



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**Influência do Nióbio como Dopante em Catalisadores  
Bimetálicos FeCo e FeZn Para a Degradação do Corante  
RBBR: Síntese, Caracterização e Desempenho**

**Brasília**

**2025**

Jéssica de Souza Ferreira

**Influência do Nióbio como Dopante em Catalisadores  
Bimetálicos FeCo e FeZn Para a Degradação do Corante  
RBBR: Síntese, Caracterização e Desempenho**

Dissertação apresentada à Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano C. Campos.

**Brasília  
2025**

# **Influência do Nióbio como Dopante em Catalisadores Bimetálicos FeCo e FeZn: Para a Degradação do Corante RBBR: Síntese, Caracterização e Desempenho**

Defesa de Mestrado apresentada à Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro,  
como requisito para obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_.

## **COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos  
Faculdade UnB – Planaltina

---

Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira  
Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia de Goiás

---

Profa. Dra. Priscilla Coppola de Souza Rodrigues  
Faculdade UnB – Planaltina

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Cátia Geovania, por estar ao meu lado em todas as etapas da minha vida, sempre se dedicando ao meu crescimento acadêmico e às minhas realizações pessoais.

Ao meu orientador, Alex Fabiano C. Campos, pelo suporte, paciência, atenção e por sua constante disponibilidade e dedicação aos alunos.

Aos professores Prof. Sérgio Botelho de Oliveira, Priscilla Coppola de Souza Rodrigues e Profa. Dra. Eliane Vieira Rosa, pela disponibilidade, pelas valiosas contribuições e sugestões que enriqueceram este trabalho.

Às minhas colegas Emanuella Fabrícia e Sandy Chaves, pelas contribuições nas análises de difração de raios X e na etapa de calcinação dos materiais, e a todos os colegas que me acompanharam nesta jornada, pelo carinho e companheirismo.

À técnica de laboratório, Rachel e ao técnico Guilherme, pela assistência prestada durante a realização dos experimentos.

Ao Grupo de Fluidos Magnéticos (GFM) do Instituto Central de Ciências (ICC) da Universidade de Brasília (UnB).

Aos amigos que me acompanham e me apoiam ao longo do meu desenvolvimento acadêmico e pessoal.

Ao corpo docente e aos funcionários do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

Agradeço ao CNPq, à CAPES e à FAPDF.

Agradeço, ainda, ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), ao IF-UEG e à Faculdade UnB – Ceilândia, pelas análises de MEV/EDS e Isotermas de Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub>, respectivamente.

.

## RESUMO

A poluição aquática tornou-se uma preocupação crescente mundialmente tendo como um dos destaques o uso do corante Remazol Brilliant Blue R (RBBR) amplamente utilizado na indústria têxtil e possuidor de elevada toxicidade. O sistema Fenton é um tipo de Processo Oxidativo Avançado (POA) que utiliza principalmente sólidos baseados em ferro como catalisadores para a formação de espécies oxidantes que degradam corantes recalcitrantes. Radiações do tipo ultravioleta e visível podem intensificar a eficiência e a rapidez dessas reações. Assim, é necessário o desenvolvimento de novos materiais visando promover melhorias nos POAs na descontaminação de contaminantes. A utilização de dopantes é uma boa alternativa de promover melhorias nos materiais. A literatura relata que quando adicionado em pequenas quantidades, o nióbio pode elevar o desempenho de catalisadores e reduzir a energia de *bandgap* de semicondutores. Com base nisso, o objetivo deste trabalho foi desenvolver catalisadores bimetálicos dopados com diferentes teores de nióbio ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CoO-Nb}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO-Nb}$ ) para avaliar sua atividade catalítica em reações de degradação oxidativa do corante Remazol Brilliant Blue R (RBBR). Materiais baseados em FeCo e FeZn foram preparados pelo método de precipitação e dopados com Nb em concentrações de 0, 1, 3 e 5% em massa para reações de oxidação do corante RBBR. Os sólidos foram caracterizados por DRX, Isotermas de Adsorção e Dessorção de gás  $\text{N}_2$ , MEV, EDS e PCZ. Foram encontradas predominantemente as fases hematita em todos os materiais, ferrita de cobalto para as amostras FeCo e ferrita de zinco para as amostras FeZn. A amostra FeCo-1 apresentou indícios da fase niobato de ferro. Houve segregação de Nb na amostra FeZn-5 devido a presença de óxido de nióbio no difratograma, validada pelos espectros de EDS que não detectaram a presença de Nb. Os materiais foram caracterizados pela combinação de Isotermas de Adsorção e Dessorção de  $\text{N}_2$  dos tipos II e IV(a), exibindo estrutura porosa de caráter heterogêneo, com regiões de macroporos e mesoporos. O aumento da concentração de Nb aumentou a população de mesoporos no material. As análises de MEV exibiram materiais com superfície heterogênea, irregular e grandes aglomerados. Também foi possível observar a variação de macroporos para mesoporos nas micrografias. Os resultados de EDS mostraram maior homogeneidade na amostra FeCo-3. A série FeCo apresentou valores de PCZ igual a 7,2 aproximadamente, exceto a amostra FeCo-3 (7,0). Para as amostras Fe/Zn foram obtidos valores com maior intervalo (entre 6 e 7) e padrão linear influenciado pelo dopante. O aumento de Nb provocou a diminuição do PCZ nesses materiais. Apenas a amostra FeZn-5 demonstrou comportamento atípico, devido à elevada segregação de Nb. Foram realizados testes catalíticos e fotocatalíticos. A série FeZn apresentou maior quantidade de corante degradada com a presença do agente oxidante e a série FeCo apresentou maior quantidade removida por adsorção.

**Palavras-chaves:** catalisadores; nióbio; dopante; oxidação de poluentes.

## ABSTRACT

Aquatic pollution has become a growing global concern, with the use of Remazol Brilliant Blue R (RBBR) dye standing out due to its widespread application in the textile industry and its high toxicity. The Fenton system is a type of Advanced Oxidation Process (AOP) that primarily employs iron-based solids as catalysts to generate oxidizing species capable of degrading recalcitrant dyes. Ultraviolet and visible radiation can enhance the efficiency and speed of these reactions. Therefore, the development of new materials is necessary to improve AOPs for contaminant decontamination. The use of dopants is a promising strategy for enhancing material properties. Literature reports indicate that when added in small amounts, niobium can improve catalyst performance and reduce the bandgap energy of semiconductors. Based on this, the objective of this study was to develop bimetallic catalysts doped with different niobium contents ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CoO-Nb}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO-Nb}$ ) to evaluate their catalytic activity in oxidative degradation reactions of Remazol Brilliant Blue R (RBBR) dye. FeCo- and FeZn-based materials were prepared using the precipitation method and doped with Nb at concentrations of 0, 1, 3, and 5% by mass for oxidation reactions of RBBR dye. The solids were characterized by XRD, N<sub>2</sub> Gas Adsorption-Desorption Isotherms, SEM, EDS, and pHPZC. Hematite phases were predominantly found in all materials, cobalt ferrite in FeCo samples, and zinc ferrite in FeZn samples. The FeCo-1 sample showed indications of an iron niobate phase. Nb segregation was observed in the FeZn-5 sample due to the presence of niobium oxide in the diffraction pattern, validated by EDS spectra, which did not detect the presence of Nb. The materials were characterized by a combination of type II and IV(a) N<sub>2</sub> Adsorption-Desorption Isotherms, exhibiting a porous structure with heterogeneous characteristics, including macroporous and mesoporous regions. Increasing Nb concentration led to a higher mesopore population in the material. SEM analyses revealed materials with heterogeneous, irregular surfaces and large agglomerates. The micrographs also showed a transition from macropores to mesopores. EDS results indicated greater homogeneity in the FeCo-3 sample. The FeCo series had a pHPZC value of approximately 7.2, except for the FeCo-3 sample (7.0). The FeZn samples exhibited a broader pHPZC range (between 6 and 7), following a linear trend influenced by the dopant. The increase in Nb content caused a decrease in pHPZC values for these materials. Only the FeZn-5 sample exhibited atypical behavior due to significant Nb segregation. Catalytic and photocatalytic tests were performed. The FeZn series showed a higher amount of dye degradation in the presence of the oxidizing agent, while the FeCo series exhibited greater dye removal through adsorption.

**Keywords:** catalysts; niobium; dopant; pollutant oxidation.

# SUMÁRIO

|                                                                                       |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>                                                                   | <b>9</b>  |
| <b>2 OBJETIVOS</b>                                                                    | <b>13</b> |
| 2.1 Objetivo Geral                                                                    | 13        |
| 2.2 Objetivos Específico                                                              | 13        |
| <b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b>                                                        | <b>14</b> |
| 3.1 Métodos de Tratamentos de Água                                                    | 14        |
| 3.1.1 Floculação/Coagulação                                                           | 14        |
| 3.1.2 Filtração                                                                       | 15        |
| 3.1.3 Desinfecção                                                                     | 15        |
| 3.2 Métodos de Tratamentos de Efluentes                                               | 15        |
| 3.2.1 Biológico                                                                       | 16        |
| 3.2.2 Adsorção                                                                        | 16        |
| 3.2.3 Processos Oxidativos Avançados                                                  | 17        |
| 3.3 Catálise e Fotocatálise                                                           | 18        |
| 3.3.1 Catalisadores Baseados em Ferro e Cobalto                                       | 19        |
| 3.3.2 Catalisadores Baseados em Ferro e Zinco                                         | 21        |
| 3.3.3 Propriedades do Nióbio como Dopante                                             | 24        |
| 3.4 Revisão Sistemática                                                               | 25        |
| 3.4.1 Catalisadores Baseados em Ferro e Cobalto: Análise Sistemática                  | 25        |
| 3.4.2 Catalisadores Baseados em Ferro e Zinco: Análise Sistemática                    | 25        |
| 3.4.3 Nióbio como Dopante: Análise Sistemática                                        | 28        |
| 3.5 Remazol Brilliant Blue R (RBBR)                                                   | 29        |
| <b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>                                                          | <b>30</b> |
| 4.1 Reagentes Utilizados                                                              | 30        |
| 4.2 Síntese dos Catalisadores                                                         | 31        |
| 4.2.1 Preparação dos Sólidos Fe/Zn dopados com Nb                                     | 31        |
| 4.2.2 Preparação dos Sólidos Fe/Co dopados com Nb                                     | 32        |
| 4.3 Caracterização Microestrutural e Morfológica                                      | 33        |
| 4.4 Análise das Propriedades Texturais                                                | 34        |
| 4.5 Ponto de Carga Zero (PCZ)                                                         | 34        |
| 4.6 Figuras de Mérito e Parâmetros Estatísticos para Avaliação da Qualidade Analítica | 35        |
| 4.7 Ensaios da Cinética de Adsorção e Degradação do Corante RBBR                      | 37        |

|                                                                                         |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.8 Ensaio de Fotodegradação .....                                                      | 38        |
| <b>5 RESULTADOS .....</b>                                                               | <b>39</b> |
| 5.1 Caracterização Microestrutural e Morfológica.....                                   | 39        |
| 5.2 Análise das Propriedades Texturais.....                                             | 45        |
| 5.3 Análise Elementar por Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS)..... | 49        |
| 5.4 Medidas do Ponto de Carga Zero (PCZ) .....                                          | 52        |
| 5.5 Ensaio da Cinética de Adsorção e Degradação.....                                    | 55        |
| 5.5.1 Ensaio da Cinética de Adsorção .....                                              | 55        |
| 5.5.2 Ensaio da Cinética de Degradação.....                                             | 57        |
| 5.6 Ensaio de Fotodegradação com Radiação Ultravioleta .....                            | 59        |
| <b>6 CONCLUSÕES .....</b>                                                               | <b>62</b> |
| <b>7 PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>                                                     | <b>63</b> |
| <b>8 REFERÊNCIAS .....</b>                                                              | <b>64</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b> Etapas do Processo de Tratamento de Água .....                                                                   | 14 |
| <b>Figura 2.</b> Estrutura da Ferrita de Cobalto (esferas: cinza = O, azul = Fe e Amarelo/vermelho = Fe ou Co).....               | 21 |
| <b>Figura 3.</b> Estrutura da Ferrita de Zinco (esferas: cinza = Zn, amarela = Fe e vermelho = O) .....                           | 23 |
| <b>Figura 4.</b> Classificação dos Artigos por Ano de Publicação .....                                                            | 25 |
| <b>Figura 5.</b> Artigos Selecionados pela Web of Science sobre Catalisadores Dopados com Nb .....                                | 28 |
| <b>Figura 6.</b> Estrutura Química do RBBR. ....                                                                                  | 29 |
| <b>Figura 7.</b> Esquema Detalhado dos Materiais e Métodos. ....                                                                  | 30 |
| <b>Figura 8.</b> Síntese dos Materiais FeCo .....                                                                                 | 32 |
| <b>Figura 9.</b> Dopagem dos Materiais FeCo com Nb .....                                                                          | 32 |
| <b>Figura 10.</b> Síntese dos Materiais FeZn .....                                                                                | 33 |
| <b>Figura 11.</b> Dopagem dos Materiais FeZn com Nb. ....                                                                         | 33 |
| <b>Figura 12.</b> Fluxograma do Método para a Determinação do PCZ .....                                                           | 35 |
| <b>Figura 13.</b> Curva de Calibração.....                                                                                        | 36 |
| <b>Figura 14.</b> Sistema de Fotodegradação.....                                                                                  | 38 |
| <b>Figura 15.</b> Difratomogramas de DRX das Amostras FeCo. ....                                                                  | 40 |
| <b>Figura 16.</b> Difratomogramas de DRX das Amostras FeZn. ....                                                                  | 41 |
| <b>Figura 17.</b> MEV das Amostras FeCo-0 (a), FeCo-1 (b), FeCo-3 (c) e FeCo-5 (d) .....                                          | 44 |
| <b>Figura 18.</b> MEV das Amostras FeZn-0 (a), FeZn-1 (b), FeZn-3 (c) e FeZn-5 (d) .....                                          | 45 |
| <b>Figura 19.</b> Isotermas de Adsorção e Dessorção para os Materiais FeCo .....                                                  | 47 |
| <b>Figura 20.</b> Isotermas de Adsorção e Dessorção para os Materiais FeZn.....                                                   | 48 |
| <b>Figura 21.</b> Espectros de EDS das Amostras FeCo. ....                                                                        | 50 |
| <b>Figura 22.</b> Espectros de EDS das Amostras FeZn .....                                                                        | 51 |
| <b>Figura 23.</b> PCZ das Amostras Fe/Co .....                                                                                    | 52 |
| <b>Figura 24.</b> PCZ das Amostras Fe/Zn .....                                                                                    | 54 |
| <b>Figura 25.</b> Ensaios da Cinética de Adsorção do Corante RBBR em 24 h .....                                                   | 56 |
| <b>Figura 26.</b> Ensaios da Cinética de Degradação do Corante RBBR na Presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 24 h .....    | 58 |
| <b>Figura 27.</b> Ensaios da Cinética de Degradação do Corante RBBR na Presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 150 min ..... | 58 |
| <b>Figura 28.</b> Degradação do Corante RBBR após 24 h de Ensaio .....                                                            | 59 |
| <b>Figura 29.</b> Ensaios de Fotodegradação do Corante RBBR .....                                                                 | 59 |

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 30.</b> Fotodegradação das Séries FeCo e FeZn após 2 h de Ensaio, Respectivamente.<br>..... | 61 |
| <b>Figura 31.</b> Segregação dos Materiais no Sistema de Fotodegradação.....                          | 61 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1.</b> Artigos Seleccionados pela Web of Science sobre Catalisadores Baseados em Ferro, Cobalto e Nióbio ..... | 26 |
| <b>Tabela 2.</b> Artigos Seleccionados pela Web of Science sobre Catalisadores Baseados em Ferro, Zinco e Nióbio. ....   | 27 |
| <b>Tabela 3.</b> Reagentes Utilizados.....                                                                               | 31 |
| <b>Tabela 4.</b> Figuras de Mérito e Parâmetros Estatísticos. ....                                                       | 37 |
| <b>Tabela 5.</b> Fases Encontradas para as Amostras FeCo.....                                                            | 40 |
| <b>Tabela 6.</b> Fases Encontradas para as Amostras FeZn.....                                                            | 42 |
| <b>Tabela 7.</b> Diâmetro das Partículas FeCo.....                                                                       | 43 |
| <b>Tabela 8.</b> Diâmetro das Partículas FeZn.....                                                                       | 43 |
| <b>Tabela 9.</b> Resultados das Análises das Propriedades Texturais dos Materiais Elaborados. ....                       | 46 |
| <b>Tabela 10.</b> Valores de PCZ dos Materiais Fe/Co .....                                                               | 53 |
| <b>Tabela 11.</b> Valores de PCZ dos Materiais Fe/Zn.....                                                                | 54 |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

|        |                                                                         |
|--------|-------------------------------------------------------------------------|
| CAPES  | Fundação de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior |
| CNPq   | Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico           |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente                                      |
| DFT    | <i>Density Functional Theory</i>                                        |
| DRX    | Difração de Raios X                                                     |
| EDS    | Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia                      |
| FAPDF  | Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal                        |
| FTIR   | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada em Fourier             |
| GLP    | Gás Liquefeito de Petróleo                                              |
| ICSD   | <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>                             |
| IUPAC  | União Internacional de Química Pura e Aplicada                          |
| MEV    | Microscopia Eletrônica de Varredura                                     |
| PCZ    | Ponto de Carga Zero                                                     |
| pH     | Potencial Hidrogeniônico                                                |
| RBBR   | Remazol Brilliant Blue R                                                |
| UV     | Ultravioleta                                                            |
| Vis    | Visível                                                                 |
| XPS    | Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X                               |

# 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é a maior potência hídrica do mundo tendo passado por uma intensa crise hídrica em 2021, aumentando a preocupação da comunidade científica no desenvolvimento de novas tecnologias para proteger a água. Infelizmente, o nosso sistema econômico e político não consegue gerir de maneira eficiente os processos de produção em consonância com a sustentabilidade, gerando um dos maiores desafios para pesquisadores atuais, reduzir os impactos ambientais gerados pelo sistema de produção (CONSEQ, 2022, MATHAI, et al., 2020).

A poluição aquática tem sido uma preocupação mundial, e microplásticos, corantes, metais, entre outros contaminantes ambientais, provocam o desequilíbrio de diversos ecossistemas. Sabe-se que a água é a substância mais importante para a sobrevivência humana e o controle da poluição aquática está relacionado principalmente com a proteção da saúde e equilíbrio ecológico (CONAMA, 2008, ROSSATO et al., 2021, KATAYAMA, 2022). Um dos maiores desafios da humanidade é a recuperação eficiente de efluentes contaminados utilizando processos ambientalmente limpos e sustentáveis como também economicamente viáveis. Infelizmente, a escassez de água em determinadas regiões do planeta torna esse fato um problema urgente. A descontaminação de efluentes na maioria das vezes ocorre por processos caros e pouco eficientes (NIDHEESH, et al., 2022; WONDIMU & GONFA, 2023).

A contaminação de populações mais pobres pela água também vem preocupando a comunidade científica. Atividades como mineração, esgoto não tratado e as indústrias têxteis liberam metais pesados e substâncias tóxicas para a saúde humana (AIMEN, et al., 2022; WONDIMU & GONFA, 2023).

A Resolução 397 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) de 03 de abril de 2008 dispõe que compostos orgânicos como os HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) precisam de monitoração frequente pelas empresas operadoras de plataforma, devido à sua difícil degradação e/ou toxicidade. Infelizmente, muitos corantes possuem grupos HPAs e como são pouco biodegradáveis apresentam grande risco para o meio ambiente (CONAMA, 2008, KATAYAMA, 2022).

Os corantes utilizados nos processos da indústria têxtil são removidos pela etapa final do processo de cloração das fibras dos tecidos. Nessa etapa os tecidos são lavados gerando toneladas de efluentes contaminados todos os anos com corantes que não se

fixaram aos tecidos (GUARATINI & ZANONI, 2000, CUNHA et al., 2022, KATAYAMA, 2022).

Corantes têxteis são responsáveis pela contaminação de bilhões de toneladas de água doce todos os anos. A maioria desses compostos são recalcitrantes, sua forte coloração dificulta a entrada de luz nos corpos hídricos prejudicando a oxigenação da água. Este fator impede a realização efetiva da fotossíntese pelas plantas aquáticas, fitoplânctons e macroalgas, provocando a morte de animais aquáticos. Infelizmente, os atuais tratamentos de efluentes apresentam alguns problemas, como alto custo ou/e baixa eficiência. Assim, se faz necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento desses efluentes, tais como materiais que possam unir eficiência e uma boa relação entre custo e benefício (KATAYAMA, 2022, GUARATINI & ZANONI, 2000).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) apresentam grande potencial para a descontaminação desses efluentes, o que pode ser uma solução para a escassez de água - no planeta (THOMAS et al., 2021). A formação de espécies químicas oxidantes por tais processos podem degradar corantes recalcitrantes entre outros compostos tóxicos e não biodegradáveis. O sistema Fenton é um tipo de POAs que utiliza principalmente sólidos baseados em ferro como catalisadores para a formação de radicais hidroxilas, superóxidos, entre outros oxidantes intermediários. Esses radicais são responsáveis pela oxidação de compostos orgânicos não biodegradáveis. A produção de radicais oxidantes é proveniente da decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada pelos cátions de  $\text{Fe}^{2+}$  em solução (TANG et al., 2021, ZHU et al., 2019).

A reação de Fenton heterogêneo possui diversas vantagens, como a reutilização do catalisador, baixo custo de produção, elevada eficiência e a realização das reações em pH próximo do neutro (ZHANG et al., 2019, WU et al., 2022). A radiação ultravioleta e visível pode intensificar ainda mais a eficiência e rapidez dessas reações. O *bandgap* (diferença entre a banda de condução e de valência) de alguns materiais semicondutores apresenta facilidade em formar vacâncias e elétrons na superfície do material, o que irá desencadear diversos mecanismos reacionais de degradação orgânica (THOMAS et al., 2021).

Do ponto de vista de propriedades físico-químicas, alguns óxidos de ferro como a hematita, maghemita e magnetita são materiais versáteis, pois possuem sítios ácidos, baixo custo comercial e industrial, além de ser um excelente semicondutor e apresentar

propriedades magnéticas tratando-se da magnetita. Materiais e nanomateriais baseados em óxidos de ferro são largamente utilizados como adsorvente e catalisador heterogêneo, como a reação de Fischer-Tropsch, processos oxidativos avançados e nanoadsorventes magnéticos (SANTOS et al., 2015, FISLI et al., 2019; SANTANA & ALBUQUERQUE, 2019; CAMPOS et al., 2019). A adição de promotores na estrutura desse óxido pode contribuir no aumento da atividade catalítica, porosidade, seletividade e estabilidade nas reações (REZENDE, 2012, BERTOLDI et al., 2022).

Dentre alguns compostos promotores que podem ser utilizados na associação com óxidos de ferro nanoestruturados, ressalta-se o Nióbio (Nb). Este é abundante no território brasileiro, tendo sua concentração destaque em Minas Gerais. O nióbio apresenta grande aplicação em diversas áreas e, devido a sua versatilidade, abundância e baixo custo, este metal se tornou um material promissor para o desenvolvimento da ciência e tecnologia. (SILVA, 2019, SILVA & NASCIMENTO, 2022).

Pesquisas sobre o óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), também conhecido como nióbia, mostraram elevada eficiência como catalisador, podendo ser empregado como promotor, suporte e/ou fase ativa, proporcionando estabilidade, resistência mecânica e forte interação suporte-metal (NASCIMENTO et al., 2018, LACERDA et al., 2019). A literatura relata que, quando adicionada em pequenas quantidades, a nióbia pode aumentar a área superficial de sólidos adsorventes, elevar o desempenho de catalisadores e reduzir a energia de *bandgap* de semicondutoras. Essas propriedades tornam a nióbia um promotor viável para a produção de materiais baseados em ferro na descontaminação de efluentes industriais, principalmente em reações fotoquímicas (FERREIRA et al., 2020; BRUZIQUESIA et al., 2019).

Monólitos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  suportados em alumina foram estudados na reação de Fenton, mostrando que esses materiais atingiram cerca de 98% de degradação do azul de metileno (pH=4), com elevada capacidade regenerativa, podendo ser reutilizados até dez vezes consecutivas (TRONCOSO & TONETTO, 2021). Em sólidos baseados em óxido de ferro e nióbio, foi observada que a razão equimolar de  $\text{Fe/Nb} = 1$  conferiu elevada eficiência em reações de Foto-Fenton. Entretanto, a utilização da Nb como promotor, em razões  $\text{Fe/Nb} = 2$  e 1,5, favoreceu os processos de adsorção e catálise (ausência de radiação) (FERREIRA et al., 2020). MOZGAWA verificou que compósitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5$  com comportamento estrutural dual (cristalino e amorfo) interagem com  $\text{H}_2\text{O}_2$  produzindo radicais hidroxilas e espécies superóxidos em suas superfícies,

demonstrando a eficiência de materiais baseados em Nb, Zn e Co na formação de radicais altamente oxidantes (MOZGAWA et al. 2022).

Portanto, a utilização do óxido de nióbio como promotor confere e melhora de várias propriedades físico-químicas de um material. Os orbitais vazios do nióbio são responsáveis pela elevada acidez e elevado desempenho como adsorvente. Sua estabilidade térmica e química possibilitou a sua utilização em reações catalisadas em altas temperaturas (TKACHENKO et al., 2021, LACERDA et al., 2019).

Catalisadores bimetálicos podem apresentar maior estabilidade e rendimento em relação a catalisadores monometálicos, e, portanto, são materiais interessantes para estudo e aplicação em diversas reações industriais (GOULART et al., 2020). Somando-se a isso, esses estudos indicam que o Nb apresenta uma gama de aplicações e suas propriedades ainda são pouco definidas e claras, sendo necessário o desenvolvimento de novos trabalhos para explorar as características físico-químicas do Nb como catalisador e adsorvente. Inserido nesse contexto, este estudo tem como principal objetivo avaliar o efeito da concentração Nb como dopante nos catalisadores bimetálicos  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CoO-Nb}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO-Nb}$  para reações heterogêneas de Fenton e FotoFenton na degradação do corante Remazol Brilliant Blue R (RBBR).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Desenvolver catalisadores bimetálicos dopados com diferentes teores de nióbio ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CoO-Nb}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO-Nb}$ ) para avaliar atividade na adsorção e ação catalítica na degradação do corante Remazol Brilliant Blue R (RBBR).

### 2.2 Objetivos Específicos

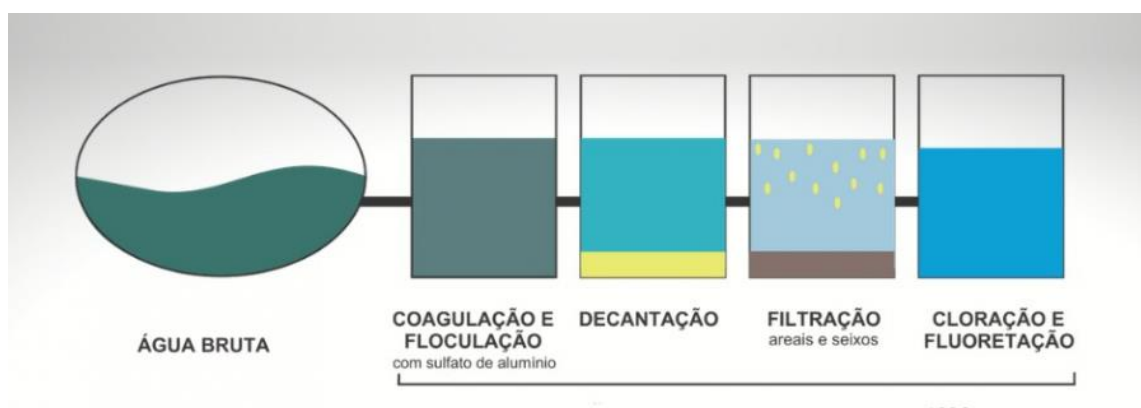
- Produzir catalisadores bimetálicos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CoO-Nb}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO-Nb}$  pelo método de precipitação.
- Investigar a influência do Nb como dopante na estrutura e desempenho catalítico dos sólidos.
- Utilizar técnicas de caracterização para gerar conhecimentos sobre suas propriedades estruturais e físico-químicas.
- Avaliar o desempenho dos catalisadores nas reações de Fenton e FotoFenton heterogêneo.
- Determinar a eficiência dos sólidos na degradação química do corante RBBR.
- Estudar o comportamento oxidativo do peróxido de hidrogênio na presença dos catalisadores bimetálicos.

## 3 REVISÃO DA LITERATURA

### 3.1 Métodos de Tratamento de Água

Alguns métodos de tratamento de efluentes são mais comumente utilizados numa estação de tratamento de água, como a filtração, coagulação/floculação, decantação e desinfecção (cloração/fluoretação), como representado na Figura 1. Tais métodos serão abordados nos seguintes tópicos desse trabalho.

**Figura 1.** Etapas do Processo de Tratamento de Água.



**Fonte:** DAEV – Departamento de Água e Esgoto de Valinhos, 2024

#### 3.1.2 Coagulação/Floculação

As partículas coloidais possuem diâmetro entre  $0,001\ \mu\text{m}$  e  $1\ \mu\text{m}$  aproximadamente. Além de muito pequenas, ficam em suspensão tanto em águas naturais quanto em efluentes contaminados, na forma de minerais, algas, poluentes, bactérias, entre outros. O conhecimento da presença e natureza dessas partículas é importante para a determinação de comportamentos e parâmetros de qualidade de efluentes, águas naturais e residuais (HALFI, et al., 2020, LEE & CHANG, 2022).

Para retirar as partículas coloidais do meio aquoso, é necessária a presença de reagentes que possam neutralizar as cargas presentes (geralmente sulfato de alumínio), de forma a promover sua aglutinação, o que facilitará a separação das partículas por meio da etapa de coagulação. Embora o aumento das partículas facilite o processo, sua remoção ainda não é totalmente eficiente durante o processo de filtração. Assim, agentes

floculantes são adicionados, transformando os aglutinados em flocos ainda maiores e estáveis. Dessa forma, as partículas podem ser mais facilmente atraídas para o fundo do reservatório, pela força gravitacional, iniciando-se o processo de decantação (LEE & CHANG, 2022; ZAKI, et al., 2023; SHENG, HAN & YING, 2022).

### **3.1.3 Filtração**

A filtração convencional é um dos métodos mais simples e eficientes para separar partículas sólidas do meio aquoso. Durante a etapa de decantação, a água não tratada deixará o material mais denso na parte inferior, onde está depositada, devido ao efeito gravitacional sobre ela. Após essa etapa, a água é transferida para tanques menores contendo cascalho, areia entre outros materiais que atuam como filtro, removendo a maior parte das impurezas no processo de tratamento de água (SONG, LE-CLECH & SHEN, 2023; PELLIKAINEN, EIKEBROKK & VAHALA, 2023; RAZALI, et al., 2023).

### **3.1.4 Desinfecção**

A etapa de desinfecção química é responsável pela eliminação de patógenos e microrganismos nocivos à saúde humana. A cloração da água é a forma mais comum e com menor custo financeiro de desinfecção e abastecimento de uma água segura biologicamente, e pode ser utilizada juntamente com o flúor (fluoração). Resíduos de cloro são mantidos na água para evitar possíveis contaminações após o tratamento (BURCH & THOMAS, 1998; NIELSEN, et al., 2022). Além desses métodos, outros também podem ser utilizados para o tratamento de água, alguns deles serão citados a seguir.

## **3.2 Métodos de Tratamentos de Efluentes**

A Resolução 430/2011 do CONAMA descreve que qualquer fonte poluidora precisa receber tratamento adequado e com antecedência antes de ser despejada em corpos hídricos (CONAMA, 2011).

### **3.2.1 Biológico**

Os microrganismos, como fungos, bactérias, algas, entre outros, são capazes de realizar reações metabólicas envolvendo compostos orgânicos, principalmente, reações de oxidação e redução. Essas reações apresentam uma boa alternativa para o tratamento eficiente e de baixo custo de resíduos, já que os microrganismos são alimentados à medida em que promovem a degradação de substâncias biodegradáveis, decompondo a matéria orgânica em moléculas menores e/ou gases. A degradação metabólica usando microrganismos decompositores é denominada de biorremediação, podendo ser aeróbica (presença de oxigênio) ou anaeróbica (ausência de oxigênio) (JIN, et al., 2023; ALSARAYREH, et al., 2022; CHANG, et al., 2023)

### **3.2.2 Adsorção**

A adsorção também pode ser aplicada em estações de tratamento de água, principalmente para remover metais pesados e moléculas que não foram removidos de forma eficiente nos métodos anteriores. No processo de adsorção a massa da substância que deve ser removida (adsorvato) interage com a superfície de um sólido adsorvente, promovendo assim sua transferência. O fluido adsorvato pode ser líquido ou gasoso e sua interação com o adsorvente é regida por forças atrativas (TRAN, 2023; MULKY, et al., 2023).

A adsorção possui duas importantes classificações: fisissorção e quimissorção. A primeira, é caracterizada por interações fracas e reversíveis, enquanto a quimissorção apresenta interações fortes, próximas de ligações covalentes (ATIF, et al., 2022; HOU, et al., 2022). Várias propriedades interferem no processo de adsorção, como o pH do sistema, a área específica do adsorvente, quantidade e tamanho de poros, temperatura, o pH do ponto de carga zero (PCZ) e cargas elétricas ou parciais do adsorvato (MULKY, et al., 2023).

Algumas características podem elevar a eficiência de um adsorvente. Quanto maior a área específica e a presença de cargas superficiais, por exemplo, maior a quantidade de moléculas que serão atraídas pelo adsorvente. Além disso, o custo de produção é extremamente importante, quanto mais barato e eficiente for o sólido, mais interessante economicamente ele será (SOMASHEKARA, MULKY, 2023; GRAÇA & RODRIGUES, 2022).

A adsorção é um processo espontâneo e, por isso, apresenta variação da energia livre de Gibbs negativa ( $\Delta G < 0$ ). Apesar desse fenômeno promover uma redução entrópica, a variação de entalpia negativa (processo exotérmico) contribui de forma significativa na obtenção de um  $\Delta G < 0$ , com base na equação de Gibbs (SCHMAL, 2010):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad \text{Eq (1)}$$

Onde  $\Delta G$  é a variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta H$  é a variação de entalpia,  $T$  a temperatura do sistema e  $\Delta S$  a variação de entropia.

Embora vantajosos e eficientes, os processos de adsorção envolvem um custo elevado na recuperação desses materiais. Como consequência, na maioria das vezes são descartados, tornando-se mais um problema ambiental (ZHANG, et al., 2022)

Todos os métodos apresentados possuem eficiência para o tratamento da maioria dos corpos hídricos. No entanto, quando se trata de efluentes contaminados por corantes recalcitrantes e HPA's, a maioria desses métodos torna-se obsoleta e ineficiente. Portanto, é necessário estudar novas técnicas e materiais viáveis economicamente, com o objetivo de melhorar a eficiência na remoção de contaminantes em efluentes.

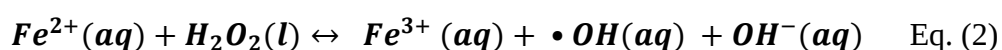
### 3.2.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs são métodos alternativos para a mineralização de substâncias tóxicas como corantes têxteis, cosméticos e produtos farmacêuticos. Esses processos consistem na utilização de espécies reativas e oxidantes para a degradação desses poluentes. Os POAs podem ocorrer na presença de uma fonte extra de energia como ultravioleta, luz visível, ondas de rádio ou sonoras. Dentre os POAs, destacam-se a catálise, fotocatálise, ozonização, sistema Fenton, eletrocatalise, entre outros (SUN, et al., 2022; NIDHEESH, et al., 2022).

Os POAs podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos. O sistema homogêneo apresenta alta eficiência e rapidez devido à maior superfície de contato entre as substâncias presentes. Entretanto, algumas desvantagens como incapacidade de reutilização do catalisador ou a formação de grandes quantidades de resíduos acabam limitando essa técnica. Em sistemas heterogêneos a possibilidade de reutilização de um mesmo material é atrativa. O desafio na produção desses materiais é a

formação de um material que mantenha sua eficiência catalítica de forma significativa após várias reações (MACHADO, TEIXEIRA & RUOTOLO, 2023; NIDHEESH, et al., 2022).

O sistema Fenton é um dos POAs mais utilizados para a degradação de compostos orgânicos poluentes. Teve início no ano de 1894 por H. J. H. Fenton, esse sistema é caracterizado pela formação do radical hidroxila a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de íons de  $Fe^{2+}$  (Eq. 2) em solução e um ambiente químico com pH próximo de 3 (FENTON, 1894, MACHADO, TEIXEIRA & RUOTOLO, 2023).



O processo Fenton é favorecido em pH ácido, mas há uma crescente procura por processos verdes que reduzam a quantidade de reagentes e resíduos em reações e que sejam possíveis em pH próximo ao neutro (WELTER et. al, 2022; FEIJOO, et al., 2023). Nessa perspectiva, as reações de Fenton heterogêneo aparecem como alternativa de substituição às reações tradicionais de Fenton, conservando a eficiência do processo, porém, com maior economia e menor produção de resíduos.

### 3.3 Catálise e Fotocatálise

Algumas propriedades importantes são necessárias para o desenvolvimento de um bom catalisador: atividade catalítica, seletividade, baixa desativação e reutilização, no caso de catalisadores heterogêneos, e elevada área superficial e porosidade (BLIGAARD, et al., 2016, SUN, et al., 2020). A presença de defeitos e/ou vacâncias pode atuar como sítios ativos na superfície de um catalisador, assim como um único átomo, esses fatores podem disponibilizar ou distribuir cargas elétricas e/ ou sítios ativos na superfície do material, responsáveis pela atividade do catalisador (SAMANTARAY, et al., 2020; SUN, et al., 2022).

Em reações fotocatalíticas o sistema reacional ocorre com a presença de uma fonte externa de energia, como a luz visível, ultravioleta, ondas sonoras, micro-ondas, ondas de rádio, entre outros. A interação entre os compostos orgânicos e a radiação tem como

consequência, geralmente, em sua decomposição para moléculas menores ou total mineralização. Por isso, a combinação entre espécies oxidantes e radiação pode elevar a eficiência dos processos oxidativos avançados (POAs) (NIDHEESH, et al., 2022; SUN, et al., 2022).

Assim, materiais semicondutores podem atuar como fotocatalisadores, absorvendo uma determinada quantidade de energia, correspondente ao seu *bandgap*, e promovendo a formação de radicais oxidantes e/ou vacâncias em sua superfície (FEIJOO, et al., 2023).

### 3.3.1 Catalisadores Baseados em Ferro e Cobalto

O desenvolvimento de sólidos bimetálicos formados por ferro e cobalto possuem diversas propriedades interessantes. A dopagem de materiais Fe/Co pode favorecer em novas características estruturais, físico-químicas e catalíticas ao material, assim como desenvolver um estudo para novas aplicações desse sólido e melhorias nas atuais (CUI, et al., 2023, RAMAKRISHNA, et al., 2023, MA & DALAI, 2021).

O estudo da “síntese e viés de troca em nanopartículas binárias  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CoO}$  e reverso  $\text{CoO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ” (*Synthesis and Exchange Bias in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CoO}$  and Reverse  $\text{CoO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Binary Nanoparticles*) revelou que esses materiais podem apresentar propriedades ferromagnéticas interessantes e que partículas formadas por CoO (óxido de cobalto) possuem tamanho maior do que os componentes de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita), gerando sólidos com morfologia binária (PANAGIOTOPOULOS et al. 2009).

Nanopartículas de óxido de ferro magnético dopados com cobalto foram avaliadas e sintetizadas a partir do método de termólise dos precursores de oleato de cobalto e ferro. Verificou-se que o aumento da razão Co/Fe provocou o aumento da coercitividade no material (ZHEN-HU, L.I., YU-RONG, M. A., LI-MIN, Q. I, 2012). Outro estudo provou que o ajuste da razão Co/Fe pode afetar o número de sítios ativos na superfície do material e estrutura cristalina (CUI, et al., 2023).

Utilizando o método de coprecipitação, nanopartículas de ferro-cobaltite ( $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ) foram preparadas para aplicação em reações de oxidação da água de metais não preciosos na presença de nitrato de amônio cérico. Com a avaliação da influência da temperatura de calcinação desses materiais, foi verificado que em temperaturas altas (acima de 650 °C) houve redução de íons de cobalto na superfície do material, provocando redução na

atividade catalítica do sólido. A partir desse estudo é possível notar que a utilização de temperaturas muito elevadas pode desfavorecer os processos catalíticos devido à menor disponibilidade dos íons de cobalto (MAGALHÃES, et al., 2022).

Sensores baseados em ferrita de cobalto dopados com lantânio foram desenvolvidos com o objetivo de detectar gás liquefeito de petróleo (GLP) à temperatura ambiente. A presença do dopante provocou melhorias nas propriedades condutoras, dielétricas e na atividade sensorial do material (RAMAKRISHNA, et al., 2023).

Óxidos mistos de ferro e cobalto em diferentes razões molares, preparados pelo método do citrato, foram testados em reações de decomposição do peróxido de hidrogênio. Foi observado que o aumento da temperatura de calcinação (600 °C) provocou a segregação dos sólidos e a razão molar que favoreceu a atividade catalítica foi Co/Fe: 2/1, demonstrando maior participação dos íons de Co nas reações (GÓMEZ-LARGO, et al., 2022).

Pequenas quantidades de ferro tem a capacidade de dispersar os íons de cobre pelo material de forma eficiente, contribuindo numa maior disponibilidade desses íons no material (PHUONG, et al., 2024). Já o cobalto, quando incorporado na estrutura do óxido de ferro de fase wustita, proporciona maior estabilidade térmica, se comporta parcialmente como promotor e provoca, também, aumento da atividade catalítica em reações de síntese da amônia. De modo geral, materiais baseados em ferro e cobalto são bastante eficientes em reações de síntese da amônia (LENDZION-BIELUŃ & JURKOWSKI, 2020; RAI, et al., 2022).

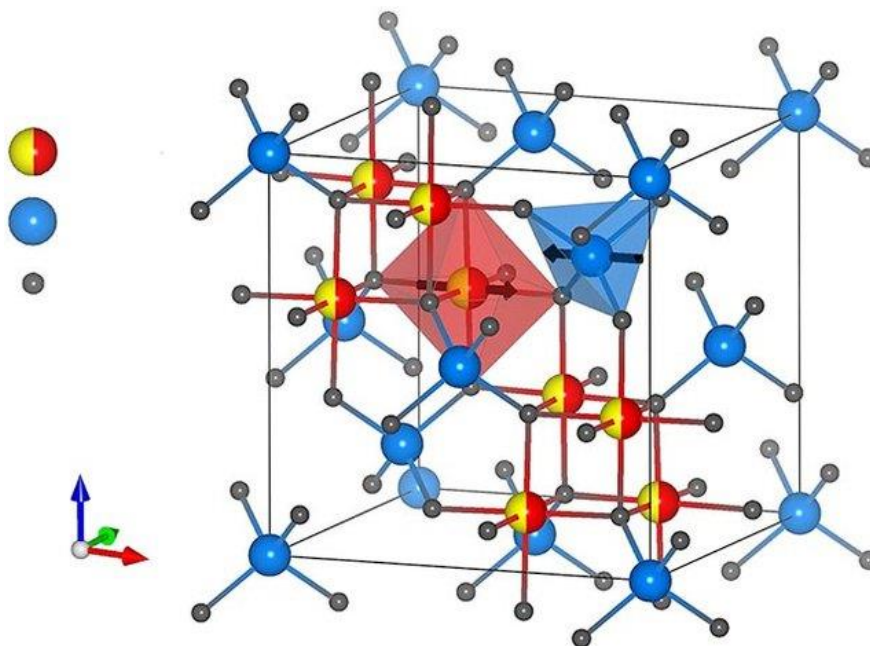
Como citado, vários fatores podem influenciar as propriedades físico-químicas de catalisadores baseados em ferro e cobalto, entre elas o tamanho das partículas do sólido, o nível de cristalinidade, o tipo de cristal, a morfologia, entre outros (MA & DALAI, 2021). Uma das estruturas mais importantes para os materiais bimetálicos Fe/Co é a ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Esse minério é utilizado no setor industrial e possui estabilidade eletroquímica, propriedades ópticas interessantes e vários estados redox (JEEVANANTHAM, et al., 2021).

A ferrita de cobalto pode ser utilizada na produção de supercapacitores para o armazenamento de energia, em aplicações biomédicas como na hipertermia magnética para tratamento e diagnóstico do câncer e na administração de medicamentos, podendo ser usada também como catalisadores, fotocatalisadores e semicondutores. Essa gama de

aplicações se deve, principalmente, às suas propriedades elétricas, magnéticas, físico-químicas e elevada coercividade (QASIM, ASGHAR, DAS, 2019; ZHANG, et al., 2019; MUNJAL, et al., 2019; SHARIFIANJAZI, et al., 2020).

Este minério possui estrutura cúbica do tipo espinélio invertido. Os cátions metálicos cercados por oxigênio estão distribuídos em sítios tetraédricos e octaédricos, nos quais, os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam sítios tetraédricos e octaédricos enquanto os íons de  $\text{Co}^{2+}$  ocupam apenas os sítios octaédricos como sugere a Figura 2. (GORBACHEV, et al., 2021; SHIRSATH, et al., 2016,).

**Figura 2.** Estrutura da Ferrita de Cobalto (esferas: cinza = O, azul = Fe e Amarelo/vermelho = Fe ou Co).



Fonte: GORBACHEV, et al., 2021

### 3.3.2 Catalisadores Baseados em Ferro e Zinco

Os óxidos de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) podem ser sintetizados com facilidade, não apresentam toxicidade, podendo ser facilmente manipulados, são adsorventes eficientes e já são conhecidos no ramo de descontaminação de efluentes devido à sua eficiência na remoção de metais pesados e elementos tóxicos da água. O óxido de ferro além de economicamente favorável ainda pode apresentar propriedades magnéticas,

contribuindo para os processos de separação e recuperação do material (BHARTI, et al., 2022).

A energia do *bandgap* desses materiais os tornam interessantes para sistemas fotocatalíticos, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e o  $\text{ZnO}$  apresentam aproximadamente 2,2 e 3,2 eV de *bandgap* respectivamente, sendo o *bandgap* do  $\text{ZnO}$  muito semelhante ao valor estabelecido para o  $\text{TiO}$  de 3,2 eV (QUIROZ, et al., 2011).

Materiais à base de ferrita de zinco com a estequiometria  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  foram avaliados em reações de fotodegradação. Foi verificado que, apesar de não apresentar propriedades fotoquímicas significativas, estes materiais, quando dopados, adquiriram eficiência catalítica na presença de luz visível devido à diminuição do *bandgap* provocados pela facilidade no transporte de cargas entre os níveis de energia. Esse fator contribui para a formação da combinação elétron-buraco e na diminuição do *bandgap*, o que pode propiciar na produção de espécies oxidativas na superfície desses materiais (WELTER, et al., 2022; RENUKADEVI & JEYAKUMARI, et al., 2020).

O tratamento com plasma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  dispersos em nanofolhas de óxido de grafeno reduzido (rGO) proporcionou um sólido com a maior atividade catalítica (97,5%), na remoção do corante azul de metileno por degradação sonofotocatalítica, em relação aos demais que não passaram pelo mesmo processo. Além disso, o tratamento com plasma gerou interações mais fortes entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  e evitou o processo de recombinação elétron-buraco (MAHBOOB, et al., 2023).

O método de preparação dos catalisadores também possui influência significativa nas propriedades físico-químicas dos materiais. A preparação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  pelo método hidrotérmico forneceu uma elevada área superficial e absorbância de radiação na região do ultravioleta e visível, propriedades importantes para os processos de adsorção e fotocatalise. Este método também provocou o aumento da estabilidade térmica dos materiais a temperaturas acima de 650 °C, permitindo a utilização desses materiais sem modificações químicas ou físicas durante a reação (HEMNIL, et al., 2023).

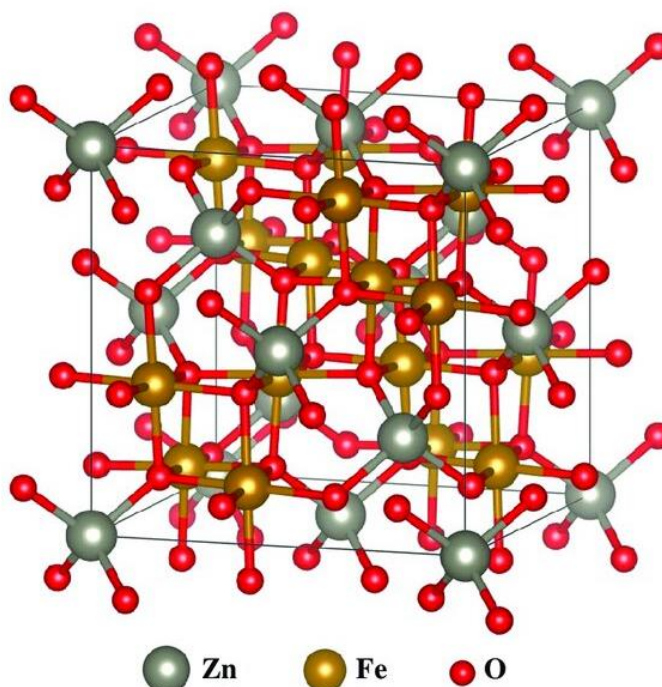
Fotocatalisadores de óxido de zinco imobilizados em óxido de ferro foram preparados para aplicação em reações de degradação do corante azul de metileno. Com o objetivo de controlar sua alta energia de *bandgap* e torná-lo mais facilmente recuperável, esses materiais foram dopados com cobalto. Apenas 5% molar do dopante já foi suficiente

para reduzir o *bandgap* dos fotocatalisadores e aumentar, por consequência, sua atividade fotocatalítica (88,53 % de degradação) (CHONG, et al., 2024).

A ferrita de zinco ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), assim como a ferrita de cobalto, pertence ao grupo de ferritas com propriedades catalíticas e fotocatalíticas promissoras. Além disso, esse minério possui diversas aplicações, como o desenvolvimento de materiais anódicos para baterias de íons de sódio e materiais fotovoltaicos. A ferrita de zinco apresenta estrutura espinélio normal onde os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  preenchem os sítios octaédricos e os íons de  $\text{Zn}^{2+}$  ocupam os sítios tetraédricos, sua estrutura é representada na Figura 3 (REZENDE, et al., 2022; MA, et al., 2019; KIRAN, et al., 2023).

As propriedades dielétricas da ferrita de zinco dependem do tamanho da partícula. Nanopartículas e pó mesoporosos de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  já foram identificados com 1,78-2,01 eV de *bandgap*, enquanto nanopartículas menores e filmes finos podem apresentar valores entre 2,61 e 3,25 eV (ULPE, et al., 2020).

**Figura 3.** Estrutura da Ferrita de Zinco (esferas: cinza = Zn, amarela = Fe e vermelho = O).



Fonte: MA, et al., 2019

### 3.3.3 Propriedades do Nióbio como Dopante

Uma pesquisa realizada por Gholami (2016) verificou que a presença de Nb como promotor em materiais bimetálicos de cobalto e zinco suportados em nanotubos de carbono provocou a diminuição das partículas metálicas Co/Zn, modificou eletronicamente átomos de Co favorecendo a formação de  $\text{Co}^{2+}$ , além de aumentar a seletividade na produção de olefinas de cadeias  $\text{C}_{2-4}$  (GHOLAMI, Z. et al., 2016).

Nanobastões de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sintetizados hidrotermicamente tiveram suas propriedades fotocatalíticas e optoeletrônicas melhoradas devido a dopagem com 2% de Nb molar. Este dopante provocou uma maior geração e separação de cargas, além de melhorar a cristalinidade do material (BASU, et al., 2022). A dopagem com Nb também provocou modificações morfológicas no fotocatalisador baseado em ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ). O dopante diminuiu a energia de band gap desses materiais de 2,36 eV para 2,03 eV e promoveu a dissociação de pares elétron-buracos em reações fotoquímicas na degradação do corante Rodamina B, refletindo no aumento da atividade fotocatalítica de 73,05 % (material puro) para 93,78 % (material dopado) (SELIEM, et al., 2024).

O material catódico  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,05})_{0,997}\text{Nb}_{0,003}\text{O}_2$  obteve melhorias significativas em suas propriedades físico-químicas devido à adição de Nb como dopante. O material elevou o seu desempenho eletroquímico e adquiriu estabilidade estrutural e térmica. De acordo com os cálculos de DFT (density functional theory) a Nb formou ligações fortes com os íons de oxigênio, o que pode ter sido responsável pelas melhorias estruturais e químicas (LEVARTOVSKY, et al., 2021).

Nanofotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  foram sintetizados para a degradar ou mineralizar o corante azul de metileno utilizando o método sol-gel. A presença de Nb nesse sólido aumentou o percentual de degradação do corante de 36% para 76%, demonstrando ser um grande potencializador na atividade do fotocatalisador (SAFIAY, et al., 2018).

A preparação de filmes finos de ZnO, pela técnica de sputtering, dopados com Nb demonstrou que a Nb pode ser utilizada como controle de cristalinidade do sólido, além de promover modificações ópticas no material (HAMMAD, et al., 2021).

### 3.4 REVISÃO SISTEMÁTICA

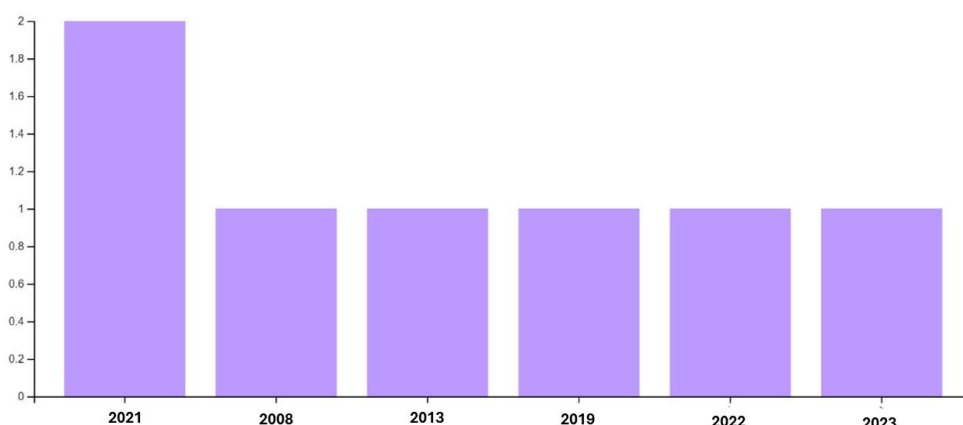
Com o objetivo de desenvolver conhecimento sobre o atual campo de pesquisa e aplicações envolvendo sólidos baseados em ferro, cobalto, zinco e nióbio relacionados à catálise, foi realizado uma análise sistemática com a utilização da base de dados *Web of Science* acessado pelo portal periódico Capes, no primeiro semestre de 2024, para catalisadores baseados em ferro, cobalto e nióbio e baseados em ferro, zinco e nióbio.

#### 3.4.1 Catalisadores Baseados em Ferro, Cobalto e Nióbio: Análise sistemática

Para verificar o atual cenário de pesquisas referentes a catalisadores baseados em ferro, cobalto e nióbio foi realizada uma análise sistemática desses materiais. Usando as palavras-chaves *niobium and iron and cobalt* foram detectados 136 artigos que citam esses três elementos em diferentes linhas de pesquisa. Entretanto, nem todos os 136 artigos abordavam os três elementos simultaneamente na proposta de trabalho do artigo, alguns apenas citavam na introdução, revisão bibliográfica entre outros.

Quando a palavra *catalyst* foi adicionada como palavra-chave, o número de publicações envolvendo esses materiais caiu de 136 para apenas 7 publicações. A Figura 4 descreve os anos de publicações dos 7 artigos que apresentam tais materiais aplicados a catálise.

**Figura 4.** Classificação dos Artigos por Ano de Publicação.



**Fonte:** Web of Science, 2024.

Apenas no ano de 2021 foram publicados dois artigos, nos demais anos (2008, 2013, 2019, 2022 e 2023) foram publicados um único artigo. Infelizmente, mesmo com os comandos das palavras chaves, alguns trabalhos não se enquadram com o objetivo. Por isso, um quadro foi criado (Tabela 1) para analisar com mais afinco os dados coletados sobre os sete artigos, para verificar se estes estavam realmente de acordo com as palavras chaves selecionadas, isto é, abordando, em seu plano de trabalho, materiais baseados em ferro, cobalto e nióbio como catalisadores.

**Tabela 1.** Artigos selecionados pela *Web of Science* sobre catalisadores baseados em ferro, cobalto e nióbio.

| Título do artigo                                                                                                                                        | Ano de publicação | Assunto                                      | Fe, Co e Nb? |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------------------------------------------|--------------|
| Green Magnetic Nanoparticles $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nb}_5\text{O}_2$ Applied in Paracetamol Removal                                             | 2023              | Nanomateriais magnéticos                     | Sim          |
| High valence metals engineering strategies of Fe/Co/Ni-based catalysts for boosted OER electrocatalysis                                                 | 2023              | Artigo de revisão                            | Sim          |
| Techniques in the synthesis of organometallic compounds of Hafnium                                                                                      | 2022              | Artigo de revisão                            | Não          |
| Bimetallic Niobium-Based Catalysts Supported on SBA-15 for Hydrodeoxygenation of Anisole                                                                | 2021              | Hidrodessoxigenação                          | Sim          |
| Conversion of $\text{CO}_2$ to Light Olefins Over Iron-Based Catalysts Supported on Niobium Oxide                                                       | 2019              | Formação de hidrocarbonetos                  | Não          |
| Carbonaceous thin film coated on nanoparticles as fuel cell catalyst formed by one-pot hybrid physical-chemical vapor deposition of iron phthalocyanine | 2013              | Catalisadores para células combustíveis      | Não          |
| Catalytic effects by metal oxides on the formation and degradation of chlorinated aromatic compounds in fly ash                                         | 2008              | Formação e degradação de aromáticos clorados | Sim          |

De acordo com a Tabela 1, apenas quatro dos artigos selecionados de fato abordam catalisadores baseados em ferro, cobalto e nióbio. Entretanto, dois desses artigos são artigos de revisão. Assim, na base de dados da *Web of Science*, foram encontrados dois artigos que apresentam esses três elementos aplicados à catalise, o que demonstra a

necessidade de se ampliar as pesquisas relacionadas ao nióbio como dopante catalítico em materiais baseados em ferro e cobalto.

### 3.4.2 Catalisadores Baseados em Ferro, Zinco e Nióbio: Análise Sistemática

Foram utilizadas as palavras-chave *zinc and iron and niobium* e foram encontrados 66 artigos científicos que abordam os três elementos em seus estudos. Novamente, para verificar as aplicações desses materiais na área de catálise, a palavra-chave *catalyst* foi adicionada na busca do site *Web of Science*. Apenas três artigos foram encontrados e estão representados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Artigos selecionados pela *Web of Science* sobre Catalisadores Baseados em Ferro, Zinco e Nióbio.

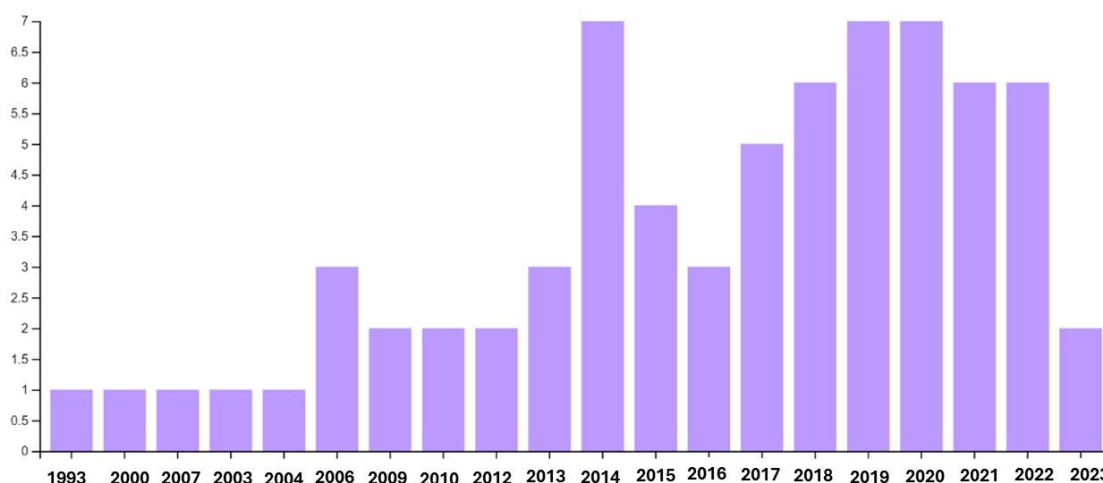
| Título do artigo                                                                                                                                                   | Ano de publicação | Assunto                             | Presença de Fe, Zn e Nb? |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| Substituting Chromium in Iron-Based Catalysts for the High-Temperature Water-Gas Shift Reaction                                                                    | 2022              | Reações de deslocamento de gás-água | Sim                      |
| Catalytic effects by metal oxides on the formation and degradation of chlorinated aromatic compounds in fly ash                                                    | 2008              | Degradação de contaminantes         | Sim                      |
| Mechanocatalytic Synthesis of Ammonia by Titanium Dioxide with Bridge-Oxygen Vacancies: Investigating Mechanism from the Experimental and First-Principle Approach | 2024              | Fixação do N <sub>2</sub>           | Sim                      |

Apenas um dos três artigos encontrados utiliza o nióbio como dopante. Logo, para materiais baseados em Fe/Co e Fe/Zn ainda não há estudos significativos envolvendo a influência do óxido de nióbio nesses materiais.

### 3.4.3 Nióbio como Dopante: Análise sistemática

As palavras-chaves utilizadas para o levantamento de artigos sobre o nióbio como dopante foram *niobium and catalyst and dopant*. Essas palavras visam encontrar a quantidade de trabalhos acadêmicos que desenvolveram estudos sobre as propriedades do nióbio como dopante. O site *Web of Science* detectou 70 artigos científicos. Os artigos de acordo com o ano de publicação são representados na Figura 5.

**Figura 5.** Artigos Seleccionados pela *Web of Science* sobre Catalisadores Dopados com Nb.



**Fonte:** Web of Science, 2024.

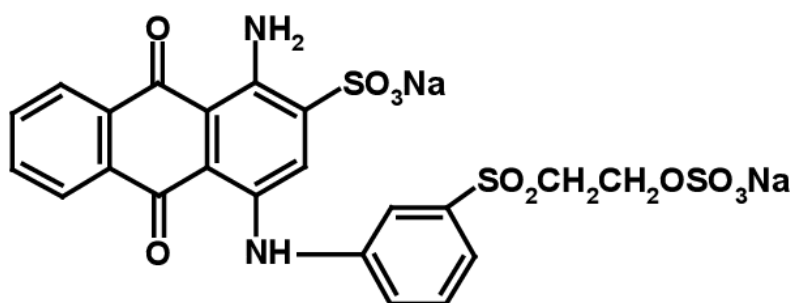
De acordo com a Figura 5, os estudos sobre o nióbio na catálise aumentaram a partir de 2006 e teve seu ápice nos anos de 2014, 2019 e 2020. A diminuição no estudo desse metal a partir do ano de 2021 indica uma provável redução na aplicação e estudos desse material na área de catálise nos próximos anos.

As propriedades do nióbio como dopante ainda não foram totalmente desvendadas, mas já se sabe que este elemento é capaz de proporcionar modificações positivas em diversos materiais para distintas áreas de atuação. Assim, este trabalho visa desenvolver mais conhecimento sobre as propriedades do nióbio como dopante e suas contribuições em materiais baseados em ferro/zinco e ferro/cobalto.

### 3.5 Remazol Brilliant Blue R (RBBR)

Os corantes mais comuns utilizados na indústria são os corantes azóicos, reativos, sulfurosos e diretos. O RBBR também denominado Azul Brilhante de Remazol R é um corante reativo que possui grupos cromóforos antraquinona, derivado do antraceno. É caracterizado por apresentar elevada solubilidade em água devido aos seus grupos polares (Figura 6), além de se ligar covalentemente com as fibras de celulose, promovendo uma fixação mais estável e duradoura (KORNIŁŁOWICZ-KOWALSKA & RYBCZYŃSKA, 2012, GUARATINI & ZANONI, 2000).

**Figura 6.** Estrutura Química do RBBR.



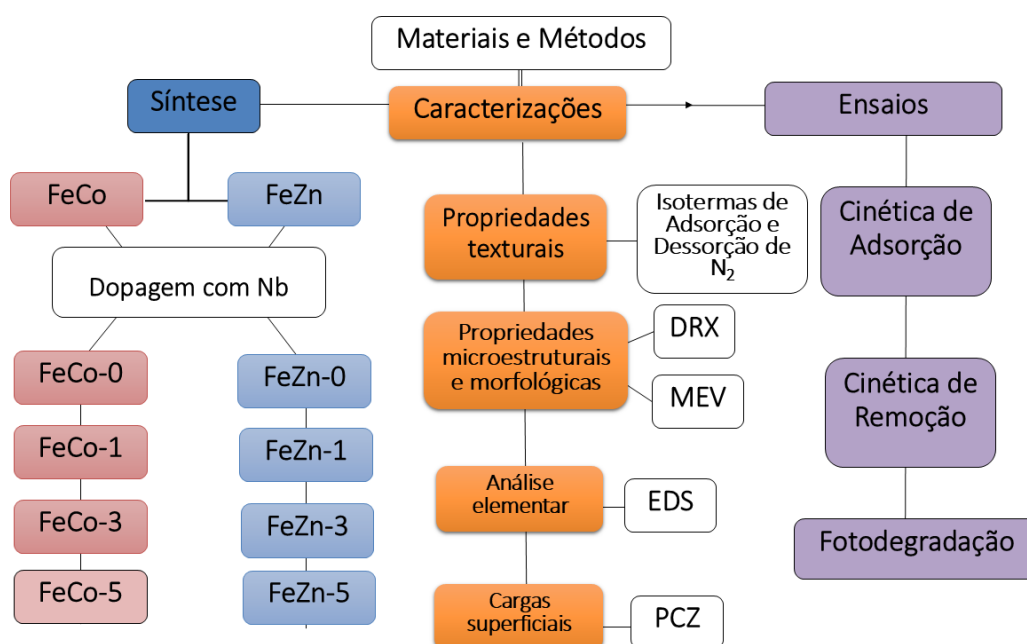
**Fonte:** KORNIŁŁOWICZ-KOWALSKA & RYBCZYŃSKA, 2012.

O corante Remazol Brilliant Blue R (RBBR) é utilizado nas indústrias têxteis e possui elevada toxicidade. Diversos estudos sobre adsorção e oxidação já foram realizados com o objetivo de remover esses corantes de efluentes contaminados. Alguns desses estudos envolvem a utilização de carvão ativado modificado, nanoadsorventes magnéticos baseados em ferrita, nanoestruturas de óxido de titânio e o emprego de semicondutores para a oxidação fotoquímica na presença de radiação ultravioleta (CAMPOS et al., 2019, GUARATINI & ZANONI, 2000, ISANAPONG et al., 2021, OLIVEIRA et al., 2022, SOHRABI & GHAVAMI, 2010, ZHANG et al., 2022).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção serão abordados os detalhes acerca dos procedimentos experimentais e caracterizações executados nesse trabalho (Figura 7). Todos os reagentes químicos são de padrão analítico e foram adquiridos de laboratórios de referência (Sigma-Aldrich, Merck ou Vetec). Para a agitação nos testes de PCZ, ensaios de adsorção e degradação, foi utilizado um agitador orbital (AO-370, Gehaka), permitindo menores variações de agitação, pHmetro Metrohm 913 e espectrofotômetro (spectrum SP 1105) UV-Vis para as análises de absorbância.

**Figura 7.** Esquema Detalhado dos Materiais e Métodos.



### 4.1 Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados na síntese dos materiais baseados em Fe, Zn, Co e Nb estão representados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Reagentes utilizados.

| Reagentes                                            | Nome                                  | Pureza % | Marca         |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------|---------------|
| Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O | Nitrato de ferro III<br>nonahidratado | 98       | SIGMA-ALDRICH |
| ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O                 | Sulfato de zinco<br>heptahidratado    | 99       | SIGMA-ALDRICH |
| CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O                 | Cloreto de cobalto<br>hexahidratado   | 98       | SIGMA-ALDRICH |
| NbCl <sub>5</sub>                                    | Cloreto de Nióbio                     | 99       | SIGMA-ALDRICH |
| NH <sub>4</sub> OH                                   | Hidróxido de amônio                   | -        | VETEC         |
| HCl                                                  | Ácido clorídrico                      | -        | DINÂMICA      |
| NaOH                                                 | Hidróxido de Sódio                    | 98       | VETEC         |
| NaCl                                                 | Cloreto de Sódio                      | 99       | VETEC         |

## 4.2 Síntese dos Catalisadores

A síntese dos materiais baseados em zinco/ferro e cobalto/ferro foram realizadas pelo método de precipitação, baseado em BEHERA & BHATTACHARYY (2020) e XIAO, et al. (2023), para produzir materiais mais homogêneos em temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C), no laboratório do Grupo de Fluidos Magnéticos (GFM) do Instituto Central de Ciências (ICC) da Universidade de Brasília (UnB).

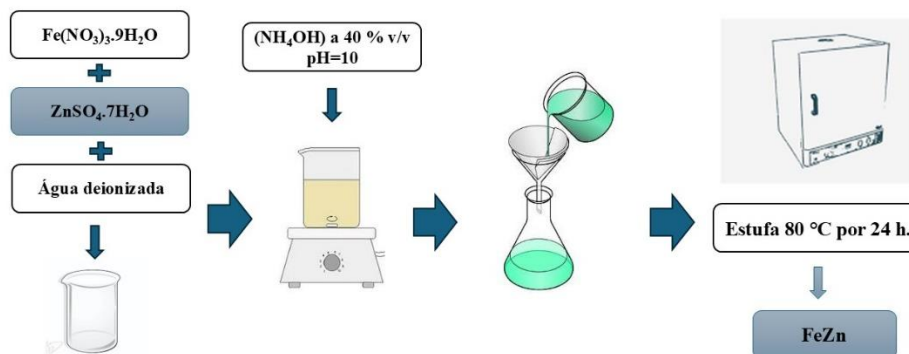
### 4.2.1 Preparação dos Sólidos FeZn Dopados com Nb.

A síntese dos materiais FeZn está esquematizada na Figura 8. Inicialmente, misturou-se os sais Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O e ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O em um béquer e água foi adicionada até a completa dissolução. Em seguida, uma solução de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) a 40 % v/v foi adicionado lentamente até aproximadamente pH=10. O precipitado gerado foi filtrado com filtro faixa preta (JP41 - Quanty) e secado em estufa a temperatura de 80 °C por 24 h. Para a etapa de dopagem (Fig. 9), o material seco foi misturado com o sal cloreto de nióbio (NbCl<sub>5</sub>) nas proporções de 1%, 3% e 5% (p/p) do material total e novamente dissolvido em água até sua completa dissolução. Uma parte do material não foi dopado para representar a amostra com 0% de Nb.

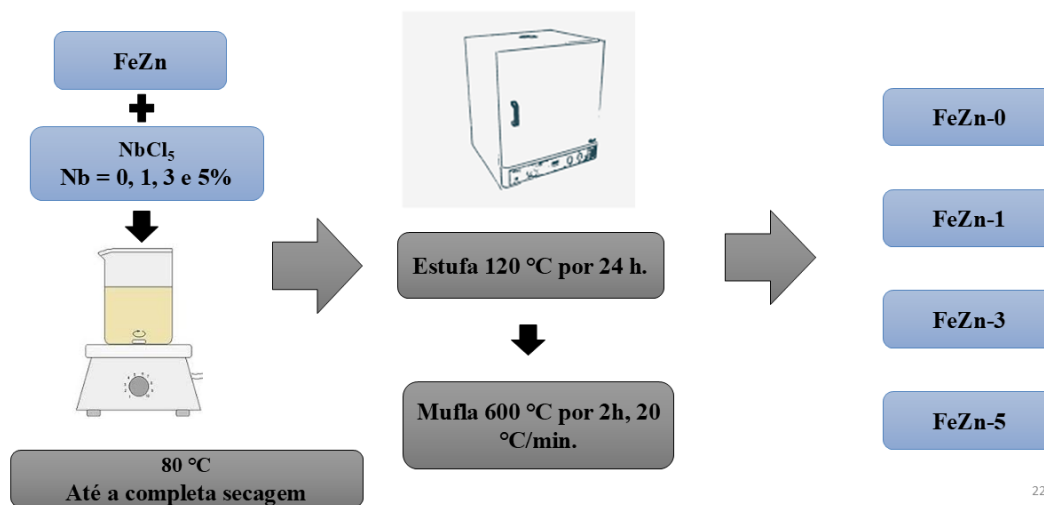
A solução foi submetida a agitação e aquecimento de 80 °C em uma chapa de aquecimento até a evaporação do excesso de água. Posteriormente, o material foi novamente seco em estufa a temperatura de 120 °C por 24 h. E por fim, os sólidos foram calcinados em mufla a temperatura de 600 °C, por 2 h, com rampa de aquecimento de 20 °C/min. As amostras foram identificadas como FeZn-0 (0% de Nb), FeZn-1 (1% de Nb),

FeZn-3 (3% Nb) e FeZn-5 (5% de Nb) de acordo com as concentrações do dopante, isto é, 0, 1, 3 e 5% (p/p) de nióbio respectivamente.

**Figura 8.** Síntese dos Materiais FeZn.



**Figura 9.** Dopagem dos Materiais FeZn com Nb.

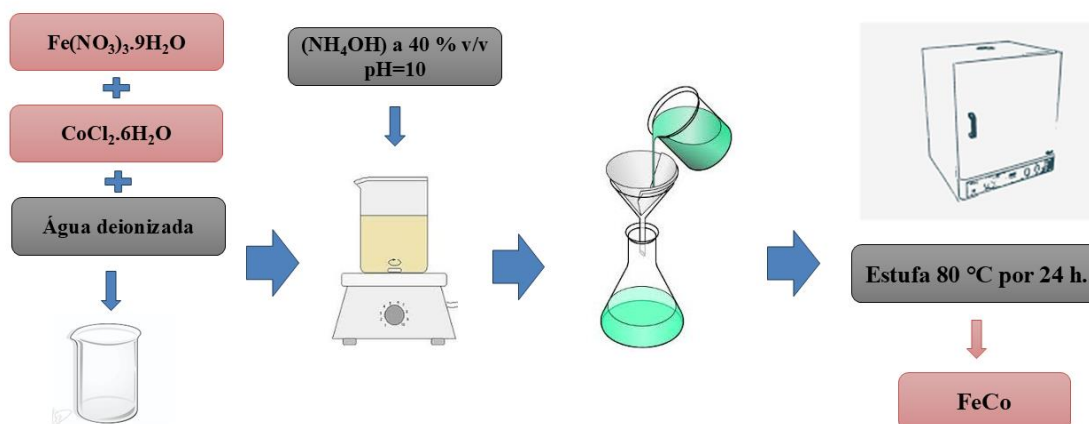


22

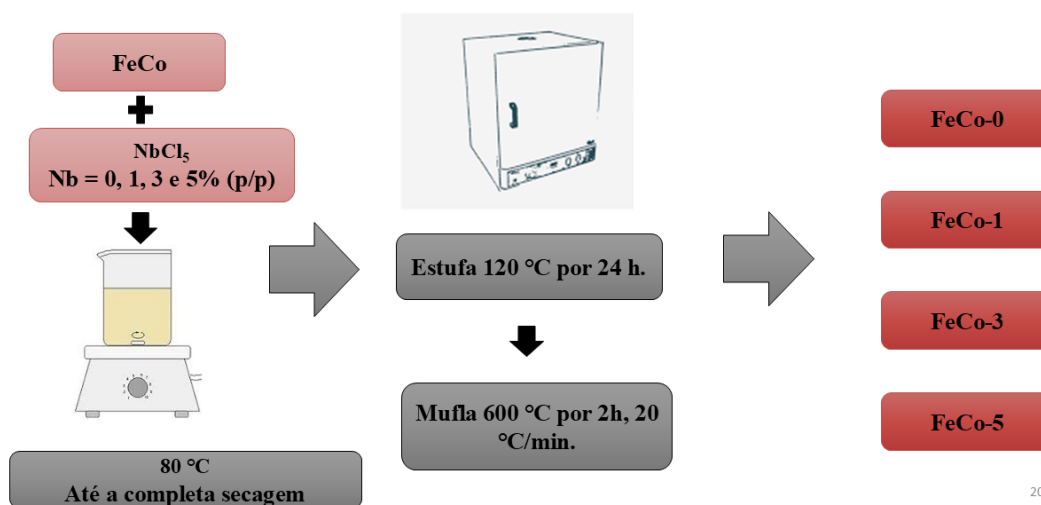
#### 4.2.2 Preparação dos Sólidos FeCo Dopados com Nb.

Para a síntese dos materiais baseados em Fe e Co dopados com Nb foi utilizado o mesmo procedimento experimental para a preparação dos materiais baseados em Fe, Zn e Nb descrito na seção anterior (Figs. 10 e 11). Dessa forma, o sal de Zn foi substituído pelo sal de Co. As amostras foram identificadas como FeCo-0 (0% de Nb), FeCo-1 (1% de Nb), FeCo-3 (3% de Nb) e FeCo-5 (5% de Nb) de acordo com as concentrações do dopante, assim como no procedimento anterior.

**Figura 10.** Síntese dos Materiais FeCo.



**Figura 11.** Dopagem dos Materiais FeCo com Nb.



20

### 4.3 Caracterização Microestrutural e Morfológica

A DRX foi realizada para identificação de fases e cristalinidade das amostras sintetizadas. As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos e Nanoestruturados – LMCNano, no Departamento de Engenharia Mecânica da FT/UnB em um equipamento Shimadzu XRD-600 na configuração Bragg-Brentano utilizando tubo de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ) de radiação 0,15406 nm. As amostras foram escaneadas

a uma faixa  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , a varredura com taxa de  $1^\circ/\text{min}$  e intervalo de passos de  $0,02^\circ$ . A identificação das fases presentes nas amostras foi realizada pelo programa *MATCH - Crystal Impact*. O valor de  $\beta$  e  $2\theta$  para a determinação do diâmetro médio das partículas foi determinado pelo programa *OriginPro*.

Para avaliação das propriedades morfológicas dos nanomateriais realizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) e está associada à técnica Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia (EDS) para fins de avaliação da composição elementar.

As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Transmissão (LabMic) localizado no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (IF-UFG). Foi utilizado o microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo JSM – 6610, marca Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging (15 kV).

#### **4.4 Análise das Propriedades Texturais**

As propriedades texturais dos materiais foram investigadas por meio de experimentos de fisissorção gasosa de  $\text{N}_2$ , a  $-196^\circ\text{C}$ , em um sistema de Área de Superfície e Porosimetria (Micromeritics, modelo ASAP 2020C), no Laboratório de Nanotecnologia Verde (NaVe) da Faculdade UnB - Ceilândia.

O procedimento contou com preparo prévio das amostras onde 0,4 g de cada amostra foi tratada por 12 h a  $200^\circ\text{C}$  sob vácuo. O cálculo do tamanho e volume médios de poros foi obtido do ramo de dessorção por meio do modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

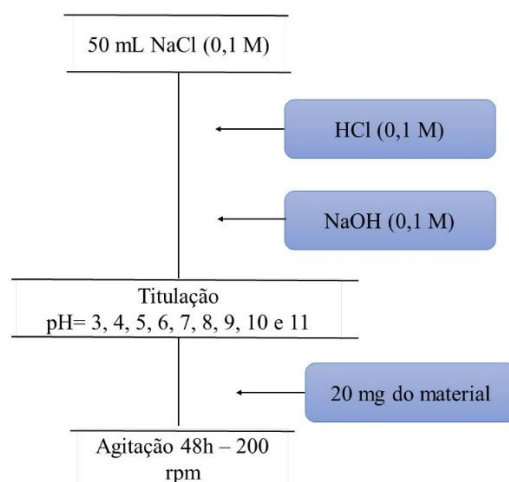
#### **4.5 Ponto De Carga Zero (PCZ)**

O ponto de carga zero foi obtido para identificar as cargas superficiais presentes nos materiais. O método utilizado para determinar o PZC é o método do desvio de pH, por meio da análise de curvas de titulação ácido-base, baseado na metodologia de KUNCORO, et al., (2018) e FAR, et al., (2022).

Nesse método soluções são produzidas em diferentes valores de pH junto a um eletrólito ( $\text{NaCl}$  para óxidos baseados em ferro), os materiais são submetidos a uma faixa ampla de pH e os valores do pH ao final do processo é determinado. Inicialmente, foram preparadas oito soluções de 50 mL de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) a 0,1 mol/L, cada solução

foi titulada com ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1 mol/L com o objetivo de produzir soluções nos seguintes valores de pH: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11. Para cada valor de pH foi adicionado 20 mg do sólido adsorvente. O sistema permaneceu sob agitação por aproximadamente 48 h em um orbital shaker (Gehaka, AO-370) com taxa de rotação de 200 rpm e o pH final foi medido (pHmetro Metrohm, 913, precisão  $\pm 0,003$ ). O PCZ do material é obtido a partir do ponto de intersecção entre o pH inicial e o pH final = pH inicial (KOSMULSKI, 2023; FAR, et al., 2022; KHANKHASAEVA, BADMAEVA, UKHINOVA, 2023). O método é representado resumidamente no fluxograma a seguir (Figura 12).

**Figura 12.** Fluxograma do Método para a Determinação do PCZ.

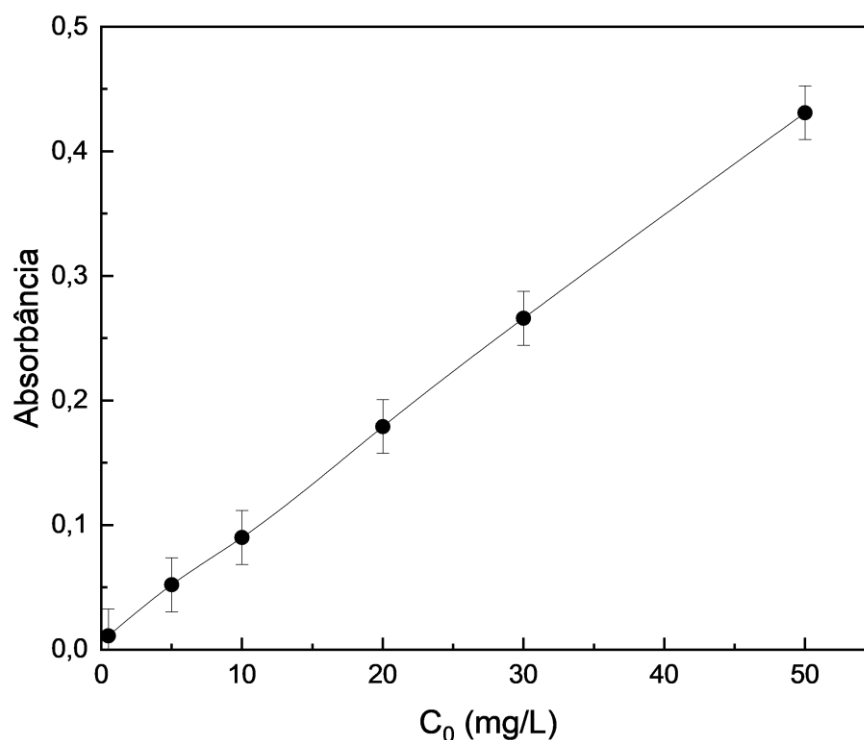


Fonte: autor

#### 4.6 Figuras de Mérito e Parâmetros Estatísticos para Avaliação da Qualidade Analítica

Inicialmente, foi preparada uma solução mãe de concentração 500 mg/L. A curva de calibração (Fig. 13) foi construída com base na lei de Lambert-Beer, utilizando concentrações de 0,5, 5, 10, 20, 30 e 50 mg/L que foram realizadas a partir de diluições da solução mãe. O pH de todas as soluções foram padronizados de acordo com o pH da solução de 30 mg/L (7.07). Foram medidos os valores de suas respectivas absorbâncias no comprimento de onda máximo absorvido pelo corante ( $592 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ ), e, em seguida, foi traçada uma curva da relação linear entre concentração e absorbância do corante.

**Figura 13.** Curva de Calibração.



Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) correspondem à menor concentração de amostra que pode ser detectada e quantificada, respectivamente. Os LD e LQ podem ser determinados pelas Equações 3 e 4.

$$LD = \frac{3 \cdot \sigma}{\alpha} \quad \text{Eq. (3)}$$

$$LQ = \frac{10 \cdot \sigma}{\alpha} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde  $\alpha$  e  $\sigma$  são o coeficiente angular da curva de calibração (que corresponde à sensibilidade instrumental) e o desvio padrão do branco, respectivamente. A faixa ótima linear (FOT) corresponde ao limite de quantificação até a concentração máxima da curva de calibração (50 mg/L). O coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) é determinado pelo valor do coeficiente angular da curva de calibração construída a partir das concentrações molares do corante e de suas respectivas absorbâncias. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para o LD e LQ, FOT,  $\alpha$  e o  $R^2$ .

**Tabela 4.** Figuras de Mérito e Parâmetros Estatísticos.

|                                                                      |          |
|----------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>LD (mg/L)</b>                                                     | 0,184    |
| <b>LQ (mg/L)</b>                                                     | 0,612    |
| <b>FOT (mg/L)</b>                                                    | 0,612-50 |
| <b><math>\sigma</math> (L/mg)</b>                                    | 0,085    |
| <b>R<sup>2</sup></b>                                                 | 0,9998   |
| <b><math>\varepsilon</math> (L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)</b> | 5326,07  |

#### 4.7 Ensaios da Cinética de Adsorção e Degradação do Corante RBBR

Em função do número de experimentos, os ensaios de cinética de adsorção e degradação do corante foram realizados com apenas duas amostras de cada série, sendo uma dopada e outra não dopada com Nb, com base nos resultados da caracterização físico-química.

Inicialmente foi preparada solução de 30 mg/L ( $C_i$ ) do corante RBBR. Em todos os ensaios foi utilizado um recipiente (erlenmeyer) para cada tempo a ser analisando, contendo 20 mg do material e 10 mL de solução do corante. Os ensaios ocorreram nos períodos de 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 360, 720 e 1440 min sob agitação em orbital-shaker de 200 rpm. Na avaliação da cinética de degradação foi adicionado 0,2 mL do agente oxidante peróxido de hidrogênio a 30% v/v ao sistema. As amostras coletadas passaram por centrifugação de 4 min a 1500 rpm e os sobrenadantes foram avaliados em espectrofotômetro visível (marca) para a determinação de suas respectivas absorbâncias.

Os valores de absorbância obtidos foram convertidos para concentração final ( $C_f$ ) do corante por meio da equação da reta fornecida pela curva de calibração. A quantidade de corante ( $q_t$ ) adsorvida ou degradada por grama de sólido no tempo  $t$  foi determinada pela Equação 5.

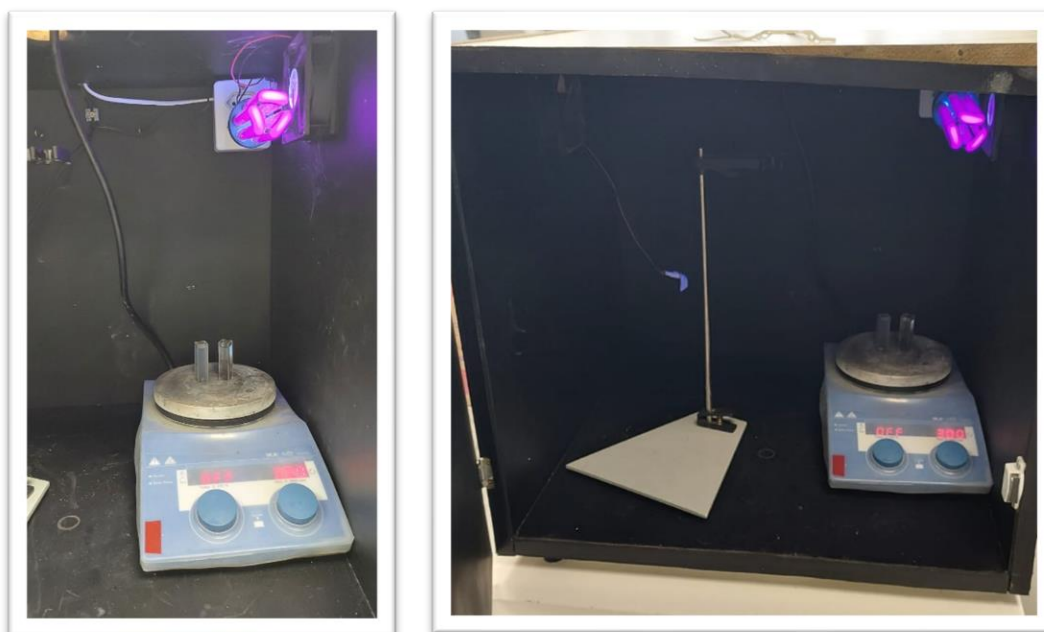
$$q_t = \frac{V.(C_f - C_i)}{m} , \quad \text{Eq. (5)}$$

em que  $C_f$  é a concentração final,  $C_i$  é a concentração inicial,  $V$  é o volume (em litros) do sistema e  $m$  é a massa do material (em gramas).

#### 4.8 Ensaios de Fotodegradação

Os ensaios de fotodegradação foram realizados no mesmo lote de amostras dos experimentos de cinética de adsorção e degradação de corante, e conduzidos no laboratório NaVe da Faculdade UnB-Ceilândia com um sistema luminosamente isolado, recebendo apenas influência de luz ultravioleta de acordo com a Figura 14. A lâmpada utilizada emite luz no comprimento de onda entre 350 e 400 nm e apresenta potência de 26 W (Kian). Todos os testes foram feitos no período de 2h e comparados com os resultados de degradação sem a presença de UV no mesmo período. Foram utilizados 8 mg de cada material para 4 mL de solução do corante RBBR. Todos os testes foram realizados em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

**Figura 14.** Sistema de Fotodegradação.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os materiais sintetizados foram avaliados e caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Isotermas de Adsorção e Dessorção, medida do Ponto de Carga Zero (PCZ), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia (EDS). Além das caracterizações foram realizados ensaios para avaliar a cinética de adsorção e degradação do corante. As análises têm como objetivo desenvolver conhecimentos das propriedades texturais, morfologia, cargas superficiais e composição elementar dos sólidos.

### 5.1 Caracterização Microestrutural e Morfológica

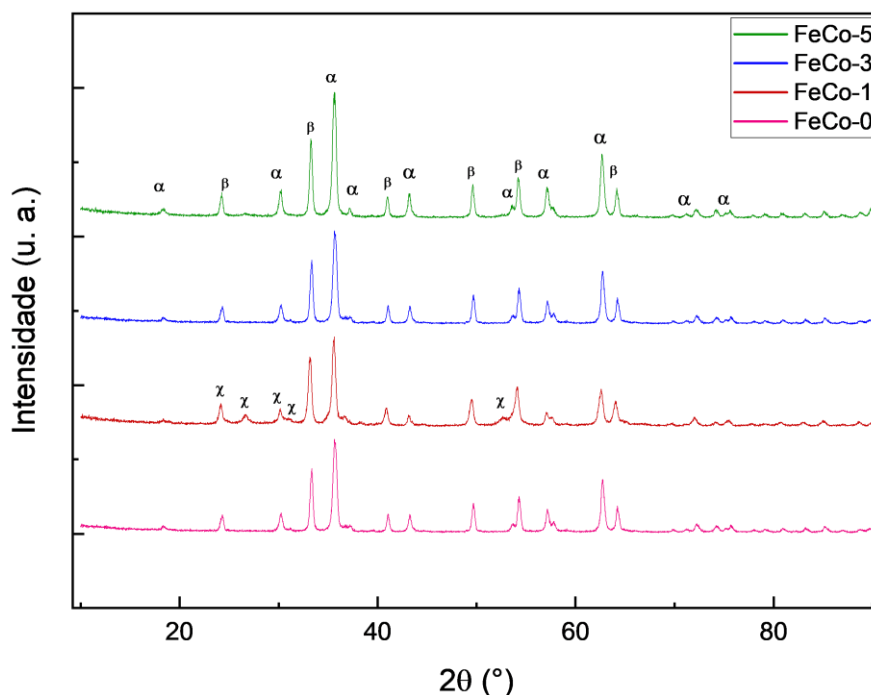
Os difratogramas de raios X das amostras FeCo e FeZn são mostrados nas Figuras 15 e 16, respectivamente. As fases encontradas, suas fórmulas, fichas cristalográficas (ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*) e tipo dos cristais são demonstradas nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Todos os materiais demonstraram cristalinidade com picos regulares e bem definidos. Para as amostras FeCo foram encontradas predominantemente as fases ferrita de cobalto (cúbica) e hematita (trigonal). A fase ferrita de cobalto pertence ao grupo espacial Fd-3m (227) e apresenta padrões de difração caracterizados como espinélio (JCPDS 22-1086). Essa fase também pode ser descrita como  $(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})[\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}]\text{O}_4$  onde os sítios tetraédricos são ocupados por  $\text{Co}_{0,2}$  e  $\text{Fe}_{0,8}$  e os sítios octaédricos pelo cátions  $\text{Co}_{0,8}$  e  $\text{Fe}_{1,2}$  (NARSIMULU, et al., 2017; ZHOU, et al., 2008; ZHANG, et al., 2022; GORBACHEV, et al., 2021, JADHAV, et al., 2009.).

Não foram identificadas fases características de óxidos de cobalto ou nióbio. Apenas a amostra FeCo-1 apresentou indícios da fase niobato de ferro ortorrômbico do tipo columbita em  $2\theta = 24,20; 26,62; 30,17$  e  $31,19^\circ$ , indicando maior interação entre os metais Fe e Nb.

A amostra FeCo-5 exibiu picos de difração mais intensos, inferindo-se que a concentração de 5% de Nb pode interferir na intensidade do feixe espalhado, o que pode estar relacionado à redução de defeitos ou vacâncias na estrutura do material e em alterações na orientação do cristal (PHILLIPS, et al., 2021; KHAN, 2020; SHAFI & BOSE, 2015)

**Figura 15.** Difratomogramas de DRX das Amostras FeCo.



**Tabela 5.** Fases Encontradas para as Amostras FeCo.

| Símbolo  | Fórmula                        | Nome               | ICSD        | Cristal                  |
|----------|--------------------------------|--------------------|-------------|--------------------------|
| $\alpha$ | $\text{CoFe}_2\text{O}_4$      | Ferrita de Cobalto | 96-153-5821 | Cúbico                   |
| $\beta$  | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Hematita           | 96-901-5066 | Trigonal                 |
| $\chi$   | $\text{FeNb}_2\text{O}_6$      | Niobato de Ferro   | 96-101-0916 | Ortorrômbico (columbite) |

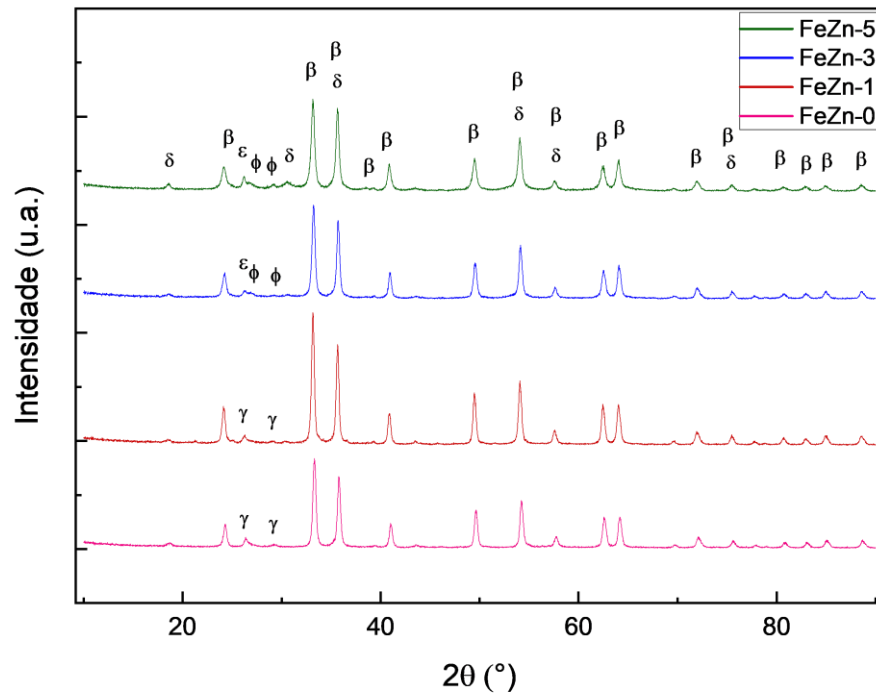
As fases hematita e franklinita foram encontradas em todas as amostras FeZn. Os materiais baseados em ferro e zinco apresentaram maior variação de fases e maior predominância da fase hematita em relação aos materiais baseados em ferro e cobalto.

A espécie franklinita (JCPDS – 82-1049), também conhecida como ferrita de zinco, é um espinélio, assim como a ferrita de cobalto, pertence ao grupo espacial  $\text{Fd-3m}$  e possui característica isoestrutural com a magnetita, podendo apresentar picos

semelhantes (CHOUDHARY, et al., 2021; BIAGIONI & PASERO 2014; TABESH, et al., 2023).

Identificou-se as fases maghemita e óxido de nióbio (V) nas amostras FeZn-5 e FeZn-3, indicando possível segregação do Nb na forma do respectivo óxido. Foi evidenciada a presença de hidróxido de zinco di-hidratado nas amostras com menores concentrações de Nb (FeZn-0 e FeZn-1).

**Figura 16.** Difratomogramas de DRX das Amostras FeZn.



**Tabela 6.** Fases encontradas para as amostras FeZn.

| Símbolo    | Fórmula                                               | Nome                           | ICSD        | Cristal     |
|------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------|-------------|
| $\delta$   | ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                      | Franklinita                    | 96-900-6901 | Cúbico      |
| $\beta$    | $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>              | Hematita                       | 96-210-8028 | Trigonal    |
| $\phi$     | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                        | Óxido de Nióbio (V)            | 96-152-8679 | Monoclínico |
| $\epsilon$ | $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>              | Maghemita                      | 96-900-6318 | Cúbico      |
| $\gamma$   | Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>10</sub> .2H <sub>2</sub> O | Hidróxido de zinco dihidratado | 96-451-7838 | Monoclínico |

Para determinar o diâmetro médio das partículas dos materiais foram utilizados os três picos mais intensos de cada amostra e a relação de Debye-Scherrer descrita a seguir (PATTERSON, 1939):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad \text{Eq. 6}$$

em que D é o tamanho médio dos cristais, K é a constante de Debye-Scherrer,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X (1,5406 Å),  $\beta$  é a largura do pico a meia altura (FWHM) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg (SEM, et al., 2020).

Os valores obtidos de  $\beta$  e do ângulo  $\theta$  para os picos de maior intensidade foram convertidos para radianos e aplicados na Equação (6) e os resultados obtidos para o diâmetro médio das partículas encontram-se nas Tabelas 7 e 8 para as amostras FeCo e FeZn, respectivamente. No geral, ambas as amostras apresentaram valores próximos de 20 nm, sem alterações significativas provocadas pelo dopante.

**Tabela 7.** Diâmetro das Partículas FeCo.

| Amostra | Diâmetro médio (nm) |
|---------|---------------------|
| FeCo-0  | 19,3 ( $\pm$ 3,0)   |
| FeCo-1  | 17,4 ( $\pm$ 2,4)   |
| FeCo-3  | 19,3 ( $\pm$ 3,0)   |
| FeCo-5  | 19,4 ( $\pm$ 3,3)   |

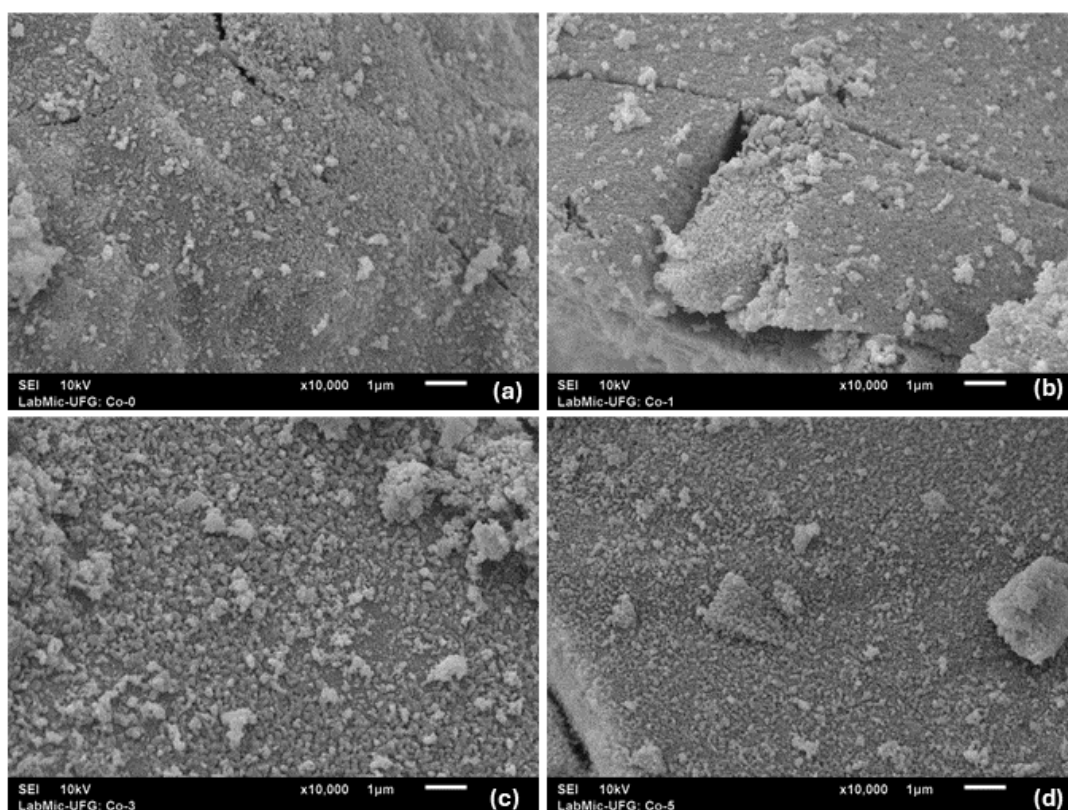
**Tabela 8.** Diâmetro das Partículas FeZn.

| Amostra | Diâmetro médio (nm) |
|---------|---------------------|
| FeZn-0  | 20,4 ( $\pm$ 0,7)   |
| FeZn-1  | 21,5 ( $\pm$ 1,3)   |
| FeZn-3  | 21,6 ( $\pm$ 3,2)   |
| FeZn-5  | 17,8 ( $\pm$ 1,6)   |

As micrografias obtidas por MEV são representadas pelas Figuras 17 e 18, correspondendo as amostras de Fe/Co e Fe/Zn, respectivamente. Todas as amostras Fe/Co apresentaram defeitos estilo rachaduras, pequenos aglomerados distribuídos pelo material devido à elevada energia superficial (SALEEM, et al., 2023). As amostras com maiores concentrações de Nb (FeCo-3 e 5) representadas pela Figura 17, c e d, apresentaram superfície mais homogênea, com a presença de alguns aglomerados maiores.

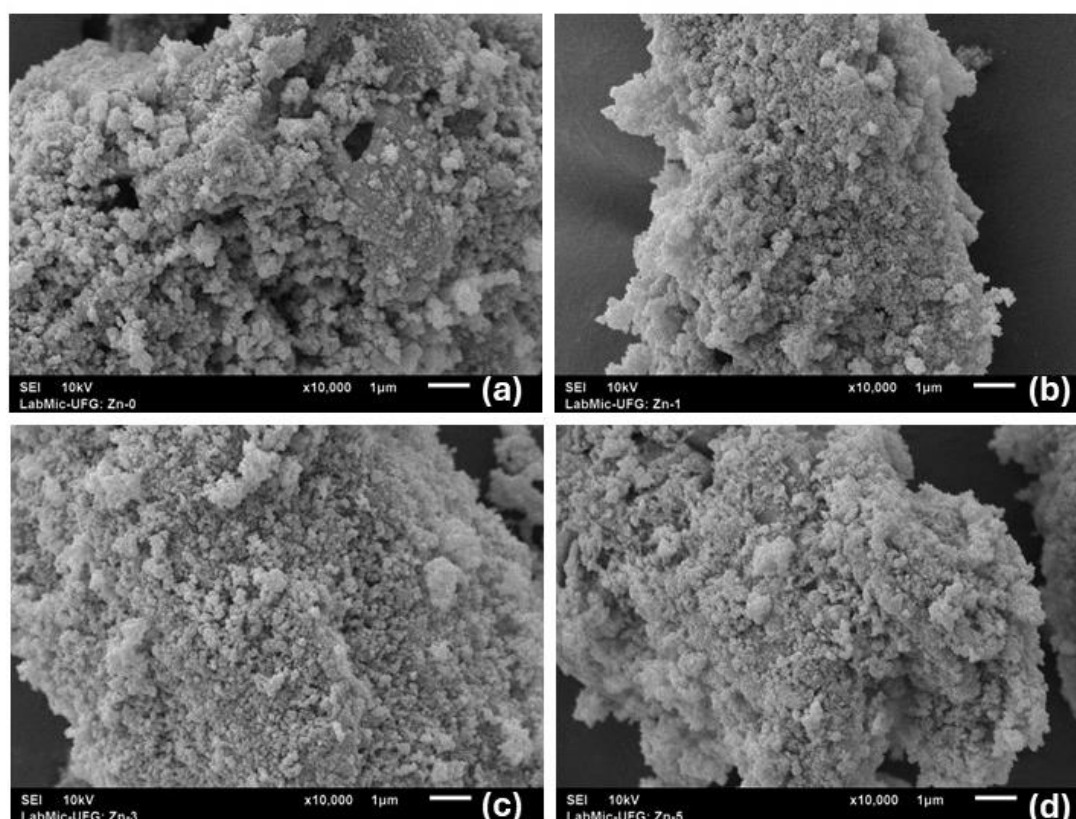
Estudos revelam que óxidos mistos de ferro e cobalto possuem morfologia comumente encontrada na forma de pequenos aglomerados, principalmente esféricos (SHEN, et al., 2022; RAMAKRISHNA, PASHA & KHASIM, 2024; IMANIPOUR, et al., 2022; ALEM, et al., 2023). Tais estudos demonstram que os materiais sintetizados apresentam propriedades morfológicas semelhantes a outros trabalhos descritos na literatura.

**Figura 17.** MEV das Amostras FeCo-0 (a), FeCo-1 (b), FeCo-3 (c) e FeCo-5 (d).



Foi constatada a presença de poros nas amostras Fe/Zn e morfologia superficial irregular, propriedade já investigada em outros trabalhos da literatura para materiais baseados em ferro e zinco (NASERI, et al., 2020; PUNYASAMUDRAM, et al., 2023). As amostras também são caracterizadas por grandes aglomerados, indicando maior energia superficial em relação aos materiais FeCo. Quanto maior a energia superficial de um material maior a aglutinação das partículas de forma a minimizar sua energia total (RAVICHANDRAN, et al., 2024; SALEEM, et al., 2023). As micrografias não evidenciaram alterações significativas relacionadas às concentrações do dopante no material.

**Figura 18.** MEV das Amostras FeZn-0 (a), FeZn-1 (b), FeZn-3 (c) e FeZn-5 (d).



## 5.2 Análise das Propriedades Texturais

As Figuras 19 e 20 exibem os resultados das análises das propriedades texturais para a série de amostras FeCo e FeZn, respectivamente, em que são mostradas as isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  e a curva de distribuição de tamanho de poros. A Tabela 9 lista os valores obtidos da área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e volume total de poros ( $V_p$ ). Como se pode verificar, as isotermas de todas as amostras exibem comportamento similar, típico da combinação de isotermas dos tipos II e IV(a), com base na classificação IUPAC (THOMMES, et al., 2015). Essa característica reflete uma estrutura de poros heterogênea dos materiais sintetizados, com regiões macroporosas e mesoporosas. De acordo com a classificação IUPAC, microporos têm diâmetro inferior a 20 Å, mesoporos entre 20 e 500 Å, enquanto macroporos têm diâmetro superior a 500 Å.

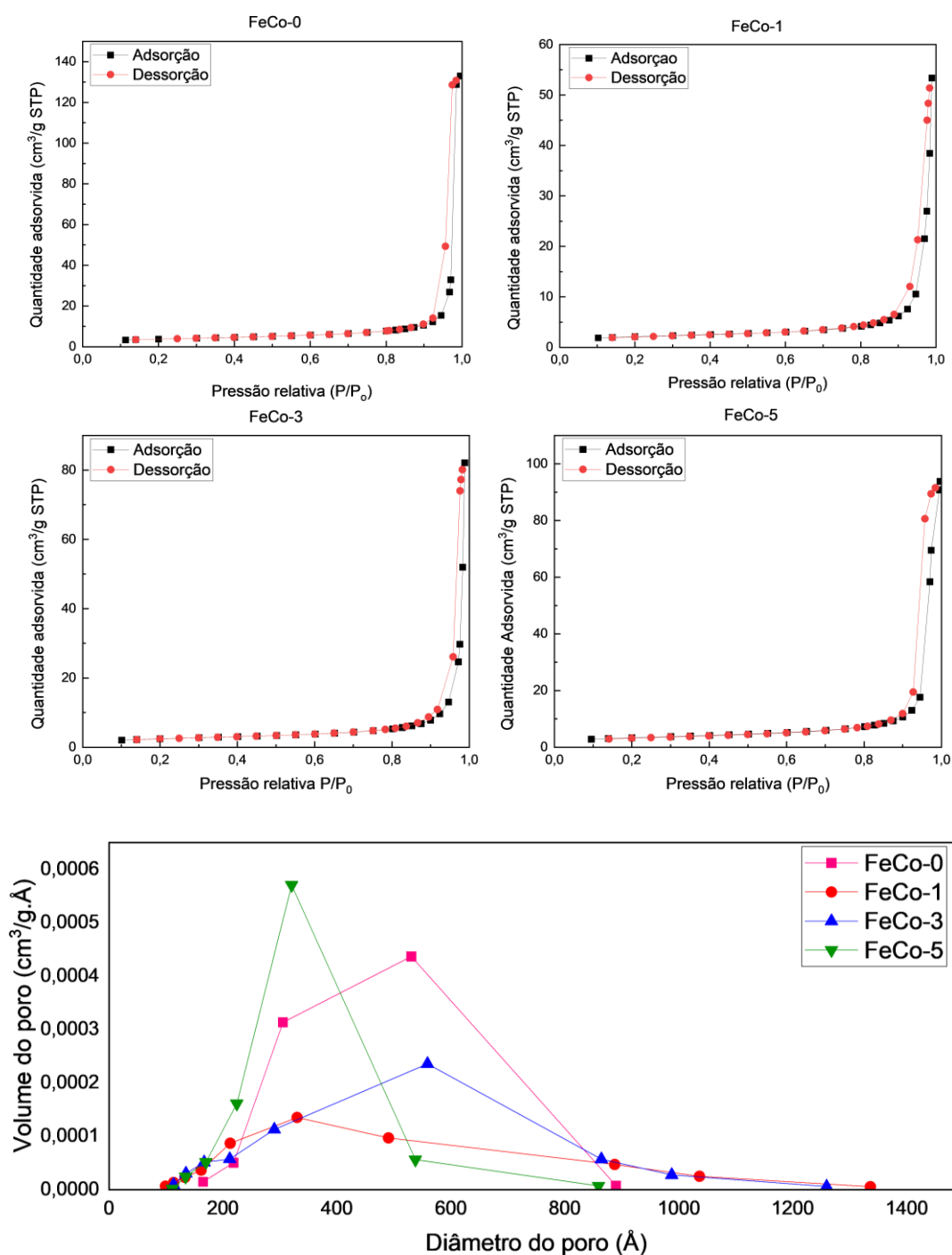
**Tabela 9.** Resultados das Análises das Propriedades Texturais dos Materiais Elaborados.

| Amostra                       | FeCo-0 | FeCo-1 | FeCo-3 | FeCo-5 | FeZn-0 | FeZn-1 | FeZn-3 | FeZn-5 |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g) | 13,3   | 7,4    | 8,9    | 12,0   | 15,2   | 14,9   | 12,1   | 11,4   |
| $V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)    | 0,060  | 0,031  | 0,032  | 0,11   | 0,084  | 0,064  | 0,044  | 0,049  |

Na região de baixa pressão relativa ( $P/P_0 < 0,2$ ), as isotermas têm a forma convexa, devido à adsorção de monocamada no componente macroporoso, típico do comportamento do Tipo II. Na região de pressão intermediária ( $0,2 < P/P_0 < 0,8$ ), à medida que a pressão relativa aumenta, a isoterma continua a subir de forma suave, seguida por uma elevação côncava devido à adsorção multicamadas. Finalmente, em altas pressões relativas ( $0,8 < P/P_0 < 1,0$ ), a isoterma sobe de forma abrupta, indicando adsorção contínua em poros maiores, característica dos comportamentos do Tipo II. Um loop de histerese pode ser observado nessa região, indicando o início da condensação capilar em mesoporos maiores ou macroporos pequenos, refletindo o comportamento do Tipo IVa. Esses achados são corroborados pelo perfil de distribuição de poros, em que se observa a predominância de mesoporos grandes e macroporos pequenos.

Na série de amostras FeCo, os perfis de distribuição de tamanho de poros revelam que o aumento da concentração de Nb tende a reduzir a população de macroporos, em bom acordo com as imagens de MEV (Fig. 17). No caso da amostra FeCo-5, verifica-se um aumento significativo da fração de mesoporos grandes, principalmente na região de 300 a 350 Å, o que pode justificar sua maior área superficial, entre as amostras dopadas, e maior volume total de poros. O aumento da fração de mesoporos para essa amostra também é confirmado pela maior área do loop de histerese nas isotermas de adsorção-dessorção.

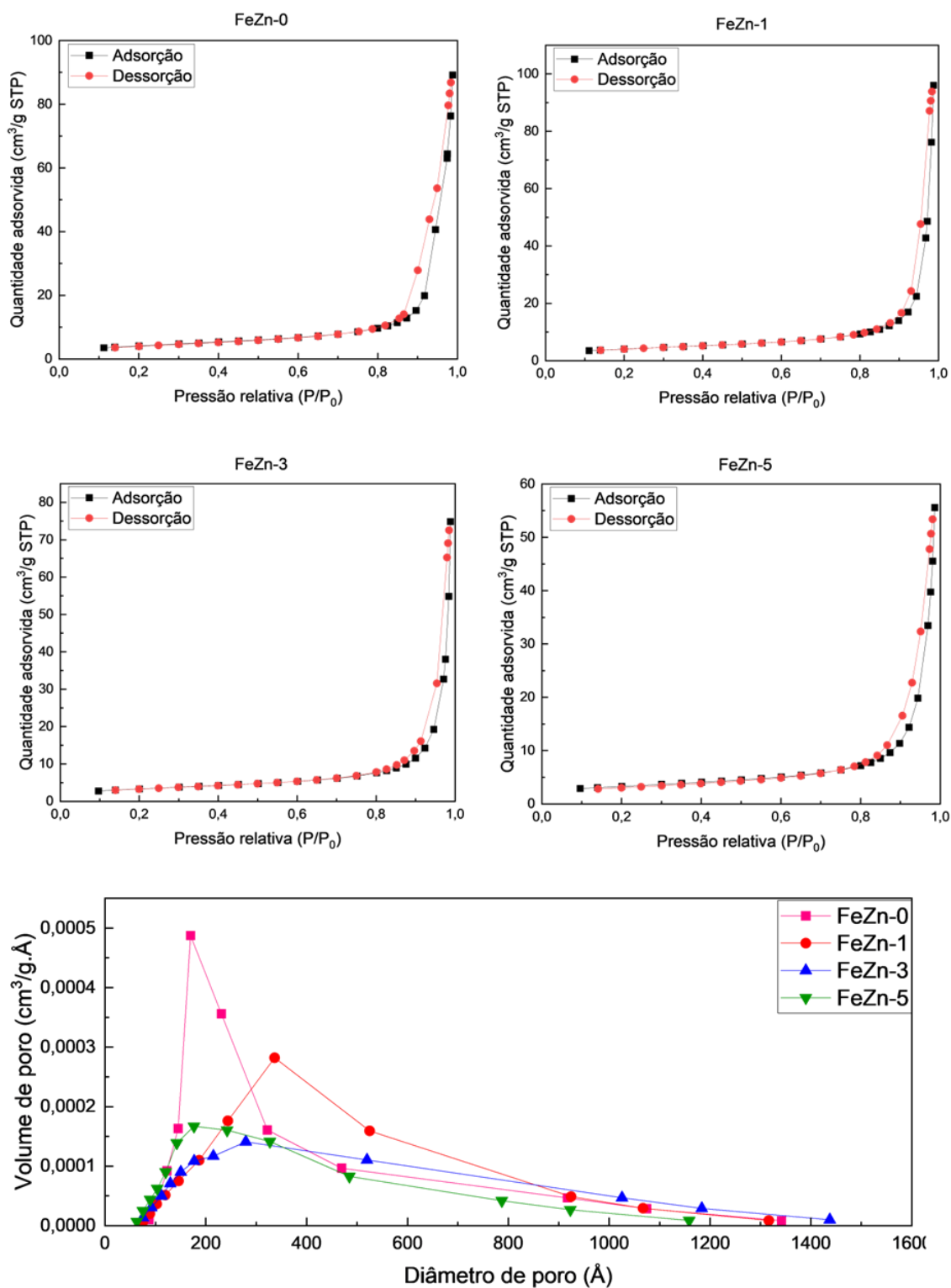
**Figura 19.** Isotermas de Adsorção e Dessorção para os Materiais FeCo.



Com relação à série FeZn, o aumento da concentração de Nb ocasiona um aumento da fração de mesoporos grandes, principalmente na região de 300 a 400 Å, nas amostras FeZn-1 e FeZn-3. Todavia, a amostra FeZn-5 apresenta um perfil de distribuição de poros bem similar ao da amostra não dopada, com predominância de mesoporos de

menor diâmetro médio, o que corrobora o efeito de segregação já evidenciado por outras técnicas.

**Figura 20.** Isotermas de Adsorção e Dessorção para os Materiais FeZn.

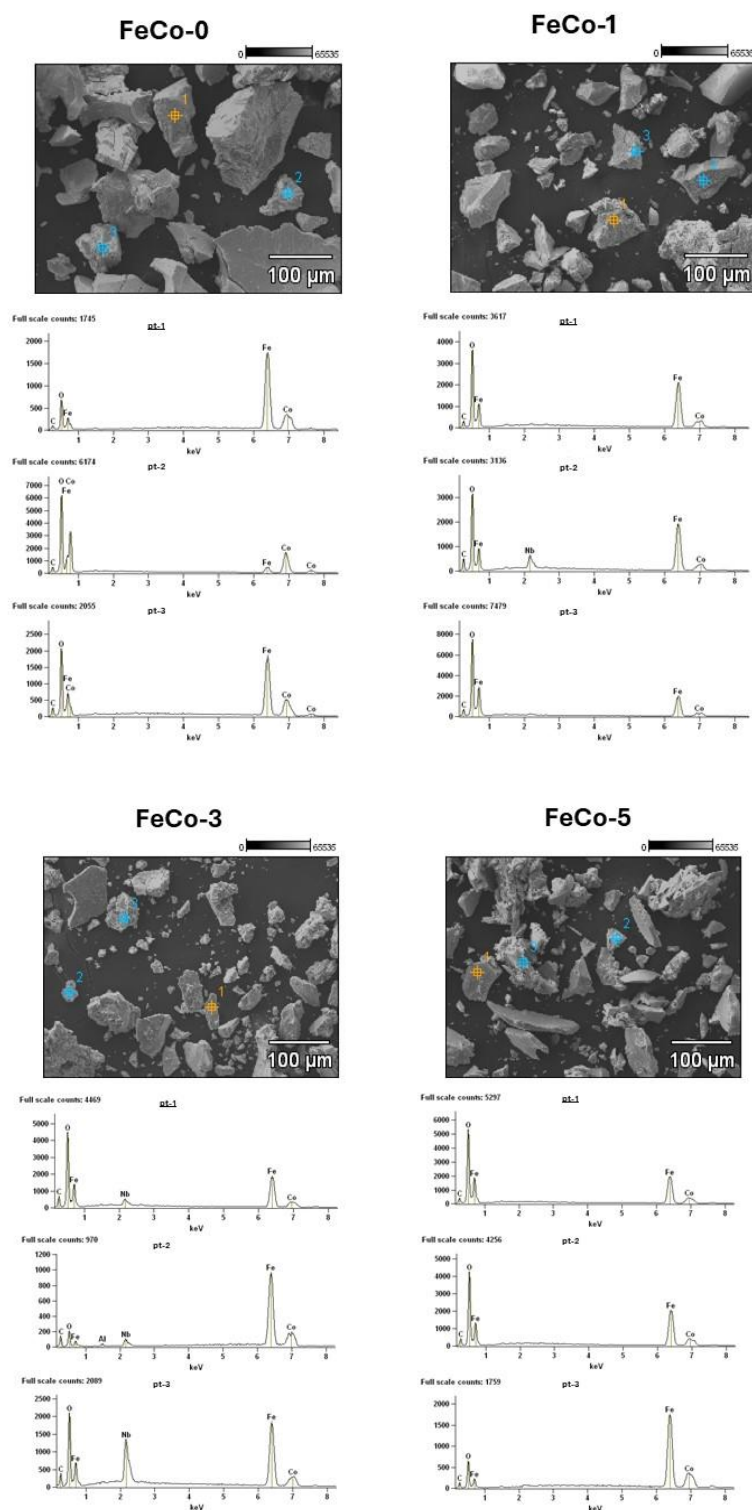


### 5.3 Análise Elementar por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)

As Figuras 22 e 22 mostram os espectros de EDS das amostras FeCo e FeZn, respectivamente. Um pico na região de aproximadamente 6,4 keV e 7 keV, encontrado em todas as amostras FeCo, corresponde à linha  $K\alpha$  dos elementos Fe e Co, de modo respectivo, caracterizada pelas transições eletrônicas da camada L para a camada K. Os elementos Fe e Co também apresentaram transições eletrônicas nas regiões de mais baixa energia entre 0,7 e 0,8 keV, que são provenientes da linha L (transições de camadas mais externas para a camada L). As transições características do Nb se encontram na região de 2,2 keV aproximadamente e correspondem às transições da linha L.

A amostra FeCo-5 não exibiu presença de Nb nos espectros de EDS. Entretanto, não é possível confirmar uma possível segregação devido aos resultados de DRX que não identificou fases correspondentes a espécies de Nb. Já a amostra FeCo-3 exibiu emissões de Nb em todas as regiões analisadas, indicando maior homogeneidade do dopante nesse material.

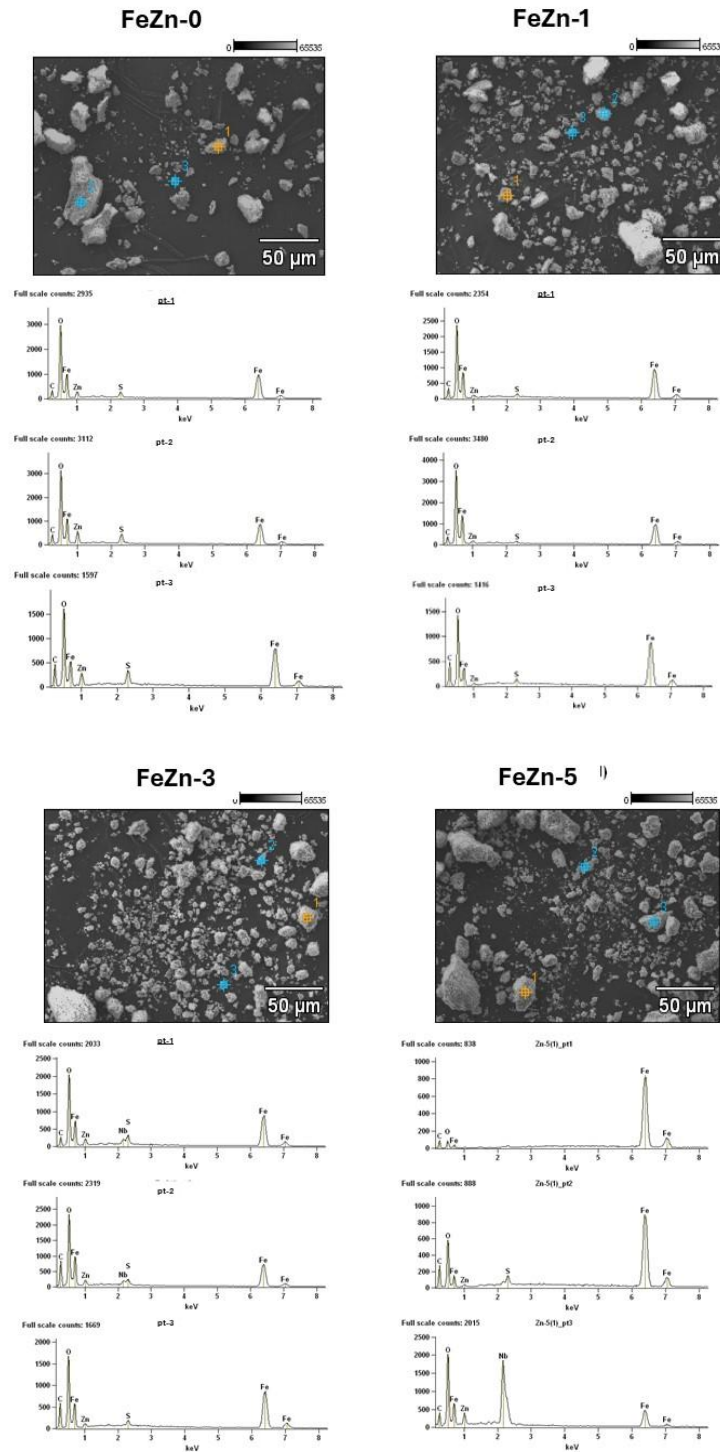
**Figura 21.** Espectros de EDS das Amostras FeCo.



As transições eletrônicas nas regiões de 6,4 keV, 7,0 keV e 0,7 keV correspondem às transições do Fe para as linhas  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$  e L, respectivamente. Em todas as amostras a presença do Zn foi caracterizada pelas emissões a cerca de 1,1 keV. Apenas as amostras FeZn-3 e FeZn-5 apresentaram emissões características do Nb. A presença do dopante

na amostra FeZn-5 foi evidenciada em apenas um dos espectros com pico de elevada intensidade, indicando segregação do Nb. Tal segregação pode ser confirmada pelos difratogramas que identificaram o óxido de nióbio (V) ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) nas amostras FeZn-3 e FeZn-5.

**Figura 22.** Espectros de EDS das amostras FeZn.



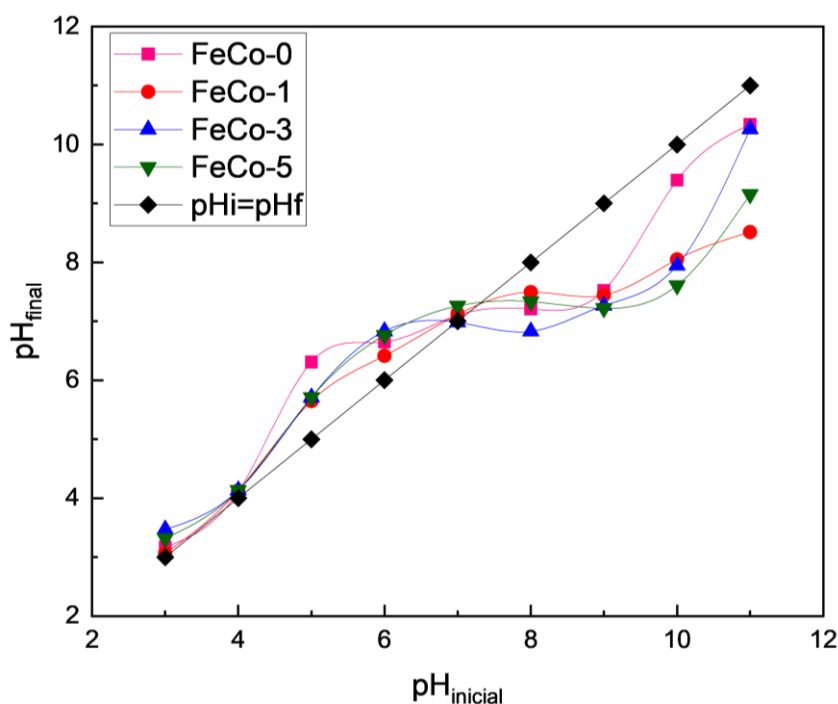
A segregação para amostras com baixas concentrações do dopante é termodinamicamente previsível (BOHRA, et al., 2017). Entretanto, o método de preparo pode influenciar significativamente a segregação de um material (BRAGA, et al., 2020). Assim, a difícil homogeneização do dopante Nb na maioria das amostras, possivelmente se deve ao método de preparação.

#### 5.4 Medidas do Ponto de Carga Zero (PCZ)

A identificação do ponto de carga zero da superfície um sólido é essencial na avaliação das propriedades adsorptivas do material. No caso dos óxidos metálicos, o PCZ é determinado pela adsorção/dessorção de prótons em sua superfície. No pH do PCZ a superfície do sólido possui carga elétrica nula. A partir dos valores de PCZ é possível determinar as cargas superficiais do adsorvente e sua dependência ao pH da solução, isto é, o ambiente químico em que o processo de adsorção é favorecido para determinado adsorvato (KOSMULSKI, 2023, BATOOL, et al., 2023).

O comportamento dos materiais baseados em FeCo e FeZn nos diferentes valores de pH são representados nas Figura 23 e 24, respectivamente. Os valores obtidos pela intersecção da curva  $pH_{inicial} = pH_{final}$  são abordados nas Tabelas 10 e 11.

**Figura 23.** PCZ das Amostras Fe/Co.



**Tabela 10.** Valores de PCZ dos materiais Fe/Co.

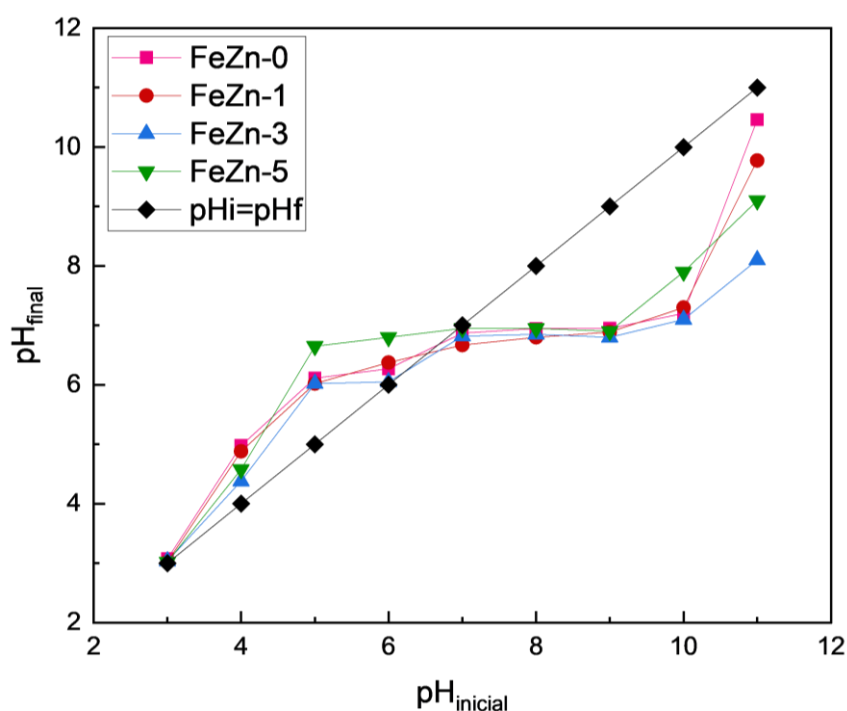
| <b>Amostra</b> | <b>PCZ (<math>\pm 0,003</math>)</b> |
|----------------|-------------------------------------|
| FeCo-0         | 7,20                                |
| FeCo-1         | 7,20                                |
| FeCo-3         | 7,00                                |
| FeCo-5         | 7,28                                |

Os sólidos FeCo se comportaram de maneira semelhante e todos os valores de PCZ estão próximos entre si (entre 7,00 e 7,28), sendo que a amostra FeCo-3 apresentou um ligeiro desvio dos valores comuns obtidos (7,00). Possivelmente, esse desvio se deve à maior distribuição de Nb, identificado pelas análises de EDS.

Em sistemas químicos com valores de pH < 7,0, as cargas positivas são geralmente predominantes na superfície do sólido, favorecendo adsorvatos aniônicos. Acima desse valor de pH os materiais normalmente apresentam carga líquida negativa, favorecendo adsorvatos catiônicos. Além disso, os valores de PZC maiores que sete para a maioria das amostras demonstram que os materiais são levemente ácidos (possuem cargas superficiais positivas) (PSALTOU, et al., 2021; FAR, et al., 2022).

No trabalho desenvolvido por DEHBI (2020) foi encontrado valor de 7,1 para o PCZ da hematita, principal fase do óxido de ferro. Já nos estudos de PRADHAN (2023) e ARDIZZONE (1995) o PCZ encontrado para a principal fase do óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) foi 7,3 (DEHBI, et al., 2020; PRADHAN, et al., 2023; ARDIZZONE, et al., 1995). Os valores de PCZ encontrados para a maioria das amostras (7,2) estão entre ambos os valores encontrados na literatura para os respectivos óxidos puros. Esse comportamento pode indicar a presença e a influência de ambas as fases no material na determinação do PCZ. Além disso, segundo o estudo de NEVEU (2002) o ponto de carga zero para ferritas de cobalto está próximo de sete. Já em um estudo realizado por MARTINEZ–VARGAS (2021) nanopartículas de ferrita de cobalto apresentaram PCZ de 7,19, valores muito próximos aos encontrados neste trabalho para a maioria das amostras (NEVEU, et al., 2002; MARTINEZ–VARGAS, et al., 2021).

**Figura 24.** PCZ das Amostras Fe/Zn.



**Tabela 11.** Valores de PCZ dos Materiais Fe/Zn.

| Amostra | PCZ ( $\pm 0,003$ ) |
|---------|---------------------|
| FeZn-0  | 6,73                |
| FeZn-1  | 6,54                |
| FeZn-3  | 6,00                |
| FeZn-5  | 7,00                |

Ao contrário dos materiais FeCo, o comportamento das amostras FeZn não resultaram em valores tão semelhantes, mas sim comportamento linear. Esse comportamento pode ser observado (Tab. 11) em função da concentração de Nb. O aumento do percentual de dopante provocou a diminuição do PCZ entre os materiais. Entretanto, a amostra FeZn-5 apresentou um comportamento atípico entre as demais com o maior valor de PCZ encontrado e fora do padrão. De acordo com as análises de EDS e DRX, apesar de apresentar maior concentração de Nb, houve elevada segregação nesse material, reduzindo a influência da Nb nas propriedades físicas e químicas da amostra.

O trabalho de Kreissl e colaboradores (2016) mostrou, a partir do pKa obtido pelo indicador de Hammett, que o óxido de nióbio (V) possui sítios com elevada acidez, enquanto os óxidos de zinco e ferro apresentam propriedades principalmente anfóteras.

Sendo os sítios do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mais ácidos que os demais óxidos no material, o óxido de nióbio (V) atua reduzindo o PCZ, podendo ser utilizado para ajustar tais características (KREISSL, et al., 2016). Além disso, o PCZ do óxido de nióbio (V) na literatura apresenta valores geralmente abaixo de 5, o que também corrobora para a diminuição do PCZ nos materiais (SANTOS, et al., 2019, KOSMULSKI, 1997).

Nanocompósitos de ferrita de Zn-Ni dopados com biochar mostraram valor de PCZ igual a 6,46 (MASUKU, et al., 2024). Um fotocatalisador baseado em óxido de zinco dopado com ferro foi desenvolvido por Mohsin e colaboradores (2021), com valor de 6,9 de PCZ (MOHSIN, et al., 2021). Um PCZ de 6,86 foi obtido por materiais de ferrita de zinco substituídos por cobre (YU, et al., 2020). Nanocompósitos  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  foram sintetizados para fotocatalise e obtiveram ponto de carga zero de 6,87 (ARIDI, et al., 2022). Catalisadores de C- $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sintetizado pelo método hidrotérmico apresentou um PCZ igual a 6,8 (GAO, et al., 2022).

De acordo com os diversos trabalhos da literatura mencionados anteriormente, os materiais baseados principalmente em ferrita de zinco tendem a apresentar valores de PCZ situados, em sua maioria, na faixa de 6 a 7. Portanto, os valores reportados no presente estudo demonstram consistência e estão em conformidade com os resultados da literatura.

## **5.5 Ensaios da Cinética de Adsorção e Degradação**

Com base nos resultados da análise textural, as amostras dopadas de cada série que se mostram mais promissoras para atividade catalítica são FeCo-5 e FeZn-1, graças fundamentalmente à maior superfície específica e volume total de poros, o que favorece o processo de adsorção. Portanto, os ensaios da cinética de adsorção e degradação foram realizados com as amostras FeCo-5, FeZn-1 e com as amostras não dopadas FeCo-0 e FeZn-0, utilizadas como parâmetro para analisar a influência do Nb nas respectivas amostras.

### **5.5.1 Ensaios da Cinética de Adsorção**

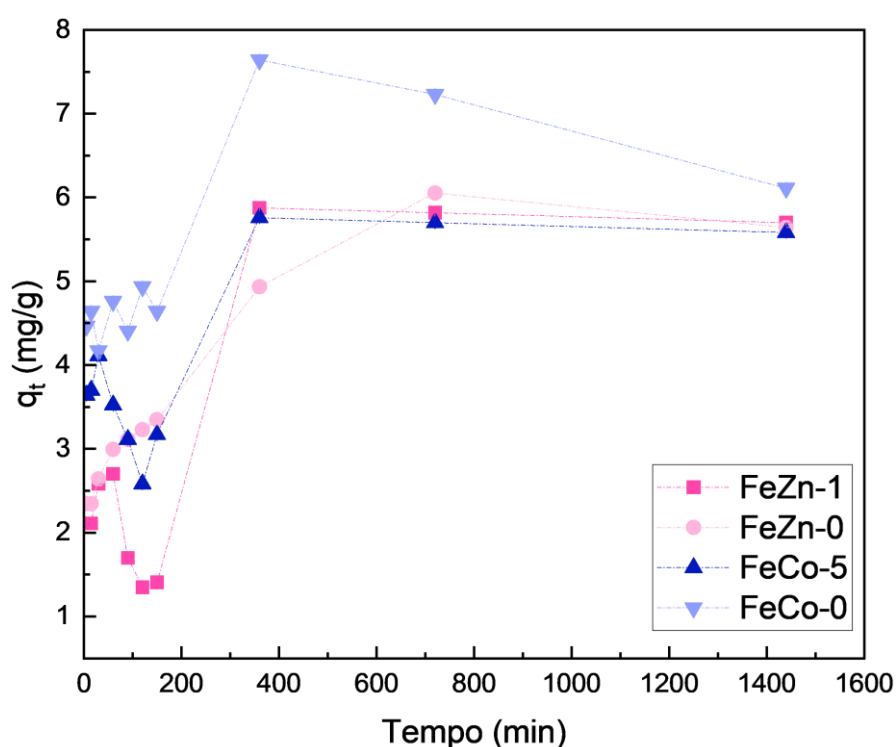
A eficiência adsorptiva dos materiais são exibidos na Figura 25. De acordo com a figura, o equilíbrio de adsorção para a maioria dos materiais (com exceção da amostra FeZn-0) é atingido no período de 6 h de ensaio. A partir desse período, a adsorção dos materiais dopados com Nb se mantém estável (FeZn-1 e FeCo-5), enquanto na amostra

FeCo-0 diminui consideravelmente devido ao equilíbrio adsorção/dessorção e saturação dos materiais (TASSEL, et al., 1999; KNOFF & AMMANN, 2021).

Além disso, nota-se que o comportamento das amostras dopadas (FeZn-1 e FeCo-5) na cinética de adsorção é similar, mesmo a amostra FeCo-5 apresentando valor significativamente maior de volume de poros (Tab. 9), demonstrando uma possível influência do Nb no comportamento dos materiais.

A amostra FeCo-0 apresentou maior eficiência adsortiva, o que pode estar relacionada a sua maior área específica e uma superfície mais compacta, uniforme e menos agregada em contraste às demais amostras, observadas pela análise de MEV (Fig. 17). Essa característica pode favorecer o processo de difusão do corante na superfície, facilitando o seu contato aos sítios ativos do material (XU, et al., 2021). Apesar do dopante ter aumentado a estabilidade na cinética de adsorção, sua presença também pode ter reduzido a quantidade de sítios ativos eficazes para o processo de adsorção, devido a efeitos eletrônicos, cobertura de sítios ou alterando propriedades texturais (MOHTAR, et al., 2021, SCHUMANN, et al., 2021). A presença do Nb pode aumentar vacâncias de oxigênio no material, promovendo aumento de densidade eletrônica responsável por repelir o adsorvato aniônico, diminuindo, assim, a capacidade adsortiva da amostra FeCo-5 em relação à amostra FeCo-0 (HAMMES, et al., 2014).

**Figura 25.** Ensaios da Cinética de Adsorção do Corante RBBR no Período de 24 h.



### 5.5.2 Ensaios da Cinética de Degradação

As Figuras 26, 27 e 28 exibem os resultados dos ensaios da cinética de degradação. A amostra RBBR (corante mais agente oxidante) não demonstrou atividade de degradação significativa quando exposta apenas ao peróxido de hidrogênio, inferindo-se que todos os materiais apresentaram atividade catalítica.

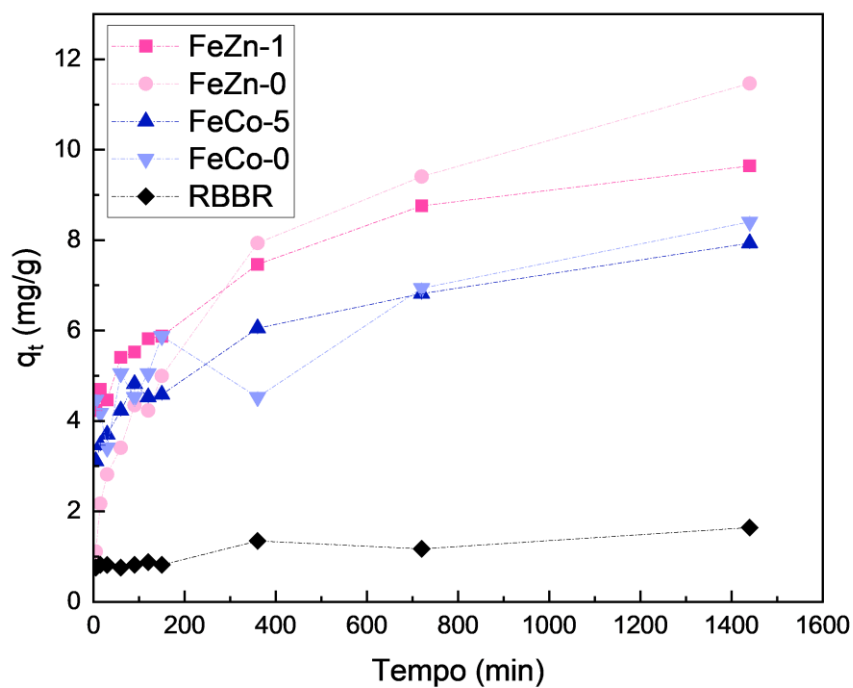
A série FeZn obteve maior eficiência catalítica em relação à série FeCo. No tempo final de 24 h a amostra FeZn-0 removeu quantidade de corante superior entre todas as amostras (aproximadamente  $11,5 \text{ mg/g} \pm 0,11 \text{ mg/g}$ ). As amostras da série FeCo apresentaram comportamentos semelhantes, indicando que não houve influência significativa do dopante. Entretanto, na fase inicial da cinética do processo (Fig. 27), a amostra FeCo-0 exibiu grande oscilação durante a degradação do corante, enquanto na amostra dopada a evolução apresentou baixa oscilação.

Catalisadores de BiOBr, quando dopados com Nb, também exibiram atividade na degradação do corante Rodamina B (WEI, et al., 2020). O material  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}\text{O}_x$  dopado com Nb ganhou estabilidade a longo prazo na reação de conversão do HCl para a produção de cloro. Possivelmente, isso ocorre devido às vacâncias de oxigênio promovidas pela dopagem com Nb. O estudo demonstrou que o uso de Nb como estabilizador estrutural de catalisadores é uma estratégia interessante e eficiente (HAMMES, et al., 2014). As vacâncias de oxigênio promovem defeitos na estrutura dos materiais o que pode reduzir as tensões internas, possibilitando no aumento da estabilidade estrutural (WANG, et al., 2018, SUN, et al., 2012)

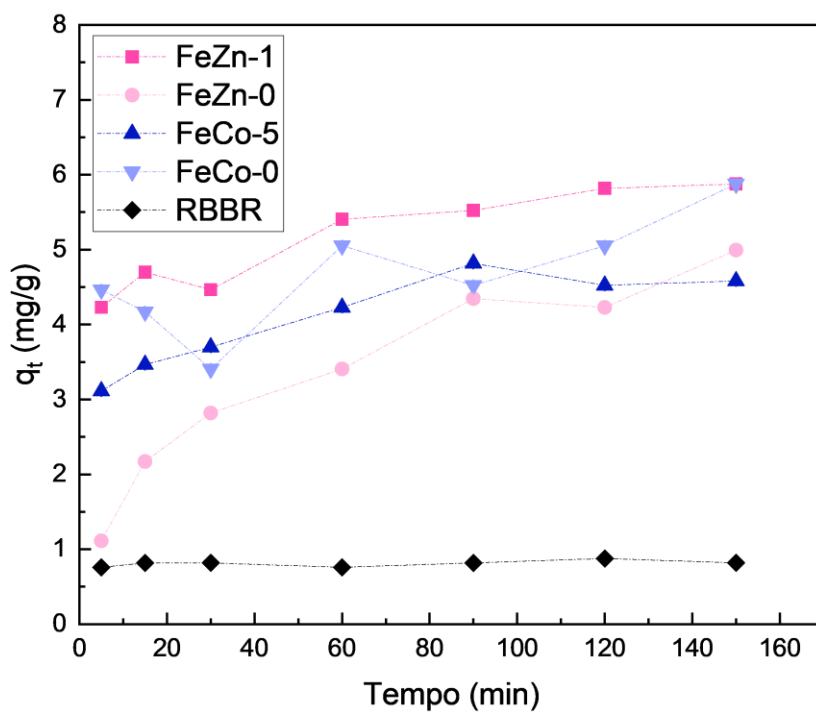
Na série Fe-Zn, a amostra dopada demonstrou uma quantidade de degradação do corante quase quatro vezes maior em comparação à amostra não dopada nos primeiros 5 min de reação. Assim, apesar da amostra FeZn-0 ter apresentado maior capacidade total de degradação em 24 h, a dopagem com nióbio pode ser utilizada para melhorar o desempenho dos catalisadores para utilização em processos com períodos mais curtos (YU, et al., 2024).

A presença de mesoporos menores na amostra FeZn-0 (Fig. 20) pode ter contribuído para uma cinética mais lenta e gradual, porém eficiente. Esse comportamento possivelmente atribuído ao maior volume de poros em relação à amostra dopada, o que pode ter aumentado a disponibilidade e dispersão de sítios ativos (YANG, et al., 2022).

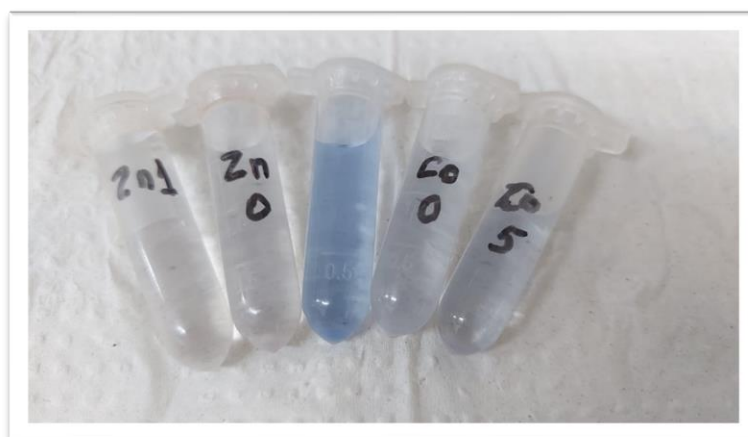
**Figura 26.** Ensaios da Cinética de Degradação do Corante RBBR na Presença de  $H_2O_2$  em 24h.



**Figura 27.** Ensaios da Cinética de Degradação do Corante RBBR na Presença de  $H_2O_2$  em 150 min.



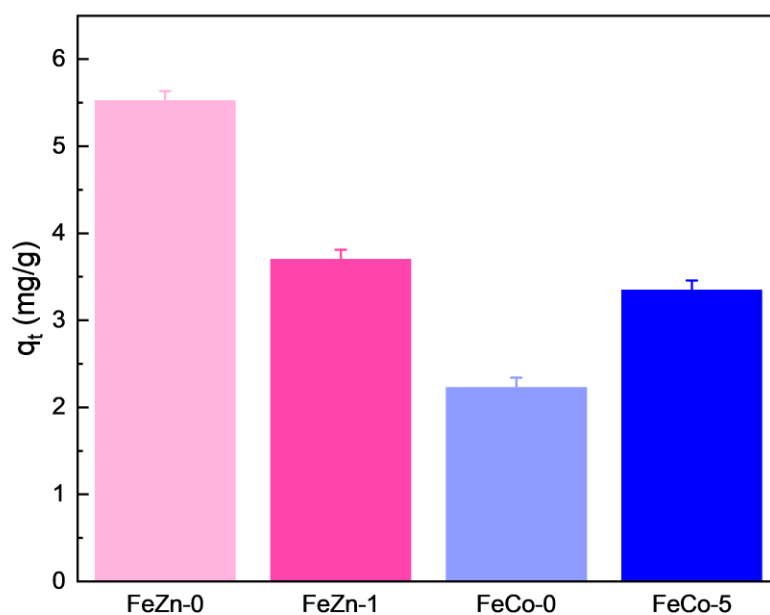
**Figura 28.** Degradação do Corante RBBR após 24 h de Ensaio.



### 5.7 Ensaios de Fotodegradação com Radiação Ultravioleta

Os ensaios de fotodegradação com radiação na região do UV no período de 2 h são apresentados na Figura 29. De modo geral, os materiais da série FeZn exibiram maior eficiência catalítica em relação aos materiais FeCo. A dopagem não promoveu melhorias nos materiais FeZn. Já nos materiais FeCo a amostra dopada demonstrou um sutil aumento na quantidade de corante degradada.

**Figura 29.** Ensaios de Fotodegradação do Corante RBBR em 2 h.



Os valores obtidos pela fotodegradação foram inferiores aos resultados apresentados na Figura 27 para o período de 2 h. Esse resultado não é comumente encontrado na literatura. A Figura 30 exhibe o sistema de fotodegradação ao final do ensaio. É possível notar os materiais catalíticos como sobrenadantes e a formação de grande quantidade de bolhas na parte inferior do sobrenadante. As bolhas são formadas devido à reação de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  de acordo com a equação 8 (PAN, et al., 2022).



Frequentemente, o  $\text{O}_2$  produzido em uma fotodegradação na presença de UV pode ser reduzido (por elétrons deslocalizados) pela banda de condução do material semiconductor, gerando um ânion superóxido (Eq. 9) responsável por iniciar a reação de fotodegradação (NASCIMENTO, et al., 2017, LIN & TSAI, 2013). É possível que o sistema não tenha conseguido produzir essas espécies de forma significativa, acarretando um excesso de oxigênio molecular no meio. Esse fator provavelmente está relacionado ao maior rendimento da série FeZn, devido ao menor aparecimento de bolhas no sistema reacional. Além disso, a cor do sistema da série FeZn (marrom) indica a presença de maior quantidade de partículas do material dispersas no sistema em relação à série FeCo, o que também pode estar relacionado à sua maior atividade.

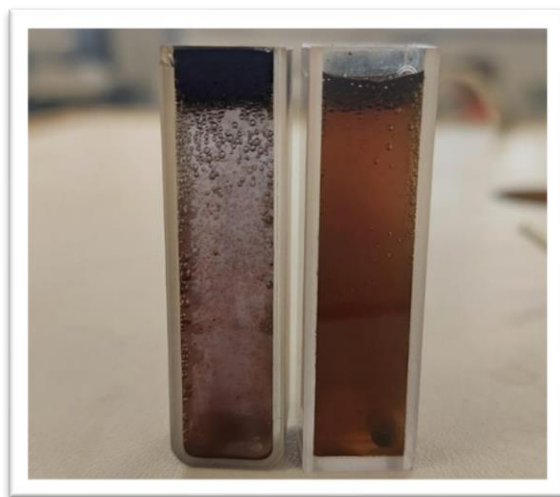


Supostamente, a altura da cubeta em relação à sua largura dificultou o processo de agitação na parte superior do sistema, desfavorecendo essa etapa e diminuindo o alcance ao sobrenadante. Portanto, a diminuição na quantidade de corante degradada dos catalisadores pode ter ocorrido devido a fatores relacionados ao *design* do sistema de fotodegradação.

A literatura relata alguns trabalhos que demonstram a influência do sistema operacional na eficiência de fotodegradação de corantes industriais. A eficiência de degradação depende de fatores como pH, concentração dos substratos, intensidade da luz e volume do sistema (CLAUSEN, et al., 2007, SANTANA et al., 2005). Estudos de Lin e Tsai demonstraram a dependência da eficiência de fotodegradação do corante laranja de metila sob luz UV, utilizando nanobastões baseados em  $\text{WO}_3$  ao volume da solução e

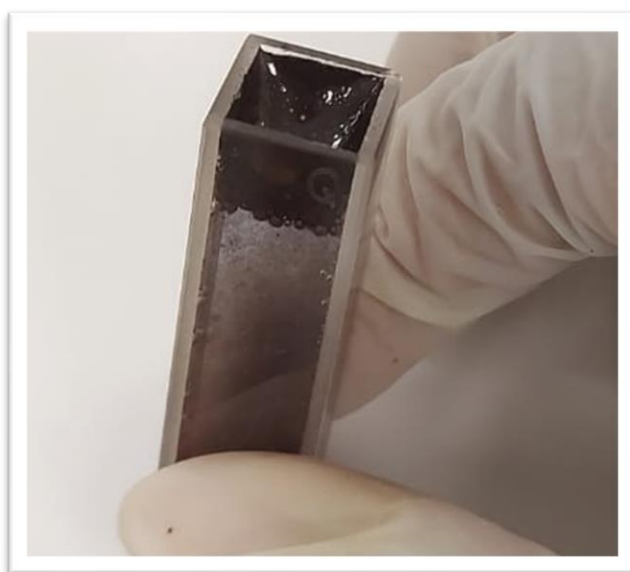
notaram que a diminuição do volume promoveu a redução da atividade catalítica desses materiais (LIN & TSAI, 2013).

**Figura 30.** Fotodegradação das séries FeCo e FeZn após 2h de ensaio, respectivamente.



Além disso, o material segregado (sobrenadante) apresentou dificuldade de interação com a solução do corante RBBR após 2 h de reação, como pode ser observado na Figura 31. Ambas as séries não se dispersaram pelo sistema, mesmo com auxílio de agitação manual. Possivelmente a formação das moléculas de oxigênio no meio provocaram a flutuação dos materiais e, por consequência, sua segregação.

**Figura 31.** Segregação dos Materiais no Sistema de Fotodegradação.



## 6 CONCLUSÕES

Materiais baseados em FeCo e FeZn foram sintetizados pelo método de precipitação e dopados com Nb em diferentes concentrações mássicas (1, 3 e 5%). Os resultados de DRX revelaram materiais policristalinos com a formação predominante de hematita e ferritas. A identificação da fase óxido de nióbio (V) pela DRX e a intensa emissão do elemento Nb nos resultados de EDS, permitem concluir que a amostra FeZn-5 apresentou elevada segregação do dopante, o que limita a avaliação da influência de Nb nessa amostra.

As análises morfológicas da MEV mostraram materiais com estrutura irregular e heterogênea. As micrografias e avaliadas em conjunto com as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> mostraram que o aumento da concentração de Nb tende a reduzir a população de macroporos e aumentar a população de mesoporos nas amostras da série FeCo, o que reflete a maior área superficial e volume de poros do material FeCo-5.

Os sólidos da série FeZn exibiram aumento da fração de mesoporos grandes em função do aumento da concentração de Nb, com exceção da amostra FeZn-5, que apresentou comportamento semelhante ao material FeZn-0, provavelmente devido à segregação do dopante, corroborado pelos resultados de DRX e EDS.

Na série FeCo, apenas a amostra FeCo-3 sofreu influência significativa no PCZ com redução de 7,2 para 7, provavelmente devido à maior homogeneidade do Nb (FeCo-3), constatada pelos espectros de EDS. Para os materiais FeZn, o aumento da concentração de Nb provocou a redução do PCZ, exceto para a amostra FeZn-5 que mostrou um valor bem elevado, também provocado pela segregação de Nb. De modo geral, pode-se confirmar que o aumento da concentração de Nb provocou a diminuição do PCZ em materiais bimetálicos baseados em FeZn.

A maioria dos materiais atingiram equilíbrio de adsorção no período de 6 h, enquanto na degradação o equilíbrio não foi atingido no intervalo de 24 h. Isso possibilita rendimentos maiores em períodos mais longos. Os materiais dopados apresentaram elevação da taxa de adsorção mais estável, porém e rendimentos totais inferiores aos materiais não dopados.

A amostra FeCo-0 demonstrou maior capacidade adsortiva, enquanto a amostra FeZn-0 demonstrou maior eficiência catalítica. Nos ensaios de degradação, a amostra dopada FeCo-5 apresentou uma cinética mais estável. Para a série FeZn, a dopagem

promoveu melhorias apenas no início da reação, com rendimento quase quatro vezes maior nos primeiros 5 min.

Os ensaios de degradação foram caracterizados predominantemente pelo processo de adsorção, com exceção da amostra FeZn-0. Os ensaios de fotodegradação tiveram seus rendimentos afetados, possivelmente, pelo volume da solução, agitação do sistema, excesso de O<sub>2</sub> no meio e pela hidrofobicidade dos catalisadores ao final do processo, demonstrando que o sistema é afetado pela modificação de parâmetros operacionais.

## 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados gerais obtidos e analisados neste trabalho indicam que a dopagem de materiais pode provocar alterações tanto positivas ou negativas, em relação às suas aplicações. Ambas as situações são de grande importância, pois contribuem para o avanço do conhecimento sobre uma ampla variedade de materiais. Nesse sentido, esta Dissertação cria perspectivas promissoras para a extensão do estudo da dopagem de catalisadores bimetálicos com nióbio, em que se propõem:

1. avaliar a influência do pH na capacidade adsortiva e atividade catalítica dos catalisadores em reações de decomposição do peróxido de hidrogênio na degradação do corante Remazol Brilliant Blue R (RBBR);
2. investigar maiores dosagens de Nb como dopante na estrutura e desempenho catalítico dos sólidos em reações catalíticas e fotocatalíticas;
3. utilizar técnicas de caracterização, como FTIR, XPS, espectroscopia Raman, espectrometria de massas entre outros, para determinar os mecanismos envolvidos nas reações de decomposição do corante;
4. verificar a capacidade de reutilização dos catalisadores por meio de testes catalíticos usando a reciclagem dos materiais em sucessivos testes;
5. analisar a influência do método de síntese nas propriedades físico-químicas e na eficiência adsortiva e catalítica dos materiais; e
6. determinar o *bandgap* para avaliar as propriedades semicondutoras dos materiais.
7. Estudar as isotermas de adsorção, ordem das reações, conversão e atividade catalítica.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIMEN, A. T., MUSSAYEVA, G., AMIROVA, G. K., MOMBAYEVA, B.K., BAIGELDIYEVA, M., MARATKYZY, N., TASHMUKHAMEDOV, F.R., GOLIKOVA, K., BORKULAKOVA, Z. **The Suitability of Wastewater For Irrigation To Improve The Ecology Of Natural River Basins.** International Journal of Ecosystems and Ecology Science (IJES), v. 12, n. 3, p. 199-208, 2022.
- ALEM, A. F., WORKU, A. K., AYELE, D. W., HABTU, N. G., AMBAW, M. D., YEMATA, T. A. **Enhancing pseudocapacitive properties of cobalt oxide hierarchical nanostructures via iron doping.** Heliyon, v. 9, n. 3, 2023.
- ALSARAYREH, M.; ALMOMANI, F.; KHRAISHEH, M.; NASSER, MS; SOLIMAN, Y. **Tratamento de água produzida de base biológica usando microalgas: desafios e eficiência.** Sustentabilidade, v. 14, n. 499, 2022.
- ARDIZZONE, S., SPINOLO, G., TRASATTI, S. **The point of zero charge of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prepared by thermal decomposition of basic cobalt carbonate.** Electrochimica Acta, v. 40, n. 16, p. 2683-2686, 1995.
- ARIDI, A., NAOUFAL, D., EL-RASSY, H., AWAD, R. **Photocatalytic activity of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  nanocomposites carried out under UV irradiation.** Ceramics International, v. 48, p. 30905-30916, 2022.
- ATIF, M., HAIDER, H. Z., BONGIOVANNI, R., FAYYAZ, M., RAZZAQ, T., GUL, S. **Physisorption and chemisorption trends in surface modification of carbon black.** Surfaces and Interfaces, v. 31, 2022.
- BALLESTEROS-PLATA, D. BARROSO-MARTIN, I. CERVANTES, J. A. M., MACIEL, C., HUIRACHE-ACUNA, R., RODRIGUEZ-CASTELLON, E., INFANTES-MOLINA, A. **Bimetallic Niobium-based catalysts supported on SBA-15 for hydrodeoxygenation of anisole.** Industrial & engineering chemistry research, v. 60, p. 18831-18840, 2022.
- BASU, S. S., DONODE, S. K., SENGUPTA, S. BASU, J. K. **Boosting charge migration in  $\text{V}_2\text{O}_5$  nanorods by niobium doping for Enhanced photocatalytic activity.** New Journal of Chemistry, v. 46, p. 17527-17539, 2022.
- BATOOL, F., KANWAL, S., KANWAL, H., NOREEN, S., HODHOD, M. S., MUSTAQEEM, M., SHARIF, G., NAEEM, H. K., ZAHID, J., GAAFAR, A-R Z. **Ecofriendly Synthesis of Magnetic Composites Loaded on Rice Husks for Acid Blue 25 Decontamination: Adsorption Kinetics, Thermodynamics, and Isotherms.** Molecules, v. 28, 2023.
- BHARTI, JANGWAN, J. S., KUMAR, D. **A review on the capability of zinc oxide and iron oxides nanomaterials, as a water decontaminating agente: adsorção and photocatalysis.** Applied Water Science, v. 12, n 3, 2022.

- BEHERA, P. S., BHATTACHARYYA, S. **Studies on the Low-Temperature Synthesis of Fine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder by Precipitation Route.** Glass Physics and Chemistry, v. 46, n. 4, p. 312–320, 2020.
- BERTOLDI, J., MARANGONI, R., ZATTA, L. **Caracterização de oxi-hidróxidos e óxidos mistos de FeAl obtidos p or síntese hidrotérmica empregando nitratos, cloretos e ureia como precursores.** Cerâmica, v. 68, p. 1-12, 2022.
- BIAGIONI, C., PASERO, M. **The systematics of the spinel-type minerals: An overview.** American Mineralogist, v. 99, n. 7, p. 1254-1264, 2014.
- BLIGAARD, T., BULLOCK, R. M., CAMPBELL, C. T., CHEN, J. C., PORTÕES, B. C., GORTE, R. J., JONES, C. W., JONES, W. D., KITCHIN, J. R., SCOTT, L. S. **Toward Benchmarking in Catalysis Science: Best Practices, Challenges, and Opportunities.** ACS Catal., v. 6, n. 4, p. 2590–2602, 2016.
- BOHRA, M., GRAMMATIKOPOULOS, P., SINGH, V., ZHAO, J., TOULKERIDOU, E., STEINHAUER, S., KIOSEOGLOU, J., BOBO, J-F, NORDLUND, K., DJURABEKOVA, F., SOWWAN, M. **Tuning the onset of ferromagnetism in heterogeneous bimetallic nanoparticles by gas phase doping.** Phys. Rev. Materials, v. 1, n. 066001, 2017.
- BRAGA, A. H., COSTA, N. J. S., PHILIPPOT, K., GONÇALVES, R. V., SZANYI, J., ROSSI, L. M. **Structure and activity of supported bimetallic NiPd nanoparticles: influence of preparation method on CO<sub>2</sub> reduction.** Chem. Cat. Chem., v. 12, n., 2967, 2020.
- BULAVCHENKO, A. O., VINOKUROV, Z. S. **In Situ X-ray Diffraction as a Basic Tool to Study Oxide and Metal Oxide Catalysts.** Catalysts, v. 13, n. 1421, 2023.
- BRUZIQUESI, C. G. O., BALENA, J. G., PEREIRA, M. C, SILVA, A. C., OLIVEIRA, L. C. A. **Nióbio: um elemento químico estratégico para o brasil.** Quim. Nova, v. 42, n. 10, p. 1184-1188, 2019.
- BUNACIU, A., AUDRISTIOIU, E. G, ABOUL-ENEIN, H. **X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications.** Critical Reviews in Analytical Chemistry, v. 45, p. 289–299, 2015.
- BURCH, J. D., THOMAS, K. E. **Water disinfection for developing countries and potential for solar thermal pasteurization.** Solar Energy, v. 64, p. 87-97, 1998.
- CAMPOS, A. F. C., MICHELS-BRITO, P. H., SILVA, F. G., GOMES, R. C., GOMIDE, G., DEPEYROT, J. **Removal of direct yellow 12 from water using CTAB-coated core-shell bimagnetic nano adsorbents.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, n. 103031, 2019.
- CHANG, H., ZHAO, Y., LI, X., DAMGAARD, A., CHRISTENSEN, T. H., **Review of inventory data for the biological treatment of sewage sludge.** Waste Management, v.156, p. 66-74, 2023.

CHONG, C. Y., SUM, J. Y., LAI, L. S., TOH, P. Y., CHANG, Z. H. **Visible light-driven dye degradation by magnetic cobalt-doped zinc oxide/iron oxide photocatalyst**. Next Materials, v. 2, n. 100074, 2024.  
<https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2023.100074>.

CHOUDHARY, S., BISHT, A., MOHAPATRA, S. **Microwave-assisted synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO ternary hybrid nanostructures for photocatalytic applications**. Ceramics International, v. 47, p. 3833-3841, 2021.

CLAUSEN, D. N., TAKASHIMA, K. **Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água**. Quim. Nova, v. 30, n. 8, p. 1896-1899, 2007.

CONAMA – **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução nº 397, 03 de abril de 2008. Ministério do meio ambiente, 2008.

CONSEQ. **Tratamento de água: passo a passo de como fazer**. 2022. Disponível em: <https://conseqconsultoria.com.br/passo-a-passo-de-como-fazer-um-tratamento-de-agua/>  
<https://conseqconsultoria.com.br/saiba-quais-os-perigos-de-nao-tratar-sua-agua-corrente/>

CUI, Y., ZHANG, C., LI, Y., DU, Z., WANG, C., YU, S., TIAN, H., & ZHENG, W. **Active-site-enriched dendritic crystal Co/Fe-doped Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> electrocatalysts for efficient oxygen evolution reaction**. Dalton Transactions, v. 52, p. 8747-8755, 2023.

CUNHA, I., AMARAL, M., RESPEITA, J., FARIAS, J., PINHEIRO, P. **Do fast ao slow – o consumo sustentável na indústria da moda**. ICIEMC proceedings, n. 3, p. 90-97, 2022.

DA SILVA, I. A., MOTA, C. J. A. **Conversion of CO<sub>2</sub> to Light olefins over iron-based catalysts supported on niobium oxide**. Frontiers in energy research, v. 7, n. 49, 2019.

DAEV – Departamento de Água e Esgoto de Valinhos, 2024. Disponível em: <https://www.daev.org.br/educacao-ambiental/as-etapas-de-tratamento-da-agua-bruta>. Acesso em: 04, maio de 2024. Sem autor: as etapas de tratamento da água bruta.

DAVIES, T. E., LI, H., BESSETTE, S., GAUVIN, R., PATIENCE, G. S., DUMMER, N. F. **Experimental methods in chemical engineering: Scanning electron microscopy and X-ray ultra-microscopy—SEM and XuM**. Can. J. Chem. Eng., v. 100, n. 3145, p. 3081-3436, 2022.

DEHBI, A., DEHMANI, Y., OMARI, H., LAMMINI, A., ELAZHARI, K., ABOUARNADASSE, S., ABDALLAOUI, A. **Comparative study of malachite green and phenol adsorption on synthetic hematite iron oxide nanoparticles ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).** Surfaces and Interfaces, v. 21, 2020.

DOS SANTOS, A. J., BATISTA, L. M. B., MARTÍNEZ-HUITLE, C. A., ALVES, A. P. D. M., GARCIA-SEGURA, S. **Niobium Oxide Catalysts as Emerging Material for Textile Wastewater Reuse: Photocatalytic Decolorization of Azo Dyes.** Catalysts, v. 9, n. 1070, 2019.

FAR, H., HAMICI, M., BRIHI, N., HADDADI, K., BOUDISSA, M., CHIHI, T., FATMI, M. **High-performance photocatalytic degradation of NiO nanoparticles embedded on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoporous layers under visible light irradiation.** Journal of Materials Research and Technology, v.19, p. 1944-1960, 2022.

FETISOV, G. V. **X-ray diffraction methods for structural diagnostics of materials: progress and achievements.** Phys.-Usp., v. 63, n. 2, 2020.

FEIJOO, S., YU, X., KAMALI, M., APPELS, L., DEWIL, R. **Generation of oxidative radicals by advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: a mechanistic, environmental and economic review.** Rev. Environ. Sci. Biotechnol., v. 22, p. 205–248, 2023.

FENTON H. J. H. **Oxidation of tartaric acid in presence of iron.** J. Chem. Soc. Trans., v. 65, p. 899–910, 1894.

FERREIRA, J. S., SANTOS, T. S., SOUZA, M. O. G., MARTINS, A. R. **Synthesis, characterization and evaluation of iron oxides and niobium in the removal of dyes in Fenton type reactions and photocatalysis.** Scientia Plena v. 16, n. 12, 2020.

FISLI, A., WINATAPURA, D. S., SUKIRMAN, E., MUSTOFA, S., ADI, W. A., TARYANA, Y. **Iron oxide/titania composites for radar absorbing material (RAM) applications.** Ceramic, v. 65, p. 470-476, 2019.

GAO, Y., WANG, W., XU, M., HAO, Y., ZOU, D. **The magnetically recoverable C-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a microwave absorption catalyst for the degradation of norfloxacin by persulfate: Mechanism, degradation pathway, toxicity, and stability.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 10, 2022.

GHOLAMI, Z., ZABIDI, N. A. M., GHOLAMI, F., VAKILI, M. **Synthesis and characterization of niobium-promoted cobalt/iron catalysts supported on carbon nanotubes for the hydrogenation of carbon monoxide.** J. Fuel Chem Technol, v. 44, n. 7, p. 815–821, 2016.

GÓMEZ-LARGO, P. M., MIRANDA, C. D., VILLAGRÁN-OLIVARES, A. C., LÓPEZ, C. A., BARBERO, B. P. **Study of cobalt-iron mixed oxides and catalytic behavior for decomposition of hydrogen peroxide.** *Molecular Catalysis*, v. 530, n. 112639, 2022.

GORBACHEV, E.A., KOZLYAKOVA, E. S., TRUSOV, L. A., SLEPTSOVA, A. E., ZYKIN, M. A., KAZIN RUSSO, P. E. **Design of modern magnetic materials with giant coercivity.** *Russ. Chem. Rev.*, v. 90, n. 10, p. 1287-1329, 2021.

GOULART, T.; SMARZARO, J.; ESTEVES, L. M.; OLIVEIRA, H. **Influência do teor de molibdênio em catalisadores de cobalto e molibdênio suportado em óxido de magnésio para a produção de nanotubos de carbono.** *Revista matéria*. v. 25, n. 03, p. 1517-7076, 2020.

GRAÇA, N. S., RODRIGUES, A. E. **The Combined Implementation of Electrocoagulation and Adsorption Processes for the Treatment of Wastewaters.** *Clean Technol.*, v. 4, p. 1020-1053, 2022.

GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. **Corantes têxteis.** *Quím. Nova*, v. 23, n. 1, 2000.

HALFI, E., ARAD, A., BRENNER, A. KATOSHEVSKI, D. **Development of an oscillation-based technology for the removal of colloidal particles from water: CFD modeling and experiments.** *Engineering applications of computational fluid mechanics*, v. 14, n. 1, p. 622–641, 2020.

HAMMAD, A. H., ABDEL-WAHAB, M. S., JILANI, A. **Characterization of niobium-doped zinc oxide thin films: structural changes and optical properties.** *Materials Today Communications* v. 26, 2021.

HAMMES, M., SOERIJANTO, H., SCHOMÄCKER, R., VALTCHEV, M., STÖWE, K., MAIER, W.F. **Niobium: Activator and Stabilizer for a Copper-Based Deacon Catalyst.** *ChemCatChem*, n. 6, p. 245-254, 2014.

HEMNIL, P., PRAPAWASIT, Y. KARTHIKEYAN, V., WONGWUTTANASATIAN, T., SEITHTANABUTARA, V. **Novel cubic heterojunction Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO composite for the photocatalyst application.** *Materials Today: Proceedings*, v. 75, p. 1-8, 2023.

HOU, H., XIAO, J., ZHANG, Z., YOU, Z., YAO, Z. ZHONG, Q. **Synergy of Mn-Fe-Al and reconstruction of chemisorption & physisorption in arsenic removal.** *Separation and Purification Technology*, v. 299, 2022.

IMANIPOUR, P., HASANI, S., SEIFODDINI, A., NABIAŁEK, M. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Co-Substituídas por Zinco e Vanádio Sintetizadas Usando o Método de Autocombustão Sol-Gel.** *Nanomateriais*, v. 12, n. 752, 2022.

ISANAPONG, J., LOHAWET, K., KUMNORKAEW, P. **Optimization and characterization of immobilized laccase on titanium dioxide nanostructure and its application in removal of remazol brilliant blue R.** *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 37, October 2021.

KATAYAMA, V. **A influência do tratamento de efluentes na indústria têxtil.** *CONSEQ.* 2022.

KHAN, H., YERRAMILI, A. S., D'OLIVEIRA, A., ALFORD, T. L., BOFFITO, D. C., PATIENCE, G. S. **Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD.** *Can J Chem Eng.*, v. 98, p. 1255–1266, 2020.

KHANKHASAEVA, S. Ts., BADMAEVA, S. V., UKHINOVA, M. V. **Adsorption of diclofenac onto  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -pillared montmorillonite: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 380, 2023.

KIRAN, S., SAIBABA, K., RAMESH, T., ASHOK, K., POLU, A. R. **Preparation and Characterization of  $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$  Nanocomposites.** *Macromolecular Symposia*, v. 407, 2023.

KNOPE, D. A., AMMANN, M. **Technical note: Adsorption and desorption equilibria from statistical thermodynamics and rates from transition state theory,** *Atmos. Chem. Phys.*, v. 21, p. 15725–15753, 2021.

KREISSEL, H. T., NAKAGAWA, K., PENG, Y.-K., KOITO, Y., ZHENG, J., TSANG, S. C. E. **Niobium oxides: Correlation of acidity with structure and catalytic performance in sucrose conversion to 5-hydroxymethylfurfural.** *Journal of Catalysis*, v. 338, p. 329-339, 2016.

KORNIŁŁOWICZ-KOWALSKA, T., RYBCZYŃSKA, K. **Decolorization of Remazol Brilliant Blue (RBBR) and Poly R-478 dyes by *Bjerkandera adusta* CCBAS 930.** *Open Life Sciences*, v. 7, n. 5, p. 948-956, 2012.

KOSMULSKI, M. **Attempt to determine pristine points of zero charge of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , and  $\text{HfO}_2$ .** *Langmuir*, v. 13, p. 6315-6320, 1997.

KOSMULSKI, M. **The pH dependent surface charging and points of zero charge.** X. Advances in Colloid and Interface Science, v. 319, 2023.

KUNCORO, E. P., ISNADINA, D. R. M., DARMOKOESOEMO, H., DZEMBARAHMATINY, F., KUSUMA, H. S. **Characterization and isotherm data for adsorption of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by adsorbent from mixture of bagasse-bentonite.** Data in Brief, v. 16, p. 354-360, 2018.

JADHAV S. S., SHIRSATH S. E., TOKSHA B. G., PATANGE S. M., SHUKLA S. J., JADHAV K. M. **Structural Properties and Cation Distribution of Co-Zn Nanoferrites.** Int. J. Modern Phys. v. 23, n. 30, p. 5629-5638, 2009.

JEEVANANTHAM, B., SONG, Y., CHOE, H., SHOBANA, M. K. **Structural and optical characteristics of cobalt ferrite nanoparticles.** Materials Letters: X, v. 12, 2021.

JIN, L., SUN, X., REN, H., HUANG, H. **Hotspots and trends of biological water treatment based on bibliometric review and patents analysis.** Journal of Environmental Sciences, v. 125, p. 774-785, 2023.

LACERDA, C. V., LACERDA, L. C. T., CASTRO, A. A., FRANÇA, T. C. C., RAMALHO, T. C., ESSAYEM, N., GONZALEZ, W. A. **Synthesis and theoretical study of how catalysts supported on niobium calcinated at 500 and 600 °c.** Quim. Nova, v. 42, n. 7, p. 745-751, 2019.

LADAVOS, A. K., KATSOULIDIS, A. P., IOSIFIDIS, A., TRIANTAFYLLIDIS, K. S., PINNAVAIA, T. J., & POMONIS, P. J. **The BET equation, the inflection points of N<sub>2</sub> adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 151, p. 126–133, 2012.

LEE, W. C., CHANG, C. C. **Effectively Recycling Swine Wastewater by Coagulation–Flocculation of Nonionic Polyacrylamide.** Sustainability, v. 14, n. 1742, 2022.

LENDZION-BIELUŃ, Z., JURKOWSKI, A. **Surface properties of wustite-based iron-cobalt catalysts for ammonia synthesis reaction.** Catalysis Communications, v. 136, 2020.

LEVARTOVSKY, Y., CHAKRABORTY, A., KUNNIKURUVAN, S. MAITI, S. GRINBLAT, J. TALIANKER, M., MAJOR, D. T., AURBACH, D. **Enhancement of structural, electrochemical, and thermal properties of high-energy density Ni-rich**

**Li(Ni<sub>0,85</sub>Co<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,05</sub>)<sub>0,997</sub>Nb<sub>0,003</sub>O<sub>2</sub> cathode materials for Li-ion batteries by niobium doping.** ACS Appl, v. 13, n. 29, p. 34145-34156, 2021.

LI, L., CAO, X., HUO, J., QU, J., CHEN, W., LIU, C., ZHAO, Y., LIU, H., WANG, G. **High valence metals engineering strategies of Fe/Co/Ni-based catalysts for boosted OER electrocatalysis.** Journal of Energy Chemistry, v. 76, p. 195-213, 2023.

LIANG, F.; ZHANG, Q.; LU, B.; CHEN, P.; SU, C.; ZHANG, Y.; LIU, Y. **Pore Structure in Shale Tested by Low Pressure N<sub>2</sub> Adsorption Experiments: Mechanism, Geological Control and Application.** Energies, v. 15, n. 4875, 2022.

LIN, C.-T., TSAI, T.-H. **Solution volume effect of photodegradation by 1-D WO<sub>3</sub> nanorods via microwave-assisted solvothermal heating under the UV irradiation.** Asian Journal of Chemistry, v. 25, n. 13, p. 7098–7102, 2013.

MA, W., DALAI, A. K. **Effects of Structure and Particle Size of Iron, Cobalt and Ruthenium Catalysts on Fischer–Tropsch Synthesis.** Reactions, v. 2, p. 62-77, 2021.

MA, J., WANG, X., WANG, G., WANG, H. **Zinc ferrite Nanorod-Assembled Mesoporous Microspheres as Advanced Anode Materials for Sodium-Ion Batteries.** Energy Technology, v. 7, 2019.

MACHADO, F., TEIXEIRA, A. C. S. C., RUOTOLO, L. A. M. **Critical review of Fenton and photo-Fenton wastewater treatment processes over the last two decades.** Int. J. Environ. Sci. Technol. v. 20, p. 13995–14032, 2023. <https://doi-org.ez54.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s13762-023-05015-3>

MAGALHÃES, R. S., BARGIELA, P., DA ROCHA, M. G. C., GILD, E., DE SOUZA, A. R. **Iron Cobaltite (FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Nanocatalysts for Water-Oxidation: Effects of Annealing Temperature on Catalytic Properties.** J. Braz. Chem. Soc., v. 33, n. 10, p. 1163-1171, 2022.

MAHBOOB, S., HAGHIGHI, M., SHABANI, M., HAGHIGHI, A. **Hybrid heterogeneous decontamination of polluted organic effluents using tailoring Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO over rGO via cutting-edge cold plasma technology.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 152, n. 105162, 2023.

MARTINEZ–VARGAS, S., VALLE–ASCENCIO, L., MTZ-ENRIQUEZ, A. I., GLEZ-ROSAS, A. J., VÁZQUEZ–HIPOLITO, V., MIJANGOS–RICARDEZ, O. F., LOPÉZ–LUNA, J. **As (III) adsorption on co-precipitated cobalt substituted ferrite nanoparticles.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 539, 2021.

MARUYAMA, J., YAMAMOTO, M., HASEGAWA, T., IWASAKI, S., SIROMA, Z., MINESHIGE, A. **Carbonaceous thin film coated on nanoparticle as fuel cell catalyst formed by one-pot hybrid physical-chemical vapor deposition of iron phthalocyanine.** *Electrochimica acta*, v. 90, p. 366-374, 2013.

MASUKU, M., NURE, J. F., ATAGANA, H. I., HLONGWA, N., NKAMBULE, T. T. I. **Advancing the development of nanocomposite adsorbent through zinc-doped nickel ferrite-pinecone biochar for removal of chromium (VI) from wastewater.** *Science of the Total Environment*, v. 908, 2024.

MATHAI, M. V., ISENHOUR, C., STEVIS, D., VERGRAGT, P., BENGTSSON, M., LOREK, S., MORTENSEN, L. F., COSCIEME, L., SCOTT, D., WAHEED, A., ALFREDSSON, E. **The Political Economy of (Un)Sustainable Production and Consumption: A Multidisciplinary Synthesis for Research and Action.** *Resources, Conservation and Recycling*, v. 167, 2020.

MKAWI, EM; AL-HADEETHI, Y.; ARKOOK, B.; BEKYAROVA, E. **Doping with Niobium Nanoparticles as an Approach to Increase the Power Conversion Efficiency of P3HT:PCBM Polymer Solar Cells.** *Materials*, v. 16, n. 2218, 2023.

MOHSINA, M., BHATTI, I. A., ASHAR, A., KHAN, M. W., FAROOQ, M. U., KHAN, H., HUSSAIN, M. T., LOOMBA, S., MOHIUDDIN, M., ZAVABETI, A., AHMADE, M., YOUSAF, M., MAHMOOD, N. **Iron-doped zinc oxide for photocatalyzed degradation of humic acid from municipal wastewater.** *Applied Materials Today*, v. 23, 2021.

MOHTAR, S.S.; AZIZ, F.; ISMAIL, A.F.; SAMBUDI, N.S.; ABDULLAH, H.; ROSLI, A.N.; OHTANI, B. **Impact of Doping and Additive Applications on Photocatalyst Textural Properties in Removing Organic Pollutants: A Review.** *Catalysts*, v. 11, n. 1160, 2021.

MOZGAWA, B., SOBAŃSKA, K., GRYBOŚ, J., & PIETRZYK, P. **Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystalline-amorphous composites for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> activation via Fenton-like and electroprotic processes – Proof of concept.** *Catalysis Today*, v. 384-386, p. 156–165, 2022.

MUNJALA, S., KHAREA, N., SIVAKUMARB, B., SAKTHIKUMAR, D. N. **Citric acid coated CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles transformed through rapid mechanochemical ligand exchange for efficient magnetic hyperthermia applications.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 477, p. 388 – 395, 2019.

NARSIMULU, D., PADMARAJ, O., SRINADHU, E. S., SATYANARAYANA, N. **Síntese, caracterização e propriedades elétricas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocristalino**

**mesoporoso como material de eletrodo negativo para aplicações de bateria de lítio.** J Mater Sci: Mater Electron, v. 28, p. 17208–17214, 2017.

NASCIMENTO, R. S., NETO, E. F. A., RIBEIRO, J. P., OLIVEIRA, A. G., BARROS, A. L., BARROS, F. C. F. **Processos oxidativos avançados: Fundamentos e aplicações em matrizes ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2017.

NASCIMENTO, S. F., DIAS, A. J. N., SILVA, G. M., CALDEIRA, H. S., LOURO, L. H. L., GONZALEZ, W. A. **Characterization of Niobia-alumina Deposited by the Sol-gel Process on Carbon Steel.** Materials Research, v. 21, n. 3, 2018.

NEVEU, S., BEE, A., ROBINEAU, M., TALBOT, D. **Size-Selective Chemical Synthesis of Tartrate Stabilized Cobalt Ferrite Ionic Magnetic Fluid.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 255, p. 293–298, 2002.

NIDHEESH, P.V., DIVYAPRIYA, G., TITCHOU, F. E., HAMDANI, M. **Treatment of textile wastewater by sulfate radical based advanced oxidation processes.** Separation and Purification Technology, v. 293, 2022.

NIELSEN, A. M., GARCIA, L. A. T., SILVA, K. J. S., SABOGAL-PAZ, L. P., HINCAPIÉ, M. M., MONTOYA, L. J., GALEANO, L., GALDOS-BALZATEGUI, A., REYGADAS, F., HERRERA, C., GOLDEN, S., BYRNE, J. A., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. **Chlorination for low-cost household water disinfection – A critical review and status in three Latin American countries.** International Journal of Hygiene and Environmental Health, v. 244, n.114004, 2022.

ÖBERG, T., BERGBÄCK, B., FILIPSSON, M. **Catalytic effects by metal oxides on the formation and degradation of chlorinated aromatic compounds in fly ash.** CHEMOSPHERE, v. 71, n. 6, p.1135-1143, 2008.

OLIVEIRA, H. A. L., GOMIDE, G., VIEIRA, C. A. M., GUERRA, A. A. A. M., DEPEYROT, J., CAMPOS, A. F. C. **Hybrid magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CTAB nanocomposites as efficient and reusable adsorbents for Remazol Brilliant Blue R dye.** Environmental Technology, DOI: <https://doi.org/10.1080/09593330.2022.2115946>.

OLIVEIRA, J. P. R., RIBAS, L. S., NÁPOLI, J. S., ABREU, E., DE TUESTA, J. L. D., GOMES, H. T., TUSSET, A. M., LENZI, G. G. **Green Magnetic Nanoparticles CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Nb<sub>5</sub>O<sub>2</sub> Applied in Paracetamol Removal.** Magnetochemistry, v. 9, 2023.

PANAGIOTOPOULOS, I., BASINA, G., ALEXANDRAKIS, V., DEVLIN, E., HADJIPANAYIS, G., COLAK, L., NIARCHOS, D., AND TZITZIOS, V. **Synthesis and Exchange Bias in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoO and Reverse CoO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Binary Nanoparticles.** J. Phys. Chem., C, v. 113, n. 33 p. 14609–14614, 2009.

PAN, C., BIAN, G., ZHANG, Y., LOU, Y., ZHANG, Y., DONG, Y., XU, J., ZHU, Y. **Efficient and stable H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production from H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> on BiPO<sub>4</sub> photocatalyst.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 316, 2022.

PACH, E., VERDAGUER, A. **Studying Ice with Environmental Scanning Electron Microscopy.** Molecules, v. 27, n. 258, 2022.

PATTERSON, A.L. **The Scherrer formula for X-ray particle size determination.** Phys. Rev., v. 56, p. 978-982, 1939.

PELLIKAINEN, P., EIKEBROKK, B., VAHALA, R. **Importance of process design on carbon footprint from drinking water treatment by enhanced coagulation-filtration.** Water Practice & Technology, v. 18, n. 11, 2023.

PHILLIPS, R., JOLLEY, K., ZHOU, Y., SMITH, R. **Influence of temperature and point defects on the X-ray diffraction pattern of graphite.** Carbon Trends, v. 5, 2021.

PHUONG, D. H. L., ALSAIARI, M., PHAM, C. Q., HIEU, N. H., PHAM, T. P. T., RAJAMOCHAN, N., PHAM, D. D., VO, D. V. N., TRINH, T. H., SETIABUDI, H. D., NGUYEN, D. L. T., NGUYEN, T. M. **Carbon dioxide reforming of methane over modified iron-cobalt alumina catalyst: Role of promoter.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 155, 2024.

PRADHAN, D., MOHANTY, L., SINGHAL, R., FALLETTA, E., DASH, S. K. **Sustainable and solar light assisted photocatalytic degradation of MB and MG dyes by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite.** Inorganic Chemistry Communications, v. 156, 2023.

QASIM, M., ASGHAR, K., DAS, D. **Preparation and characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Albumen nanoparticles for biomedical applications.** Ceramics International, v. 45, p. 24971-24981, 2019.

QUIROZ, M. A., BANDALA, E. R., MARTINEZ-HUITLE, C. A. **Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticide from Aqueous Media.** Pesticide Formulation Effects Fate. 2011.

RAI, R. K., MAKSOUD, W. A., MORLANÉS, N., HARB, M., AHMA, R., GENOVESE, A., HEDHILI, M. N., CAVALLO, L., BASSET, J. M. **Iron-Cobalt-based materials: An Efficient Bimetallic Catalyst for Ammonia Synthesis at Low Temperatures.** ACS Catal., v. 12, n. 1, p. 587–599, 2022.

RAMAKRISHNA, B. N., PASHA, A., KHASIM, S., MANJUNATHA, S. O. **LPG sensing behavior and dielectric properties of lanthanum doped cobalt-iron oxide nano ferrite sensors towards room temperature detection at ppb level.** Ceramics International, v. 49, n. 24, Part A, p. 40775-40786, 2023.

RAMAKRISHNA, B.N., PASHA, A. & KHASIM, S. **Improved broadband electromagnetic interference shielding and strain sensing properties of multifunctional reduced graphene oxide/iron–cobalt ferrite composites.** J Mater Sci: Mater Electron, v. 35, n. 4, 2024.

RAZALI, M. C.; WAHAB, N. A.; SUNAR, N.; SHAMSUDIN, N. H. **Existing Filtration Treatment on Drinking Water Process and Concerns Issues.** Membranes, v. 13, n. 285, 2023.

RENUKADEVI, S., JEYAKUMARI, A. P., **Rational design of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructures composites for high efficient visible-light photocatalysis for degradation of aqueous organic pollutants.** Inorganic Chemistry Communications, v. 118, n. 108047, 2020.

REZENDE, A. F., DE OLIVEIRA, M. C., RIBEIRO, R. A. P., MESQUITA, W. D., MARQUES, J. J., MAGALHÃES, N. F. S., LEMES, J. H. V., LONGO, E., GURGEL, M. F. C. **DFT Calculations for Structural, Electronic, and Magnetic Properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Oxide: The Role of Exchange-Correlation Functional.** Materials Research, v. 25, 2022.

REZENDE, C. C. **Síntese e caracterização de compósitos de nióbio e ferro; testes catalíticos como catalizadores na decomposição de azul de metileno.** 2012. 64 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

ROSSATO, A., OLIVEIRA, P. S., SAGRILLO, M. R. **Microalgas como aditivos de descontaminação de ambientes aquáticos: uma revisão.** Disciplinarum Scientia. Série: Naturais e Tecnológicas, v. 22, n. 2, p. 25-37, 2021.

SAFIAY, N. M., KHUSAIMI, Z., ASIB, N. A. M., RANI, R. A., AZHAR, N. E. A., HAMZAH, F., RUSOP, M. **Visible-Light photocatalysis using Nb-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles Synthesized via facile sol-gel method.** Proceedings of the 2019 ieee regional symposium on micro and nanoelectronics (rsm), p. 57-60, 2019.

SAHU, U. K., CHEN, J., MA, H., SAHU, M., K. MANDAL, S., LAI, B., PU, S. **As (III) removal from aqueous solutions using simultaneous oxidation and adsorption process by hierarchically magnetic flower-like  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C-don}$ @ $\text{MnO}_2$  nanocomposite.** J Environ Health SCI Engineer, v. 21, p. 47–61, 2023.

SALEEM, S., ASHIQ, M. N., MANZOOR, S., ALI, U., LIAQAT, R., ALGAHTANI, A., MUJTABA, S., TIRTH, V., ALSUHAIBANI, A. M., REFAT, M. S., ALI, A., ASLAM, M., ZAMAN, A. **Analysis and characterization of opto-electronic properties of iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) with transition metals (Co, Ni) for the use in the photodetector application.** Jornal Of Materials Research and Technology, v. 25, p. 6150-6166, 2023.

SAMANTARAY, M. K., D'ELIA, V., PUMP, E., FALIVENE, L., HARB, M., CHIKH, S. O., CAVALLO, L., BASSET, J-M. **The Comparison between Single Atom Catalysis and Surface Organometallic Catalysis.** Chemical Reviews, v. 120, n. 2, p. 734-813, 2020.

SANTANA, R. R., ALBUQUERQUE, R. V. T. **Efeito do teor de óxido de cério nas propriedades redutivas da hematita obtida por coprecipitação dos precursores metálicos.** Exatas Online, v. 10, n.1, p. 1-5, junho de 2019.

SANTANA, V. S., ALBERTON, A. L., CAMARGO, R., MACHADO, F. **Influence of luminous intensity on textile effluent photodegradation.** Acta Scientiarum. Technology, v. 27, n. 1, p. 1-6, 2005.

SANTOS, D. P. B.; ALBUQUERQUE, C. T. S.; RODRIGO V. T. De. **Preparação, Caracterização e Avaliação Catalítica do Sistema  $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  na Reação de Oxidação do Corante Azul de Metileno via Reação de Fenton.** Quím. Nova, v. 6, n. 2, p. 1-10; 2015.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química: teoria e exercícios.** Rio de Janeiro: Synergia, 2010.

SCHUMANN, J., BAO, Y., HANNAGAN, R. T., SYKES, E. C. H., STAMATAKIS, M., MICHAELIDES, A. **Periodic trends in adsorption energies around single-atom alloy active sites.** The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021.

SELIEM, A. F., MOHAMMED, A. Y. A., ATTIA, A., AHMAD, N., AMAN, S., IBRAHIM, M. M. **Development of Nb-Doped  $\text{BiFeO}_3$  via Hydrothermal Method for Photocatalytic Degradation of Rhodamine B (RhB) Dye.** JOM, v. 76, p. 408–417, 2024.

SEM, S. K., MANIR, M. S., DUTTA, S., ALI, M. H., KHAN, M. N. I., MATIN, M. A., **Hakim, M. A. Influence of total absorbed dose of Co-60  $\gamma$ -radiation on the properties of h-MoO<sub>3</sub> thin films.** Thin Solid Films, v. 693, n. 137700, 2020.

SHAHID, M., ABBASI, M., YAQOOB, M., HAQUE, R. A., IQBAL, M. A. **Techniques in the synthesis of organometallic compounds of Hafnium.** Reviews in inorganic chemistry, v. 42, n. 1, p. 89-120, 2021.

SHAFI, P. M., BOSE, A. C. **Impacto de defeitos cristalinos e tamanho no alargamento da linha de raios X: Uma abordagem fenomenológica para nanocristais tetragonais de SnO<sub>2</sub>.** AIP Advances, v. 5, n. 5, p. 2158-3226, 2015.

SHARIFIANJAZIA, F., MORADIB, M., PARVINA, N., NEMATIB, A., RADIC, A. J., SHEYSID, N., ABOUCHENARIE, A., MOHAMMADID, A., KARBASIF, S., AHMADIG, Z., ESMAEILKHANIANA, A., IRANI, H., PAKSERESHTI, A., SAHMANIJ, S., ASL, M. S. **Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles doped with metal ions: A review.** Ceramics International, v. 46, p. 18391-18412, 2020.

SHEPPARD, L. R., ATANACIO, A. J., BAK, T., NOWOTNY, J., PRINCE, K. E. **Application of Secondary Ion Mass Spectrometry in Studies of Niobium Segregation in Niobium-Doped Titanium Dioxide.** J. Aust. Ceram. Soc., v. 43, n. 2, p. 92-97, 2007.

SHEN, Y., CHEN, L., ZHANG, L., HAN, W., JIANG, M., ZHENG, H. **Nitrogen fixation from air at normal temperature and pressure via Cobalt-iron photocatalyst day and night.** Molecular Catalysis, v. 518, 2022.

SHENG, J., HAN, I., YING, X. **Recovery of Protein from High-Concentration Cheese Wastewater and Subsequent Coagulation-Flocculation Treatment.** KSCE Journal of Civil Engineering v. 26, n. 4, p. 1553-1559, 2022.

SHIRSATH, S. E., LIU, X., YASUKAWA, Y., LI, S., MORISAKO, A. **Switching of magnetic easy-axis using crystal orientation for large perpendicular coercivity in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film.** Scientific reports, v. 6, 2016.

SILVA, G. C. M. **Impactos socioambientais da exploração de Nióbio: Araxá (MG).** 2019. 93 p. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Universidade de São Paulo - SP, 2019

- SILVIA, J. C. M. **Preparação e caracterização de catalisadores mesoporosos modificados do tipo mcm-41**. 2009. 72 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- SILVA, R. S., NASCIMENTO, M. **Nióbio: metalurgia extrativa, industrialização e perspectivas**. Brazilian Journal of Development, v. 8, n. 6, 2022.
- SOHRABI, M. R., GHAVAMI, M. **Comparison of Direct Yellow 12 dye degradation efficiency using UV/semiconductor and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/semiconductor systems**. Desalination, v. 252 n. 1-3, p. 157–162, 2010.
- SONG, S., LE-CLECH, P., SHEN, Y. **Microscale fluid and particle dynamics in filtration processes in water treatment: A review**. Water Research, v. 233, n. 119746, 2023.
- SOMASHEKARA, D., MULKY, L. **Sequestration of Contaminants from Wastewater: A Review of Adsorption Processes**. CBEN, v. 10, p. 491-509, 2023.
- SUN, C., LI, H., CHEN, L. **Nanostructured ceria-based materials: Synthesis, properties, and applications**. Energy & Environmental Science, v. 5, n. 9, p. 8475-8505, 2012.
- SUN, J., MU, Q., KIMURA, H., MURUGADOSS, V., HE, M., DU, W., HOU, C. **Oxidative degradation of phenols and substituted phenols in the water and atmosphere: a review**. Adv Compos Hybrid Mater, v. 5, p. 627–640, 2022.
- SUN, X., JIANG, S., HUANG, H., LI, H., JIA, B., MA, T. **Solar Energy Catalysis**. Angew. Chem. Int. Ed., v. 61, 2022,
- TABESH, F., MALLAKPOUR, S., HUSSAIN, C. M. **Recent advances in magnetic semiconductor ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoceramics: History, properties, synthesis, characterization, and applications**. Journal of Solid State Chemistry, v.322, n. 123940, 2023.
- TANG, Z., ZHAO, P., WANG, H., LIU, Y., BU, W. **Biomedicine Meets Fenton Chemistry**. Chemical Reviews, v.121, n. 4, p. 1981–2019, 2021.
- TASSEL, P. R. V., VIOT, P., TARJUS, G., RAMSDEN, J. J., TALBOT, J. **Enhanced Saturation Coverages in Adsorption-Desorption Processes**. The Journal of Chemical Physics, v. 112, n. 3, 2000.

THOMAS, N., DIONYSIOU, DD, & PILLAI, SC. **Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances.** Journal of Hazardous Materials, v. 404, 2021.

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., OLIVIER, J. P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J. AND SING, K. S.W. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).** Pure and Applied Chemistry, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

TKACHENKO, O., ROSA, D. S., VIRGILI, A. H., VASCONCELLOS, M. A. Z., COSTA, T. M. H., ARENAS, L. T., DEON, M., BENVENUTTI, E. V., MENEZES, E. W. **Magnetic and Mesoporous Silica Niobia Material as Modifier of Carbon Paste Electrode for p-Nitrophenol Electrochemical Determination.** J. Braz. Chem. Soc., v. 32, n. 3, p. 609-617, 2021.

TRAN, H.N. **Adsorption Technology for Water and Wastewater Treatments.** Water, v. 15, n. 2857, 2023.

TRONCOSO, F. D., TONETTO, G. M. **Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> monolith as an efficient and reusable catalyst for textile wastewater treatment.** Sustainable Environment Research, v. 31, n. 35, 2021.

ULPE, A. C., BAUERFEIND, K. C. L., GRANONE, L. I., ARIMI, A., MEGATIF, L., DILLERT, R., WARFSMANN, S., TAFFA, D. H., WARK, M., BAHNEMANN, D. W., BREDOW, T. **Photoelectrochemistry of ferrites: theoretical predictions vs. Experimental results.** Z Phys Chem., v. 234, n. 4, p. 719-76, 2020.

WANG, J., LIN, W., & SU, W. **Role of oxygen vacancies in heterogeneous catalysis.** Chinese Journal of Catalysis, v. 39, n. 4, p. 711-720, 2018.

WEI, Z., DONG, X., ZHENG, N., WANG, Y., ZHANG, X., & MA, H. **Novel visible-light irradiation niobium-doped BiOBr microspheres with enhanced photocatalytic performance.** Journal of Materials Science, v. 55, n. 35, p. 16522–16532, 2020.

WELTER, N., SILVESTRI, J. L. S., SÁNCHEZ, P. I. Z., MEJÍA, A. C. C., CARISSIMI, E. **Preparation of a new green composite based on chitin biochar and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for photo-Fenton degradation of Rhodamine B.** Journal of Alloys and Compounds, v. 901, 2022.

WÓJCIK, N. A., WOLFF, S., KARCZEWSKI, J., RYL, J., ALI, S. **Effect of crystallinity on structural, thermal, and in vitro dissolution properties of Na<sub>2</sub>O-CaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass-ceramics.** Journal of the European Ceramic Society, v. 43, 2023.

WONDIMU, M., GONFA, G. **Fresh water resource, scarcity, water salinity challenges and possible remedies: A review.** Heliyon, v. 9, 2023.

WU, Q., SIDDIQUE, M. S., YANG, Y., WU, M., KANG, L., YANG, H. **Facile and scalable synthesis of Fe-based metal organic frameworks for highly efficient photo-Fenton degradation of organic contaminants.** Journal of Cleaner Production, v. 374, n. 10, 2022.

XIAO, H., MING, Q., HONG, W., XIN, Y., HAI-YUN, S., XIAN-FENG, S., YONG, Y., YONG-WANG, L. **Effect of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  content on the  $\text{CO}_2$  selectivity of iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis.** J. Fuel. Chem. Technol, v. 51, n. 2, p. 155–164, 2023.

XU, M., DU, Z., LIANG, H., YANG, Y., LI, Q., WAN, Z., YANG, X. **Adsorption and foaming properties of edible egg yolk peptide nanoparticles: Effect of particle aggregation.** Current Research in Food Science, v. 4, p. 270-278, 2021.

YANG, J., FU, L., WU, F., CHEN, X., WU, C., WANG, Q. **Recent Developments in Activated Carbon Catalysts Based on Pore Size Regulation in the Application of Catalytic Ozonation.** Catalysts, v. 12, n. 10, 2022.

YU, L., SONG, Y. HONG, S., XU, Z., ZHENG, S. PARK, J. Y. **Influence of Doping of Niobium Oxide on the Catalytic Activity of  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  for CO Oxidation.** Topics in Catalysis, v. 67, p. 934–943, 2024.

YU, R., ZHAO, J., ZHAO, Z., CUI, F. **Copper substituted zinc ferrite with abundant oxygen vacancies for enhanced ciprofloxacin degradation via peroxymonosulfate activation.** Journal of Hazardous Materials, v. 390, 2020.

ZAITSEV, S. V., MOON, J., TAKAGI, H., AWANO, M. **Preparation and characterization of nanocrystalline doped  $\text{TiO}_2$ .** Advanced Powder Technology, v. 11, p. 211-220, 2000.

ZAKIA, N., HADOUDI, N. CHARKI, A., BENSITEL, N., OUARGHI, H. E., AHAMDI, H., AHAR, M. **Advancements in the chemical treatment of potable water and industrial wastewater using the coagulation–flocculation process.** Separation Science And Technology, V. 58, p. 2619–2630, 2023.

ZHANG, C., BHOYATE, S., ZHAO, C., KAHOL, P. K., KOSTOGLU, N., MITTERER, C., HINDER, S. J., BAKER, M. A., Constantinides, G., Polychronopoulou, K., Rebholz, C., Gupta, R. K. **Electrodeposited Nanostructured**

**CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for Overall Water Splitting and Supercapacitor Applications.** Catalysts, v. 9, n. 176, 2019.

ZHANG, H., XING, L., LIANG, H. REN, J., DING, W., WAN, Q., GENG, Z., XU, C. **Efficient removal of remazol brilliant blue R from water by a cellulose-based activated carbon.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 207, p. 254-262, 2022.

ZHANG, K.; SUMITA; LI, C.; SUN, C.; MARMIER, N. **A Review of the Treatment Process of Perfluorooctane Compounds in the Waters: Adsorption, Flocculation, and Advanced Oxidative Process.** Water, v. 14, n. 2692, 2022.  
<https://doi.org/10.3390/w14172692>

ZHANG, M., DONG, H., ZHAO, L., WANG, D., MENG, D. **A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective.** Science of The Total Environment., v. 670, p. 110-121, 2019.

ZHANG, Q., SUN, X., DANG, Y., ZHU, J-J, ZHAO, Y., XU, X., ZHOU, Y. **A novel electrochemically enhanced homogeneous PMS-heterogeneous CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synergistic catalysis for the efficient removal of levofloxacin.** Journal of Hazardous Materials, v. 424, n. 127651, 2021.

ZHOU, Z., ZHANG, Y., WANG, Z., WEI, W., TANG, W., SHI, J., XIONG, R. **Electronic structure studies of the spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by X-ray photoelectron spectroscopy.** Applied Surface Science, v. 254, p. 6972-6975, 2008.

ZHU, Y., ZHU, R., XI, Y., ZHU, J., ZHU, G., HE, H. **Strategies for Enhancing the Heterogeneous Fenton Catalytic Reactivity: A review.** Applied Catalysis B: Environmental. v. 255, 2019.

**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE  
DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 19 de Fevereiro de 2025.

Assinatura do/a discente:

---

Programa:

Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ

---

Nome completo:

Jéssica de Souza Ferreira

---

Título do Trabalho:

Influência do Nióbio como Dopante em Catalisadores Bimetálicos FeCo e FeZn Para a

Degradação do Corante RBBR: Síntese, Caracterização e Desempenho

---

Nível: ( ☒ ) Mestrado ( ☐ ) Doutorado

Orientador/a:

Alex Fabiano Cortez Campos

---