{O}_3/600$ mostrou agregados com tendência à aglomeração e o $\text{Fe}_2\text{O}_3/800$ mostrou uma morfologia botrioidal bem definida (Figura 11a, b). As nanopartículas de $\text{CeO}_2/600$ mostraram uma forte tendência à aglomeração com aparência mais globular e presença de tamanhos diferentes de partícula. No caso do $\text{CeO}_2/800$ foi observada uma morfologia predominantemente nanoesférica e de nanopoliedros, característica das nanopartículas de CeO_2 (Figura 11c, d). A técnica de EDS, mostrou energias características dos elementos principais Fe, Ce, O, assim como o aparecimento de K (resíduo de síntese) e Si relacionado com o material de suporte utilizado nesta técnica para a análise das amostras.

Nas micrografias das heteroestruturas pode-se observar a formação de grandes agregados de partículas com dois tamanhos diferenciados, sem forma cristalina diferenciada, e partículas menores em contato direto com partículas maiores (Figura 11e, h). As micrografias evidenciaram que quanto maior a quantidade de cério (50%), mais comum é a formação de glomerados de partículas sem forma definida e com menor diâmetro, diminuindo assim a dispersão do catalisador.

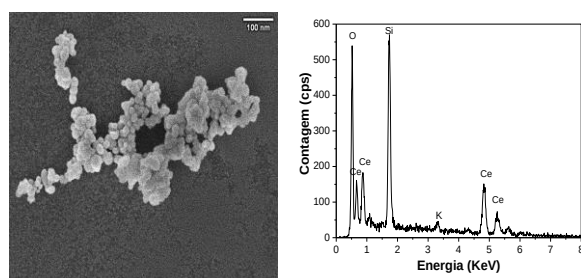
a. Fe_2O_3 600



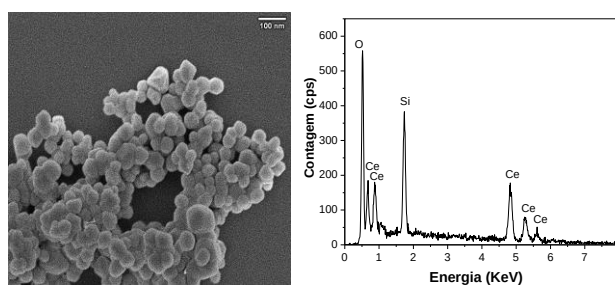
b. Fe_2O_3 800



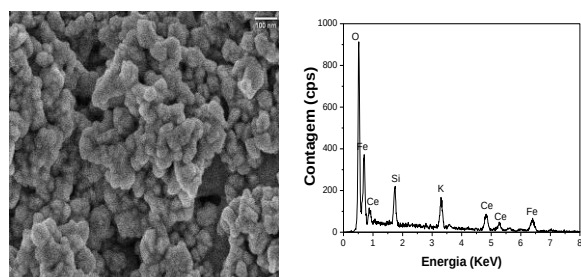
c. CeO_2 600



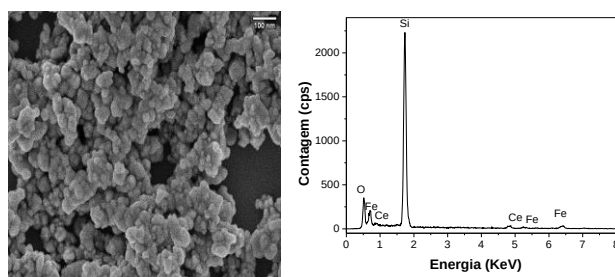
d. CeO_2 800



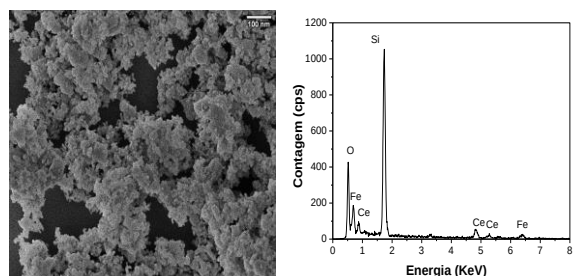
e. $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{30}$ 600



f. $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{30}$ 800



g. $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{50}$ 600



h. $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{50}$ 800

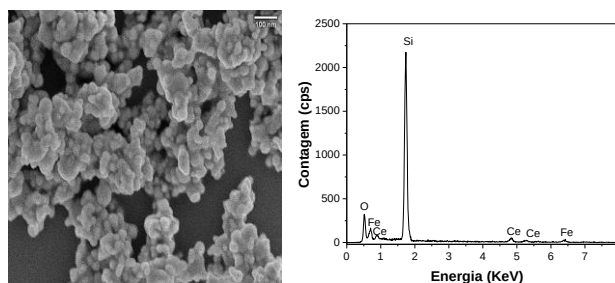


Figura 11- Micrografias e espectros EDX das hematitas modificadas com cério: **a.** Fe_2O_3 600; **b.** Fe_2O_3 800; **c.** CeO_2 600; **d.** CeO_2 800; **e.** $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{30}$ 600; **f.** $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{30}$ 800; **g.** $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{50}$ 600; **h.** $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{50}$ 800.

Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

A partir das micrografias foi possível determinar o tamanho de partícula dos óxidos puros nas diferentes temperaturas de tratamento térmico por meio do software *Image J*. Como era esperado, o aumento da temperatura leva a um aumento do tamanho das nanopartículas, assim como aumento da uniformidade e definição da morfologia (Tabela 4). Para as heteroestruturas foi difícil determinar o tamanho de partícula, já que apresentam aparência de aglomerados com formatos irregulares.

Tabela 4-Tamanho de partícula dos óxidos puros de Fe_2O_3 e CeO_2 .

Material	Tamanho de partícula (nm)
Fe_2O_3 600	$91,8 \pm 24,0$
Fe_2O_3 800	$104,3 \pm 17,5$
CeO_2 600	$36,6 \pm 12,0$
CeO_2 800	$54,6 \pm 15,4$

Média de 30 partículas em 3 micrografias diferentes

Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

Para obter informação morfológica e cristalográfica dos materiais foi realizada a análise de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HR-TEM), além da difração de elétrons (SAD) apresentados para cada material na Figura 12a -h.

As micrografias da hematita apresentaram um hábito cristalino granular de estruturas com presença de pequenos cristais de agregados botroidais (globulares), assim como com cristais romboédricos (pseudo hexagonais) numa mesma partícula (seção tracejada em vermelho), com hábitos cristalinos mais definidos pelo efeito da temperatura a 800 °C (Figura 12a, b). Para o CeO_2 foi observada uma morfologia cúbica (seção tracejada em branco) que não sofreu mudanças significativas no hábito cristalino com tratamento térmico (Figura 12c, d).

A partir da difração de área selecionada (SAD) foram determinados os pontos ou anéis de difração dos planos cristalinos e assinalados de acordo com o

espaçamento $d_{(hkl)}$ dos pontos ou anéis difratados e assinados para cada índice de Miller com o valor correspondente a partir do *Image J* e da Equação 19:

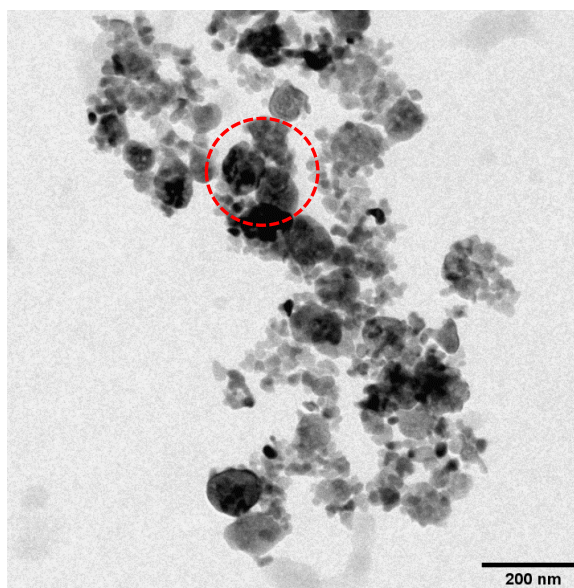
$$d_{(hkl)} = \frac{L \lambda}{2R} \quad (19)$$

onde $L\lambda$ corresponde à constante de câmera, específica para cada equipamento (1089 pixel x Å) e $2R$ corresponde ao diâmetro do anel circular de difração.

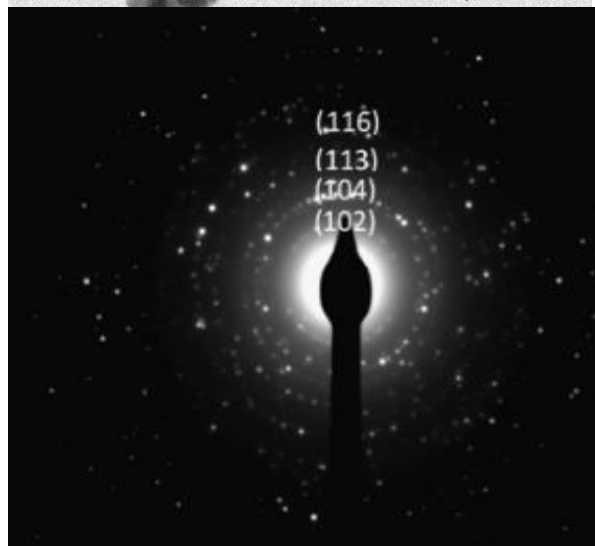
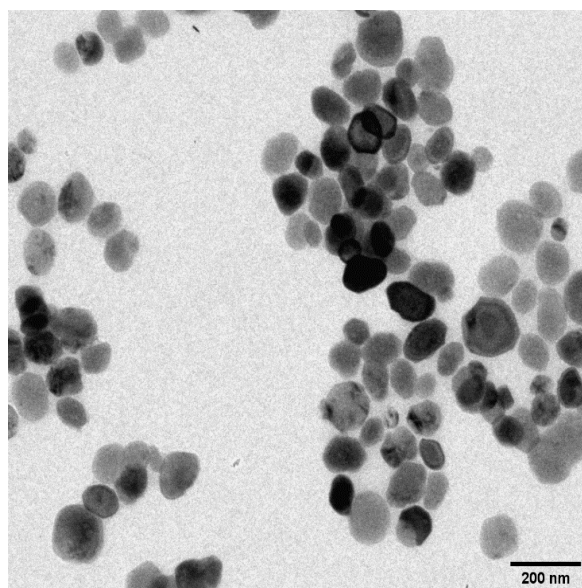
A partir dos padrões de difração SAD pode-se observar que a hematita tratada nas duas temperaturas de calcinação corresponde a um material policristalino composto por pontos discretos em diferentes posições onde suas interações formam anéis, com padrões de difração diferente para cada temperatura (Figura 12a, b). Já para o CeO_2 foi observado que também se trata de um material amorfo, porém muito mais definido pela temperatura e com padrões de difração diferentes de cada anel (Figura 12c, d). Estes resultados eram esperados, já que as orientações cristalográficas variam em um material policristalino devido ao fato de ser formado por pequenos cristais ou núcleos em diferentes posições e orientações (ASADABAD *et al.*, 2016).

Foi observado nas microscopias eletrônicas de transmissão das heteroestruturas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ que o tratamento a 800 °C resulta em cristais com morfologia globular como observado nas micrografias de varredura, com dois tamanhos diferenciados de partículas (seção tracejada em verde) que dividem uma interface comum (Figura 12e, h).

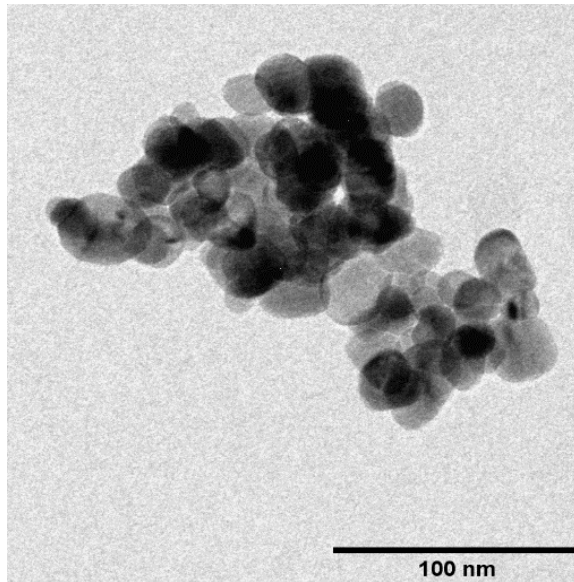
a. Fe_2O_3 600



b. Fe_2O_3 800



c. CeO_2 600



d. CeO_2 800

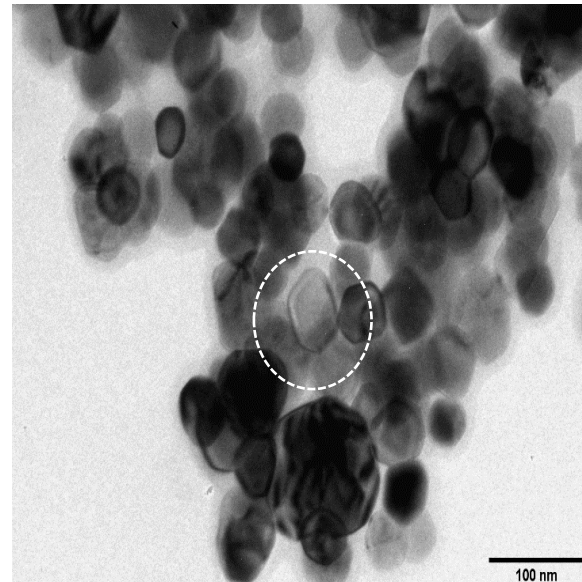


Figura 12- (continuação)

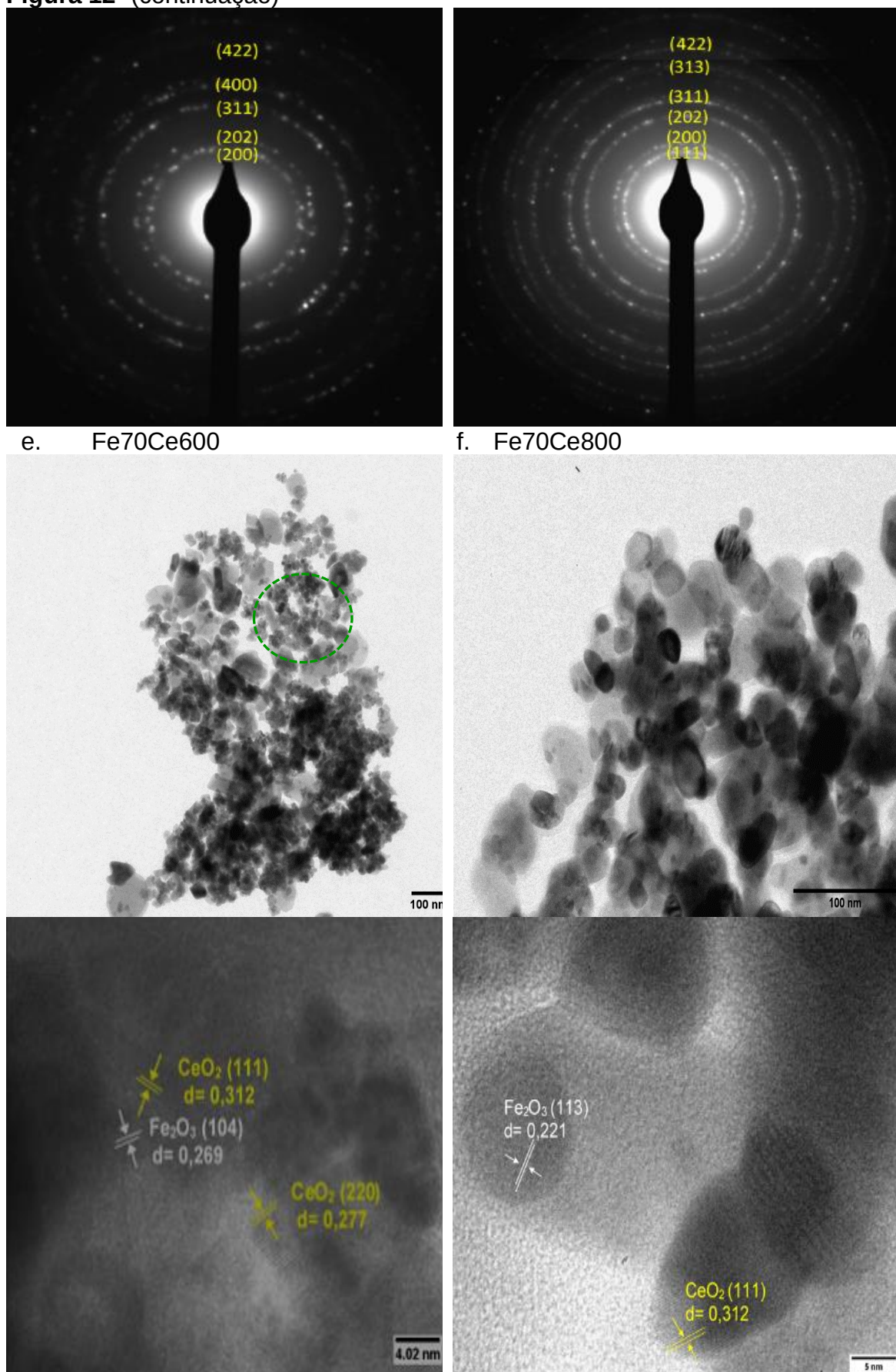
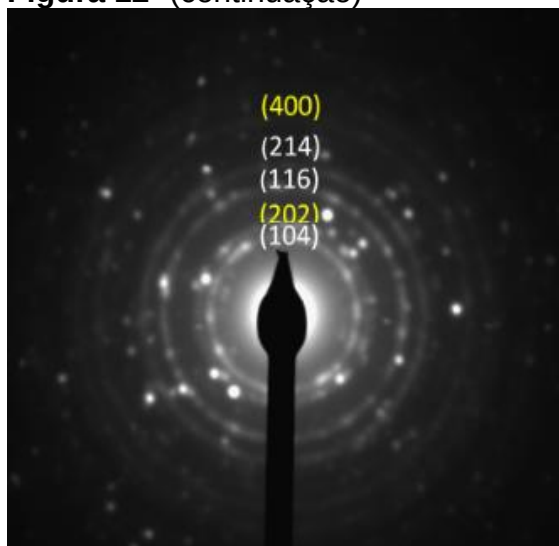


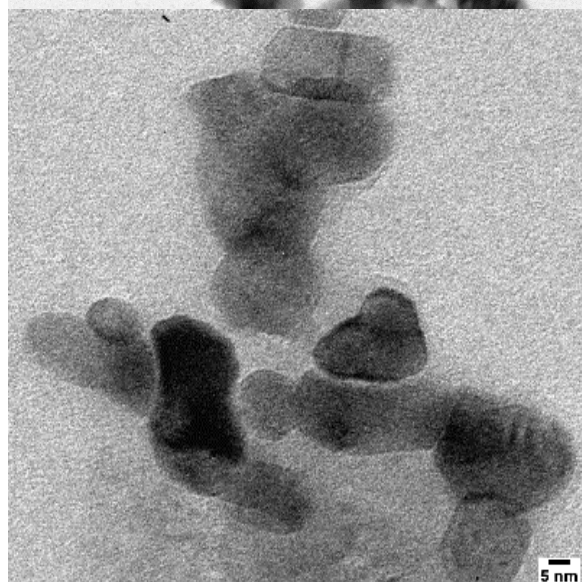
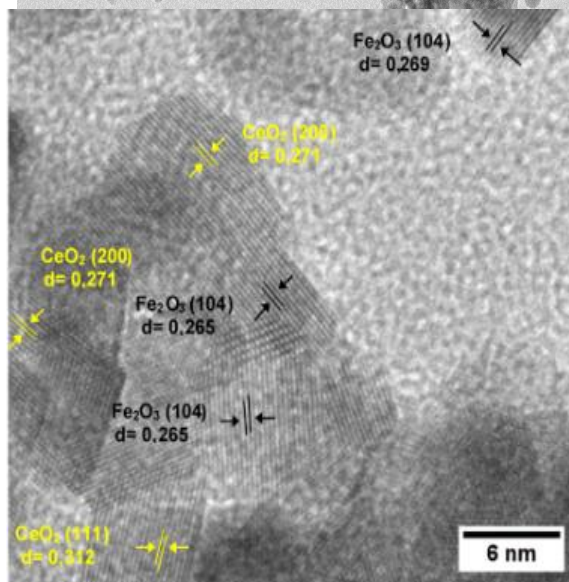
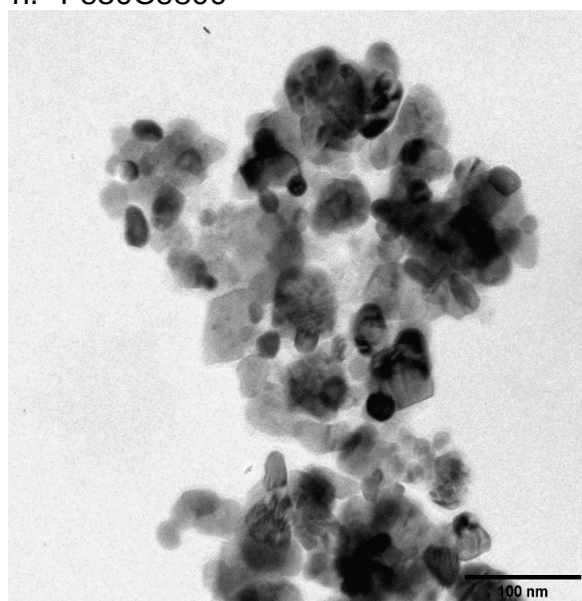
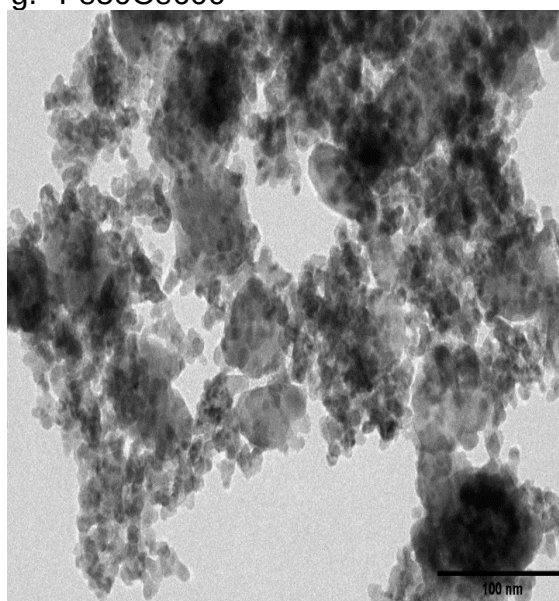
Figura 12- (continuação)



g. Fe50Ce600



h. Fe50Ce800



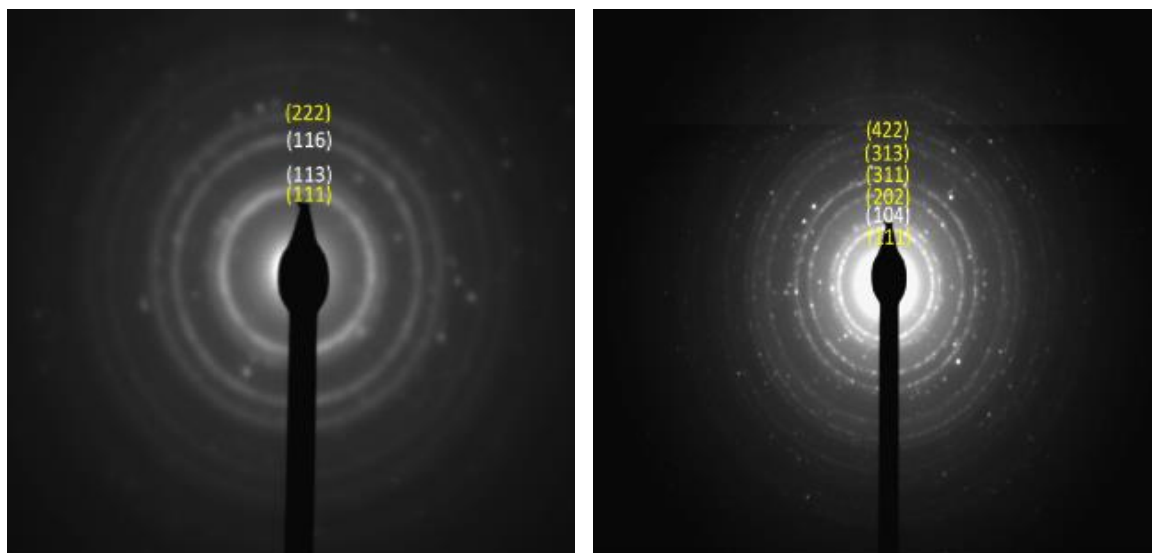


Figura 12- Imagens de HR-TEM e SAD para as hematitas modificadas com Cério: **a.** Fe_2O_3 600; **b.** Fe_2O_3 800; **c.** CeO_2 600; **d.** CeO_2 800; **e.** $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{600}$; **f.** $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{800}$; **g.** $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{600}$; **h.** $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{800}$.

Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) permite observar as distâncias interplanares em escala nanométrica ou subatômica dos materiais, portanto esta técnica de caracterização permitiu observar a formação de planos cristalinos entrecruzados em diferentes direções e orientações a partir da presença de planos de óxidos de ferro e de cério que indicam a formação de heteroestruturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$.

A partir da análise HR-TEM nos materiais $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{600}$ e $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{600}$ foi possível observar o entrecruzamento de planos cristalinos, determinar as distâncias interplanares e atribuir os índices de Miller correspondentes a cada distância. Nas Figuras 12e, h das heteroestruturas $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{60}$ e $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{600}$ pode-se observar o entrecruzamento de planos em diferentes orientações, onde foram determinados com distâncias interplanares de 0,312 nm, que corresponde ao plano (111) e 0,271 nm (200) que coincidem especificamente com o DRX do CeO_2 cúbico (PDF #96-900-9009). Também foram observadas as distâncias interplanares correspondentes a

0,269 nm (104), 0,265 nm (110) que coincidem com o DRX do Fe_2O_3 ortorrômico (96-901-5965), e similares aos resultados relatados por ARUL *et al.*, (2015).

Uma característica observada nas análises de HR-TEM foi que o tratamento térmico a 800 °C desfavoreceu a identificação do espaçamento interplanar, já que como a heteroestrutura é composta por aglomerados de materiais amorfos de diferente morfologia e tamanho, ocorre uma compactação do material, que aumenta o tamanho da partícula, assim como o tamanho de cristalito, ou uma aglomeração de pequenos cristais em diferentes posições e orientações que impede observar, identificar e atribuir os índices de Miller ao espaçamento interplanar como no caso dos materiais a 600 °C (Figura 12f, h). Na heteroestrutura $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{800}$ só foi possível observar distâncias interplanares de 0,221 nm (113) do Fe_2O_3 e 0,312 nm (111) do CeO_2 . Com o aumento da concentração de CeO_2 na superfície, heteroestrutura $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{800}$ (Figura 12 h), houve muita dificuldade na observação e determinação dos espaços interplanares nas diversas micrografias obtidas, sendo impossível a sua identificação nas imagens obtidas por HR-TEM realizadas, o que está relacionado à formação de material amorfo, ou a compactação do material pelo efeito da temperatura como já foi anteriormente discutido.

Nas análises de SAD nas heteroestruturas (Figura 12e, f), foram observadas as mesmas características de anéis concêntricos regulares indicando a formação de um material amorfo cuja cristalinidade se vê favorecida pelo aumento da temperatura, onde foi identificada a presença dos padrões de difração dos dois óxidos de ferro e de cério, o que mostra que o material sintetizado Fe_{70}Ce e Fe_{50}Ce nas diferentes temperaturas correspondem a nanoestruturas amorfas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ com padrões SAD, com pontos e anéis concêntricos que melhoram a cristalinidade de acordo com o aumento da quantidade de óxido de cério e a temperatura, consistentes com os

resultados obtidos por DRX (Figura 12e, h) (ASADABAD *et al.*, 2016; SULTANA *et al.*, 2018).

Nos processos heterogêneos é de grande importância a determinação da área específica dos materiais, que afeta a eficiência catalítica (ZHU *et al.*, 2019). Foi observado que os óxidos puros Fe_2O_3 600 e CeO_2 600 apresentaram maior valor de área específica (BET) do que os outros materiais, com valores de $37,4 \pm 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $23,5 \pm 0,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, valores semelhantes aos relatados na literatura para estes dois tipos de óxidos (FIRMINO *et al.*, 2017; GOBARA *et al.*, 2017; HUSSAIN *et al.*, 2021; JOZWIAK *et al.*, 2007; MANIKANDAN *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2014). Quanto às heteroestruturas, foi observada uma diminuição com o aumento da porcentagem atômica do cério, de $17,0 \pm 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{600}$, a $14,5 \pm 0,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{600}$, resultado contrário ao esperado já que ao conter maior porcentagem de CeO_2 , seria esperado um aumento de área pela interface direta entre nanopartículas de maior área específica.

O tratamento térmico a 800°C diminuiu significativamente a área específica dos óxidos Fe_2O_3 800 e CeO_2 800, em mais de 60% do seu valor com relação aos tratados a 600°C . Este resultado era esperado, já que a calcinação promove a compactação dos cristais que ocasiona aglomeração e o aumento do tamanho de partícula, o, e portanto, gera o colapso do poro, o que promove uma menor área específica de $13,3 \pm 0,1$ e $10,1 \pm 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o Fe_2O_3 e CeO_2 , respectivamente. No caso das heteroestruturas, as áreas específicas apresentaram menores valores que os óxidos puros, com uma diminuição de 60%, de $17,0 \pm 0,1$ para $5,4 \pm 0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com o aumento da temperatura no caso de Fe_{70}Ce . No caso de Fe_{50}Ce , a temperatura não resultou em uma grande mudança na área, passando de $14,5 \pm 0,4$ para $16,3 \pm 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (12%) (Figura 13a).

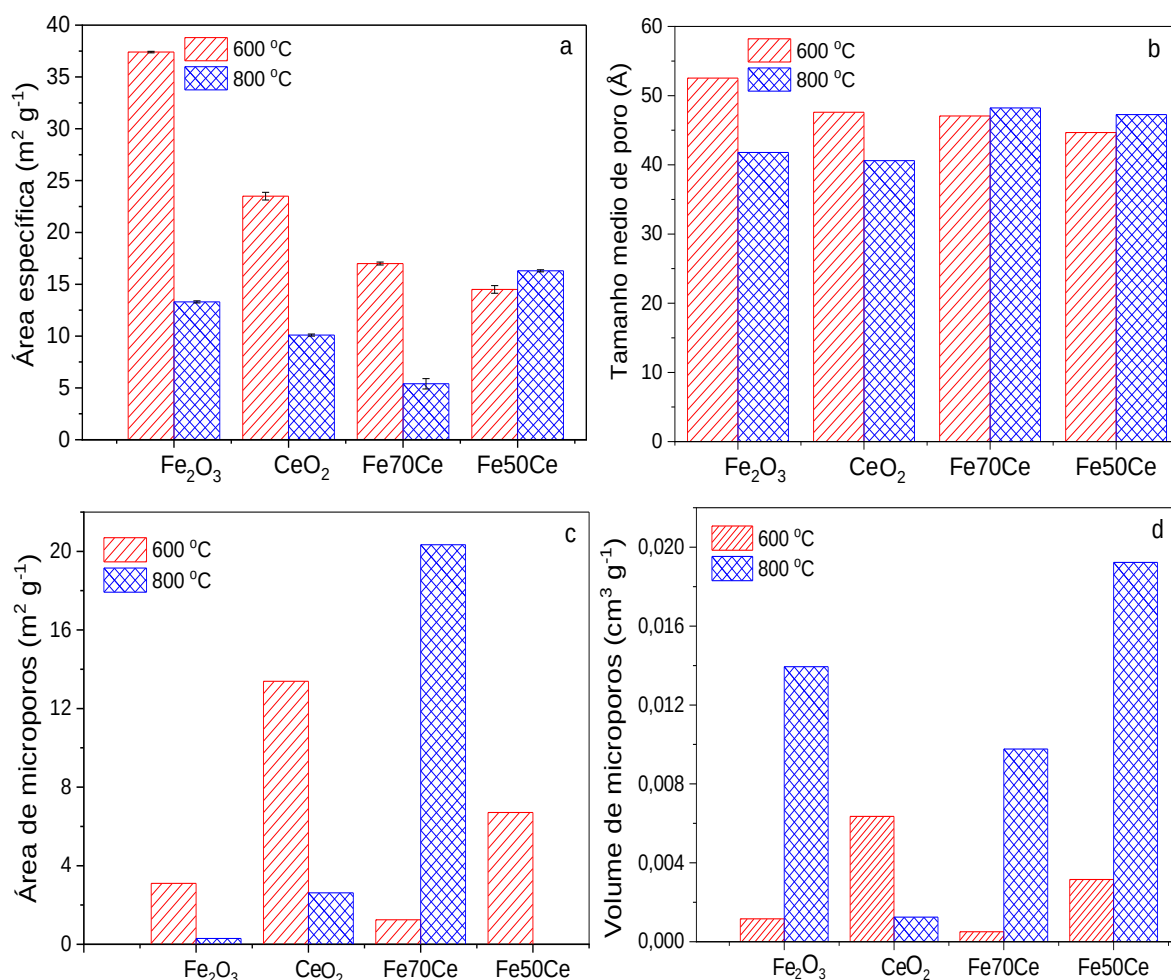


Figura 13- a. Área específica das hematitas modificadas com cério b. Tamanho médio de poro c. Área de microporos e d. Volume de microporos.

Fonte: Elaborada pela Autora (2020).

Quando avaliado o tamanho médio de poro, foi observado que não existe um efeito significativo da temperatura tanto nos óxidos puros quanto nas heteroestruturas, estes materiais apresentam valores no intervalo entre 40 a 55 Å e segundo a classificação da IUPAC estes materiais são classificados como mesoporosos (Figura 13b) (NISHI; INAGAKI, 2016).

Na análise de área de microporos, pode-se observar que os materiais Fe70Ce800, CeO₂600 e Fe50Ce600, foram os que apresentaram maiores valores com 20,4, 13,4 e 6,71 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ respectivamente (Figura 13c). Estes valores estão

relacionados com a área específica (interna) e portanto, contribuem com o aumento da área específica do sólido (GREGG; SING, 1982). Os materiais mostraram um volume de microporos $< 0,020 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, favorecido com a temperatura, com exceção do CeO_2 (Figura 13d). Portanto, considera-se que as heteroestruturas tratadas a 800°C exibiram grande volume de poros, menor área específica e presença de micro e mesoporosidade, ocasionando um aumento de área reativa, podendo apresentar efeitos como uma melhor atividade catalítica que aquelas tratadas a 600°C , o que será discutido posteriormente (item 4.2.2).

As isotermas de adsorção de Fe_2O_3 , CeO_2 e Fe_{70}Ce (Figura 14a-c) correspondem ao tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC. São características de materiais não porosos ou mesoporosos. Estas isotermas mostraram uma histerese do tipo H1 que se observa à pressão relativa de 0,8 a 1,0, muito mais acentuada a 600°C e que está relacionada à condensação capilar nos mesoporos de tamanho uniforme e formato cilíndrico ou poliédrico com as extremidades abertas (CONDON, 2014). As heteroestruturas Fe_{50}Ce foram classificadas também como isotermas de tipo IV, apresentando uma histerese discreta de tipo H1, que não é facilmente observado na Figura 14d.

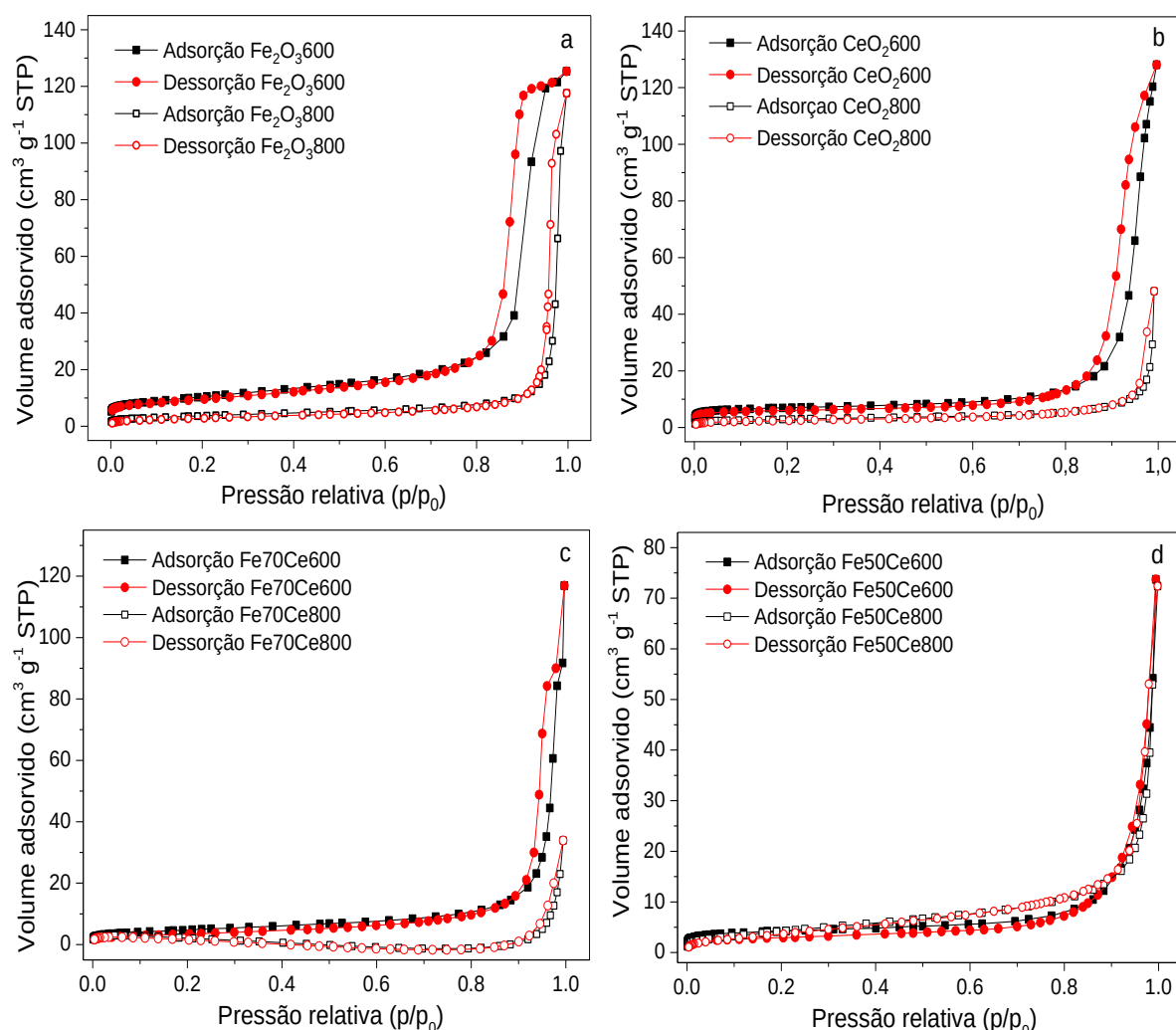


Figura 14- Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os materiais: **a.** Fe₂O₃; **b.** CeO₂; **c.** Fe₇₀Ce; **d.** Fe₅₀Ce.

Fonte: Elaborada pela Autora (2020).

A caracterização por Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD) mostrou que as hematitas modificadas com cério, apresentaram uma alta absorção na faixa UVA e UVB (250 a 390 nm), assim como em uma ampla parte do espectro visível (400 e 570 nm). No entanto, o óxido de cério absorve somente na faixa de UV. O aumento da temperatura no tratamento térmico de 600 para 800 °C não influenciou o perfil de absorção e mostrou que as heteroestruturas de Fe₂O₃/CeO₂ permitem aplicação numa ampla faixa de comprimento de onda (Figura 15a, b), com perfis de absorbância

similares aos reportados por diferentes autores, entre 200-650 nm para a hematita (ARUL *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2018; SULTANA *et al.*, 2018) e para cério entre 200 – 400 nm (ARUL *et al.*, 2015; FARAHAHMNDJOU *et al.*, 2016; SIVALINGAM *et al.*, 2018; ZANG *et al.*, 2018).

Foi determinada a energia de banda proibida ou “band-gap” (E_g) a partir dos gráficos de Tauc dos espectros de refletância obtidos e usando a equação da transformada de Kubelka-Munk que relaciona o $(F_R \cdot E)^{1/2}$ com E (eV). Foi observado que os óxidos puros apresentaram energias de 1,75 e 1,57 eV para o Fe_2O_3 e 2,38 e 3,04 eV para o CeO_2 com temperaturas de 600 e 800 °C, respectivamente (Figura 16c, d), semelhantes às reportadas na literatura para estes óxidos (ARUL *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2018; SULTANA *et al.*, 2018; ZANG *et al.*, 2018).

No caso das heteroestruturas, o efeito do tratamento térmico a 800 °C mostrou materiais com energia de banda proibida consideravelmente menor, entre 0,14 e 0,25 eV (Figura 15e, f). Esta diminuição de energia está relacionada com o efeito de sobreposição das bandas dos semicondutores, que gera uma descontinuidade nos extremos da BV e BC. Também pode estar associado com o aumento de defeitos no material, que promovem o surgimento de níveis intermediários (E_{gi}) que favorecem a separação das cargas, diminuindo a taxa de recombinação do par elétron-lacuna, precisando uma menor energia para realizar as transições eletrônicas. Portanto, espera-se uma melhor atividade fotocatalítica destes materiais no processo Fenton (DENG *et al.*, 2017; GOBARA *et al.*, 2017)

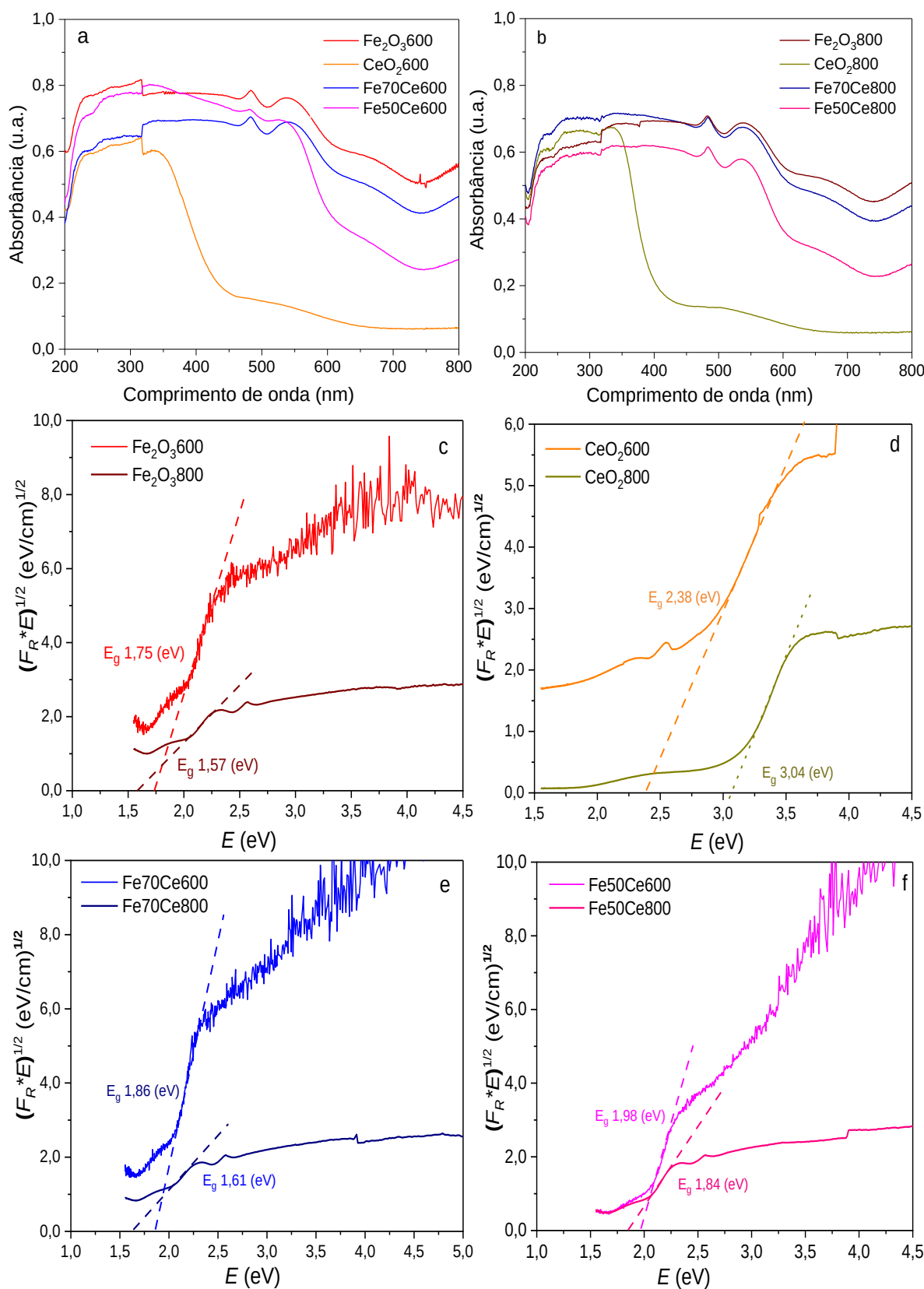


Figura 15- Espectros de absorção de hematitas modificadas com cério: **a.** 600 °C; **b.** 800 °C. Determinação de energia de banda proibida (E_g): **c.** Fe_2O_3 ; **d.** CeO_2 ; **e.** Fe_{70}Ce ; **f.** Fe_{50}Ce .
Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

A comparação dos espectros de fotoluminescência dos materiais a 600 e 800 °C, mostrou que o Fe_2O_3 600 e Fe_2O_3 800 com $\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm apresentaram a mais baixa intensidade de emissão compreendida na banda larga de emissão fotoluminescente entre 350- 600 nm de todos os materiais (Figura 16a, b).

Pode-se observar que o CeO_2 600 apresentou uma banda ampla entre 380 até 520 nm com um pico dominante de emissão Vis em 437 nm com emissão azul. Esta característica pode ser atribuída a defeitos de superfície relacionados com vacâncias de oxigênio ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) que se encontram presentes abaixo do nível 4f (Ce^{4+}) e suas transições de carga para a banda de valência (BV). Comportamento semelhante foi relatado por diferentes autores (DEUS *et al.*, 2015; MALLESHAPPA *et al.*, 2016; ROHINI *et al.*, 2017; ZOU *et al.*, 2011). Também foi observada uma banda entre 555 a 580 nm indicando que no processo de emissão existe a participação de pelo menos dois ou mais níveis intermediários de energia (DEUS *et al.*, 2015). Esta banda de emissão de luz verde pode estar relacionada com a recombinação de elétron-lacuna (e^-/h^+) nos locais de defeito devido à transição de elétrons do nível doador raso dos centros de defeitos intrínsecos, como Ce intersticial (Ce_i) e $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ para BV (Figura 16a) (DEUS *et al.*, 2015; MALLESHAPPA *et al.*, 2016; ROHINI *et al.*, 2017).

O tratamento térmico a 800 °C forneceu bandas de energia mais definidas compreendidas no mesmo comprimento de onda 380 - 520 e 560 - 600 nm, sem nenhum deslocamento de banda, porém com o dobro da intensidade, o que pode estar relacionado com o aumento do tamanho de partícula como observado por MEV, TEM e BET (Figura 10, 11 e 12), além de estar associado com o aumento de defeitos na rede cristalina e nas bordas do material (Figura 16b) (DEUS *et al.*, 2015).

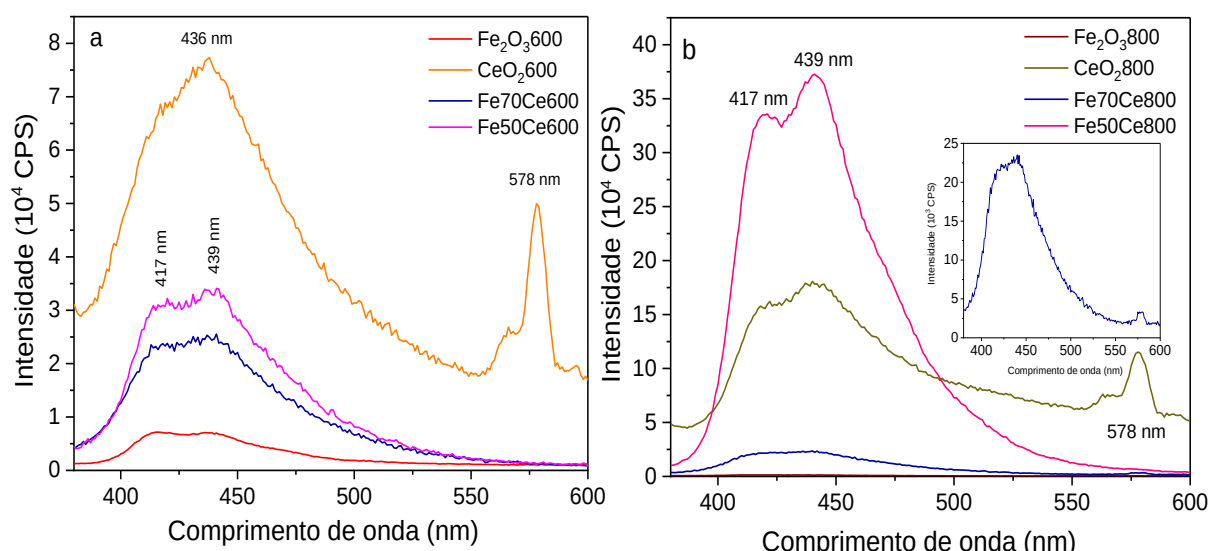


Figura 16- Espectros de fotoluminescência para as hematitas modificadas com cério: **a.** 600 °C; **b.** 800 °C (inserto: $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{800}$).
Fonte: Elaborada pela Autora (2021).

Foi observado que as heteroestruturas apresentaram espectros de fotoluminescência semelhantes ao do CeO_2 no Vis (emissão azul), porém com uma menor intensidade, mas que aumenta com a concentração de cério presente no material, o que pode estar relacionado com o aumento dos defeitos na rede cristalina (Figura 16a, b). Uma característica importante neste caso é que nas heteroestruturas $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{600}$, $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{600}$ e $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{800}$ não foi observada a banda de emissão de luz verde (560-600 nm), indicando que provavelmente neste tipo de heteroestruturas esteja acontecendo uma migração de cargas na superfície associada às heteroestruturas de tipo I (Figura 17a). Esta migração se caracteriza pelo acúmulo de e^- na BC do semiconductor com menor E_g (Fe_2O_3 1,75 eV) (Figura 15c), assim como h^+ na BV, e portanto, dificultando a efetiva recombinação das cargas, sendo esperado que este tipo de material mostre uma baixa eficiência fotocatalítica (Figura 16a) (BUENO *et al.*, 2019).

A heteroestrutura Fe70Ce800 (Figura 16b inserto) apresenta as duas bandas com emissão no azul e no verde, indicando que provavelmente neste material estejam acontecendo os dois processos de transições eletrônicas simultaneamente, a primeira relacionada aos defeitos de superfície e a segunda à recombinação dos pares e^-/h^+ , especificamente através de um mecanismo tipo II ou Z direto (Figura 17b).

Com a informação discutida, foi proposto um esquema do mecanismo para a heteroestrutura tipo I (ARUL *et al.*, 2015), que mostra que a posição da BC e BV de semicondutores pode ser determinado pela Equação 20.

$$E_{BV} = \chi - E_e + 0,5E_g \quad (20)$$

onde E_{BV} corresponde a energia da BV; χ é a eletronegatividade absoluta do semiconductor χ_{Ce} : 5,57 eV, χ_{Fe} : 5,87 eV; E_e é a energia livre elétrons (NHE) 4,5 eV e E_g corresponde à energia da banda proibida do semiconductor (Figura 15c- f). A partir da diferença entre a energia da BV e a energia da banda proibida, é possível determinar a energia da BC (Equação 21).

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad (21)$$

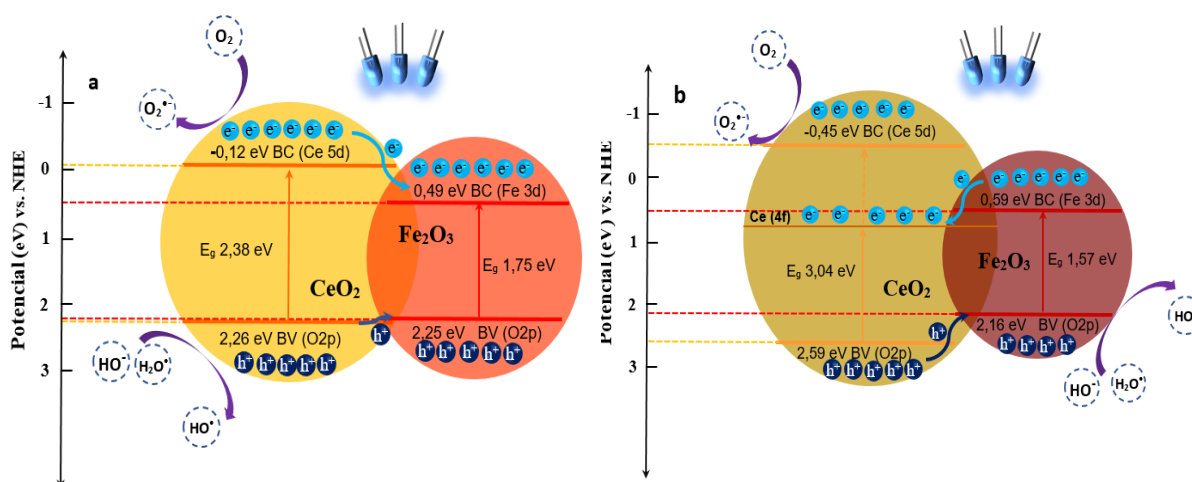


Figura 17- Esquema de mecanismo da heteroestrutura **a.** tipo I proposto para os materiais Fe70Ce600; Fe50Ce600 e Fe50Ce800 e **b.** tipo Z direto para Fe70Ce800.

Fonte: Elaborada pela Autora (2022).

A caracterização da carga superficial dos materiais foi determinada pelo potencial zeta ($P\zeta$) que permite entender as interações partícula-partícula, assim como é indicativo do grau de agregação das partículas em diferentes valores de pH (2,0 a 10,0) (Figura 18). Foi observado que o tratamento térmico a 600 e 800 °C, confere diferenças significativas na carga de superfície, onde todos os materiais tratados a 600 °C apresentaram cargas superficiais negativas em quase toda a faixa de pH estudada. Estas cargas podem estar relacionadas com a presença de traços de íons residuais durante a coprecipitação, ou devido à presença de grupos hidroxila na superfície do material (SANTOS, *et al.*, 2018; VELOSO *et al.*, 2020).

Por outro lado, o aumento negativo do $P\zeta$ também está relacionado com o aumento de energia de repulsão eletrostática entre as partículas, resultando em uma menor agregação nesta faixa de pH (Figura 18a) (BERG *et al.*, 2009).

Os materiais tratados a 800 °C apresentam um comportamento diferente a pH < 5, onde todos mostraram carga positiva entre o pH 2,0 e 4,0. A maiores valores de pH, o perfil muda mostrando cargas superficiais negativas (Figura 18b). O tratamento térmico a esta temperatura parece oferecer uma maior estabilidade e ordenamento estrutural, que foi observado pela caracterização por DRX (Figura 10) e TEM/SAD (Figura 12). Este tratamento térmico pode também alterar a densidade de carga na superfície, que está relacionada com a diminuição da concentração dos íons hidroxila ao redor das partículas (menos hidroxilados) (JIN *et al.*, 2017; PHAM *et al.*, 2009; SAN MARTÍN *et al.*, 2020).

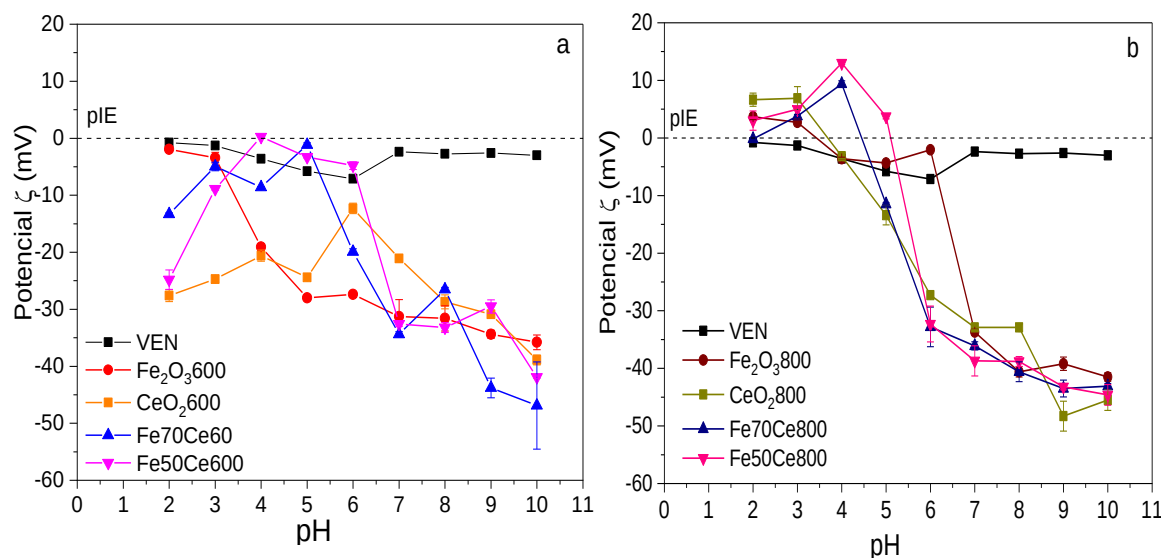


Figura 18- Variação do potencial zeta (mV) das hematitas modificadas com cério. **a.** 600 °C **b.** 800 °C em função do pH. **c.** Distribuição das espécies de VEN em função do pH.

Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

A atividade catalítica também pode estar relacionada com a interação resultante das cargas superficiais dos materiais e o antidepressivo VEN a um determinado pH de solução. As cargas dos materiais e VEN nos diferentes valores de pH mostraram mecanismos de interação material-VEN diferentes conforme o tratamento térmico do material.

Foi avaliado o P ζ dos materiais tratados a 600 °C nos valores de pH em que o processo degradativo foi estudado (pH 3,0 e 5,6). Os resultados mostraram que os materiais CeO_2 600 e $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{600}$ um valor de P ζ menos negativo (-10 mV e -30 mV), por tanto apresentam uma saturação de carga elétrica levemente negativa ao redor das partículas, isto ocasiona uma maior dispersão (menor agregação), que permite uma maior interação partícula-VEN. Já o Fe_2O_3 600 e $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{600}$ apresentaram um P ζ próximo ao pIE (ponto isoelétrico ou ponto de carga zero) apresentando uma menor repulsão das cargas o que gera uma maior agregação das partículas em pH 3,0, e

portanto promovem uma maior geração de sítios ativos de $\equiv\text{Fe}^{3+}$ pela interação das cargas entre partícula -VEN.

Para os materiais tratados a 800 °C foi observada uma mudança no valor do PZ dos materiais. Entre pH 2,0 e 5,0, a maioria deles apresentam um potencial positivo. Portanto, por interação de cargas opostas, espera-se que estes materiais apresentem maior interação com a VEN (Figura 18b). A valores de pH $\geq 5,2$, houve uma mudança das cargas superficiais para negativo (-30 a -50 mV) e considerando que a VEN é neutra até pH 9,81 (pK_a) (Figura 18c) espera-se também um resultado favorecido pela interação das cargas, porém muito menor já que estão menos agregadas.

Os resultados obtidos nas diferentes caracterizações mostraram que as hematitas modificadas com cério são catalisadores considerados como nanomateriais policristalinos e influenciados pelo tratamento térmico. Foi verificada a formação das heteroestruturas pela comparação dos DRX e observado que o tratamento térmico oferece um maior ordenamento cristalino, um aumento de tamanho de partícula devido à agregação, uma diminuição da área específica, porém com um aumento da área de microporos (BET) além de se mostrarem nanomateriais mesoporosos. Foi observada uma diminuição da energia de banda proibida, assim como uma maior absorção na faixa UV-Vis (200-600 nm). De igual forma foi observada mudança de carga superficial em função do pH o que permite descrever o mecanismo de interação dos catalisadores e o antidepressivo VEN no meio de reação. Com estas informações foi proposto um esquema do mecanismo da separação de cargas foto geradas para entender melhor o processo.

4.2.2 Degradação do antidepressivo VEN com as hematitas modificadas com cério

Com os materiais devidamente caracterizados foram realizados experimentos controle de fotólise direta da VEN (UV), degradação via fotólise do peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e oxidação direta com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Em presença dos materiais (catalisadores) foram realizados os controles de fotocatalise heterogênea (catalisador + UV) e adsorção (catalisador no escuro).

Os resultados mostraram que o controle $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentou o maior efeito com 34% da degradação do antidepressivo, seguido pela fotólise direta (UV) com 28%, indicando que a irradiação junto com o peróxido de hidrogênio resulta em um efeito importante. Por outro lado, não foi verificada a oxidação direta de VEN na presença de H_2O_2 até 120 min de experimento (Figura 19a).

Os controles de adsorção mostraram que todos os materiais de hematita modificada com cério nas duas temperaturas estudadas apresentam baixa adsorção da VEN na superfície do catalisador (3 – 6%), com exceção do $\text{CeO}_2/800$ que adsorveu 24%. A alta adsorção de VEN com óxido de cério deve-se ao fato de o cério ser um nanomaterial lantanídeo que apresenta uma maior capacidade para a complexação com bases de Lewis (Cl-O- , H-O- CeO_2), assim como é conhecida a sua fácil interação com os grupos funcionais presentes na VEN (amino, álcool e éter), que aumentam a sua capacidade de adsorção deste poluente na superfície do fotocatalisador (Figura 19b) (HU *et al.*, 2012; MARTINS *et al.*, 2007).

Na avaliação do efeito fotocatalítico dos materiais foi observado que o $\text{Fe}_70\text{Ce}_800$ foi o catalisador que mostrou maior degradação da VEN com 52% em 120 min (Figura 19c), mostrando uma boa fotoativação sob irradiação UV LED, resultado

interessante que pode favorecer um efeito sinérgico entre a fotocatalise heterogênea e o processo Fenton heterogêneo.

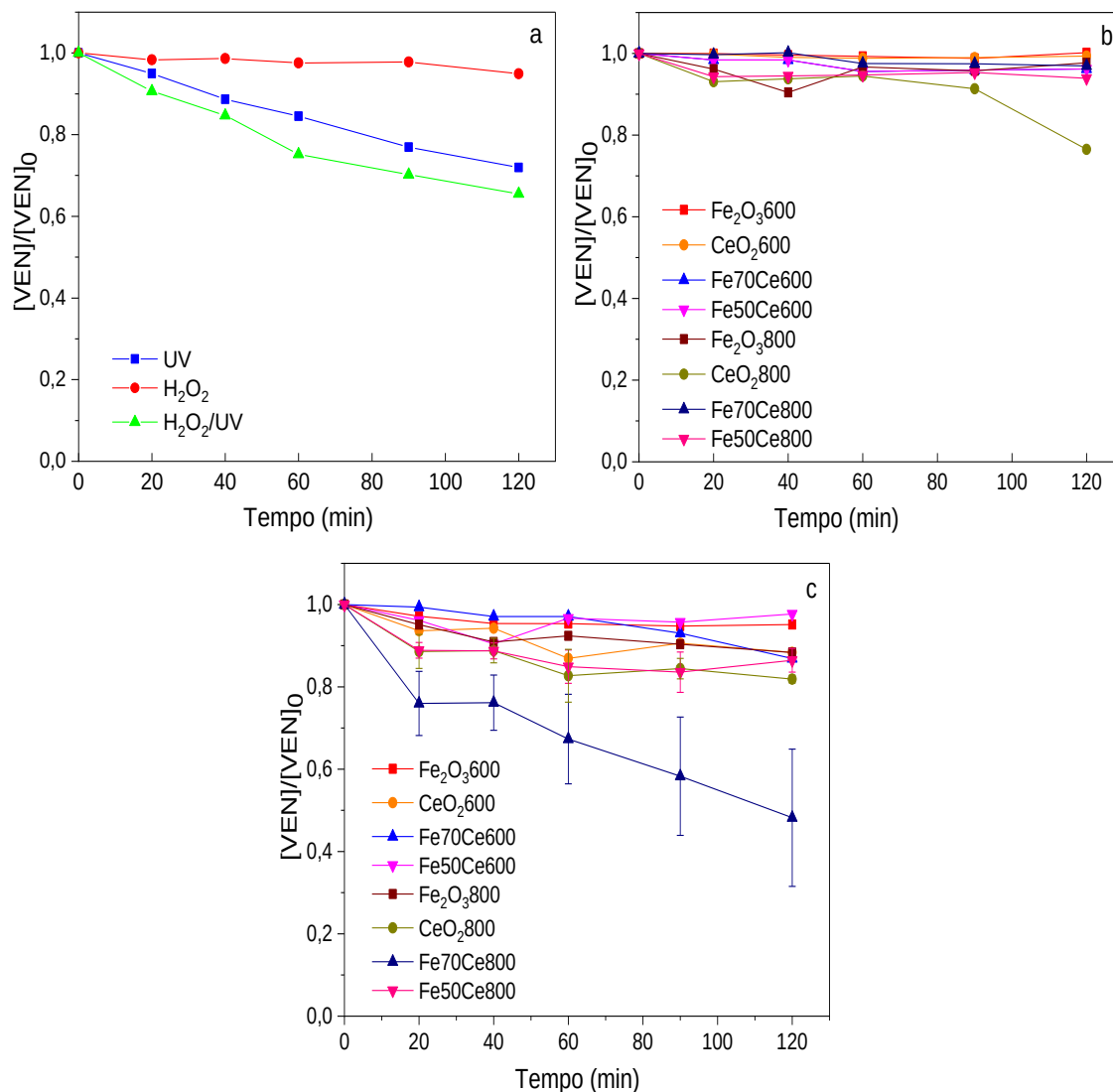
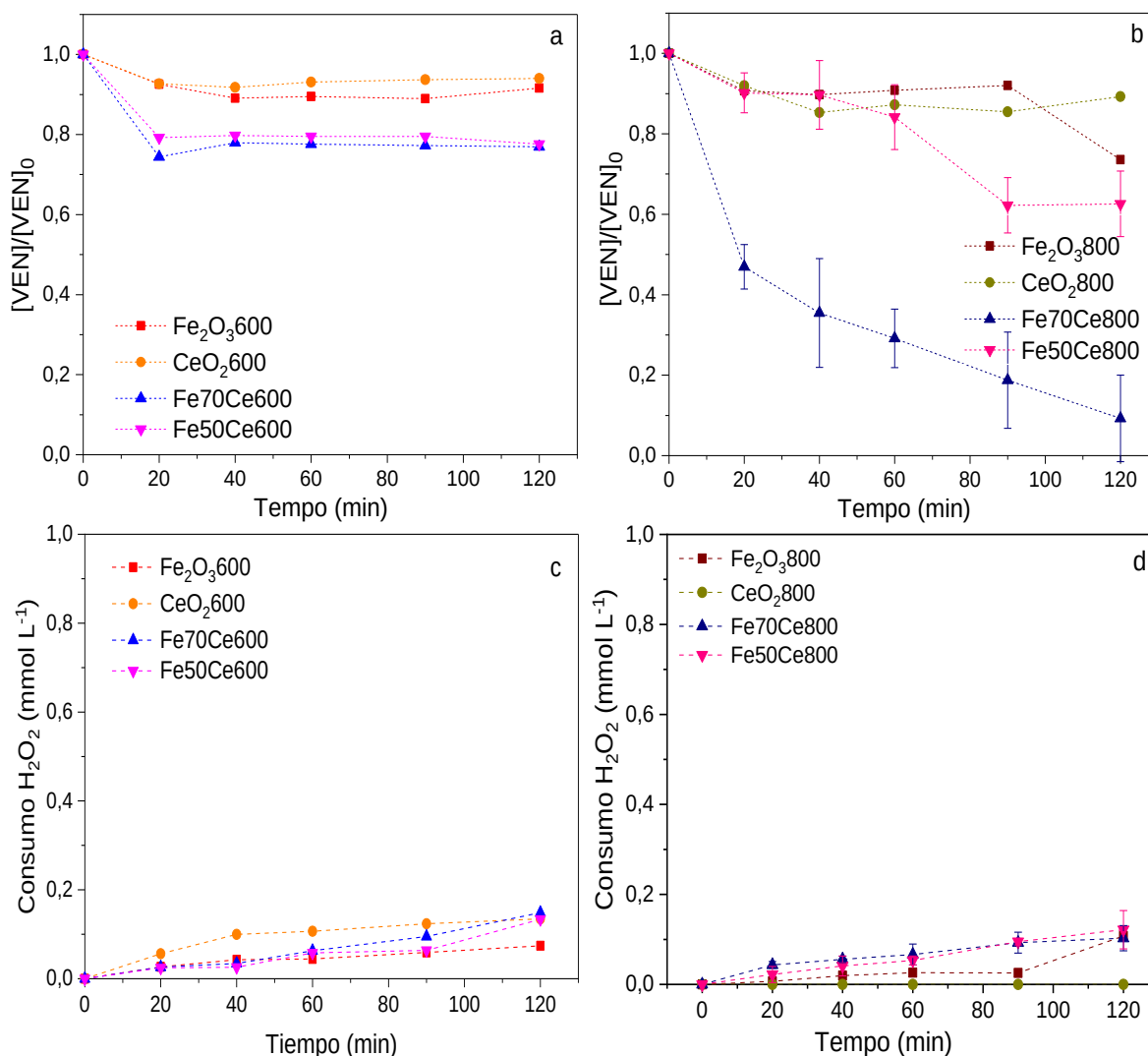


Figura 19- Degradação da VEN sob **a.** UV (fotólise), H_2O_2 /UV (fotólise do H_2O_2) e H_2O_2 (escuro) **b.** Adsorção (CAT + escuro) **c.** Fotocatalise (CAT+ UV). **Condições:** pH 3,0; $100 \mu g L^{-1}$ VEN; $0,5 g L^{-1}$ catalisador; $1,0 mmol L^{-1}$ H_2O_2 e LED UV (370 nm).

Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

Quando avaliada a eficiência catalítica das hematitas modificadas com cério na degradação de VEN por processo Fenton heterogêneo, foi observado que os óxidos puros tratados a 600 oC resultaram em baixa degradação, de 8% da VEN em 120 min, valor próximo dá adsorção. Por outro lado, as heteroestruturas Fe_2O_3/CeO_2 600

mostraram uma maior eficiência catalítica atingindo 23% nas mesmas condições de experimento (Figura 20a). Mesmo que os resultados degradativos sejam baixos em termos percentuais, é importante assinalar que os materiais de composição mista começam a apresentar melhoras significativas na reação Fenton.

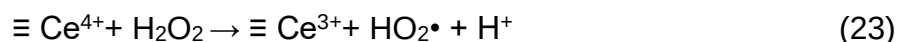
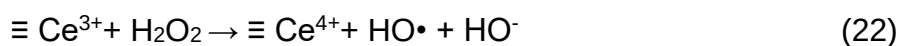


O tratamento térmico a 800 °C mostrou que nos óxidos puros só o Fe₂O₃800 promoveu uma melhora catalítica, que resultou em 26% em 120 min. Da mesma

forma, as heteroestruturas Fe₂O₃/CeO₂800 também mostraram maior eficiência de degradação, sendo o Fe70Ce800 o material que se destacou atingindo uma degradação de 91% em 120 min, seguido do Fe50Ce800 com 51% (Figura 20b). Portanto, mesmo em ausência de irradiação, a heteroestrutura apresenta uma melhor atividade catalítica no processo Fenton heterogêneo, relacionados com o aumento da área específica reativa das heteroestruturas (BET) (Figura 13c, d).

O consumo de H₂O₂ foi monitorado ao longo dos experimentos e foi observado que todos os materiais com exceção do CeO₂800, apresentaram baixo consumo do oxidante (10%), indicando que não necessariamente altas concentrações de H₂O₂ são efetivas e que quantidades relativamente baixas (1,0 mmol L⁻¹) são suficientes para resultados eficientes (Figuras 20c, d).

O CeO₂800 foi o único material que se caracterizou pelo nulo consumo de H₂O₂ (Figura 20d). Alguns autores relatam que o mecanismo de consumo de H₂O₂ no processo Fenton usando o CeO₂, está relacionado com as vacâncias de oxigênio geradas a partir da reação de oxirredução $\equiv\text{Ce}^{4+}/\equiv\text{Ce}^{3+}$, com a adsorção de H₂O₂ na superfície da partícula e a geração de espécies ativas de oxigênio (O₂⁻; O₂^{-•}; HO₂[•]) (SCIRE; PALMISANO, 2020; WANG *et al.*, 2014; ZANG *et al.*, 2018). Como relatado anteriormente pelas diferentes técnicas de caracterização, o tratamento térmico ocasionou mudanças no material que resultaram em uma alta capacidade de adsorção do CeO₂800. A caracterização por FL (Figura 16b) mostrou um aumento nas vacâncias de oxigênio ($\equiv\text{Ce}^{3+}$) pela redução de ($\equiv\text{Ce}^{4+}$) e, portanto, é esperado um aumento da presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do material (O₂; O₂^{-•}; HO₂[•]) (Equações 30-32), que podem levar à geração de H₂O₂ a partir de reações de competição.



Além do consumo de H_2O_2 ao longo do experimento, também foi monitorada a estabilidade dos materiais pela medida de ferro total em solução com resultados abaixo do LD ($3,3 \mu\text{mol L}^{-1}$) após 120 min, o que comprova que o processo está acontecendo essencialmente em fase heterogênea.

Quando avaliado o desempenho catalítico no processo foto-Fenton heterogêneo na degradação da VEN usando irradiação UV-LED ($370 \pm 10 \text{ nm}$), entre os materiais calcinados a 600°C , a hematita ($\text{Fe}_2\text{O}_3/600$) mostrou a maior eficiência com uma degradação de 92% após 90 min, quando comparado com os outros materiais tratados na mesma temperatura (Figura 21a). Este comportamento pode ser o resultado da maior área específica deste material ($37,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em relação aos demais (Figura 13a), assim como a efetiva atividade catalítica das hematitas favorecidas em pH 3,0, que gera a maior concentração de $\text{HO}^\bullet$ (LIN *et al.*, 2015; MUNOZ *et al.*, 2015; POURAN *et al.*, 2014). No entanto, as heteroestruturas mostraram um ganho significativo na eficiência do processo sob irradiação, quando comparada com o processo Fenton (Figura 20a), atingindo valores acima de 79% para o $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{600}$ e de 58% para $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{600}$, porém muito menor do que a hematita (Figura 21a).

Foi observado que as heteroestruturas $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{600}$ e $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{600}$ promovem uma baixa degradação quando comparadas com as mesmas calcinadas a 800°C , $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{800}$ e $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{800}$ (Figura 21a, b). Tendo em consideração que anteriormente foram propostos dois mecanismos diferenciados para as heteroestruturas: (i) tipo I (straddling) que foi associada a $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{600}$, $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{600}$ e $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{800}$ (Figura 17a) e (ii) tipo Z direto associada com $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{800}$ (Figura 17b), estas últimas apresentaram

uma maior taxa de degradação, associada à separação e recombinação de cargas fotogeradas, sendo melhor sucedido o esquema tipo Z.

Um resultado interessante foi observado para o material Fe₅₀Ce₈₀₀, já que para o mecanismo proposto de alta migração de cargas, era esperada uma taxa de degradação menor. No entanto, foi observado que este material promoveu total degradação do antidepressivo VEN em 120 min, indicando que provavelmente este material não segue o mecanismo proposto de um tipo I (com alta recombinação), e sim um mecanismo de transferência de cargas (tipo II) (Figura 5b), ou talvez um mecanismo duplo que favorece a migração das cargas, gerando uma separação efetiva de cargas que pode acontecer nas heteroestruturas do tipo I. Comportamento semelhante foi observado por SULTANA *et al.*, 2018 quando utilizadas heteroestruturas de FeOOH-CeO₂ e Fe₂O₃-CeO₂.

Por outro lado, os óxidos puros Fe₂O₃800 e CeO₂800 mostraram uma atividade catalítica ligeiramente menor (Figura 21b), que pode estar relacionada com a interação da radiação, assim como a geração de outros tipos de radicais oxigenados como no caso de cério, assim como às mudanças observadas na superfície devido ao potencial positivo das cargas superficiais (Figura 18b).

Foi observado que o consumo de H₂O₂ ao longo do processo para todos os materiais atingiu valores entre 0,1 e 0,3 mmol L⁻¹ com um máximo de 30% da concentração inicial adicionada (Figura 21c, d), além de apresentar alta estabilidade relacionada com a baixa lixiviação de ferro solúvel, mostrando valores abaixo de 3,3 µmol L⁻¹ após 120 min (<LD), o que indica que o processo está ocorrendo essencialmente em fase heterogênea.

Portanto, pode-se afirmar que as heteroestruturas Fe₂O₃/CeO₂ tratadas a 800 °C e sob irradiação LED são fotocatalisadores que apresentam um efeito simultâneo

entre os processos de fotocatalise heterogênea (Figura 19c) e foto-Fenton heterogêneo (Figura 20b), resultante de uma maior separação de cargas e baixa recombinação, efeito que foi observado a partir das baixas intensidades mostradas nos espectros de emissão FL (Figura 16b) e consequentemente pelo aumento na geração de radicais $\text{HO}\cdot$ (Figura 22b).

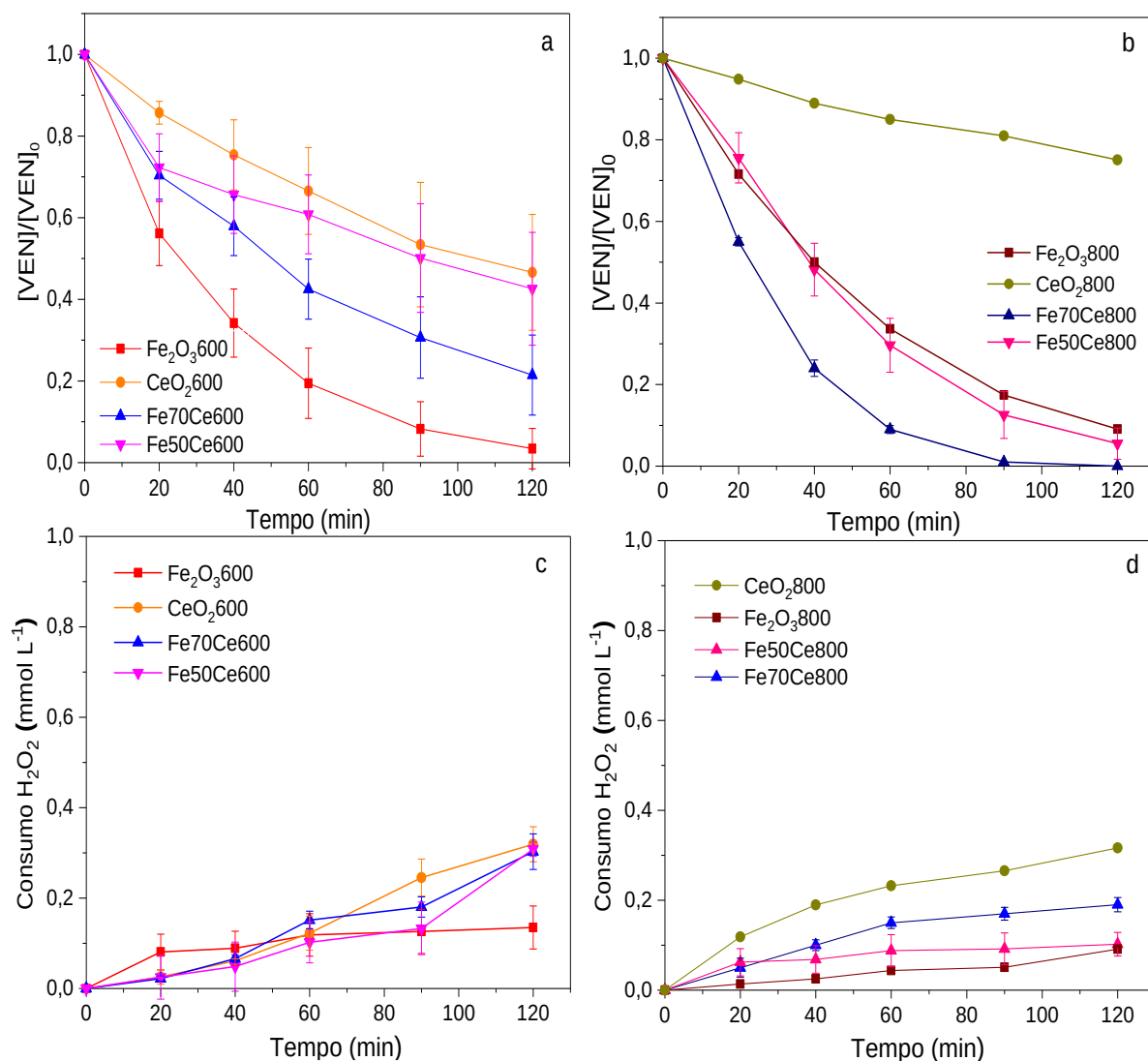


Figura 21- Comparação da degradação de VEN com as hematitas modificadas com cério pelo processo foto-Fenton heterogêneo **a.** 600 °C e **b.** 800 °C. **c.** Consumo de H_2O_2 600 °C e **d.** Consumo de H_2O_2 800 °C. **Condições:** pH 3,0; $100 \mu\text{g L}^{-1}$ VEN; 0.5 g L^{-1} catalisador; $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ H_2O_2 ; volume 300 mL e LED UV (370 nm).

Fonte: Elaborada pela Autora (2020).

A concentração de radical HO• foi estimada a partir da reação com coumarina sob irradiação, a fim de verificar o mecanismo de reação, assim como obter mais informações para entender a melhor efetividade dos materiais.

Os resultados mostraram que entre os materiais tratados a 600 °C, o Fe₂O₃600, mostrou uma maior concentração de radical hidroxila, gerando 5 µmol L⁻¹ em 120 min, seguido das heteroestruturas Fe70Ce600 e Fe50Ce600 com 3,1 e 1,3 µmol L⁻¹ respectivamente (Figura 22a), demonstrando que a quantidade estimada da geração de HO• corresponde ao mesmo perfil de degradação observado no processo Foto-Fenton heterogêneo (Figura 21a).

Quando comparada a geração de HO• nos materiais tratados a 800 °C, foi observado que o material Fe70Ce800 (Figura 22b) apresentou a maior concentração de HO• sendo gerados 11,9 µmol L⁻¹, favorecido aparentemente pelo mecanismo simultâneo de fotocatalise heterogênea e processo foto-Fenton heterogêneo. Espera-se portanto, o mecanismo: os e⁻ fotogerados na BC do CeO₂ possuem elevado potencial de redução e os h⁺ presentes na BV do Fe₂O₃, com elevado potencial de oxidação são preservados, enquanto os e⁻ fotogerados na BC do Fe₂O₃ e os h⁺ na BV do CeO₂ com poder de oxirredução inferior se recombina (BUENO *et al.*, 2019). Sendo assim, o material Fe70Ce800 possui simultaneamente um alto poder de oxidação ($\equiv\text{Fe}^{2+}/\equiv\text{Fe}^{3+}$) e de redução ($\equiv\text{Ce}^{4+}/\equiv\text{Ce}^{3+}$) (Equações 1, 6 e 24 -29), o que aumenta a eficiência catalítica tanto da reação Fenton, quanto da reação fotocatalítica, como observado na Figura 19c, assim como a efetiva separação de portadores de carga (Figura 16b).

O material Fe50Ce800 apresentou a segunda maior geração de HO• com 6,4 µmol L⁻¹ (Figura 22b). Considerando que foi classificado como tipo I (Figura 17a), era esperado que este material não apresentasse uma boa atividade catalítica, porém

este material gerou alta concentração de $\text{HO}^\bullet$, assim como um ótimo desempenho no processo foto-Fenton, mostrando que mesmo sendo classificado como um tipo I, apresenta uma efetiva separação de cargas que favorece a migração dos e^- fotogerados em comparação com os h^+ , como observado na discussão dos resultados degradativos do processo Fenton sob irradiação. Esta boa atividade catalítica também pode estar favorecida a partir de um mecanismo simultâneo de Fenton heterogêneo e fotocatalise, ocasionado pelo aumento da quantidade de vacâncias de oxigênio ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) (Equação 28) relacionadas com o aumento da temperatura (Figura 16b). No entanto, a partir das caracterizações e do efeito catalítico de degradação é provável que se trate de uma heteroestrutura de tipo II.

O CeO_2 tratado nas duas temperaturas, foi o material que gerou menor concentração de $\text{HO}^\bullet$, com valores de 0,10 e 0,36 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o CeO_2600 e CeO_2800 , respectivamente. Por outro lado, quando o CeO_2600 é irradiado os e^- da BV são promovidos para a BC gerando o par e^-/h^+ (Equações 29), assim como, são promovidas as reações de oxirredução na presença de H_2O_2 (Equações 24, 25 e 28, 29), onde acontece a conversão $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ similar à reação Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Equações 1-6 e 24). Isto é conhecido como a reação tipo Fenton, que permite a decomposição de H_2O_2 em radicais $\text{HO}^\bullet$ (Equação 25), que mesmo gerando uma baixa concentração (0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$) são suficientes para promover a degradação de 54% antidepressivo VEN em 120 min (Figura 21a, b), a partir de uma sequência de reações de oxirredução, fotocatalise, geração de espécies de oxigênio.

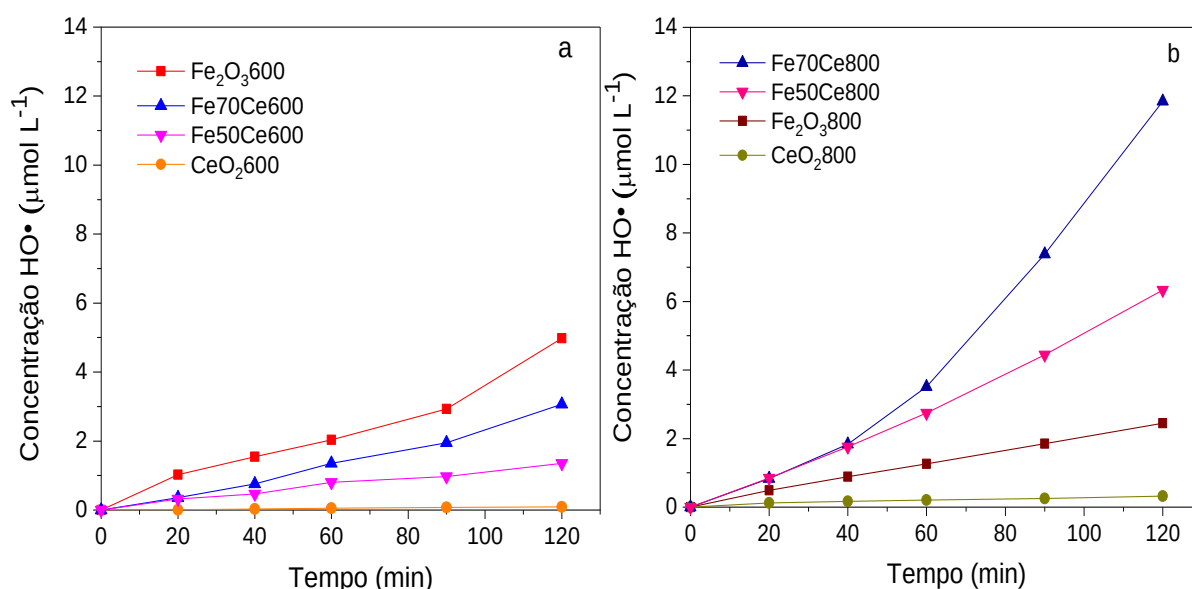
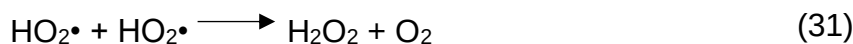
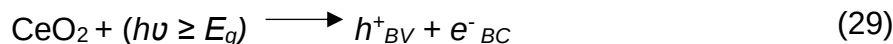
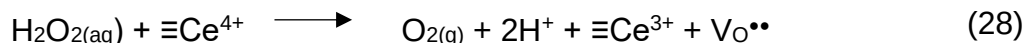
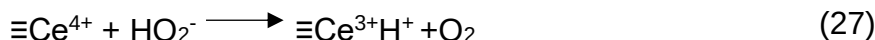
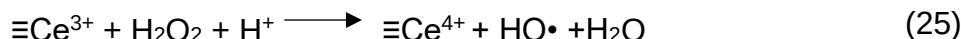


Figura 22- Geração de radical $\text{HO}^\bullet$ das hematitas modificadas com cério **a.** 600 °C **b.** 800 °C. **Condições:** pH 3,0; coumarina: 1,0 mmol L^{-1} ; 0,5 g L^{-1} catalisador; 1,0 mmol L^{-1} H_2O_2 ; 300 mL volume e LED UV (370 nm).
Fonte: Elaborada pela Autora (2020).



A partir dos resultados degradativos da VEN usando o dispositivo LED UV de baixa potência e alta energia (1,1 W e 370 nm) foram selecionados os catalisadores

que resultaram em maior porcentagem de degradação do fármaco para serem avaliados na degradação usando um dispositivo composto de 21 LED-Vis (1.3 W e 470 nm), neste caso específico com os materiais $\text{Fe}_2\text{O}_3/600$, $\text{Fe}_70\text{Ce}_{800}$ e $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{800}$ nas mesmas condições de experimento no pH 3,0.

Foi observado que o $\text{Fe}_2\text{O}_3/600$ apresenta uma perda significativa na degradação sob irradiação Vis (61% em 120 min) (Figura 23a) quando comparada com o processo irradiado com LED UV, que atingiu degradação total após 90 min (Figura 21a). Quando aplicadas as heteroestruturas $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{800}$ e $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{800}$ sob irradiação Vis, foi possível observar que estes materiais apresentam alta atividade catalítica, atingindo degradação total após 120 min de experimento. O interessante deste resultado é que o material que apresenta maior porcentagem molar de cério na sua estrutura $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{800}$, mostra uma maior taxa de degradação inicial do que a $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{800}$, mas ao final do experimento (120 min) ambas atingem total degradação do contaminante, provavelmente relacionado com o mecanismo de fotoativação diferenciado de acordo com o comprimento de onda. Portanto, a formação da heteroestruturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ tratadas a 800 °C favorece o processo foto-Fenton heterogêneo usando diferentes comprimentos de onda (UV, Vis), atingindo total degradação do micropoluinte assim como um baixo consumo de peróxido de hidrogênio (26%) (Figura 23b).

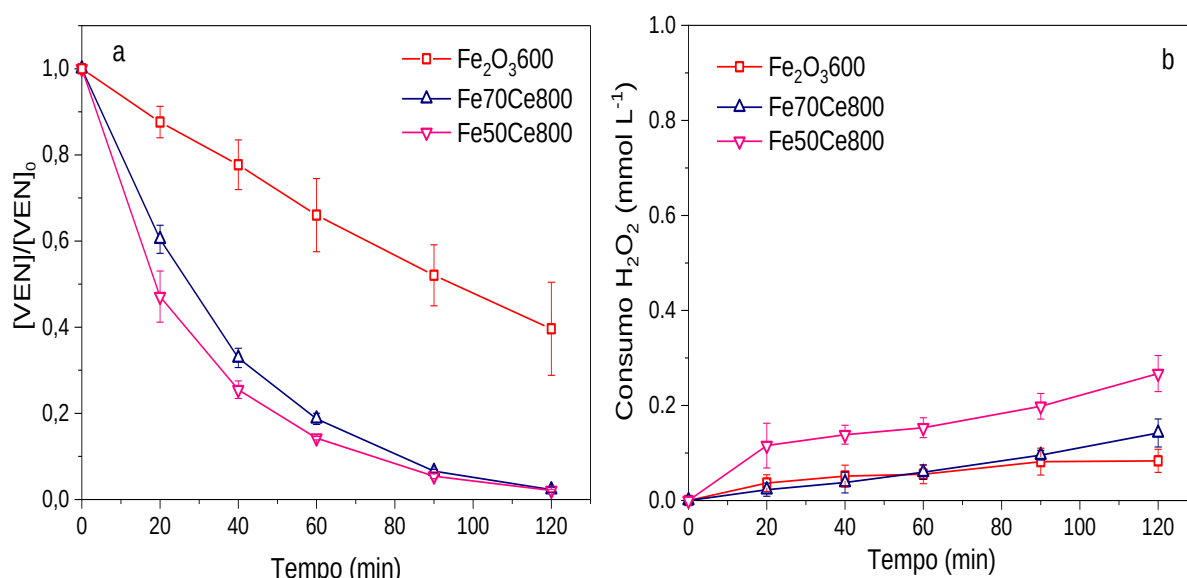


Figura 23- Comparação das hematitas modificadas com cério pelo **a.** processo foto-Fenton heterogêneo usando radiação Vis **b.** Consumo de H₂O₂. **Condições:** pH 3,0; VEN: 100 µg L⁻¹; 0,5 g L⁻¹ catalisador; 1,0 mmol L⁻¹ H₂O₂, volume 300 mL e LED Vis (460 ± 10 nm).
Fonte: Elaborada pela Autora (2020).

A eficiência catalítica no processo foto-Fenton em pH 5,6 (pH_{natural} de 100 µg L⁻¹ VEN) foi avaliada sob radiação LED UV. Os resultados mostraram que o aumento do pH diminui a eficiência catalítica dos materiais. No caso do Fe₇₀Ce₆₀₀ foi atingida degradação de 33% da VEN em 120 min, atividade catalítica 67% menor com a mudança do pH, assim como alcançou 11, 18 e 22% para o Fe₅₀Ce₆₀₀, Fe₂O₃600 e CeO₂600 (Figura 24a), com valores próximos ao efeito associado ao controle UV e adsorção (Figura 19a, b) e não pela reação Fenton. Isto pode acontecer devido à complexação muito estável do cério com o H₂O₂ na superfície (CHEN *et al.*, 2012), o que desfavorece a conversão em radical HO• limitando a reação de Fenton, já que ocorre o bloqueio no ciclo redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ nas condições de pH neutro ou próximo da neutralidade (CAI *et al.*, 2010; HECKERT *et al.*, 2008; HUSSAIN *et al.*, 2021). Foi observado que o CeO₂600 e Fe₅₀Ce₆₀₀ foram os catalisadores que apresentaram maior consumo de peróxido de hidrogênio (0,9 e 0,6 mmol L⁻¹) e baixa eficiência de

degradação, o que indica decomposição de H_2O_2 com possível formação de espécies menos oxidantes como $\text{HO}_2^\bullet$, ou H_2O entre outras (Equações 30 -33) (Figura 24c).

Os materiais a 800 °C mostraram uma degradação de 19% para o Fe_2O_3 800, e entre 38 e 42% para CeO_2 800, $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{800}$ e $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{800}$, mostrando que os materiais que contêm ferro e cério na sua estrutura conseguem superar a barreira da formação do peróxido-complexos como mostrado anteriormente, e promover alguma reação de oxirredução para degradar no mínimo 38% da VEN em 120 min, indicando que neste pH é necessário aumentar o tempo de experimento para atingir melhores resultados degradativos (Figura 24b). O consumo de peróxido de hidrogênio não foi superior a 30%, indicando que há H_2O_2 suficiente para continuar a degradação (Figura 24d).

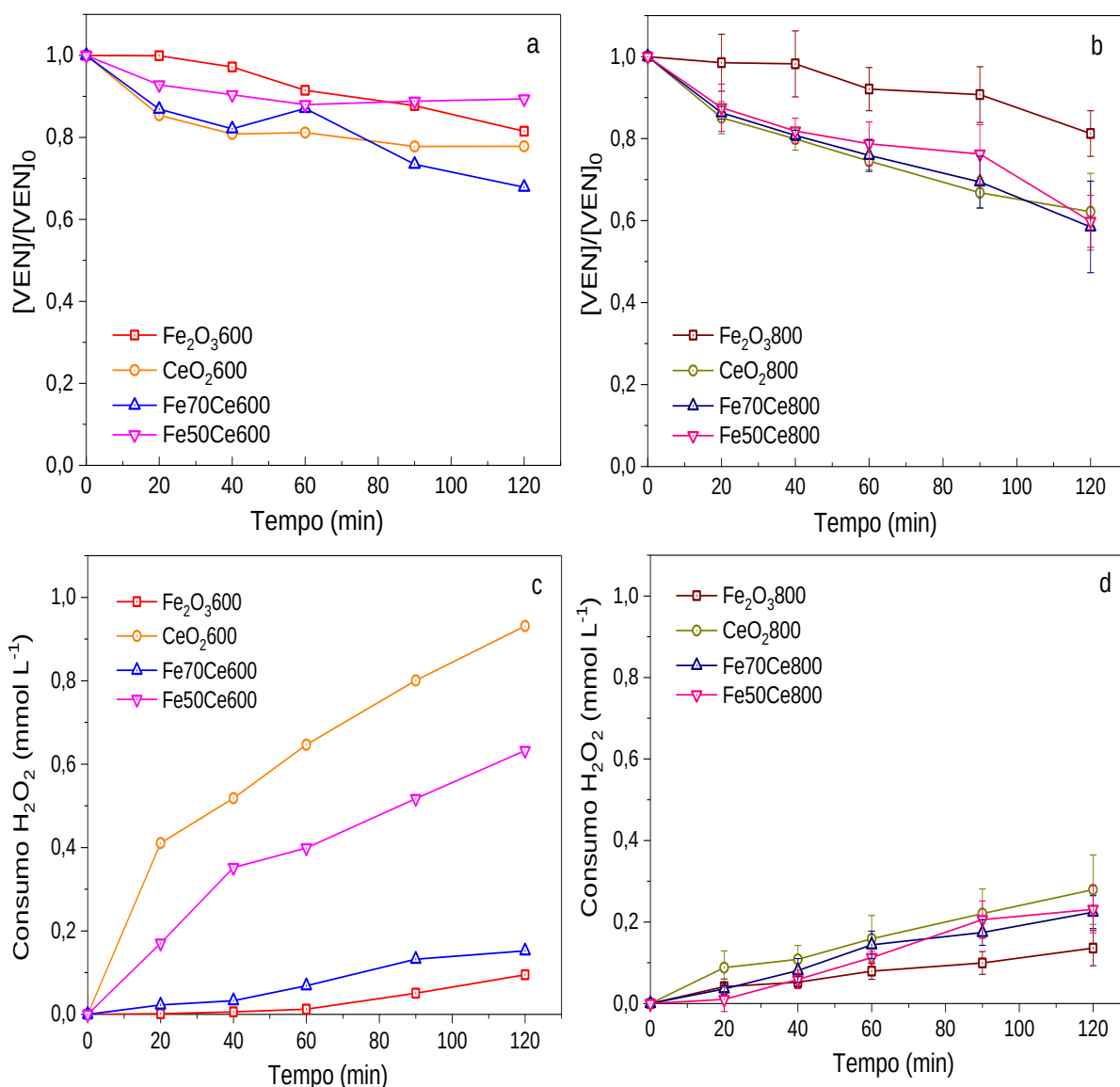


Figura 24- Comparação das hematitas modificadas com cério pelo processo foto-Fenton heterogêneo usando radiação LED-UV em pH 5,6: **a.** 600 °C; **b.** 800 °C; **c.** consumo de H₂O₂ 600 °C; **d.** Consumo de H₂O₂ 800 °C. **Condições:** pH 5,6; 100 µg L⁻¹ VEN; 0,5 g L⁻¹ catalisador; 1,0 mmol L⁻¹ H₂O₂; 300 mL volume e LED UV (370 ± 10 nm).
Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

Foram realizados experimentos de reuso com o catalisador que apresentou melhor atividade catalítica (Fe70Ce800). No primeiro ciclo de reuso foi atingida total degradação. Após o segundo ciclo, ainda foi observada uma elevada degradação (95%). A partir do terceiro ciclo, o material começa a apresentar perdas significativas atingindo degradações de 58, 56 e 41% respectivamente (Figura 25).

A perda de atividade fotocatalítica da heteroestrutura $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ no reuso está associada à formação de peróxido-complexos muito estáveis com o CeO_2 . De acordo com Heckert *et al.* (2008) e Hussain *et al.* (2021) a presença do H_2O_2 pode bloquear a superfície do cério e diminuir a eficiência catalítica, já que parte dos poros podem ser preenchidos pelo H_2O_2 ou por peróxido-complexos preferentemente, o que ocasiona perdas na degradação. Como o catalisador Fe70Ce800 foi usado em cinco ciclos, o efeito da lavagem, agitação (vortex), centrifugação e secagem a 80 °C em cada ciclo não foram suficientes para a remoção efetiva destes complexos na superfície. Uma alternativa para sua efetiva eliminação, consistiria em tratar termicamente o material a temperaturas próximas a 300 °C (FERRIZZ *et al.*, 2001; LIU *et al.*, 2009).

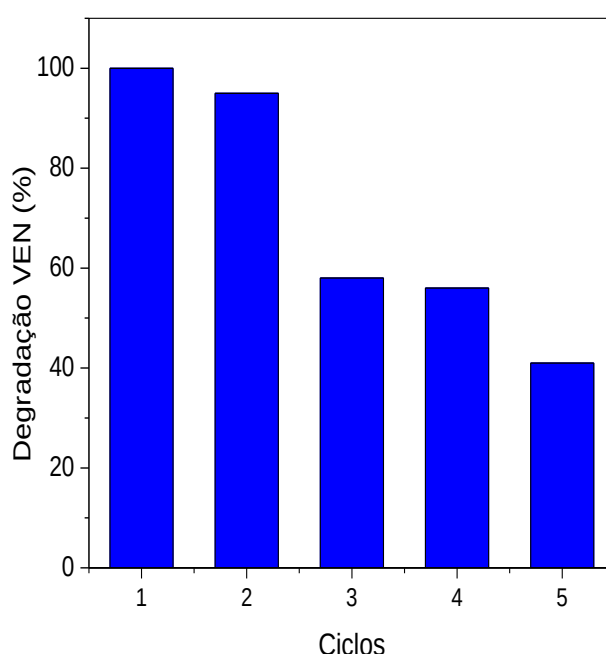


Figura 25- Avaliação da degradação da VEN após cinco ciclos de reuso usando o Fe70Ce800. Condições: pH 3,0; 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ VEN; 0,5 g L^{-1} catalisador; 1,0 mmol L^{-1} H_2O_2 ; 300 mL volume e irradiação LED UV (370 nm).

Fonte: Elaborada pela Autora (2021).

4.2.3 Avaliação da concentração de H_2O_2 usando o Fe70Ce800 aplicado nos processos Fenton e foto-Fenton sob diferentes condições experimentais (concentração VEN; dosagem de catalisador e volume de solução).

A partir dos resultados degradativos anteriormente mencionados, foi concluído que entre as hematitas modificadas com cério, o melhor catalisador corresponde ao Fe70Ce800, mostrando boa eficiência tanto no processo Fenton quanto no foto-Fenton. Portanto este catalisador foi escolhido para estudar a sua atividade em maior concentração de VEN (10 mg L^{-1}), visando uma possível aplicação na indústria em escala piloto, assim como para comparar a cinética de degradação, a escala de laboratório vs escala piloto, como estudado previamente pelos seguintes autores (GIANNAKIS *et al.*, 2017a, 2017b; HOLLMAN *et al.*, 2018).

A Figura 26a mostra a avaliação deste material nos diversos experimentos controles. Foi observado que nenhuma degradação de VEN foi observada na presença de irradiação, assim como foi observada baixa adsorção do fármaco na superfície do catalisador (3%), porém quando avaliados o efeito do H_2O_2 em altas concentrações, foi atingida alta degradação da VEN na presença do oxidante, entre 32 e 64%, com 200 e 300 mmol L^{-1} , respectivamente.

Diferentes concentrações de H_2O_2 (5 até 300 mmol L^{-1}) foram testadas nas novas condições experimentais no processo Fenton (Figura 26b). Foi observado que nas concentrações menores testadas, 5, 10 e 40 mmol L^{-1} , a degradação atinge entre 10 e 34%. Para as concentrações compreendidas entre 80, 100 e 120 mmol L^{-1} aumenta a eficiência para 79 e 90%. Finalmente para as concentrações maiores, entre 150, 200 e 300 mmol L^{-1} foram alcançadas degradações de 28, 33 e 66%, respectivamente, Observando-se uma diminuição acentuada na eficiência de degradação quando comparada com 80 e 100 mmol L^{-1} . No entanto, é importante

salientar que em concentrações maiores que 120 mmol L^{-1} , a degradação é afetada pelo sequestro de radicais hidroxila pelo peróxido de hidrogênio (Figura 26a).

Foi observado também baixo consumo do H_2O_2 entre 20 a 30%, resultado semelhante aos obtidos na degradação em baixa concentração da VEN (Figura 26c). A determinação de carbono orgânico total (COT) mostrou baixa mineralização da VEN (20%) (Figura 26d) pelo processo Fenton, com uma concentração inicial de COT de $7,34 \text{ mg C L}^{-1}$, que tinha tendência a aumentar, como resultado da contaminação da reação com ar já que o reator se encontrava aberto, assim como a barra magnética que devido às altas concentrações de fármaco acaba adsorvido. Mesmo que a degradação da VEN seja $> 79\%$ (80, 100 e 120 mmol L^{-1} de H_2O_2), isto não garante uma alta eficiência na mineralização da matéria orgânica, evidenciando que a VEN é um fármaco recalcitrante de difícil mineralização.

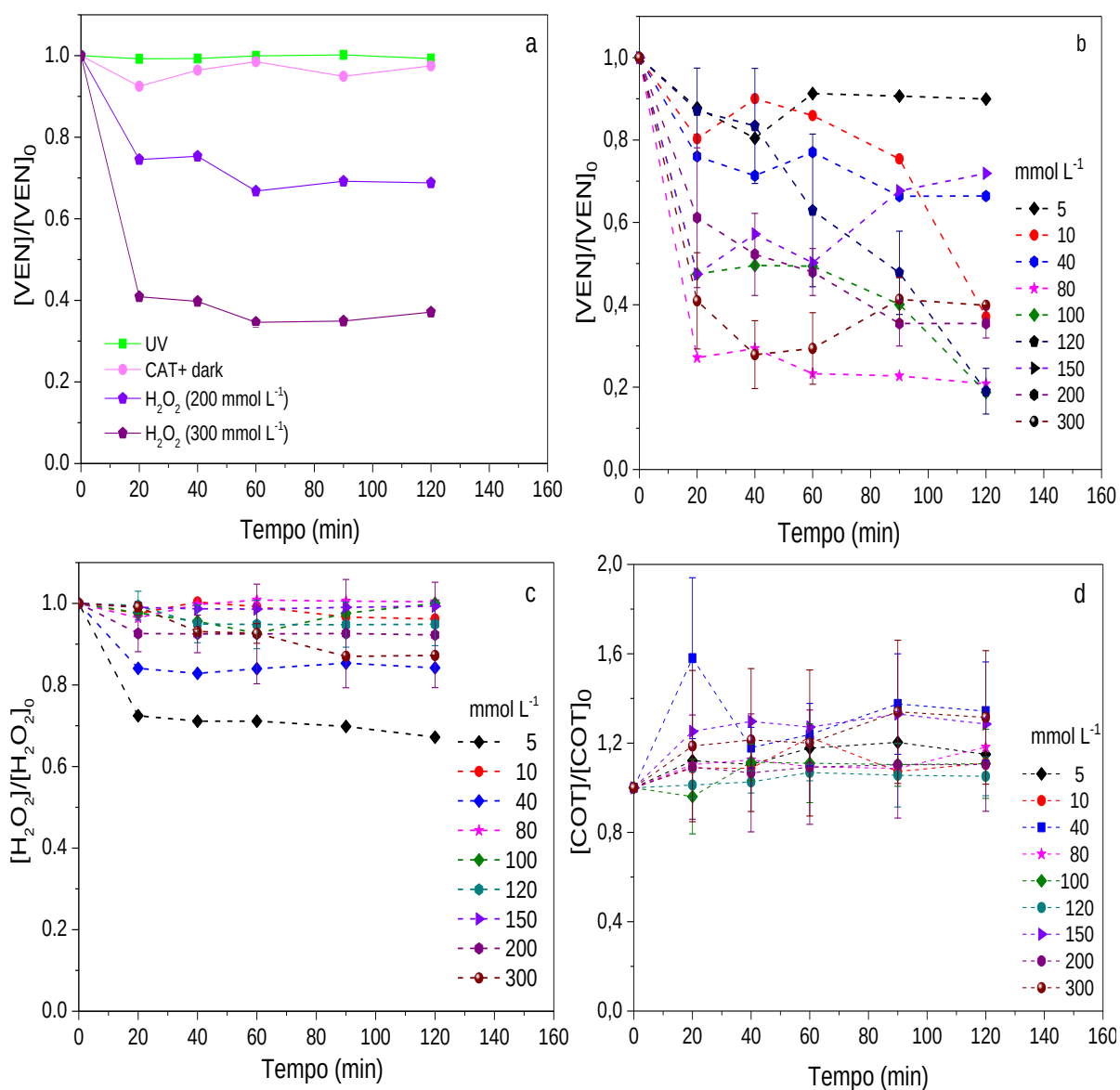


Figura 26- Avaliação do efeito da concentração de H_2O_2 no processo Fenton usando o $\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{800}$ **a.** Controles fotólise (UV), adsorção (CAT + escuro), H_2O_2 + escuro **b.** Processo Fenton heterogêneo **c.** Consumo de H_2O_2 e **d.** Mineralização. **Condições:** 10 mg L^{-1} VEN; pH 3,0; $0,2 \text{ g L}^{-1}$ catalisador e 500 mL de solução.

Fonte: Elaborada pela Autora (2020).

Experimentos de degradação foram realizados com irradiação de 10 dispositivos UV-LED da mesma marca e especificações que os utilizados na primeira parte desta pesquisa. Foram testadas as concentrações de H_2O_2 de 10, 40, 80, 100 e 120 mmol L^{-1} (Figura 27a) já que em altas concentrações foi demonstrado que a degradação ocorre pela influência direta do H_2O_2 independente do catalisador. Em

baixas concentrações de H_2O_2 , como 10 e 40 mmol L^{-1} , a degradação atingiu 40 e 50%, respectivamente, e quando aumentada para 80 mmol L^{-1} , resultou em 85% de degradação. Em concentrações maiores que 100 e 120 mmol L^{-1} , o processo é desfavorecido atingindo entre 66 e 74%, respectivamente (Figura 27a), o que indica que concentrações acima de 80 mmol L^{-1} de H_2O_2 sob irradiação prejudicam a degradação devido a reações de competição do H_2O_2 (Equações 30 -33).

O consumo percentual de H_2O_2 no processo foto-Fenton foi relativamente menor ao observado com o processo Fenton no escuro (Figura 27b), mostrando no máximo 5% de consumo em todo o processo degradativo. As análises de COT mostraram mineralização nula da VEN em 120 min de experimento, indicando que mesmo com irradiação o catalisador não é eficiente para a mineralização da VEN nestas condições (Figura 27c).

Portanto, o Fe70Ce800 pode ser considerado um catalisador eficiente para ser usado na degradação de VEN em altas concentrações pois são atingidos até 85% de degradação de VEN em 120 min, com baixos consumos de H_2O_2 e baixa mineralização, tanto no escuro, quanto no irradiado. Por outro lado, os resultados de COT, mostraram baixa eficiência. É importante mencionar que nos sistemas heterogêneos quando aplicados a elevadas concentrações têm sido relatados resultados similares (GIANNAKIS *et al.*, 2017).

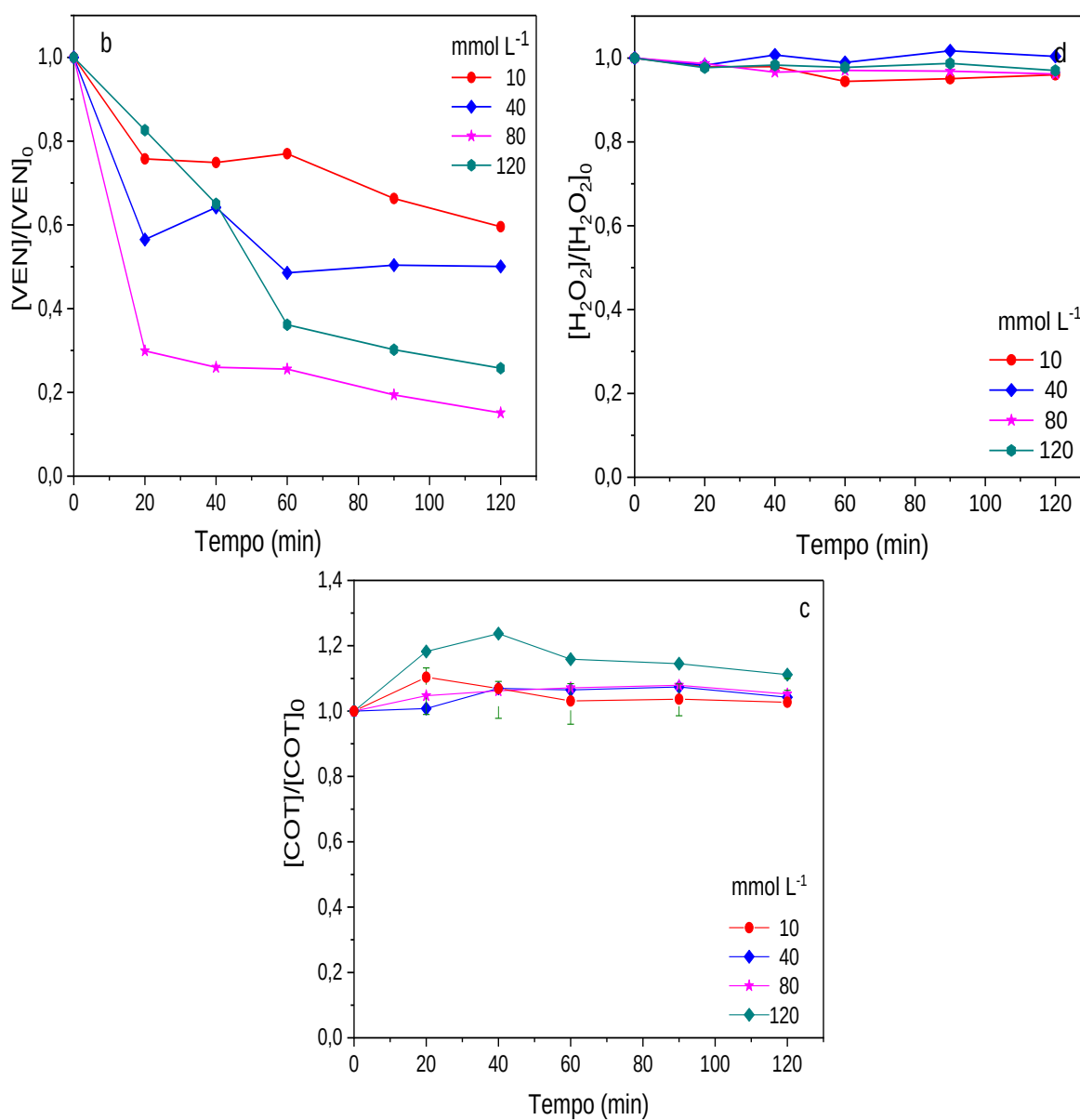


Figura 27- Efeito da concentração de H₂O₂ no processo foto-Fenton usando o Fe70Ce800 **a.** foto-Fenton heterogêneo **b.** Consumo de H₂O₂ e **c.** Mineralização. **Condições:** 10 mg L⁻¹ VEN; pH 3,0; 0,2 g L⁻¹ catalisador; 500 mL e LED UV (370 nm).

Fonte: Elaborada pela Autora (2020).

4.3 Hematitas modificadas com vanádio

4.3.1 Caracterização das hematitas modificadas com vanádio

As hematitas modificadas com vanádio foram avaliadas utilizando as mesmas técnicas de caracterização que as hematitas modificadas com cério. No caso da hematita modifica com vanádio, estas foram submetidas previamente a tratamento térmico de 400, 600, 800 e 1000 °C, sendo observada uma maior atividade catalítica após tratamento a 600 °C.

Os difratogramas mostraram a presença dos picos referentes aos óxidos puros Fe_2O_3 e V_2O_5 determinados pelos padrões de XRD (COD_ XRD (COD_20180702) e com as cartas catalográficas PDF #96-901-5965 e PDF #80-686 (Figura 28).

No caso do Fe_2O_3 (Fe600) foram assinalados os picos de difração e os planos correspondentes a 2θ : 24° (102), 33° (104), 36° (110), 41° (202), 50° (116) e 54° (211), 57° (312), 62° (214), 64° (300), 72° (208), 76° (1010), 81° (312), 83° (2010), 85° (314) e 88° (226) como mostrado na caracterização das hematitas modificadas com cério, estas também apresentam uma estrutura cristalina romboédrica verificada quando comparado com o padrão de referência. Para o caso do V_2O_5 600 foram observados picos de difração e assinalados os planos para 2θ : 9° (101 $\diamond$), 12° (200 $\diamond$), 17° (001), 19° (101), 24° (201), 29° (400), 29,3° (011), 31° (111), 33° (310), 35° (211), 38° (130 $\diamond$), 41° (002), 47° (202), 48° (411), 49° (600), 50° (302), 52° (012), 54° (112), 58° (020), 59° (601) e 60° (021) que mostram uma mistura de fase ortorrômbica com alguns picos de alta intensidade da fase monoclinica ($\diamond$) (Figura 28).

Pode-se observar que, ao contrário dos difratogramas das hematitas modificadas com cério (Figura 10a), os difratogramas das hematitas modificadas com vanádio mostram que os picos mais intensos correspondem à hematita e não ao

vanádio, mesmo em maior porcentagem atômico de vanádio na composição da heteroestrutura. Isto ocorre já que o vanádio apresenta uma estrutura de camadas com maior tamanho de partícula quando comparada com as hematitas (DIAZ *et al.*, 2015; FARAHMANDJOU, 2017). Por outro lado, o deslocamento observado à esquerda do pico 19° (101) para 17° graus (linha tracejada cinza), indica a expansão anisotrópica da rede ao longo da direção “c” pela inserção de íons K no material (KUMAR *et al.*, 2017).

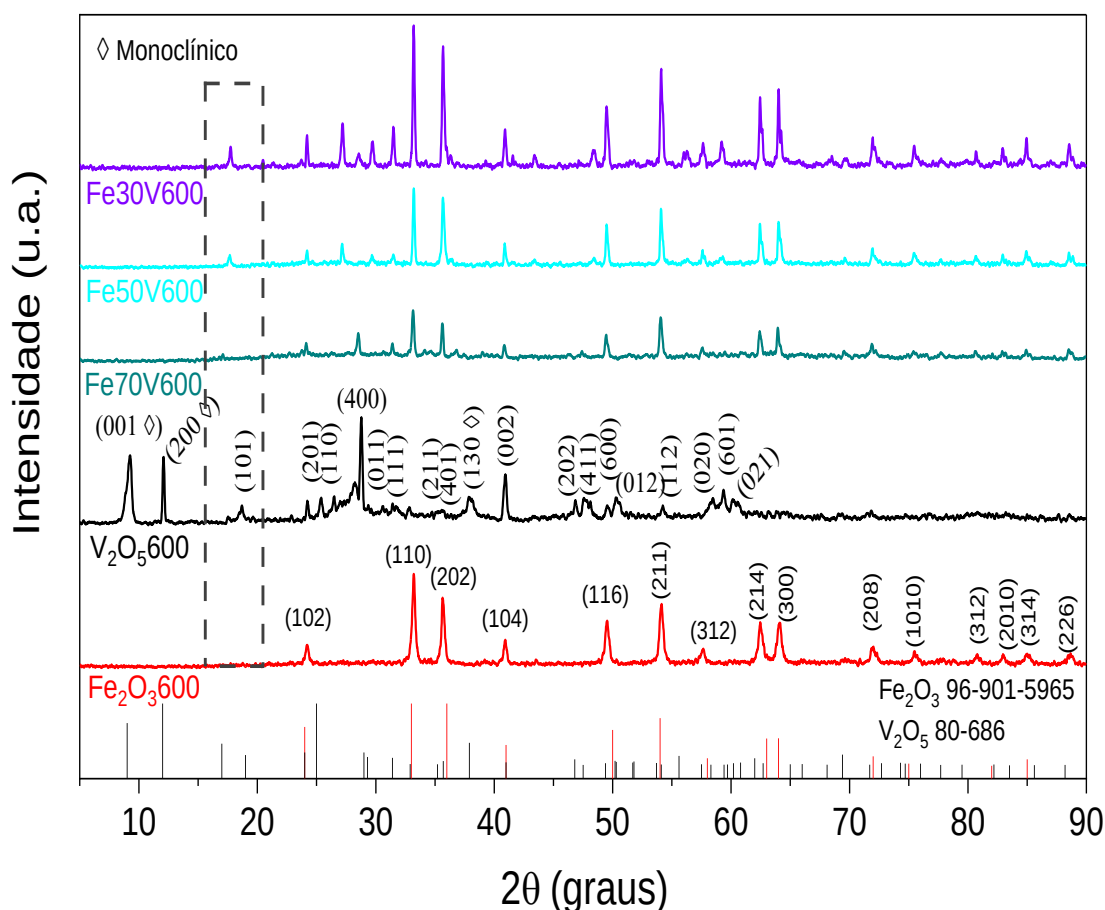


Figura 28- DRX das hematitas modificadas com vanádio tratadas a 600°C .

Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

Foi observada alta cristalinidade dos materiais pela presença de picos estreitos. O tamanho médio de cristalito foi calculado usando a equação de Debye- Scherrer como mencionado anteriormente (Equações 13 -18). Para o óxido de vanádio o valor do cristalito foi de 306,8 nm. Pode-se observar que quanto maior é a porcentagem atômica de vanádio no material, maior o tamanho de cristalito, resultado esperado já que aumenta a compactação do material, relacionado com a maior presença partículas de oxido de vanádio de maior tamanho (Tabela 5). Na literatura é relatado que óxidos de vanádio mostram tamanhos de cristalito entre 130 nm e 800 nm dependendo da temperatura de calcinação (KUMAR *et al.*, 2017).

Tabela 5-Tamanho de cristalito em nm calculados pela equação de Debye- Scherrer dos materiais modificados com vanádio (600 °C).

Materiais	Tamanho (nm)
Fe₂O₃ D₍₁₀₄₎	25,5
V₂O₅600	306,8
Fe70V600	169,8
Fe50V600	211,3
Fe30V600	440,3

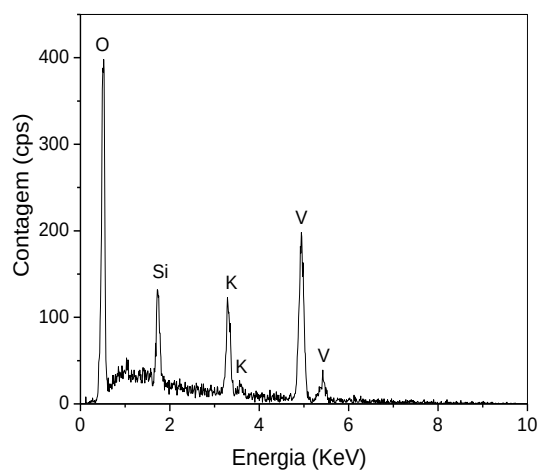
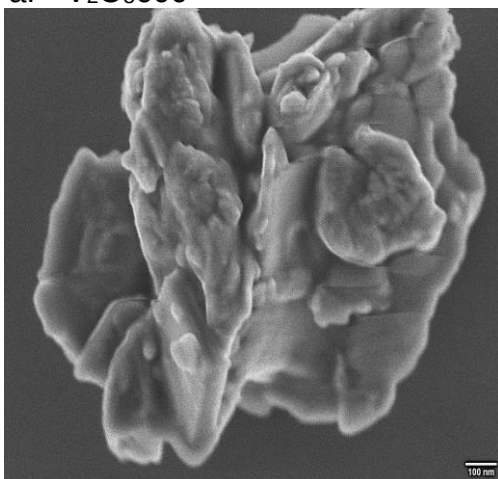
Fonte: Elaborada pela Autora (2020).

As micrografias dos óxidos Fe₂O₃600 e V₂O₅600 assim como das heteroestruturas Fe₂O₃/V₂O₅ mostraram a formação de grandes aglomerados de partícula com forma de camadas (folhas) semelhantes às relatadas anteriormente (DIAZ *et al.*, 2015; FARAHMANDJOU, 2017; LIU *et al.*, 2017). Com a diminuição da porcentagem atômica do vanádio no material, ocorre uma maior agregação do material já que existe uma menor dispersão das espécies de oxido de ferro e óxidos de vanádio no material e portanto ocorre a formação de aglomerados que

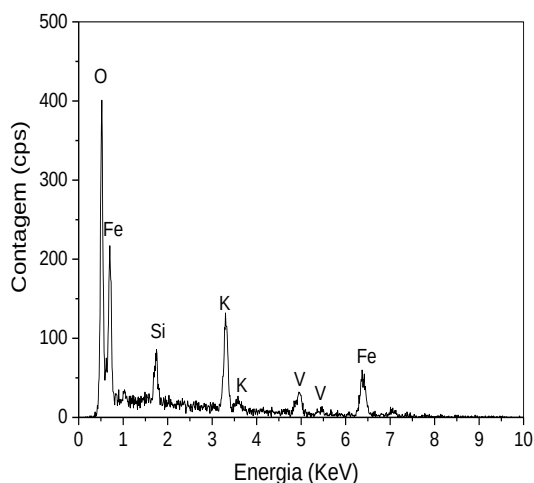
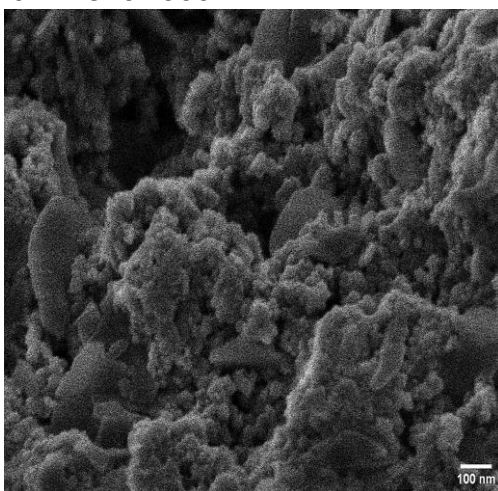
compartilham uma mesma interface de pequenas partículas de hematita com partículas de V_2O_5 (Figura 29b) (COLPINI *et al.*, 2013).

A técnica por microscopia eletrônica de varredura a partir da energia dispersiva EDS mostrou a composição elemental e as energias características dos elementos (O, Fe, V), além do K, que é encontrado como resíduo de síntese, assim como a presença do Si do material de suporte usado na análise. Para este tipo de material, não foi possível realizar a determinação do tamanho de partícula pelo software (*Image J*) devido à ausência de uma geometria definida e a baixa uniformidade das partículas.

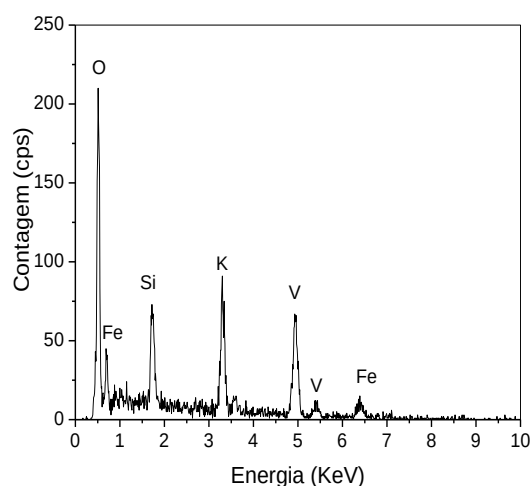
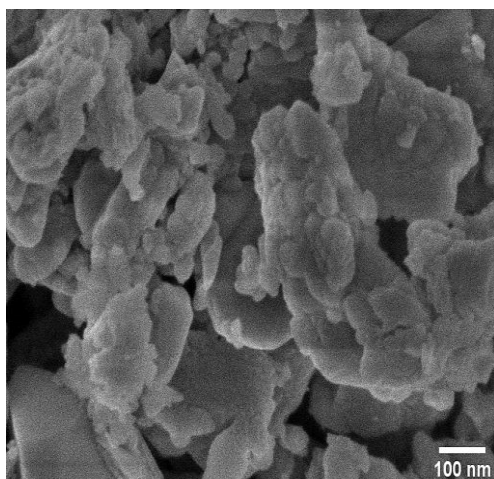
a. $V_2O_5/600$



b. Fe_70V_600



c. Fe50V600



d. Fe30V600

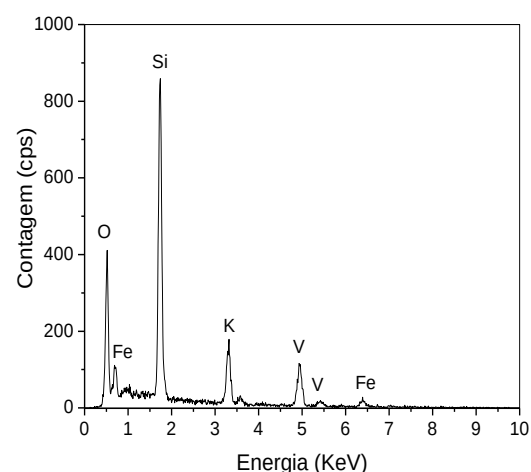
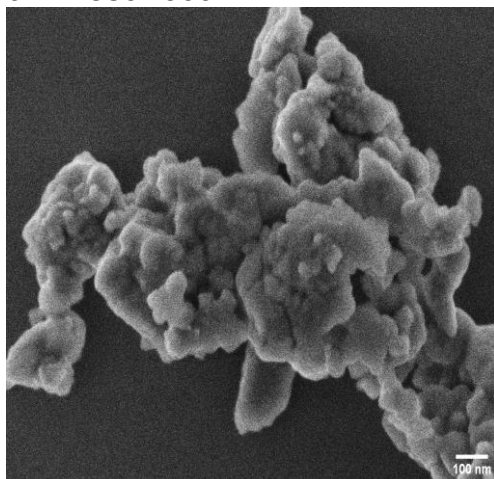


Figura 29- Micrografias e espectros EDX das hematitas com vanádio (600 °C) **a.** V_2O_5 600; **b.** Fe70V600; **c.** Fe50V600; **d.** Fe30V600.
Fonte: Elaborada pela Autora (2020).

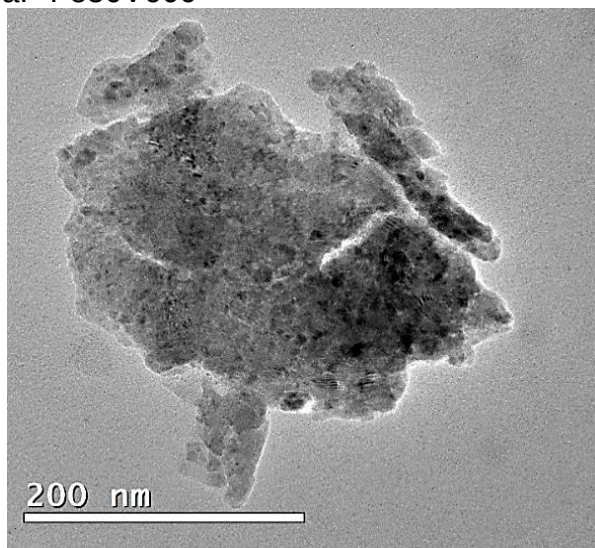
As análises de TEM, HR-TEM e SAD permitem observar estruturas e composição química de materiais em nano-escala, porém, como observado nas micrografias estes materiais apresentaram tamanhos em ordem de micrometros (Figura 29a, d). Portanto foram selecionadas as heteroestruturas Fe50V600 e Fe30V600 para realizar estas análises. A imagem Fe50V600 não mostra uma imagem com um hábito cristalino definido, e sim abundante formação de pequenas e grandes partículas que compartilham uma mesma interface (Figura 30a). A análise de HR-TEM mostrou algumas distâncias interplanares associadas aos planos cristalográficos da

hematita como 0,3683 nm e 0,2519 nm, que correspondem ao plano 102 e 110, assim como foi observado o entrecruzamento de planos cristalográficos (quadrado branco). A partir da análise de SAD foi observado que o material apresenta a formação de anéis difusos relacionados com os materiais amorfos de Fe_2O_3 (102 e 202) e de V_2O_5 (211) (Figura 30a).

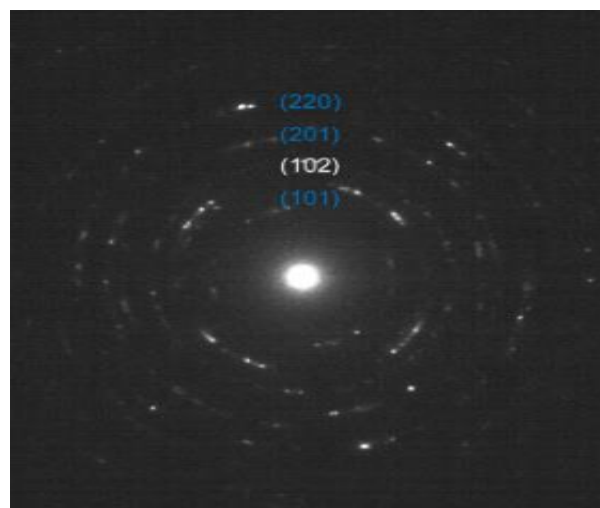
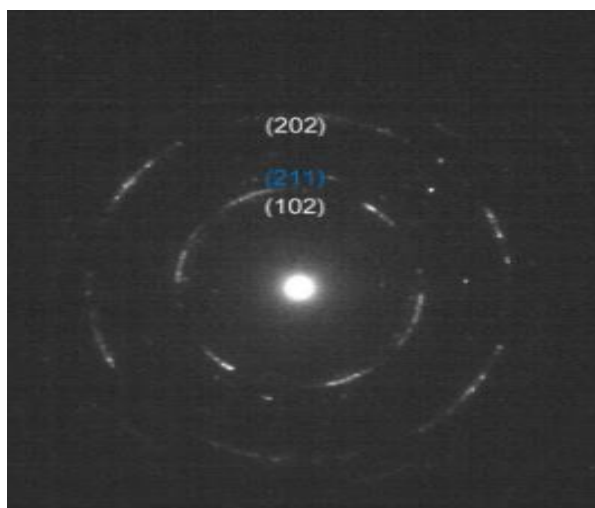
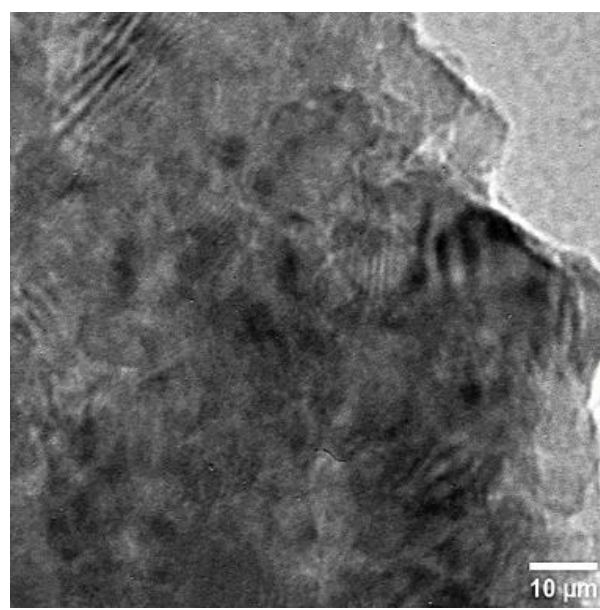
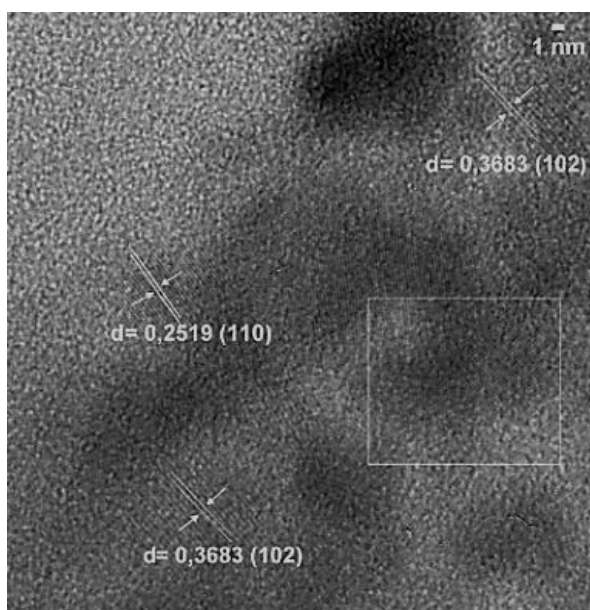
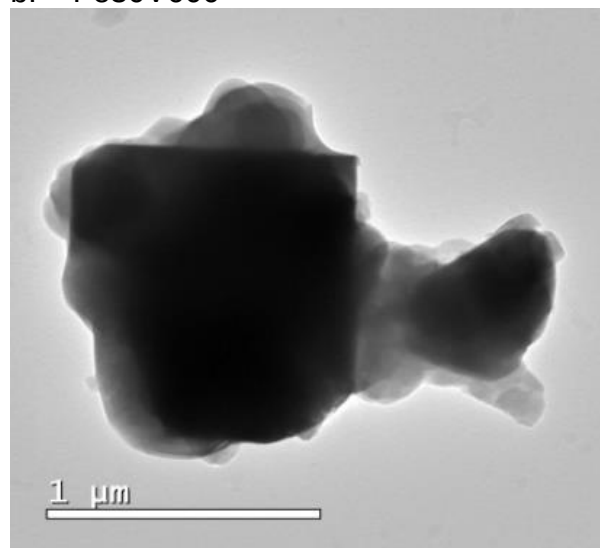
Já para o Fe30V600 foi observado através do TEM que a partícula apresenta maior tamanho que Fe50V600 e mostrou grandes aglomerados com formas e tamanhos diferentes, o que dificulta a observação de planos cristalográficos e a determinação de distâncias interplanares por HR-TEM. O SAD mostrou a formação de um maior número de anéis, a maioria relacionados com o V_2O_5 600 (101), (201) e (220) e um só relacionado com Fe_2O_3 600 (102), indicando que existe a formação de um material heteroestruturado amorfo (Figura 30b).

Especificamente nestes materiais foi realizada uma análise adicional que consistiu no mapeamento EDS para determinação da distribuição da composição elementar das heteroestruturas Fe50V600 e Fe30V600, onde o ferro foi representado pela cor vermelha e o vanádio pela cor azul, sendo possível observar a existência de dois tipos de regiões bem definidas, uma das quais apresenta elevada presença de uma das espécies, assim como regiões onde ambas as espécies encontram-se distribuídas de forma heterogênea quando as imagens são sobrepostas (Figura 30c, d). O mapeamento elementar mostrou uma distribuição mais uniforme com relação aos elementos ferro e vanádio para a heteroestrutura com composição Fe50V600 (Figura 30d).

a. Fe50V600



b. Fe30V600



c. Fe50V600

d. Fe30V600

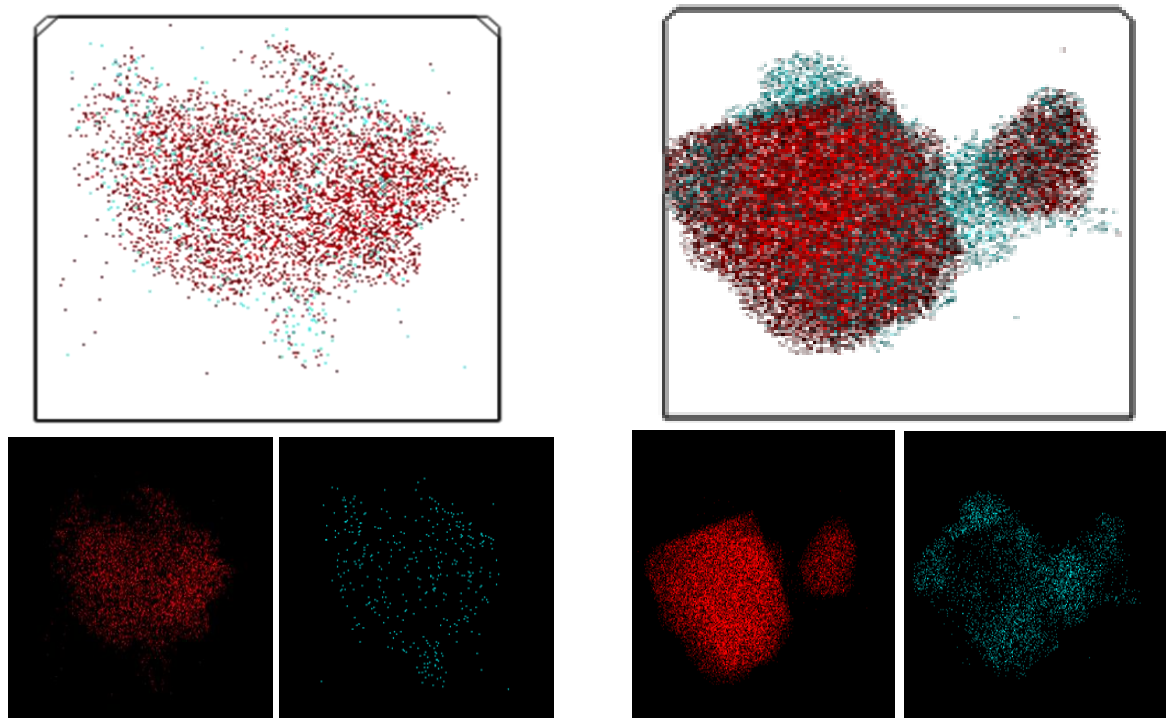


Figura 30- Imagens TEM, HR-TEM e SAD para as heteroestruturas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ **a.** Fe50V600 **b.** Fe30V600 **c.** Mapeamento elemental EDS para Fe e V para Fe50V600 e **d.** Mapeamento elemental EDS para Fe e V para Fe30V600.

Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

Os materiais modificados com vanádio apresentam área específica significativamente menor que as observadas para $\text{Fe}_2\text{O}_3/600$ ($37,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Figura 13a), o que pode estar relacionado à compactação das formas cristalinas de V_2O_5 de grande tamanho e a formação de aglomerados como discutido na caracterização por MEV e TEM (Figura 29, 30).

Pode-se observar que as heteroestruturas Fe50V600 e Fe30V600 apresentaram uma área específica de 10 e 5 vezes menor quando comparada com o $\text{V}_2\text{O}_5/600$ (Tabela 6). A menor porcentagem atômica do vanádio, faz com que ocorra uma obstrução dos poros pela formação de pequenos cristais de Fe_2O_3 , observado nas caracterizações anteriormente analisadas MEV, TEM, HR-TEM (Figura 28- 30)..

O volume e área de microporos diminuem quando aumenta a porcentagem atômica do V_2O_5 no material (Tabela 6).

A partir dos resultados do tamanho médio de poro segundo a classificação da IUPAC, as heteroestruturas compostas por Fe_2O_3/V_2O_5 podem ser consideradas como materiais microporosos, já que possuem poros de tamanho menor que 2 nm (20 Å) (Tabela 6). Estes tipos de poros podem estar presentes nos espaçamentos intrapartículas nas regiões empilhadas e também nos espaçamentos intercamada que se encontram parcialmente acessíveis (ACEVEDO *et al*, 2021).

Este resultado foi contrário aos observados nas heteroestruturas Fe_2O_3/CeO_2 , que apresentaram classificação de materiais mesoporosos (20 a 500 Å), na qual este tipo de poro está relacionado com poros interpartículas e mostram menor influência na área específica do que os microporos (ACEVEDO *et al.*, 2021).

Tabela 6- Área específica, volume de microporos e área de microporos para as hematitas modificadas com vanádio

Material	Área específica ($m^2 g^{-1}$)	Volume microporos ($cm^3 g^{-1}$)	Área microporos ($m^2 g^{-1}$)	Tamanho médio de poro (Å)
$V_2O_5$600	$2,3 \pm 0,1$	0,0013	2,6496	10,3
Fe50V600	$0,2 \pm 0,01$	0,00004	0,0487	7,9
Fe30V600	$0,4 \pm 0,1$	*	*	12,9

* Não determinado

Fonte: Elaborada pela Autora (2020).

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 mostraram comportamentos diferenciados para o óxido de vanádio V_2O_5 600 e as heteroestruturas Fe_2O_3/V_2O_5 . O V_2O_5 600 apresentou uma isoterma de tipo II, característica dos materiais não porosos

com baixa área superficial e baixo volume de poros (Tabela 6) (Figura 31a). A heteroestrutura Fe50V600 apresentou uma isoterma de tipo IV, que evidencia que com menor porcentagem atômico de vanádio no material ocorre a formação de mesoporos. Este tipo de poro apresenta a formação de cunha, classificada como uma histerese H3 para as isotermas do tipo IV, que se caracterizam por dois ramos assintóticos relativamente verticais, associados a agregados de partículas com presença de mesoporos, ou poros de tamanho e formato não uniforme. Provavelmente este material pode apresentar a presença de mesoporos ou microporos (Figura 31b) (CONDON, 2014).

No caso da heteroestrutura Fe30V600 com maior porcentagem de V_2O_5 foi observada uma isoterma de tipo II com um “loop” de histerese que não fecha, relacionada também com materiais microporosos, ainda que a histerese indique alguma presença de mesoporos. Estes “loops” abertos de histerese são característicos de materiais com microporosidade avançada, típica para poros de fenda muito estreitos ou poros em forma de garrafa, como no caso do carvão ou Biocarvão (Figura 31c) (GIMENEZ *et al.*, 2004; NISHI; INAGAKI, 2016; YANG *et al.*, 2017).

Uma alternativa sugerida para a análise de área específica de materiais microporosos, é utilizar como adsorvato o CO_2 ou Ar em vez do N_2 , já que devido ao aumento da temperatura de análise, 273 e 87 K, respectivamente, as moléculas se movimentam mais rapidamente que quando utilizado o N_2 e podem entrar nos poros estreitos, ao contrário de N_2 , que mostra uma movimentação menor e com menor acesso em poros tipo fenda ou garrafa que são criticamente pequenos (GIMENEZ *et al.*, 2004; NISHI; INAGAKI, 2016).

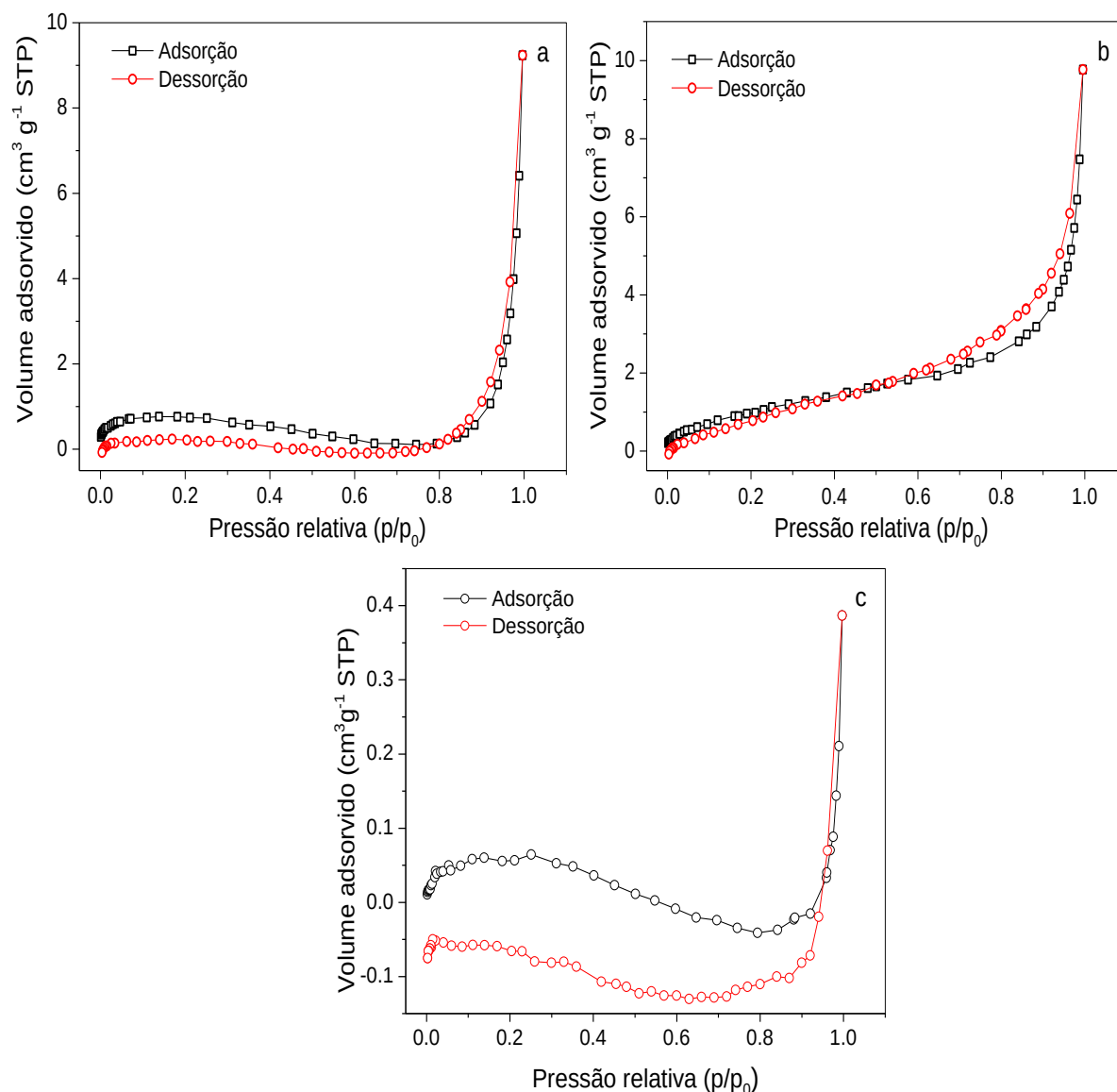


Figura 31- Isotermas de adsorção e dessorção para as hematitas modificadas com vanádio
a. $\text{V}_2\text{O}_5/600$ **b.** $\text{Fe}_{50}\text{V}/600$ e **c.** $\text{Fe}_{30}\text{V}/600$.

Fonte: Elaborada pela Autora (2020).

As hematitas modificadas com vanádio mostraram uma alta absorção tanto na faixa UV (200-400 nm) quanto na visível (400-700 nm) (Figura 32). Os óxidos $\text{Fe}_2\text{O}_3/600$ e $\text{V}_2\text{O}_5/600$ apresentam uma faixa de absorção compreendida entre 200 a 550 nm e as heteroestruturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ apresentam características mistas para os dois óxidos, que tende a apresentar um comportamento similar ao $\text{V}_2\text{O}_5/600$ na medida que aumenta a porcentagem atômica deste óxido na heteroestrutura, resultando numa

ampliação da faixa de absorção (200 – 800 nm) (Figura 32).). Estes resultados são importantes já que indicam que estes materiais apresentam a possibilidade de serem usados com fontes UV, Vis e inclusive irradiação solar, o que torna versátil o uso deste tipo de material em sistemas foto irradiados.

Para as heteroestruturas com V_2O_5 foram observados dois valores de banda proibida que indicam a presença de duas fases na sua composição, com valores de E_g entre 1,4 e 2,1 eV (Figura 32b- e), que são característicos para as estruturas de fase monoclinica e ortorrômbica do V_2O_5 , respectivamente. Na literatura foram reportados valores diferentes de energia que vão desde 2,1 até 3.4 eV (ABAZARI *et al.*, 2014; DIAZ *et al.*, 2015; JAYARAJ *et al.*, 2018) características para as fases ortorrômbica.

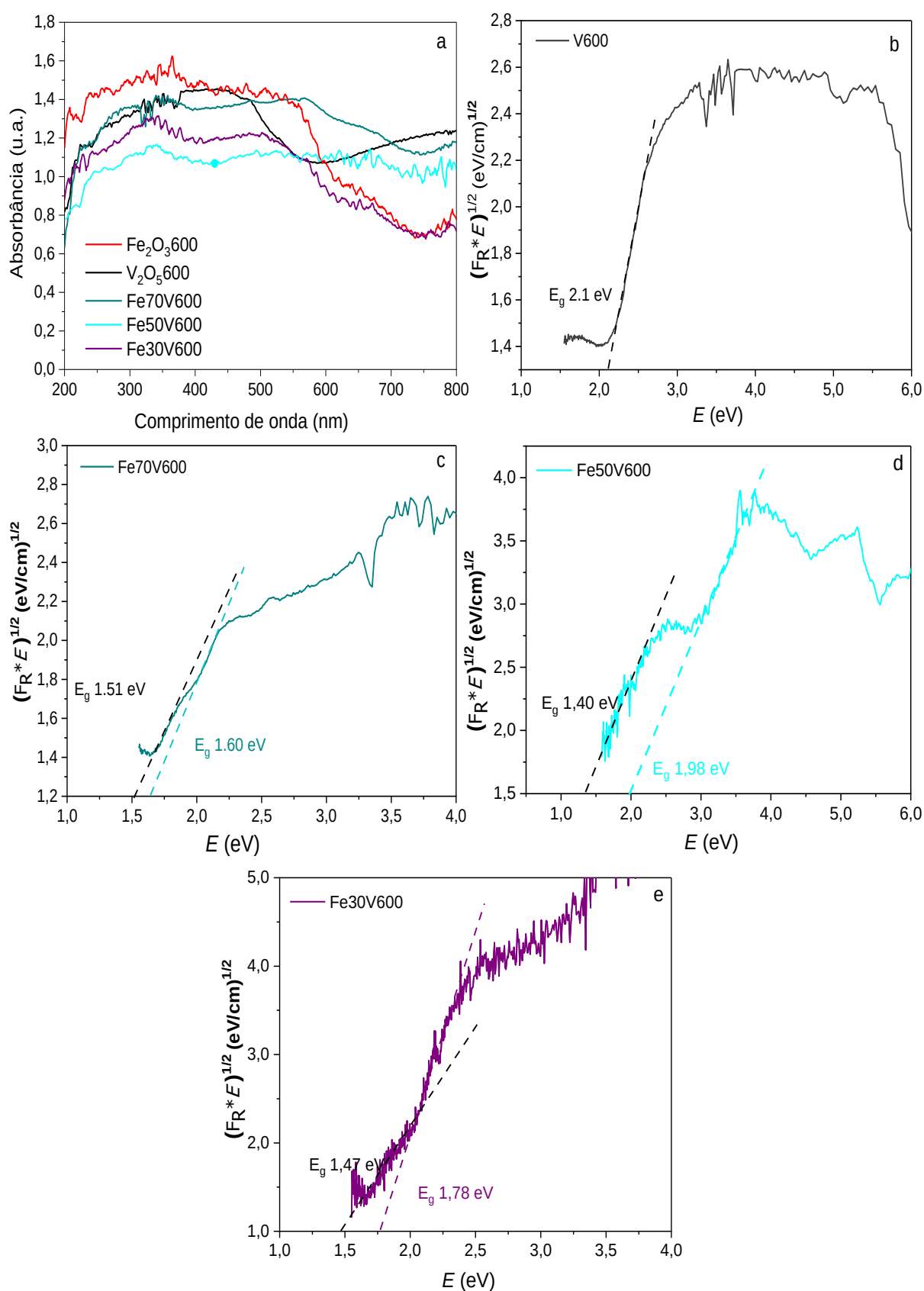


Figura 32- a. Espectros de absorção de hematitas modificadas com vanádio (600 °C). Determinação de energia de banda proibida (E_g) **b.** V_2O_5 600; **c.** Fe70V600 ; **d.** Fe50V600 ; **e.** Fe30V600 .

Fonte: Elaborada pela Autora (2020).

Nas análises de FL para estes materiais foram usados comprimento de onda de excitação $\lambda_{exc} = 350$ nm para o Fe_2O_3 600 e de $\lambda_{exc} = 380$ nm para o V_2O_5 600 junto com as heteroestruturas Fe_2O_3/V_2O_5 . O espectro de emissão dos materiais mostraram comportamentos diferenciados, com emissão entre 430 – 650 nm para o Fe_2O_3 600 e de 400 – 800 nm para o V_2O_5 600 e as heteroestruturas. Foi observado um pico de altíssima intensidade em 760 nm (1,63 eV) (Figura 33a) atribuído aos estados intermediários de banda proibida gerados pelos defeitos associados à vacâncias de oxigênio, que ocorrem durante crescimento do material, como relatado por LE *et al.*, (2018). Os espectros de emissão para os óxidos puros mostraram baixa intensidade entre 400-550 nm no comprimento de excitação fixo avaliado (Figura 33a Inserto).

As heteroestruturas Fe_2O_3/V_2O_5 apresentaram emissão na faixa UV-Vis (400 – 700 nm), seguido de um pico de alta intensidade em 760 nm. O pico de emissão de 400 – 700 nm apresenta uma maior intensidade seguindo a ordem: $Fe_{50}V_{600} > Fe_{70}V_{600} > Fe_{30}V_{600}$, indicando que quando se tem uma porcentagem atômica de 30 e 50% de vanádio espera-se que estes materiais apresentem menor separação de cargas e portanto uma rápida recombinação das cargas ($Fe_{70}V_{600}$ e $Fe_{50}V_{600}$). O $Fe_{30}V_{600}$ foi a heteroestrutura que apresentou uma menor intensidade do espectro fotoluminescente, portanto uma maior separação das cargas diminuindo a taxa de recombinação (Figura 33a), ou seja, é esperado que este material apresente uma maior atividade fotocatalítica quando comparado com as outras heteroestruturas $Fe_{50}V_{600}$ e $Fe_{70}V_{600}$.

Um gráfico de deconvolução para a heteroestrutura $Fe_{50}V_{600}$ com maior intensidade de emissão no UV-Vis foi gerado com o intuito de atribuir especificamente cada defeito relacionado com um comprimento de onda ou uma energia (Figura 33b). A deconvolução gerou 3 picos: o primeiro, de menor intensidade em 453 nm (2,74 eV),

atribuído às transições dos estados $V3d$ da BC para a BV que é frequentemente observado para V_2O_5 (ILKME *et al.*, 2021). O segundo pico com maior intensidade encontra-se centrado em 504 nm (2,46 eV), atribuído aos defeitos de superfície gerados pelas vacâncias de oxigênio ($Vo^{\bullet\bullet}$) que se encontram presentes abaixo do nível $3d$ (V^{5+}) e suas transições de carga à BV, mostrando que quando a porcentagem molar de V_2O_5 oscila entre 50 e 30% é observado um menor número de $Vo^{\bullet\bullet}$ na superfície do material (maior intensidade de FL) relacionadas pelo efeito entre camadas VO_5 - VO_5 que estão em contato direto com as partículas de Fe_2O_3 600 (Figuras 29b, d e 30b, d); quando se aumentou a 70% foi observada uma maior formação das $Vo^{\bullet\bullet}$ (menor intensidade), podendo estar relacionado com a presença de V^{4+} devido aos defeitos superficiais que desempenham um papel importante na geração de pontos O_2 (LE *et al.*, 2019).

O terceiro pico de intensidade considerável, está centrado em 565 nm (2,2 eV) atribuído à transição da borda do V_2O_5 com a energia de banda proibida determinada em 2,1 eV (Figura 33b- e). Comportamento semelhante foi relatado por outros autores utilizando-se comprimentos de excitação próximos aos usados neste trabalho (DIAZ *et al.*, 2015; LE *et al.*, 2018, 2019; WANG *et al.*, 2021).

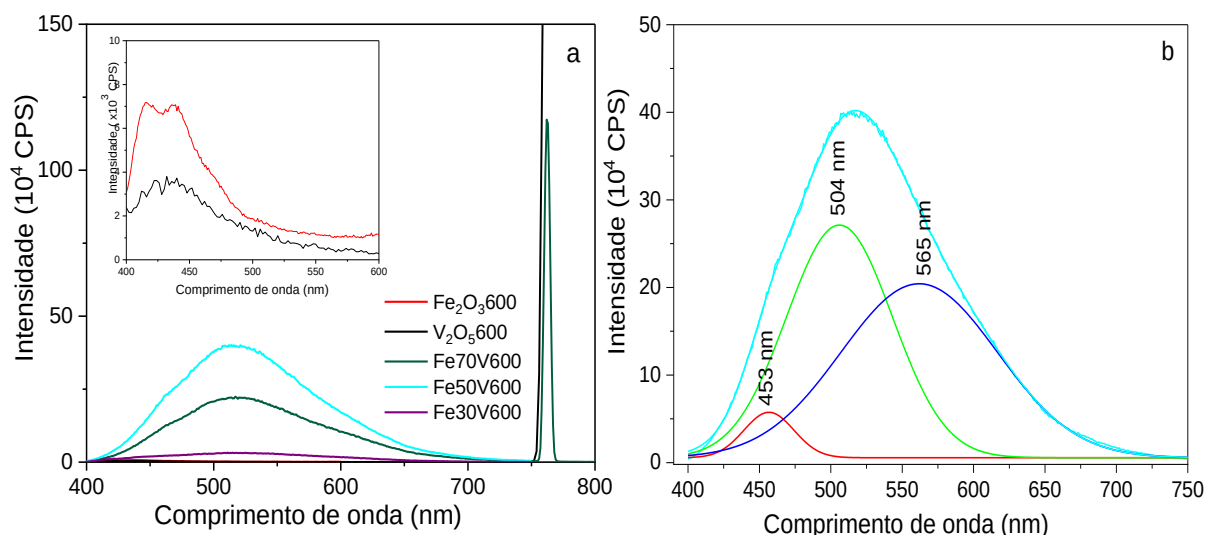


Figura 33- Espectros de fotoluminescência para as hematitas modificadas com vanádio **a.** 600 °C **inserto:** ampliação da escala para o Fe₂O₃600 e V₂O₅600 **b.** Gráfico de deconvolução do FL para a heteroestrutura Fe50V600.

Fonte: Elaborada pela Autora (2021).

A partir das análises por FL foi observado que o V₂O₅ apresenta dois valores de energia de banda proibida, um direto, determinado em 2,1 eV (Figura 32b) e um gap intermediário indireto E_{i-g} (≈1,4 eV) (Figura 32c- e), isto é uma característica do V₂O₅, considerado um semiconductor do tipo n (doador de elétrons) com transições de quatro formas: (1) de O2p (BV) para V3d da BC, (2) transições desde os desdobramentos do estado V3d da BC para BV, (3) E_{i-g} para BV e (4) transições desde BC para o E_{i-g} (LE *et al.*, 2018; LE *et al.*, 2019).

O Fe₂O₃600 pode ser considerado do tipo n (intrínseco), mas quando é observada a presença de V_O^{••} introduzidas no material, seja pelo processo de calcinação a 600 °C ou pela formação da heteroestrutura, estas impurezas (vacâncias de oxigênio) podem levar à formação de estados ≡Fe³⁺/≡Fe²⁺, pelo aumento da formação de óxido de ferro (II) (FeO) através de “dopagem” dentro do semiconductor intrínseco do Fe₂O₃. O FeO é considerado como um típico semiconductor do tipo p com alta concentração de Fe²⁺ e lacunas de elétrons dentro do material. A base dessas duas análises é que

a deficiência de oxigênio leva a mais transição de $\equiv\text{Fe}^{3+}/\equiv\text{Fe}^{2+}$ (ZHU *et al.*, 2021). Por enquanto só podemos admitir mediante a análise de FL a presença de vacâncias de oxigênio ≈ 504 nm (Figura 33b) que comprova a formação tipo p-n em nossos materiais heteroestruturados.

A partir destes resultados foi proposto também um esquema para explicar o mecanismo de formação das heteroestruturas, descritas a partir da Equação 18 e 19 proposta por ARUL *et al.*, (2015), onde a $\chi_{\text{V}^{5+}}$: 6,1 eV, χ_{Fe} : 5,87 eV; E_e : 4,5 eV e E_g corresponde à energia da banda proibida do Fe_2O_3 600 (1,9 eV) e V_2O_5 600 (2,1 eV) (Figura 15 c e Figura 32b), sendo determinados os valores de 0,55 e 2,65 eV; e 0,42 e 2,32 eV das BC e BV para o V_2O_5 e Fe_2O_3 , respectivamente.

Portanto a formação da heteroestrutura $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ resultante pode ser do tipo p-n, onde antes da irradiação, os e^- do semiconductor tipo n (V_2O_5) tendem a se difundir através da interface p-n para o semiconductor do tipo p (Fe_2O_3), deixando uma espécie carregada positivamente. Enquanto isso, os h^+ do semiconductor tipo p tendem a difundir-se para o semiconductor do tipo n, deixando uma espécie carregada negativamente (V_2O_5) (Figura 34). Como resultado forma-se um campo elétrico interno na região próxima à interface entre os dois óxidos, e os e^- e h^+ fotogerados migram sob a influência do campo elétrico interno onde os e^- migram da BC do semiconductor do tipo p (Fe_2O_3) para a BC do tipo n (V_2O_5) e os h^+ migram da BV no sentido contrário, ou seja da BV tipo n para a BV do tipo p (Figura 34), permitindo que este tipo de heteroestruturas apresentem uma separação de carga especial que favorece o aumento do tempo de vida das cargas fotogeradas (BUENO *et al.*, 2019; LE *et al.*, 2019).

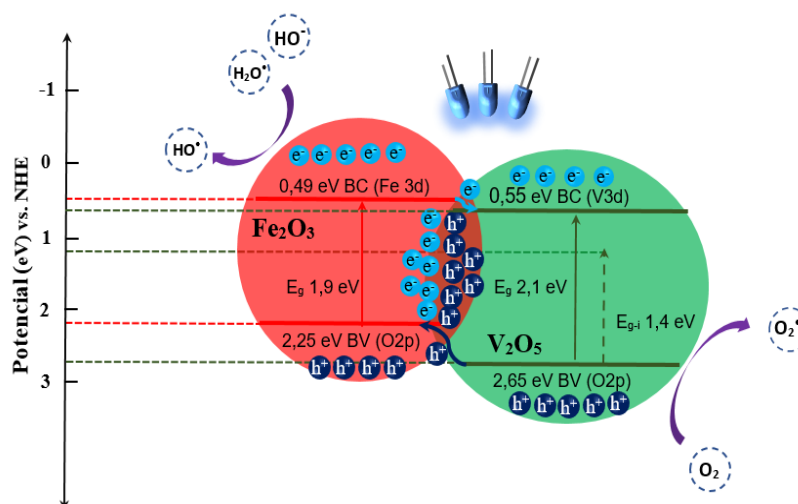


Figura 34- Mecanismo da heteroestrutura tipo p-n proposto para os materiais $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$.
Fonte: Elaborada pela Autora (2022).

O potencial zeta ($P\zeta$) dos materiais foi determinado entre valores de pH 2,0 e 10,0. Foi observado que as heteroestruturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ apresentam carga superficial altamente negativa em todos os valores de pH (Figura 35). Estas cargas como mencionado anteriormente podem estar relacionadas com impurezas de sínteses (ânions) ou pela presença de vacâncias de oxigênio (VELOSO *et al.*, 2020).

Como relatado na FL, com a intensidade da banda em 504 nm (Figura 33b), que está relacionada com a presença das vacâncias de oxigênio, era esperado que as heteroestruturas Fe50V600 e Fe30V600 apresentassem maior valores de carga negativa superficial, já que foi inserida maior quantidade de vacâncias de oxigênio relacionadas com o aumento de % molar de vanádio, resultado que foi confirmado, já que no pH entre 2 e 10, estes dois materiais alcançam valores de até -63,6 mV, sendo o Fe30V600 o material que apresentou carga mais negativa quando comparado com o Fe50V600 (Figura 35). Assim esses materiais apresentam aumento de energia de repulsão eletrostática. No caso dos óxidos puros Fe_2O_3 600 e V_2O_5 600 apresentam

uma ligeira estabilização de carga da superfície acima de pH 5,0 (-28,3 mV) e 4,0 (-36,3 mV).

Quando avaliada a interação dos materiais com o antidepressivo no pH estudado no processo de degradação (3,0 e 5,6), em pH 3,0, todos os catalisadores (V_2O_5 600, Fe50V600 e Fe30V600) apresentam P ζ negativo (entre -17,9 e -36,3 mV), o que indica uma menor agregação (partículas dispersas), portanto espera-se que exista uma maior interação de cargas entre as partículas com a VEN (neutra) (Figura 35).

Em pH 5,6, todos os materiais apresentam valores de P ζ negativo entre -27,8 mV até -51,2 mV. Considerando que a VEN em toda a faixa avaliada de pH é neutra até o valor pH 9,81 (pKa) (Figura 18c), espera-se um efeito similar ao discutido anteriormente onde haverá uma maior dispersão das partículas do catalisador na solução pelo efeito de suas cargas serem ainda mais negativas. Assim como uma boa interação entre estes materiais e a VEN.

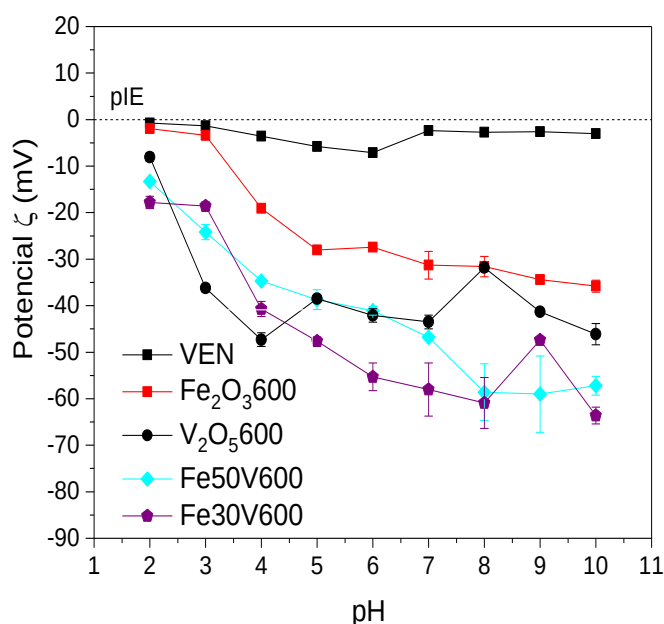


Figura 35- Variação do potencial zeta (mV) das hematitas modificadas com vanádio 600 °C.
Fonte: Elaborada pela Autora (2020).

A caracterização das hematitas modificadas com vanádio permitiu a verificação da formação da heteroestrutura com os óxidos de Fe_2O_3 (romboédrico) e V_2O_5 (ortorrômbico), também confirmada baseado nos resultados de DRX, mapeamento-EDS e SAD. Foi observada a formação de folhas entrecruzadas com tamanho micrométrico (MEV, TEM), baixas áreas específicas ($2,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) com presença de microporos e não de mesoporos (BET). Os materiais apresentaram alta absorção na faixa UV-IR (200-800 nm) com valores de banda proibida entre 1,5 e 2,1 eV (ERD). Foi observado na análise por FL que os materiais $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ apresentam um valor intermediário de banda proibida próximo a 1,6 eV. Também foi verificada a carga superficial negativa dos materiais a partir do PZ. Finalmente foi proposto um esquema do mecanismo de separação de cargas fotogeradas para estes materiais (tipo p-n).

4.3.2 Degradação do antidepressivo VEN com as hematitas modificadas com vanádio

Foram realizados experimentos para avaliar a atividade catalítica de hematitas modificadas com vanádio nas mesmas condições experimentais adotadas com as hematitas modificadas com cério : $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ VEN, pH 3,0; $0,5 \text{ g L}^{-1}$ catalisador; 300 mL volume; $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ H_2O_2 ; UV LED (370 nm), além dos mesmos controles: CAT+ UV e CAT+ escuro.

Foi observado que só 13% da VEN é adsorvida na superfície dos catalisadores que contêm vanádio na sua estrutura após 120 min de experimento (Figura 36a), como resultado da baixa área específica dos catalisadores ($< 2,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Tabela 5), e à compactação que apresenta este material (Figura 29, 30).

Uma baixa atividade fotocatalítica foi observada na degradação da VEN sob radiação UV LED (370 nm), entre 22 e 24% para os materiais que contêm V_2O_5 600 na sua composição (Figura 36b), embora a energia de banda proibida seja adequada tanto para UV quanto para Vis (Figura 32a). Porém, este efeito não é significativo considerando que a fotólise direta da VEN foi de 28% (Figura 19a).

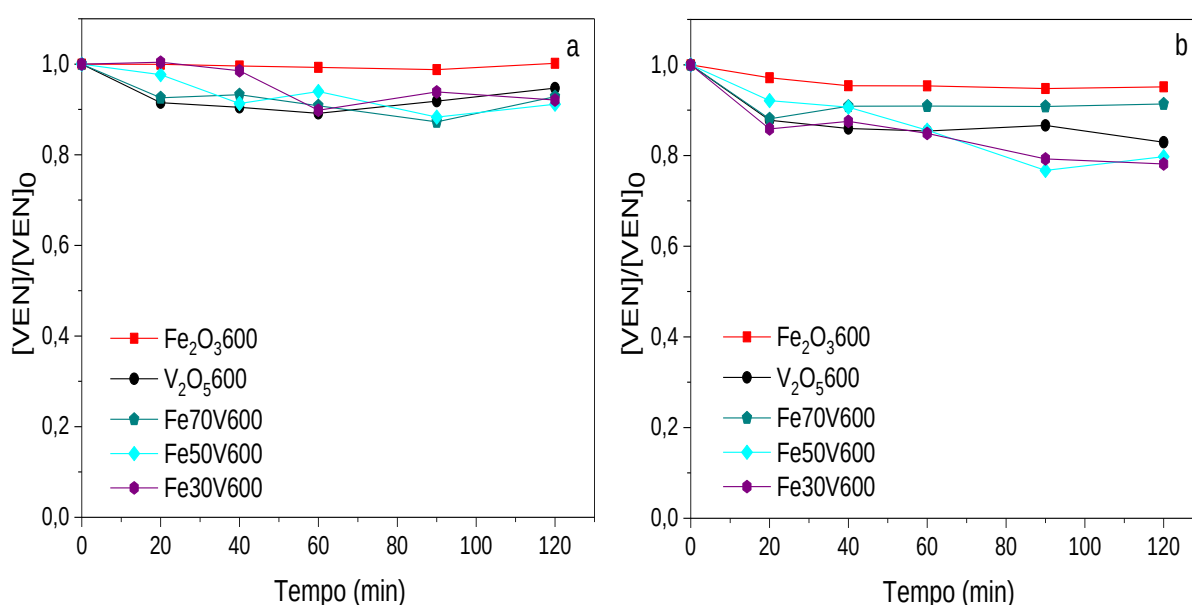


Figura 36- Remoção da VEN devido a: **a.** adsorção (CAT + escuro) **b.** Degradação da VEN por Fotocatálise (CAT+ UV). **Condições:** pH 3,0; $100 \mu g L^{-1}$ VEN; $0,5 g L^{-1}$ catalisador; $1,0 mmol L^{-1}$ H_2O_2 ; 300 mL e LED UV (370 nm).

Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

Experimentos de degradação Fenton heterogêneo em pH 3,0 na presença de $1 mmol L^{-1}$ de H_2O_2 mostraram que os óxidos puros Fe_2O_3 600 e V_2O_5 600 promoveram uma degradação de 8 e 33% , respectivamente, resultados de degradação relativamente baixos. As heteroestruturas Fe_30V_70 600, Fe_50V_50 600 e Fe_70V_30 600 mostraram uma maior eficiência catalítica com porcentagens de 86, 84 e 69% em 120 min , respectivamente (Figura 37a).

Maiores quantidades H_2O_2 foram consumidas quando aplicados os materiais que contêm vanádio, com consumo de 68, 67 e 47% do total do H_2O_2 adicionado na reação para as heteroestruturas $\text{Fe}_{30}\text{V}_{600}$, $\text{Fe}_{50}\text{V}_{600}$ e $\text{Fe}_{70}\text{V}_{600}$, respectivamente (Figura 37b). Foi avaliada a estabilidade dos catalisadores a partir da concentração de ferro solúvel, os resultados mostraram que os materiais $\text{Fe}_2\text{O}_3_{600}$, $\text{Fe}_{50}\text{V}_{600}$ e $\text{Fe}_{30}\text{V}_{600}$ a concentração de ferro em solução estava abaixo do LD, enquanto que a heteroestrutura $\text{Fe}_{70}\text{V}_{600}$ mostrou uma concentração de $3,99 \mu\text{mol L}^{-1}$, o que indica que a formação de uma heteroestrutura com alta porcentagem atômica de Fe no catalisador pode levar à perda de estabilidade.

Além disso, foi observado uma cor amarelada em solução que é atribuída à presença de vanádio, a qual foi observada após a retirada da primeira alíquota (20 min) onde a solução filtrada apresentava uma coloração amarela. A pH 3,0, foi observado que quanto maior a porcentagem atômica de Fe em contato direto com o V, maior coloração era observada no transcurso do experimento (Figura 38a, b), mas no experimento com $\text{V}_2\text{O}_5_{600}$ nas mesmas condições, nenhuma coloração foi observada (Figura 38c), o que sugere que o aumento de % de Fe_2O_3 abre as camadas de $\text{V}_2\text{O}_5_{600}$, a partir de uma expansão da rede cristalina do $\text{V}_2\text{O}_5_{600}$, ou seja, no interstício das lamelas, afetando a estabilidade do material, similar ao relatado por AVANSI (2010).

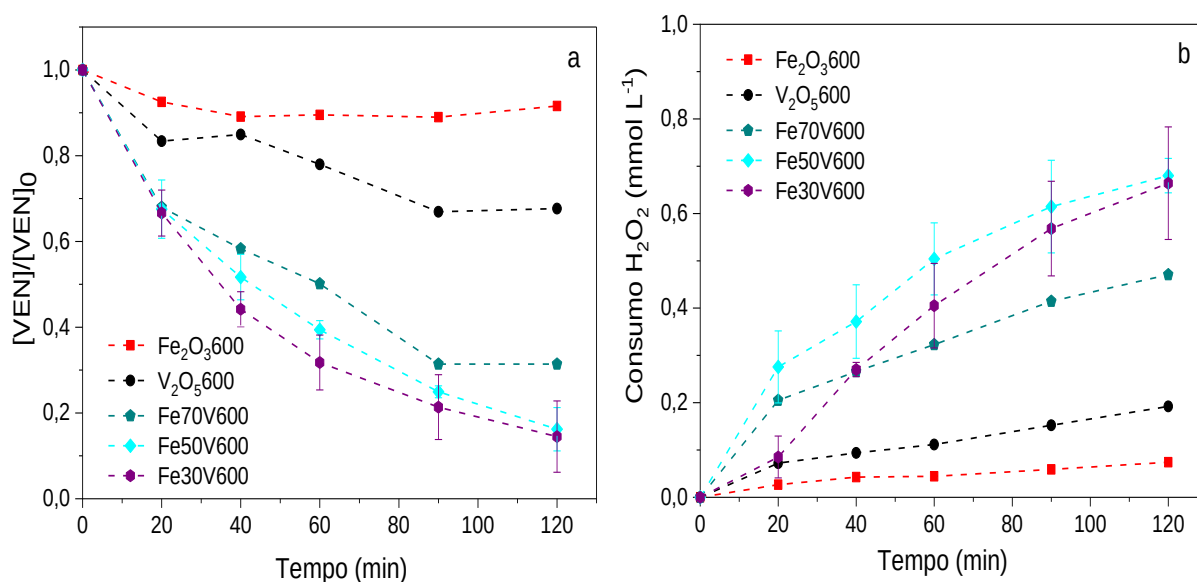


Figura 37- Comparação das hematitas modificadas com vanádio a 600 °C **a.** processo Fenton heterogêneo **b.** Consumo de H₂O₂. Condições: pH: 3,0; 100 µg L⁻¹ VEN; 0,5 g L⁻¹ catalisador 1,0 mmol L⁻¹ H₂O₂ e volume 300 mL.

Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

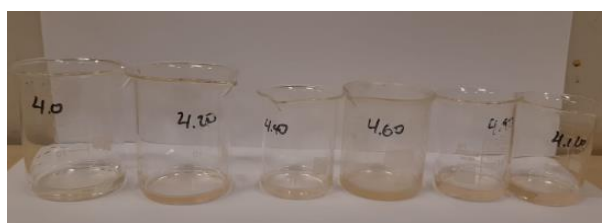
a. Fe70V600



b. Fe50V600



c. Fe30V600



d. V_2O_5600



Figura 38- Registro fotográfico realizado durante o experimento Fenton usando hematitas modificadas com vanádio a 600 °C **a.** Fe70V600 **b.** Fe50V600 **c.** Fe30V600 e **d.** V_2O_5600 .

Condições: pH 3,0; 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ VEN; 0,5 g L^{-1} catalisador; 1,0 mmol L^{-1} H_2O_2 e 300 mL.

Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

Quando comparado o V_2O_5600 no escuro (Figura 37a) e sob irradiação UV-LED, foi observada uma degradação da VEN de 33 e 35%, respectivamente. Portanto, não foi observada influência significativa de fotoativação do V_2O_5600 , sugerindo que a conversão de $\equiv\text{V}^{5+}/\equiv\text{V}^{4+}$ está sendo limitada ou existe alguma reação de competição que promove uma menor quantidade de radical hidroxila (Equações 7, 8).

Quando as heteroestruturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ foram submetidas à irradiação, apresentaram uma eficiência catalítica semelhante à hematita. Uma consideração importante é que à medida que aumenta a porcentagem atômica de vanádio o processo é favorecido atingindo valores de degradação de 90% em 60 min com Fe_2O_3600 , Fe50V600 e Fe30V600 (Figura 39a). Por outro lado, a heteroestrutura Fe70V600 alcançou somente 67% de degradação da VEN, mas com presença de coloração amarelada na solução, indicativo da lixiviação de V_2O_5 em solução. Em consideração a isto, é importante destacar que a resolução CONAMA 396/2008 e 357/2005, permite concentrações de vanádio até 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ para consumo humano, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para dessedentação de animais, assim como um limite em águas subterrâneas de 0,1 mg L^{-1} (CETESB, 2008).

Com relação ao consumo de H_2O_2 , 90% da concentração inicial foi consumida com as heteroestruturas Fe50V600 e Fe30V600 após 120 min de experimento, ou seja $0,9 \text{ mmol L}^{-1}$ para as heteroestruturas e 20% ($0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) para os óxidos puros $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{600}$ e $\text{V}_2\text{O}_5\text{600}$ (Figura 39b). No entanto, é importante lembrar a interferência do vanádio no método de determinação de H_2O_2 anteriormente mencionado, especialmente para os consumos mostrados quando usadas as heteroestruturas.

Quando à lixiviação de ferro nos experimentos de degradação por processo foto-Fenton, foi observado que maiores concentrações de ferro foram atingidas com o material Fe70V600 com $8,90 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Os demais materiais apresentaram concentrações $<\text{LD}$.

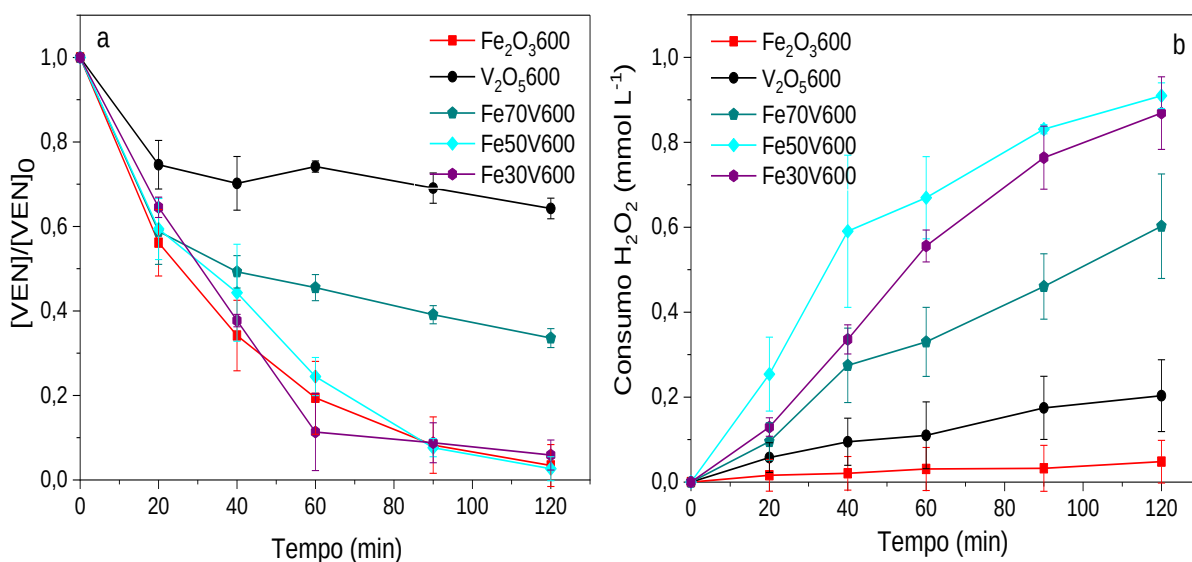


Figura 39- Comparação das hematitas modificadas com V a $600 \text{ } ^\circ\text{C}$ **a.** processo foto Fenton heterogêneo e **b.** Consumo de H_2O_2 . **Condições:** pH 3,0; $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ VEN; $0,5 \text{ g L}^{-1}$ catalisador; $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ H_2O_2 ; 300 mL e LED UV.

Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

A geração de radicais hidroxila foi determinada também para o processo foto-Fenton fazendo uso da reação com coumarina. Os materiais heteroestruturados

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ foram os que resultaram em maior geração $\text{HO}^\bullet$ quando comparados com os óxidos puros Fe_2O_3600 e V_2O_5600 . Maior concentração de $\text{HO}^\bullet$ foi gerada com a heteroestrutura Fe50V600 , com $27,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ em 120 min, que foram suficientes para degradar os $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de VEN; seguido de Fe30V600 com $16,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ em 120 min, enquanto que os óxidos puros Fe_2O_3600 e V_2O_5600 geraram somente $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $2,3 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente (Figura 40).

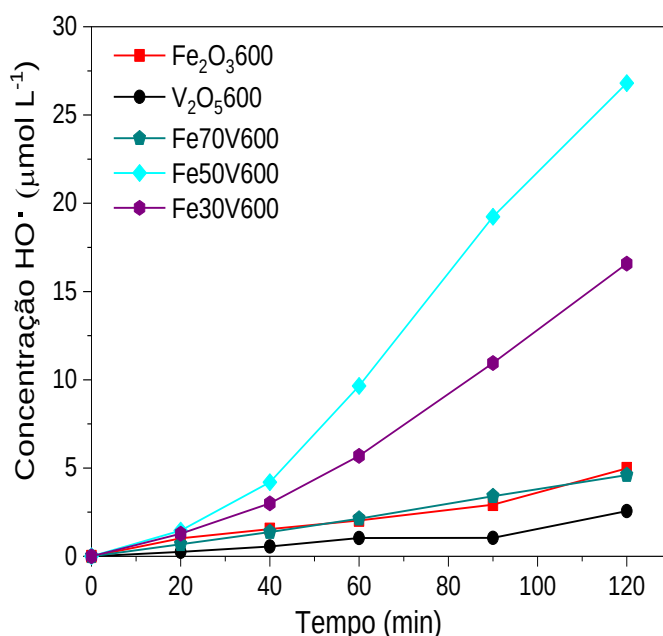


Figura 40- Geração de radical $\text{HO}^\bullet$ das hematitas modificadas com vanádio a 600°C .
Condições: pH 3,0; catalisador $0,5 \text{ g L}^{-1}$; $1,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$; 300 mL e LED UV (370 nm).
Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

Experimentos de degradação usando as hematitas modificadas com vanádio foram realizados em pH 5,6 no processo Fenton e foto-Fenton heterogêneo. Os resultados mostraram que o Fe_2O_3600 e as heteroestruturas Fe70V600 e Fe50V600 apresentam baixa degradação no processo Fenton heterogêneo ($< 15\%$ em 120 min), enquanto que V_2O_5600 e Fe30V600 mostraram uma degradação de 23 e 29% na ausência de irradiação (Figura 41a), degradação considerada baixa quando comparada com os resultados a pH 3,0 (Figura 39a). Por outro lado, em pH 5,6 estes

materiais apresentam maior estabilidade em solução, com menor dissolução de vanádio e ferro.

Sob irradiação UV-LED, foi observada degradação $\leq 23\%$ em 120 min para o $\text{Fe}_2\text{O}_3/600$, $\text{V}_2\text{O}_5/600$ e Fe_70V_600 , muito inferior às heteroestruturas $\text{Fe}_{30}\text{V}_600$ e $\text{Fe}_{50}\text{V}_600$, que alcançaram degradações de 45 e 80%, respectivamente (Figura 41b). Resultados similares foram alcançados na degradação a pH 3,0 (Figura 39a) onde o $\text{Fe}_{30}\text{V}_600$ e $\text{Fe}_{50}\text{V}_600$ forneceram os melhores resultados degradativos, com maior formação de radical hidroxila (Figura 40), indicando que quanto maior a % molar de vanádio na estrutura do material, maior é a degradação e a quantidade de $\text{HO}\cdot$ gerada, assim como é maior a estabilidade do material. Em geral as heteroestruturas $\text{Fe}_{30}\text{V}_600$ e $\text{Fe}_{50}\text{V}_600$ podem ser considerados os materiais de vanádio que forneceram os melhores resultados a pH 5,6.

Um menor consumo de H_2O_2 foi observado tanto no processo Fenton quanto no processo foto-Fenton a pH 5,6. No caso do processo Fenton, os materiais apresentaram um consumo máximo de 34% para o $\text{Fe}_{70}\text{V}_600$ (Figura 41c) e no caso do processo foto-Fenton mostraram valores de consumo máximo de 42% para o $\text{Fe}_{50}\text{V}_600$ (Figura 41d). Isto pode estar relacionado com a menor lixiviação de vanádio em solução observada neste valor de pH.

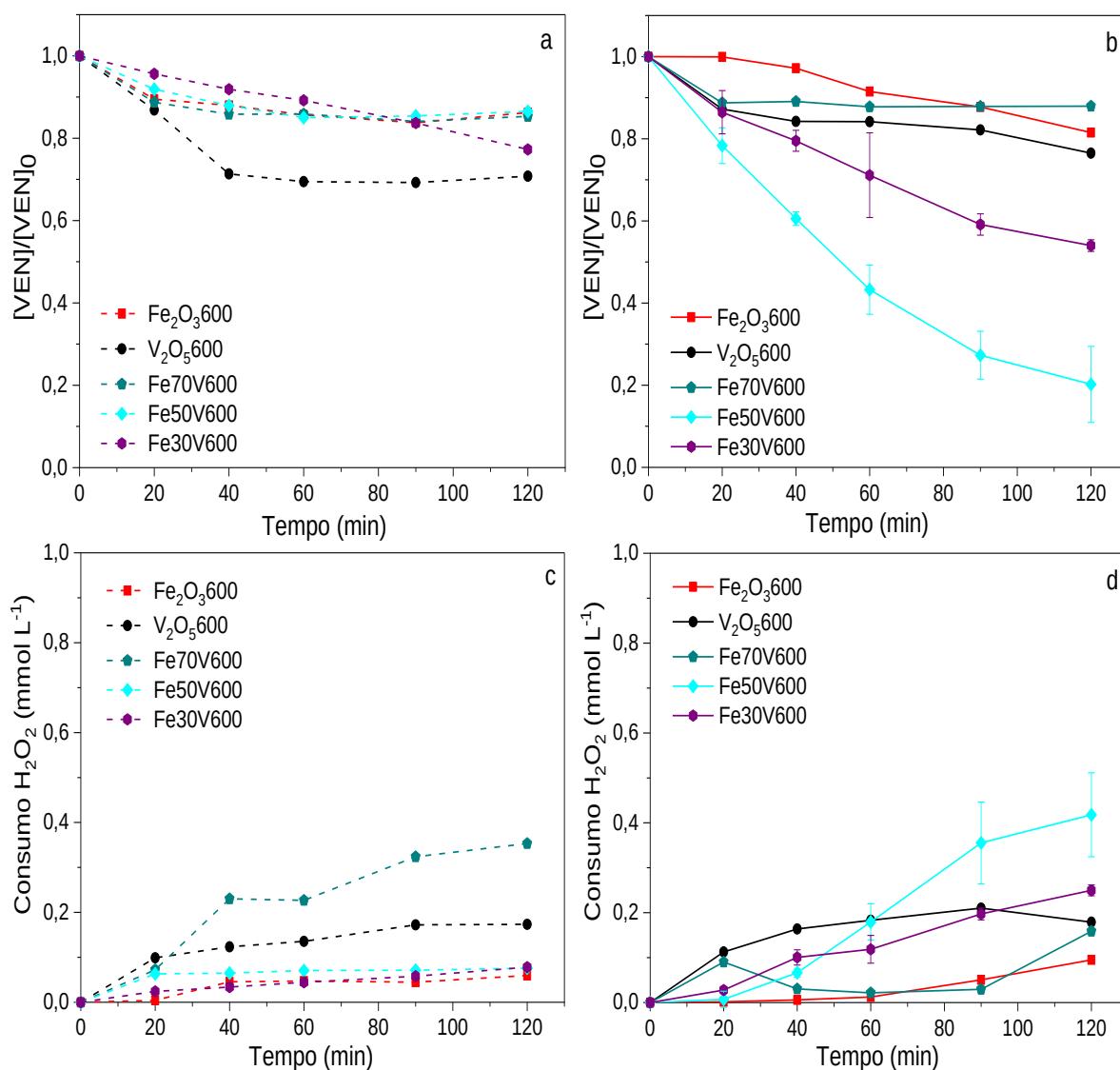


Figura 41- Comparação das hematitas modificadas com vanádio a 600 °C pelo processo **a.** Fenton heterogêneo **b.** Foto-Fenton heterogêneo **c.** Consumo de H₂O₂ do processo Fenton e **d.** Consumo de H₂O₂ do processo foto-Fenton. **Condições:** pH 5,6; 100 µg L⁻¹ VEN; 0,5 g L⁻¹ catalisador; 1,0 mmol L⁻¹ H₂O₂ e UV-LED (370 nm).

Fonte: Elaborada pela Autora (2019).

Estes materiais também foram avaliados sob irradiação Vis (460 nm) nas mesmas condições de pH 5,6, devido à alta absorção mostrada pelos materiais em quase toda a faixa do UV-Vis (Figura 32), mostrando resultados interessantes.

Sob irradiação Vis, os óxidos puros de Fe₂O₃.600 e V₂O₅.600 apresentaram uma taxa de degradação de 60 e 34%, respectivamente em pH 5,6 (Figura 42a), quando comparada com irradiação UV que atingiu 19 e 20% (Figura 41b). Isto se deve

provavelmente à maior quantidade de LED Vis (21) quando comparado com os LED UV (10) que apesar da menor energia, a maior quantidade de LED proporciona uma maior eficiência na degradação.

Os perfis de consumo de H_2O_2 foram muito semelhantes aos obtidos em pH 3,0 com irradiação UV LED mostrando total consumo de H_2O_2 para os materiais Fe50V600 e Fe30V600, assim como 67% ($0,67 \text{ mmol L}^{-1}$) para o Fe70V600. Já os óxidos puros apresentaram baixos consumos com 27% para o V_2O_5 600 e 10% para Fe_2O_3 600, respectivamente (Figura 42b).

Portanto quando usadas as heteroestruturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ (Fe30V600, Fe50V600 e Fe70V600), sob irradiação Vis e pH 5,6, estas mostraram boa estabilidade em relação à presença de ferro em solução (<LD), uma leve coloração amarelada, indicativo de baixa dissolução de vanádio. Por outro lado; a irradiação na faixa Vis promoveu uma rápida interação entre as cargas (e^-/h^+), como observado na análise por FL (Figura 33), possibilitando um aumento na taxa de degradação.

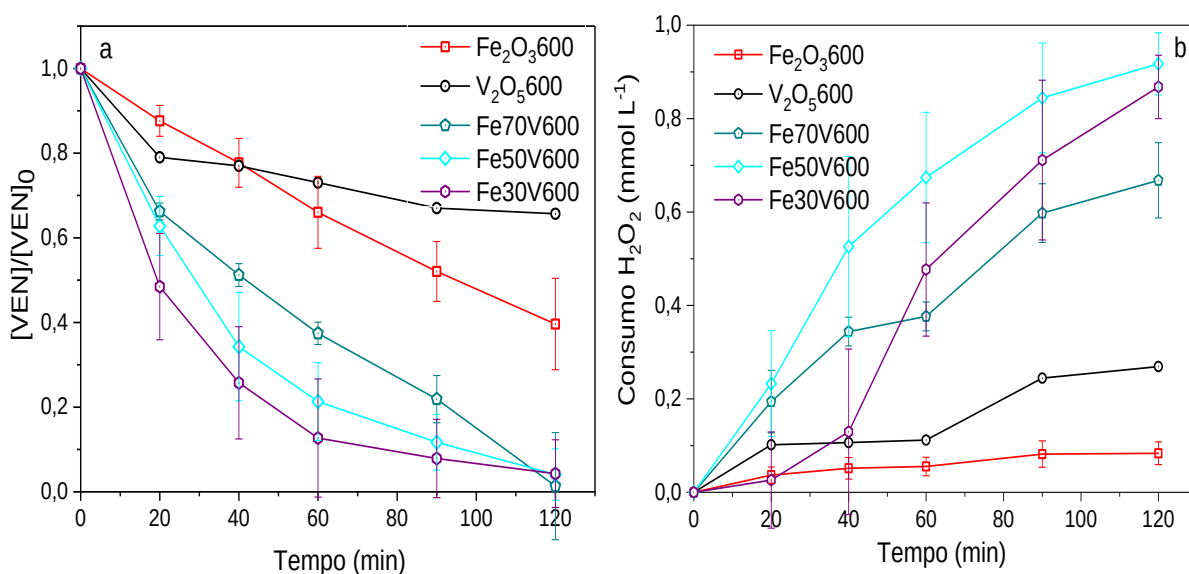


Figura 42- Comparação das hematitas modificadas com vanádio a 600 °C **a.** pelo processo foto-Fenton heterogêneo usando-se radiação LED Vis (460 nm) **b.** Consumo de H_2O_2 . **Condições:** pH: 5,6; $100 \mu\text{g L}^{-1}$ VEN; $0,5 \text{ g L}^{-1}$ catalisador; $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ H_2O_2 e radiação LED Vis (460 nm).

Fonte: Elaborada pela Autora (2021).

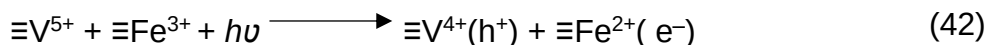
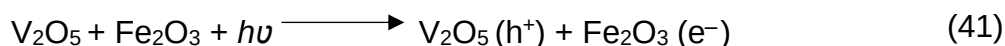
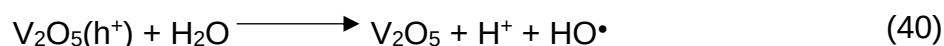
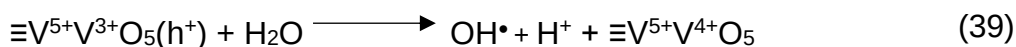
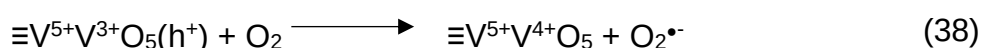
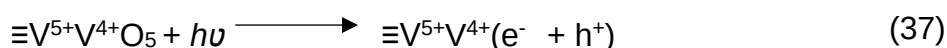
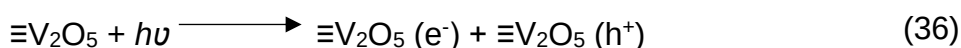
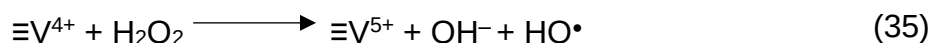
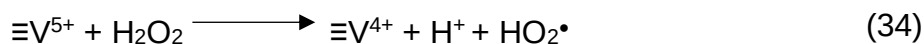
O mecanismo no processo tipo-Fenton quando utilizado óxido de vanádio ainda não foi claramente demonstrado como relatado por Jayaraj *et al.* (2018); Le *et al.*, (2019a) e Monfort e Petrisková (2021). A reação entre H_2O_2 e V_2O_5 (Equações 7, 8) parece ter uma contribuição discreta quando comparada com o ferro e está determinada pelas reações redox $\equiv\text{V}^{5+}/\equiv\text{V}^{4+}$ muito mais lentas que as do tipo Fenton (Equações 1- 6), resultados observados nas Figuras 37a.

Com as heteroestruturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, a taxa da reação Fenton aumenta devido à ativação das reações redox do $\equiv\text{Fe}^{3+}/\equiv\text{Fe}^{2+}$ e $\equiv\text{V}^{5+}/\equiv\text{V}^{4+}$ que em conjunto desencadeiam reações múltiplas que permitem uma maior geração de radicais hidroxila (Equação 12), assim como outras espécies oxidantes ($\text{HO}_2^\bullet$) pela ativação por radiação Vis (Equações 36, 37 e 1-6).

Foi observado que este tipo de material pode ser ativado por diversos tipos de irradiação (solar, UV, Vis ou IR), como mencionado por Monfort e Petrisková (2021), onde são promovidas reações simultâneas $\equiv\text{V}^{5+}/\equiv\text{V}^{4+}$ que melhoram a mobilidade dos portadores de carga (Equações 36- 39). Esta transferência de cargas ocorre através da heteroestrutura como observado na Figura 34, ou seja, sob irradiação Vis, onde os e^- fotogerados da BC do Fe_2O_3 podem ser transferidos rapidamente para a BC do V_2O_5 e então reduzir efetivamente parte dos íons $\equiv\text{V}^{5+}$ para $\equiv\text{V}^{4+}$ que são transferidos rapidamente para as moléculas de oxigênio o que produz os ânions superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Equação 36- 40).

Portanto, o processo pode ser definido como o ciclo redox entre $\equiv\text{Fe}^{3+}/\equiv\text{Fe}^{2+}$ e $\equiv\text{V}^{5+}/\equiv\text{V}^{4+}$ conforme descrito nas Equações 41-42, que gera radicais de alto poder oxidante como os radicais $\text{OH}^\bullet$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$, que são conhecidos por serem as espécies mais oxidantes no processo de fotocatalise heterogênea (LE *et al.*, 2019). (Equação 38-40), consequência da efetiva separação das cargas fotogeradas na heteroestrutura

(Figura 34) e uma boa separação de elétron-lacuna, onde sua atividade fotocatalítica no processo Fenton é favorecida pela radiação UV e Vis (LE *et al.*, 2019).



A partir dos resultados obtidos, o Fe30V600 pode ser considerado como o melhor catalisador entre as hematitas modificadas com vanádio, já que oferece bons resultados degradativos também em pH 5,6, assim como pode ser ativado faixas do UV e Vis(LED UV-Vis). O catalisador Fe30V600 mostrou uma maior eficiência no processo foto-Fenton heterogêneo a partir da mútua interação entre as fases dos óxidos Fe₂O₃600 e V₂O₅600. No entanto, o efeito simultâneo derivado dos processos Fenton e o processo de fotocatalise heterogênea permitiu atingir transferência de cargas interfaciais muito mais rápida e, portanto, promoveu uma participação maior dos pares e^-/h^+ . Os resultados obtidos foram confrontados pelas diversas técnicas de caracterização do material entre elas a técnica de FL (Figura 33a), que possibilitaram entender o mecanismo de foto ativação (Figura 34), assim como a efetiva distribuição

do Fe_2O_3 na superfície observada por MEV (Figura 29d) o que conferiu estabilidade no material.

Uma consideração importante a ser mencionada está em que o vanádio em solução é considerado um composto de cuidado na saúde humana, podendo ocasionar riscos de exposição aguda, sendo seus efeitos irreversíveis (LE *et al.*, 2019). Portanto estes materiais devem ser tratados com devido cuidado e sua instabilidade faz com que sua aplicabilidade como fotocatalisador para o tratamento de efluentes aquosos visando a remoção de contaminantes orgânicos nas condições de experimento estudadas devam ser acompanhadas de uma avaliação da concentração de vanádio em solução, assim como testes de ecotoxicidade.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados de caracterização pelas diferentes técnicas usadas, DRX, MEV, HR-TEM, SAD, ERD e FL, foi possível verificar a formação de materiais heteroestruturados das hematitas modificadas com cério e vanádio a partir da síntese pelo método de coprecipitação.

O estudo comparativo de tratamento térmico das hematitas modificadas com cério ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$) mostrou que a 800 °C ocorrem diferenças significativas na estrutura do material em relação ao tratamento a 600 °C, como alta cristalinidade, aumento de tamanho de partícula (agregação), diminuição de área específica (BET), aumento de microporos, maior absorção na faixa UV-Vis (200-600 nm), assim como mudança na carga superficial conforme o pH. A FL permitiu observar o mecanismo de interação de cargas fotogeradas bem diferenciadas entre as duas temperaturas, mudando de uma heteroestrutura tipo I para uma tipo Z direto, permitindo descrever uma proposta de mecanismo de interação entre os catalisadores e o antidepressivo VEN.

Quando comparados os óxidos Fe_2O_3 e CeO_2 às heteroestruturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, estas últimas mostram uma maior taxa de degradação por processo Fenton atingindo 90% de degradação da VEN em 120 min. Sob irradiação UV o $\text{Fe}_2\text{O}_3/600$ mostrou degradação de 99% VEN após 120 min, associado a alta área específica, porém as heteroestruturas tratadas a 800 °C atingiram a mesma degradação em 90 min, o que evidencia que a formação de heteroestrutura favorece tanto o processo Fenton quanto o processo foto-Fenton heterogêneo.

Entre as heteroestruturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, o melhor catalisador foi com porcentagem molar de ferro de 70% e calcinado a 800 °C ($\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{800}$), que atingiu

total degradação do antidepressivo venlafaxina ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) após 90 min de experimento em pH 3,0, e usando radiação LED UV-Vis, favorecido pela sua alta atividade fotocatalítica. Este catalisador mostrou alta estabilidade, baixo consumos de peróxido de hidrogênio (20%), assim como uma alta geração de radical hidroxila. Mostrou também alta eficiência em maiores concentrações de VEN (10 mg L^{-1}), com degradação de até 80% de VEN após 120 min, tanto no escuro quanto sob irradiação, com baixos consumos de peróxido de hidrogênio (10%). Mostrou-se como um catalisador versátil devido à sua absorção em ampla faixa de irradiação UV-Vis o que permite seu uso sob irradiação solar.

Já as heteroestruturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ calcinadas a 600°C mostraram a formação de folhas entrecruzadas com pequenas partículas de hematita na superfície, baixa área específica (BET), com presença de microporos, alta absorção na faixa UV-IR (200-800 nm). Foi proposto que ocorre um mecanismo de separação de cargas do tipo p-n. Estes materiais apresentaram problemas de estabilidade, devido ao vanádio em solução.

Entre as $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, o melhor catalisador foi o Fe30V600, já que oferece bons resultados degradativos em pH 5,6, com degradação de 99,7% VEN após 120 min sob radiação Vis, com consumo total de peróxido de hidrogênio e maior estabilidade relacionada ao ferro em solução, quando comparada com o pH 3,0.

As heteroestruturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ sintetizadas oferecem grande potencial de aplicação como catalisador devido às seguintes vantagens como alta absorção na faixa UV-Vis, menor energia de banda proibida que melhora a eficiência da migração e separação de cargas, alta eficiência do ciclo $\equiv\text{Fe}^{3+}/\equiv\text{Fe}^{2+}$ na superfície, permite aplicação em valores de pH mais elevados, entre 3,0 e 5,6, que oferece bons

resultados de degradação no processo foto-Fenton, Fenton e fotocatalise heterogênea ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$), e com potencial para aplicação no tratamento de efluentes aquosos visando a remoção de contaminantes orgânicos.

REFERÊNCIAS

- ABAZARI, R.; SANATI, S.; SAGHATFOROUSH, L. A. Non-aggregated divanadium pentoxide nanoparticles: A one-step facile synthesis. morphological, structural, compositional, optical properties and photocatalytic activities. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 82–90, 2014. DOI 10.1016/j.cej.2013.09.056..
- ACEVEDO, N. I. A.; ROCHA, M. C. G.; BERTOLINO, L. C. Determinação da área superficial específica e da porosidade de duas amostras de argilas provenientes da bacia de Taubaté- São Paulo. **Brazilian Applied Science Review**, v. 5, n. 1, p. 39–57, 2021. DOI 10.34115/basrv5n1-004.
- ALEXANDER, L.; KLUG, H. P. Determination of Crystallite Size with the X-Ray Spectrometer. **Journal of Applied Physics**, v.21, n. 2, p. 137–144, 1950. DOI 10.1063/1.1699612
- ALRAMMOUZ, R.; LAZERGES, M.; PIRONON, J.; BIN TAHER, I.; RANDI, A.; HALFAYA, Y.; GAUTIER, S. V2O5 gas sensors: A review. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 332, 2021. DOI 10.1016/j.sna.2021.113179.
- ANSARI, S.; SHAHNAWAZE ANSARI, M.; DEV, N.; SATSANGEE, S. P. CeO2 nanoparticles based electrochemical sensor for an anti-anginal drug. **Materials Today: Proceedings**, v. 18, p. 1210–1219, 2019. DOI 10.1016/j.matpr.2019.06.583.
- ARAÚJO, B. A.; KELLY, K.; SARMENTO, F.; REBOUÇAS, L. D. Processos oxidativos avançados aplicados no tratamento de efluentes da produção de membranas : revisão de literatura **Research, Society and Development**, v. 10, n. 4, p. 1–19, 2021. DOI 10.33448/rsd-v10i4.14253.
- ARNNOK, P.; SINGH, R. R.; BURAKHAM, R.; PÉREZ-FUENTETAJA, A.; AGA, D. S. Selective uptake and bioaccumulation of antidepressants in fish from effluent-impacted niagara river. **Environmental Science and Technology**, v. 51, p. 10652–10662, 2017. DOI 10.1021/acs.est.7b02912.
- ARUL, N. S.; MANGALARAJ, D.; RAMACHANDRAN, R.; GRACE, A. N.; HAN, J. I. Fabrication of CeO2/Fe2O3 composite nanospindles for enhanced visible light driven photocatalysts and supercapacitor electrodes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 29, p. 15248–15258, 2015. DOI 10.1039/c5ta02630j.
- ASADABAD, M. A.; ESKANDARI, M. J. Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences. **Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences** p. 3–26, Feb. 2016. DOI 10.5772/60494.
- ASHRAF, M.; KHAN, I.; USMAN, M.; KHAN, A.; SHAH, S. S.; KHAN, A. Z.; SAEED, K.; YASEEN, M.; EHSAN, M. F.; TAHIR, M. N.; ULLAH, N. Hematite and Magnetite Nanostructures for Green and Sustainable Energy Harnessing and Environmental Pollution Control: A Review. **Chemical Research in Toxicology**, v. 33, n. 6, p. 1292–1311, 2020. DOI 10.1021/acs.chemrestox.9b00308.
- AVANSI, W. J. **Síntese de nanopartículas de óxido de vanádio obtidas pela decomposição de peróxido**. São Carlos, SP. 2010. Tese (Doutorado em Ciencia)- Instituto de Física de São Carlos- Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

- AVANSI, W.; RIBEIRO, C.; LEITE, E. R.; MASTELARO, V. R. Vanadium pentoxide nanostructures: An effective control of morphology and crystal structure in hydrothermal conditions. **Crystal Growth and Design**, v. 9, n. 8, p. 3626–3631, 2009. DOI 10.1021/cg900373f.
- AYDIN, S.; AYDIN, M. E.; TEKINAY, A.; KILIÇ, H. Antidepressants in urban wastewater treatment plant: Occurrence, removal and risk assessment. **Global Nest Journal**, v. 19, n. 1, p. 100–106, 2017. DOI 10.30955/gnj.002054.
- BADRELDIN, A.; IMAM, M. D.; WUBULIKASIMU, Y.; ELSAID, K.; ABUSRAFA, A. E.; BALBUENA, P. B.; ABDEL-WAHAB, A. Surface microenvironment engineering of black V₂O₅ nanostructures for visible light photodegradation of methylene blue. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 871, p. 159615, 2021. DOI 10.1016/j.jallcom.2021.159615.
- BAO, H.; CHEN, X.; FANG, J.; JIANG, Z.; HUANG, W. Structure-activity relation of Fe₂O₃-CeO₂ composite catalysts in CO oxidation. **Catalysis Letters**, v. 125, n. 1–2, p. 160–167, 2008. DOI 10.1007/s10562-008-9540-3.
- BELLO, M. M.; ABDUL, R. A. A.; ASGHAR, A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 126, p. 119–140, 2019. DOI 10.1016/j.psep.2019.03.028.
- BERG, J. M.; ROMOSER, A.; BANERJEE, N.; ZEBDA, R.; SAYES, C. M. The relationship between pH and zeta potential of ~ 30 nm metal oxide nanoparticle suspensions relevant to in vitro toxicological evaluations. **Nanotoxicology**, v. 3, n. 4, p. 276–283, 2009. DOI 10.3109/17435390903276941.
- BUENO, R. T.; LOPES, O. F.; CARVALHO, K. T. G.; RIBEIRO, C.; MOURAÕ, H. A. J. L. Heterostructured semiconductors: An approach about the main challenges for obtaining and application on environmental and energy photochemical processes. **Quimica Nova**, v. 42, n. 6, p. 661–675, 2019. DOI 10.21577/0100-4042.20170372.
- CAI, W.; CHEN, F.; SHEN, X.; CHEN, L.; ZHANG, J. Enhanced catalytic degradation of AO7 in the CeO₂-H₂O₂ system with Fe³⁺ doping. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 1–2, p. 160–168, 2010. DOI 10.1016/j.apcatb.2010.09.031.
- CASTILLO-ZACARÍAS, C.; BAROCIO, M. E.; HIDALGO-VÁZQUEZ, E.; SOSA-HERNÁNDEZ, J. E.; PARRA-ARROYO, L.; LÓPEZ-PACHECO, I. Y.; BARCELÓ, D.; IQBAL, H. N. M.; PARRA-SALDÍVAR, R. Antidepressant drugs as emerging contaminants: Occurrence in urban and non-urban waters and analytical methods for their detection. **Science of the Total Environment**, v. 757, 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.143722.
- CETESB. **Qualidade das águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo: [s. n.], 2008.
- CHABENAT, A.; BIDEI, F.; KNIGGE, T.; BELLANGER, C. Alteration of predatory behaviour and growth in juvenile cuttlefish by fluoxetine and venlafaxine. **Chemosphere**, v. 277, 2021. DOI 10.1016/j.chemosphere.2021.130169.

- CHEN, F.; SHEN, X.; WANG, Y.; ZHANG, J. CeO₂/H₂O₂ system catalytic oxidation mechanism study via a kinetics investigation to the degradation of acid orange 7. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 121–122, p. 223–229, 2012. DOI 10.1016/j.apcatb.2012.04.014.
- CHOI, Y. VO₂ as a Highly Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction. **Nanomaterials**, v. 12, n. 26, p. 939, 2022. DOI 10.3390/nano12060939.
- CLARIVATE ANALYTICS, Web of Science [S.I.]: Clarivate Analytics, 2022. Base de dados.
- COLPINI, L. M. S.; LENZI, G. G.; MARTINS, L.; GONZÁLEZ, E. A. U.; DOS SANTOS, O. A. A.; COSTA, C. M. M. Redução catalítica seletiva de NO com propano em catalisadores de V₂O₅/SiO₂, V₂O₅/TiO₂, e V₂O₅/Al₂O₃ obtidos pelo método sol-gel. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 35, n. 1, p. 139–145, 2013. DOI 10.4025/actascitechnol.v35i1.11888.
- CONDON, J. B. **Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption measurements and theory**. [S. l.: s. n.], 2014.
- DENG, Y.; XING, M.; ZHANG, J. An advanced TiO₂/Fe₂TiO₅/Fe₂O₃ triple-heterojunction with enhanced and stable visible-light-driven fenton reaction for the removal of organic pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 211, p. 157–166, 2017. DOI 10.1016/j.apcatb.2017.04.037.
- DEUS, R. C.; CORTÉS, J. A.; RAMIREZ, M. A.; PONCE, M. A.; ANDRES, J.; ROCHA, L. S. R.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z. Photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles as a function of lanthanum content. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 416–423, 2015. DOI 10.1016/j.materresbull.2015.05.006.
- DIAZ, C.; BARRERA, G.; SEGOVIA, M.; VALENZUELA, M. L.; OSIÁK, M.; O'DWYER, C. Crystallizing Vanadium Pentoxide Nanostructures in the Solid-State Using Modified Block Copolymer and Chitosan Complexes. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, n. Scheme 1, 2015. DOI 10.1155/2015/105157.
- EMELINE, A. V.; RUDAKOVA, A. V.; RYABCHUK, V. K.; SERPONE, N. Recent advances in composite and heterostructured photoactive materials for the photochemical conversion of solar energy. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 34, p. 100588, 2022. DOI 10.1016/j.cogsc.2021.100588.
- FARAHAMNDJOU, M.; ZARINKAMAR, M.; FIROOZABADI, T. Synthesis of Cerium Oxide (CeO₂) nanoparticles using simple CO-precipitation method. **Revista Mexicana de Física**, v. 62, n. 5, p. 496–499, 2016. .
- FARAHMANDJOU, M. Chemical Synthesis of Vanadium Oxide (V₂O₅) Nanoparticles Prepared by Sodium Metavanadate. **Journal of Nanomedicine Research**, v. 5, n. 1, p. 2–5, 2017. DOI 10.15406/jnmr.2017.05.00103.
- FAYAZI, M. Preparation and characterization of carbon nanotubes/pyrite nanocomposite for degradation of methylene blue by a heterogeneous Fenton reaction. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 120, p. 229–235, 2021. DOI 10.1016/j.jtice.2021.03.033.

- FERNÁNDEZ-RUBIO, J.; RODRÍGUEZ-GIL, J. L.; POSTIGO, C.; MASTROIANNI, N.; LÓPEZ, A. M.; BARCELÓ, D.; VALCÁRCEL, Y. Psychoactive pharmaceuticals and illicit drugs in coastal waters of North-Western Spain: Environmental exposure and risk assessment. **Chemosphere**, v. 224, p. 379–389, 2019. DOI 10.1016/j.chemosphere.2019.02.041.
- FERRIZZ, R. M.; WONG, G. S.; EGAMI, T.; VOHS, J. M. Structure sensitivity of the reaction of methanol on ceria. **Langmuir**, v. 17, n. 8, p. 2464–2470, 2001. DOI 10.1021/la001729o.
- FIRMINO, H. C. T.; NASCIMENTO, E. P.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Atividade Antimicrobiana de Nanopartículas de Óxido de Cério. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 2, p. 64–95, 2017.
- FLORENCE, S. S.; CAN, N. Oxalic Acid Assisted Synthesis of ZnS nanoparticles and their Optical Properties. **Results in Physics**, v. 10, p. 173–175, May 2018. DOI 10.1016/j.rinp.2018.05.041.
- FOUAD, D. E.; ZHANG, C.; EL-DIDAMONY, H.; YINGNAN, L.; MEKURIA, T. D.; SHAH, A. H. Improved size, morphology and crystallinity of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized via the precipitation route using ferric sulfate precursor. **Results in Physics**, v. 12, p. 1253–1261, Nov. 2019. DOI 10.1016/j.rinp.2019.01.005.
- GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K. G.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3–4, p. 182–192, 2010. DOI 10.1016/j.clay.2009.11.044.
- GE, F.; LI, X.; WU, M.; DING, H.; LI, X. A type II heterojunction α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ for the heterogeneous photo-Fenton degradation of phenol. **RSC Advances**, v. 12, n. 14, p. 8300–8309, 2022. DOI 10.1039/d1ra09282k.
- GIANNAKIS, S.; HENDAOU, I.; JOVIC, M.; GRANDJEAN, D.; DE ALENCASTRO, L. F.; GIRAULT, H.; PULGARIN, C. Solar photo-Fenton and UV/H₂O₂ processes against the antidepressant Venlafaxine in urban wastewaters and human urine. Intermediates formation and biodegradability assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 492–504, 2017. DOI 10.1016/j.cej.2016.09.084.
- GIANNAKIS, S.; HENDAOU, I.; RTIMI, S.; FÜRBRINGER, J. M.; PULGARIN, C. Modeling and treatment optimization of pharmaceutically active compounds by the photo-Fenton process: The case of the antidepressant Venlafaxine. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 818–828, 2017. DOI 10.1016/j.jece.2016.12.050.
- GIMENEZ, I. F.; FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L. Desenvolvimento de ecomateriais: materiais porosos para aplicação em green chemistry (Química verde). **Química Verde em Latinoamérica**, p. 110–127, 2004. DOI 10.1590/S0100 40422007000200039.
- GLOBAL MED, Brasil está entre os maiores consumidores de medicamentos. 2021. Disponível em: <https://globalmedreport.com.br/2021/05/24/brasil-esta-entre-os-maiores-consumidores-de-medicamentos/#:~:text=Dados%20do%20Panorama%20do%20Mercado,demanda%20de%20medicamentos%20do%20mundo>. Acesso em: 15 Dez. 2021.

- GOBARA, H. M.; ABOUTALEB, W. A.; HASHEM, K. M.; HASSAN, S. A.; HENEIN, S. A. A novel route for synthesis of α -Fe₂O₃-CeO₂ nanocomposites for ethanol conversion. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 1, p. 550–568, 2017. DOI 10.1007/s10853-016-0353-2.
- GOGOI, A.; NAVGIRE, M.; SARMA, K. C.; GOGOI, P. Fe₃O₄-CeO₂ metal oxide nanocomposite as a Fenton-Like heterogeneous catalyst for degradation of catechol. **Chemical Engineering Journal**, v. 311, p. 153–162, 2016. DOI 10.1016/j.cej.2016.11.086.
- GOU, Y.; CHEN, P.; YANG, L.; LI, S.; PENG, L.; SONG, S.; XU, Y. Degradation of fluoroquinolones in homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes: A review. **Chemosphere**, v. 270, p. 129481, 2021. DOI 10.1016/j.chemosphere.2020.129481.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2nd ed. New York: [s. n.], 1982. vol. 94.
- GRENFELL, J. L.; STOCK, J. W.; PATZER, B. C. A.; GEBAUER, S.; RAUER, H. Oxidation of CO on surface hematite in high CO₂ atmospheres. **Planetary and Space Science**, v. 58, n. 10, p. 1252–1257, 2010. DOI 10.1016/j.pss.2010.04.023.
- HAMOUD, H. I.; AZAMBRE, B.; FINQUENEISEL, G. Reactivity of ceria–zirconia catalysts for the catalytic wet peroxidative oxidation of azo dyes: reactivity and quantification of surface Ce(IV)-peroxo species. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 9, p. 2462–2473, 2016. DOI 10.1002/jctb.4836.
- HAN, H.; RIBONI, F.; KARLICKÝ, F.; KMENT, S.; GOSWAMI, A.; SUDHAGAR, P.; YOO, J.; WANG, L.; TOMANEC, O.; PETR, M.; HADERKA, O.; TERASHIMA, C.; FUJISHIMA, A.; SCHMUKI, P.; ZBORIL, R. α -Fe₂O₃/TiO₂ 3D Hierarchical Nanostructures for enhanced Photoelectrochemical Water Splitting. **Nanoscale**, v. 9, p. 134–142, 2016. DOI 10.1039/C6NR06908H.
- HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 39, p. 97–109, 2016. DOI 10.1016/j.jes.2015.12.003.
- HECKERT, E. G.; SEAL, S.; SELF, W. T. Fenton-like reaction catalyzed by the rare earth inner transition metal cerium. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 13, p. 5014–5019, 2008. DOI 10.1021/es8001508.
- HEIDER, M. Vanádio: A Nova fronteira da mineração no Brasil. 2015. **Usiminas - in the mine**. Available at: <https://www.inthemine.com.br/site/vanadio-a-nova-fronteira-da-mineracao-no-brasil/>. Accessed on: 16 Mar. 2022.
- HOLLMAN, J.; DOMINIC, J. A.; ACHARI, G.; LANGFORD, C. H.; TAY, J. H. Effect of UV dose on degradation of venlafaxine using UV/H₂O₂: perspective of augmenting UV units in wastewater treatment. **Environmental Technology**, v. 41, n. 9, p. 1107–1116, 2018. DOI 10.1080/09593330.2018.1521475.
- HU, Z.; METIU, H. Halogen Adsorption on CeO₂: The Role of Lewis Acid – Base Pairing. **Physical Chemistry**, v. 116, p. 6664–6671, 2012. DOI 10.1021/jp211693v.

HUSSAIN, S.; ANEGGI, E.; GOI, D. Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 3, p. 2405–2424, 2021. DOI 10.1007/s10311-021-01185-z.

İLKME, E. S.; SOYLU, P. S. G. . The role of some metal ions in enhancement of photocatalytic activity of $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ binary oxide. **Turkish journal of Chemistry**, v. 45, n. 2, p. 348–361, 2021. DOI 10.3906/kim-2008-57.

JAYARAJ, S. K.; SADISHKUMAR, V.; ARUN, T.; THANGADURAI, P. Enhanced photocatalytic activity of V_2O_5 nanorods for the photodegradation of organic dyes: A detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 85, p. 122–133, Apr. 2018. DOI 10.1016/j.mssp.2018.06.006.

JIN, M.; LONG, M.; SU, H.; PAN, Y.; ZHANG, Q.; WANG, J.; ZHOU, B.; ZHANG, Y. Magnetically separable maghemite/montmorillonite composite as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for phenol degradation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1926–1937, 2017. DOI 10.1007/s11356-016-7866-8.

JOZWIAK, W. K.; KACZMAREK, E.; MANIECKI, T. P.; IGNACZAK, W.; MANIUKIEWICZ, W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. **Applied Catalysis A: General**, v. 326, n. 1, p. 17–27, 2007. DOI 10.1016/j.apcata.2007.03.021.

JUODKAZYTĖ, J.; ŠEBEKA, B.; SAVICKAJA, I.; PAKŠTAS, V.; NAUJOKAITIS, A.; GRIGUCEVIČIENĖ, A. Study on charge transfer processes in thin-film heterojunction between cuprous oxide and hematite. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 80, p. 56–62, Oct. 2018. DOI 10.1016/j.mssp.2018.02.020.

KAKAVANDI, B.; TAKDASTAN, A.; POURFADAKARI, S.; AHMADMOAZZAM, M.; JORFI, S. Heterogeneous catalytic degradation of organic compounds using nanoscale zero-valent iron supported on kaolinite: Mechanism, kinetic and feasibility studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 96, p. 329–340, Mar. 2019. DOI 10.1016/j.jtice.2018.11.027.

KALAL, S.; SINGH CHAUHAN, N. P.; AMETA, N.; AMETA, R.; KUMAR, S.; PUNJABI, P. B. Role of copper pyrovanadate as heterogeneous photo-Fenton like catalyst for the degradation of neutral red and azure-B: An eco-friendly approach. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 12, p. 2183–2191, 2014. DOI 10.1007/s11814-014-0142-z.

KHAN, S.; SIDDIQUE, R.; LI, H.; ALI, A.; SHEREEN, M. A.; BASHIR, N.; XUE, M. Impact of coronavirus outbreak on psychological health. **Journal of Global Health**, v. 10, n. 1, p. 1–6, 2020. DOI 10.7189/JOGH.10.010331.

KHOIROH, L. M.; AL-CHABIB, M. N.; PRASETYO, A. Synthesis and characterization of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) from lathe waste using co-precipitation -calcination method. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 578, n. 1, 2019. DOI 10.1088/1757-899X/578/1/012004.

- KUMAR, M. P.; THIRIPURANTHAGAN, S. S.; KUMAR, G.; PUGAZHENDHI, A.; VIJAYAN, S. R.; ESPARZA, R.; ABE, H.; KRISHNAN, S. K. Pt Nanoparticles Supported on Mesoporous CeO₂ Nanostructures Obtained through Green Approach for Efficient Catalytic Performance toward Ethanol Electro-oxidation. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 12, p. 11290–11299, 2017. DOI 10.1021/acssuschemeng.7b02019.
- KUMAR, S.; QADIR, A.; MAURY, F.; BAHLOWANE, N. Visible Thermo-chromism in Vanadium Pentoxide Coatings. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 25, p. 21447–21456, 2017. DOI 10.1021/acsami.7b04484.
- KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 7, p. 1467–1476, 2002. DOI 10.1021/es011109p.
- LAN, H.; WANG, A.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J. Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe₂O₃ supported on activated carbon fiber. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 167–172, 2015. DOI 10.1016/j.jhazmat.2014.10.057.
- LASSOUED, A.; DKHIL, B.; GADRI, A.; AMMAR, S. Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. **Results in Physics**, v. 7, p. 3007–3015, 2017. DOI 10.1016/j.rinp.2017.07.066.
- LE, T. K.; KANG, M.; HAN, S. W.; KIM, S. W. Highly intense room-temperature photoluminescence in V₂O₅ nanospheres. **RSC Advances**, v. 8, p. 41317–41322, 2018. DOI 10.1039/c8ra06861e.
- LE, T. K.; KANG, M.; KIM, S. W. Review article A review on the optical characterization of V₂O₅ micro-nanostructures. **Ceramics International**, v. 45, n. 13, p. 15781–15798, 2019. DOI 10.1016/j.ceramint.2019.05.339.
- LE, T. K.; KANG, M.; TRAN, V. T.; WON, S. Materials Science in Semiconductor Processing Relation of photoluminescence and sunlight photocatalytic activities of pure V₂O₅ nanohollows and V₂O₅/RGO nanocomposites. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 100, p. 159–166, Apr. 2019. DOI 10.1016/j.mssp.2019.04.047.
- LI, F.; JIAN, J.; XU, Y.; WANG, S.; WANG, H.; WANG, H. Recent advances on interfacial engineering of hematite photoanodes for viable photo-electrochemical water splitting. **Engineering Reports**, v. 3, n. 6, p. 1–32, 2021. DOI 10.1002/eng2.12387.
- LI, Q.; WANG, A.; LONG, K.; HE, Z.; CHA, R. Modified Fenton Oxidation of Cellulose Fibers for Cellulose Nanofibrils Preparation. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 1, p. 1129–1136, 2019. DOI 10.1021/acssuschemeng.8b04786.
- LI, X.; WANG, Z.; ZHANG, Z.; CHEN, L.; CHENG, J.; NI, W.; WANG, B.; XIE, E. Light Illuminated α -Fe₂O₃/Pt Nanoparticles as Water Activation Agent for. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–7, 2015. DOI 10.1038/srep09130.

- LIN, Z. R.; ZHAO, L.; DONG, Y. H. Quantitative characterization of hydroxyl radical generation in a goethite-catalyzed Fenton-like reaction. **Chemosphere**, v. 141, p. 7–12, 2015. DOI 10.1016/j.chemosphere.2015.05.066.
- LIU, Y.; JIN, W.; ZHAO, Y.; ZHANG, G.; ZHANG, W. Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 642–652, 2017. DOI 10.1016/j.apcatb.2017.01.075
- LIU, J.; WANG, Y.; WANG, L.; TIAN, H.; ZENG, Y. Controllable assembly of sandwich-structured SnO₂/Fe₂O₃ multilayer nanosheets for high sensitive acetone detection. **Materials Letters**, v. 221, p. 57–61, 2018. DOI 10.1016/j.matlet.2018.03.084.
- LIU, M.; SU, B.; TANG, Y.; JIANG, X.; YU, A. Recent advances in nanostructured vanadium oxides and composites for energy conversion. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 23, p. 1–34, 2017. DOI 10.1002/aenm.201700885.
- LIU, X.; ZHOU, K.; WANG, L.; WANG, B.; LI, Y. Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 9, p. 3140–3141, 2009. DOI 10.1021/ja808433d.
- LIU, Y.; ZHANG, J.; YIN, Y. Removal of Hg⁰ from Flue Gas Using Two Homogeneous Photo-Fenton-Like Reactions Yangxian. **AIChE Journal**, v. 61, n. 4, p. 1322–1333, 2015. DOI 10.1002/aic.14727.
- LUBEJ, M.; KALČIKOVA, G.; PLAZL, I.; GOTVAJN, A. Ž. Feasibility of Carbon Nanofiber Catalyst Support for the Heterogeneous Fenton Process. **Journal of Environmental Engineering**, v. 142, n. 4, p. 04016006, 2016. DOI 10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001053.
- MA, L.; LI, J.; LI, J. J.; LIU, M.; YAN, D. Z.; SHI, W. Y.; XU, G. Occurrence and source analysis of selected antidepressants and their metabolites in municipal wastewater and receiving surface water. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 20, n. 7, p. 1020–1029, 2018. DOI 10.1039/c8em00077h.
- MAEZONO, T.; TOKUMURA, M.; SEKINE, M.; KAWASE, Y. Chemosphere Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process : Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. **Chemosphere**, v. 82, n. 10, p. 1422–1430, 2011. DOI 10.1016/j.chemosphere.2010.11.052.
- MALLESHAPPA, J.; NAGABHUSHANA, H.; PRASAD, B. D.; SHARMA, S. C.; VIDYA, Y. S.; ANANTHARAJU, K. S. Structural, photoluminescence and thermoluminescence properties of CeO₂ nanoparticles. **Optik**, v. 127, n. 2, p. 855–861, 2016. DOI 10.1016/j.ijleo.2015.10.114. A
- MANIKANDAN, A.; VIJAYA, J. J.; KENNEDY, L. J. Structural, optical and magnetic properties of porous α -Fe₂O₃ nanostructures prepared by rapid combustion method. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, n. 4, p. 2986–2992, 2013. DOI 10.1166/jnn.2013.7402.

- MANTLIKOVA, A.; BITTOVA, B.; BURIANOVA, S.; VEJPRAVOVA, J.; NIZNANSKY, D.; HOLEC, P. Magnetic Properties of Doped CeO₂ Nanoparticles and CeO₂-Fe₂O₃ Mixed Oxides. **Manufacturing Engineering**, v. 34, n. 2, p. 130–136, 2012. DOI 10.1039/C6RA23063F .
- JÚNIOR, A. C. M.; FERREIRA, B.; LAMARCA, R. S.; GOMES DE LIMA, P. C. F. Automated method to determine pharmaceutical compounds in wastewater using on-line solid-phase extraction coupled to LC-MS / MS. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 413, n. 20, p. 5–7, 2021. DOI 10.1007/s00216-021-03481-7. .
- MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cerium: Catalytic properties, technological and environmental applications. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001–2006, 2007. DOI 10.1590/s0100-40422007000800035.
- MATERIALS PROJECT, The Materials project [S.I.]: Materials project.org, 2022. Base de dados.
- MENDONÇA, V. R. de; AVANSI, W.; ARENAL, R.; RIBEIRO, C. A building blocks strategy for preparing photocatalytically active anatase TiO₂/rutile SnO₂ heterostructures by hydrothermal annealing. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 454–459, 2017. DOI 10.1016/j.jcis.2017.06.024.
- MOLINA, C. B.; SANZ-SANTOS, E.; BOUKHEMKHEM, A.; BEDIA, J.; BELVER, C.; RODRIGUEZ, J. J. Removal of emerging pollutants in aqueous phase by heterogeneous Fenton and photo-Fenton with Fe₂O₃-TiO₂-clay heterostructures. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 31, p. 38434–38445, 2020. DOI 10.1007/s11356-020-09236-8.
- MONFORT, O.; PETRISKOVÁ, P. Binary and ternary vanadium oxides: General overview, physical properties, and photochemical processes for environmental applications. **Processes**, v. 9, n. 2, p. 1–57, 2021. DOI 10.3390/pr9020214.
- MONTINI, T.; MELCHIONNA, M.; MONAI, M.; FORNASIERO, P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 10, p. 5987–6041, 2016. DOI 10.1021/acs.chemrev.5b00603.
- MORA-MENDOZA, E. Y.; SARMIENTO SANTOS, A.; VERA LÓPEZ, E.; DROZD, V.; DURYGIN, A.; CHEN, J.; SAXENA, S. K. Iron oxides as efficient sorbents for CO₂ capture. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 3, p. 2944–2956, 2019. DOI 10.1016/j.jmrt.2019.05.002.
- MUNOZ, M.; PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 249–265, 2015. DOI 10.1016/j.apcatb.2015.04.003.
- NAJAF, Z.; NGUYEN, D. L. T.; CHAE, S. Y.; JOO, O. S.; SHAH, A. U. H. A.; VO, D. V. N.; NGUYEN, V. H.; LE, Q. Van; RAHMAN, G. Recent trends in development of hematite (α-Fe₂O₃) as an efficient photoanode for enhancement of photoelectrochemical hydrogen production by solar water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 45, p. 23334–23357, 2021. DOI 10.1016/j.ijhydene.2020.07.111.

NEWSWIRE, G. Global Antidepressants Market (2020 to 2030) - COVID-19 Implications and Growth. Apr. 2020. Disponível em: <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/04/21/2019282/0/en/Global-Antidepressants-Market-2020-to-2030-COVID-19-Implications-and-Growth.html#:~:text=The global antidepressants market is,impact on the global economy. Acesso em: 3 Mar. 2022.>

NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: A review. **RSC Advances**, v. 5, n. 51, p. 40552–40577, 2015. DOI 10.1039/c5ra02023a.

NISHI, Y.; INAGAKI, M. **Gas Adsorption/Desorption Isotherm for Pore Structure Characterization**. [S. l.]: Tsinghua University Press Limited, 2016. DOI 10.1016/b978-0-12-805256-3.00011-8.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005. DOI 10.1016/j.talanta.2004.10.001.

OLIVEIRA, R. S.; DE OLIVEIRA, S. C.; ALVES, O. C.; SEMAAN, F. S.; PONZIO, E. A. Electrochromic behavior of vanadium oxide nanostructures synthesized by melt sonoquenching. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1876–1892, 2015. DOI 10.5935/1984-6835.20150109.

OLIVEIRA, L. C. A. Revisão Óxido de Ferro. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013. DOI 10.1590/S0100-40422013000100022.

OMS. Depression. 2 Mar. 2022. https://www.who.int/health-topics/depression#tab=tab_1. Disponível em : https://www.who.int/health-topics/depression#tab=tab_1. Acesso em: 2 Mar. 2022.

OZAMIZ-ETXEBARRIA, N.; DOSIL-SANTAMARIA, M.; PICAZA-GORROCHATEGUI, M.; IDOAGA-MONDRAGON, N. Stress, anxiety, and depression levels in the initial stage of the COVID-19 outbreak in a population sample in the northern Spain. **Cadernos de Saude Publica**, v. 36, n. 4, p. 1–9, 2020. DOI 10.1590/0102-311X00054020.

PARWAIZ, S.; KHAN, M. M.; PRADHAN, D. CeO₂-based nanocomposites: An advanced alternative to TiO₂ and ZnO in sunscreens. **Materials Express**, v. 9, n. 3, p. 185–202, 2019. DOI 10.1166/mex.2019.1495.

PATEL, M.; KUMAR, R.; KISHOR, K.; MLSNA, T.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D. Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 6, p. 3510–3673, 2019. DOI 10.1021/acs.chemrev.8b00299.

PEREIRA, A. M. P. T.; SILVA, L. J. G.; LARANJEIRO, C. S. M.; MEISEL, L. M.; LINO, C. M.; PENA, A. Human pharmaceuticals in Portuguese rivers: The impact of water scarcity in the environmental risk. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 1182–1191, 2017. DOI 10.1016/j.scitotenv.2017.07.200.

- PHAM, A. L. T.; LEE, C.; DOYLE, F. M.; SEDLAK, D. L. A silica-supported iron oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 23, p. 8930–8935, 2009. DOI 10.1021/es902296k.
- PHILIP, J. M.; ARAVIND, U. K.; ARAVINDAKUMAR, C. T. Emerging contaminants in Indian environmental matrices – A review. **Chemosphere**, v. 190, p. 307–326, 2018. DOI 10.1016/j.chemosphere.2017.09.120.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006. DOI 10.1080/10643380500326564.
- POURAN, R. S.; ABDUL RAMAN, A. A.; WAN DAUD, W. M. A. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24–35, 2014. DOI 10.1016/j.jclepro.2013.09.013.
- PRIEUR, D.; BONANI, W.; POPA, K.; WALTER, O.; KRIEGSMAN, K. W.; ENGELHARD, M. H.; GUO, X.; ELOIRDI, R.; GOUDER, T.; BECK, A.; VITOVA, T.; SCHEINOST, A. C.; KVASHNINA, K.; MARTIN, P. Size Dependence of Lattice Parameter and Electronic Structure in CeO₂ Nanoparticles. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 8, p. 5760–5767, 2020. DOI 10.1021/acs.inorgchem.0c00506.
- RABEEA, S. A.; MERCHANT, H. A.; KHAN, M. U.; KOW, C. S.; SYED, &. HASAN, S. Surging trends in prescriptions and costs of antidepressants in England amid COVID-19. **DARU Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 29, p. 217–221, 2021. DOI 10.1007/s40199-021-00390-z/Published.
- RAJABOOPATHI, S.; THAMBIDURAI, S. Heterostructure of CdO-ZnO nanoparticles intercalated on PANI matrix for better thermal and electrochemical performance. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 59, p. 56–67, Nov. 2017. DOI 10.1016/j.mssp.2016.11.040.
- REZKA, P.; BALCERZAK, W. Occurrence of antidepressants – From wastewater to drinking water. **Environmental engineering**, v. 1-S, p. 145–155, 2016. DOI 10.4467/2353737XCT.16.204.5953.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004. DOI 10.1590/S0100-40422004000500017.
- RIGO, C.; SEVERO, E. C.; MAZUTTI, M. A.; DOTTO, G. L.; JAHN, L. S.; GUNDEL, A.; LUCCHESI, M. M.; CHIAVONE-FILHO, O.; FOLETTO, E. L. Preparation of Nickel Ferrite / Carbon Nanotubes Composite by Microwave Irradiation. **Materials research**, v. 20, n. 1, p. 311–316, 2017. DOI 10.1590/1980-5373-MR-2016-0672.
- RODENBOUGH, P. P.; CHAN, S. W. Crystallite-size dependency of the pressure and temperature response in nanoparticles of magnesia. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 19, n. 7, 2017. DOI 10.1007/s11051-017-3922-7.

- RODRIGUES, A.; BORGES, F. O.; PISSARRA, V.; LUÍSA MAULVAULT, A.; PAULA, J. R.; BISPO, R.; ROSA, R. First indication of deleterious impacts in white-seabream larvae (*Diplodus sargus*) survival and behaviour following acute venlafaxine exposure. **Ecotoxicology**, v. 28, n. 6, p. 612–618, 2019. DOI 10.1007/s10646-019-02057-7.
- ROHINI, B. S.; NAGABHUSHANA, H.; DARSHAN, G. P.; BASAVARAJ, R. B.; SHARMA, S. C.; SUDARMANI, R. Fabricated ceo2 nanopowders as a novel sensing platform for advanced forensic, electrochemical and photocatalytic applications. **Applied Nanoscience (Switzerland)**, v. 7, n. 8, p. 815–833, 2017. DOI 10.1007/s13204-017-0611-x.
- ROJAS-MANTILLA, H.D.; AYALA-DURÁN, S. C.; PUPO NOGUEIRA, R. F. Parameters affecting LED photoreactor efficiency in a heterogeneous photo-Fenton process using iron mining residue as catalyst. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 54, n. 13, 2019. DOI 10.1080/10934529.2019.1640579.
- ROJAS-MANTILLA, Hernán D.; AYALA-DURAN, S. C.; PUPO NOGUEIRA, R. F. Modification of a Brazilian natural clay and catalytic activity in heterogeneous photo-Fenton process. **Chemosphere**, v. 291, p. 132966, Nov. 2022. DOI 10.1016/j.chemosphere.2021.132966.
- ROJAS-MANTILLA, Hernán D.; AYALA-DURAN, S. C.; PUPO NOGUEIRA, R. F. Nontronite mineral clay N_{Au}-2 as support for hematite applied as catalyst for heterogeneous photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 277, 2021. DOI 10.1016/j.chemosphere.2021.130258.
- SAN MARTÍN, S.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Unravelling the mechanisms that drive the performance of photocatalytic hydrogen production. **Catalysts**, v. 10, n. 8, p. 1–27, 2020. DOI 10.3390/catal10080901.
- SANDELL, E. B. **Colorimetric determination of trace of metals**. 3rd ed. New York: [s. n.], 1959.
- SANTOS, T. R. T.; MATEUS, G. A. P.; SILVA, M. F.; MIYASHIRO, C. S.; NISHI, L.; DE ANDRADE, M. B.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R. Evaluation of Magnetic Coagulant (A-Fe₂O₃-MO) and its Reuse in Textile Wastewater Treatment. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 229, n. 3, 2018. DOI 10.1007/s11270-018-3747-8.
- SANTOS, M. S. A. N. **Utilização da sacarose no crescimento de filmes de óxido de vanádio via spray-pirólise**. São Cristovão- CE. 2014. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de pós graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2014.
- SCHLÜSENER, M. P.; HARDENBICKER, P.; NILSON, E.; SCHULZ, M.; VIERGUTZ, C.; TERNES, T. A. Occurrence of venlafaxine, other antidepressants and selected metabolites in the Rhine catchment in the face of climate change. **Environmental Pollution**, v. 196, p. 247–256, 2015. DOI 10.1016/j.envpol.2014.09.019.
- SCHMAL, M. **Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications**. Rio de Janeiro: [s. n.], 2016. DOI 10.1007/978-3-319-09250-8_10.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron Oxides in the Laboratory (Second Edition)**. [S. l.: s. n.], 2001.

SCIRÈ, S.; PALMISANO, L. **Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications**. [S. l.: s. n.], 2020. DOI 10.1016/b978-0-12-815661-2.00001-3.

SHALIUTINA-KOLEŠOVÁ, A.; SHALIUTINA, O.; NIAN, R. The effects of environmental antidepressants on macroinvertebrates : a mini review. **Water and Environmental Journal Promoting Sustainable Solutions**, v. 0, p. 153–159, 2019. DOI 10.1111/wej.12448.

SILVA, A.; ROMACHO, J.; STAWIN, W.; SANTOS, L. H.; FIGUEIREDO, S. A.; FREITAS, O. M.; DELERUE-MATOS, C. Adsorption of Fluoxetine and Venlafaxine onto the Marine Seaweed *Bifurcaria bifurcata*. **Environmental engineering Science**, 2019. DOI 10.1089/ees.2018.0332.

SILVA, T. P.; RAUBACH, C. W.; ULLMANN, M. A.; CARREÑO, N. L. V.; CAVA, S.; GONÇALVES, M. R. F.; NUNES, R. Development and characterization of nanocoated particles based on halloysite nanoclay. *Cerâmica*, v. 57, p. 115–121, 2011. DOI 10.1590/S0366-69132011000100015.

SIVALINGAM, J. R.; KAIT, C. F.; WILFRED, C. D. CeO₂-TiO₂ photocatalyst: Ionic liquid-mediated synthesis, characterization, and performance for diisopropanolamine visible light degradation. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 13, n. 1, p. 170–178, 2018. DOI 10.9767/bcrec.13.1.1396.170-178.

SOARES, O. S. G. P.; RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M.; PEREIRA, M. F. R. Heterogeneous fenton-like degradation of p-nitrophenol over tailored carbon-based materials. **Catalysts**, v. 9, n. 3, 2019. DOI 10.3390/catal9030258.

SULTANA, S.; MANSINGH, S.; PARIDA, K. M. Rational design of light induced self healed Fe based oxygen vacancy rich CeO₂ (CeO₂NS-FeOOH/Fe₂O₃) nanostructure materials for photocatalytic water oxidation and Cr(vi) reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 24, p. 11377–11389, 2018. DOI 10.1039/c8ta02539h.

TARR, M. A. Methods for Pollutant Degradation. In: CRC PRESS (ed.). **Chemical Degradation Methods for Waster and pollutants**. 1st ed. New York: [s. n.], 2003. p. 32. DOI 10.1201/9780203912553.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Physica status solidi**, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966. DOI 10.1002/pssb.19660150224.

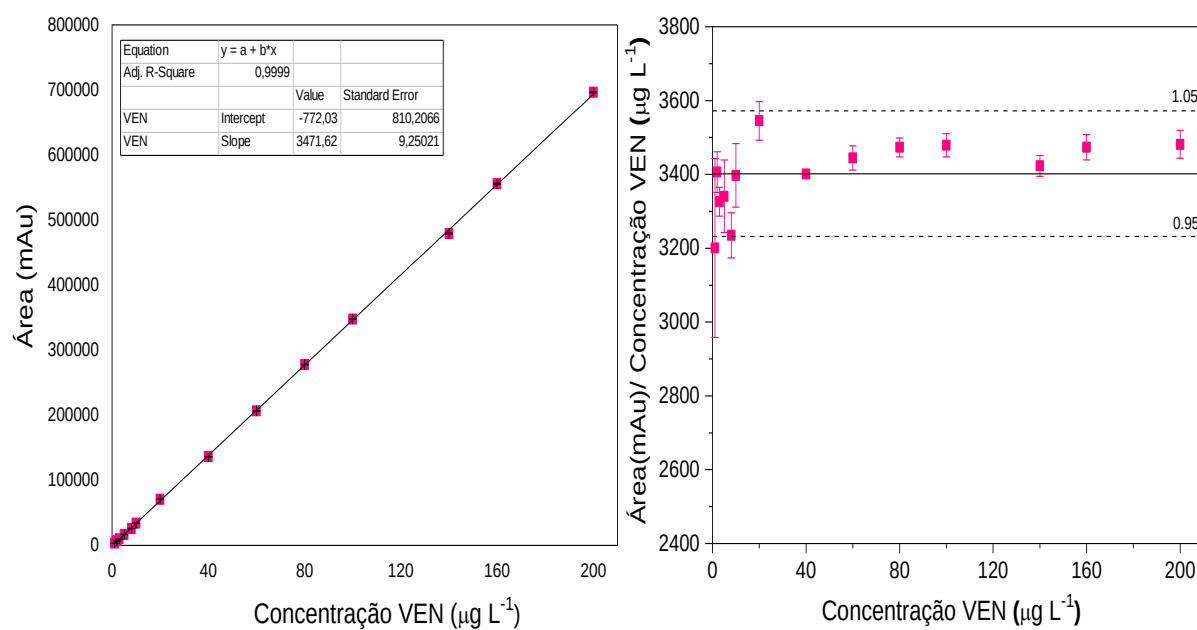
THOMPSON, W. A.; SHVARTSBURD, Z.; VIJAYAN, M. M. Sex-Specific and Long-Term Impacts of Early-Life Venlafaxin Exposure in Zebrafish. **Biology**, v. 11, n. 2, p. 250, 2022. DOI 10.3390/biology11020250.

VALÁŠKOVÁ, M.; TOKARSKÝ, J.; PAVLOVSKÝ, J.; PROSTĚJOVSKÝ, T.; KOČÍ, K. α-Fe₂O₃ nanoparticles/vermiculite clay material: Structural, optical and photocatalytic properties. **Materials**, v. 12, n. 11, p. 1–16, 2019. DOI 10.3390/ma12111880.

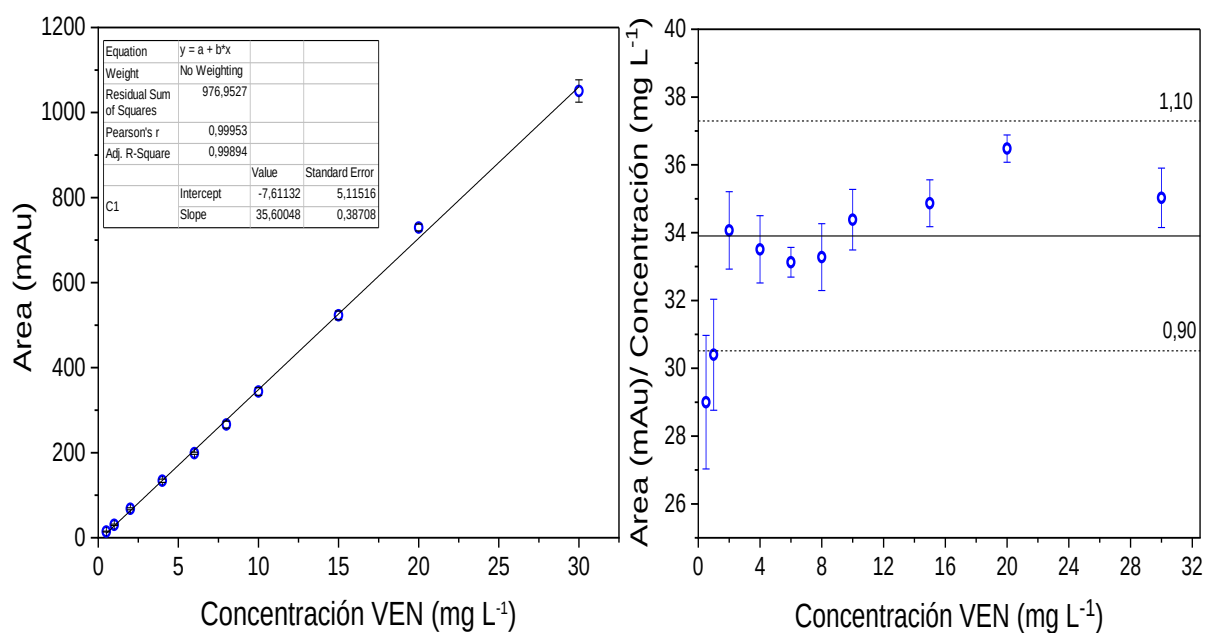
- VELOSO, C. H.; FILIPPOV, L. O.; FILIPPOVA, I. V.; OUVARD, S.; ARAUJO, A. C. Adsorption of polymers onto iron oxides: Equilibrium isotherms. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 1, p. 779–788, 2020. DOI 10.1016/j.jmrt.2019.11.018.
- VIGNESH, S.; SUGANTHI, S.; SRINIVASAN, M.; TAMILMANI, A.; SUNDAR, J. K.; GEDI, S.; PALANIVEL, B.; SHAIKH, S. F.; UBAIDULLAH, M.; RAZA, M. K. Investigation of heterojunction between α -Fe₂O₃/V₂O₅ and g-C₃N₄ ternary nanocomposites for upgraded photo-degradation performance of mixed pollutants: Efficient dual Z-scheme mechanism. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 902, p. 163705, 2022. DOI 10.1016/j.jallcom.2022.163705.
- VITA, A. Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. **Catalysts**, v. 10, n. 5:576, p. 5–8, 2020. DOI 10.3390/catal10050576 .
- VOVCHOK, D.; GUILD, C. J.; DISSANAYAKE, S.; LLORCA, J.; STAVITSKI, E.; LIU, Z.; PALOMINO, R. M.; WALUYO, I.; LI, Y.; FRENKEL, A. I.; RODRIGUEZ, J. A.; SUIB, S. L.; SENANAYAKE, S. D. In Situ Characterization of Mesoporous Co/CeO₂ Catalysts for the High-Temperature Water-Gas Shift. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 16, p. 8998–9008, 2018. DOI 10.1021/acs.jpcc.8b01271.
- WACHS, I. E. Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 33, p. 11762–11769, 2013. DOI 10.1039/c3dt50692d.
- WANG, C.; LU, C.; SHIEU, F.; SHIH, H. C. Structure and Photoluminescence Properties of Thermally. **Materials (Basel)**, v. 14, n. 2, p. 1–11, 2021. DOI 10.3390/ma14020359.
- WANG, J.-C.; ZHANG, L.; FANG, W.-X.; REN, J.; LI, Y.-Y.; YAO, H.-C.; WANG, J.; LI, Z. Enhanced Photoreduction CO₂ Activity over Direct Z-Scheme α -Fe₂O₃/Cu₂O Heterostructures under Visible Light Irradiation. **Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 16, p. 8931–8639, 2015. DOI 10.1021/acsami.5b00822.
- WANG, X.; ZUO, C.; JIA, L.; LIU, Q.; GUO, X.; JING, X.; WANG, J. Synthesis of sandwich-like vanadium pentoxide/carbon nanotubes composites for high performance supercapacitor electrodes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 708, p. 134–140, 2017. DOI 10.1016/j.jallcom.2017.02.306.
- WANG, Y.; SHEN, X.; CHEN, F. Improving the catalytic activity of CeO₂/H₂O₂ system by sulfation pretreatment of CeO₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 381, p. 38–45, 2014. DOI 10.1016/j.molcata.2013.10.003.
- WARDMAN, P.; CANDEIAS, L. P. Fenton Chemistry : Introduction. **Radiation Research**, v. 145, n. 5, p. 523–531, 1996. DOI 10.2307/3579270.
- XAVIER, S.; GANDHIMATHI, R.; NIDHEESH, P. V.; RAMESH, S. T. Comparison of homogeneous and heterogeneous Fenton processes for the removal of reactive dye Magenta MB from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 1, p. 109–118, 2015. DOI 10.1080/19443994.2013.844083.
- XU, L.; WANG, J. Magnetic nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ composite as an efficient fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 18, p. 10145–10153, 2012. DOI 10.1021/es300303f.

- YANG, J.; QIANG, M.; LI, W.; FU, W.; LON, Z.; LEI, J. Effect of nanoV2O5, nanoFe2O3 and nanoV2O5/Fe2O3 on selective catalytic reduction of NO over a modified AC catalyst. **Technology, Gas and Coal**, v. 11, n. 4, p. 387–396, 2016. DOI 10.1504/IJOGCT.2016.075106.
- YANG, Z.; CHEN, J. Preparation, characterization and adsorption performance of reed biochar. **Chemical Engineering Transactions**, v. 62, p. 1243–1248, 2017. DOI 10.3303/CET1762208.
- ZANG, C.; YU, K.; HU, S.; CHEN, F. Adsorption-depended Fenton-like reaction kinetics in CeO2-H2O2 system for salicylic acid degradation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 553, p. 456–463, May. 2018. DOI 10.1016/j.colsurfa.2018.05.100.
- ZHANG, L.; JIANG, C.; WU, C.; JU, H.; JIANG, G.; LIU, W.; ZHU, C.; CHEN, T. V2O5 as Hole Transporting Material for Efficient All Inorganic Sb2S3 Solar Cells. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 32, p. 27098–27105, 2018. DOI 10.1021/acsami.8b09843.
- ZHANG, Z.; NAGASHIMA, H.; TACHIKAWA, T. Ultra-Narrow Depletion Layers in a Hematite Mesocrystal-Based Photoanode for Boosting Multihole Water Oxidation. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 59, n. 23, p. 9047–9054, 2020. DOI 10.1002/anie.202001919.
- ZHAO, L.; LIN, Z.; MA, X.; DONG, Y. Catalytic activity of different iron oxides : Insight from pollutant degradation and hydroxyl radical formation in heterogeneous Fenton-like systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 352, p. 343–351, Nov. 2018. DOI 10.1016/j.cej.2018.07.035.
- ZHONG, W.; HUANG, J.; LIANG, S.; LIU, J.; LI, Y.; CAI, G.; JIANG, Y.; LIU, J. New Prelithiated V2O5 Superstructure for Lithium-Ion Batteries with Long Cycle Life and High Power. **ACS Energy Letters**, v. 5, n. 1, p. 31–38, 2020. DOI 10.1021/acsenergylett.9b02048.
- ZHU, H.; ZHANG, H.; YANG, T.; ZHOU, L. P-type α -Fe₂O₃ hexagonal nanosheets : Synthesis and aniline-sensing performance. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: **Journal of Materials: design and applications**, v. 0, n. 0, p. 1–9, 2021. DOI 10.1177/14644207211022773.
- ZHU, Y.; ZHU, R.; XI, Y.; ZHU, J.; ZHU, G.; HE, H. Strategies for enhancing the heterogeneous fenton catalytic reactivity: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 255, May. 2019. DOI 10.1016/j.apcatb.2019.05.041.
- ZHUANG, Y.; SHI, B. Polymer hydrogels with enhanced stability and heterogeneous Fenton activity in organic pollutant removal. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 85, p. 147–155, 2019. DOI 10.1016/j.jes.2019.05.022.
- ZIEGLER, M.; BANET, M.; BAUER, R.; KÖHLER, H.; STEPINSKI, S.; TISLER, S.; HUHN, C.; ZWIENER, C.; TRIEBSKORN, R. Behavioral and Developmental Changes in Brown Trout After Exposure to the Antidepressant Venlafaxine. v. 8, Jan. 2021. DOI 10.3389/fenvs.2020.586584.
- ZOU, K.; WU, Y.; ZHAO, J.; WU, L. Synthesis and luminescence properties of Ce⁴⁺-doped ZnO. **Advanced Materials Research**, v. 148–149, p. 832–836, 2011. DOI 10.4028/www.scientific.net/AMR.148-149.832.

ANEXO A- Curva analítica da venlafaxina (VEN) usando cromatografia líquida de alta eficiência com detetor de fluorescência (CLAE-FLU).



ANEXO B- Curva analítica da Venlafaxina (VEN) usando cromatografia líquida de alta eficiência com detetor de arranjo de diodos (CLAE-DAD).



ANEXO C- Curva analítica da 7-hidroxycumarina para a determinação de radical hidroxila usando CLAE-FLU