



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE
PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



MARISTELA APARECIDA DARIZ

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE
 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2\text{-Nd}$ PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE
CLORIDRATO DE PROPRANOLOL EM MEIO AQUOSO**

Dissertação de Mestrado

**Pato Branco
2022**

MARISTELA APARECIDA DARIZ

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE Fe₃O₄@TiO₂-Nd PARA
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CLORIDRATO DE PROPRANOLOL
EM MEIO AQUOSO**

**Synthesis of magnetic nanoparticles of Fe₃O₄@TiO₂-Nd for photocatalytic
degradation of propranolol hydrochloride in aqueous medium**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do Título de Mestre em Tecnologia
de Processos Químicos e Bioquímicos da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR)

Orientador: Dr. Rodrigo Brackmann.

Coorientador: Dr. Gustavo Lopes Colpani.

Pato Branco

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Creative Commons Atribuição, Não Comercial, Não para Obras Derivadas (CC BY NC ND): "Esta é a mais restritiva das seis licenças principais *Creative Commons*. Permite apenas que outros façam *download* dos trabalhos licenciados e os compartilhem desde que atribuam crédito ao autor, mas sem que possam alterá-los de nenhuma forma ou utilizá-los para fins comerciais.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Pato Branco**



MARISTELA APARECIDA DARIZ

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FE₃O₄@TiO₂-ND PARA
DEGRADAÇÃO
FOTOCATALÍTICA DE CLORIDRATO DE PROPRANOLOL EM MEIO AQUOSO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos.

Data de aprovação: 27 de abril de 2022

Dr. Rodrigo Brackmann, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Giane Goncalves Lenzi, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Luciano Luiz Silva, Doutorado - Universidade Comunitária da Região de Chapecó (Unochapecó)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 27/04/2022.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por estar sempre em minha vida me proporcionando o equilíbrio espiritual necessário nos momentos difíceis principalmente em meus estudos. À minha família, especialmente à minha mãe Neres Teresinha, ao meu pai Nilso, às minhas irmãs Marisa e Ayumy, ao meu irmão Gustavo, ao meu cunhado Leopoldo, à minha sobrinha Luísa e também ao meu tio Adilson (*in memoriam*) pelo apoio e incentivo, pois sem eles eu não chegaria até aqui. Sempre serei grata por tudo que fizeram por mim.

Também aos alunos de Iniciação Científica (IC) Alessandro e Josiane, que me auxiliaram no laboratório, compartilhando as alegrias e frustrações no decorrer desta longa caminhada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Brackmann e ao meu co-orientador Prof. Dr. Gustavo Lopes Colpani, por todo apoio, suporte, dedicação e ensinamentos oferecidos para desenvolver esta pesquisa. Obrigada pela paciência e toda a ajuda, me auxiliando em todos os momentos de dificuldade. Minha eterna gratidão por tudo

À Central de Análises – UTFPR campus Pato Branco, pelo suporte analítico durante a realização deste trabalho. Aos professores das disciplinas que cursei, pelos ensinamentos transmitidos. À Unochapecó por disponibilizar ao Laboratório de Toxicologia, ao Laboratório de Tecnologia de Materiais (LATEM) e ao Laboratório de Materiais Multifuncionais (LMF) para realização de parte do trabalho e aos técnicos dos laboratórios pela ajuda e atenção.

Ao Centro Multiusuário do Centro de Ciências Tecnológicas (CCT) da Universidade Estadual de Santa Catarina (UDESC), ao Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI), pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelas análises de caracterização dos materiais.

Ao Programa de Bolsas Universitárias de Santa Catarina - UNIEDU pelo apoio financeiro.

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

E por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para essa conquista.

Muito obrigada!

RESUMO

O cloridrato de propranolol é um medicamento muito utilizado para o tratamento de doenças da hipertensão, arritmias, cardiopatia isquêmica e enxaquecas. Devido ao fato deste fármaco possuir potencial de toxicidade e ter sido detectado em rios e na água do mar, processos para a remoção deste contaminante estão sendo desenvolvidos e avaliados. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) representam uma grande promessa no fornecimento de alternativas de tratamento para reduzir as concentrações de resíduos farmacêuticos e atender as limitações aceitáveis. A fotocatalise heterogênea envolve a presença de semicondutores capazes de promover a completa oxidação tanto de espécies orgânicas (rodamina B e azul de metileno), quanto inorgânicas (íons cloretos, nitratos e sulfatos), devido à produção de espécies químicas altamente reativas, quando os semicondutores são induzidos por radiação solar ou ultravioleta. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi sintetizar nanopartículas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}x\%$, com diferentes concentrações de neodímio (0,00 a 1,00%), em concentrações mais baixas pode diminuir a recombinação do par elétron/lacuna e reduzir a energia de *band gap* do dióxido de titânio estendendo sua utilização na região do visível, no intuito de aplicá-lo na degradação de cloridrato de propranolol em meio aquoso, empregando um processo fotocatalítico com radiação UV e visível. As caracterizações realizadas (DRX, FTIR, MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE, EPR, DRS UV-Vis, MEV-EDS e HRTEM). Os resultados de DRX demonstraram que os métodos de coprecipitação e hidrotérmico foram capazes de formar aglomerados nanométricos constituídas majoritariamente pelas fases cristalinas de magnetita, goethita para o *core* de Fe_3O_4 e anatase para o *shell* de TiO_2 . Além disso, as amostras apresentaram medidas de magnetização maiores nas partículas que contém Fe_3O_4 e de menor intensidade nas amostras recobertas com TiO_2 , bem como ocorreram alterações no *band gap* das nanopartículas quando na presença de TiO_2 . Os testes fotocatalíticos sob radiação na região UV levaram à completa degradação do fármaco em 60 min, enquanto que, nos estudos na região da luz visível, a degradação do contaminante chegou a 52% quando empregadas as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd } 0,10\%$.

Palavras chaves: band gap, *core-shell*, recombinação, ultravioleta e visível.

ABSTRACT

Propranolol hydrochloride is a drug widely used for the treatment of hypertension, arrhythmias, ischemic heart disease and migraines. Due to the fact that this drug has potential for toxicity and has been detected in rivers and sea water, processes for the removal of this contaminant are being developed and evaluated. Advanced Oxidative Processes (AOPs) hold great promise in providing treatment alternatives to reduce pharmaceutical residue concentrations and meet acceptable limitations. Heterogeneous photocatalysis involves the presence of semiconductors capable of promoting the complete oxidation of both organic (rhodamine B and methylene blue) and inorganic (chloride, nitrate and sulfate ions) species, due to the production of highly reactive chemical species, when semiconductors are induced by solar or ultraviolet radiation. In this sense, the objective of this work was to synthesize $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}_x\%$ core-shell nanoparticles, with different concentrations of neodymium (0.00 to 1.00%), at lower concentrations it can decrease the recombination of the electron/hole pair and to reduce the band gap energy of titanium dioxide, extending its use in the visible region, in order to apply it in the degradation of propranolol hydrochloride in aqueous media, using a photocatalytic process with UV and visible radiation. The characterizations performed (XRD, FTIR, VIBRANT SAMPLE MAGNETOMETRY, EPR, UV-Vis DRS, MEV-EDS and HRTEM). The XRD results showed that the co-precipitation and hydrothermal methods were able to form nanometric clusters consisting mainly of the crystalline phases of magnetite, goethite for the Fe_3O_4 core and anatase for the TiO_2 shell. In addition, the samples showed higher magnetization measurements in the particles containing Fe_3O_4 and lower intensity in the samples coated with TiO_2 , as well as changes in the band gap of the nanoparticles when in the presence of TiO_2 . Photocatalytic tests under radiation in the UV region led to complete drug degradation in 60 min, while in studies in the visible light region, the contaminant degradation reached 52% when $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd } 0.10\%$ nanoparticles were used.

Keywords: band gap, core-shell, recombination, ultraviolet and visible.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2.1 OBJETIVOS GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1 CLORIDRATO DE PROPRANOLOL	20
3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	23
3.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO – TiO₂	27
3.3.1 Dopagem do TiO ₂	33
3.3.1.1 Dopagem do TiO ₂ com terras raras (TR)	34
3.3.1.1.1 Dopagem do TiO ₂ com Neodímio	36
3.4 MAGNETITA – Fe₃O₄	39
3.5 ESTRUTURAS CORE-SHELL – Fe₃O₄@TiO₂	44
4 MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES	50
4.1.1 Síntese das nanopartículas de Fe ₃ O ₄	50
4.1.2 Síntese das nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Ndx%	52
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	54
4.2.1 Difratomia de raios X (DRX)	54
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) com detectores de energia dispersiva de raios X (EDS)	56
4.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)	56
4.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	57
4.2.5 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis (DRS UV-Vis)	57
4.2.6 Magnetometria de amostra vibrante	58
4.2.7 Ressonância paramagnética de elétrons (EPR)	58
4.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS	59
4.3.1 SISTEMA REACIONAL	59
4.3.1.1 Sistema de análise	62
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1 DIFRATOMIA DE RAIOS - X (DRX)	64

5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	71
5.3 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE	73
5.4 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELÉTRONS (EPR).....	80
5.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-VISÍVEL (DRS)....	81
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	83
5.8 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X.....	84
5.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)	86
5.10 CINÉTICA DE FOTOCATALISE.....	87
5.10.1 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ ULTRAVIOLETA.....	87
5.10.2 Atividade fotocatalítica sob luz visível	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

LISTA DE FIGURA

Figura 1 – Estrutura química do cloridrato de propranolol.....	20
Figura 2 – Esquema representativo do processo fotocatalítico em uma partícula de um semicondutor.....	24
Figura 3 – Estruturas cristalinas do TiO ₂	29
Figura 4 – Esquema da nanoestrutura de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ @Nd.....	39
Figura 5 – Representação da estrutura da magnetita.....	40
Figura 6 – Representação de um material <i>core-shell</i> formado por nanopartículas esféricas concêntricas.....	45
Figura 7 – Esquema de degradação do propranolol por fotocatalise.....	47
Figura 8 – Representação esquemática do mecanismo de degradação fotocatalítica da Rodamina B sob radiação solar empregando o nanocompósito Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	48
Figura 9 – Representação esquemática da estrutura <i>core-shell</i> Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd.....	49
Figura 10 – Fluxograma da síntese de magnetita (Fe ₃ O ₄) pelo método de coprecipitação hidrotérmica.....	51
Figura 11 – Etapas da síntese: (a) Mistura dos sais; (b) Adição de hidróxido de amônio; (c) Precipitação das partículas; (d) Filtração; (e) Secagem e (f) Obtenção de Fe ₃ O ₄	51
Figura 12 – Reator do processo de síntese hidrotermal.....	53
Figura 13 – Fluxograma da síntese das nanopartículas <i>core@shell</i> Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd _x %.....	53
Figura 14 – Etapas da síntese hidrotermal: (a) Solução B; (b) Solução A; (c) Mistura das soluções A e B; (d) Reator Hidrotérmico; (e) Filtração; (f) Secagem e (g) Obtenção do material.....	54
Figura 15 – Definição dos parâmetros de ressonância ferromagnética: (a) espectro hipotético de absorção de micro-ondas, (b) espectro derivativo de absorção.....	59
Figura 16 – Esquema dos componentes do reator fotocatalítico.....	60
Figura 17 – Reator fotocatalítico empregado nos testes de degradação do cloridrato de propranolol de meio aquoso.....	60
Figura 18 – Sistema de retirada de alíquotas do meio reacional.....	62

Figura 19 – HPLC utilizado na determinação da concentração do cloridrato de propranolol em meio aquoso.	62
Figura 20 – Difratoogramas de raios X dos fotocalisadores.	64
Figura 21 – Difratoogramas de raios X dos fotocatalisadores refinados pelo método de Rietveld.	66
Figura 22 – (a) Teor de magnetita e de goethita no material core, (b) teor de material core e shell nas amostras.	68
Figura 23 – Representação das células unitárias das fases cristalinas identificadas nos difratogramas dos fotocatalisadores: (a) magnetita, (b) goethita e (c) anatase.	69
Figura 24 – Espectros de FTIR dos fotocatalisadores sintetizados.	71
Figura 25 – Espectros de FTIR ampliados de 400 – 1000 cm ⁻¹	72
Figura 26 – Curva de magnetização em função da intensidade de campo magnético.	73
Figura 27 – Curvas de magnetização dos fotocatalisadores sob ação de campos magnéticos externos variando entre (a): -20000 a +2000 Oe e (b) -50 a +50 Oe.	
Figura 28 – Comportamento magnético das nanopartículas sintetizadas na presença de um campo magnético externo.	76
Figura 29 – Configuração dos momentos magnéticos de spin para os íons Fe ²⁺ e Fe ³⁺ na estrutura da Fe ₃ O ₄	77
Figura 30 – Espectros de EPR dos fotocatalisadores sintetizados.	80
Figura 31 – Espectros de DRS das nanopartículas sintetizadas.	82
Figura 32 – Imagens obtidas com MEV da nanopartícula de Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd 0,50% ampliadas 5000 (A) e 40000 (B) vezes.	84
Figura 33 – Espectro EDS para a amostra Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd 0,5%.	85
Figura 34 – Análise de HRTEM da amostra Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd 0,50%, dimensões: (a) 200 nm; (b) 50 nm; (c) 20 nm e (d) 2 nm.	86
Figura 35 – Análise SAED (a) e da distância interplanar por HRTEM (b) da amostra Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd 0,50%.	87
Figura 36 - Cinética de fotodegradação com radiação ultravioleta das nanopartículas sintetizadas.	88
Figura 37 - Cinética de fotodegradação com radiação visível das nanopartículas sintetizadas.	90

Figura 38 – Coloração do meio reacional: (a) nanopartículas que contém Fe_3O_4 ;
(b) TiO_2 puro..... 91

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Principais propriedades das fases anatase e rutilo.	30
Tabela 2 – Reagentes empregados na síntese dos fotocatalisadores Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd.	50
Tabela 3 – Quantidade de massa de neodímio necessário na síntese das nanopartículas.	52
Tabela 4 – Parâmetros de qualidade dos refinamentos dos difratogramas pelo método de Rietveld.	65
Tabela 5 – Composição química das amostras determinada por meio do refinamento de Rietveld dos difratogramas.	67
Tabela 6 – Parâmetros de rede das fases identificadas nas amostras determinados por meio do refinamento de Rietveld dos difratogramas.	69
Tabela 7 – Tamanhos de cristalito das fases identificadas nas amostras por meio de DRX.	70
Tabela 8 – Parâmetros magnéticos dos fotocatalisadores.	76
Tabela 9 – Comparação dos parâmetros magnéticos dos fotocatalisadores sintetizados neste trabalho com valores da literatura técnico-científica. Fonte: Autoria própria (2022).	79
Tabela 10 – Parâmetros de EPR dos fotocatalisadores sintetizados.	80
Tabela 11 – Valores de energia de <i>Band Gap</i> determinado pelos espectros de DRS.	82
Tabela 12 – Composição mássica de Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd 0,50%.	85
Tabela 13 – Intermediários do Propranolol em degradação fotocatalítica.	89
Tabela 14 - Pesquisas com nanopartículas de TiO ₂ dopadas com neodímio. .	93

1 INTRODUÇÃO

Dentre as doenças crônicas não transmissíveis, a hipertensão arterial (HA), foi uma das doenças mais frequentemente diagnosticadas em 2019, com 38,1 milhões de pessoas no Brasil (BRASIL, 2020). De acordo com o Sistema de Vigilância de Fatores de Risco e Proteção para Doenças Crônicas por Inquérito Telefônico (VIGITEL) de 2017, os casos de hipertensão passaram de 22,6% em 2006 para 24,3% no Brasil em 2017. No caso dos adultos com 65 anos ou mais, esta comorbidade afligia 60,9% desta população em 2017.

De acordo com Rodrigues et al. (2019), o Brasil está entre os países com as mais altas taxas de morte por doenças cardíacas, infartos e hipertensão arterial sistêmica (HAS) nas faixas etárias 35 a 74 anos, para ambos os sexos. Verifica-se que a taxa de incidência de HAS aumentou no país, sendo que a incidência de mulheres diagnosticadas (27,5%) foi maior que a dos homens (23,6%) em 2016. Os autores destacam que em Santa Catarina, nos anos de 2012 a 2015, ocorreu um aumento no número de óbitos totalizando uma média anual de 1336 óbitos, sendo a HAS a terceira causa de morte por aparelho circulatório, ficando atrás apenas das causas isquêmicas e cerebrovasculares.

O cloridrato de propranolol é um medicamento utilizado, cerca de 4,1%, para o tratamento de doenças da hipertensão, arritmias, cardiopatia isquêmica e enxaquecas. Por ser ter um baixo custo, pode ser encontrado também como um medicamento genérico fabricados no Brasil por 13 laboratórios registrados na ANVISA (BRAINFARMA, CIMED, EMS, TEUTO, MEDQUÍMICA, PHARLAB, PRATI DONADUZZI, SANOFI MEDLEY, etc.), também 12 marcas conhecidas comercialmente como Amprax®, Pranolal®, Propalol®, Promagiol®, Sanprolol® entre outros (ANVISA, 2022; CONITEC, 2018; MENGUE *et al.*, 2016; RIGOBELLO *et al.*, 2013). O propranolol é um betabloqueador não seletivo que atua ao nível dos receptores β_1 e β_2 , que vem sendo utilizado há 40 anos para o tratamento de várias patologias cardíacas. Por ser um medicamento eficaz e apresentar reduzidos efeitos colaterais também é utilizado no tratamento de hemangioma infantil (CARVALHO, MACHADO e SELORES, 2016).

Com o crescimento das atividades da indústria farmacêutica, vinculado ao aumento significativo das prescrições médicas e ao consumo de vários tipos de fármacos, tais como antidepressivos, anticoncepcionais, analgésicos, anti-

inflamatórios e hipertensivos, há um incremento na contaminação dos recursos hídricos, pois uma quantidade significativa destes fármacos é excretada em sua forma original ou na forma de intermediários após consumo (ARCHER *et al.*, 2017). São eliminados 36 mg do medicamento por pessoa, pois, o fígado remove 90% de uma dose oral de 40 mg por exemplo.

Nos últimos anos, tem crescido o interesse pela descontaminação de poluentes emergentes no meio ambiente, principalmente nos recursos hídricos. Esses contaminantes têm sido detectados em concentrações baixas como ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, em diversas matrizes ambientais, como águas residuárias. Os fármacos são compostos com baixas concentrações e podem causar efeitos no ecossistema. Além disso, medicamentos utilizados no tratamento de doenças crônicas não precisam ser persistentes no meio ambiente, pois sua liberação no meio ambiente é contínua devido a sua utilização (GARRIDO *et al.*, 2016).

De acordo com Boiani et al. (2016), as técnicas empregadas nos sistemas de tratamento de efluentes convencionais não são eficientes para a remoção de diversos fármacos, por apresentarem resíduos resistentes e de baixa biodegradabilidade, o que ocorre devido à grande complexidade de algumas moléculas empregadas nas formulações, com características recalcitrantes, o que acarreta a permanência, por longos períodos, destes compostos nos mananciais (ARCHER *et al.*, 2017).

Os contaminantes emergentes, tais como produtos de higiene pessoal, hormônios e farmacêuticos, podem causar efeitos nocivos em organismos vivos mesmo sob concentrações baixas ($\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1}) (SODRÉ, LOCATELLI, e JARDIM, 2009). Todavia, a legislação brasileira não prevê a remoção ou redução de grande parte destes compostos, os quais precisariam ser incluídos nos monitoramentos de rotina devido aos potenciais efeitos nocivos (MONTAGNER, VIDAL, e ACAYABA, 2017).

No entanto, além do controle destes contaminantes pelo monitoramento, metodologias capazes de remover ou degradar esses compostos em meio aquoso têm sido investigadas. Dentre estas, os processos oxidativos avançados (POAs) têm demonstrado elevado potencial para tal aplicação, pois se baseiam na geração de espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila. Este processo se baseia na aplicação destas espécies para degradação de

compostos de natureza orgânica ou inorgânica, de forma limpa e não-seletiva, em meio aquoso ou gasoso (ARAÚJO *et al.*, 2016). A degradação de compostos orgânicos é frequentemente seguida pela formação de intermediários, que podem ser potencialmente mais prejudiciais para o meio ambiente do que o composto original (ARMAKOVIĆ, ČETOJEVIĆ SIMIN e ABRAMOVIĆ 2016).

A fotocatalise heterogênea é um POA que se baseia no emprego de semicondutores como catalisadores e luz ultravioleta (UV) ou visível para formação das espécies reativas (MARQUES, STUMBO e CANELA, 2017). Este método tem se destacado por se tratar de um processo eficaz para o aumento da biodegradabilidade de compostos recalcitrantes ou até mesmo a sua total mineralização (formação de CO₂ e H₂O) (ARAÚJO *et al.*, 2016). Dentre os semicondutores, o dióxido de titânio (TiO₂) tem sido o material mais investigado nas pesquisas científicas desde a década de 1970 quando iniciaram os estudos em fotocatalise heterogênea, devido as suas propriedades físicas, químicas e biológicas o caracterizam como um material adequado para uso nessa área (ZHAO *et al.*, 2015). Este semicondutor tem a capacidade de absorver radiação na região do ultravioleta, é atóxico, tem estabilidade química e térmica, pode ser imobilizado em diversos substratos, é insolúvel em água e possui elevada fotoestabilidade (RAJARAMAN, PARICH e GANDHI, 2020).

No entanto, os processos fotocatalíticos que empregam o TiO₂ em suspensão em meio aquoso apresentam algumas limitações, principalmente no que se refere a sua separação do meio reacional após o fim da reação e também a sua ineficiência de atuação sob radiação visível. Nesse sentido, diferentes estratégias têm sido reportadas para contornar esses problemas (KHASHAN, *et al.*, 2017).

No que tange à separação do fotocatalisador, o presente trabalho associou o TiO₂ a um material magnético, a magnetita (Fe₃O₄), na forma de um nanocompósito Fe₃O₄/TiO₂, buscando-se, por meio do método de síntese de coprecipitação hidrotérmica, que esse óxido misto se estruturasse na forma *core-shell* (Fe₃O₄@TiO₂). Em função das características magnéticas conferidas pela magnetita, o fotocatalisador pode, ao final da reação, ser separado do meio reacional por meio da aplicação de um campo magnético externo (separação magnética). Os valores de energia de *band gap* para a Fe₃O₄ estão

compreendidos na região do visível, a associação desse material com o TiO_2 torna possível a utilização da radiação visível, possibilitando a fotoativação do fotocatalisador por radiação solar.

Além da associação com a Fe_3O_4 , o TiO_2 foi dopado com diferentes teores de neodímio (Nd), obtendo-se, dessa forma, o material fotocatalítico $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$. O neodímio é um elemento que pertence ao grupo dos lantanídeos, possui propriedades óticas e magnéticas com aplicações em dispositivos optoeletrônicos e magnéticos (NITHYA *et al.*, 2018). A incorporação deste elemento visa reduzir a energia de *band gap* do TiO_2 , o que permite uma maior absorção de radiação com maiores comprimentos de onda, compreendidos na região do visível, bem como reduzir a recombinação das cargas fotogeradas. Essa modificação estrutural do TiO_2 pela adição de Nd pode, inclusive, viabilizar a utilização de radiação solar para fotoativação do catalisador.

Para a obtenção desses materiais foi utilizado de técnicas diferentes de sintetização. A co-precipitação foi o método empregado na obtenção de nanopartículas de magnetita devido à sua facilidade de preparo, utilizando sais de Fe(II) e Fe(III), o hidróxido de amônio precipitando os íons metálicos na solução aquosa. O método hidrotermal foi utilizado na obtenção do core@shell ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}x\%$), pois utiliza de baixa temperatura durante a reação.

Nesse contexto, no presente trabalho foi realizada a síntese e caracterização de um novo material ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$), no intuito de aplicá-lo na degradação de cloridrato de propranolol em meio aquoso, empregando um processo fotocatalítico induzido por radiação visível.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAL

Sintetizar nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}x\%$ e TiO_2 para degradação fotocatalítica de cloridrato de propranolol em meio aquoso.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

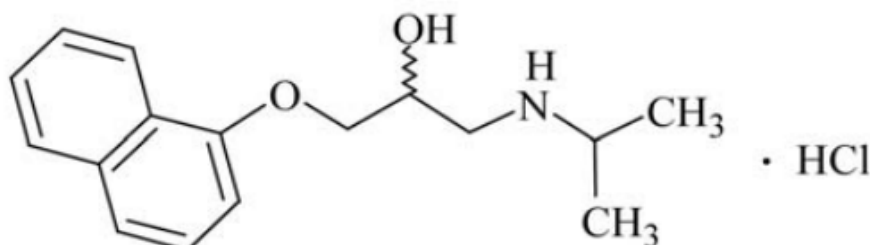
- Sintetizar a magnetita (Fe_3O_4) pelo método de co-precipitação hidrotérmica;
- Recobrir a magnetita com dióxido de titânio puro (TiO_2) obtendo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$, utilizando o método hidrotérmico;
- Dopar o TiO_2 com diferentes teores de neodímio ($\text{TiO}_2\text{-Nd}x\%$), através de método hidrotérmico, para obtenção das estruturas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}x\%$;
- Caracterizar o TiO_2 , a Fe_3O_4 e os óxidos mistos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}x\%$ no que tange às suas propriedades estruturais, morfológicas, óticas e magnéticas;
- Avaliar o desempenho fotocatalítico dos óxidos mistos sintetizados $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}x\%$ na descontaminação fotocatalítica de uma solução aquosa contendo cloridrato de propranolol, empregando radiação ultravioleta e visível;
- Investigar a relação existente entre as mudanças nas propriedades físico-químicas dos óxidos mistos em função das diferentes concentrações de Nd e seu desempenho fotocatalítico;
- Avaliar o desempenho fotocatalítico das nanopartículas de TiO_2 , Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CLORIDRATO DE PROPRANOLOL

O cloridrato de propranolol ou (RS)-1-(isopropylamino)-3-(naphthalen-1-yloxy)propan-2-ol, possui fórmula molecular ($C_{12}H_{21}NO_2 \cdot HCl$) e peso molecular de $295,80 \text{ g mol}^{-1}$. Este fármaco apresenta-se na forma de um pó de cor branca na temperatura ambiente, sendo solúvel em água e álcool etílico, com ponto de fusão na faixa entre 163 e $166 \text{ }^\circ\text{C}$ (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019). Na Figura 1, é representada a estrutura química do medicamento.

Figura 1 – Estrutura química do cloridrato de propranolol.



Fonte: Farmacopeia Brasileira (2019).

O cloridrato de propranolol é um medicamento que pertence ao grupo denominado bloqueadores beta, classificado como um antagonista beta-adrenérgico não seletivo. Esta medicação é utilizada no tratamento da hipertensão arterial sistêmica, cardiopatia isquêmica, arritmias cardíacas, insuficiência cardíaca e enxaqueca. Este fármaco é também empregado no tratamento de hemangioma infantil proliferativo (CONITEC, 2018; COVISA, 2017; RIGOBELLO *et al.*, 2013).

Os betabloqueadores agem bloqueando os receptores β_1 no miocárdio e β_2 no pulmão, músculo liso vascular e no rim. Desta forma, apresentam diversos efeitos cardíacos, como a depressão da frequência cardíaca, da velocidade de condução, da contratilidade miocárdica e da automaticidade. Em relação aos efeitos extra cardíacos, podem levar à diminuição da pressão arterial, broncoespasmo, alteração de lipídeos séricos e interferência na liberação de insulina, gliconeogênese e glicogenólise (COVISA, 2017).

Na Relação Nacional de Medicamentos Essenciais – Renome de 2020 (BRASIL, 2020), o cloridrato de propranolol na sua forma farmacêutica é disponibilizado na forma de comprimido de 10 e 40 mg ou solução oral de 3,75 mg mL⁻¹, neste último caso para o tratamento de hemangioma infantil. O propranolol é totalmente absorvido após administração oral, e as concentrações plasmáticas máximas ocorrem entre 1 e 2 horas após ser ingerido em jejum. Depois deste medicamento ser metabolizado pelo organismo, o fígado remove até 90% de uma dose oral, com uma meia-vida de eliminação de 3 a 6 horas (COVISA, 2017; FURP, 2014). Deste modo uma pessoa que utiliza de uma dose diária de 40 mg, elimina em torno de 36 mg deste medicamento para o efluente.

Qualquer que seja a via de administração de um medicamento, sua ação no organismo envolve processos farmacodinâmicos e farmacocinéticos que resultarão no modo com que esses metabólitos serão excretados para o meio ambiente (DICK *et al.*, 2020). A liberação em larga escala de efluentes hospitalares, domésticos e industriais leva à contaminação da água por diversas drogas potencialmente perigosas, aumentando a preocupação com a saúde humana e o meio ambiente (MANSOURI *et al.*, 2021).

Desde a década de 1970, os medicamentos farmacêuticos vêm despertando interesse de pesquisadores devido à crescente frequência e concentração de fármacos e metabólitos presentes na água, sedimentos e organismos aquáticos (GAVRILESCU *et al.*, 2015). Na sua maioria, faltam informações ecotóxicas ou regulamentações ambientais, mesmo com potencial para causar efeitos adversos à biota e aos seres humanos (GAVRILESCU *et al.*, 2015). Ainda que alguns desses compostos sejam degradáveis, sua constante entrada em recursos hídricos resulta em comportamento parecido com o de substâncias persistentes que podem causar impactos na vida aquática e na saúde das pessoas (ANCONA e CARACCILO, 2018; GEISSEN *et al.*, 2015; GRENNI).

Ondarza *et al.* (2019) coletaram amostras de peixes de rios na Argentina e verificaram a ocorrência de fármacos bioacumuladores em diversos tecidos com concentrações totais na faixa de 1,3 a 13,4 µg kg⁻¹. Do mesmo modo, Pico *et al.* (2018) constataram que a frequência de detecção de fármacos variou de 17% a 44% em peixes nas bacias hidrográficas espanholas. Dentre os

compostos detectados por estes pesquisadores, estão os anti-inflamatórios e os beta bloqueadores como o propranolol.

O propranolol é um betabloqueador amplamente utilizado e foi detectado em rios e água do mar (Chafi, Azzouz e Ballesteros, 2022; Gaw, Thomas e Hutchinson, 2014) na faixa de concentração de $0,012 - 0,59 \mu\text{g L}^{-1}$, $60 - 142 \text{ ng L}^{-1}$ e $0,3 - 142 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente. Este fármaco pode prejudicar os organismos aquáticos, como induzir a desestabilização da membrana lisossomal e a peroxidação lipídica nos tecidos das glândulas digestivas de Mercenaria (mariscos duros) (Khan et al., 2018):

Neste sentido, devido à potencial toxicidade do propranolol, processos mais eficientes para a remoção deste fármaco estão sendo desenvolvidos e avaliados. Os POAs com ozônio (O_3) e peróxido (H_2O_2), combinados com radiação ultravioleta (UV), apresentaram resultados satisfatórios no estudo realizado por Afonso-Olivares *et al.* (2016), obtendo uma redução superior a 90% para os compostos omeprazol, sulfametoxazol e propranolol após 45 minutos de tratamento em águas residuárias com concentração inicial do contaminante em $1 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os POAs configuram uma grande promessa no fornecimento de alternativas de tratamento para reduzir os resíduos farmacêuticos e atender as limitações aceitáveis (MANSOURI *et al.*, 2021). Chen et al. (2019) empregaram o sulfeto de ferro (FeS) para a degradação do propranolol, alcançando eficiências de 69% e 89% em 20 minutos ao aumentar as doses de FeS ($2-20 \text{ mg L}^{-1}$) e sulfito ($0,1 - 1 \text{ mM}$). Neste estudo, a degradação ocorreu apenas em condições ácidas a quase neutras, seguindo a ordem de $\text{pH } 7,0$ (89%) < $\text{pH } 5,0$ (93%) < $\text{pH } 6,0$ (95%).

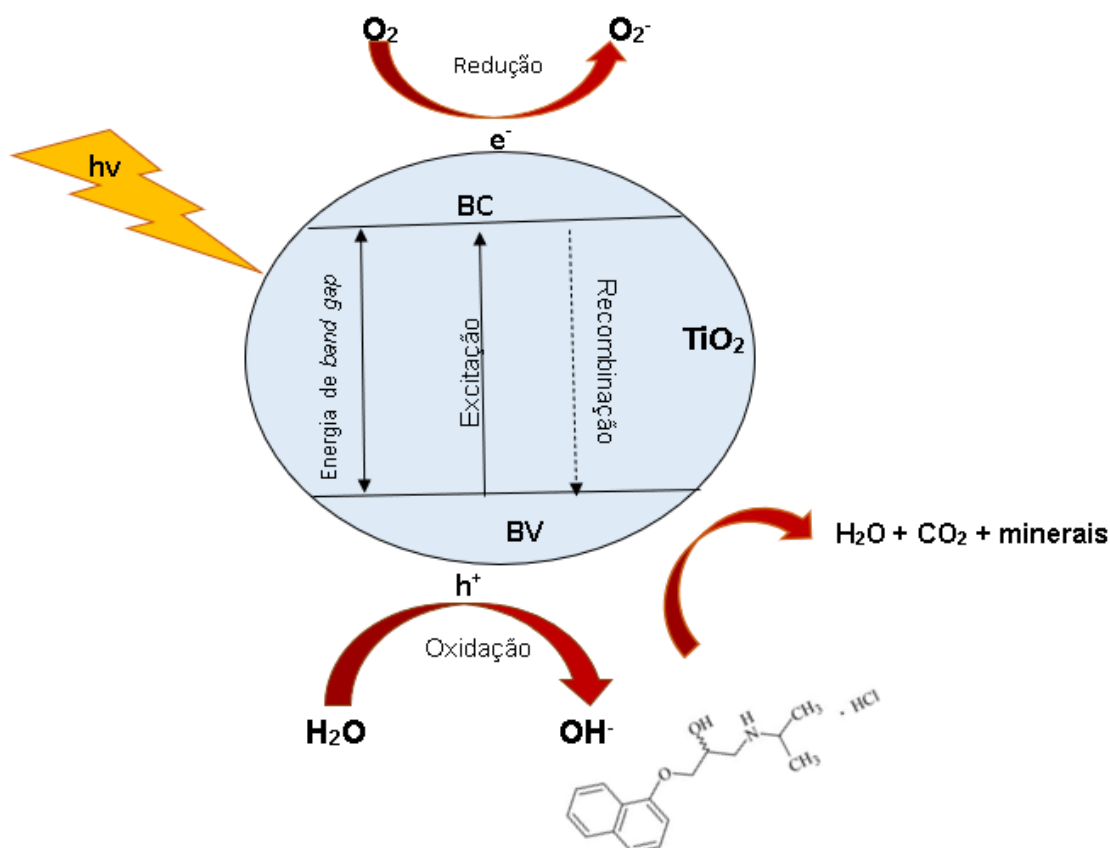
He et al. (2016) utilizaram a fotocatalise na remoção de propranolol em efluente de água residuária, combinando luz solar e dióxido de titânio (TiO_2), atingindo 100% de remoção do fármaco após 96 horas com concentração inicial de 5 mg L^{-1} . Concluíram que a técnica estudada seria benéfica para atenuação de contaminantes nos sistemas hídricos naturais localizados a jusante em lagoas ou águas superficiais.

3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O princípio dos POAs consiste na formação de radicais livres altamente reativos, os quais podem ser aplicados no tratamento de águas residuárias e efluentes industriais. Dentre as espécies reativas, destacam-se os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), em função de seu elevado poder oxidante (2,8 eV). Esta espécie química é a segunda com maior potencial oxidante, além de não ser seletiva, possuir a capacidade de degradar praticamente todos os compostos orgânicos recalcitrantes e ser de fácil produção (BUTHIYAPPAN *et al.*, 2016). Por meio desses processos, compostos orgânicos podem ser completamente mineralizados, ou seja, convertidos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos ou então transformados em intermediários com maior biodegradabilidade por meio da ação das espécies transitórias oxidantes. Alguns exemplos de POAs são a ozonização, sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, processo Fenton, que utiliza sais ferrosos e H_2O_2 , processo foto-Fenton com radiação solar ou UV, sono-Fenton, que emprega ultrassom, processo Fenton heterogêneo com ferro na fase sólida e a fotocatalise heterogênea (CHAKRABARTI, 2019).

Dentre os POAs destaca-se a fotocatalise heterogênea, a qual envolve a presença de semicondutores capazes de promover a completa oxidação tanto de espécies orgânicas quanto inorgânicas, em meio aquoso ou gasoso, quando irradiados com radiação solar ou ultravioleta (COLPANI *et al.*, 2018; MARTÍNEZ *et al.*, 2011). Os materiais semicondutores possuem potencial para utilização como fotocatalisadores devido às suas estruturas eletrônicas, que são caracterizadas por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, sendo a diferença de energia entre elas denominada de energia de *band gap* (E_{bg}). O processo fotocatalítico, apresentado na Figura 2, ocorre quando fótons com energia ($h\nu$) igual ou superior à energia de *band gap* incidem sobre a superfície do semicondutor, resultando na promoção de elétrons (e^-) da BV para a BC com a geração de lacunas ou buracos (h^+) na BV (LI e WU, 2015).

Figura 2 – Esquema representativo do processo fotocatalítico em uma partícula de um semicondutor.



Fonte: Autoria própria (2022).

Os elétrons da BC e as lacunas da BV podem recombinar-se, dissipando a energia absorvida na forma de calor; ficar aprisionados em estados superficiais metaestáveis ou ainda reagir com doadores ou aceptores de elétrons na superfície do semicondutor. Na ausência de aceptores de elétrons e lacunas, o processo de recombinação ocorre dentro de poucos nanossegundos. Em contrapartida, no caso de tais espécies ou de defeitos superficiais estarem disponíveis, a recombinação é evitada e as reações redox subsequentes podem ocorrer (LI e WU, 2015; MARSCHALL e WANG, 2014). A rápida recombinação dos pares elétron-lacuna (e^-/h^+) possui um efeito prejudicial para a fotocatalise uma vez que dificulta a migração das cargas fotogeradas para a superfície do sólido, onde participam efetivamente das reações de oxirredução (LOPES *et al.*, 2015). Para BUENO *et al.* (2019), a presença de moléculas “sequestrantes” passíveis de redução pelos elétrons excitados é fundamental para evitar a recombinação do par e^-/h^+ .

Na BC, ocorre o processo de redução dos aceptores de elétrons presentes no meio em virtude do transporte de elétrons da BV para a BC, sendo gerados, portanto, grupos reativos como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e superóxido ($\cdot\text{O}^{2-}$) (ELALEH e NAIMEH, 2020). As vacâncias na BV, por sua vez, são oxidantes com potencial para converter moléculas de água e grupos $-\text{OH}$ em $\cdot\text{OH}$. A formação do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ocorre a partir da interação entre a vacância e o radical superóxido ($\cdot\text{O}^{2-}$) (PELAEZ *et al.*, 2016; SPASIANO *et al.*, 2015). Conforme reportado, são espécies capazes de degradar eficientemente muitos compostos orgânicos em solução (HUANG *et al.*, 2017; TU *et al.*, 2017). Os elétrons da BC são bons agentes redutores (+0,5 a $-1,5$ V *versus* NHE – *normal hydrogen electrode*), enquanto as vacâncias da BV configuram oxidantes eficazes (+1,0 a +3,5 V *versus* NHE). A grande maioria das reações de fotodegradação de compostos orgânicos utilizam o poder oxidante das vacâncias da BV de forma direta ou indireta (CHAKRABARTI, 2019). A vacância oxida a hidroxila ou água adsorvida na superfície para produzir espécies reativas de oxigênio, especialmente radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Na BC os elétrons fotogerados podem ser sequestrados pelo oxigênio molecular adsorvido levando à formação de radicais superóxido e ainda pode reagir para formar oxigênio singlete e peróxido de hidrogênio (PELAEZ, *et al.*, 2016).

Cada semiconductor necessita de um fornecimento mínimo de energia (E_{bg}) para que os elétrons sejam promovidos da BV para a BC, que está diretamente relacionado ao comprimento de onda da radiação incidida. Por meio da Equação 1, conhecida como equação de Planck, é possível determinar o comprimento de onda máximo necessário para ativar o fotocatalisador.

$$\lambda = \frac{hc}{E_{bg}} \quad (1)$$

Neste caso, E_{bg} é a energia de *band gap* (eV) ou energia de ativação, h é a constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eV.s), c é velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m s⁻¹), e λ é o comprimento de onda em nm (RODRIGUES, 2015).

A maioria dos fotocatalisadores apresenta valores de energia de *band gap* elevados (TiO_2 – 3 a 3,2 eV; ZnO – 3,2 eV), que correspondem a comprimentos

de onda pequenos (elevada energia e frequência) conforme a Equação 1. Por esse motivo, muitos destes semicondutores somente podem ser fotoativados com radiação UV, que representa menos de 5% da energia total do sol que atinge a superfície da Terra. O espectro da radiação solar que incide na superfície terrestre é composto por 5% de frequências das ondas eletromagnéticas na região do ultravioleta, 43% na região visível e 52% de radiação no infravermelho. Nesse sentido, estender o espectro de absorção de radiação dos fotocatalisadores para o visível ou até mesmo para o infravermelho é uma forma de se aumentar a eficiência fotocatalítica do ponto de vista de aproveitamento de energia solar (LI *et al.*, 2016; TIAN *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2018). Essa técnica pode reduzir custos para aplicação em estações de tratamento de efluentes em escala industrial. Aplicações utilizando a irradiação de luz LED visível, pode aumentou as atividades fotocatalíticas utilizadas para purificação ambiental de poluentes orgânicos (Li *et al.*, 2015).

As técnicas convencionais empregadas no tratamento de efluentes são ineficientes na remoção de fármacos, pois estes apresentam baixa biodegradabilidade além de possuírem alto custo. Uma alternativa para o tratamento destes compostos são os POAs (BOIANI *et al.*, 2016; DICK *et al.*, 2020). Ao unir as técnicas de POA e adsorção, vários materiais de baixo custo pode ser utilizados como adsorventes, tal como argila, carvão ativado e resíduos de materiais ricos em carbono. Os custos e a sustentabilidade deste tipo de processo podem ser otimizados utilizando energia renovável como a luz solar (MANSOURI *et al.*, 2021).

Durante o processo de fotocatalise pode ocorrer a formação de subprodutos após a degradação do propranolol, sendo liberados e dispersos no meio aquoso uma nova molécula (COLPANI *et al.*, 2022). Na degradação fotocatalítica de β -bloqueadores realizado por Piřtková *et al.* (2015), identificaram compostos intermediários de propranolol como produtos de hidroxilação e abertura do anel. Para García-Espinoza e Nacheva (2019), com base nos compostos identificados, as vias de degradação podem ser explicadas como resultado de dois mecanismos principais: transformação (hidroxilação, desaminação, dessulfuração) e ruptura de ligação.

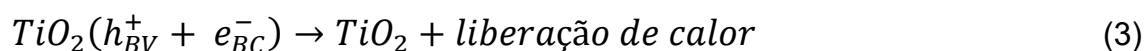
3.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO – TiO₂

O TiO₂ configura o material mais amplamente empregado em processos fotocatalíticos em função de suas propriedades físico-químicas únicas, tais como atoxicidade, foto estabilidade à corrosão, inércia química e biológica em ampla faixa de pH, fotoativação com radiação UV, estabilidade térmica e intensa atividade fotocatalítica, baixo custo, hidrofiliabilidade, elevado índice de refração e facilidade de síntese (COLPANI *et al.*, 2018; DE CARLI *et al.*, 2020; RENGARAJ *et al.*, 2007). Além do TiO₂, outros semicondutores também têm sido utilizados como fotocatalisadores, o que inclui CdS, ZnO, WO₃, ZnS, SnO₂, NiO, Fe₂O₃ e Cu₂O, cada um sendo caracterizado por um valor de energia de *band gap* e poder oxidativo distintos (AUGUGLIARO *et al.*, 2012; ELALEH e NAIMEH, 2020; YASMINA *et al.*, 2014).

Quando o TiO₂ é irradiado com energia ($h\nu$) igual ou superior à sua energia de *band gap*, inicia-se o processo fotocatalítico por meio da excitação do semicondutor, quando os elétrons são promovidos da BV para a BC, formando então os pares elétron (e^-)/lacuna (h^+) na BC e na BV, respectivamente (WANG, JIN e LIANG, 2017). A fotoativação do TiO₂ é apresentada na Equação 2.



Para Luo *et al.*, (2019), o tempo de vida dos pares e^-/h^+ é de poucos nano a femtossegundos, pois sofrem recombinação, liberando energia na forma de calor, conforme Equação 3.



Dessa forma, na ausência de aceptores e doadores de elétrons apropriados, a reação de recombinação ocorre muito rapidamente. Para que a oxidação fotocatalítica seja eficaz, a recombinação deve ser evitada ou minimizada. As cargas criadas pela fotoativação migram para a superfície do fotocatalisador e reagem com as substâncias adsorvidas, que podem atuar como

aceptoras ou doadoras de elétrons (CRISENZA, MAZZARELLA e MELCHIORE, 2020).

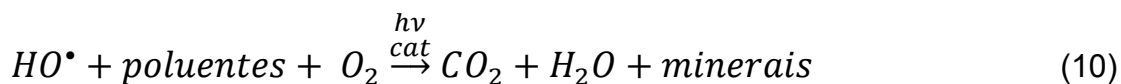
As cargas que conseguem efetivamente migrar para a superfície, participam de uma série de reações para a formação de radicais, as quais são apresentadas nas Equações 4 a 8 (SZCESPANIK, 2017).



As espécies radicalares HO^\bullet , $O_2^{\bullet -}$ e O_2H^\bullet e 1O_2 vêm sendo reportadas como as mais ativas em reações de oxidação (DEMYANENKO *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2016). A formação do oxigênio singlete está atribuída a uma sequência de processos que ocorrem na superfície do TiO_2 com a participação do oxigênio adsorvido (O_2), a partir da equação (5), tem-se a Equação (9) (DEMYANENKO, *et al.*, 2019).



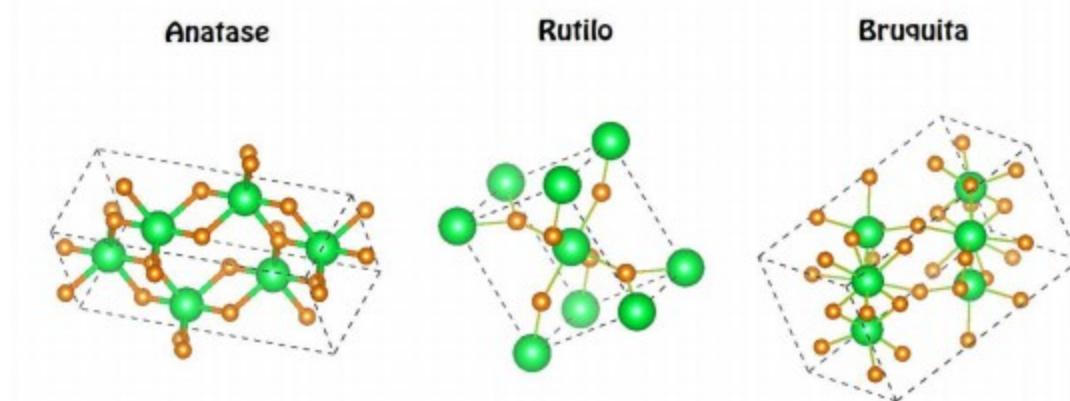
Os radicais formados podem então degradar diversos compostos refratários como poluentes, pesticidas, herbicidas, corantes, entre outros (LI, XIAO *et al.*, 2021; MATAVOS-ARAMYAN e MOUSSAVI, 2017; YANG *et al.*, 2019). A reação de fotocatalise realizada por semicondutores pode ser representada conforme a Equação 10.



O processo fotocatalítico contempla uma etapa física, caracterizada pela migração do poluente do seio da fase para a superfície do catalisador, e uma etapa química, que abrange todas as reações de formação de radicais e degradação do poluente (CHEN *et al.*, 2016; YASMINA *et al.*, 2014).

O TiO₂ pode ser encontrado como um material amorfo ou ainda nas fases cristalinas anatase, rutilo e bruquita, apresentadas na Figura 3.

Figura 3 – Estruturas cristalinas do TiO₂.



Fonte: Vitoreti *et al.* (2017).

As fases anatase e rutilo possuem sistema cristalográfico tetragonal, enquanto que, no caso da bruquita, é ortorrômbico. As estruturas das três fases são construídas por meio da conexão de octaedros TiO₆, conforme Figura 3. No caso da fase anatase, os octaedros são conectados apenas pelas arestas dos octaedros à medida que, nas fases rutilo e bruquita, os octaedros se conectam tanto por vértices quanto por arestas (ZHANG *et al.*, 2019).

A anatase e a bruquita são fases metaestáveis e podem ser transformadas irreversivelmente em rutilo (fase termodinamicamente mais estável) por meio do aquecimento destas estruturas em temperaturas na faixa de 400 – 1200 °C (DAM, JENA e PRADHAN, 2016; ĐORĐEVIĆ *et al.*, 2017; EDALATI *et al.*, 2019)

A Tabela 1 compara algumas das principais propriedades dos polimorfos mais importantes do TiO₂.

Tabela 1 – Principais propriedades das fases anatase e rutilo.

Propriedade	Anatase	Rutilo
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Parâmetros de rede (Å)	a = b = 3,785 c = 9,513	a = b = 4,593 c = 2,959
Volume da célula unitária (nm ³)	0,1363	0,0624
Densidade (kg m ⁻³)	3894	4250
<i>Band gap</i> (eV)	~3,2	~3,0

Fonte: Adaptado de Haque, Nandawar e Singh (2017).

A fase bruquita é pouco investigada devido à dificuldade em sintetizá-la. Nesse sentido, anatase e rutilo são as fases mais investigadas do TiO₂, que, por possuírem propriedades diferentes, também diferem em seu desempenho fotocatalítico (MONAI, MONTINI e FORNASIERO, 2017). A fase anatase, embora apresente valor de *band gap* (3,2 eV) superior ao do rutilo (3,0 eV), tem sido reportada como a fase fotocataliticamente mais ativa do TiO₂, possivelmente devido aos maiores valores de área superficial específica e vacâncias de oxigênio, o que se reflete na maior adsorção de radicais hidroxila e em um processo de recombinação dos pares elétron-lacuna mais lento. Somado a isso, a fase rutilo, em função de possuir tamanho de grão superior ao da anatase, apresenta maior taxa de recombinação das cargas e menor capacidade de adsorção de espécies, o que prejudica seu desempenho fotocatalítico (GUO *et al.*, 2019; HANAOR e SORRELL, 2011).

Em muitas aplicações fotocatalíticas, a presença conjunta das fases anatase e rutilo tem mostrado maior eficiência em relação à atuação das fases de forma isolada, o que provavelmente se deve à absorção de radiação na região do visível pelo rutilo, que atua como um fotossensibilizador para a fase anatase. O exemplo mais clássico dessa interação é o TiO₂ P25® da Degussa Evonik, composto por 80% de fase anatase e 20% de rutilo, que possui extraordinária atividade catalítica em diversas reações (COLPANI *et al.*, 2018).

O desempenho fotocatalítico do TiO₂ é influenciado por diversos fatores, tais como tamanho de cristalito, área superficial específica, volume e estrutura de poros, fases cristalinas, planos superficiais expostos e dimensionalidade estrutural. A alta área superficial específica, o controle de morfologia, a fase cristalina e o grau de cristalinidade, a natureza e a quantidade de grupos

superficiais são algumas das propriedades necessárias para que um material semiconductor compreenda um potencial candidato a fotocatalisador. Nesse sentido, a grande maioria dos trabalhos na área de fotocatalise heterogênea tem se dedicado à melhoria das propriedades fotocatalíticas do material por meio dos ajustes dos parâmetros supracitados (LOPES et al., 2015; SUDHA e SIVAKUMAR, 2015).

Os métodos comumente empregados para a síntese de nanopartículas de TiO_2 compreendem sol-gel, microemulsão e hidrotérmal (CUI et al., 2019). A síntese desse material se mostra uma tarefa desafiadora visto que as suas propriedades geralmente dependem de seu tamanho e morfologia, sendo que o descuido durante a realização de algumas rotas de síntese convencionais pode levar à formação de aglomerados sem controle sobre seu tamanho e morfologia (CHANDRA e PRADHAN, 2020; NEHRA, DILBAGHI, et al., 2021).

Alguns métodos de síntese ainda requerem etapas de pós-tratamento para a obtenção de materiais altamente cristalinos e com as características desejadas. Nesse sentido, os métodos hidrotérmicos e solvotérmicos são mais efetivos para a obtenção de nanopartículas de maior qualidade (GOVINDARAJ, et al., 2017; MAMAGHANI, HAGHIGHAT e LEE, 2019).

A fase anatase é sintetizada em temperaturas mais baixas em relação ao rutilo devido à maior facilidade de organização na sua forma estrutural octaédrica durante o processo de cristalização que, por sua vez, é consequência de sua menor energia de superfície. A fase rutilo, por sua vez, por apresentar maior energia superficial, requer maiores temperaturas de síntese. A temperatura de transformação da fase anatase em rutilo não é única, e os processos envolvidos na transformação, assim como os métodos para inibir ou promovê-la, também não são completamente compreendidos. As temperaturas de transformação geralmente estão compreendidas entre 600 e 1200 °C. De modo geral, essa transformação depende de fatores como método de preparação, presença de impurezas ou aditivos e atmosfera circundante durante a preparação (HANAOR e SORRELL, 2011; SALEIRO et al., 2010; VITORETI et al., 2017).

Pereira et al. (2014) sintetizaram TiO_2 por um método de precipitação seguido de calcinação em temperaturas que variaram de 400 a 1000 °C. Os autores observaram a predominância da fase anatase para a temperatura de

tratamento térmico de 400 °C, sendo que essa fase se mostrou mais cristalina a 600 °C. Quando o material foi submetido a temperaturas de calcinação entre 700 e 900 °C, foi registrada a coexistência das fases anatase e rutilo, ao passo que, a 1000 °C, a única fase identificada foi o rutilo. Além das alterações de fase, o aumento da temperatura de calcinação também promoveu o aumento do tamanho de cristalito e a diminuição da energia de *band gap*.

Chaudhary et al. (2011) sintetizaram nanopartículas de TiO₂ por meio de um processo sol-gel, empregando isopropóxido de titânio como precursor e água e etanol como solventes. O sol obtido foi digerido por 24 h, seco a 100 °C por 10 h e calcinado por 2 h em temperaturas entre 500 e 800 °C. Os autores quantificaram as fases obtidas. Na temperatura de calcinação de 500 °C, apenas a fase anatase com diâmetro de cristalito de 11 nm foi identificada. A 600 °C, os autores registraram 54,8% de anatase (20 nm) e 45,2% de rutilo (22 nm). Em 800 °C, apenas a fase rutilo (25 nm) foi identificada.

Tan, Sato e Ohara (2015) investigaram a influência da transição de fase de nanopartículas de TiO₂ com hidróxido de tetrametilamônio, com tempos de síntese hidrotérmica de 1 a 24 h. Com a temperatura de 125 °C, os autores afirmam que TiO₂ nanoestruturado em camadas é formado no estágio inicial do tratamento hidrotérmico. A transição de fase da estrutura em camadas para a fase anatase ocorre sob uma reação hidrotérmica de longa duração. Os autores ainda concluíram que o dióxido de titânio nanoestruturado em camadas não apresenta as propriedades de fotoluminescência, o que é muito diferente do TiO₂ anatase.

O tratamento hidrotérmico foi empregado na síntese de TiO₂:Li realizada por Ravishankar, Nagaraju e Dupont, (2016), os quais utilizaram a temperatura de 140 °C durante 48 h. Após atingir a temperatura ambiente, as partículas foram misturadas com acetonitrila, separadas do meio aquoso por centrifugação e calcinadas por 3 h à temperatura de 400 °C. As técnicas de DRX, FTIR e Espectroscopia Raman evidenciaram a presença de lítio e a fase anatase no dióxido de titânio. O TEM mensurou o tamanho das partículas em ~40 nm. A degradação do azul de tripano foi melhor com o TiO₂:Li em comparação ao TiO₂.

O método hidrotérmico é uma das técnicas mais pesquisadas nos últimos anos. É um tipo de síntese química desenvolvida simulando o processo de

formação de alguns minérios na natureza. A maioria dos materiais preparados pelo método hidrotérmico são óxidos e sais oxigenados (YANG e PARK, 2019). Para Yang et al. (2015) o método hidrotérmico tem como vantagem marcante na síntese do TiO_2 , o fato de a reação poder ser conduzida em baixas temperaturas, o que favorece a diminuição da aglomeração de partículas.

3.3.1 Dopagem do TiO_2

Apesar da capacidade dos processos fotocatalíticos em degradar diversos compostos por meio dos radicais hidroxila, sua utilização ainda não é amplamente difundida, com escassas aplicações industriais. Tal fato deve-se a algumas características inerentes aos catalisadores empregados, tais como a recombinação das cargas fotogeradas, pois isto reduz a formação de radicais e, conseqüentemente, a eficiência de degradação fotocatalítica, bem como a absorção de comprimentos de onda somente na região do ultravioleta, o que reduz a possibilidade de aplicação de luz visível ou do espectro solar (DAL'TOÉ *et al.*, 2018).

Nos dias atuais, os estudos vêm se concentrando na utilização da energia solar ($400 < \lambda < 700 \text{ nm}$) como fonte de radiação para a fotoativação de materiais semicondutores. Nesse sentido, os elevados valores de *band gap* das fases anatase e rutilo de 3,2 e 3,0 eV, respectivamente, demandam radiação com comprimentos de onda iguais ou inferiores a 384 e 410 nm, nessa ordem, o que configura uma desvantagem da aplicação do TiO_2 como fotocatalisador (GUO *et al.*, 2019). Desta forma, são relevantes as pesquisas que buscam alterar a estrutura destes fotocatalisadores para evitar a recombinação das cargas por meio da captura dos elétrons formados, bem como aumentar a absorção da luz visível.

A modificação das propriedades do TiO_2 por meio da inserção de diferentes dopantes em sua estrutura tem sido extensivamente investigada nas últimas décadas (DAL'TOÉ *et al.*, 2018). Tanto o Ti^{4+} quanto o O^{2-} da estrutura cristalina do TiO_2 podem ser substituídos por outros cátions e ânions, respectivamente, o que altera as propriedades óticas do material. A substituição do Ti^{4+} por outros metais de transição ocorre mais facilmente do que a dopagem do O^{2-} com outros ametais em função das diferenças dos estados de oxidação e

raios iônicos. A dopagem é favorecida para nanopartículas de TiO_2 devido à maior tolerância de distorção estrutural em relação ao dopante, induzida pela inerente tensão de rede em nanomateriais. É desejável manter a integridade da estrutura cristalina da matriz do material fotocatalítico e produzir modificações na estrutura eletrônica. Dopagens com diversos metais e ametais são reportados na literatura (COLPANI, *et al.*, 2021). A dopagem com metais visa, principalmente, a redução da energia de *band gap*, o que melhora a capacidade do semicondutor em absorver radiação de menor energia, reduz a recombinação de pares elétron-lacuna e modifica a capacidade adsortiva da superfície do fotocatalisador. A redução do *band gap* provavelmente ocorre devido à formação de níveis de energia entre as BV e BC (GAO *et al.*, 2019).

3.3.1.1 Dopagem do TiO_2 com terras raras (TR)

Os elementos conhecidos como terras raras (TR) compreendem 17 elementos químicos: os lantanídeos (do lantânio (La) ao lutécio (Lu), de números atômicos 57 e 71, respectivamente), além do escândio (Sc) e do ítrio (Y). Esses elementos apresentam propriedades semelhantes, como a carga trivalente e raios iônicos similares. Com a exceção de La, Lu, Y, Sc e itérbio (Yb), os elementos TR apresentam orbitais *4f* incompletos, que são estericamente protegidos do microambiente circundante pelos orbitais preenchidos *5s* e *5p*. Esses elementos possuem configuração eletrônica [Xe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$] $4f^n 6s^2$ ou [Xe] $4f^n 5d^1 6s^2$. A luminescência dos íons TR advém das transições eletrônicas *f-f* em seus orbitais *4f* parcialmente preenchidos (ĐORĐEVIĆ *et al.*, 2017; MAZIERSKI *et al.*, 2018).

Conforme apresentado anteriormente, a fase anatase do TiO_2 apresenta um arranjo de octaedros ocupados e vazios. A dopagem com íons TR^{3+} altera o arranjo de octaedros na matriz dos íons Ti^{4+} , o que pode ocorrer pela ocupação de um sítio intersticial catiônico, que é um octaedro vazio gerado pelo arranjo de seis octaedros ocupados ou então por meio da substituição catiônica nas posições de corpo ou face centrada (TRUJILLO-NAVARETTE *et al.*, 2017).

A inserção de TR altera diversas propriedades do TiO_2 , tais como microtensão, área superficial específica e energia de *band gap*. Essas modificações envolvem a substituição seletiva do Ti^{4+} por baixas concentrações

de íons de Nd^{3+} , por exemplo, sendo que a adição de elétrons $4f^3$ pode criar um novo nível de energia na região de *band gap* com uma diminuição na taxa de recombinações entre elétrons e lacunas, aumentando a atividade fotocatalítica.

Dentre as estratégias de modificação do TiO_2 , a dopagem com TR se revela um método muito eficiente para estender a resposta do semicondutor para a região do visível e, dessa forma, melhorar seu desempenho fotocatalítico (MAZIERSKI *et al.*, 2018). A dopagem do TiO_2 com TR não apenas permite um aumento da absorção da energia na região do visível, mas também aumenta a temperatura de transformação da fase anatase em rutilo e a capacidade de formação de complexos com várias bases de Lewis, como álcoois, aldeídos, ácidos, aminas e tióis, além de conferir propriedades luminescentes ao material (MAZIERSKI *et al.*, 2018). O aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 após dopagem com elementos TR possivelmente está relacionado à diminuição da energia de *band gap* devido à introdução de orbitais entre as BV e BC gerando níveis de energia de impurezas oriundos do subnível $4f$, deficiente em elétrons. A adsorção desses elementos químicos na superfície do TiO_2 pode gerar também um desequilíbrio de cargas superficiais, levando à formação de defeitos superficiais e vacâncias de oxigênio e de titânio. Ambas as proposições acarretam na formação de sequestradores de elétrons, que reduzem a recombinação dos pares elétron-lacuna, aumentando a formação de radicais hidroxila e melhorando, desse modo, o desempenho fotocatalítico do semicondutor (COLPANI *et al.*, 2018).

Outros fatores que também contribuem para o aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 dopado com TR contemplam a capacidade desses elementos em aprisionar moléculas de água e ânions hidroxila (o que intensifica a formação de radicais hidroxila) (COLPANI *et al.*, 2018). Para Hewer *et al.* (2011), além da formação de ligações Ti-O-TR em torno das partículas de TiO_2 , ocorre a inibição do crescimento das partículas e da transição de fase de anatase para rutilo, o que aumenta a concentração do contaminante na superfície do semicondutor e aprimora a transferência de elétrons, resultando em uma degradação direta do contaminante mais eficiente ou em um aumento da probabilidade de interação entre as moléculas e os radicais formados (COLPANI *et al.*, 2018). A inserção dos elementos TR La, Nd, Eu, Sm, Yb, Pr e

Ce na estrutura cristalina do TiO_2 tem tido um resultado benéfico na atividade fotocatalítica devido à melhor absorção de energia e maiores áreas superficiais (YURTSEVER e ÇIFÇIOĞLU, 2018).

A formação de defeitos superficiais e vacâncias de oxigênio e de titânio por meio da modificação superficial por ligação química do TiO_2 com elementos TR se deve ao fato de alguns íons TR^{3+} possuírem raio iônico superior ao do Ti^{4+} (0,68 Å). Nesses casos, a inserção desses elementos na rede cristalina do TiO_2 é desfavorecida e então esses íons ficam adsorvidos na superfície, formando ligações Ti-O-TR^{3+} , o que resulta em um desequilíbrio de cargas superficiais uma vez que os íons TR^{3+} promovem a redução do Ti^{4+} a Ti^{3+} . Como mecanismo de compensação de cargas, formam-se vacâncias de oxigênio (remoção de íons O^{2-} da rede cristalina do TiO_2), que podem atuar como centros de aprisionamento de elétrons, retardando a recombinação dos pares elétron-lacuna e, dessa maneira, aumentando a atividade fotocatalítica (GIORDANI *et al.*, 2021).

3.3.1.1.1 Dopagem do TiO_2 com Neodímio

A dopagem ou funcionalização do TiO_2 com terras raras como o neodímio (Nd) tem apresentado excelentes respostas no aumento da atividade fotocatalítica dos semicondutores. A presença de neodímio nos fotocatalisadores pode resultar na formação de vacâncias de oxigênio e defeitos na superfície, o que restringe efetivamente a recombinação dos elétrons e vacâncias fotogerados e melhora a eficiência fotocatalítica. Além disso, este elemento pode alterar a faixa de absorção da luz para comprimentos de onda na região do visível (DHANDAPANI *et al.*, 2016; PARNICKA *et al.*, 2017). Este deslocamento é atribuído à formação de novos níveis de energia, que estão relacionados às bandas de absorção do íon Nd^{3+} resultantes das transições 4f-4f e desempenham um papel crucial na fotossensibilização eficiente pela luz visível (MAZIERSKI *et al.*, 2018; OPPONG *et al.*, 2017; YURTSEVER e ÇIFÇIOĞLU, 2018).

O íon Nd^{3+} com número de coordenação igual a seis apresenta um raio iônico efetivo de 0,098 nm, o que resulta em uma diferença nos comprimentos das ligações Ti-O e Nd-O de aproximadamente 0,04 nm. Dessa forma, a inserção de octaedros NdO_6 pode causar deformações estruturais que ajustam os

comprimentos de ligação Ti-O, os ângulos de ligação O-Ti-O e as distâncias O-O na célula unitária, alterando os ângulos de ligação Ti-O-Ti e as distâncias Ti-Ti entre octaedros adjacentes da fase anatase do TiO₂ (TRUJILLO-NAVARETTE *et al.*, 2017).

De acordo com Trujillo-Navarette *et al.* (2017), o Nd tem se destacado entre os elementos TR como dopante da estrutura do TiO₂, pois sua adição tem melhorado a relação entre os pares elétron-lacuna fotogerados aprisionados em relação aos recombinados.

Trujillo-Navarette *et al.* (2017) avaliaram o efeito da inserção de diferentes teores molares de Nd³⁺ (0; 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4%) nas propriedades estruturais de nanopartículas de TiO₂ sintetizadas pelo método de Stöber e tratadas termicamente a 600 °C. Os autores verificaram que a inserção de Nd³⁺ favoreceu a formação da fase anatase em detrimento à fase rutilo. O aumento da concentração de dopante diminuiu o tamanho de cristalito e a energia de *band gap* e aumentou a área superficial específica.

De acordo com Vieira *et al.* (2019), o teor de Nd inserido na estrutura do TiO₂ é um fator que pode afetar o seu desempenho fotocatalítico de duas formas distintas. Para teores considerados baixos (0,1 a 1,0%), a inserção do Nd pode gerar aprisionadores de elétrons, que reduzem a recombinação dos pares elétron-lacuna, dessa forma, favorecendo a atividade fotocatalítica do material, porém elevadas concentrações do dopante (1,0 a 10,0%) podem resultar em prejuízos à atividade fotocatalítica devido à formação de centros de recombinação das cargas fotogeradas. Os autores sintetizaram TiO₂ dopado com 0,5% de Nd pelo método hidrotérmico e verificaram um aumento da fotoatividade na degradação catalítica do corante azul de metileno (20 mg L⁻¹) sob radiação visível durante 160 minutos atingindo uma eficiência de 100%.

No trabalho de Koci *et al.* (2018), TiO₂ puro e dopado com diferentes razões molares de Nd foram preparados por metodologia sol-gel. A análise de difratometria de raios X revelou que as nanopartículas de TiO₂ puro e dopadas com Nd apresentaram as fases anatase, rutilo e pequena quantidade de brookite; essas fases foram ainda confirmadas por microscopia eletrônica de transmissão.

Nithya et al. (2018) sintetizaram TiO_2 puro e dopado com Nd. A atividade fotocatalítica das nanopartículas foi investigada na degradação de solução de corante azul de metileno com concentração inicial de 40 mg L^{-1} atingindo 92% de degradação após 45 minutos. Essa elevada eficiência fotocatalítica se deve às grandes quantidades de vacâncias de oxigênio que foram criadas pela dopagem. Além disso, segundo os autores, os íons Nd^{3+} podem servir como sequestradores de elétrons e podem reagir com superóxido e impedir a recombinação do par de elétrons.

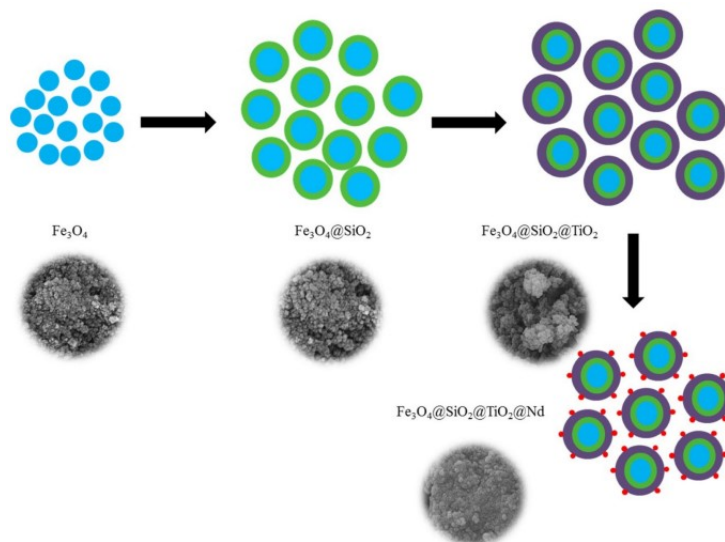
Liang et al. (2020) avaliaram o desempenho fotocatalítico de TiO_2 dopado com Nd^{3+} sob luz visível. As partículas foram preparadas utilizando os métodos de co-precipitação e hidrotermal. A degradação de azul de metileno de concentração inicial de 20 mg L^{-1} foi de 99,14% após 120 minutos sob radiação de luz visível com 1% em mol de neodímio.

O método hidrotérmico também foi utilizado por Parnicka et al. (2017) para sintetizar nanopartículas de TiO_2 modificadas com Nd^{3+} . A amostra preparada com 0,5% de Nd^{3+} atingiu uma degradação, após 60 minutos, de 38,54 % de fenol com concentração inicial de 20 mg L^{-1} sob luz visível. Neetu et al. (2020) sintetizaram TiO_2 pelo método hidrotermal incorporando Nd^{3+} para ser aplicado como fotoânodo altamente aprimorado para célula solar sensibilizada por corante, o qual apresentou melhor eficiência de conversão de luz para energia elétrica (5,23%) em comparação com o TiO_2 puro (3,90%). Os autores atribuem a eficiência atingida pelo aumento da área superficial do material dopado com Nd. Além disso, a concentração excessiva de dopante também pode levar à introdução de mais armadilhas e defeitos na rede de TiO_2 , portanto, os elétrons fotogerados podem ser aprisionados, o que corresponde à inibição do processo de transferência de elétrons, resultando numa diminuição da fotocorrente.

Mortazavi – Derazkola et. al (2017) sintetizaram uma nova nanoestrutura de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Nd}$ por método de fotodeposição, como mostra a Figura 4. Os resultados obtidos na caracterização evidenciaram que o neodímio estava amplamente disperso na superfície do dióxido de titânio. A atividade fotocatalítica foi avaliada na degradação de Rhodamina B ($2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) sob irradiação UV atingindo 90 % de eficiência após 90 minutos. Os autores

concluíram que este novo material pode ser utilizado como um eficiente fotocatalisador de base magnética no campo de tratamento de água, pois não apresentou redução significativa de eficiência após sete ciclos reacionais.

Figura 4 – Esquema da nanoestrutura de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Nd}$.

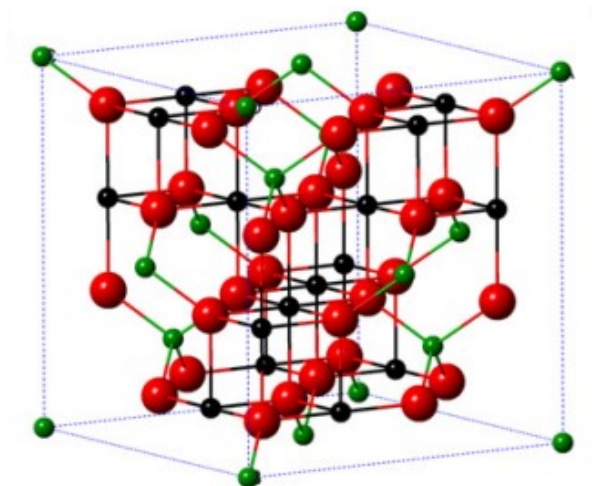


Autor: Mortazavi – Derazkola et. al (2017).

3.4 MAGNETITA – Fe_3O_4

A magnetita (Fe_3O_4) é um óxido do grupo das ferritas (MFe_2O_4 – $\text{M} = \text{Fe}$, Co , Ni e Cu , etc.), apresentando estrutura cristalina cúbica de face centrada, baseada em 32 ânions O^{2-} e parâmetro de rede em torno de 0,839 nm. A magnetita difere dos demais óxidos de ferro pelo fato de conter ferro com estados de oxidação 2+ e 3+ (proporção $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ de 1:2) e sua fórmula geral pode ser representada como $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_{\text{oct}}\text{O}_4$, o que a caracteriza como um espinélio invertido. A metade dos íons Fe^{3+} está localizada em sítios tetraédricos (número de coordenação igual a 4) e a outra metade em sítios octaédricos (número de coordenação 6), ao passo que os íons divalentes ocupam apenas sítios octaédricos, conforme apresentado na Figura 5. Nesta configuração, há 8 íons Fe^{3+} em sítios tetraédricos, 8 íons Fe^{3+} em sítios octaédricos e 8 íons Fe^{2+} em sítios octaédricos, por célula unitária (CORNELL e SHWERTMANN, 2003).

Figura 5 – Representação da estrutura da magnetita.



Autor: Wu *et al.* (2015).

Em relação às propriedades magnéticas, a magnetita é classificada como um material ferrimagnético. Os momentos de spin dos íons Fe^{3+} situados em sítios octaédricos se alinham paralelamente uns aos outros, sendo o mesmo comportamento verificado para os íons Fe^{3+} ocupando sítios tetraédricos. No entanto, a direção dos momentos de spin do Fe^{3+} dos dois sítios é oposta e, por esse motivo, os mesmos se anulam. Dessa forma, os íons trivalentes de ferro não exercem influência na magnetização resultante do material. Por outro lado, os momentos de spin dos íons Fe^{2+} se alinham na mesma direção, sendo responsáveis, portanto, pela magnetização resultante do Fe_3O_4 (CALLISTER e RETHWISCH, 2016). Essa característica magnética é de fundamental importância para esse trabalho visto que se objetiva facilitar a remoção do material semiconductor do meio reacional após o fim do processo fotocatalítico.

Dentre as propriedades magnéticas do Fe_3O_4 , destaca-se o elevado valor de saturação magnética. Este comportamento magnético tem permitido seu estudo e emprego em diferentes áreas, tal como na biomedicina - em que podem atuar como carreadores de drogas e genes, agentes de contraste em imagens de ressonância magnética, em tratamentos de câncer por hipertermia magnética, manipulação de membranas celulares - catálise, tratamento de águas residuárias, ferrofluidos e dispositivos magnéticos (MANIKANDAN *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2015). Essas potenciais aplicações têm levado pesquisadores a se dedicarem ao aperfeiçoamento dos métodos de síntese ou até mesmo ao

desenvolvimento de novas metodologias de preparo de Fe_3O_4 , com o intuito de obter materiais mais puros e de tamanho nanométrico (DINIZ et al., 2015).

As propriedades físico-químicas de nanopartículas de Fe_3O_4 são influenciadas por diversos fatores, tais como microestrutura (estrutura cristalina, parâmetros de rede, defeitos, presença de fases secundárias), morfologia e tamanho de partícula. A microestrutura, em particular, depende do método de síntese, precursores empregados e suas respectivas proporções, temperatura de síntese, tratamento térmico, entre outros (MALEGA et al., 2018). As propriedades magnéticas do Fe_3O_4 estão diretamente relacionadas ao tamanho da partícula, por isso muitos esforços vêm sendo despendidos no sentido de controlar esse importante fator (MANIKANDAN, et al., 2014).

A magnetita pode ser obtida em diferentes morfologias, como poliedros, flocos, esferas, cubos, entre outros. A morfologia é função da metodologia utilizada no processo de síntese, impactando diretamente na área superficial (SILVA et al., 2015).

O fato de a magnetita ser constituída por íons de ferro com dois estados de oxidação a torna susceptível à oxidação em condições ambientais. Nesse sentido, Fe^{2+} pode ser oxidado a Fe^{3+} , acarretando na formação de uma fase segregada metaestável de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Caso a temperatura seja elevada para o intervalo de 370 a 600 °C, a maghemita pode ser convertida à fase estável de hematita ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_3$). Dessa forma, a síntese da magnetita em atmosfera oxidante é desafiadora e, mesmo em atmosfera inerte, a literatura reporta a presença de fases minoritárias de hematita, mas que não causam prejuízos significativos às propriedades magnéticas do material (DINIZ et al., 2015).

Em relação às propriedades óticas, a BV (O 2p) completa e a BC (Fe 4s) vazia do Fe_3O_4 são separadas por 4 a 6 eV e, entre elas, aparecem bandas de campo cristalino referentes aos sítios octaédricos e tetraédricos. Nesse sentido, pode ocorrer a promoção de elétrons da BV para o campo cristalino e_g , que requer uma energia de 3,1 eV, transferência de elétrons de t_{2g} para e_g , requerendo 2,2 eV e transferência de e para t_2 , requerendo 0,9 eV ou da BV para t_2 (1,8 eV) (RADÓN et al., 2017; SADAT et al., 2014). Sadat et al. (2014) reportaram valores de *band gap* para nanopartículas de Fe_3O_4 em torno de

3,1 eV, valores consistentes com a diferença de energia entre a BV (O 2p) e e_g do sítio octaédrico. Radón et al. (2017) registraram valores de *band gap* entre 2,51 e 3,01 eV para nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas pelo método de co-precipitação. Manikandan et al. (2014) obtiveram nanopartículas de Fe_3O_4 pelos métodos de combustão assistida por microondas e combustão convencional (calcinação a 500 °C por 2h) com tamanhos de cristalito de 20-25 nm e 30-35 nm, respectivamente. Os valores de energia de *band gap* estimados foram de 2,12 e 2,05 eV para combustão assistida por microondas e convencional, nessa ordem. Os autores atribuem essa diferença de energia aos valores de tamanho de cristalito (efeito de confinamento quântico). Uma vez que os valores de energia de *band gap* reportados para as nanopartículas de Fe_3O_4 estão compreendidos na região do visível no espectro eletromagnético, a associação desse material com o TiO_2 torna-se interessante para um aproveitamento mais eficiente da radiação visível, visando, por exemplo, a fotoativação do fotocatalisador por radiação solar.

Farhadi, Ebrahimi e Morsali (2021) utilizaram nanotubos de carbono com Fe_3O_4 como material adsorvente em fase sólida para a extração de propranolol. Os autores escolheram a magnetita como material por ser de fácil preparo e economicamente viável para aplicação.

Deng et al. (2019) utilizaram óxido de grafeno (GO) preparado pelo método de Hummers modificado e GO/Fe_3O_4 foi ainda sintetizado em uma reação de uma etapa. O material nanomagnético de GO/Fe_3O_4 foi investigado quanto à remoção de propranolol da água por meio de adsorção. Os resultados da caracterização do material indicaram o sucesso na síntese e facilidade de recuperação do material por meio de aplicação de campo magnético.

O método de co-precipitação foi empregado para obter nanopartículas de Fe_3O_4 na pesquisa de Jesus et al. (2020), que utilizaram $FeCl_3$ e $FeCl_2$ dissolvidos em água destilada, misturaram uma solução de sucrose (10 e 20 mmol L^{-1}), com uma solução de hidróxido de sódio (1 mol L^{-1}) e ajustaram para pH 10. Os precipitados foram separados por centrifugação, lavados três vezes com água destilada e a secagem foi de 24 horas a 50 °C. Para os autores, a sacarose, que foi utilizada como agente quelante, desempenhou um papel importante na determinação das propriedades estruturais e magnéticas das nanopartículas. As

imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostraram que as nanopartículas de Fe_3O_4 apresentavam geometria esférica com tamanho de 3 a 5 nm.

A co-precipitação química é um método promissor na obtenção de nanopartículas devido à sua facilidade de preparo (KOO *et al.* 2019). A magnetita é comumente preparada por co-precipitação de sais de Fe(II) e Fe(III) com bases adequadas, geralmente empregando o hidróxido de sódio ou de amônio para precipitar íons metálicos em uma solução aquosa. Existem muitas bases que podem ser usadas para ajudar a controlar o tamanho e a forma das partículas. As nanopartículas de magnetita podem ser preparadas na presença de carboxilatos, como laurato, palmitato, linoleato e assim por diante (ROTO, 2018). Ainda pode ser adicionado surfactante para auxiliar a reduzir o tamanho das partículas e controlar a forma. Geralmente obtêm-se partículas esféricas em nanoescala (KOO *et al.*, 2019).

Lim *et al.* (2014) utilizaram 0,005 mol de FeSO_4 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ misturados e dissolvidos em 100 mL de água deionizada por 5 minutos. A temperatura de reação do processo de co-precipitação variou de 30 a 80°C. Uma solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ foi adicionada gradualmente até a formação de um precipitado preto, que foi então lavado várias vezes e seco a 50 °C por 24 horas para posterior caracterização. O tamanho médio das nanopartículas ficou em torno de ± 70 nm.

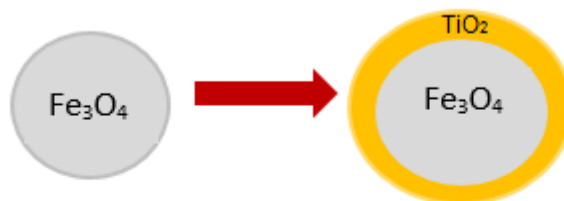
Karim, Ali e Hamid (2015) sintetizaram magnetita e, por meio de um aumento na temperatura, induziram a formação de goethita. Para preparar nanopartículas de magnetita, os autores empregaram 1,39 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 3,03 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, que foram solubilizados em água deionizada e o volume da solução foi aferido para 100 mL. A mistura foi agitada em diferentes temperaturas (30, 45, 60 e 80 °C). Uma solução de hidróxido de sódio de 0,5 mol L⁻¹ foi adicionada à mistura até o aparecimento de um precipitado preto, que foi então filtrado com papel de filtro Whatman e o lavado com água deionizada. Então o filtrado foi seco em estufa a 500 °C por 24 horas. Segundo os autores, a formação de nanopartículas magnéticas de fase pura depende da temperatura empregada no método de co-precipitação. O incremento de temperatura aumenta a formação de impurezas de goethita.

Nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ foram sintetizadas pelo método hidrotermal no trabalho de Madhubala e Kalaivani (2018). Os autores dispersaram em água $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, e então adicionaram uma solução contendo NaOH até obtenção de mudança de coloração e formação dos precipitados. Nanopartículas *core* foram, adicionadas em ZnCl_2 em 50 mL de água deionizada com proporção de 1:5 massa/massa de núcleo para casca, foi sonicada em banho-maria por 15 min e uma solução de NaOH foi adicionada gota a gota à mistura a 65 °C, que foi agitada por 1 hora. A mistura foi mantida a 200 °C por 18 h em autoclave revestida internamente de teflon. Após atingir a temperatura ambiente, o precipitado foi coletado e lavado diversas vezes com água deionizada e etanol. As partículas foram secas *overnight* a 100 °C e foram então recozidas a 500 °C por 2 h. A análise termogravimétrica revelou que as nanopartículas *core – shell* sintetizadas são altamente estáveis em comparação com nanopartícula de Fe_3O_4 que sofre transformação de fase acima de 200 °C.

3.5 ESTRUTURAS CORE-SHELL – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$

As estruturas *core@shell* são constituídas por dois ou mais materiais em que o material interno é denominado *core* e o externo, *shell*. Essas estruturas podem assumir diferentes formas, mas geralmente são obtidas nanopartículas esféricas concêntricas, como representado na Figura 6. As estruturas *core-shell* têm atraído atenção em diversas áreas como eletrônica, biomédica, farmacêutica, ótica e catálise. As características de tais compostos podem ser notavelmente diferentes dos respectivos materiais *core* e *shell* isolados. As suas propriedades também são dependentes da razão entre os materiais constituintes (CHAUDHURI e PARIJA, 2012). As interações entre os constituintes podem melhorar as propriedades do material *core-shell* e até mesmo gerar efeitos benéficos sinérgicos (XI et al., 2011).

Figura 6 – Representação de um material *core-shell* formado por nanopartículas esféricas concêntricas.



Fonte: Autoria própria (2020).

A grande maioria dos fotocatalisadores com estrutura *core-shell* apresentam o TiO_2 como um de seus constituintes em função de seu excelente desempenho fotocatalítico quando irradiado por radiação UV (LIU *et al.*, 2015). O propósito de se associar esse fotocatalisador com outros materiais tem por objetivo a melhoria de algumas de suas propriedades, como a absorção de radiação na região do visível, para que esse material possa ser fotoativado com radiação solar, por exemplo, o que tornaria o processo fotocatalítico mais interessante do ponto econômico (WU *et al.*, 2019).

A separação do TiO_2 de um meio aquoso após o fim do processo fotocatalítico é uma tarefa árdua (HABILA *et al.*, 2016). Nesse sentido, a sua associação com um material magnético (como a Fe_3O_4) poderia facilitar a separação do fotocatalisador ao final do ciclo de reação pela aproximação de um ímã, por exemplo (SHI *et al.* 2018). Entretanto durante a síntese da Fe_3O_4 , podem ser originadas também espécies não magnéticas (como a hematita), o que configura uma desvantagem para aplicações que dependem da alta magnetização de saturação da magnetita (FABRIS, ANDRADE e PEREIRA, 2017).

Xi *et al.* (2011) sintetizaram, pelo método solvotermal, estruturas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ para emprego como fotocatalisador na reação de fotodegradação do corante Rodamina B em solução aquosa sob radiação visível. Segundo os autores, houve um efeito sinérgico benéfico entre os constituintes, que resultou em um material mais fotocataliticamente ativo em relação ao WO_3 isolado. Os autores sugerem que a radiação visível promove os elétrons da BV para a BC do WO_3 ; os elétrons foto gerados, por sua vez, migram para a BC da Fe_3O_4 , reduzindo, portanto, a recombinação dos pares elétron-lacuna,

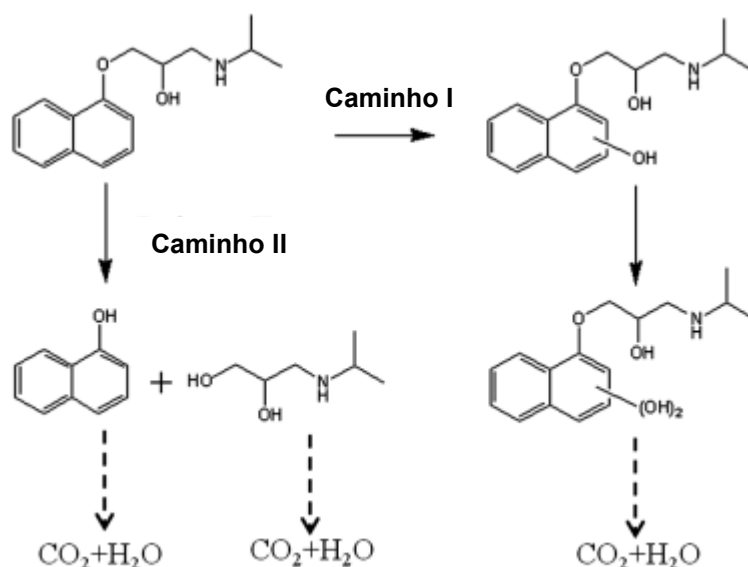
melhorando o desempenho fotocatalítico. Além disso, as nanopartículas puderam ser facilmente removidas do meio reacional pela aproximação de um ímã e reutilizadas na reação sem comprometimento de seu desempenho fotocatalítico.

Abbas et al. (2014) prepararam nanocubos do material $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ pela técnica sonoquímica para ser utilizado como fotocatalisador na reação de fotodegradação do corante azul de metileno em meio aquoso sob radiação UV. Os autores observaram que o material *core-shell* se mostrou mais ativo na reação em relação à Fe_3O_4 isolada; os autores atribuem essa constatação à melhoria nas propriedades texturais introduzidas pelo recobrimento das nanopartículas magnéticas com TiO_2 . Ainda conforme os autores, o desempenho satisfatório da estrutura *core-shell* na descoloração da solução se deve ao fato de espécies reativas de oxigênio poderem ser geradas por meio de reações Fenton ou Fenton-like, ou seja, o fotocatalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ pode também ser considerado um catalisador heterogêneo Fenton-like.

Shi et al. (2018) avaliaram o desempenho de estruturas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ obtidas pelo método hidrotermal na degradação fotocatalítica de Rodamina B em meio aquoso sob radiação solar simulada. A eficiência de degradação alcançada foi de 85%, valor este que não foi significativamente alterado mesmo após 6 ciclos de reuso do fotocatalisador. Os autores sugerem que os elétrons fotogerados na magnetita são aprisionados pelo TiO_2 , o que retarda a recombinação elétron-lacuna e aumenta a atividade fotocatalítica.

Tan et al. (2015) sintetizaram nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ eficientes para a adsorção de Urânio VI em meio aquoso. Du e Jing (2013) desenvolveram um *core-shell* com Fe_3O_4 , prata (Ag) e TiO_2 , sendo este empregado como fotocatalisador na degradação do propranolol por fotólise e fotocátalise. A Figura 7 demonstra os possíveis caminhos de degradação do fármaco apresentados pelos autores, nos quais os processos fotocatalíticos podem decompor o propranolol em CO_2 e H_2O . Após 2 h de irradiação UV, cerca de 40% de propranolol foi degradado por fotólise, enquanto que na fotocátalise, utilizando de $0,25 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Ag}$, a eficiência de degradação do propranolol atingiu 100% no mesmo período de tempo.

Figura 7 – Esquema de degradação do propranolol por fotocatalise.

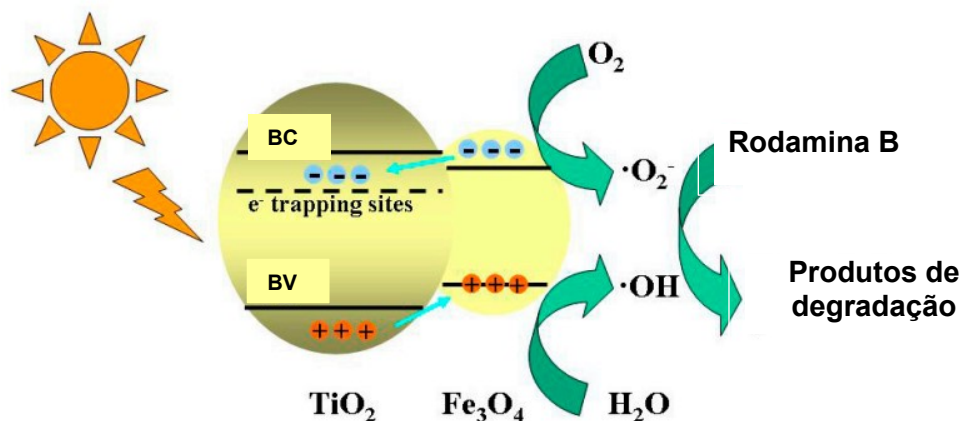


Fonte: Adaptado de Du e Jing (2013).

De acordo com Colpani et al., 2022, García-Espinoza e Nacheva (2019) e Pířtková et al. (2015), durante a degradação fotocatalítica do propranolol são formados compostos secundários ou suprodutos com estruturas estáveis e recalcitrantes. No trabalho de Santiago-Morales, et al., (2013), foram detectados mais de trinta intermediários do propranolol. Os principais produtos de transformação são atribuídos à clivagem da ligação éter do propranolol, outros compostos são derivados da adição de grupos hidroxila aos núcleos aromáticos ou a abertura do anel na porção do naftol pelos radicais hidroxila.

Hong et al. (2017) investigaram a atuação do nanocompósito *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ na degradação fotocatalítica do corante Rodamina B sob radiação solar. Os autores verificaram que a associação do TiO_2 à Fe_3O_4 aumentou o seu desempenho catalítico, o que, segundo os autores, está relacionado à melhor separação das cargas fotogeradas conforme o esquema apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Representação esquemática do mecanismo de degradação fotocatalítica da Rodamina B sob radiação solar empregando o nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$.



Fonte: Adaptado de Hong et al. (2017).

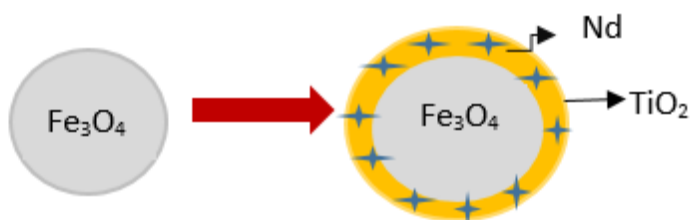
De acordo com Hong et al. (2017), sobre o esquema apresentado na Figura 8, a incidência de radiação visível excita os elétrons da BV para a BC da Fe_3O_4 . Os elétrons fotoexcitados migram para níveis de impurezas presentes na estrutura do TiO_2 , que atuam como sítios de aprisionamento de elétrons, que dificultam a recombinação dos pares e^-/h^+ fotoexcitados, aumentando a eficiência de fotodegradação catalítica do material. Lacunas que, por ventura, vierem a se formar na estrutura do TiO_2 , em função da absorção da pequena porção UV presente no espectro solar, migram para a BV do Fe_3O_4 , onde ocorrem as reações de oxidação (HONG *et al.*, 2017).

Neste sentido, o presente trabalho visa melhorar as propriedades de transferência de carga entre Fe_3O_4 e TiO_2 . Espera-se que a dopagem do TiO_2 com Nd, por si só, já reduza a energia de *band gap* e permita melhor aproveitamento da radiação visível. Além disso, caso o Nd seja efetivamente incorporado à rede cristalina do TiO_2 , sua presença introduzirá orbitais *4f* deficientes em elétrons na região compreendida entre a BV e a BC do TiO_2 .

Esses orbitais, assim como possíveis vacâncias de oxigênio formadas, podem atuar como centros aprisionadores dos elétrons fotoexcitados na Fe_3O_4 durante a absorção de radiação visível e acumulados em sua BC, dessa forma, retardando a recombinação das cargas, aumentando, portanto, o tempo de atuação das cargas na formação de radicais altamente oxidantes (VINOSEL *et al.*, 2019).

Dessa maneira, a combinação de magnetita, dióxido de titânio e neodímio por meio da criação de um novo composto com estrutura *core-shell*, formado por um óxido *core* magnético e um óxido *shell* dopado, representado na Figura 9, apresenta potencial para degradação fotocatalítica do cloridrato de propranolol em meio aquoso.

Figura 9 – Representação esquemática da estrutura *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$.



Fonte: Autoria própria (2020).

Não foram encontrados até o momento na literatura a combinação de *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$, portanto, a metodologia proposta para este estudo é considerada inédita.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES

A síntese dos fotocatalisadores foram efetuadas no Laboratório de Tecnologia de Materiais (LATEM) e Laboratório de Materiais Multifuncionais (LMF) Laboratório de materiais na Universidade Comunitária da Região de Chapecó - Unochapecó, em Chapecó, Santa Catarina, Brasil.

As especificações dos reagentes empregados nas sínteses estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes empregados na síntese dos fotocatalisadores Fe₃O₄@TiO₂-Nd.

Reagentes	Fórmula Química	Fabricante	Massa molar (g mol ⁻¹)
Nitrato de ferro (III) nonahidratado	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Neon	404,00
Sulfato de ferro (II) heptahidratado	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Dinâmica	278,02
Nitrato de neodímio (III) hexahidratado	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Sigma-Aldrich	438,35
Isopropóxido de titânio (IV)	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Sigma-Aldrich	284,22
Ácido Acético Glacial	CH ₃ COOH	Vetec	60,5
EDTA	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ Na ₂ ·2H ₂ O	Synth	372,24
Etanol Absoluto	C ₂ H ₅ OH	Merck	46,07
Solução Hidróxido de amônio 4 mol	NH ₄ OH	-	35,04

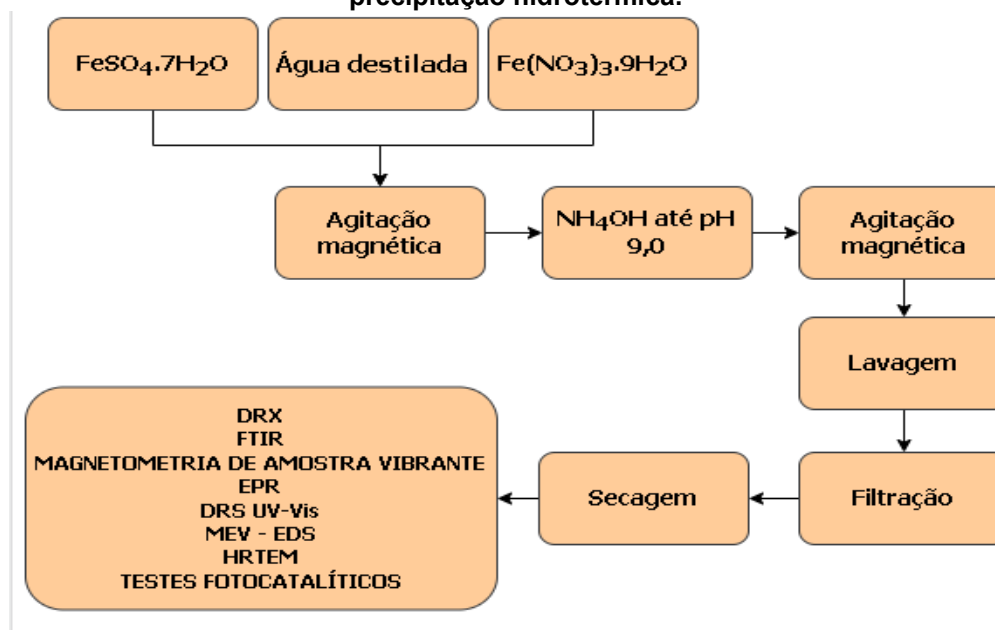
Fonte: Autoria própria (2021).

4.1.1 Síntese das nanopartículas de Fe₃O₄

As nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ foram sintetizadas pelo método de co-precipitação, baseando-se nos trabalhos de Lim et al.(2014) e Karim, Ali e Hamid (2015). Inicialmente pesaram-se 3,5 g (0,0126 mol) sulfato de ferro (II) e 6,0 g (0,0148 mol) de nitrato de ferro (III) (balança Shimadzu, modelo AUW220D), que foram dissolvidos em 250 mL de água destilada sob agitação magnética (Quimis, Q261) constante por 30 min. A solução foi mantida em temperatura de 80 °C ± 1 °C em reator encamisado com circulação de água (Banho Ultratermostático SOLAB, modelo SL152). O pH da mistura foi ajustado com uma solução de hidróxido de amônio até valor igual a 9,0, sendo medido com equipamento pHmetro (Quimis) observada a mudança de coloração laranja para preta e a formação de um precipitado. Posteriormente, a solução foi agitada

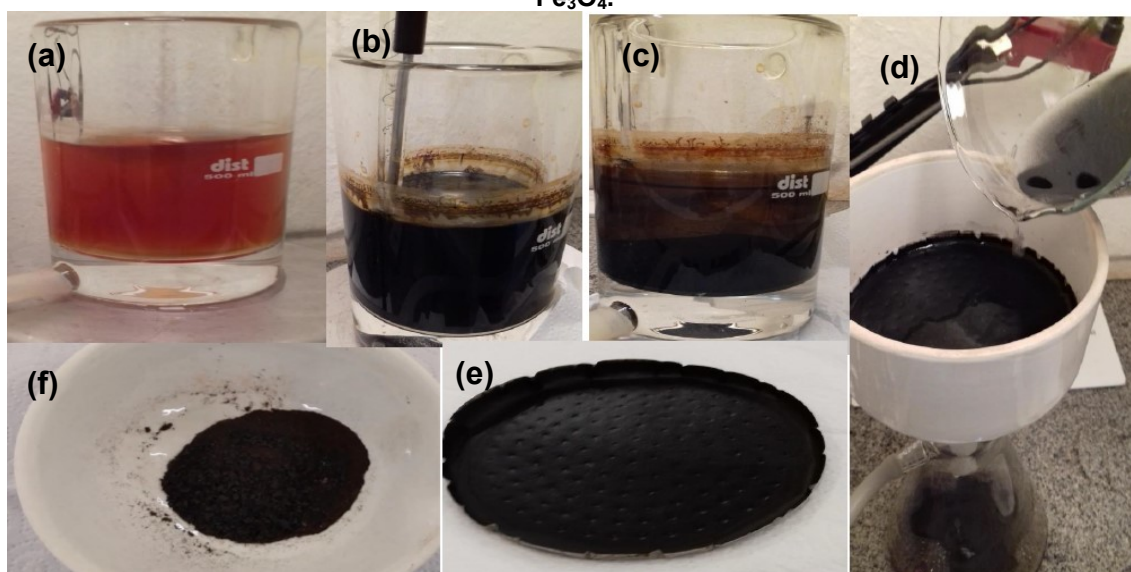
por mais 15 min à temperatura de 80 ± 1 °C e, na sequência, filtrada em papel filtro qualitativo, empregando-se tríplice lavagem com água destilada, para remoção e limpeza das partículas formadas. Os sólidos foram secos em estufa com circulação de ar (Logan Scientific, modelo LSDH-9140A) por 12 horas à temperatura de 70 ± 1 °C. As amostras foram armazenadas em frasco âmbar até seu uso. As etapas são observadas na Figura 10 e Figura 11.

Figura 10 – Fluxograma da síntese de magnetita (Fe_3O_4) pelo método de co-precipitação hidrotérmica.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 11 – Etapas da síntese: (a) Mistura dos sais; (b) Adição de hidróxido de amônio; (c) Precipitação das partículas; (d) Filtração; (e) Secagem e (f) Obtenção de Fe_3O_4 .



Fonte: Autoria própria (2021).

4.1.2 Síntese das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}x\%$

A síntese das amostras de *core-shell* foram realizadas pelo emprego de duas soluções distintas (A e B). Para o preparo da solução A, foram dispersos 2 g de magnetita (Fe_3O_4) em 50 mL de álcool etílico absoluto contido em béquer de 250 ml. Esta mistura foi submetida à homogeneização por sonda ultrassônica (Sonics Inc, modelo VCX 750) durante 5 min, empregando-se uma frequência de 60 kHz. A esta solução foram adicionados 0,12 g (0,00032 mol) de EDTA, sendo novamente aplicada a homogeneização por ultrassom.

A solução B foi preparada a partir de quantidades previamente definidas de nitrato de neodímio de acordo com dados apresentados por Vieira et al. (2019) e Giordani et al. (2021), as quais correspondem às frações molares de $\text{Nd}^{3+}/\text{TiO}_2$ conforme descrito na Tabela 3. Estas massas foram dispersas em 120 mL de álcool etílico absoluto contido num béquer de 250 ml, o qual foi submetido à agitação magnética (Quimis, modelo Q261) até solubilização completa do sólido. Na sequência, 8,0 mL de isopropóxido de titânio (IV) foram vertidos lentamente no mesmo béquer e mais 7 mL de ácido acético glacial também foram adicionados, sendo realizada agitação magnética por 30 min sob temperatura ambiente.

Tabela 3 – Quantidade de massa de neodímio necessário na síntese das nanopartículas.

Teor de Neodímio	0 %	0,10%	0,50%	1,00%
Quantidade de Neodímio (g)	0,00	0,01185	0,05926	0,11852

Fonte: Autoria própria (2021).

Por fim, a solução B foi vertida sobre a solução A e a mistura foi novamente dispersada em sonda ultrassônica (Sonics Inc, modelo VCX 750) durante 5 min, utilizando-se uma frequência de 60 kHz. Posteriormente a mistura foi transferida para um reator hidrotérmico de Teflon, apresentado na Figura 12, o qual foi acondicionado em estufa com circulação de ar (Logan Scientific, modelo LSDH-9140A) por 10 horas em temperatura igual a 165 ± 5 °C. Ao fim da reação, o reator foi retirado da estufa e deixado em resfriamento natural até atingir a temperatura ambiente. A solução foi então filtrada e as partículas foram descontaminadas com tríplex lavagem empregando água destilada. As partículas foram secas em estufa com circulação de ar por 12 horas em

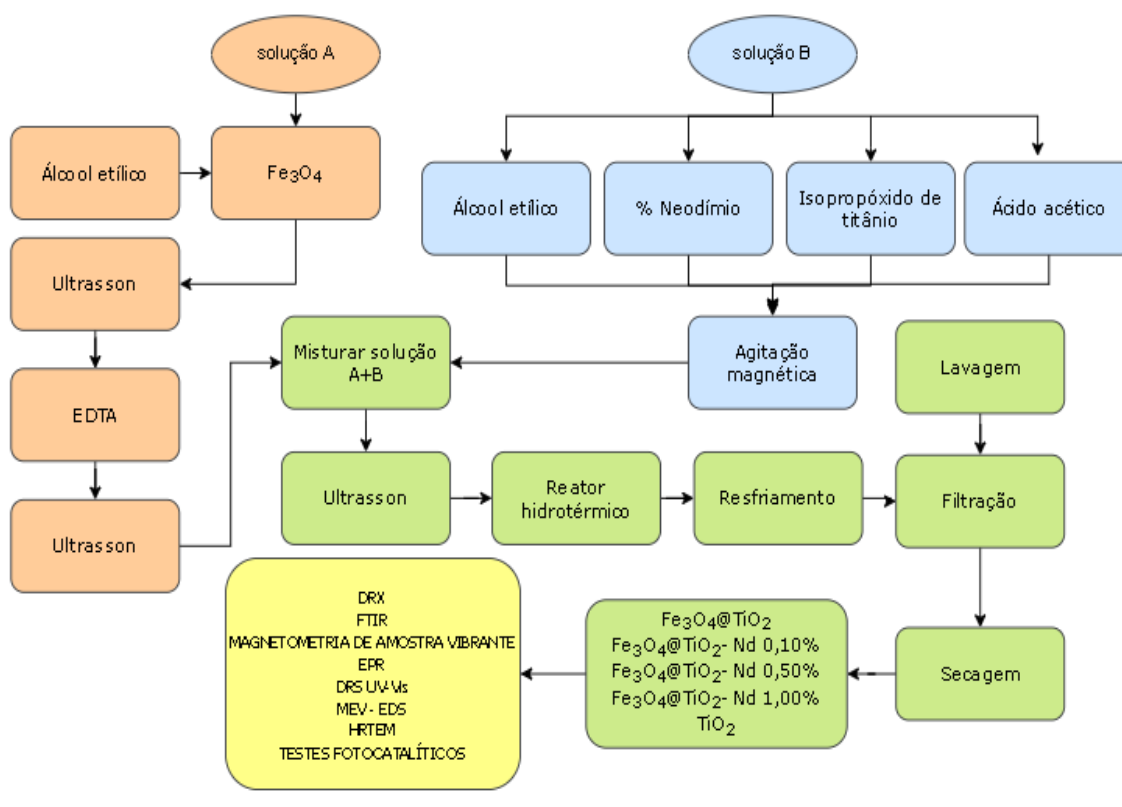
temperatura de 100 ± 1 °C. É possível observar as etapas envolvidas na síntese na Figura 13 e Figura 14.

Figura 12 – Reator do processo de síntese hidrotermal.



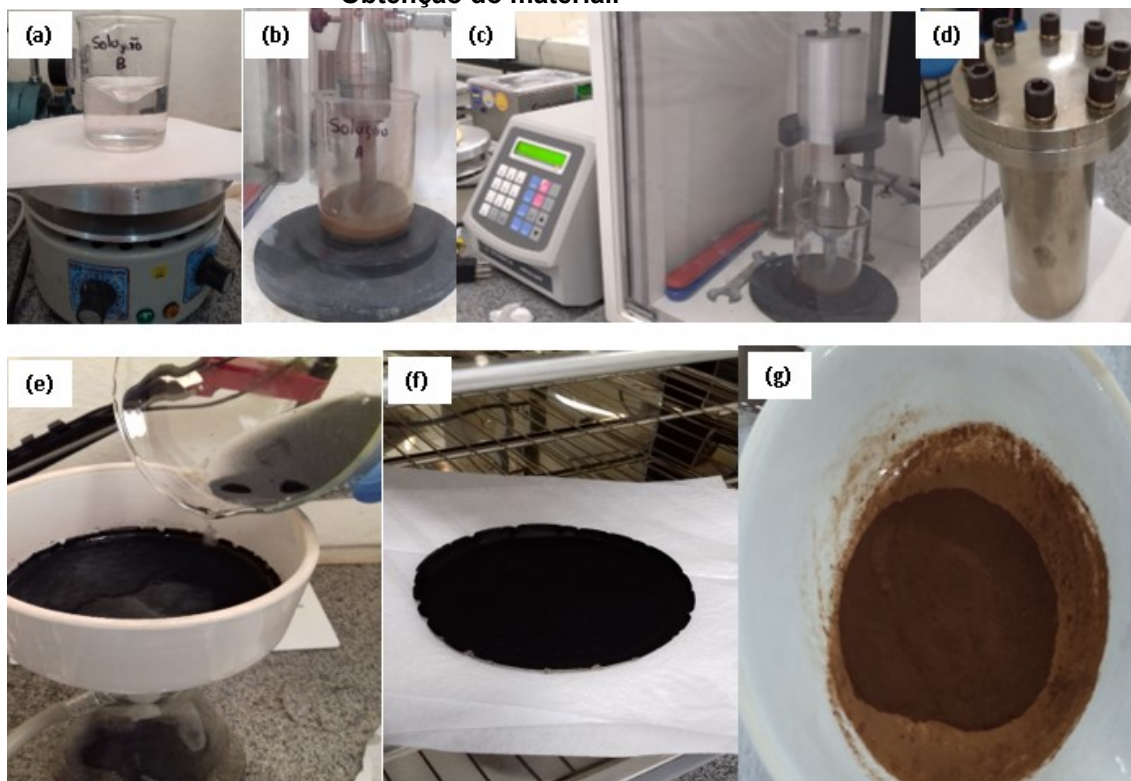
Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 13 – Fluxograma da síntese das nanopartículas core@shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}_x\%$.



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 14 – Etapas da síntese hidrotermal: (a) Solução B; (b) Solução A; (c) Mistura das soluções A e B; (d) Reator Hidrotérmico; (e) Filtração; (f) Secagem e (g) Obtenção do material.



Fonte: Autoria própria (2022).

As amostras sintetizadas foram armazenadas em frascos vedados até sua utilização nos estudos cinéticos e nas caracterizações, sendo identificadas como $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd } x\%$ ($x = 0; 0,10; 0,50$ e $1,00\%$).

O dióxido de titânio puro (ausência de magnetita e neodímio) foi produzido a partir da mesma metodologia, porém sem o emprego da solução A e sem a utilização de neodímio. Esta amostra foi utilizada como controle para comparação com as amostras em estudo.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

4.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi empregada com a finalidade principal de identificar (ou indexar) as fases cristalinas presentes nos óxidos sintetizados (Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Nd-TiO}_2$) por meio da comparação dos padrões de difração experimentais com os disponíveis no banco de dados JCPDS (*Joint Committee of Power Diffraction Standards*). Para a realização das medidas, foi empregado

um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex 600, operado a 40 kV e 15 mA, com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,5418$ Å). Os difratogramas foram registrados em intervalo de ângulo de Bragg de $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ e tempo por passo de 2 s em modo *step scan*. As análises foram realizadas na Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco.

Os difratogramas foram refinados por meio do método de Rietveld empregando o *software* FullProf com interface gráfica WinPLOTR (RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 1993) com o objetivo de se determinar as propriedades cristalográficas dos materiais sintetizados como parâmetros de rede, bem como quantificar as diferentes fases identificadas e calcular o seu respectivo tamanho de cristalito.

As equações que permitem calcular os índices que determinam a qualidade de um refinamento são apresentadas a seguir:

$$R_p = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1,n} (y_i - y_{c,i})}{\sum_{i=1,n} y_i} \quad (11)$$

$$R_{wp} = 100 \cdot \left(\frac{\sum_{i=1,n} w_i (y_i - y_{c,i})^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

$$R_{exp} = 100 \cdot \left(\frac{n - p}{\sum_i w_i \cdot y_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

$$\chi_v^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (14)$$

R_p = fator de perfil

R_{wp} = fator de perfil ponderado

R_{exp} = fator de perfil ponderado esperado

χ_v^2 = qui quadrado reduzido

onde $n-p$ representa os graus de liberdade do sistema (n é o número total de pontos usados no refinamento e p é o número de parâmetros refinados), y_i

são os dados experimentais e $y_{c,i}$, os valores calculados. O valor de R_{wp} possibilita a verificação da convergência do refinamento já que traz, em seu numerador, a função que está sendo minimizada, mínimos quadrados, de acordo com a Equação 15.

$$S_y = \sum_i w_i \times (I_{obs} - I_{calc})^2 \quad (15)$$

Em que I_{obs} é a intensidade observada, I_{calc} , a intensidade calculada, w_i representa o fator de ponderação ($w_i = 1/I_{obs}$) e S_y é a função de resíduos a ser minimizada.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) com detectores de energia dispersiva de raios X (EDS)

As propriedades morfológicas dos óxidos foram analisadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV ou SEM – *Scanning electron microscopy*) com emissão de elétrons por canhão de emissão de campo (FEG – *Field emission gun*), modelo JSM-6701F da JEOL LTD, do Centro Multiusuário do Centro de Ciências Tecnológicas (CCT) da Universidade Estadual de Santa Catarina (UDESC). Esta análise foi realizada para avaliação dos efeitos dos métodos de co-precipitação e hidrotérmico, bem como da interferência do dopante na formação de agregados e no tamanho das partículas, sendo para isto realizadas ampliações de até 40.000 vezes.

A quantificação e o mapeamento químico dos elementos presentes nos óxidos foram realizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS - *energy dispersive X-ray spectroscopy*) acoplado ao MEV-FEG, empregando-se uma tensão de aceleração do feixe de elétrons primários igual a 10 kV.

4.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

As imagens de alta resolução das amostras *core-shell* sintetizadas foram obtidas através de um microscópio de transmissão eletrônica de alta resolução (HRTEM – *High resolution transmission electron microscopy*), modelo JEM-2100

da JEOL LTD, do Centro Multiusuário do Centro de Ciências Tecnológicas (CCT) da Universidade Estadual de Santa Catarina (UDESC). As amostras foram dispersas em etanol e sonificadas por 30 min, sendo posteriormente gotejadas em *grid* de cobre recoberto com carbono. O intuito desta análise foi avaliar detalhes estruturais, tais como regularidade das partículas e de suas arestas, tamanho dos cristalitos, defeitos estruturais e formação de agregados.

4.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Análises de FTIR foram conduzidas em equipamento Perkin Elmer Frontier, na faixa de 4000-400 cm^{-1} , resolução de 1 cm^{-1} e 32 acumulações, em modo transmitância utilizando pastilhas de KBr (proporção mássica amostra: KBr = 1:99) na Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco. O intuito das análises consistiu na avaliação dos grupamentos superficiais presentes nas amostras a partir dos modos de vibração das ligações.

4.2.5 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis (DRS UV-Vis)

As análises de DRS UV-Vis foram realizadas com o objetivo de se avaliar as modificações nos espectros de absorção na região do UV-Vis e, conseqüentemente, na energia de *band gap* dos fotocatalisadores causada pela dopagem do TiO_2 com diferentes teores de Nd. As análises foram realizadas no intervalo de comprimento de onda de 200-800 nm em espectrofotômetro Shimadzu UV-visível (Spectrophotometer UV-2600) do Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI), pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) sem necessidade de pré-preparo das amostras. Os espectros de reflectância difusa adquiridos foram convertidos por meio da equação de Kubelka-Munk, apresentada na Equação 16, que relaciona a energia de *band gap* (E_g) e o coeficiente de absorção (α) (LÓPEZ e GÓMEZ, 2012; KRALOVA et al., 2015).

$$\alpha \cdot hv = C \cdot (hv - E_g)^n \quad (16)$$

Onde $h\nu$ representa a energia do fóton incidente e C , a constante de absorção, que depende das propriedades do material

Em função do TiO_2 possuir um *band gap* indireto (LAN *et al.*, 2014), conforme descrito anteriormente, o valor utilizado para n é 2. Dessa forma, o diagrama é apresentado por $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$, sendo que o valor de E_g é obtido a partir do ponto no qual o segmento linear de cada espectro intercepta o eixo das abscissas no gráfico. Por meio da equação de Planck (Equação 17), obtém-se a energia de *band gap*, que pode então ser utilizada para o cálculo do comprimento de onda (λ , em nm).

$$\lambda = \frac{1240}{h\nu} \quad (17)$$

4.2.6 Magnetometria de amostra vibrante

Medidas de magnetização foram conduzidas, à temperatura ambiente, em magnetômetro PPMS (*Physical Properties Measurements System*), Quantum Design no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) com o intuito de reunir informações no que tange à natureza magnética dos materiais sintetizados e para avaliar o efeito do recobrimento das nanopartículas de Fe_3O_4 com $\text{TiO}_2\text{-Nd}$ sobre as suas propriedades magnéticas. O estudo das características magnéticas dos compostos sintetizados é de extrema importância visto que se pretende realizar a separação magnética das nanopartículas após o seu emprego na degradação fotocatalítica do cloridrato de propranolol e o seu reuso em ciclos de reação subsequentes.

4.2.7 Ressonância paramagnética de elétrons (EPR)

Medidas de EPR foram realizadas à temperatura ambiente utilizando-se o equipamento EMX Plus da Bruker usando cavidade de banda-X com frequência de 9,4 GHz e potência de micro-ondas de 100 mW no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

O fator giromagnético efetivo (g_{eff}) foi calculado pela Equação 18.

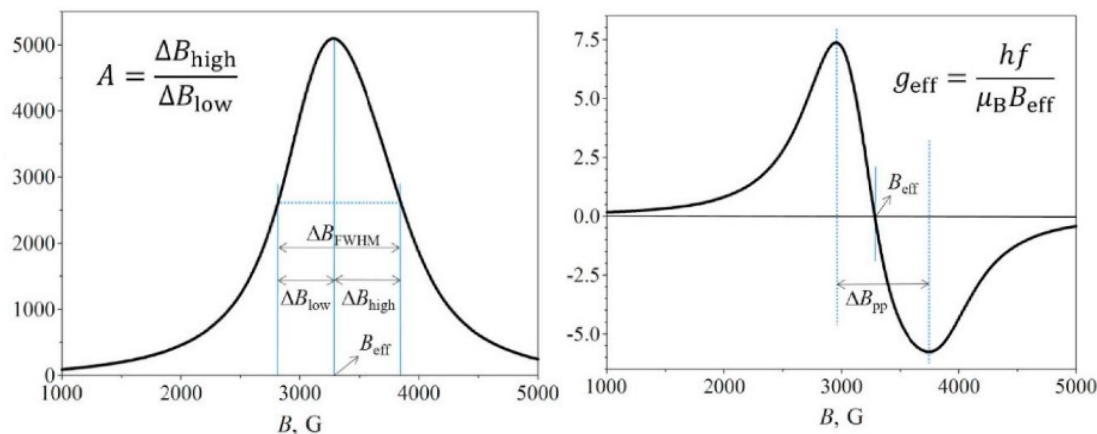
$$g_{eff} = \frac{h\nu}{\mu_B H_{eff}} \quad (18)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência de micro-ondas, μ_B é o magnéton de Bohr e H_{eff} é o máximo da curva de absorção de micro-ondas. Já a razão de assimetria (A) é dada pela Equação 19.

$$A = \frac{\Delta H_{high}}{\Delta H_{low}} \quad (19)$$

onde ΔH_{high} e ΔH_{low} são as metades das larguras de linha à meia altura à direita e à esquerda de H_{eff} , respectivamente, conforme representado na Figura 15.

Figura 15 – Definição dos parâmetros de ressonância ferromagnética: (a) espectro hipotético de absorção de micro-ondas, (b) espectro derivativo de absorção.



Fonte: Klencsár *et al.* (2019).

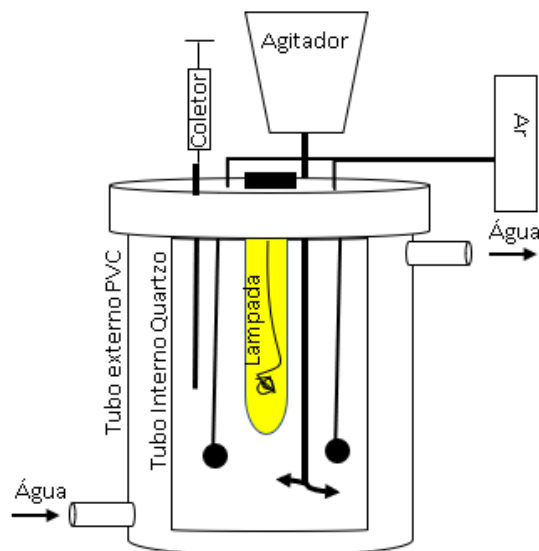
4.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS

4.3.1 SISTEMA REACIONAL

Os testes de avaliação do desempenho das nanopartículas sintetizadas na reação de degradação fotocatalítica de cloridrato de propranolol, em meio aquoso, foram conduzidos em reator batelada constituído por dois tubos concêntricos. O tubo externo foi construído em PVC, com diâmetro de 150 mm e altura de 350 mm, e o tubo interno foi produzido com borossilicato, possuindo um diâmetro de 100 mm e altura de 320 mm, com capacidade de armazenamento de 2500 mL. Este tubo interno foi revestido com alumínio para

refletir a radiação incidida no sistema. Este tipo de reator foi utilizado porque demanda de materiais baratos (borossilicato e PVC) que podem ser facilmente adquiridos para a sua construção, é leve e não ocupa muito espaço na bancada, como pode ser observado na Figura 16 e Figura 17.

Figura 16 – Esquema dos componentes do reator fotocatalítico.



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 17 – Reator fotocatalítico empregado nos testes de degradação do cloridrato de propranolol de meio aquoso.



Fonte: Autoria própria (2022).

Entre os tubos, promoveu-se a circulação de água em temperatura ambiente para manutenção da temperatura da solução inserida no tubo interno.

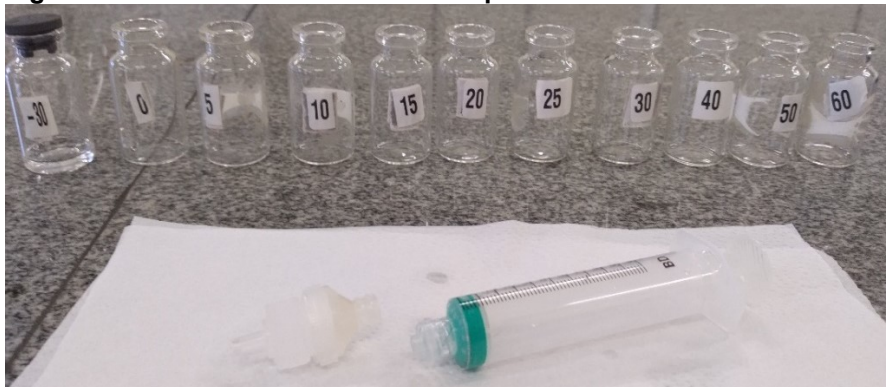
A fonte de radiação UV ou visível foi inserida no centro do tubo de borossilicato, sendo que uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80 W (Osram, HQL 80W E27), com bulbo de quartzo, foi utilizada como a fonte de radiação ultravioleta ($\lambda \approx 254$ nm). Para os testes sob radiação visível, foi utilizada uma lâmpada halógena (OSRAM - HQI-T 250 W/D PRO), que possui uma dispersão espectral de 300 a 800 nm. A utilização de outras fontes de radiação UV ou Visível não foram cogitadas para esta pesquisa, bem como testes utilizando LED como uma alternativa econômica. A agitação do sistema reacional foi mecânica por meio de uma haste 400 mm de comprimento construída em polipropileno e polietileno de alta densidade (Agitador Fisotom, modelo 711) visto que as partículas possuem caráter magnético, o que inviabilizaria o uso de agitação magnética.

Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em triplicata utilizando-se as amostras de TiO_2 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd } 0,10\%$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd } 0,50\%$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd } 1,00\%$ no UV. Devido a problemas técnicos no equipamento HPLC, não foi possível finalizar todos os testes fotocatalíticos na região do visível, tendo sido realizados experimentos em triplicata com as amostras Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}@\text{TiO}_2$, duplicata com a amostra $\text{Fe}_3\text{O}@\text{TiO}_2\text{-Nd } 0,10\%$ e um teste com $\text{Fe}_3\text{O}@\text{TiO}_2\text{-Nd } 0,50\%$, $\text{Fe}_3\text{O}@\text{TiO}_2\text{-Nd } 1,0\%$ e TiO_2 .

As nanopartículas foram dispersas em uma solução aquosa de cloridrato de propranolol que continha uma concentração igual a 10 mg L^{-1} do fármaco (DE LA CRUZ, DANTAS e ESPULGAS, 2012). Há relatos na literatura que este contaminante foi detectado em concentrações muito baixas (ng L^{-1} e pg L^{-1}), devido a sensibilidade do equipamento e de metodologia conhecida utilizou-se da concentração mencionada acima. A vazão de ar no reator foi mantida em $3,0 \text{ L min}^{-1}$ e o sistema de circulação de água foi mantido constante para evitar que a energia liberada pelas fontes de radiação elevasse a temperatura da solução (inicial $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e final $35 \text{ }^\circ\text{C}$). Após a adição da solução de cloridrato de propranolol no tubo interno, foi disperso 1 g L^{-1} de nanopartículas no sistema Giordani, et al.(2021), sendo este mantido na ausência de iluminação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) por 30 minutos, para avaliar a adsorção do contaminante na superfície do catalisador. Ao findar este tempo de adsorção, a lâmpada foi ligada e alíquotas foram retiradas nos tempos de 0; 1; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50 e 60 minutos, conforme mostrado na Figura 18. A eficiência da fotólise na degradação

de cloridrato de propranolol foi avaliada pela mesma metodologia, mas na ausência do fotocatalisador.

Figura 18 – Sistema de retirada de alíquotas do meio reacional.



Fonte: Autoria própria (2022).

4.3.1.1 Sistema de análise

As amostras coletadas do meio reacional foram filtradas em membrana filtro tipo 0,22 μm PVDF e analisadas por cromatografia líquida (HPLC), em cromatógrafo da marca Varian modelo ProStar, no Laboratório de Toxicologia da Unochapecó, conforme a Figura 19. As condições de análise do equipamento foram de comprimento de onda de 214 nm, coluna C-18, volume de injeção de 20 μL , temperatura de 40 $^{\circ}\text{C}$, vazão de 1,0 mL min^{-1} , fase móvel 65% tampão fosfato de potássio (0,01 mol L^{-1} e pH 3,0) e 35% acetonitrila (PÍSTKOVÁ *et al.*, 2015; XIE *et al.*, 2019; XIONG *et al.*, 2020).

Figura 19 – HPLC utilizado na determinação da concentração do cloridrato de propranolol em meio aquoso.



Fonte: Autoria própria (2022).

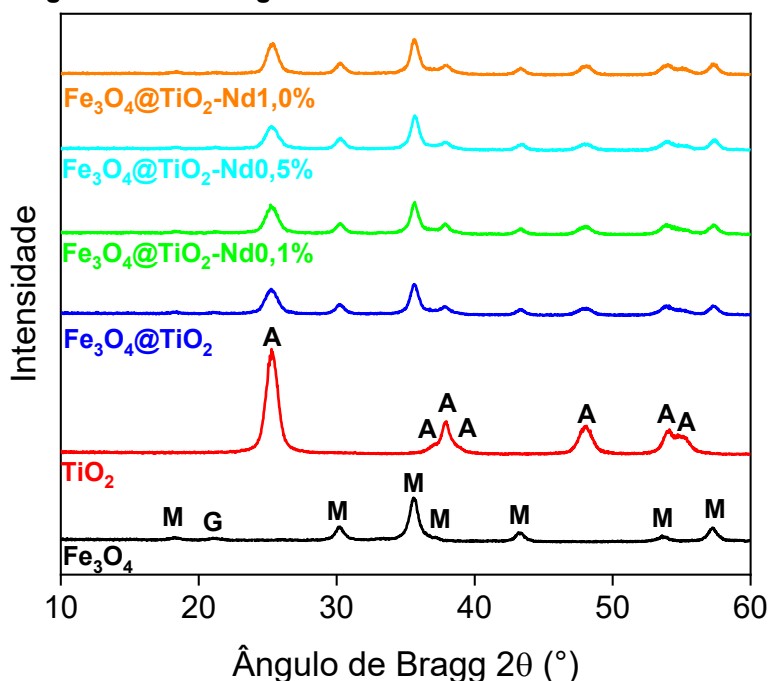
A curva de calibração foi construída a partir de uma solução estoque de 10 mg L⁻¹ de cloridrato de propranolol, que foi diluída, gerando as concentrações de 0,5; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10 mg L⁻¹. A metodologia empregada para a curva de calibração seguiu os mesmos parâmetros daquela utilizada para os estudos cinéticos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS - X (DRX)

Na Figura 20, são apresentados os difratogramas de raios X obtidos para as nanopartículas de TiO_2 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}0,1\%$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}0,5\%$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}1,0\%$.

Figura 20 – Difratogramas de raios X dos fotocalisadores.



Fonte: Autoria própria (2022).

A amostra Fe_3O_4 apresentou duas fases cristalinas: a própria magnetita (Fe_3O_4 , JCPDS19-0629), designada por M, e a goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$, JCPDS29-0713), designada por G. A goethita consiste no oxihidróxido de ferro mais estável termodinamicamente (CHEN, BYLASKA e WEARE, 2017).

Os picos referentes à fase M foram registrados em $18,269^\circ$ (111), $30,095^\circ$ (220), $35,422^\circ$ (311, 100%), $43,052^\circ$ (400), $53,391^\circ$ (422) e $56,942^\circ$ (511). O único pico identificado para a fase G foi o de máxima intensidade, centrado em $21,223^\circ$ referente ao plano cristalino (110). Kubiak et al. (2020), que sintetizaram compósitos $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ pelo método hidrotérmico, também relataram a presença de pequena quantidade de goethita.

No difratograma da amostra de TiO_2 , foi identificado um único polimorfo, a anatase (JCPDS84-1286), designada por A, com picos em $25,324^\circ$ (101,

100%), 36,988° (103), 37,840° (004), 38,600° (112), 48,073° (200), 53,950° (105) e 55,104° (211).

As demais amostras apresentaram picos referentes às fases M, G e A. Nenhuma fase cristalina decorrente da presença de neodímio foi identificada, o que possivelmente se deve à baixa concentração do elemento nas amostras e/ou a sua incorporação na rede cristalina do TiO₂ e/ou à formação de óxidos de neodímio nanométricos não foram detectados por DRX.

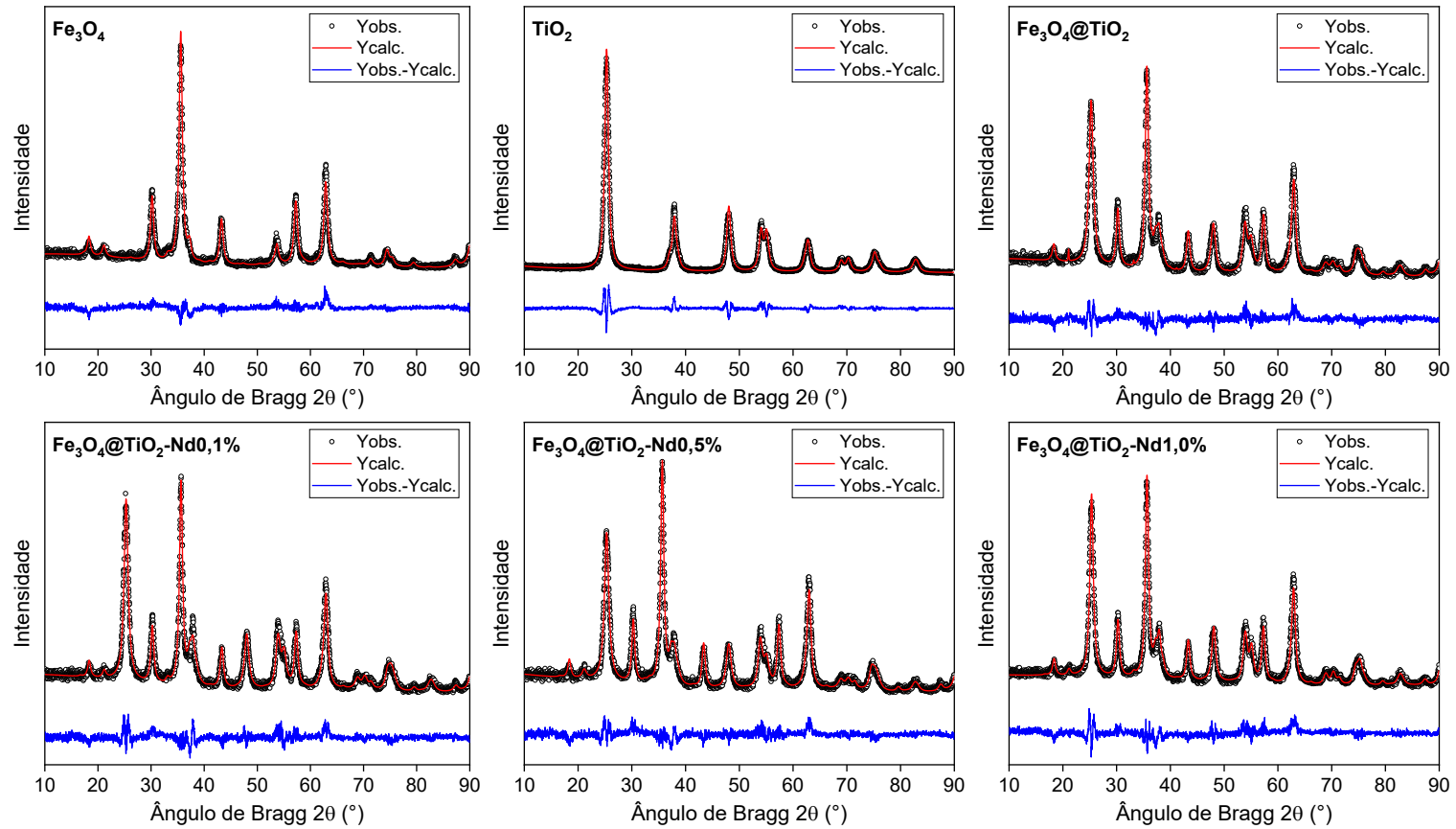
Na Figura 21, são apresentados os difratogramas de raios X refinados pelo método de Rietveld. Verifica-se que o modelo matemático se ajustou bem aos dados experimentais. Na Tabela 4, são apresentados os parâmetros de qualidade dos ajustes.

Tabela 4 – Parâmetros de qualidade dos refinamentos dos difratogramas pelo método de Rietveld.

Amostra	Parâmetros de qualidade do refinamento			
	R _{wp} (%)	R _p (%)	R _{exp} (%)	χ ²
Fe ₃ O ₄	14,0	10,6	12,6	1,23
TiO ₂	11,5	9,4	9,4	1,50
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂	12,2	9,4	11,7	1,09
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd0,1%	12,3	9,7	11,5	1,14
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd0,5%	12,1	9,5	11,5	1,10
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd1,0%	12,8	10,0	11,1	1,32

Fonte: Autoria própria (2022).

De acordo com a Tabela 4, os parâmetros de qualidade foram relativamente baixos para todas as amostras (R_p e R_{wp} inferiores a 15% e χ² próximo a 1), o que permite inferir que os refinamentos foram bem sucedidos e que as informações obtidas são confiáveis.

Figura 21 – Difratogramas de raios X dos fotocatalisadores refinados pelo método de Rietveld.

Fonte: Autoria própria (2022).

A Tabela 5 apresenta a composição química das amostras determinada por meio do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld.

Tabela 5 – Composição química das amostras determinada por meio do refinamento de Rietveld dos difratogramas.

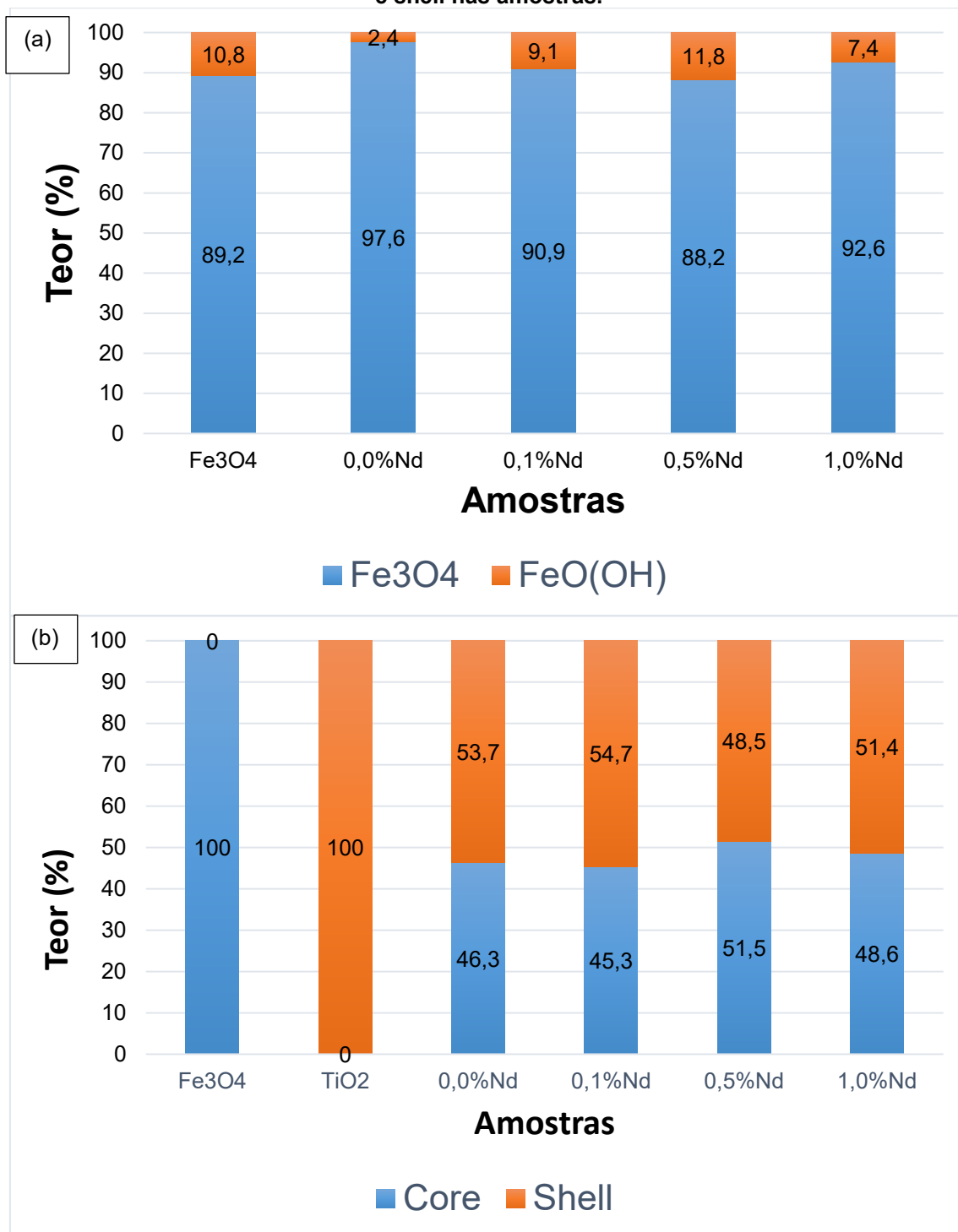
Amostra	Composição mássica (%)		
	Fe ₃ O ₄	TiO ₂	FeO(OH)
Fe ₃ O ₄	89,2	0,0	10,8
TiO ₂	0,0	100,0	0,0
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂	45,2	53,7	1,1
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd0,1%	41,2	54,7	4,1
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd0,5%	45,4	48,5	6,1
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd1,0%	45,0	51,4	3,6

Fonte: Autoria própria (2022).

A Tabela 5 mostra que a magnetita produzida apresentou cerca de 89,2% de Fe₃O₄ e 10,8% de FeO(OH), já a amostra de TiO₂ foi composta por 100% de seu polimorfo anatase. As amostras *core-shell*, por sua vez, apresentaram teores de TiO₂ variando entre 48,5% e 54,7%. A amostra com menor teor de Fe₃O₄ foi o *core-shell* com teor de neodímio dopado de 0,1% (41,2%) e o maior teor do composto foi registrado para a amostra com teor de Nd de 0,5% (45,4%). Nos materiais *core-shell*, o teor de goethita variou de 1,1% (para a amostra sem neodímio) a 6,1% (teor de Nd dopado de 0,5%). Essa variação de valores pode ser atribuída a erros experimentais.

A Figura 22 (a) revela que o material *core* foi composto majoritariamente por magnetita (teores acima de 88,2% para todas as amostras) ao passo que a fase goethita foi minoritária. Destaque deve ser dado à amostra Fe₃O₄@TiO₂, que apresentou o maior teor de magnetita (97,6%). Quando se analisa a composição global das amostras (Figura 22(b)), observa-se que todas as amostras *core-shell* apresentaram teores de material *core* e de material *shell* aproximadamente próximos a 50%, em base mássica.

Figura 22 – (a) Teor de magnetita e de goethita no material core, (b) teor de material core e shell nas amostras.



Fonte: Autoria própria (2022).

Na Tabela 6, são mostrados os valores dos parâmetros de rede das fases identificadas nas diferentes amostras.

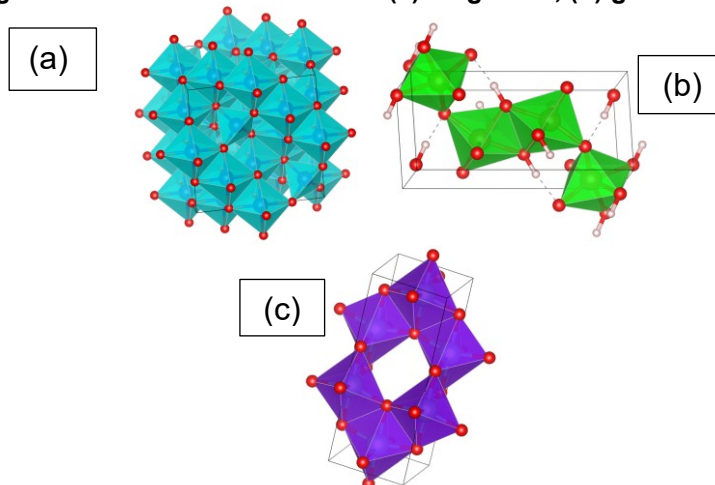
Tabela 6 – Parâmetros de rede das fases identificadas nas amostras determinados por meio do refinamento de Rietveld dos difratogramas.

Amostra	Fase	Parâmetros de rede					
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Fe₃O₄	<i>Fe₃O₄</i>	8,357	8,357	8,357	90	90	90
	<i>FeO(OH)</i>	9,939	3,100	4,497	90	90	90
TiO₂	<i>TiO₂(anatase)</i>	3,787	3,787	9,491	90	90	90
Fe₃O₄@TiO₂	<i>Fe₃O₄</i>	8,344	8,344	8,344	90	90	90
	<i>FeO(OH)</i>	9,910	3,012	4,591	90	90	90
	<i>TiO₂(anatase)</i>	3,791	3,791	9,503	90	90	90
Fe₃O₄@TiO₂-Nd0,1%	<i>Fe₃O₄</i>	8,349	8,349	8,349	90	90	90
	<i>FeO(OH)</i>	9,762	3,072	4,274	90	90	90
	<i>TiO₂(anatase)</i>	3,791	3,791	9,504	90	90	90
Fe₃O₄@TiO₂-Nd0,5%	<i>Fe₃O₄</i>	8,345	8,345	8,345	90	90	90
	<i>FeO(OH)</i>	9,679	3,138	4,245	90	90	90
	<i>TiO₂(anatase)</i>	3,789	3,789	9,505	90	90	90
Fe₃O₄@TiO₂-Nd1,0%	<i>Fe₃O₄</i>	8,355	8,355	8,355	90	90	90
	<i>FeO(OH)</i>	9,736	3,053	4,269	90	90	90
	<i>TiO₂(anatase)</i>	3,789	3,789	9,504	90	90	90

Fonte: Autoria própria (2022).

Observa-se que os valores dos parâmetros de rede das diferentes fases não divergiram significativamente entre as amostras. Com base nos valores apresentados na Tabela 6, foram obtidas as representações das células cristalinas das fases M, G e A apresentadas na Figura 23.

Figura 23 – Representação das células unitárias das fases cristalinas identificadas nos difratogramas dos fotocatalisadores: (a) magnetita, (b) goethita e (c) anatase.



Fonte: Autoria própria, criado com o software VESTA (2022).

Na Figura 23(a), visualizam-se sítios tetraédricos ocupados por íons Fe^{3+} e sítios octaédricos preenchidos tanto por íons Fe^{2+} quanto por íons Fe^{3+} , distribuição catiônica típica de espinélios do tipo invertido, como é o caso da magnetita, caracterizada pelo empacotamento de íons O^{2-} , que ocupam os vértices dos tetraedros e octaedros, configurando um arranjo cúbico de face centrada e grupo espacial Fd-3m.

A goethita consiste em um óxido de ferro hidratado com estrutura ortorrômbica e grupo espacial Pnma. Pode-se verificar que os íons Fe^{3+} ocupam o centro de octaedros formados por ânions O^{2-} . Os octaedros compartilham suas arestas para formarem cadeias duplas paralelas ao eixo “c” e ainda se ligam pelos vértices para formar uma estrutura tridimensional. Na síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ realizada por Parast et al. (2020), relatam que a magnetita aparece como fase principal e a presença da fase goethita como impureza, podendo ser obtida por oxidação.

O polimorfo anatase do TiO_2 é formado por íons Ti^{4+} ocupando o centro de octaedros $[\text{TiO}_6]$ compartilhados pelas arestas. Possui sistema cristalino tetragonal e grupo espacial I 41/a m d Z.

A partir do refinamento de Rietveld dos difratogramas, foram determinados os tamanhos de cristalito das fases magnetita e anatase para as diferentes amostras (Tabela 7). Não foram calculados os tamanhos dos cristalitos de goethita devido à baixa definição dos picos relativos a essa fase nos difratogramas.

Tabela 7 – Tamanhos de cristalito das fases identificadas nas amostras por meio de DRX.

Amostras	Tamanho de cristalito (nm)	
	Fe_3O_4	TiO_2
Fe_3O_4	11,4	----
TiO_2	----	8,7
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$	12,5	7,7
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}0,1\%$	13,0	8,0
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}0,5\%$	12,5	7,7
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}1,0\%$	12,7	9,1

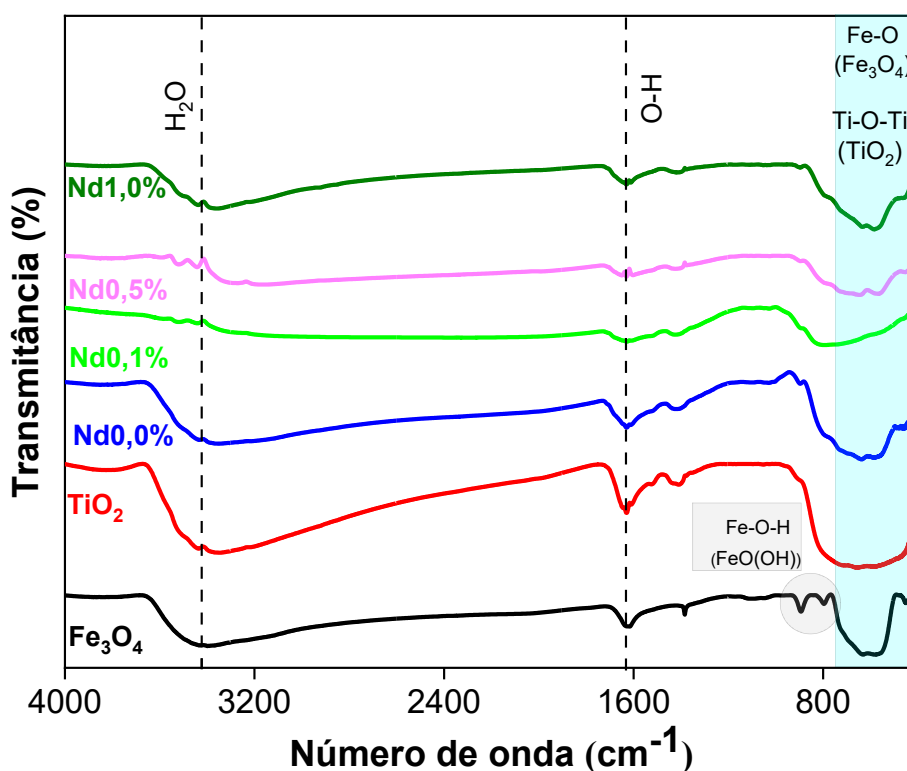
Fonte: Autoria própria (2022).

Os dados apresentados na Tabela 7 revelam que o tamanho dos cristalitos das fases magnetita e anatase se concentraram nas faixas de 11,4-13,0 nm e 7,7-9,1nm, respectivamente, o que indica que o método hidrotérmico empregado foi eficiente para a obtenção de partículas nanométricas.

5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

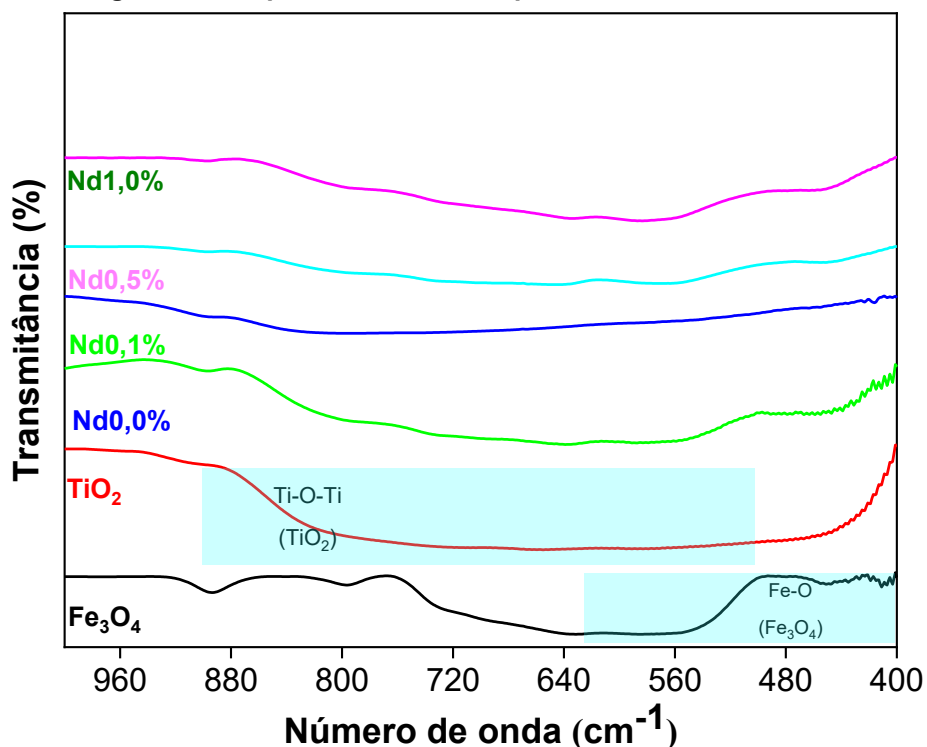
Os espectros de FTIR das amostras sintetizadas nesse trabalho são apresentados na Figura 24 .

Figura 24 – Espectros de FTIR dos fotocatalisadores sintetizados.



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 25 – Espectros de FTIR ampliados de 400 – 1000 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria (2022).

No espectro de FTIR da amostra de Fe_3O_4 , foram observadas bandas centradas em 412, 450, 584, 630, 700, 795, 893, 1384, 1630 e 3415 cm^{-1} . De acordo com Behrad et al. (2015), as vibrações de alongamento da ligação Fe-O da estrutura Fe_3O_4 são responsáveis por bandas de absorção em 411 e 582 cm^{-1} como pode ser observado na Figura 25. Dessa forma, pode-se afirmar que a fase Fe_3O_4 foi formada nas amostras sintetizadas nesse trabalho, corroborando os resultados de DRX. Nalbandian et al. (2016) acrescentam que a banda observada em 630 cm^{-1} também se deve às vibrações de alongamento da ligação Fe-O da estrutura Fe_3O_4 . A banda em 584 cm^{-1} é característica de vibrações de alongamento de ligações Fe-O de sítios tetraédricos, por outro lado a banda centrada em 450 cm^{-1} origina-se pela presença de ligações Fe-O de sítios tetra e octaédricos (Pham et al., 2016). De acordo com Amani-Ghadim et al. (2015), as bandas em 795 e 893 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de flexão de Fe-O-H da goethita, mais uma evidência da presença desse composto nas amostras, corroborando os resultados de DRX.

As bandas de absorção centradas em 1630 cm^{-1} e em valores superiores a 3300 cm^{-1} são atribuídas à água e ao alongamento de vibrações O-H, respectivamente, relativas à presença de água livre e adsorvida na superfície das amostras (SALAMAT, YOUNESI e BAHRAMIFAR, 2017).

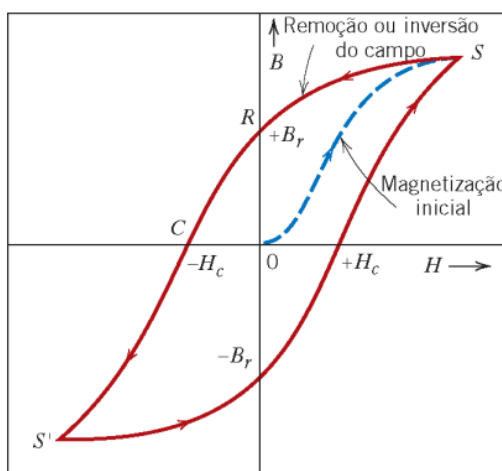
Para a amostra de TiO_2 , foram identificadas bandas em 400-800, 1407, 1431, 1524, 1609, 1630, 1645 e 3365 cm^{-1} . De acordo com Salamat, Younesi e Bahramifar (2017), a absorção de energia pelo TiO_2 na região de 400-800 cm^{-1} se deve ao modo de alongamento de grupos Ti-O-Ti.

Os espectros de FTIR dos materiais *core-shell* apresentam bandas características das fases TiO_2 anatase (*shell*) e Fe_3O_4 (*core*). No intervalo de número de onda de 400-800 cm^{-1} , identificam-se as bandas de absorção referentes à fase magnetita, mas há um aumento da intensidade em relação ao *core* puro uma vez que o TiO_2 também absorve nessa região. Salamat, Younesi e Bahramifar (2017) também verificaram essa sobreposição de bandas em amostras de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$.

5.3 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE

As propriedades magnéticas dos materiais sintetizados foram analisadas por meio da técnica de magnetometria de amostra vibrante à temperatura ambiente. Para uma rápida contextualização acerca de algumas variáveis de interesse no âmbito de magnetização, é apresentada a Figura 26.

Figura 26 – Curva de magnetização em função da intensidade de campo magnético.

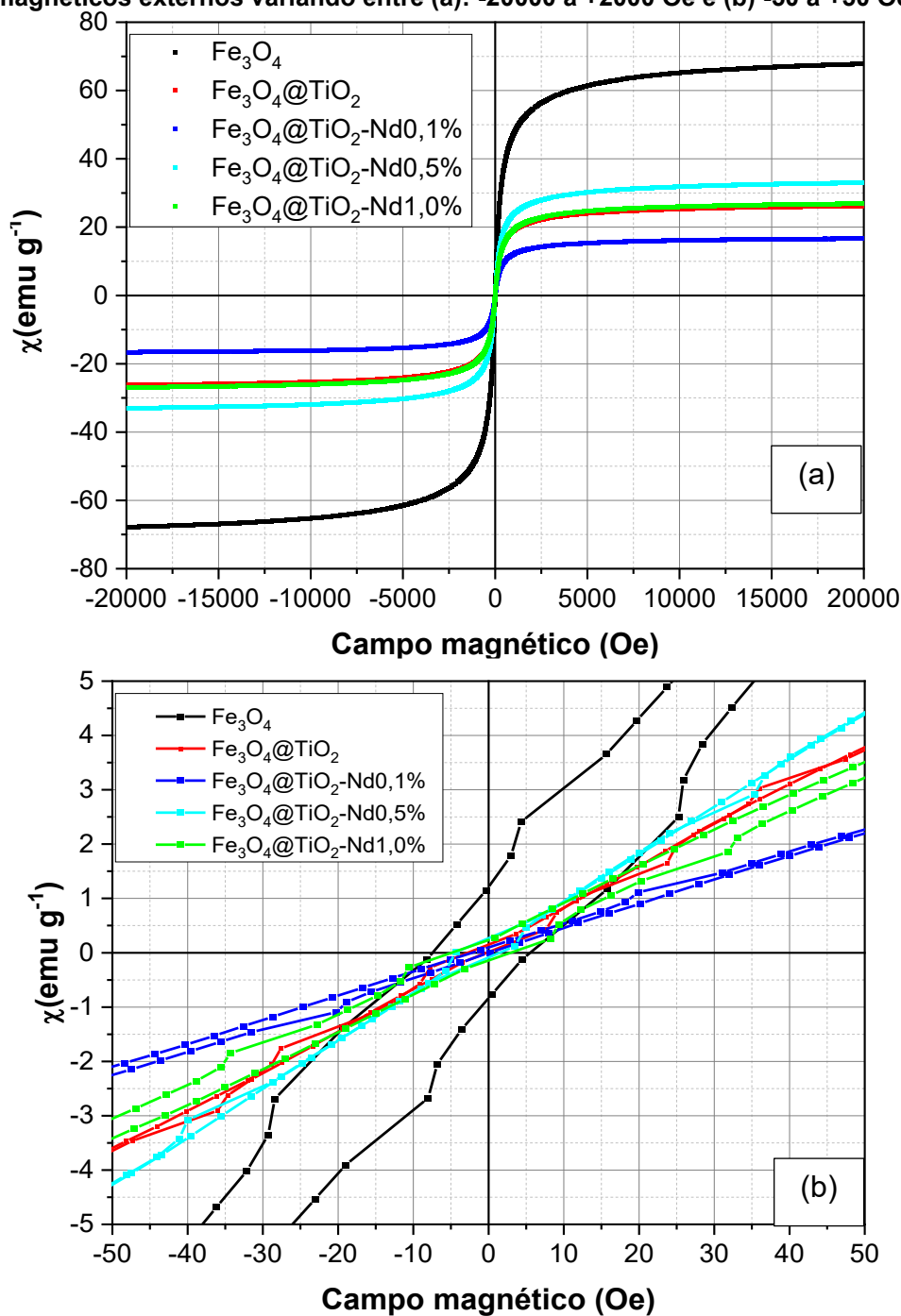


Fonte: Callister e Rethwisch (2016).

O valor máximo de magnetização que uma amostra pode apresentar é chamado de magnetização de saturação (M_s). Verifica-se que, a partir da saturação (ponto S), à medida que o campo magnético é reduzido, a curva não retorna seguindo sua trajetória inicial, fenômeno este conhecido como histerese. Quando o campo externo torna-se nulo, a magnetização residual da amostra é conhecida como magnetização remanescente (M_R). Já o termo coercividade, ou força coercitiva ou ainda campo coercitivo (H_C) é a denominação dada ao valor de campo magnético externo que deve ser aplicado para reduzir a magnetização da amostra a zero (CALLISTER e RETHWISCH, 2016).

A Figura 27 apresenta as curvas de magnetização obtidas. Na Figura 27 (a), são apresentadas as magnetizações das amostras em campo magnético externo variando de -20000 a +20000 Oe ao passo que, na Figura 27 (b), apresentam-se os valores obtidos sob ação de campos magnéticos de menor intensidade (de -50 a +50 Oe). Na Tabela 8, são apresentados os valores de magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_R) e campo coercivo (H_C) para as diferentes amostras.

Figura 27 – Curvas de magnetização dos fotocatalisadores sob ação de campos magnéticos externos variando entre (a): -20000 a +20000 Oe e (b) -50 a +50 Oe.



Fonte: Autoria própria (2022).

É possível observar que a amostra de Fe_3O_4 sem recobrimento apresentou o maior valor de M_s (68,9 emu g^{-1}). Para as amostras recobertas com TiO_2 , esse valor se concentrou na faixa de 16,9 a 33,5 emu g^{-1} . Essa redução dos valores de M_s se deve à presença da fase não magnética de TiO_2 recobrindo as nanopartículas de magnetita. No entanto, mesmo com o recobrimento, os

materiais *core-shell* continuaram sendo magnéticos, o que é uma característica interessante para as amostras sintetizadas nesse trabalho uma vez que visa o seu reuso em diferentes ciclos reacionais. Em função de suas propriedades magnéticas, essas amostras podem ser removidas do meio reacional por separação magnética.

Tabela 8 – Parâmetros magnéticos dos fotocatalisadores.

Amostra	Ms (emu g ⁻¹)	M _R (emu g ⁻¹)	Hc (Oe)	M _R /M _S
Fe ₃ O ₄	68,9	6,5	1,0	0,094
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂	26,6	1,2	0,05	0,045
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd0,1%	16,9	1,2	0,05	0,071
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd0,5%	33,5	2,9	0,2	0,086
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd1,0%	27,3	4,0	0,2	0,146

Fonte: Autoria própria (2022).

A diferença obtida na magnetização de saturação para a amostra Fe₃O₄@TiO₂-Nd 0,5%, pode estar relacionada com a utilização do equipamento ultrasson na dispersão da solução antes de ir para o reator hidrotermal. Parast et al.(2020), enfatizam que as propriedades magnéticas das nanopartículas também dependem das condições de preparação, a superfície de alguns dos núcleos magnéticos (Fe₃O₄), pode permanecer sem revestimento (TiO₂) e, conseqüentemente, propriedades magnéticas mais altas são obtidas nas amostras.

A Figura 28 apresenta o comportamento magnético das nanopartículas sintetizadas nesse trabalho em suspensão na presença de um campo magnético externo, a aglomeração ocorreu em 30 segundos.

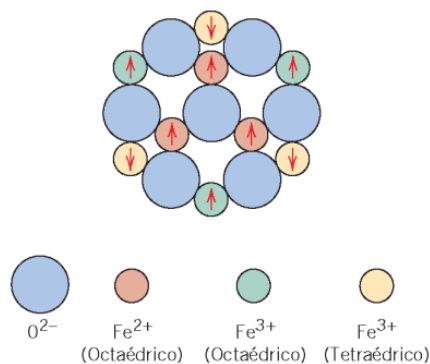
Figura 28 – Comportamento magnético das nanopartículas sintetizadas na presença de um campo magnético externo.



Fonte: Autoria própria (2022).

Na estrutura de espinélio inverso da Fe_3O_4 , os momentos de spin dos íons Fe^{3+} localizados em sítios octaédricos se alinham paralelamente uns com os outros, porém em direção oposta a dos íons Fe^{3+} localizados em sítios tetraédricos, que também estão alinhados. Como consequência, há um cancelamento mútuo dos momentos de spin dos íons férricos, que não contribuem, portanto, para a magnetização do sólido. Os íons Fe^{2+} , por sua vez, que ocupam apenas sítios octaédricos também estão todos alinhados e são eles os responsáveis pela magnetização do material (CALLISTER e RETHWISCH, 2016). Como há um cancelamento incompleto dos momentos de spins, considera-se a Fe_3O_4 um material ferrimagnético. O diagrama esquemático que apresenta a configuração dos momentos magnéticos de spin de Fe^{2+} e Fe^{3+} na Fe_3O_4 é representado na Figura 29.

Figura 29 – Configuração dos momentos magnéticos de spin para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura da Fe_3O_4 .



Fonte: Callister e Rethwisch (2016).

No entanto, quando as partículas são muito diminutas a ponto de serem termicamente ativadas para superar a anisotropia magnética, essas são ditas superparamagnéticas (SHAHANE, ZIPARE e PANT, 2013). Partículas superparamagnéticas são caracterizadas por não apresentarem histerese em suas curvas de magnetização *versus* campo magnético aplicado (SALADOI *et al.*, 2013). Segundo Wu *et al.* (2011), há a presença de superparamagnetismo quando o tamanho dos cristais é inferior ao domínio ferromagnético, em termos prático, os cristais devem ser menores do que 30 nm.

A Figura 27(b) permite verificar que há a presença de histerese nas curvas de magnetização de todas as amostras, sendo mais evidente na amostra de

Fe_3O_4 sem recobrimento. No entanto, os baixos valores de M_R e de H_c caracterizam as amostras sintetizadas neste trabalho como superparamagnéticas e não como ferrimagnéticas. O comportamento superparamagnético é importante para a aplicação proposta uma vez que as nanopartículas magnéticas podem ser removidas do meio reacional por meio da aplicação de um campo magnético externo e não há magnetização remanescente após a remoção do mesmo.

Nota-se ainda que o aumento do teor de neodímio nas amostras *core-shell* resultou em um aumento da razão M_R/M_S , o que significa que o caráter superparamagnético das amostras é intensificado para as amostras não dopadas ou dopadas com teores mais baixos de Nd.

A Tabela 9 compara os parâmetros magnéticos determinados neste trabalho com alguns trabalhos da literatura. A magnetização de saturação nos trabalhos que utilizaram o método de coprecipitação para a obtenção de Fe_3O_4 , apresentou valores maiores em comparação com outros métodos, corroborando com os resultados obtidos neste trabalho. A redução no valor de M_S foi devido ao revestimento com TiO_2 , essa diminuição pode ser considerada uma evidência para a deposição bem sucedida do fotocatalisador TiO_2 no nanocatalisador Fe_3O_4 (Abbas et al., 2014).

Tabela 9 – Comparação dos parâmetros magnéticos dos fotocatalisadores sintetizados neste trabalho com valores da literatura técnico-científica.

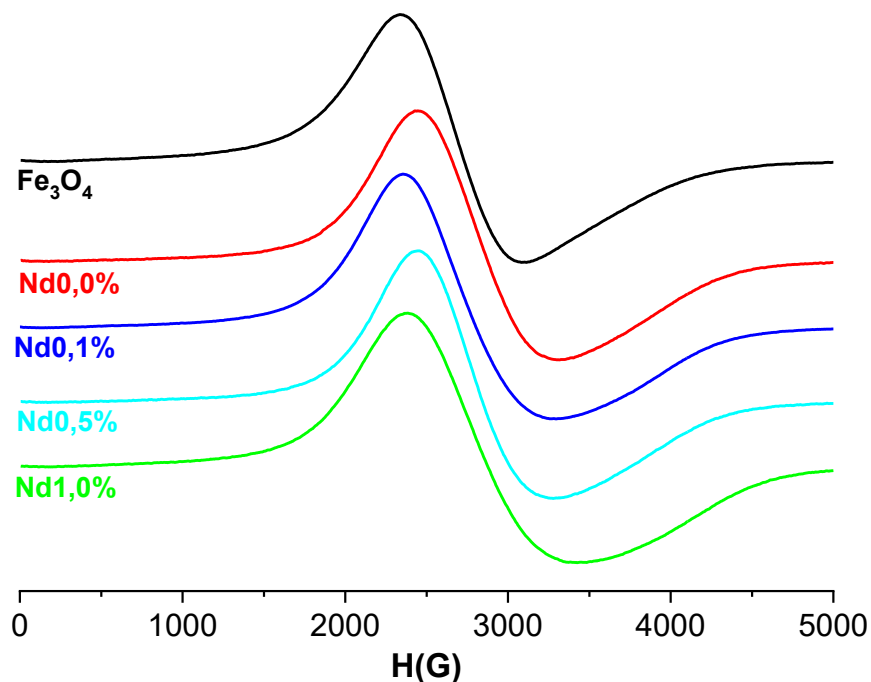
Trabalho	Método de síntese	Tamanho de cristalito (nm)	M_s (emu g ⁻¹)	M_R (emu g ⁻¹)	H_c (Oe)
Salamat et al. (2017)	Solvotérmico	Fe ₃ O ₄ – 15,64 TiO ₂ – 29,7 Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ – 32,66/11,6	Fe ₃ O ₄ – 25,66 Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ – 6,64		
Stefan et al. (2014)	Sol-gel	<20	Fe ₃ O ₄ – 76,6		
Kubiak et al. (2020)	Hidrotérmico	Fe ₃ O ₄ – 26,1 TiO ₂ – 15,3 Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ – 23,3- 25,4/24,1-25,4	Fe ₃ O ₄ – 73,7		
Behrad et al. (2015)	Fe ₃ O ₄ -coprecipitação Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ – método de Stöber	Fe ₃ O ₄ – 9,6	Fe ₃ O ₄ – 60,49 Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ – 7,73	Fe ₃ O ₄ – 0,198 Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ – 0,036	Fe ₃ O ₄ – 1,59 Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ – 2,39
Nalbandian et al. (2016)	Coprecipitação	Fe ₃ O ₄ – 9-12	Fe ₃ O ₄ – 60		
Jiang et al. (2010)	Sonoquímico	Fe ₃ O ₄ – 12 Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ – 12/12,9	Fe ₃ O ₄ – 63 Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ – 14	Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ ~ 0	Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ ~ 0
Wu et al. (2011)	Fe ₃ O ₄ -coprecipitação Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ – método solvotérmico	Fe ₃ O ₄ – 5-8 Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ – 12/12,9	Fe ₃ O ₄ – 72,1 Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ – 5,0		
Este trabalho (2022)	Fe₃O₄-coprecipitação Fe₃O₄@TiO₂ – método solvotérmico	Fe₃O₄ – 11,4 Fe₃O₄@TiO₂ – 12,5-13,0/7,7- 9,1	Fe₃O₄ – 68,9 Fe₃O₄@TiO₂ – 16,9- 33,5	Fe₃O₄ – 6,5 Fe₃O₄@TiO₂ – 1,2- 4,0	Fe₃O₄ – 1,0 Fe₃O₄@TiO₂ – 0,05- 0,2

Fonte: Autoria própria (2022).

5.4 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELÉTRONS (EPR)

Os espectros de EPR registrados para as amostras sintetizadas nesse trabalho são apresentadas na Figura 30.

Figura 30 – Espectros de EPR dos fotocatalisadores sintetizados.



Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 10 – Parâmetros de EPR dos fotocatalisadores sintetizados.

Amostra	g_{eff}	A
Fe_3O_4	2,48	1,23
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$	2,35	1,31
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}0,1\%$	2,41	1,39
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}0,5\%$	2,37	1,34
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}1,0\%$	2,35	1,36

Fonte: Autoria própria (2022).

É possível visualizar a assimetria dos espectros apresentados na Figura 30, comportamento típico de materiais que apresentam anisotropia magnetocristalina cúbica, como é o caso da magnetita à temperatura ambiente. A Tabela 10 reporta valores superiores a 1 para o parâmetro A , o que é esperado para materiais com anisotropia magnetocristalina cúbica de primeira ordem negativa. Callister e Rethwisch (2016) definem a anisotropia magnética como a

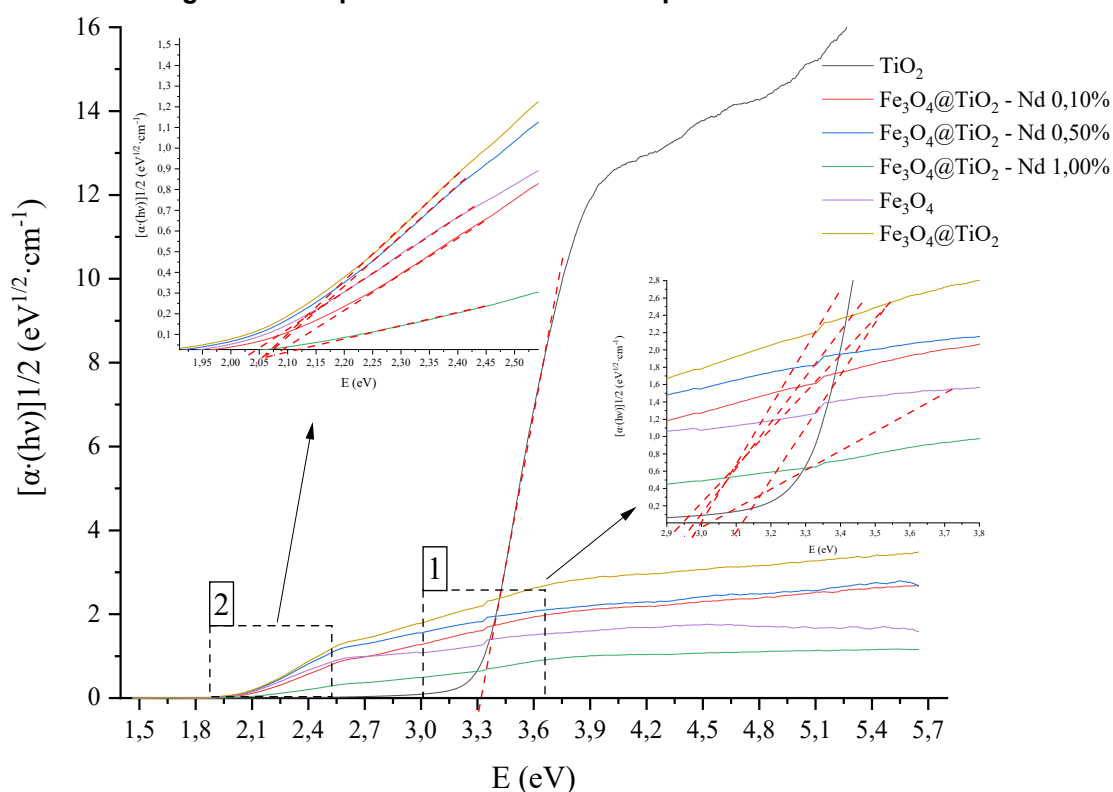
dependência do comportamento magnético em relação à orientação cristalográfica, o que significa que existe uma direção cristalográfica em que a magnetização é mais fácil, ou seja, a magnetização de saturação é alcançada em menor valor de campo magnético.

Visualiza-se, nos espectros apresentados na Figura 30, um deslocamento do campo de ressonância para valores maiores quando as nanopartículas de Fe_3O_4 foram recobertas por TiO_2 , o que, de acordo com Stefan et al. (2014), se deve ao enfraquecimento das interações dipolares entre os núcleos magnéticos devido à camada de TiO_2 . De acordo com Salado et al. (2011), quanto mais o valor de g_{eff} se aproxima de 2,0, mais o material apresenta as características de um sólido superparamagnético ideal. Verifica-se que, de fato, a deposição da camada de TiO_2 resultou em valores mais próximos do ideal. Salado et al. (2011) verificaram que, à medida que aumentavam o teor de um *shell* orgânico recobrindo nanopartículas de Fe_3O_4 , mais o comportamento das partículas migrava do ferromagnetismo para o superparamagnetismo. De fato, quanto mais concentrado um material é em nanopartículas magnéticas, mais elas podem se agregar, formando partículas maiores. Nessas situações, as interações de troca entre as partículas aumentam. Uma vez que a camada de TiO_2 impede a coalescência das nanopartículas magnéticas, tais interações diminuem, assim como o valor de g_{eff} (KACZMAREK, et al., 2018).

5.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-VISÍVEL (DRS)

A análise de espectroscopia difusa (DRS) foi realizada com o objetivo de se avaliar a influência das espécies de neodímio sobre a energia de *band gap* das nanopartículas sintetizadas. Os espectros obtidos a partir do modelo de Kubelka-Munk para a determinação dos valores de *band gap* está representado na Figura 31. A partir dos dados obtidos com os espectros de refletância difusa, e emprego da equação de Plank, foi possível obter os resultados dos comprimentos de onda absorvidos pelas estruturas *core-shell*. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Figura 31 – Espectros de DRS das nanopartículas sintetizadas.



Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 11 – Valores de energia de *Band Gap* determinado pelos espectros de DRS.

	TiO ₂	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ @TiO ₂	Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd0,10%	Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd0,50%	Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -Nd1,00%
λ ₁ (nm)	391	398	413	420	417	408
E ₁ (eV)	3,18	3,12	3,01	2,96	2,98	3,05
λ ₂ (nm)	-	606	601	595	601	586
E ₂ (eV)	-	2,05	2,07	2,09	2,07	2,12

Fonte: Autoria própria (2022).

A partir dos resultados obtidos por meio da análise de DRS, verifica-se a presença de duas regiões lineares que podem ser extrapoladas, originando as energias de *band gap* E1 e E2. As energias E1 usualmente estão associadas à transferência de carga entre O²⁻ e Fe³⁺, enquanto os valores E2 podem ser relacionados à transferência de carga entre O²⁻ e Fe²⁺ (RANI e VARMA, 2015; MERCYANI *et al.*, 2018). A adição do dióxido de titânio recobrindo as nanopartículas de magnetita resultou em um efeito sinérgico que culminou na redução da energia de *band gap*, conforme apresentado na Tabela 5, o que proporciona a absorção de radiação pelos fotocatalisadores em comprimentos de onda na região da luz visível, tanto para E1 quanto para E2. Além disso, a

presença do neodímio causou uma mudança sutil nos valores de energia de *band gap*, com uma redução neste parâmetro quando empregados teores molares de 1,00% deste dopante. Para Liang, *et al.*, (2020), isso pode ser explicado pelo fenômeno da migração de elétrons entre o orbital 4f do Nd e a banda de valência do TiO₂. Thomas, Radhika e Yoon, (2016) também constataram a diminuição da intensidade da banda de absorção para o catalisador 0,7 mol% de Nd³⁺-TiO₂, o que foi atribuído ao efeito de filtragem de luz devido à dopagem com concentrações maiores.

Li *et al.* (2015) avaliaram as partículas de TiO₂ e TiO₂-Fe₃O₄/Grafeno e obtiveram valores de energia de *band gap* de 3,12 e 2,12 eV, respectivamente. A diminuição do *band gap* que ocorre no material composto de TiO₂-Fe₃O₄/Grafeno é possivelmente atribuído à formação da ligação Ti-O-C e estrutura de núcleo (*shell*) Fe₃O₄/TiO₂, que constroem um novo orbital molecular e estreitam o intervalo de banda. Deste modo, fotocatalisadores compostos podem ser excitados para produzir mais pares elétron/lacuna sob irradiação de luz UV e visível, o que pode resultar em maior atividade fotocatalítica.

O *band gap* (Eg) dos nanocatalisadores Fe₃O₄/TiO₂ (uv100) e Fe₃O₄/TiO₂ (P25) foi de 1,95 e 1,94 eV, respectivamente, que corresponde à região da luz visível. A amostra do nanocatalisador magnético apresentou um desvio para o vermelho (batocrômico), indicando que são ativos sob irradiação de luz visível (RAZIP *et al.*, 2019).

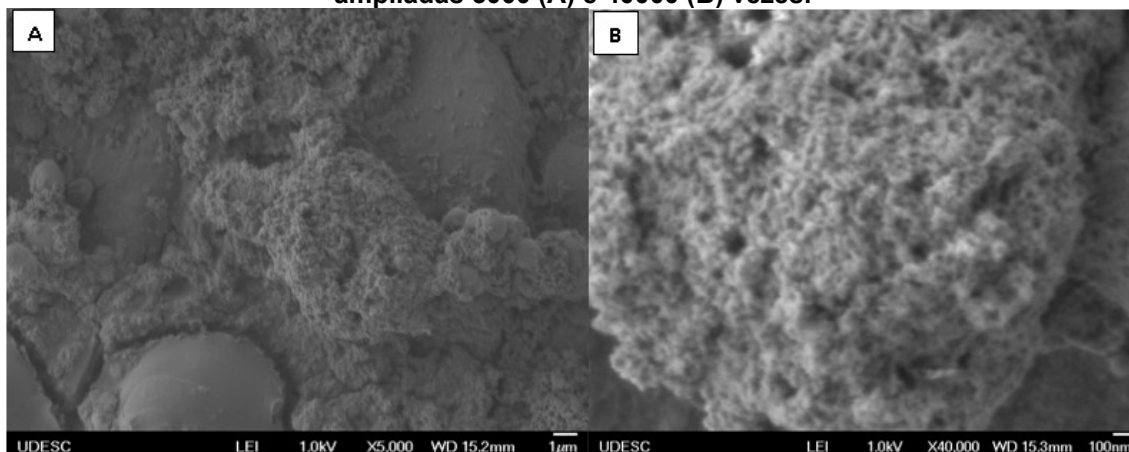
Nos compósitos sintetizados por Abbas *et al.* (2016), foram encontrados os intervalos de banda para Fe₃O₄-SiO₂-TiO₂-1, Fe₃O₄-SiO₂-TiO₂-2, Fe₃O₄-SiO₂ calcinados a 600 °C, Fe₃O₄ não calcinada e TiO₂ calcinada em 1,70, 1,75, 1,95, 2,00, e 3,18 eV, respectivamente. O *band gap* da comparação do material TiO₂ foi consideravelmente maior (3,18 eV) do que os dos compósitos Fe₃O₄-SiO₂-TiO₂ preparados por meio do método sol-gel modificado. O *band gap* do catalisador Fe₃O₄-SiO₂-TiO₂-1 calcinado foi o mais baixo entre todos os materiais testados.

5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia das nanopartículas sintetizadas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 32, estão representadas as imagens de MEV

da nanopartícula $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$ 0,50%. Através das imagens, é possível identificar a formação de aglomerados irregulares compostos por nanopartículas de ~100 nm.

Figura 32 – Imagens obtidas com MEV da nanopartícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$ 0,50% ampliadas 5000 (A) e 40000 (B) vezes.



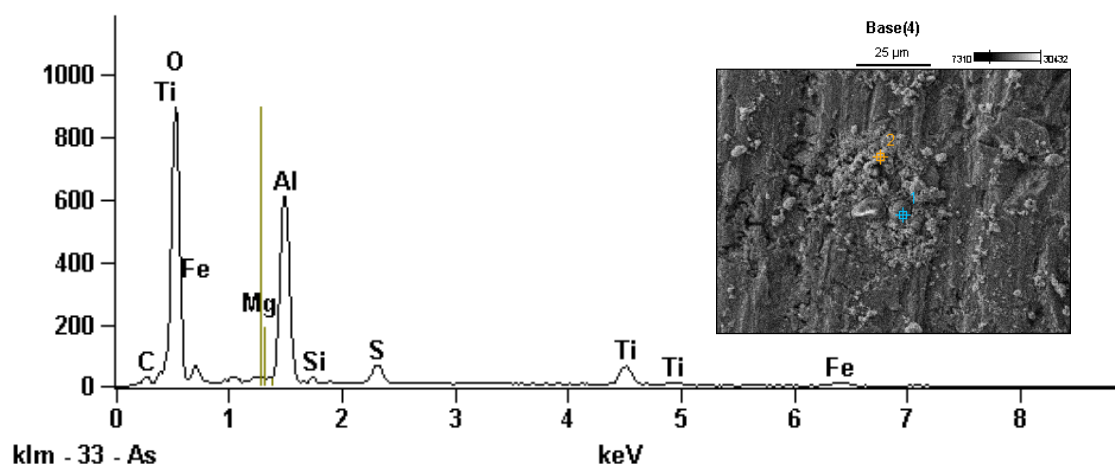
Fonte: Autoria própria (2022).

Os resultados corroboram com Mortazavi – Derazkola et al., (2017), as nanopartículas obtidas por eles também formaram aglomerados devido à hidrólise do precursor de titânio. O tamanho ficou em torno de 60 nm para as partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Também constataram que, ao adicionar neodímio ao material ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Nd}$), o tamanho das partículas foram aumentados para cerca de 65 nm.

5.8 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X

A composição química das nanopartículas após formação das estruturas *core-shell* pode ser visualizada nos espectros de energia dispersiva (EDS), conforme Figura 33, obtido para a amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$ 0,50%, sendo os teores mássicos e atômicos descritos na Figura 33.

Figura 33 – Espectro EDS para a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd } 0,5\%$.



Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 12 – Composição mássica de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd } 0,50\%$.

	C	N	O	Mg	Al	Ti	Fe
Teor mássico (%)	1,09	4,55	27,69	0,31	17,88	15,55	32,94
Teor atômico (%)	2,43	8,69	46,33	0,34	17,73	8,69	15,79

Fonte: Autoria própria (2022).

Os resultados demonstram que a estrutura é composta majoritariamente de ferro e oxigênio, com uma elevada proporção de titânio, o que é característico desta estrutura visto que espera-se que o núcleo seja composto por Fe_3O_4 e a casca por TiO_2 . Os picos obtidos para Ti, Fe e O também foram detectados por Gómez-Polo et al. (2016) e Tedsree et al. (2017). A presença de alumínio não é oriunda de nenhum dos reagentes e possivelmente deva-se a uma contaminação durante a preparação da amostra. Outros elementos como magnésio, silício e enxofre podem estar relacionados a impurezas nos reagentes e até mesmo na água utilizada no processo síntese.

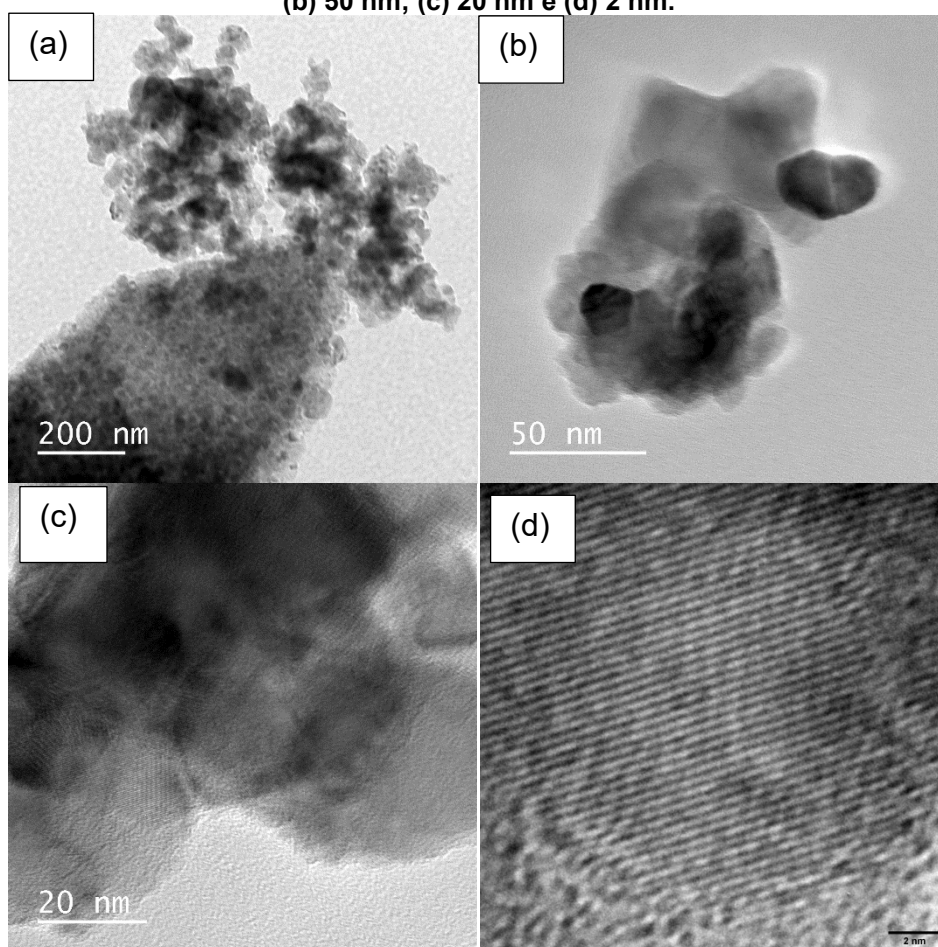
Na Figura 33, não foram observados picos inerentes ao neodímio na amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd } 0,50\%$, o que deve-se ao fato desta técnica consistir de uma análise pontual e o neodímio estar amplamente disperso na superfície das nanopartículas, não sendo possível a sua detecção devido às quantidades ínfimas deste elemento. No espectro de EDS da nanopartícula $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Nd}$ sintetizada por Mortazavi – Derazkola et al., (2017),

foram observados os elementos Fe, Ti, O, Si e Nd. Mesmo resultado encontrado por eles no DRX.

5.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)

A nanopartícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd } 0,50\%$ foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), conforme a Figura 34 ((a), (b), (c) e (d)).

Figura 34 – Análise de HRTEM da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd } 0,50\%$, dimensões: (a) 200 nm; (b) 50 nm; (c) 20 nm e (d) 2 nm.

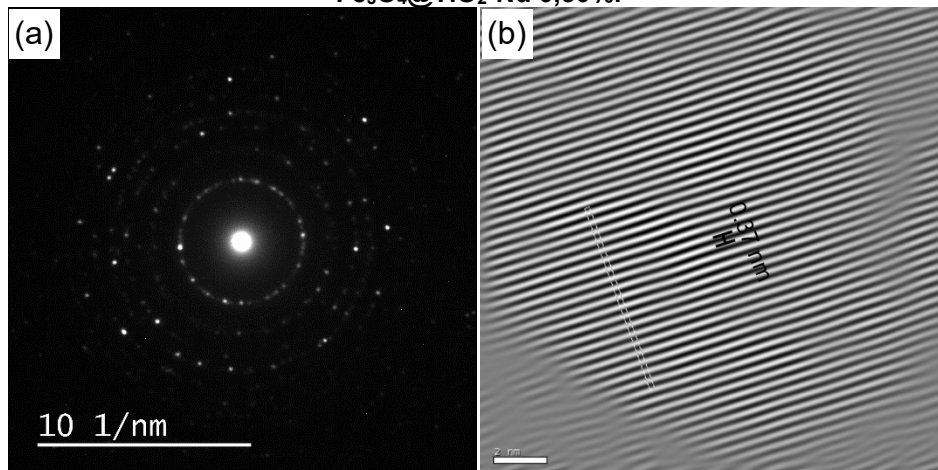


Fonte: Autoria própria (2022).

As micrografias mostram que o material sintetizado tende a formar aglomerados irregulares com dimensões entre 100 a 600 nm, corroborando com os resultados de MEV. Nas micrografias de HRTEM, é possível observar nanopartículas com dimensões aproximadas de 20 nm, as quais são constituídas por estruturas altamente cristalinas e sem defeitos, com arranjos cristalinos

uniformes até as suas bordas (superfícies). Vinosel et al. (2019), Boruah e Das, (2020) e Popa et al. (2018) obtiveram resultados semelhantes para a síntese de estruturas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$.

Figura 35 – Análise SAED (a) e da distância interplanar por HRTEM (b) da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$ 0,50%.



Fonte: Autoria própria (2022).

A partir da Figura 35(a), é possível perceber a natureza policristalina da amostra. Além disso, a distância interplanar demonstrada na Figura 35(b) é igual a 0,37 nm, que corresponde ao plano (101) do TiO_2 (Yu, Cheng e Jing, 2017; Raza et al., 2019; Boruah; Das, 2020), corroborando com os dados obtidos na análise de DRX, que demonstrou que a anatase é a fase predominante. Para confirmar a presença de neodímio nas nanopartículas, precisaria dos resultados de todas amostras sintetizadas.

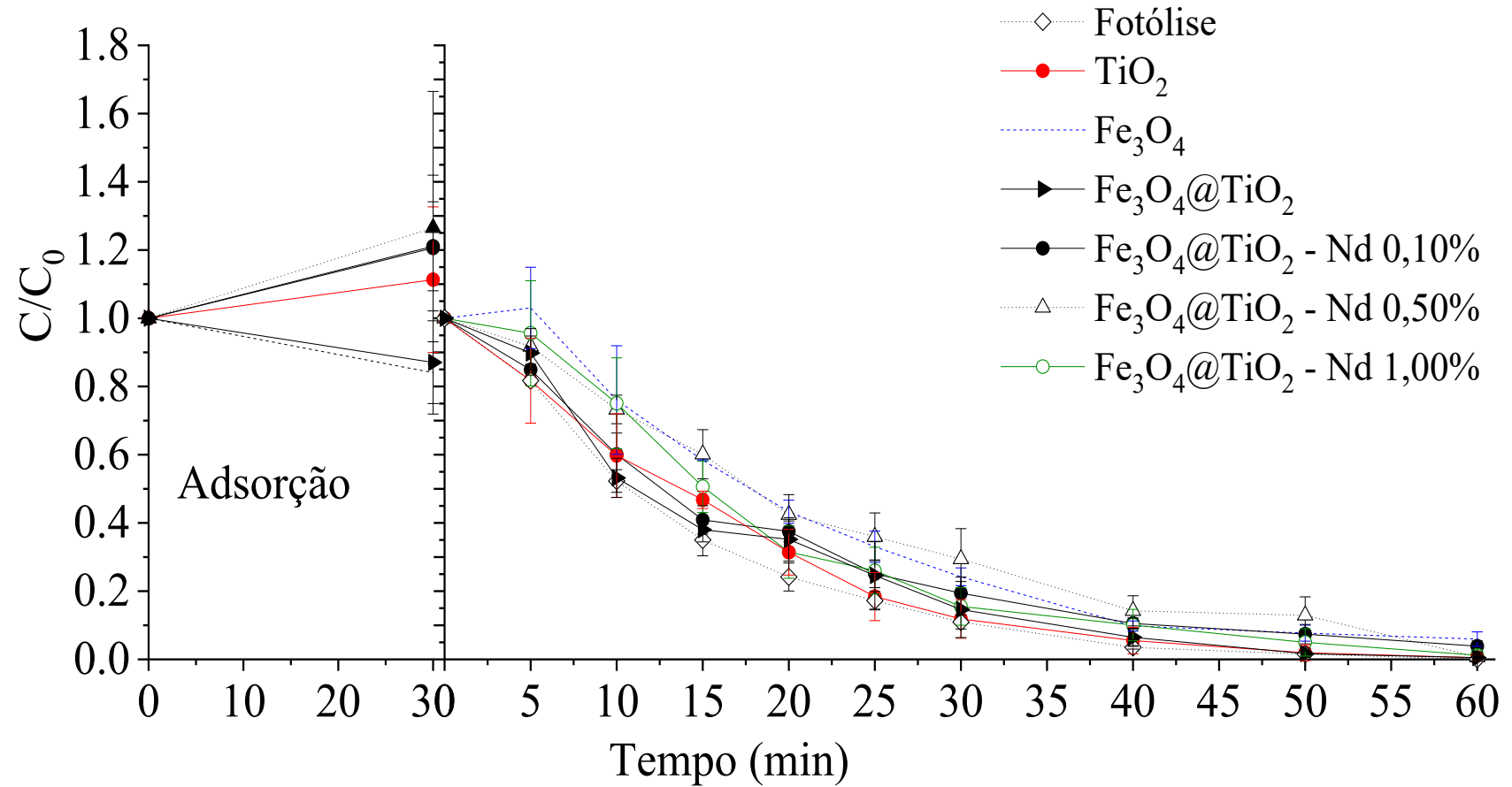
5.10 CINÉTICA DE FOTOCATALISE

Os fotocatalisadores sintetizados TiO_2 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$ 0,10%, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$ 0,50% e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$ 1,00% foram avaliados quanto a sua atividade fotocatalítica com exposição à radiação ultravioleta (UV) e visível (Vis) na degradação de cloridrato de propranolol em meio aquoso.

5.10.1 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ ULTRAVIOLETA

Os resultados cinéticos obtidos quando empregada uma fonte de radiação luminosa com comprimento de onda na região do ultravioleta estão representados na Figura 36.

Figura 36 - Cinética de fotodegradação com radiação ultravioleta das nanopartículas sintetizadas.



Autor: Autoria própria (2022).

Os resultados obtidos demonstram que a adsorção do fármaco pelas nanopartículas não é significativa durante o período em que a lâmpada UV esteve desligada, está de acordo com os resultados obtidos por Raza et al. (2019) e Giordani et al. (2021). No entanto, após o início da incidência de radiação UV todas as amostras demonstraram um efeito significativo na redução do composto, não existindo distinção entre as mesmas, mesmo quando aplicada somente a fotólise na degradação do fármaco. Nestas condições, é possível verificar uma degradação da estrutura original do propranolol superior a 95% em 60 minutos.

A degradação de compostos orgânicos é frequentemente seguida pela formação de intermediários, como mostra a Tabela 13, que podem ser potencialmente mais prejudiciais para o meio ambiente do que o composto original. Por isso é tão importante estudar a toxicidade da mistura de propranolol e seus produtos de degradação (ARMAKOVIĆ, ČETOJEVIĆ SIMIN e ABRAMOVIĆ 2016).

Tabela 13 – Intermediários do Propranolol em degradação fotocatalítica.

Pesquisadores	m/z (+)	Fórmula molecular
	260	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂
Romero et al., (2011)	266	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄
Yang et al. (2019)	282	C ₁₄ H ₁₉ NO ₅
	292	C ₁₆ H ₂₁ NO ₄
	308	C ₁₆ H ₂₁ NO ₅

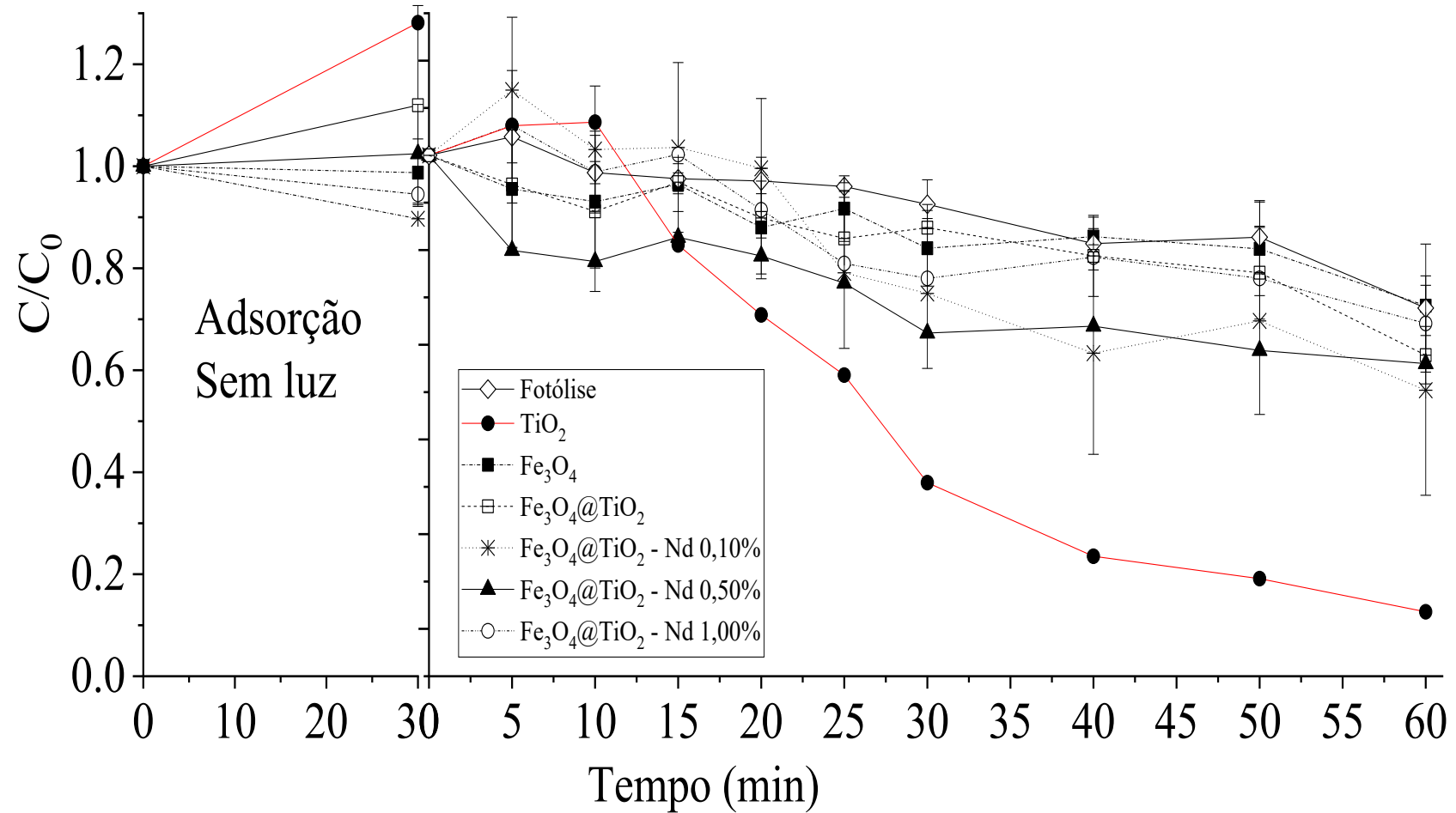
Autor: Autoria própria (2022).

A oxidação do propranolol é realizada principalmente devido ao ataque •OH nos anéis aromáticos com posterior clivagem do grupo naftaleno (ROMERO et al., 2011).

5.10.2 Atividade fotocatalítica sob luz visível

Os resultados cinéticos obtidos quando empregada uma fonte de radiação luminosa com comprimento de onda na região do visível estão representados na Figura 37.

Figura 37 - Cinética de fotodegradação com radiação visível das nanopartículas sintetizadas.

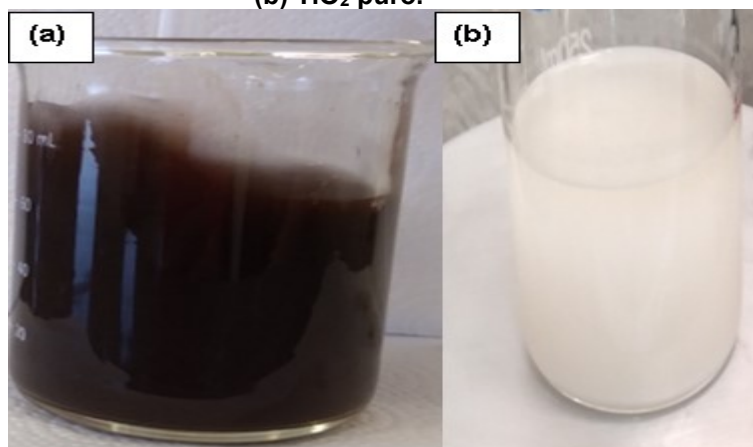


Autor: Autoria própria (2022).

A partir dos dados cinéticos da Figura 37, observa-se que as nanopartículas de TiO_2 apresentaram uma atividade fotocatalítica elevada, atingindo aproximadamente 96% de degradação do fármaco, semelhante aos obtidos por Santiago-Morales et al. (2013) e Ponkshe e Thakur (2019). Esta resposta obtida com o dióxido de titânio possivelmente ocorreu devido à presença de comprimentos de onda na radiação UV, pois a fonte de radiação visível empregada apresenta em seu espectro uma parcela destes. Mesmo com elevada remoção do contaminante pelo dióxido de titânio sua reutilização se torna inviável devido as propriedades não magnéticas deste material, impossibilitando sua retirada do meio aquoso.

Todavia, quando aplicada somente a radiação visível (fotólise) ou a nanopartícula de Fe_3O_4 , a remoção atinge aproximadamente 32% em 60 minutos. No caso dos óxidos mistos, ocorre uma redução significativa na capacidade fotocatalítica em relação ao TiO_2 , sendo obtidas degradações inferiores a 55%. Tal fato possivelmente esteja associado ao aumento de turbidez do sistema reacional devido a coloração escura das nanopartículas dispersas no meio, conforme Figura 38 (a). Isto torna o sistema extremamente opaco, o que leva a um maior bloqueio da luz em comparação ao processo com TiO_2 que emprega nanopartículas brancas que permitem uma propagação maior da radiação, como mostra a Figura 38 (b). Desta forma, a incapacidade de propagação da radiação quando empregadas as estruturas *core-shell* leva a uma menor capacidade fotocatalítica.

Figura 38 – Coloração do meio reacional: (a) nanopartículas que contém Fe_3O_4 ; (b) TiO_2 puro.



Fonte: Autoria própria (2022).

Os resultados demonstram que a amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$ 0,10% atingiu 52% de remoção do contaminante, sendo seguida por 44% de degradação com as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$ 0,50% e 43% quando empregadas as estruturas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$. A menor capacidade de degradação ficou associada ao $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$ 1,00%, que atingiu apenas 36% ao final dos 60 minutos de reação. A energia de *band gap* para a $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$ 1,00% foram de 3,01 e 3,05 eV respectivamente, enquanto que, para as amostras de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$ 0,10% e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$ 0,50% esse valor diminuiu para 2,96 e 2,98 eV, na presença da luz visível esses materiais foram mais eficazes na remoção do contaminante, gerando mais radicais livres para a fotodegradação do cloridrato de propranolol.

Os resultados de Vieira et al. (2019), apresentaram remoção do corante azul de metileno em torno de 90%, conforme Tabela 14, para as nanopartículas de TiO_2 dopadas com neodímio pelo método hidrotermal (0.5 Nd- TiO_2 -450), os difratogramas de DRX revelaram apenas a fase anatase no TiO_2 . Para Matejová, et al. (2014), as concentrações elevadas de neodímio (1,0 a 10,0%) podem ser prejudiciais para a atividade fotocatalítica devido à formação de centros de recombinação das cargas fotogeradas. Em contra partida em teores baixos (0,1 a 0,5%), a inserção de neodímio pode aprisionar elétrons, deste modo, reduzindo a recombinação dos pares elétron-lacuna, favorecendo a atividade fotocatalítica do material com percentuais baixos do dopante (GAO et al.,2013).

De acordo com resultados obtidos por Zhao et al. (2021), nas análises de DRX apresentou apenas a fase anatase no dióxido de titânio dopado com neodímio conforme Tabela 14 , o fenol foi completamente fotodegradado pela partícula de 0,50 mol%Nd- TiO_2 após 210 minutos e mineralizado em CO_2 e H_2O após 6 h de iluminação, devido à característica de deficiência de elétrons da órbita de Nd_{4f} , que pode combinar com elétrons e prolongar o tempo de vida dos pares e^-/h^+ . No entanto, a taxa de fotodegradação diminuiu na partícula dopada com 1,00 mol%Nd- TiO_2 , o que pode ser explicado pela rápida recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados.

Resultados semelhantes foram encontrados por Giordani et al. (2021), em que a maior atividade fotocatalítica na degradação de propranolol sob luz visível foi com o uso da nanopartícula de $\text{TiO}_2\text{-Nd}$ 0,10%, o DRX apresentou

duas fases no dióxido de titânio a anatase e rutilo. Os autores atribuem a maior eficiência fotocatalítica das nanopartículas de TiO₂ modificadas com as espécies de neodímio devido à presença de lacunas de oxigênio e de defeitos na estrutura cristalina na superfície das nanopartículas, que resultam na redução da taxa de recombinação elétron/vacância.

Tabela 14 - Pesquisas com nanopartículas de TiO₂ dopadas com neodímio.

Autores	Partícula	Contaminante	Remoção	<i>Ban gap</i> (eV)
Vieira et al. (2019)	(0.5 Nd-TiO ₂ -450)	Azul de metileno	~90 %	3.05
Zhao et al. (2021)	Nd:TiO ₂ = 0.3%, 0.5% , 1.0% e 1.5%	Fenol	100%	3.09; 3.10; 3.07 e 3.09
Giordani et al. (2021),	TiO ₂ -Nd 0,10%,	Propranolol	90%	-

Fonte: Autoria própria (2022).

6 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi possível obter nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 pelo método de síntese de co-precipitação e também obter as estruturas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$ com diferentes concentrações molares de neodímio pelo método hidrotermal. A modificação das nanopartículas com o neodímio aumentou a atividade fotocatalítica com radiação visível em relação ao $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$.

As fases cristalinas das amostras contendo Fe_3O_4 identificadas pela técnica de DRX foram a própria magnetita e a goethita. Na amostra de TiO_2 , foi identificada apenas uma fase, a anatase. Os métodos de análise de DRX e de EDS não identificaram nenhum pico correspondente ao neodímio, devido às baixas concentrações do material na estrutura das nanopartículas. O espectro obtido pelo FTIR da amostra de Fe_3O_4 comprova a formação da fase magnetita corroborando com os resultados de DRX. Para comprovar a incorporação do neodímio na estrutura do material faltaram os resultados de BET das amostras, por meio desta seria possível avaliar os efeitos da adição de Nd na área superficial das nanopartículas. Outra avaliação seria da análise de fotoluminescência (PL) para avaliar a recombinação eletrônica após as dopagens.

Os materiais sintetizados apresentam propriedades magnéticas, sendo que a amostra de Fe_3O_4 sem recobrimento apresentou o maior valor de magnetização de saturação e, nas amostras recobertas com TiO_2 , esse valor foi menor devido à presença da fase não magnética de TiO_2 recobrindo as nanopartículas de magnetita.

As nanopartículas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$ 0,10%, e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}$ 0,50% apresentaram uma diminuição na energia de *band gap* em relação ao TiO_2 e Fe_3O_4 . Com esta diminuição possibilita a utilização do material com radiação de luz visível e solar.

Os testes fotocatalíticos na região do ultravioleta revelaram degradação em todas as amostras não havendo distinção entre elas. A fotólise apresentou degradação superior a 95%. Ao avaliar a fotocatalise na região da luz visível, o TiO_2 foi o material que apresentou maior degradação, atingindo 96% em 60

minutos; o fotocatalisador *core-shell* que apresentou os melhores resultados na degradação do propranolol foi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd } 0,10\%$, que chegou a 52%. Essa eficiência está atribuída à inserção de quantidades menores de neodímio, que pode aprisionar elétrons, deste modo, reduzindo a recombinação dos pares elétron-lacuna, favorecendo a atividade fotocatalítica do material.

A proposta do trabalho de desenvolver uma nova estrutura *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Nd}x\%$, melhorar as propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio para remover cloridrato de propranolol em meio aquoso utilizando luz visível foi alcançado. Outros parâmetros precisam ser revistos para trabalhos futuros como as proporções de Fe_3O_4 e TiO_2 utilizados na síntese do *core-shell* e aumentar o tempo de reação de fotocatalise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, Mohamed *et al.* Fe₃O₄/TiO₂ core/shell nanocubes: Single-batch surfactantless synthesis, characterization and efficient catalysts for methylene blue degradation. **Ceramics International**, [S. l.], v. 40, n. 7, p. 11177–11186, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.148>

ABBAS, N. et al. Inexpensive synthesis of a high-performance Fe₃O₄-SiO₂-TiO₂ photocatalyst: Magnetic recovery and reuse. **Frontiers of Chemical Science and Engineering** volume, Agosto 2016. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11705-016-1579-x>. Acesso em: 02 abr. 2022.

AMANI-GHADIM, A. R. et al. Synthesis of rod-like α-FeOOH nanoparticles and its photocatalytic activity in degradation of an azo dye: Empirical kinetic model development. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Novembro 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138111691530008X>. Acesso em: 04 abr. 2022.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **CONSULTAS**. Disponível em: <https://consultas.anvisa.gov.br/#/medicamentos/>. Acesso em 08/05/2022.

ARAÚJO, K. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, 2016. Disponível em: [chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgiclfndmkaj/viewer.html?pdfurl=https%3A%2F%2Fwww.scielo.br%2Fj%2Fambiagua%2Fa%2FXjBbHvfYf4bXbDxYnX3xR3r%2F%3Fformat%3Dpdf%26lang%3Dpt&clen=313810&chunk=true](https://www.scielo.br/ambiagua/Fa%2FXjBbHvfYf4bXbDxYnX3xR3r%2F%3Fformat%3Dpdf%26lang%3Dpt&clen=313810&chunk=true). Acesso em: 03 abr. 2022

ARCHER, E. et al. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. **Chemosphere**, 2017. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0045653517301212?token=B20EEB701E211C19FE419B52C7665050C48E9B0467BFF30C7A27260598D5ACF90C97BB14E2D0D5A3F37B656CC816DB1E&originRegion=us-east-1&originCreation=20220403132149>. Acesso em: 03 abr. 2022.

ARMAKOVIĆ, S. J.; ČETOJEVIĆ SIMIN, D. D.; ABRAMOVIĆ, B. F. Photocatalytic Degradation Of Propranolol Using Tio₂ Degussa P25. **Contemporary Materials**, 2016. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/282322980>. Acesso em: 16 mai. 2022.

AUGUGLIARO, Vincenzo *et al.* Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [S. l.], v. 13,

n. 3, p. 224–245, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.04.003>.

BOIANI, N. F. et al. Remoção da toxicidade e fármacos em solução aquosa empregando irradiação com feixe de elétrons. XIV Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia. Curitiba: [s.n.]. 2016. p. 3

BORUAH, P.; DAS, M. Dual responsive magnetic Fe₃O₄-TiO₂/graphene nanocomposite as an artificial nanozyme for the colorimetric detection and photodegradation of pesticide in an aqueous medium. **Journal of Hazardous Materials**, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121516>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

BRASIL. No Brasil, maioria dos pacientes com hipertensão e diabetes faz acompanhamento de saúde no SUS. **Ministério da Saúde**, Brasília, novembro, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/saude/pt-br/assuntos/noticias/2020/novembro/no-brasil-maioria-dos-pacientes-com-hipertensao-e-diabetes-faz-acompanhamento-de-saude-no-sus>. Acesso em: 08/05/2022.

BRASIL. Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 Março 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 07 maio 2020.

BRASIL. Estratégias para o cuidado da pessoa com doença crônica: **hipertensão arterial sistêmica**. Brasília: [s.n.], v. 37, 2014. 130 p. Acesso em: 31 jan. 2022.

BRASIL. Relação Nacional de Medicamentos Essenciais : **Rename 2020**, Brasília, 2020. Disponível em: <<http://conitec.gov.br/images/Rename-2020-final.pdf>>. Acesso em: 11 jan. 2022.

BRASIL. O que é Hipertensão. Ministério da Saúde, Brasília, dez. 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/saude/pt-br/assuntos/saude-de-a-a-z/h/hipertensao-pressao-alta>>. Acesso em: 0128 2022.

BUENO, Romero T. *et al.* Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, [S. l.], v. 42, n. 6, p. 661–675, 2019. Disponível em: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170372>

BUTHIYAPPAN, Archina; ABDUL AZIZ, Abdul Raman; WAN DAUD, Wan Mohd Ashri. Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents. **Reviews in Chemical Engineering**, [S. l.], v. 32, n. 1, p. 1–47, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0034>

CALLISTER, Willian D. Jr; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. [S. l.]: Editora Saraiva, 2016. *E-book*.

CARLI, Eduardo *et al.* Inserção De Escândio E Fósforo No Semicondutor De Dióxido De Titânio Para Aplicação Em Fotocatálise. **Evolução na Ciência e Engenharia de Materiais**, [S. l.], n. January, p. 133–145, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.22533/at.ed.21920160112>

CARVALHO, S.; MACHADO, S.; SELORES, M. Hemangiona Infantil e propranolol oral - recomendações atuais. *Nascer e Crescer*, Porto, 2016. Disponível em: <https://revistas.rcaap.pt/nascercrescer/article/view/10078/7342>. Acesso em: 03 abr. 2022.

CHAKRABARTI, Sampa. **Solar Photocatalysis for Environmental Remediation**. [S. l.: s. n.]. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9780429058363>

CHAFI, S.; AZZOUZ, A.; BALLESTEROS, E. Occurrence and distribution of endocrine disrupting chemicals and pharmaceuticals in the river Bouregreg (Rabat, Morocco). **Chemosphere**, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653521026746>. Acesso em: 04 abr. 2022.

CHANDRA, M.; PRADHAN, D. Engineering the Morphology and Crystal Phase of 3 D Hierarchical TiO₂ with Excellent Photochemical and Photoelectrochemical Solar Water Splitting. **ChemSusChem**, 2020. Disponível em: https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cssc.202000308?casa_token=G Tp0QRQhEHUAAAAA%3AudWaLE9nppEHaqYHn6Awk4QI1tla_qDnBjkZ6yE pwmM6AsyX8s8_twaUqR9UH98DhiEZxuTt05pWt6y. Acesso em: 25 fev. 2022.

CHAUDHURI, R. G.; PARIA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. **Chemical Reviews**, Orissa, p. 61, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr100449n>. Acesso em: 16 jun. 2020.

CHAUDHARY, Varun; SRIVASTAVA, Amit K.; KUMAR, Jitendra. On the Sol-gel synthesis and characterization of titanium oxide nanoparticles. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, [S. l.], v. 1352, n. January 2015, p. 21–26, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/opl.2011.759>

CHEN, X. *et al.* Fabricate Globular Flower-like CuS/CdIn₂S₄/ZnIn₂S₄ with High Visible Light Response via Microwave-assisted One-step Method and Its Multipathway Photoelectron Migration Properties for Hydrogen Evolution and Pollutant Degradation. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, 2016. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.6b01543?casa_token=H 4X5NZYExJUAAAAA:MyEWJAprzAMAL6sidkARTa0Bx4dUDdgiUbQa83Y_z4N 9-QR55a1K5nC_jUQvrn8QIGypSqCP85VcnfGe2w. Acesso em: 31 jan. 2022.

CHEN, Y. *et al.* Modification, application and reaction mechanisms of nano-sized iron sulfide particles for pollutant removal from soil and water: A review. **Chemical Engineering Journal**, 2019. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718326615?casa_to

ken=F_IZ8XG5EAAAAAA:j5H_ctPIA5qCpb3L3Wt4P_31o04ndvXxoUcGBHvGi48csn5EiZ0JdTF6ubjvtWMuJEi4GpuiBVo 5>. Acesso em: 01 abr. 2022.

COLPANI, G. L. et al. Chapter 2 - Cation-modified photocatalysts. **Photocatalytic Systems by Design**, 2021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128205327000059?via%3Dihub>>. Acesso em: 04 abr. 2022.

COLPANI, Gustavo Lopes *et al.* Lanthanides Effects on TiO₂ Photocatalysts. **Intech Open**, [S. l.], n. tourism, p. 13, 2018. Disponível em: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/57353>

COLPANI, Gustavo Lopes *et al.* Propranolol hydrochloride degradation using La@TiO₂ functionalized with CMCD, **Journal of Rare Earths**, Volume 40, Issue 4, 2022, Pages 579-585, ISSN 1002-0721, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.03.002>. Acesso em: 10 mai. 2022.

CONITEC. **Relatório de Recomendação**, Brasília, 2018. 73. Disponível em: <http://conitec.gov.br/images/Relatorios/2018/Relatorio_Propranolol_Hemangioma-Infantil.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2022.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. [S. l.: s. n.]. v. 236E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/236285b0>

COVISA. **Manual de Toxicologia Clínica: Orientações para assistência e vigilância das intoxicações agudas**. São Paulo: [s.n.], 2017. 475 p.

CRISENZA, G.; MAZZARELLA, D.; MELCHIORE, P. Synthetic Methods Driven by the Photoactivity of Electron Donor–Acceptor Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, 2020. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.0c01416>>. Acesso em: 04 mar.2022.

CUI, X. et al. Preparation of Nano-TiO₂ by a Surfactant-Free Microemulsion–Hydrothermal Method and Its Photocatalytic Activity. **Langmuir**, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.langmuir.9b01392?casa_token=7khqWOWeIrEAAAAA:SlEdd4pxbEvriJLCvmfbiS1tYW0U9TzDaHcdzxn6bjaNWw5uhnQQ9chJkgprPXcpsbj4nm-IRcFZ4R3xdw>. Acesso em: 05 fev. 2022.

DAM, T.; JENA, S.; PRADHAN, D. Equilibrium state of anatase to rutile transformation for nano-structured Titanium Dioxide powder using polymer template method. **Materials Science and Engineering**, 2016. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/115/1/012038/meta>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

DE LA CRUZ, N.; DANTAS, R. F.; ESPULGAS, S. Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light. **Applied Catalysis B: Environmental**, Barcelona, p. 8, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337312004717>>.

Acesso em: 12 fev. 2022

DEMYANENKO, A. et al. Singlet Oxygen $1O_2$ in Photocatalysis on TiO_2 . Where Does It Come from? **The Journal of Physical Chemistry**, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.8b09381?casa_token=gUYR4h6FQSAAAAAA:DD7OsHCauFympfYnTy4cL3grQi68kCJ3dAXBso3LiyVDNIUMyPxt6-DXLWDmFfOxPph0iBt0HdvMkew>. Acesso em: 27 fev. 2022.

DHANDAPANI, C. et al. Drastic photocatalytic degradation of methylene blue dye by neodymium doped zirconium oxide as photocatalyst under visible light irradiation. **Optik**, [S. l.], v. 127, n. 22, p. 10288–10296, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.08.048>

DICK, V. G. et al. Análise dos efeitos tóxicos relacionados aos resíduos farmacológicos na água tratada. **Uniplus**, Santos, p. 12, Setembro 2020. Disponível em: <<https://tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2021/04/1313-3622-1-PB.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2022.

DINIZ, V. C. S. et al. Avaliação microestrutural e magnética de Fe_3O_4 sintetizada pelo método de reação de combustão. **Cerâmica**, São Paulo, p. 5, 2015. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/ce/a/JY9CcdfYJBwvGVFsbT4zn6Q/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em: 11 mar. 2022.

ĐORĐEVIĆ, Vesna; MILIĆEVIĆ, Bojana; DRAMIĆANIN, Miroslav D. Rare Earth-Doped Anatase TiO_2 Nanoparticles. **Titanium Dioxide**, [S. l.], n. July, p. 24–60, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/intechopen.68882>

DU, J.; JING, C. Insights into Interactions of Propranolol with Nano TiO_2 . Interactions of Nanomaterials with **Emerging Environmental Contaminants, Beijing**, p. 20, Outubro 2013. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2013-1150.ch006>>. Acesso em: 13 fev. 2022.

EDALATI, K. et al. Low-temperature anatase-to-rutile phase transformation and unusual grain coarsening in titanium oxide nanopowders by high-pressure torsion straining. **Scripta Materialia**, 2019. Dis DU, J.; JING, C. Insights into DU, J.; JING, C. Insights into Interactions of Propranolol with Nano TiO_2 . Interactions of Nanomaterials with Emerging Environmental Contaminants, Beijing, p. 20, Outubro 2013. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2013-1150.ch006>>. Acesso em: 13 fev. 2022.

ELAHEH, Kowsari; NAIMEH, Seifvand. **The application of photocatalytic materials for efficient air purification**. [S. l.]: INC, 2020. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819049-4.00010-6>

FAN, Xiao et al. High-efficiency photoelectrocatalytic hydrogen generation enabled by Ag deposited and Ce doped TiO_2 nanotube arrays. **Ceramics International**, [S. l.], v. 41, n. 3, p. 5107–5116, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.083>

FABRIS, J. D.; ANDRADE, A. L.; PEREIRA, M. C. Processo para obtenção e estabilização de nanopartículas de magnetita, produtos e uso. **UFVJM - Patentes**, 2017. Disponível em: <<http://efaidnbnmnnibpcajpcgclcfindmkaj/viewer.html?pdfurl=http%3A%2F%2Facervo.ufvjm.edu.br%2Fjspui%2Fbitstream%2F1%2F1716%2F1%2FBR102015028060-2A2.pdf&clen=6824745>>. Acesso em: 06 abr. 2022.

FARHADI, B.; EBRAHIMI, E.; MORSALI, A. Microextraction and Determination Trace Amount of Propranolol in Aqueous and Pharmaceutical Samples with Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes. **Chemical Methodologies**, p. 8, 2021. Disponível em: <http://www.chemmethod.com/article_125471_7a75447e1ffa12726496b81f014fdddd.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2022.

FARMACOPEIA BRASILEIRA, Brasília, 2019. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/farmacopeia/farmacopeia-brasileira>>. Acesso em: 10 dez. 2021.

FURP. BULA PARA O PROFISSIONAL DE SAÚDE. Fundação para o Rémdio Popular, São Paulo, 2014. Disponível em: <<http://www.furp.sp.gov.br/home/default.aspx>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

GAO, M. et al. Solar absorber material and system designs for photothermal water vaporization towards clean water and energy production. **Energy & Environmental Science**, 2019. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/ee/c8ee01146j/unauth>>. Acesso em: 06 fev. 2022.

GAO, H, et al. Cerium oxide coating of titanium dioxide pigment to decrease its photocatalytic activity. **Activity. Industrial & Engineering Chemistry Research**. 2014;53:189–197. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie402539n>. Acesso em: 09 de jun. 2020.

GARCÍA-ESPINOZA, J. D; NACHEVA, P. M. Degradation of pharmaceutical compounds in water by oxygenated electrochemical oxidation: Parametric optimization, kinetic studies and toxicity assessment. **Science of The Total Environment**. Volume 691, Novembro 2019, Pages 417-429, ISSN 0048-9697, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.118>. Acesso em: 11 mai. 2022.

GARRIDO, E. et al. CONTAMINANTES EMERGENTES: DETERMINACIÓN DE FÁRMACOS ANTIHIPERTENSIVOS EN AGUAS SUPERFICIALES. **III Jornadas de Investigación y Postgrado**, 2016. Disponível em: <<https://idus.us.es/handle/11441/77006>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

GAVRILESCU, M. et al. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, 32, Janeiro 2015. 10. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24462777/>>. Acesso em: 13 jan. 2022.

GAW, S.; THOMAS, K.; HUTCHINSON, T. Sources, impacts and trends of pharmaceuticals in the marine and coastal environment. **Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci**, 2014. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25405962/>>. Acesso em: 02 abr. 2022.

GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research, Wageningen**, 3, Março 2015. 8. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095633915000039>>. Acesso em: 13 jan. 2022.

GIORDANI, T. et al. Photocatalytic degradation of propranolol hydrochloride using Nd–TiO₂ nanoparticles under UV and visible light. **Journal of Materials Research**, 2021. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1557/s43578-021-00207-4>>. Acesso em: 06 fev. 2022.

GÓMEZ-POLO, C. et al. Magnetic induction heating as a new tool for the synthesis of Fe₃O₄–TiO₂ nanoparticle systems. **Journal of Nanoparticle Research**, 2016. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11051-016-3426-x>>. Acesso em: 01 abr. 2022.

GOVINDARAJ, R. et al. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ nanorods via hydrothermal method: An efficient photoanode material for dye sensitized solar cells. **Journal of Crystal Growth**, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024816306893?casa_token=oyobAcgvRfwAAAAA:dAdQpG1WkZC1vqCVZcIMITUSTKqgltv1SWK9f7HEjRX1yl8pCJMh8gl4o9DbEVg_z44S4avFYj8>. Acesso em: 29 jan. 2022.

GRENNI, P.; ANCONA, V.; CARACCILO, A. B. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review. **Microchemical Journal, Monterotondo Scalo**, v. 136, p. 14, Janeiro 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0026265X17301108>>. Acesso em: 13 jan. 2022.

GUO, Qing *et al.* Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. **Advanced Materials**, [S. l.], v. 31, n. 50, p. 1–26, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201901997> (ZHU, ZHANG, *et al.*, 2010)

HABILA, M. et al. Synthesis and application of Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ for photocatalytic decomposition of organic matrix simultaneously with magnetic solid phase extraction of heavy metals prior to ICP-MS. **Talanta**, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914016302119?casa_token=cigTwhlj0UsAAAAA:_ajlGFYJjfJ_rKf7_RFthq69a4NcN31dS4FyUGfNQz2WNPxkjjwNoa7LLjqWNPZm61bl4WXhFT8>. Acesso em: 31 jan. 2021.

HANAOR, Dorian A. H.; SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, [S. l.], v. 46, n. 4, p. 855–

874, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>

HAQUE, F.; NANDAWAR, R.; SINGH, P. Evaluating photodegradation properties of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles for organic compounds. **Optik**, 2017. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402616311809?casa_token=sjzyel_gmx4AAAAA:IDbTDCdGKX8wt3S4ExpxuRbOeE5GSQ3DK9fC_dF8nljx3jM0FU3jEQCjFPQ8S8jx6qolCzWYgqc. Acesso em: 04 abr. 2022.

HE, Y. et al. Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/283108689_Degradation_of_pharmaceuticals_in_wastewater_using_immobilized_TiO2_photocatalysis_under_simulated_solar_irradiation. Acesso em: 08 fev. 2022

HONG, Tianjie *et al.* Recyclable magnetic titania nanocomposite from ilmenite with enhanced photocatalytic activity. **Molecules**, [S. l.], v. 22, n. 12, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules22122044>

HUANG, Hongwei *et al.* Macroscopic Polarization Enhancement Promoting Photo- and Piezoelectric-Induced Charge Separation and Molecular Oxygen Activation. **Angewandte Chemie - International Edition**, [S. l.], v. 56, n. 39, p. 11860–11864, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201706549>

JESUS, A. C. B. et al. Synthesis and magnetic interaction on concentrated Fe₃O₄ nanoparticles obtained by the co-precipitation and hydrothermal chemical methods. **Ceramics International**, 2020. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884220301395?casa_token=rLr3aO92yHEAAAAA:iM0LfMa1uib13AalcttTM17qoVC1RIODXtqHJOPPYgHRlBPFh6RegShb2XdUwU-jHDY2tSjsgQc. Acesso em: 05 abr. 2022.

JIANG, W. et al. Sonochemical synthesis and characterization of magnetic separable Fe₃O₄-TiO₂ nanocomposites and their catalytic properties. **International Journal of Smart and Nano Materials**, Maio 2010. Disponível em: <Sonochemical synthesis and characterization of>. Acesso em: 05 abr. 2022.

KACZMAREK, M. et al. Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity. **Coordination Chemistry Reviews**, Setembro 2018. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854518300948?casa_token=yWWHRQiuD9cAAAAA:0pZGWyf-0g8iKahkdLcLmWzJkUI2V8Kp8BMYy-OLP1HmHHwFMLdCrDVM-7jncZtxKDRgRo9Se14. Acesso em: 25 mar. 2022.

KARIM, Z.; ALI, E.; HAMID, S. F. A. Temperature Induced Formation of Goethite from Magnetite. **Advanced Materials Research**, Junho 2015. Disponível em: <https://www.scientific.net/AMR.1109.191>. Acesso em: 08 ago. 2020.

KHAN, B. et al. Cellular responses to in vitro exposures to β-blocking pharmaceuticals in hard clams and Eastern oysters. **Chemosphere**, 2018.

Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6158783/>>. Acesso em: 04 abr. 2022.

KHASHAN, S. A. et al. Novel method for synthesis of Fe₃O₄@TiO₂ core/shell nanoparticles. **Surface & Coatings Technology**, p. 28, fev. 2017. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/317081756_Novel_method_for_synthesis_of_Fe_3_O_4_TiO_2_coreshell_nanoparticles>. Acesso em: 07 mar. 2022.

KRALOVA, Marcela *et al.* Influence of synthesis conditions on physical properties of lanthanide-doped titania for photocatalytic decomposition of metazachlor. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 36, n. 10, p. 1679–1684, 2015. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60943-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60943-3)

KLENCŠÁR, Z. et al. The effect of preparation conditions on magnetite nanoparticles obtained via chemical co-precipitation. **Materials Chemistry and Physics**, Fevereiro 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058418309386?casa_token=3oOoLbUeZSYAAAAA:mrhEYjzm8GfX3TNCMwvXtWfoNCnIVJ5uPsEp6dCWPwVcAv72VhnuMKhNWZI-EvgGiaqjs-U2vY>. Acesso em: 21 mar. 2022.

KOCÍ, K. et al. Nd/TiO₂ Anatase-Brookite Photocatalysts for Photocatalytic Decomposition of Methanol, Março 2018. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2018.00044/full>>. Acesso em: 04 abr. 2022.

KOO, K. et al. Preparation and characterization of superparamagnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles: A short review. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, 2019. Disponível em: <<chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/viewer.html?pdfurl=https%3A%2F%2Fpdfs.semanticscholar.org%2Ffe073%2Fd24f992c3a391adadf6a82c6f649c64c4f99.pdf&clen=1554974&chunk=true>>.

KUBIAK, A. et al. Hydrothermally Assisted Fabrication of TiO₂-Fe₃O₄ Composite Materials and Their Antibacterial Activity. **Materials**, 2020. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/13/21/4715>>. Acesso em: 01 abr. 2022.

LAN, Xi *et al.* Preparation of lanthanum and boron co-doped TiO₂ by modified sol-gel method and study their photocatalytic activity. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 224, p. 163–170, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.062>

LIANG, J. et al. Enhanced photocatalytic performance of Nd³⁺-doped TiO₂ nanosphere under visible light. **Chemical Physics**, p. 7, Janeiro 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301010419305208?via%3Dihub>>. Acesso em: 20 fev. 2022.

LI, G. et al. CsxWO₃ nanorods: Realization of full-spectrum-responsive photocatalytic activities from UV, visible to near-infrared region. **Applied**

Catalysis B: Environmental, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337315302216?via%3Dihub>. Acesso em: 03 abr. 2022.

LI, J.; WU, N. Semiconductor-Based Photocatalysts and Photoelectrochemical Cells for Solar Fuel Generation: **A Review. Catalysis Science & Technology**, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/getauthorversionpdf/C4CY00974F>. Acesso em: 03 abr. 2022.

LI, Z. et al. Preparation and photocatalytic performance of magnetic Fe₃O₄@TiO₂ core-shell microspheres supported by silica aerogels from industrial fly ash. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 8, Agosto 2015. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881531553X?casa_token=Zt4nmhL65kgAAAAA:uLKxeAy7ZAwLY4RzLua0Wf5UpOgMtX_SxAX8oG_hxQdirar8OXUXz1S0zmKbAAKNxkkfSqva-A. Acesso em: 17 mar. 2022.

LI, Z. et al. Targeted degradation of refractory organic compounds in wastewaters based on molecular imprinting catalysts. **Water Research**, 2021. Disponível em: [ww.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135421007375?casa_token=NukQ8qvrBQAAAAA:HzWJgw_U6xwakVzKepBUFMH4S98lnRIYiqIugJbyqqJzA2OvWy7N41JMp2gcRccCG0AHMLQZE](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135421007375?casa_token=NukQ8qvrBQAAAAA:HzWJgw_U6xwakVzKepBUFMH4S98lnRIYiqIugJbyqqJzA2OvWy7N41JMp2gcRccCG0AHMLQZE). Acesso em: 31 jan. 2022.

LI, Z. Q. et al. Preparation and photocatalytic performance of magnetic TiO₂-Fe₃O₄/graphene (RGO) composites under VIS-light irradiation. **Ceramics International**, Novembro 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215009220?via%3Dihub>. Acesso em: 24 fev. 2022.

LI, K. et al. In Situ Reduced Synthesis of Ti³⁺ Self-Doped TiO₂/g-C₃N₄ Heterojunctions with High Photocatalytic Performance under LED Light Irradiation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Abril 2015. Disponível em: doi:10.1021/am508505n. Acesso: 20 mai. 2022.

LIANG, J. et al. Enhanced photocatalytic performance of Nd³⁺-doped TiO₂ nanosphere under visible light. **Chemical Physics**, Janeiro 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301010419305208?via%3Dihub>. Acesso em: 26 mar. 2022.

LIM, Y. S. et al. A study on growth formation of nano-sized magnetite Fe₃O₄ via co-precipitation method. **Materials Research Innovations**, Dezembro, 2014. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/1432891714Z.0000000001028>. Acesso em: 08 ago. 2020.

LIU, C. et al. N-doped Na₂Ti₆O₁₃@TiO₂ core-shell nanobelts with exposed. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2015. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315000314?casa_token=9eiP5fBsZ0cAAAAA:8jjhhv5QhmHKtewZsOh9QWnSDso8gksUZkeXE5nd

EL-6oey2QsBhptmenCU8V9vtrqBCBreuAAg.Acesso em: 09 de ago. 2021

LOPES, Osmando F. *et al.* Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, [S. l.], v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>

LÓPEZ, Rosendo; GÓMEZ, Ricardo. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [S. l.], v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>

LUO, J. *et al.* A Critical Review on Energy Conversion and Environmental Remediation of Photocatalysts with Remodeling Crystal Lattice, Surface, and Interface. **ACS Nano**, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.9b03649?casa_token=Nc8HcgFZS6wAAAAA:rVe4zOB30OWOcEsGYpFPE_zPO40XJAGASzADqPLReWmVNG8EGRXezuJFoFnAZXd74oTCiS0_LHLyDQApA>. Acesso em: 03 abr. 2022.

MADHUBALA, V.; KALAIVANI, T. Phyto and hydrothermal synthesis of Fe₃O₄@ZnO core-shell nanoparticles using *Azadirachta indica* and its cytotoxicity studies. **Applied Surface Science**, p. 584-590, Agosto 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433217336930?via%3Dihub>>. Acesso em: 02 abr. 2022.

MALEGA, Ferni; INDRAYANA, I. Putu Tedy; SUHARYADI, Edi. Synthesis and Characterization of the Microstructure and Functional Group Bond of Fe₃O₄ Nanoparticles from Natural Iron Sand in Tobelo North Halmahera. **Jurnal Ilmiah Pendidikan Fisika Al-Biruni**, [S. l.], v. 7, n. 2, p. 129, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.24042/jipfalbiruni.v7i2.2913>

MAMAGHANI, A.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance. **Chemosphere**, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653518323518?casa_token=5GKpFnBRkmYAAAAA:FYoF308eThHVd5LPiNy1Sq9GefwEXsnBiLNb3hMkYAuVBsFBU1H7Ry7Juc-Jcwbq_fK1zXQGeQ>. Acesso em: 23 fev. 2022.

MANIKANDAN, A. *et al.* Structural, optical and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles prepared by a facile microwave combustion method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 20, n. 4, p. 2077–2085, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.035>

MANSOURI, F. *et al.* Removal of Pharmaceuticals from Water by adsorption and Advanced Oxidation Process: State of the Art and Trends. MDPI - **Applied Sciences**, p. 35, 2021. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2076-3417/11/14/6659>>. Acesso em: 21 jan. 2022.

MARQUES, F.; STUMBO, A.; CANELA, M. C. Estratégias E Materiais Utilizados Em Fotocatálise Heterogênea Para Geração De Hidrogênio Através Da Fotólise Da Água. **Química Nova**, 2017. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/JBNRCNz7cVHWQCpwtn3NRPF/?lang=pt>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

MARSCHALL, Roland; WANG, Lianzhou. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 225, p. 111–135, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.088>

MARTÍNEZ, C. *et al.* Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes-anatase composites. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 102, n. 3–4, p. 563–571, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.039>

MATAVOS-ARAMYAN, S.; MOUSSAVI, M. Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control-A Review. **International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources**, 2017. Disponível em: <[efaidnbmnnnibpccajpcgclcfndmkaj/viewer.html?pdfurl=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Fprofile%2FSinaMatavosAramyan%2Fpublication%2F319526353_Advances_in_Fenton_and_Fenton_Based_Oxidation_Processes_for_Industrial_Effluent_Contaminants_Control-A_Review](https://www.researchgate.net/profile/SinaMatavosAramyan/publication/526353_Advances_in_Fenton_and_Fenton_Based_Oxidation_Processes_for_Industrial_Effluent_Contaminants_Control-A_Review)>. Acesso em: 20 fev. 2020.

MATEJOVÁ, L, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic properties of cerium doped TiO₂: on the effect of Ce loading on the photocatalytic reduction of carbon dioxide. **Appl Catal B-Environ**. 2014;152–153:172–183. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337314000216>. Acesso em: 09 jun. 2020.

MAZIERSKI, Paweł *et al.* The role of lanthanides in TiO₂-based photocatalysis: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 233, n. December 2017, p. 301–317, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.019>

MERCYANI, B. *et al.* Photocatalytic degradation of Orange G using TiO₂/Fe₃O₄ nanocomposites. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Abril 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10854-018-9069-1>>. Acesso em: 30 mar. 2022.

MENGUE, S. S. *et al.* Acesso e uso de medicamentos para hipertensão arterial no Brasil. **Revista de Saúde Pública**. 2016. Disponível em: DOI:10.1590/S1518-8787.2016050006154. Acesso em: 19 mai. 2022.

MONAI, M.; MONTINI, T.; FORNASIERO, P. Brookite: Nothing New under the Sun? **Catalysts**, 2017. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4344/7/10/304>>. Acesso em: 04 fev. 2022.

MONTAGNER, C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em

matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, Campinas, p. 17, 11 jul. 2017. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/NJr4QLWkxCkJXd6gHvdwtNk/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em: 05 fev. 2022.

MORTAZAVI-DERAZKOLA, S. et al. Magnetically separable Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanostructures supported by neodymium(III): fabrication and enhanced photocatalytic activity for degradation of organic pollution. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** volume, Junho 2017. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-017-7286-7>>. Acesso em: 02 abr. 2022.

NITHYA, et al. Neodymium doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel method for antibacterial and photocatalytic activity. **Materials Science in Semiconductor Processing**. Volume 83, 15 Agosto 2018, Pag. 70-82. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800117328809?casa_token=xX3P200JTdMAAAAA:XFy371HbybgfUIKIrV_PIQPpB2hi_0t4vft9PQ7DczYGQzV_mMrLoVBPJO2JKdwrjFMCJg4H54I. Acesso em 09 de maio de 2022.

OPPONG, Samuel O. B. *et al.* Synthesis and characterisation of neodymium doped-zinc oxide–graphene oxide nanocomposite as a highly efficient photocatalyst for enhanced degradation of indigo carmine in water under simulated solar light. **Research on Chemical Intermediates**, [S. l.], v. 43, n. 1, p. 481–501, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11164-016-2636-2>

NALBANDIAN, L. et al. Magnetic Nanoparticles in Medical Diagnostic Applications: Synthesis, Characterization and Proteins Conjugation. **BENTHAM SCIENCE**, 2016. Disponível em: <<https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2016CNan.12.455N/abstract>>. Acesso em: 01 abr. 2022.

NEETU, S. S. et al. Hydrothermal synthesized Nd-doped TiO₂ with Anatase and Brookite phases as highly improved photoanode for dye-sensitized solar cell. **Solar Energy**, p. 173-181, Setembro 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0038092X20308173?via%3Dihub>>. Acesso em: 23 fev. 2022.

NEHRA, M. et al. Emerging nanobiotechnology in agriculture for the management of pesticide residues. **Journal of Hazardous Materials**, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389420313583?casa_token=pTOlsoj7yfUAAAAA:7IDK5puQKbZTY8ZlvEnUt78wedZRbpHsXsFWsYLHhJF0_D7s16TbVI-8Nx0WCd7yxorCILJW6zo>. Acesso em: 25 fev. 2022.

NITHYA, N. et al. Neodymium doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel method for antibacterial and photocatalytic activity. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369800117328809?via%3Dihub>>. Acesso em: 22 jan. 2022.

ONDARZA, P. M. et al. Pharmaceuticals, illicit drugs and their metabolites in fish from Argentina: Implications for protected areas influenced by urbanization. **Science of The Total Environment**, Mar Del Plata, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969718333540>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

PARAST, F. et al. Comparison of the structural and photo-catalytic properties of nanostructured Fe₃O₄/TiO₂ core-shell composites synthesized by ultrasonic and Stöber methods. **Science of Sintering** 2020 Volume 52, Issue 4, Pág.: 415-432. Disponível em: <https://doi.org/10.2298/SOS2004415P> Acesso: 14 mai. 2022.

PARNICKA, Patrycja *et al.* Preparation and photocatalytic activity of Nd-modified TiO₂ photocatalysts: Insight into the excitation mechanism under visible light. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 353, p. 211–222, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.07.017>

PARRA CARDONA, S. P. Coupling of photocatalytic and biological process as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. Universidad del Valle. **Lausanne**, p. 177. 2001

PHAM, X. et al. Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles and their application in curcumin drug delivery. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2016. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2043-6262/7/4/045010>>. Acesso em: 02 abr. 2022.

PELAEZ, M. et al. Use of selected scavengers for the determination of NF-TiO₂ reactive oxygen species during the degradation of microcystin-LR under visible light irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, p. 183-189, Dezembro 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116916304186?casa_token=2TDDdwqYIIAAAAA:3sLwefk8Mtpbcyv2jj2Opcx3bn3mOrULtZTJbwvHRwx3boch8-jTQ_UavpP-XdFF878z4sCtTIQ>. Acesso em: 23 jun. 2021.

PEREIRA, E. A. *et al.* Preparação e caracterização de nanopartículas de TiO₂ nas fases anatase e rutila por uma nova rota química. *In: 2014, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. [S. l.: s. n.] p. 2665–2672. Disponível em: <https://doi.org/10.2466/pr0.1981.48.1.335>

PICO, Y. et al. Contaminants of emerging concern in freshwater fish from four Spanish Rivers. **National Library of Medicine**, 2018. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31096332/>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

PÍSTKOVÁ, V. et al. Photocatalytic degradation of β -blockers by using immobilized titania/silica on glass slides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603015000672?via%3Dihub>>. Acesso em: 04 ago. 2021.

PONKSHE, A.; THAKUR, P. Significant mineralization of beta blockers

Propranolol and Atenolol by TiO₂ induced photocatalysis. *Materialstoday: Proceedings*, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785319319509?via%3Dihub>>. Acesso em: 23 mar. 2022.

RADÓN, Adrian *et al.* Structure and optical properties of Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation method with different organic modifiers. **Materials Characterization**, [S. l.], v. 131, n. April, p. 148–156, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.06.034>

RAJARAMAN, T. S.; PARICH, S. P.; GANDHI, V. G. Black TiO₂: A review of its properties and conflicting trends. **Chemical Engineering Journal**, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719333339?casa_token=Z0p4_oto2uMAAAAA:afmESuhAc4tt_xX_o_7bUbgClgvXR1i2TwtvAir4lNwDK6eZBtxh-_dEqandq6aaEpuIXqf2Y>. Acesso em: 03 abr. 2022.

RANI, S.; VARMA, G. D. Superparamagnetism and metamagnetic transition in Fe₃O₄ nanoparticles synthesized via co-precipitation method at different pH. **Physica B: Condensed Matter**, Setembro 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921452615300648?via%3Dihub>>. Acesso em: 04 abr. 2022.

RAVISHANKAR, T.; NAGARAJU, G.; DUPONT, J. Photocatalytic activity of Li-doped TiO₂ nanoparticles: Synthesis via ionic liquid-assisted hydrothermal route. **Materials Research Bulletin**, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002554081630071X?casa_token=YM7LEZBcPBoAAAAA:W_MIP2zqmH0iVxcBUIJ9FouWgl4Fd-0mcpr7A3IDAauOk3x2K4yZGPE09Vk7tIYdQpfgBcsQ1kA>. Acesso em: 04 abr. 2022.

RAZA, A. et al. Hydrothermal synthesis of Fe₃O₄/TiO₂/g-C₃N₄: Advanced photocatalytic application. **Applied Surface Science**, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433219315181?via%3Dihub>>. Acesso em: 05 abr. 2022.

RAZIP, N. et al. Recoverability of Fe₃O₄/TiO₂ nanocatalyst in methyl orange degradation. **Materials Research Express**, 2019. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab176e>>. Acesso em: 24 fev. 2022.

RENGARAJ, S. *et al.* Preparation, characterization and application of Nd-TiO₂ photocatalyst for the reduction of Cr(VI) under UV light illumination. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 77, n. 1–2, p. 157–165, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.07.016>

RIGOBELLO, C. et al. Avaliação da qualidade e perfil de dissolução de comprimidos de cloridrato de propranolol. **Acta Scientiarum. Health Sciences**, Maringá, 35, Janeiro - Junho 2013. 6. Disponível em: <<https://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciHealthSci/article/view/12307/pd>>

f>. Acesso em: 11 jan. 2022.

RODRIGUES, D. B. et al. **Linha de Cuidados à pessoa com Hipertensão arterial sistêmica**. Florianópolis: Secretaria de Estado da Saúde, 2019.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, Juan. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. **Physica B: Physics of Condensed Matter**, [S. l.], v. 192, n. 1–2, p. 55–69, 1993. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-l](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-l)

ROMERO, V. et al. Photocatalytic treatment of metoprolol and propranolol, **Catalysis Today**, Volume 161, Issue 1, 2011, Pages 115-120, ISSN 0920-5861, Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586110005869?casa_token=B17kfqMnsoAAAAA:hV1nmn3131t6FexTRCipELkjbEIMQB1_LbKuimUFb_6Lc9H5-X09XH2tAzyaGpB98T4dJyuTtJQ. Acesso: 16 mai. 2022.

ROTO, R. Surface Modification of Fe₃O₄ as Magnetic Adsorbents for Recovery of Precious Metals. **Advanced Surface Engineering Research**, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785318300011>. Acesso em: 05 abr. 2022.

SADAT, M. E. *et al.* Photoluminescence and photothermal effect of Fe₃O₄ nanoparticles for medical imaging and therapy. **Applied Physics Letters**, [S. l.], v. 105, n. 9, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4895133>

SALADO, J. et al. Preparation and Characterization of Monodisperse Fe₃O₄ Nanoparticles: An Electron Magnetic Resonance Study. **Chemistry of Materials**, Maio 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm200253k>. Acesso em: 2022.

SALAMAT, S.; YOUNESI, H.; BAHRAMIFAR, N. Synthesis of magnetic core-shell Fe₃O₄@TiO₂ nanoparticles from electric arc furnace dust for photocatalytic degradation of steel mill wastewater. **RSC Advances**, Janeiro 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ra/c7ra01238a>. Acesso em: 23 fev. 2022

SALEIRO, G. T. *et al.* Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, [S. l.], v. 56, n. 338, p. 162–167, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0366-69132010000200011>

SANTIAGO-MORALES, J. et al. Transformation products and reaction kinetics in simulated solar light photocatalytic degradation of propranolol using Ce-doped TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, Barcelona, p. 17, Janeiro 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337312004249>. Acesso em: 12 fev. 2022.

SANTOS, C. A. L.; PANOSSIAN, Z. Revisão bibliográfica sobre metais de terras raras. **Tecnologia e Inovação**, São Paulo - SP, 1, 2017. 14. Disponível em: <<http://revista.ipt.br/index.php/revistaIPT/article/download/34/22>>. Acesso em: 25 maio 2020.

SHAHANE, G. S.; ZIPARE, K.; PANT, R. P. Synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles for ferrofluid application. **Magneto hydrodynamics**, Setembro 2013. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/264556289_Synthesis_and_characterization_of_superparamagnetic_Fe3O4_nanoparticles_for_ferrofluid_application>. Acesso em: 25 fev. 2022.

SHI, Lei *et al.* Recyclable photo-thermal conversion and purification systems via Fe₃O₄@TiO₂ nanoparticles. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 171, n. March, p. 272–278, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.106>

SILVA, Marcela Fernandes; PINEDA, Edgardo Alfonso Gómez; BERGAMASCO, Rosângela. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**, [S. l.], v. 38, n. 3, p. 393–398, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140311>

SODRÉ, F.; LOCATELLI, M. A.; JARDIM, W. Sistema limpo em linha para extração em fase sólida de contaminantes emergentes em águas naturais. **SciELO**, Campinas, p. 5, 27 nov. 2009. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/7dYwZxnQZsxpwnvgvRCPZD/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em: 28 jan. 2022.

SPASIANO, D. et al. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, p. 90-123, Julho 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337315000028>>. Acesso em: 22 jun. 2021.

STEFAN, M. et al. Synthesis and characterization of Fe₃O₄–TiO₂ core-shell nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, Cluj-Napoca, p. 12, 2014. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4896070>>. Acesso em: 08 mar. 2022.

SUDHA, D.; SIVAKUMAR, P. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270115300854?casa_token=805pT18INycAAAAA:EJVvVfKzG07ox0r5ZHaLY3TuTYnMZjVqg5Y6jaqHwQK1sMIDG4TwybyjGeB5otQ5-J6crkUDI0>. Acesso em: 04 fev. 2022.

SZCESPANIK, B. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review. **Applied Clay Science**, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131717300947?casa_t

oken=PY0P0ROxhMAAAAA:adgcctPuAyfe2wsDd2soouzmAw5gE2Bz5x2w7qv DdpDhGTROguKaJfgOZnZbFlwlvdHJ2YiTv4w>. Acesso em: 06 jun. 2020.

TAN, Lichao *et al.* Synthesis of Fe₃O₄TiO₂ core-shell magnetic composites for highly efficient sorption of uranium (VI). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 469, p. 279–286, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.040>

TAN, Z.; SATO, K.; OHARA, S. Synthesis of layered nanostructured TiO₂ by hydrothermal method. **Advanced Powder Technology**, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883114002763?casa_token=iJopk9BNtEkAAAA:DRzI2cABc4kdNUlyuuk65lmyUAIJl3FJyMxLuviEziYQkFO7dDrRpu0ZQkHhicFgEuUqc3mq7Uw>. Acesso em: 04 abr. 2022.

TEDSREE, K. et al. Ag modified Fe₃O₄@TiO₂ magnetic core-shell nanocomposites for photocatalytic degradation of methylene blue. **Materialstoday: Proceedings**, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785317309641?via%3Dihub>>. Acesso em: 02 abr. 2022.

TIAN, J. et al. Carbon quantum dots/hydrogenated TiO₂ nanobelt heterostructures and their broad spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation. **Nano Energy**, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221128551400216X?via%3Dihub>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

TRUJILLO-NAVARRETE, Balter *et al.* Effect of Nd³⁺ doping on structure, microstructure, lattice distortion and electronic properties of TiO₂ nanoparticles. **Journal of Rare Earths**, [S. l.], v. 35, n. 3, p. 259–270, 2017. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60909-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60909-8)

TU, Shuchen *et al.* Controllable synthesis of multi-responsive ferroelectric layered perovskite-like Bi₄Ti₃O₁₂: Photocatalysis and piezoelectric-catalysis and mechanism insight. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 219, p. 550–562, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.001>

VIEIRA, Gabriela Bonfanti *et al.* Tuning the photoactivity of TiO₂ nanoarchitectures doped with cerium or neodymium and application to colour removal from wastewaters. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [S. l.], v. 0, n. 0, p. 1–15, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1651402>

VIGITEL BRASIL. Vigilância de Fatores de Risco e Proteção para Doenças Crônicas Por Inquérito Telefônico. Brasília: Ministério da Saúde, 2017. 132 p.

VINOSEL, V. M. et al. Preparation and performance of Fe₃O₄/TiO₂ nanocomposite with enhanced photo-Fenton activity for photocatalysis by facile hydrothermal method. **Applied Physics A**, 2019. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-019-2622-9>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

VITORETI, Ana Beatriz F. *et al.* Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares. [S. l.], v. 9, n. 4, 2017.

WANG, D. *et al.* Reaction pathway of coal oxidation at low temperatures: a model of cyclic chain reactions and kinetic characteristics. **Combustion and Flame**, 2016. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218015003673?casa_token=2ltYVIP6YbAAAAA:Z1L1aoHBRIsirTiZOk5BkHqE7aQerMu1bll1T4BZ3EpZ35tH-7HeXeyMnEQVE6eeUZRosfHweM4>. Acesso em: 13 jan. 2022.

WANG, X.; JIN, Y.; LIANG, X. Significant photocatalytic performance enhancement of TiO₂ by CeO₂ atomic layer deposition. **Nanotechnology**, 2017. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/aa9821/meta?casa_token=JW8qMOyTrRMAAAA:FjJ8J003Z8s6Mm7c8EWRkEt3WKCH3hhxQ_pSp6UXSFgRwLv7u9a40INLcgnGcfaXwmqzJ3IB6HAHg>. Acesso em: 03 abr. 2022.

WU, H. *et al.* Photocatalytic and Photoelectrochemical Systems: Similarities and Differences. **Advanced Materials**, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201904717?casa_token=5Qx5fYrkqsAAAA%3ARkzwK337QTusEHJmCI63f494Zoxb31DaakSaZRyODSeEJWq5_ZcrlOF_43D_uJuDRPuOvLEwTjwCdmF>. Acesso em: 31 jan. 2020.

WU, J. *et al.* CuS/RGO hybrid photocatalyst for full solar spectrum photoreduction from UV/Vis to near-infrared light. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002197971731072X?via%3Dihub>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

WU, W. *et al.* Facile method to synthesize magnetic iron oxides/TiO₂ hybrid nanoparticles and their photodegradation application of methylene blue. **Nanoscale Research Letters**, Setembro 2011. Disponível em: <<https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/1556-276X-6-533>>. Acesso em: 23 mar. 2022.

WU, W. *et al.* Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, 2015. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1088/1468-6996/16/2/023501>>. Acesso em: 29 jan. 2022.

XI, Guangcheng *et al.* Fe₃O₄/WO₃ Hierarchical core-shell structure: High-performance and recyclable visible-light photocatalysis. **Chemistry - A European Journal**, [S. l.], v. 17, n. 18, p. 5145–5154, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/chem.201002229>

XIE, P. *et al.* Application of vacuum-ultraviolet (VUV) to degrade β -blocker propranolol in aquatic environment: Efficiency, kinetics, pathways and acute toxicity. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2019. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1876107019303098?via%3Dihub>>. Acesso em: 08 ago. 2021.

XIONG, R. et al. UV-LED/chlorine degradation of propranolol in water: Degradation pathway and product toxicity. **Chemosphere**, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653520301491?via%3Dihub>>. Acesso em: 08 ago. 2021.

YANG, G.; PARK, S. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. **Materials**, 2019. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/12/7/1177>>. Acesso em: 01 abr. 2022.

YANG, Q. et al. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. **Chemical Engineering Journal**, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719315438?casa_token=2aKrd0ThAicAAAAA:tCOlvrMXPqSFSTqkvBww6Q5wOSTLII18j6Mh1Ak0NgnyGZ_mAnFsgTh-WLH4Z4YGAdUHRJp0wJM>. Acesso em: 31 fev. 2020.

YANG, Z. et al. Synthesis of Crystal-Controlled TiO₂ Nanorods by a Hydrothermal Method: Rutile and Brookite as Highly Active Photocatalysts. **The Journal Physical Chemistry**, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b02485?casa_token=xgL14CVHVmIAAAAA:o5Ys6QGvzBw7bwrlJ8UkSYcoSLx9HKZL-UW7jERVajc1KlJ6MxIC1WeCi1ojR_KxAZjzXYiH3e_aT-cNjg>. Acesso em: 05 abr. 2022.

YU, Y.; CHENG, J.; JING, C. Mechanistic insights into TiO₂ thickness in Fe₃O₄@TiO₂-GO composites for enrofloxacin photodegradation. **Chemical Engineering Journal**, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894717308409?via%3Dihub>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

YASMINA, Mokhbi *et al.* Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. **Energy Procedia**, [S. l.], v. 50, p. 559–566, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.068>

YURTSEVER, Hüsnü Arda; ÇİFTÇIOĞLU, Muhsin. The effect of powder preparation method on the artificial photosynthesis activities of neodymium doped titania powders. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 43, n. 44, p. 20162–20175, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.185>

ZHANG, Z. et al. Generalized Synthetic Strategy for Transition-Metal-Doped Brookite-Phase TiO₂ Nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 2019. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.9b06389>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

ZHAO, Z. et al. Structure, Synthesis, and Applications of TiO₂ Nanobelts.

Advanced Materials, 2015. Disponível em:
<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/adma.201405589>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

ZHAO, Z. et al. Electronic properties and photodegradation ability of Nd-TiO₂ for phenol. **Journal of Rare Earths**, p. 10, Agosto 2021. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002072121001927?casa_token=HbVJBTjgMMMAAAA:3jM-SC7dr1jIogPiKoK9EJygFiSy1JSPERwY-Y3Wd3SW0THzyahXpr9jzQVRq_e0UF5v4aX317I>. Acesso em: 02 abr. 2022.

ZHU, C. L. et al. Fe₃O₄/TiO₂ Core/Shell Nanotubes: Synthesis and Magnetic and Electromagnetic Wave Absorption Characteristics. **The Journal Physical Chemistry**, 2010. Disponível em:
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp104445m?casa_token=TFYjxUIX4dIAA:AAA:dPGmqp_IdErcr6eaY9HT3IU5EiC6_KQg2DR4SnPzbhccQ7I8LVmMBHOSYzjrBoURgLC0PRr9JSg8Odtsw>. Acesso em: 13 mar. 2022.