

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 29/10/2023.

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 VEN 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.

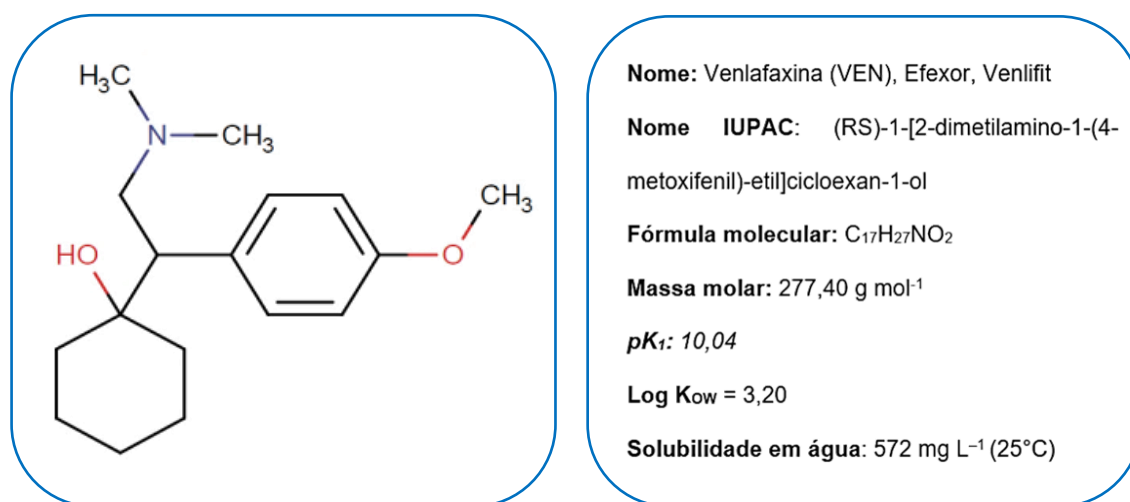


Figura 1- Estrutura e propriedades químicas da venlafaxina.

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-Zacarias *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 micropoluinte, 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.

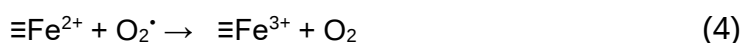
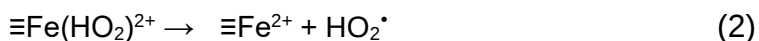
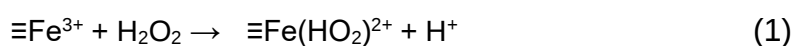
O processo Fenton é baseado na geração de espécies transientes como o radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$) ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) de alto poder oxidante, a partir da decomposição direta de moléculas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de sais de ferro ($\text{Fe}^{2+}/^{3+}$) em solução. 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

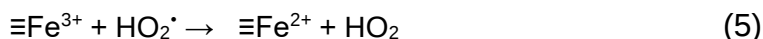
entre suas desvantagens encontrasse uma restrita faixa de pH (2,8 - 3,5) onde o processo resulta efetivo, além da formação de lodos de ferro como produto de reação (GOU *et al.*, 2021; WARDMAN; CANDEIAS, 1996).

1.2.1 Processo Fenton heterogêneo

Além dos sais de ferro, existem materiais que são também excelentes catalisadores e que permitem a formação de $\text{HO}^\bullet$, 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 $\text{HO}^\bullet$ e $\text{HO}_2^\bullet$ (Equações 1 – 6), a partir da ativação de H_2O_2 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 semicondutor 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.

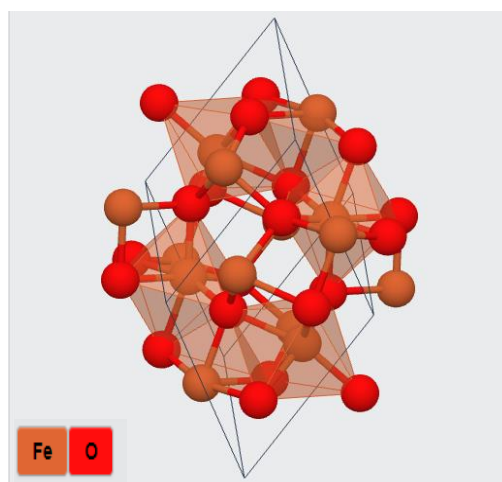


Figura 2- Estrutura trigonal ou romboédrica da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
Fonte: Adaptado de Materials project (2022).

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).

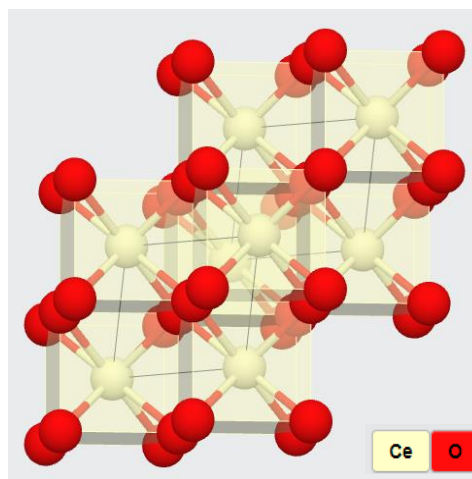


Figura 3- Estrutura cúbica (tipo fluorita) do óxido de cério (CeO_2)

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 $\equiv\text{Ce}^{3+} \cdot (\text{O}_2)^{2-}$;
- (c) Oxidação rápida $\equiv\text{Ce}^{3+} \cdot (\text{O}_2)^{2-}$ por excesso de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$, formando $\equiv\text{Ce}^{4+} \cdot (\text{O}_2)^{2-}$;
- (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).

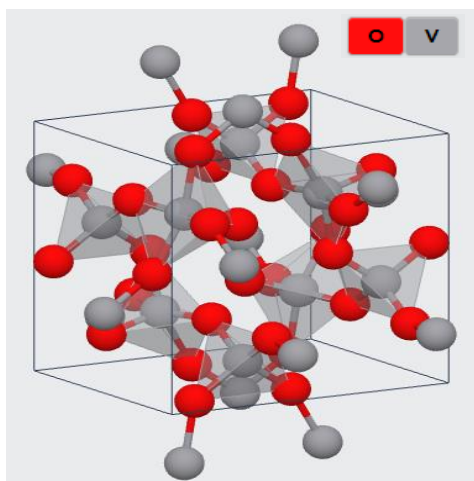


Figura 4- Estrutura cristalina ortorrômbica da célula unitária de pentóxido de vanádio (V_2O_5)
Fonte: Adaptado de Materials project (2022).

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).

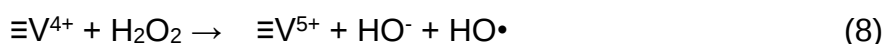
Sua aplicação em processos fotocatalíticos se deve à sua capacidade de incorporação de defeitos de oxigênio (vacâncias), assim como a sua propriedade de formar óxidos de valência mista. Essas vacâncias são consideradas sítios ativos e sua formação está relacionada com a capacidade de oxirredução do catalisador. 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 semicondutor (Figura 5a). A partir da fotoativação os e^- (elétrons) e h^+ (lacunas) se acumulam nos níveis da BC e BV do semicondutor 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 semicondutor 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 (semicondutor) 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).

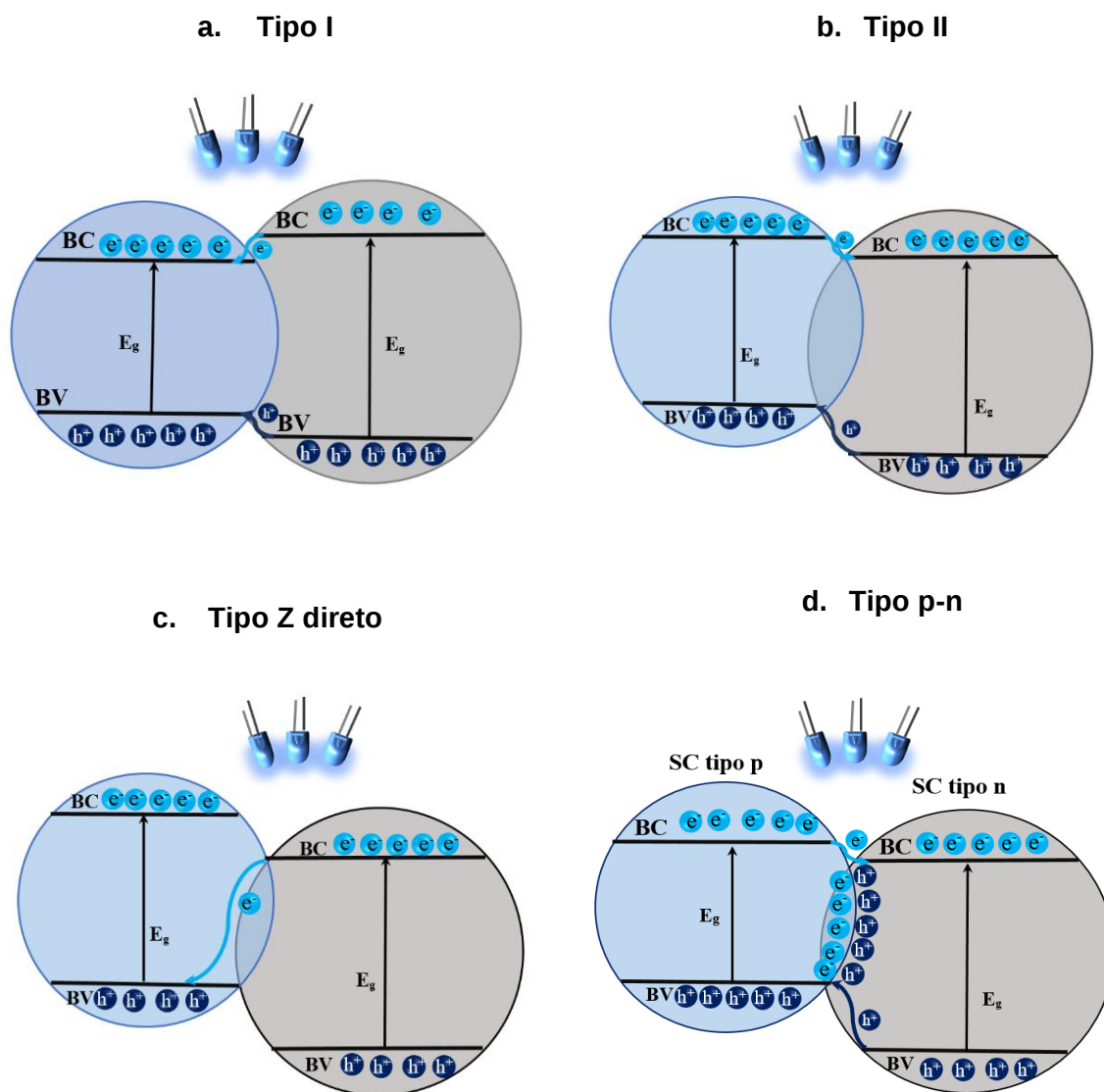


Figura 5- Classificação de heteroestruturas **a.** Tipo I (straddling) **b.** Tipo II **c.** Tipo Z- direto e **d.** Tipo p-n

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.

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.; SHVARTS BURD, 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/acsenerylett.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.