

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
(PPGE3M)

**SÍNTESE DE Fe⁰ PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO E SUA
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, MAGNÉTICA E DE PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS.**

Rosana Alessandra Kaufmann
Engenheira Ambiental

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, RS
2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
(PPGE3M)

**SÍNTESE DE Fe⁰ PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO E SUA
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, MAGNÉTICA E DE PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS.**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre, RS

2023

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientador: Prof. Dr. Tiago Bender Wermuth

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Sabrina Arcaro

Profa. Dra. Adriane Lawisch Rodriguez

Prof. Dr. Fernando Machado Machado

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha família, meus pais Rogério e Louvane, e ao meu namorado Matheus Fleck, obrigada por todo o apoio e carinho durante esse período.

Agradeço de coração ao meu orientador Carlos Pérez Bergmann pela orientação e toda a compreensão durante a realização deste trabalho.

Agradecimento especial ao meu corientador Tiago Bender Wermuth pelos ensinamentos repassados a mim, pela paciência e essencialmente pela compreensão durante o decorrer do desenvolvimento do trabalho.

Agradecimento especial a Tania Baseggio pela ensinamentos a mim repassados e pela excelente acolhida no Lacer. A Ana Paula Garcia pela ajuda e ensinamentos a mim repassados. E a minha grande amiga Tailane Hauschild pelas palavras de conforto e acolhida em sua casa no decorrer das atividades práticas deste trabalho.

Agradeço ao Fabrício Ravello Mariosi pela ajuda na interpretação dos resultados deste trabalho e pela disposição em ajudar sempre que necessário.

Agradecimento especial a Prof^a. Adriane Lawisch Rodriguez pela disponibilização da estrutura do laboratório da Engenharia Ambiental da UNISC para o auxílio na parte prática deste trabalho.

Por fim, agradeço aos meus amados avós paternos, os quais partiram deste mundo durante a realização deste trabalho, amarei vocês eternamente e foi por vocês que nas horas mais difíceis busquei forças para continuar e não desistir de realizar esse grande sonho.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por financiar parte desta pesquisa através da bolsa de estudos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivos geral.....	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Nanotecnologia.....	16
3.2 Nanopartículas de Fe ⁰	17
3.2.1 Métodos de síntese.....	19
3.1.1.1 Coprecipitação.....	20
3.2.2 Propriedades das nanopartículas.....	23
3.2.2.1 Propriedades magnéticas.....	23
3.3 Processos oxidativos avançados (POAs).....	26
3.3.1 Fotocatálise heterogênea.....	27
3.3.1.1 Processo fenton.....	28
3.3.1.2 Processo foto-fenton.....	29
3.4 Antibiótico sulfametoxazol (SMX).....	30
4 METODOLOGIA.....	33
4.1 Materiais.....	33
4.1.1 Reagentes utilizados na síntese das nFe ⁰	33
4.2 Método de síntese.....	34
4.3 Caracterização das nanopartículas de Fe ⁰	35
4.3.1 Análise microestrutural.....	35
4.3.1.1 Morfologia (MET).....	35
4.3.1.2 Área Superficial Específica (BET).....	35
4.3.2 Caracterização magnética.....	35
4.3.2.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM).....	35
4.3.2.2 Espectrometria Mössbauer.....	36
4.3.3 Caracterização de propriedades fotocatalíticas.....	36
4.3.3.1 Avaliação dos Produtos de Degradação.....	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
5.1 Síntese e caracterização microestrutural.....	38
5.1.1 Morfologia (MET).....	40

5.1.2 Área Superficial Específica (BET).....	43
5.2 Caracterização de propriedades magnéticas.....	45
5.2.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM).....	45
5.2.2 Espectrometria Mössbauer.....	47
5.3 Propriedades Fotocatalíticas.....	49
5.3.1 Avaliação dos produtos de degradação do SMX.....	51
6 CONCLUSÃO.....	54
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	56
REFERÊNCIAS.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Histórico das publicações na base de dados do <i>Science direct</i> (https://www.sciencedirect.com/journal , extraído em março de 2023), referente aos últimos 10 anos, abordando as $n\text{Fe}$, $n\text{Fe}^0$ como fotocatalisadores em um processo foto-Fenton na degradação do antibiótico sulfametoxazol.	13
Figura 2 - Distribuição dos componentes das $n\text{Fe}^0$. Adaptado de [33].....	18
Figura 3 – Métodos de sínteses de nanopartículas. Adaptado de [48].....	20
Figura 4 – Imagens por microscopia eletrônica de transmissão de $n\text{Fe}^0$, sintetizadas por coprecipitação. Fonte: [50]	22
Figura 5 – Imagens por microscopia eletrônica de transmissão de: (a) uma única partícula e (b)–(d) agregados de partículas de ferro. Fonte: [51].....	23
Figura 6 – Classificação dos materiais magnéticos. Adaptado de [52]	25
Figura 7 – Características do loop de histerese (H_c , M_s e M_r) de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos, paramagnéticos, diamagnéticos. Adaptado de [58].	25
Figura 8 – Estrutura química do SMX. Fonte: [87]	31
Figura 9 – Fluxograma experimental. Fonte: Autor, 2022.	33
Figura 10 – Reator usada para realizar os ensaios de degradação. Fonte: [93].....	36
Figura 11 – Presença do Fe^0 nas condições de síntese de razões molares 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5.	39
Figura 12 - Imagens de MET das amostras 1:2 (a), 1:3 (b), 1:4 (c) e 1:5 (d)	41
Figura 13 – Diâmetro médio (MET) e tamanho de cristalito (DRX) das NPs.....	42
Figura 14 –Área superficial das $n\text{Fe}^0$ através das análises BET e MET-SSA em relação ao tamanho de cristalito das amostras.....	45
Figura 15 - Curvas de histereses das amostras de $n\text{Fe}^0$ sintetizadas.	46
Figura 16 - Espectros Fe-Mössbauer das $n\text{Fe}^0$, sintetizadas em diferentes condições de razões molares.....	49
Figura 17 – Decaimento da concentração (%) de SMX submetido à fotocatalise com o uso de $n\text{Fe}^0$ sintetizada nas condições 1:5.	50
Figura 18 – Curvas de decaimento dos produtos de degradação do SXM por fotocatalise utilizando-se $n\text{Fe}^0$, sintetizada na condição 1:5.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Versatilidade do uso das $n\text{Fe}^0$	19
Tabela 2 – Exemplos de síntese de $n\text{Fe}^0$ pelo método de coprecipitação.	21
Tabela 3 – Exemplos de $n\text{Fe}^0$ usadas como catalisadores em processos foto-Fenton	30
Tabela 4 – Exemplos de uso de $n\text{Fe}^0$ para degradar SMX	32
Tabela 5 – Reagentes utilizados na síntese das $n\text{Fe}^0$	34
Tabela 6 – Razões estequiométricas das sínteses das $n\text{Fe}^0$	34
Tabela 7 - Parâmetros cristalográficos das amostras e estimativa do tamanho de cristalito.	39
Tabela 8 – Diâmetros das NPs.....	42
Tabela 9 – Resultados das análises por VSM das amostras de $n\text{Fe}^0$ sintetizadas. ..	46
Tabela 10 – Valores de M_s e H_c reportados na literatura.	47
Tabela 11 - Identificação das amostras e resumo das fases.....	48
Tabela 12 – Identificação dos produtos de degradação	52

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

POAs – Processos oxidativos avançados

nFe⁰ – Nanopartículas de ferro com valência zero

NMs - Nanomateriais

NPs – Nanopartículas

Fe – Ferro

Fe⁰ – Ferro com valência zero

SMX – Sulfametoxazol

DRX – Difração de raio-x

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

VSM – Magnetometria de amostra vibrante

M_s – Magnetização de saturação

M_r – Magnetização de remanescente

H_c – Coercividade

RESUMO

O presente trabalho visou sintetizar nanopartículas de ferro com valência zero ($n\text{Fe}^0$) pelo método de coprecipitação. Borohidreto de sódio e cloreto de ferro foram utilizados respectivamente como reagente redutor e fonte de íons ferrosos. As nanopartículas obtidas tiveram sua microestrutura, propriedade magnética e atividade fotocatalíticas caracterizadas com o objetivo de observar a influência do teor de agente redutor nos produtos obtidos. A atividade fotocatalítica das nanopartículas foi avaliada por meio de uma reação semelhante (sem adição de peróxido de hidrogênio) ao foto-Fenton. O antibiótico sulfametoxazol (SMX), que possui características recalcitrantes, foi exposto às nanopartículas sobre irradiação de luz UV. Medidas de difração de raios X exibiram reflexões características de nanopartículas de ferro nos planos (110) e (200), e exibiram também reflexões correspondentes a óxidos de ferro, como magnetita. As $n\text{Fe}^0$ apresentaram um tamanho de cristalito entre 8,07 e 14,51nm, que foram confirmados por imagens de MET. Nesse sentido, foi observada uma diminuição do tamanho de cristalito, tanto para excesso, quanto para falta de reagente redutor, porém, nas condições de falta de reagente redutor, o teor de ferro das amostras diminuiu. Foi constatado que nas condições de excesso ou de falta de agente redutor, o tamanho das partículas foi menos homogêneo. Quanto às propriedades magnéticas, os valores de H_c variaram de 155 até 463 Oe e, para a magnetização, a variação foi entre 25,7 e 98,48 emu.g^{-1} . As propriedades magnéticas mudaram conforme o tamanho de cristalito e a cristalinidade das amostras. Deste modo, selecionou-se a síntese com os melhores resultados, submetendo-a a ensaios fotocatalíticos. Nestes ensaios, as $n\text{Fe}^0$ apresentaram excelente potencial de degradação do antibiótico SMX (99,98%) no tempo de 60min. Foi realizado um estudo na literatura sobre os produtos de degradação do SMX. Neste, obteve-se que a mineralização final não foi alcançada. Com estes resultados, observou-se que a síntese por coprecipitação na condição de excesso de reagente redutor propiciou a obtenção de $n\text{Fe}^0$ como agente eficiente para a degradação do antibiótico sulfametoxazol, mas é necessário maior de tempo de reação ou maior quantidade de $n\text{Fe}^0$ para mineralização completa dos produtos de degradação.

Palavras-chaves: nanopartículas de ferro com valência zero, coprecipitação, foto-Fenton, antibióticos, sulfametoxazol.

ABSTRACT

The present work aimed to synthesize zero valence iron nanoparticles ($n\text{Fe}^0$) by the coprecipitation method. Sodium borohydride and iron chloride were used respectively as reducing reagent and source of ferrous ions. The obtained nanoparticles had their microstructure, magnetic property and photocatalytic activity characterized in order to observe the influence of the reducing agent content in the obtained products. The photocatalytic activity of the nanoparticles was evaluated using a similar reaction (without addition of hydrogen peroxide) to photo-Fenton. The antibiotic sulfamethoxazole (SMX), which has recalcitrant characteristics, was exposed to nanoparticles under UV light irradiation. X-ray diffraction measurements exhibited reflections characteristic of iron nanoparticles in the (110) and (200) planes, and also exhibited reflections corresponding to iron oxides such as magnetite. The $n\text{Fe}^0$ showed a crystallite size between 8.07 and 14.51 nm, which was confirmed by TEM images. In this sense, a decrease in the crystallite size was observed, both for excess and for lack of reducing reagent, however, in the conditions of lack of reducing reagent, the iron content of the samples decreased. It was found that under conditions of excess or lack of reducing agent, the size of the particles was less homogeneous. As for magnetic properties, H_c values varied from 155 to 463 Oe and, for magnetization, the variation was between 25.7 and 98.48 emu.g^{-1} . The magnetic properties changed according to the crystallite size and crystallinity of the samples. Thus, the synthesis with the best results was selected, submitting it to photocatalytic tests. In these assays, the $n\text{Fe}^0$ showed excellent degradation potential of the antibiotic SMX (99.98%) in the time of 60 min. A study was carried out in the literature on the degradation products of SMX. In this case, it was found that the final mineralization was not achieved. With these results, it was observed that the syntheses by coprecipitation in the condition of excess of reducing reagent provided the obtainment of $n\text{Fe}^0$ as an efficient agent for the degradation of the antibiotic sulfamethoxazole, but a longer reaction time or a greater amount of $n\text{Fe}^0$ is necessary for complete mineralization of degradation products.

Keywords: zero-valent iron nanoparticles, coprecipitation, photo-Fenton, antibiotics, sulfamethoxazole.

1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional impulsiona o aumento da demanda por recursos básicos como fontes hídricas limpas, alimentos e demais necessidades consideradas básicas para a continuidade da evolução humana. Com isso o desenvolvimento de novas tecnologias tornou-se cada vez mais necessário para facilitar o suprimento de tais demandas pela indústria [1]. Ocorre que dentro do processo de desenvolvimento de novas tecnologias, muitas vezes não se faz o devido controle dos resíduos produzidos, levando então ao aumento do passivo ambiental, ou seja, são gerados os chamados impactos ambientais em nosso ecossistema. Com isso, a produção de novos recursos pode ser prejudicada devido à limitação e disponibilidade dos nossos recursos naturais.

Atualmente, um dos recursos mais atingidos são as fontes hídricas. Conforme pesquisas recentes [2]–[4], a qualidade destas vem se deteriorando com a geração de poluentes. No decorrer da industrialização, diferentes resíduos industriais foram surgindo. Pela característica química, alguns desses resíduos podem ser encontradas em pequenas concentrações nos efluentes das indústrias e possivelmente não serão degradadas nos processos convencionais de tratamento de águas. Considerando a importância da água para as nossas necessidades básicas, faz-se necessário o desenvolvimento de novas técnicas aplicadas ao tratamento de águas e efluentes ou aprimorar as técnicas atuais, para que dessa forma as substâncias poluentes presentes nos nossos recursos hídricos sejam efetivamente degradadas.

Os métodos de tratamento convencionais não podem garantir a remoção de 100% dessas substâncias, conhecidas como poluentes de preocupação emergente, uma vez que uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos se concentra na remoção de poluentes comumente encontrados na água em altas concentrações [5].

Dessa forma, entende-se que, em decorrência das limitações apresentadas por tais métodos, os processos de tratamento devem ser otimizados para que sejam capazes de remover essas substâncias em pequenas quantidades. Uma alternativa que tem se mostrado eficiente neste quesito é a utilização dos processos oxidativos avançados, conhecidos por POAs [6].

Estes estão tornando-se alternativas cada vez mais solicitadas, pois permitem a degradação de compostos não biodegradáveis/tóxicos. Têm como princípio a produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) por meio de reações com oxidantes, tais como: peróxido de hidrogênio ou ozônio, irradiação UV-vis e catalisadores, incluindo íons metálicos ou semicondutores [7]. Entre os diversos tipos de POAs existentes, as técnicas fotocatalíticas demonstraram ser favoráveis para o tratamento de água. Estas são conhecidas por aumentar a velocidade das fotoreações por meio da utilização de uma combinação de luz e um catalisador [8]. A reação de Fenton, bem estabelecida e amplamente utilizada na remediação ambiental, gera grandes quantidades de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) por meio da ativação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em faixas de pH ácido ou alcalino [9]. O sistema Fenton heterogêneo usando catalisadores sólidos, como materiais à base de ferro, que têm sido extensivamente estudados, pode resolver os problemas acima mencionados no sistema Fenton homogêneo [9], [10].

Entretanto, as reações de Fenton homogêneas são menos eficientes porque requerem alto teor de ferro (50–80 ppm), atividade de pH limitada e desativação. Isso desviou a atenção para o desenvolvimento de processos Fenton heterogêneos. Assim, os processos Fenton heterogêneos têm sido desenvolvidos como uma alternativa atraente para o sistema homogêneo. Durante o processo, as reações ocorrem nos sítios ativos na superfície do catalisador, o que evita a lixiviação. Além das limitações da reação de Fenton homogênea, conforme discutido acima, o meio ácido é necessário para que essas reações ocorram [11].

Catalisadores à base de ferro (Fe) estão sendo muito utilizados em POAs heterogêneos para degradar eficientemente poluentes orgânicos, a alta procura se deve ao fato de sua compatibilidade ambiental e custo-benefício [12]. Nas últimas décadas, as nanopartículas de ferro têm sido bastante estudadas na remediação ambiental em razão das suas características únicas. Em comparação com os catalisadores convencionais, as nanopartículas de ferro não só têm elevada área de superfície específica, como também tem a capacidade de oxidar e reduzir vários poluentes [13]. Nanopartículas de ferro têm sido empregadas para a remediação de poluentes orgânicos e inorgânicos em águas, solos e sedimentos poluídos. A escolha pelas nanopartículas de Fe^0 ($n\text{Fe}^0$) se deve ao fato de que estas têm sido amplamente empregadas para remediação de águas subterrâneas e tratamento de águas residuais

em decorrência de sua alta reatividade, alta capacidade de adsorção e não toxicidade ao meio ambiente [14].

As partículas de ferro de valência zero em nanoescala (nZVI, nFe⁰) têm sido extensivamente estudadas nos últimos tempos como um material inovador para a degradação de antibióticos presentes nos ambientes aquáticos [15].

A Figura 1 mostra como o uso para esse fim de nFe vêm constantemente aumentando. A mesma tendência é observada no interesse pelas nFe⁰. Essa constante evolução está aparentemente associada aos benefícios de sua aplicação. Para Tang *et al.* [16], as nFe⁰ possuem excelente potencial de redução de contaminantes e tamanho reduzido, o que o torna um excelente adsorvente para remoção de poluentes da água.

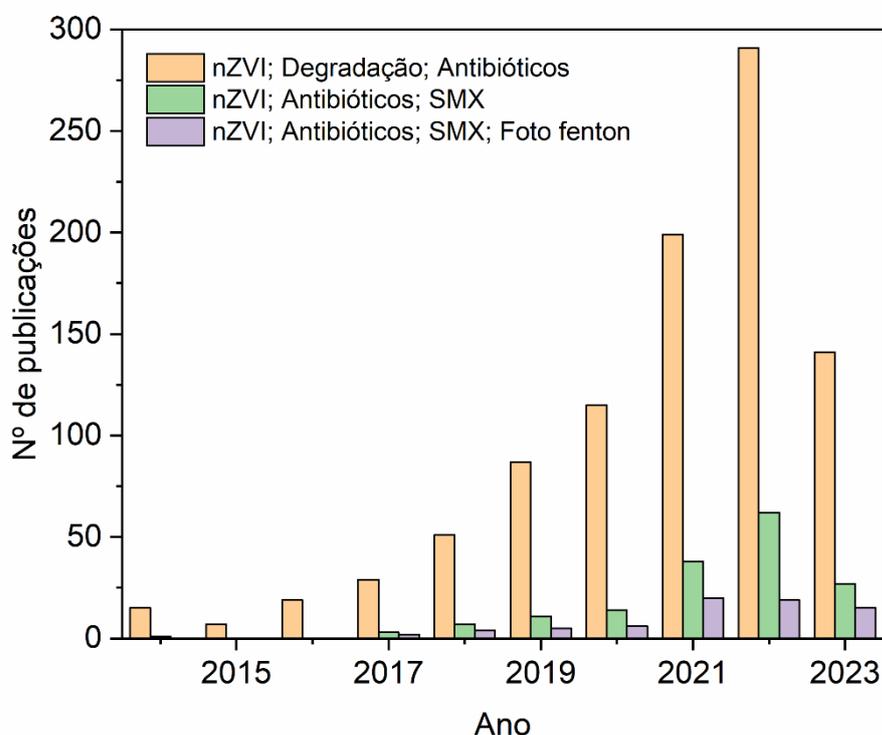


Figura 1 - Histórico das publicações na base de dados do *Science direct* (<https://www.sciencedirect.com/journal>, extraído em março de 2023), referente aos últimos 10 anos, abordando as nFe, nFe⁰ como fotocatalisadores em um processo foto-Fenton na degradação do antibiótico sulfametoxazol.

Deste modo, considerando a extensa aplicabilidade das nFe⁰ nos últimos anos, assim como as vantagens que o processo Fenton pode oferecer na degradação de poluentes de preocupação emergentes, esse trabalho visa obter nanopartículas de

Fe⁰ por meio da síntese por coprecipitação e caracterizá-las quanto à sua microestrutura, e sua resposta a testes de atividade fotocatalítica para a degradação do antibiótico sulfametoxazol.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAL

Os objetivos deste trabalho é investigar a síntese de Fe^0 pelo método de coprecipitação e posteriormente realizar sua caracterização microestrutural, magnética e de propriedades fotocatalíticas aplicadas na degradação do antibiótico sulfametoxazol.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo proposto, foi necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

- I. Avaliar o método de síntese por coprecipitação através da caracterização da estrutura das nanopartículas obtidas na síntese por coprecipitação caracterizando os produtos da síntese quanto às fases presentes, morfologia, tamanho de cristalito e área superficial específica;
- II. Avaliar a influência das sínteses com excesso e falta de reagente redutor nas propriedades magnéticas;
- III. Utilizar um reator fotocatalítico com fluxo semi-contínuo para avaliar a eficiência das nanopartículas obtidas na aplicação em processos fotocatalíticos na degradação do antibiótico sulfametoxazol e avaliar os produtos de degradação formados durante o processo de degradação do sulfametoxazol.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NANOTECNOLOGIA

Segundo a norma ISO TC 229 Nanotechnologies [17], a nanotecnologia é definida como a:

1. Compreensão e controle da matéria e processos em nanoescala, tipicamente, mas não exclusivamente, abaixo de 100 nanômetros em uma ou mais dimensões, onde o conjunto de fenômenos tamanho-dependentes geralmente possibilita novas aplicações.
2. Utilização de propriedades de nanomateriais que diferem das propriedades de átomos individuais, moléculas e macromateriais (*bulk*), criando materiais e/ou aparelhos melhores, e sistemas que explorem estas novas propriedades.”

É considerada um dos ramos da ciência mais promissores que ganha a cada dia mais atenção mundial nas pesquisas no século XXI. Esse fato se deve à síntese de nanopartículas possibilitar a produção de materiais com propriedades únicas e inusitadas, como alta reatividade, área de superfície, sensibilidade óptica, estabilidade, entre outros, devido ao seu pequeno tamanho. Nos últimos anos, o uso da nanotecnologia tem apresentado seu potencial para contribuir na solução de uma das grandes questões do mundo moderno, seja para o tratamento de águas residuais, ou aplicação nas áreas como Biomedicina, diagnóstico de doenças, terapêutica, agricultura e alimentação, nanofertilizantes, petróleo, gás, têxtil e cosméticos e embalagens [18]–[23].

Nanopartículas (NPs) são materiais sintetizados em escala nanométrica com uma das suas dimensões menor que 100 nm. Podem se dividir em diferentes grupos de acordo com as suas propriedades, formas ou tamanhos [24].

Os nanomateriais (NMs) podem ter formas, como nanobastões, nanopartículas, nanofolhas que podem ser caracterizados com base em sua dimensionalidade [21], zero-dimensional (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) e tridimensional (3D) [25]. NMs metálicos pertencem ao grupo zero-dimensional (0D) e são sintetizados a partir de metais como prata, cobre, ferro, zinco, titânio. Os nanocompósitos são materiais que se anexam nas NPs em uma matriz de materiais padrão, com o intuito

de aprimorar as propriedades como resistência mecânica, tenacidade e condutividade elétrica ou térmica. Os NMs cerâmicos abrangem os materiais tidos inorgânicos e não-metálicos [26].

Dependendo do tipo, as NPs podem apresentar propriedades únicas, podendo ser ópticas, magnéticas, antimicrobianas, por exemplo. Nos últimos anos, as NPs magnéticas à base de Fe têm chamado atenção devido ao seu uso eficiente em diversos setores, como energia, ambiental, agrícola, médico e industrial. Esse aumento na utilização pode ser em decorrência das propriedades químicas e físicas únicas das NPs magnéticas de Fe. Essas propriedades incluem alta área de superfície, elevada razão de aspecto, superparamagnetismo e metodologia de separação simples [27].

3.2 NANOPARTÍCULAS DE Fe⁰

Entre os metais de transição, o ferro se tornou bastante utilizado na nanotecnologia, em virtude de que os catalisadores à base de ferro são conhecidos como materiais de baixo custo, alta eficiência e não-tóxicos ao meio ambiente, sendo que o ferro é o quarto elemento em abundância na crosta terrestre. Nos últimos anos, muitas pesquisas têm sido voltadas à degradação de contaminantes pelo uso de nFe⁰, pelo fato de ser fácil de sintetizar e de que seu processo de redução exigir pouca manutenção. O nFe⁰ é um metal reativo com potencial redox padrão ($E_0 = -0,44 \text{ V}$) [28].

As nFe⁰ são muito usadas para remediação de águas subterrâneas e tratamento de efluentes em razão da sua alta reatividade, alta capacidade de adsorção e não-toxicidade. O nFe⁰ tem um significativo poder redutor além de que é suficientemente reativo em comparação a outros compostos orgânicos e inorgânicos como hidrocarbonetos halogenados, corantes orgânicos, antibióticos, ou mesmo íons de metais pesados. [14]; [29].

Nos dias atuais, as tecnologias voltadas para a degradação de poluentes, juntamente com o desenvolvimento sustentável, atentam-se essencialmente a dois itens: a relação custo-benefício e a ecotoxicidade. Dessa forma, a tecnologia embasada em nFe⁰ é vista como muito promissora, devido ao seu baixo custo e simplicidade nos métodos de síntese, como a coprecipitação, pois apresenta uma

área de superfície significativa, natureza redutiva potente, alta capacidade de transporte e adaptações para aplicações *in situ* [30].

As $n\text{Fe}^0$ funcionam como fortes agentes redutores que, quando em contato com o meio, são oxidadas rapidamente e doam seus elétrons aos poluentes, reduzindo-os [31].

Liu *et al.* [32] explicam que o núcleo das $n\text{Fe}^0$ é composto por ferro com valência zero encapsulado por uma casca fina (*shell*) composta por óxidos e hidróxidos de ferro, o núcleo (*core*) atuará como uma fonte de elétrons e exerce um caráter redutor. A adsorção dos contaminantes ocorre na superfície do sistema que é formada por óxidos, a mesma ocorre através de interações eletrostáticas e complexação. A Figura 2 mostra como é a distribuição dos componentes das $n\text{F}^0$.

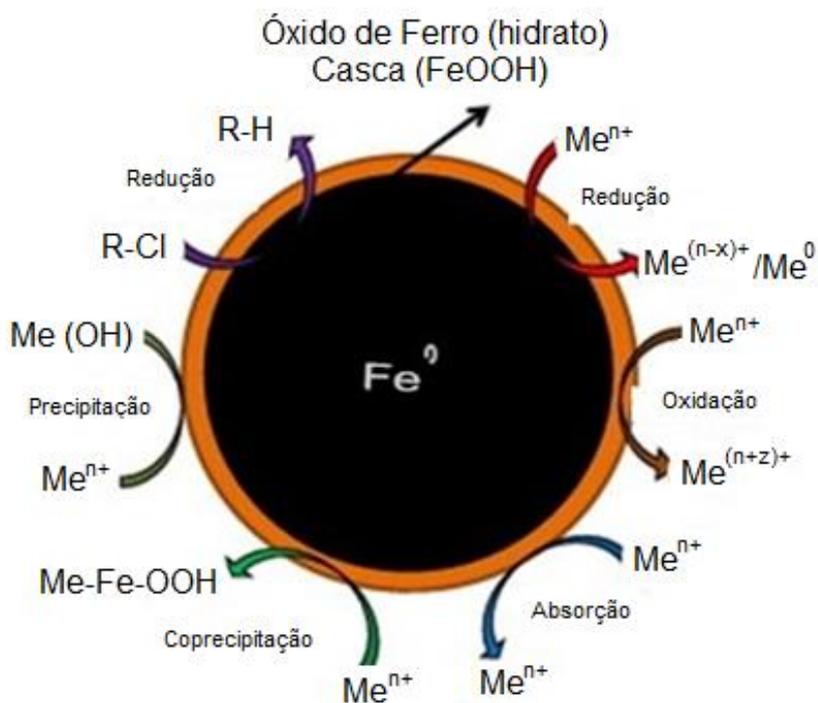
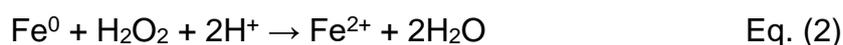


Figura 2 - Distribuição dos componentes das $n\text{Fe}^0$. Adaptado de [33]

O Fe^0 é rico em elétrons, que pode ser convertido em Fe^{2+} pela perda de elétrons. O Fe^0 pode ser usado como um catalisador de Fenton e um doador de elétrons na reação de Fenton [34]. Fu *et al.* [35] explicam como ocorre a formação do radical hidroxila pelo uso do Fe^0 como precursor da reação, conforme as Equações 1, 2 e 3.



O radical $\bullet\text{OH}$ é um dos mais poderosos e não-seletivo [36]. Desse modo, é possível perceber as vantagens associadas ao possível uso das $n\text{Fe}^0$ [37]. Zafar *et al.* [38] relatam em seu trabalho que as $n\text{Fe}^0$ podem atingir aproximadamente 80% de eficiência de remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos. A Tabela 1 mostra a versatilidade do uso das $n\text{Fe}^0$ para degradar diferentes compostos.

Tabela 1 - Versatilidade do uso das $n\text{Fe}^0$.

Composto degradado (CD)	Tipo	Referência
2,4,6-trinitrotolueno (TNT)	Explosivos	[39]
1,3,5-triazina (RDX)	Explosivos	[39]
1,3,5,7-tetrazocano (HMX)	Explosivos	[39]
Tetraciclina	Antibiótico	[40]
Nitrobenzeno	C. orgânico	[41]
Cloreto de hexadecilpiridínio (HDPCI)	Tensoativo catiônico	[42]
dodecilbenzeno sulfonato de sódio(DBS)	Tensoativo aniônico	[42]
17 α -etinilestradiol (EE2)	D. endócrinos	[43]
Azo Disperso vermelho 1 (DR1)	Corante	[44]

Ken *et al.* [45] citam a versatilidade das $n\text{Fe}^0$ s na remediação de vários tipos de contaminantes como metais pesados, compostos orgânicos halogenados, corantes orgânicos, fenóis, ânions inorgânicos, metaloides, fármacos e elementos radioativos do sistema água e solo.

3.2.1 MÉTODOS DE SÍNTESE

As propriedades das NPs dependem do meio pelo qual ocorrerá a síntese. Portanto, é uma tarefa importante selecionar a técnica apropriada para preparar as nanopartículas com as propriedades desejadas. As propriedades físicas e químicas das nanopartículas podem ser alteradas pela introdução controlada de dopantes [46].

De acordo com Visentin *et al.* [47], o método mais utilizado para a realização das sínteses de $n\text{Fe}^0$ é por redução química com borohidreto de sódio, ou seja, coprecipitação.

As $n\text{Fe}^0$ podem ser produzidas de diferentes métodos. Segundo a literatura, os métodos mais utilizados para a síntese das $n\text{Fe}^0$ são: redução química com borohidreto de sódio (34%), redução térmica (15%), síntese verde (13%), redução gasosa (9%), microemulsão (6%), e alguns outros métodos como moagem, deposição química, ondas ultrassônicas, eletroquímica, etc. que correspondem a 23% das aplicações nos estudos [47]. Esses métodos de produção das NPs podem ser divididos em duas categorias: (1) *top-down*, (2) *bottom-up*, conforme mostra a Figura 33. Onde: (1) Método físico e (2) Método químico [45].

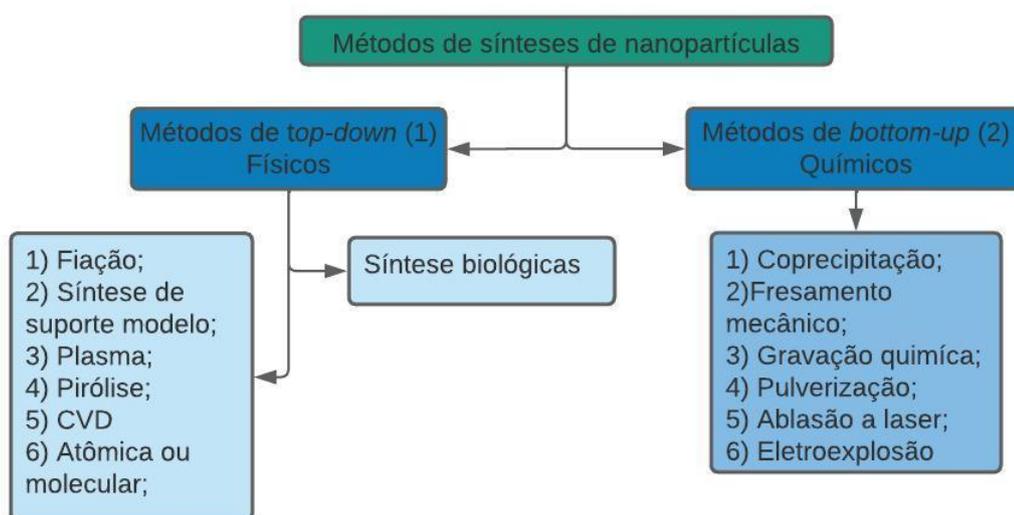
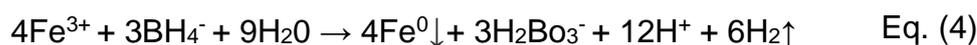


Figura 3 – Métodos de sínteses de nanopartículas. Adaptado de [48].

3.1.1.1 Coprecipitação

A redução química é o método de sintetizar $n\text{Fe}^0$ mais utilizado, no qual, por meio de reações químicas, os sais de ferro são reduzidos com a aplicação de agentes redutores. A Tabela 2 exemplifica pesquisas que utilizaram $n\text{Fe}^0$ sintetizadas por coprecipitação na degradação de diversos compostos.

O borohidreto de sódio (NaBH_4) é o agente redutor mais utilizado na redução líquida, em decorrência de reatividade [47]. Ruan *et al.* [34] explicam que o borohidreto de sódio tem forte atividade redutora, conforme a Equação 4 [49].



De acordo com Eljamal *et al.* [49], é possível observar nas Figura 4 e Figura 5 que este método produz NPs na escala de nm. Eles também destacam que, além do tamanho das partículas, a distribuição de tamanho e o estado de agregação são parâmetros cruciais que precisam ser avaliados.

Tabela 2 – Exemplos de síntese de nFe⁰ pelo método de coprecipitação.

Composto degradado (CD)	Tipo	Eficiência	Tempo	Referência
azo Dispersar Vermelho 1	Corante	98%	10min	(BARRETO-RODRIGUES et al., 2017b)
2,4,6-trinitrotolueno (TNT)	Explosivos	100%	6h	(MDLOVU et al., 2020)
1,3,5-triazina (RDX)	Explosivos	70%	8h	(MDLOVU et al., 2020)
1,3,5,7-tetrazocano (HMX)	Explosivos	100%	6h	(MDLOVU et al., 2020)
2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)	Ácido	50%	2h	(CORREIA DE VELOSA; PUPO NOGUEIRA, 2013)
Dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS)	Surfactante aniônico	100%	30min	(OGAWA; KAWASE, 2021)
Organohalogênios adsorvíveis (AOX)	Compostos orgânicos	85%	1h	(ERHARDT et al., 2021)
Monometilmercúrio (MMHg)	Metal	98%	1h	(QASIM et al., 2022)
Cloreto de hexadecilpiridínio (HDPCI)	Tensoativo catiônico	99%	75min	(ABD EL-LATEEF; KHALAF ALI; SALEH, 2018)
Dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS)	Tensoativo aniônico	93%	90min	(ABD EL-LATEEF; KHALAF ALI; SALEH, 2018)
Sulfametazina (SMT)	Antibióticos	66,3%	15min	(FORNAZARIA et al., 2021)
Sulfatiazol (STZ)	Antibióticos	66,3%	15min	(FORNAZARIA et al., 2021)

Norfloxacina (NOR)	Antibióticos	68,90%	15min	(FORNAZARIA et al., 2021)
Sulfametoazol (SMX)	Antibióticos	100%	60min	(Kobayashi et. al., 2017)

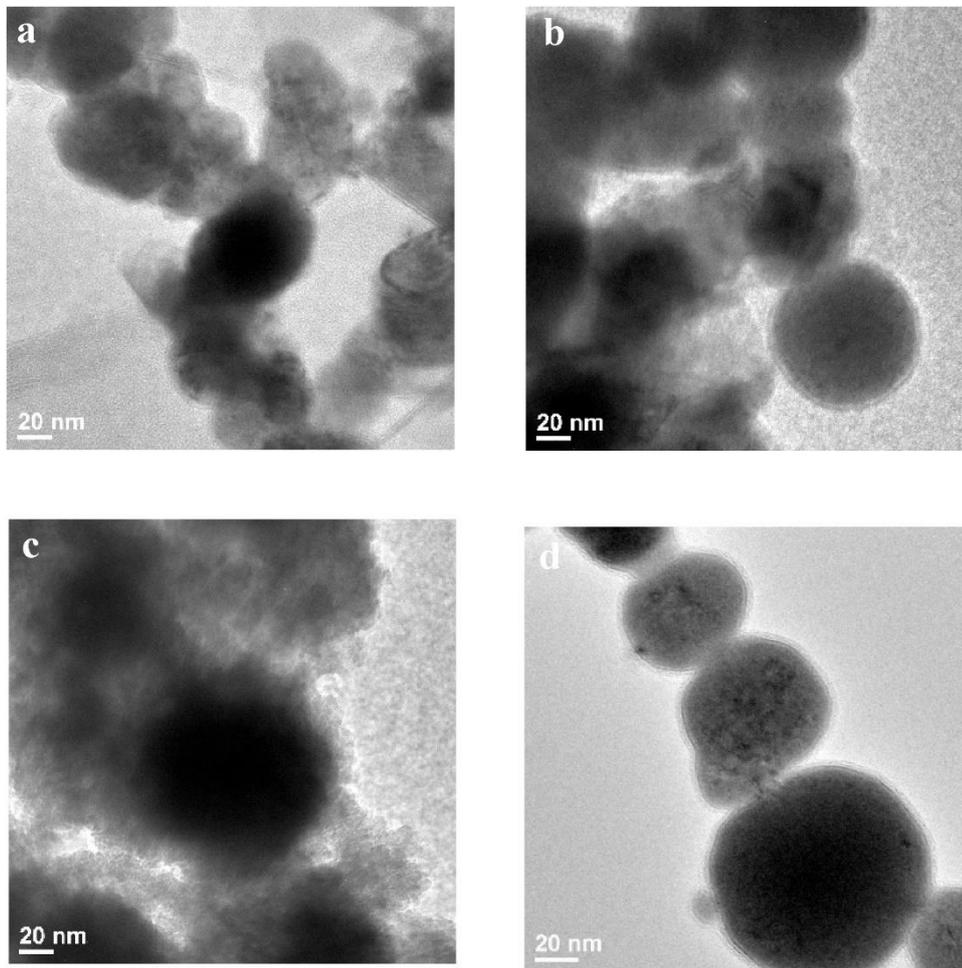


Figura 4 – Imagens por microscopia eletrônica de transmissão de $n\text{Fe}^0$, sintetizadas por coprecipitação. Fonte: [50]

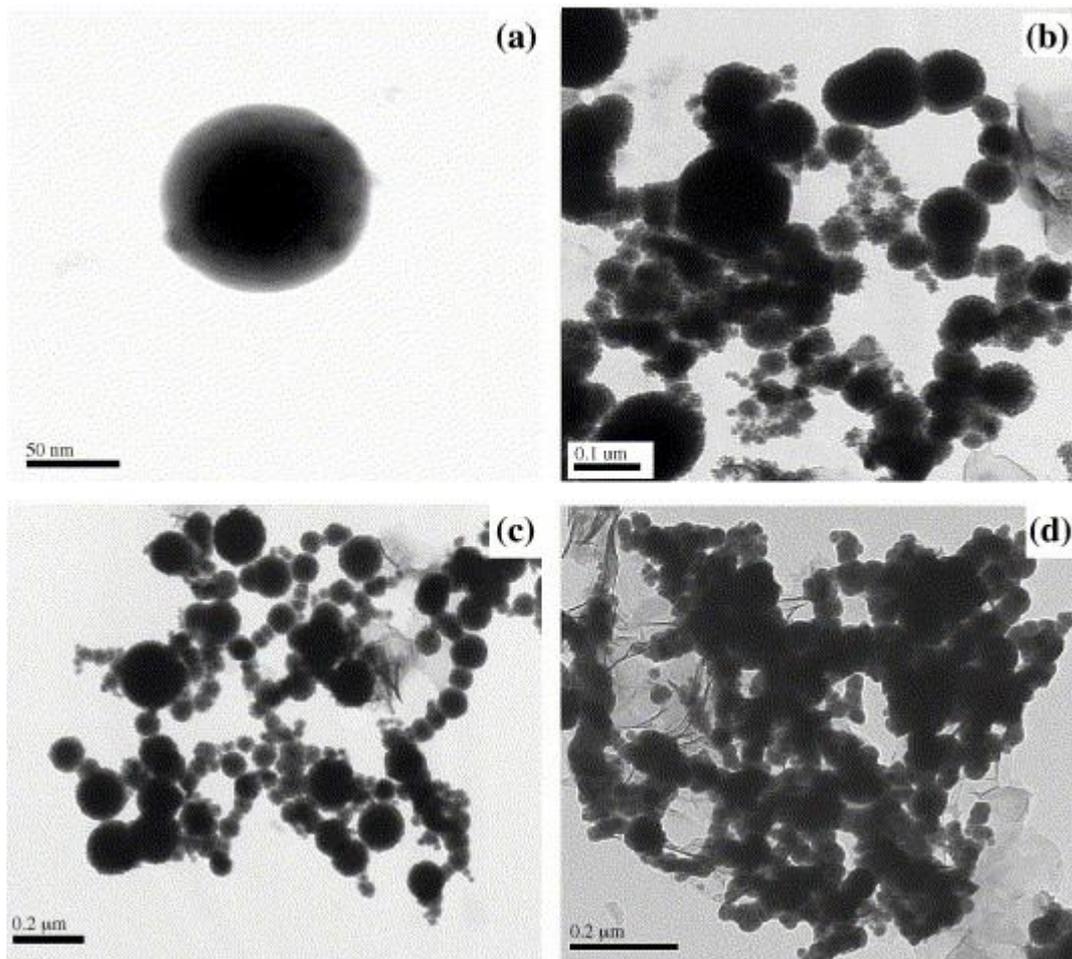


Figura 5 – Imagens por microscopia eletrônica de transmissão de: (a) uma única partícula e (b)–(d) agregados de partículas de ferro. Fonte: [51]

3.2.2 PROPRIEDADES DAS NANOPARTÍCULAS

3.2.2.1 Propriedades magnéticas

As nanopartículas magnéticas são de grande interesse científico em razão do efeito de tamanho nas suas propriedades magnéticas. Um dos usos dessas NPs é para fins ambientais, como remoção de contaminantes, remediação e tratamento de água, com foco no uso de ferro de valência zero, magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), como nanopartículas sozinhas ou incorporadas em materiais de membrana [52], [53].

Segundo Chekli *et al.* [54], as características magnéticas dependem essencialmente das propriedades física das $n\text{Fe}^0$, como tamanho da partícula, carga da superfície, composição mineral e química da superfície. Além do que, é conhecido

que essas propriedades podem mudar com o tempo devido à natureza reativa dos materiais.

As formas prevaletentes do magnetismo são: diamagnetismo, paramagnetismo, superparamagnetismo, ferromagnetismo, e antiferromagnetismo [55]. Como pode ser visto na Figura 6, a diferença entre elas se dá basicamente pelas resultantes dos momentos dipolo magnéticos. Entre estas, as mais intensas são o ferromagnetismo e o ferrimagnetismo [56]. A Figura 7 mostra como se comporta o *loop* de histereses para cada classificação magnética dos materiais.

Na ausência de um campo magnético externo, os materiais ferromagnéticos têm um momento de dipolo magnético líquido. Os materiais ferromagnéticos consistem em átomos/íons cujas órbitas são ocupadas por elétrons não pareados, os chamados átomos/íons magnéticos. Além disso, os momentos magnéticos dos átomos se acoplam espontaneamente e se alinham em uma direção em um determinado volume de material, chamado de domínio magnético. Como a maioria dos MNPs considerados nesta revisão, partículas muito pequenas contêm apenas um domínio, ou seja, partículas de unidomínio [53].

Os materiais antiferromagnéticos e ferrimagnéticos têm momentos de dipolo magnético em nível atômico parecidos aos materiais ferromagnéticos, mas existem momentos de dipolo adjacentes dentro do material e suas orientações não são paralelas, o que efetivamente cancela ou reduz a fase interna do material, respectivamente, o impacto dos dipolos magnéticos vizinhos dentro do material na ausência de um campo aplicado [57].

Para materiais diamagnéticos sem campo magnético, não há dipolos magnéticos. No entanto, quando um campo magnético é aplicado, o material gera dipolos magnéticos que são direcionados na direção oposta à direção do campo aplicado; portanto, materiais com fortes propriedades diamagnéticas são repelidos pelo campo magnético. Para materiais paramagnéticos, existem dipolos magnéticos, mas esses dipolos só se alinham quando um campo magnético externo é aplicado. Para o equilíbrio de propriedades magnéticas mostrado na Figura 6, a magnetização na ausência de um campo aplicado revela suas características fundamentais [57].

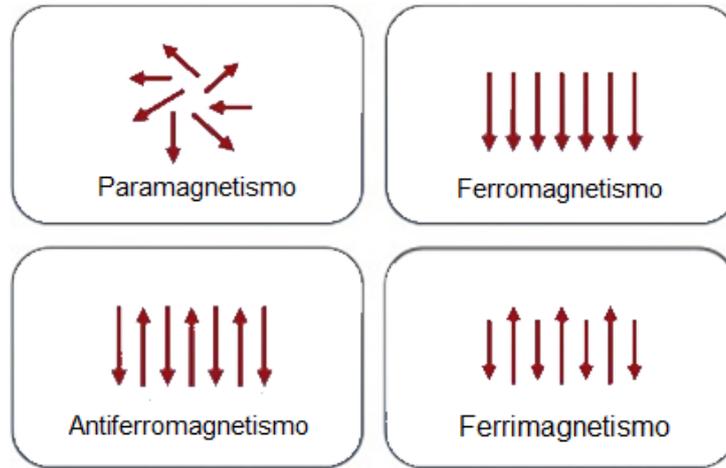


Figura 6 – Classificação dos materiais magnéticos. Adaptado de [52]

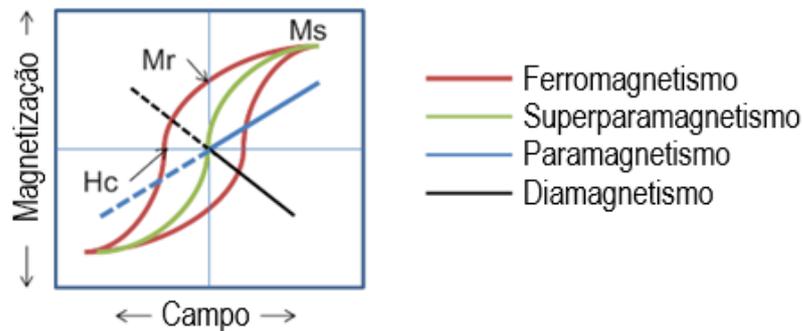


Figura 7 – Características do *loop* de histerese (H_c , M_s e M_r) de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos, paramagnéticos, diamagnéticos. Adaptado de [58].

Materiais magnéticos (MMs) são caracterizados por sua resposta a um campo magnético aplicado (CM). Quando aplicamos um CM, os momentos magnéticos dos MMs se alinham na direção do CM, o que é observado como um aumento na magnetização (M). Uma vez que todos os momentos magnéticos estão alinhados com o CM, o material está magneticamente saturado e exibe sua magnetização de saturação (M_s). Quando a direção do CM é invertida, a magnetização diminui, mas algum alinhamento persiste, mesmo quando o CM é diminuído para zero. Isso é chamado de magnetização remanente (M_r). Para diminuir ainda mais a magnetização, o CM precisa ser revertido, e o CM necessário para diminuir a magnetização a zero é chamado de campo coercitivo ou coercividade (H_c). [53].

A resposta de materiais ferromagnéticos em um campo aplicado é bem descrita pelo loop de histerese, que é caracterizado por dois parâmetros principais: remanência e coercividade. Este último tem a ver com a "espessura" da curva. A coercividade é a única propriedade de maior interesse quando se trata de nanopartículas e está intimamente relacionada ao tamanho. Verificou-se que a força coercitiva aumenta até um máximo e depois diminui até zero (começando a ser considerada superparamagnética) à medida que o tamanho da partícula diminui [59].

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)

Águas residuais ou esgotos contendo poluentes orgânicos recalcitrantes e tóxicos raramente são descontaminadas nos processos convencionais de tratamento de águas/esgotos. Com isso, surge o problema urgente de desenvolver novos processos de oxidação que sejam capazes de assegurar a remoção orgânica de maneira a preservar a qualidade da água no meio ambiente [60].

Os processos de oxidação avançados (POAs) são uma tecnologia benéfica, eficiente e ambientalmente amigável que usa espécies oxidantes fortes geradas *in situ*, como radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) etc. De forma rápida e eficaz na remediação dos poluentes orgânicos na água/esgoto [61].

São eficientes e demandam um pequeno período de tratamento quando comparados aos processos convencionais sem a produção de produtos biológicos, como lodo. Em comparação com outros métodos químicos, têm alta eficiência de oxidação e raramente apresenta poluição secundária [62], [63]. Possuem várias vantagens em termos de taxas de reação mais elevadas, pegadas pequenas, apresentam capacidade de tratar praticamente toda a matéria orgânica assim como muitos metais pesados, também podem ser empregados para desinfecção, não geram impactos negativos no meio ambiente e também a produção de lodo é insignificante em comparação com outros meios de tratamento químico e biológico. Eles são subdivididos em vários métodos de acordo com seu fenômeno de reação, isto é, fenômeno físico ou fenômeno químico ou combinação de ambos [64].

Os POAs são separados em dois grupos, os processos homogêneos e os heterogêneos. Os processos homogêneos, caracterizam-se por apresentarem uma

fase única. Nos POAs heterogêneos, existe a presença de catalisadores sólidos, ou seja, diferentes fases [65], [66].

Dentro dos POAs existe a fotocatalise heterogênea, que utiliza catalisadores sólidos e luz UV (natural ou artificial) para degradar poluentes de preocupação emergentes, atualmente, a fotocatalise tem despertado atenção na remediação ambiental para degradação de poluentes de preocupação emergentes em razão das suas características únicas de baixo custo, maior estabilidade térmica e mecânica e excelente eficiência de remoção destes poluentes [67].

3.3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Os poluentes de preocupação emergentes têm sido frequentemente detectados no meio aquático em todo o mundo. Os métodos convencionais de tratamento de água têm menor eficiência na degradação desses poluentes; dessa forma é imprescindível desenvolver novas tecnologias inovadoras e ecologicamente corretas. Nos últimos anos, a fotocatalise tem chamado atenção na remediação ambiental para degradação dos poluentes de preocupação emergentes [68].

As reações fotocatalíticas começam através da irradiação do fotocatalisador com fótons com energia mais elevada que seu gap. A partir deste instante são produzidos portadores de carga: elétrons da banda de condução (e^-) e lacunas da banda de valência (h^+). O fotocatalisador terá dois potenciais eletroquímicos: nos sítios de redução onde os elétrons da banda de condução (e^-) se concentram, o potencial é o potencial da banda de condução que representa à borda da banda de condução do fotocatalisador; o outro é o potencial da banda de valência que representa à borda da banda de valência do fotocatalisador, que espelha o poder oxidante dos buracos da banda de valência (h^+). Quando o potencial redox de um determinado tipo de reação cai na faixa entre potencial da banda de condução e potencial da banda de valência ela é termodinamicamente aceitável no sistema fotocatalítico. Quando o potencial redox de uma determinada reação de redução é mais negativa que o potencial da banda de condução ou quando o potencial redox de uma reação de oxidação é mais positivo que o potencial da banda de valência, é termodinamicamente negado no sistema fotocatalítico. Desde modo, quando um

fotocatalisador adequando é aplicado, a remoção por fotocatalise podem ser alcançadas [69].

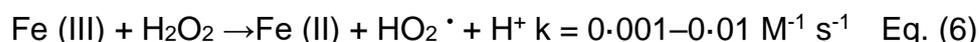
Desta forma, o presente trabalho estudará a eficiência das $n\text{Fe}^0$ aplicadas como catalisadores na fotocatalise no processo foto-Fenton. Os nanomateriais são muito eficazes na degradação de antibióticos, em razão de que suas propriedades físico-químicas como pH da solução, temperatura, funcionalização da superfície, hidrofobicidade da superfície e locais de adsorção podem ser melhorados para otimizar a eficiência de degradação [70].

3.3.1.1 PROCESSO FENTON

Os nanomateriais, em decorrência da sua grande área superficial, possuem aplicabilidade em fotocatalise, por um significativo potencial redutor [71]. Materiais metálicos com tamanhos diferentes manifestam um comportamento catalítico distinto para muitas reações catalíticas heterogêneas. Encontra-se facilmente na literatura que diversos fatores como o tamanho da partícula, forma, composição química, interação metal-suporte e interação metal-reagente/solvente podem influenciar relevantemente nas propriedades catalíticas dos catalisadores metálicos [72].

A reação de Fenton é embasada nos radicais hidroxila gerados pelo ferro (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que têm sido abundantemente estudados para a degradação de contaminantes emergentes na água. Foi desenvolvida a reação de Fenton heterogênea para superar as desvantagens da reação de Fenton convencional, que opera em faixas de pH ácido e gera lodo contendo ferro. Nessa abordagem, catalisadores sólidos são empregados em vez de Fe^{2+} dissolvido, conforme relatado por [73].

Thomas *et al.* [10] propõem que o mecanismo geral do processo de Fenton pode ser representado da seguinte forma:



Nos últimos anos, o processo Fenton tem sido amplamente utilizado para a remoção de poluentes. A catálise homogênea possui a capacidade de gerar lodo, opera unicamente em uma faixa de pH ácida, e ainda o catalisador não pode ser reaproveitado/reciclado. A reação Fenton heterogênea pode superar essas desvantagens e ser empregada em uma faixa mais ampla de pH [9]. Na reação foto-Fenton, os catalisadores são irradiados por uma fonte de luz UV (natural ou artificial) para promover a geração de radicais hidroxila, que tem potencial de degradar produtos farmacêuticos e outros poluentes de interesse emergente [74].

3.3.1.2 PROCESSO FOTO-FENTON

O fato de encontrarmos antibióticos no meio ambiente representa uma ameaça possível à saúde humana. O processo foto-Fenton apresentou melhor desempenho de degradação em comparação com os processos tradicionais de tratamento de águas/esgotos [75]. Na prática, o processo foto-Fenton é uma forma de degradação de poluentes orgânicos que associa o processo Fenton com reações fotocatalíticas, dessa forma surge o foto-Fenton [76]. As condições operacionais ideais de pH, temperatura, quantidade de peróxido de hidrogênio e ferro, e a intensidade e comprimento de onda de irradiação de luz são significantes para a realização de um processo foto-Fenton eficaz [77]. Thomas *et al.* [78] explicam como a luz solar pode apressar o processo da reação Fenton. Na presença de irradiação de luz, as espécies $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ são reduzidas a Fe^{+2} , o que, por sua vez, produz mais $\cdot\text{OH}$ e intensifica a degradação do contaminante, conforme mostra a Equação 8.



Dessa forma, o sistema foto-Fenton pode ser empregado para testar a eficiência das $n\text{Fe}^0$ para degradar antibióticos, como o SMX. As $n\text{Fe}^0$ estão entre os catalisadores utilizados nos sistemas Fenton heterogêneos. A Tabela 3 mostra exemplos de uso de $n\text{Fe}^0$ como catalisadores no processo foto-Fenton.

Tabela 3 – Exemplos de nFe⁰ usadas como catalisadores em processos foto-Fenton

Composto degradado	Tipo	Eficiência	Tempo	Referência
Dietiltuloamida	Repelente	99%	30 min	[79]
Paracetamol	Analgésico	100%	30 min	[79]
Cafeína	Alcaloide	99,50%	30 min	[79]
Triclosan	Agente bacteriostático	100%	30 min	[79]
Direct Red 80	Corante azo	100%	180 min	[80]
Ciprofloxacina	Antibiótico	100%	120 min	[81]
2,4-diclorofenoxiacético	Pesticida	76%	120 min	[82]

De acordo com He *et al.* [83], os catalisadores de Fenton heterogêneos à base de ferro são divididos por categorias: ferro com valência zero, minerais de ferro e (hidr)óxidos de ferro, materiais multimetálicos à base de ferro, materiais à base de ferro suportados e materiais à base de peroxidase de rábano.

3.4 ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL (SMX)

A proliferação de antibióticos no meio ambiente e o fato de serem recalcitrantes são uma demanda de preocupação mundial, pois podem causar problemas como resistência das bactérias aos antibióticos, colocando em risco a saúde humana e o ecossistema [70].

O SMX é um antibiótico do grupo das sulfonamidas, amplamente utilizados em todo o mundo, e têm sido frequentemente detectados em vários meios ambientais, como rios, lagos, ETAs e até fontes de água potável. O SMX possui toxicidade biológica substancial, persistência ambiental e propriedades de bioacumulação, que podem causar danos significativos à saúde humana e aos ecossistemas ambientais [84]

O SMX tem sido facilmente encontrado em efluentes de estação de tratamento de águas/esgotos. O SMX e outros antibióticos são tidos como contaminantes ambientais de aflição emergente. Em razão de seus efeitos tóxicos e potencial para o

surgimento bactérias resistentes, a sua presença no ambiente aquático torna-se uma séria ameaça para a saúde humana [84]

A consequência direta do abuso a longo prazo de antibióticos é a contaminação de genes de resistência, o que reduziria o potencial terapêutico contra patógenos humanos e animais. A contaminação por genes de resistência a antibióticos pode se espalhar sem restrições por meio da troca de material genético entre as espécies, sendo hereditária, de difícil controle e eliminação, causando danos irreversíveis e de longo prazo à saúde humana e à segurança do ecossistema [85]

O SMX, [4-amino-N-(5-metil-3-isoxazolil) benzenossulfonamida], é um antibiótico do grupo sulfonamidas com função bacteriostática, tem como fórmula molecular: $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ e peso molecular: $253,28 \text{ g.mol}^{-1}$ [86]. A Figura 8 mostra a estrutura química do SMX.

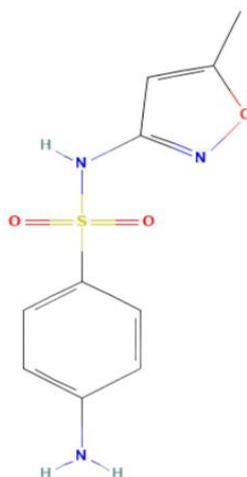


Figura 8 – Estrutura química do SMX. Fonte: [87]

Considerando as problemáticas envolvendo a presença do SMX nos recursos hídricos, este será neste trabalho utilizado como contaminante a ser degradado pelas nFe^0 com o objetivo de avaliar o potencial catalítico das nanopartículas. A Tabela 4 mostra alguns exemplos de estudos que degradaram SMX com nFe^0 .

Tabela 4 – Exemplos de uso de $n\text{Fe}^0$ para degradar SMX

Composto degradado	Tipo	Eficiência	Tempo	Referência
Sulfametoxazol	Antibiótico	91%	100 min	[88]
Sulfametoxazol	Antibiótico	63,10%	120 min	[89]
Sulfametoxazol	Antibiótico	100,00%	100 min	[90]

4 METODOLOGIA

O procedimento experimental utilizado neste trabalho foi delineado no fluxograma apresentado na Figura 9, incluindo as técnicas de caracterização empregadas para avaliar os produtos sintetizados.

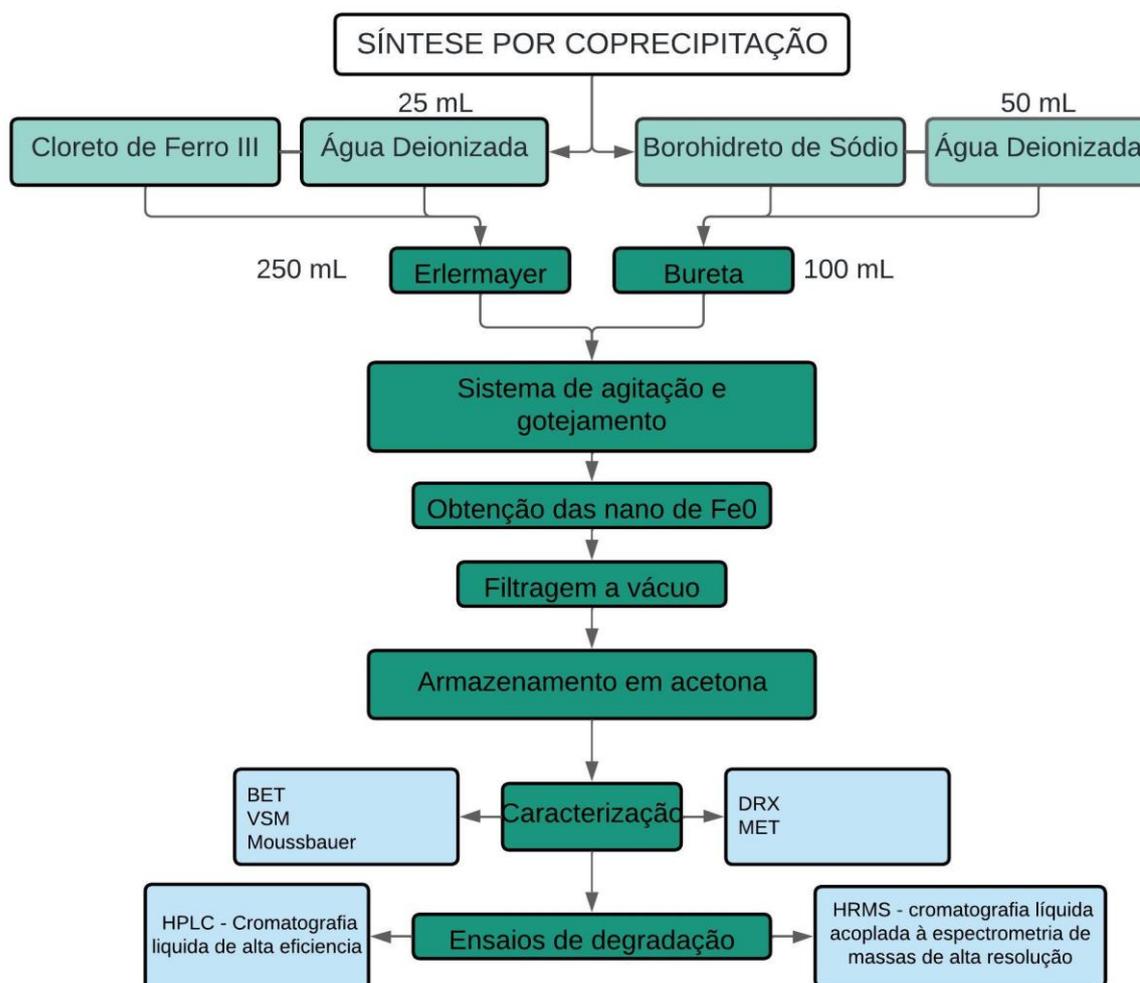


Figura 9 – Fluxograma experimental. Fonte: Autor, 2022.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DAS NFE⁰

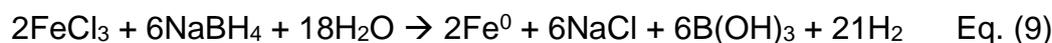
A Tabela 5 mostra os reagentes químicos utilizados nas sínteses das nFe⁰.

Tabela 5 – Reagentes utilizados na síntese das nFe⁰.

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	FORNECEDOR	PUREZA (%)
BOROHIDRETO DE SÓDIO	NaBH ₄	RF QUÍMICA	98
CLORETO DE FERRO III	FeCl ₃ •6H ₂ O	RF QUÍMICA	97
ACETONA	C ₃ H ₆ O	NEON	99,5

4.2 MÉTODO DE SÍNTESE

Para a síntese das nFe⁰, foi utilizado neste trabalho o método de síntese por coprecipitação proposto por Yuvakkumara *et al.* [91], conforme Equação 9, que serviu de base para o cálculo das razões estequiométricas com excesso e com falta do reagente redutor. De acordo com o balanceamento da equação, a razão molar de FeCl₃:NaBH₄ é 1:3, o que significa que o padrão estequiométrico corresponde a 1:3. A Tabela 6 resume as razões estequiométricas investigadas na síntese das nFe⁰.

Tabela 6 – Razões estequiométricas das sínteses das nFe⁰.

Razão estequiométrica
1:1
1:2
1:3
1:4
1:5

Ressalta-se que na condição 1:1 não foi possível obter nanopartículas suficientes para a caracterização. Todas as sínteses ocorreram de acordo com as etapas conforme mostra o fluxograma da Figura 9. Ressalta-se que o pH não foi alterado, a síntese ocorreu em temperatura ambiente e o tempo total de reação é de aproximadamente 50min.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE Fe^0

4.3.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

As fases cristalinas presentes nos produtos da síntese foram determinadas por difração de raios X (DRX). Para tanto, foi utilizado um equipamento da PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador curvado de grafite, radiação $Cu K_{\alpha}$ (1,54184 Å) e ânodo fixo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. O intervalo de ângulos 2θ analisados foi de 10 a 80°.

4.3.1.1 Morfologia (MET)

Para a determinação do tamanho de partícula e morfologia das nanopartículas, foram realizadas análises em um Microscópio Eletrônico de Transmissão de 120 keV, marca Jeol, JEM-1400, acoplado com microsonda de EDS. Foi utilizado o software *IMAGE J* para medir os diâmetros das nanopartículas.

4.3.1.2 Área Superficial Específica (BET)

A área superficial específica dos produtos das sínteses foi obtida pelo equipamento, Nova 1000e, Marca *Quantachrome* operando com nitrogênio líquido e nitrogênio gasoso 5.0.

Um método teórico descrito pela equação 10 [92] também foi utilizado para calcular a *Specific surface area* (SSA) das nFe^0 por meio dos diâmetros médios calculados através das imagens MET no software *IMAGE J*.

$$SSA = \frac{\text{área de superfície}}{\text{massa}} = \frac{\pi \times d}{\rho \times \frac{\pi}{6} \times d^3} = \frac{6}{\rho \times d} \quad \text{Eq. (10)}$$

4.3.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

4.3.2.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

A caracterização magnética foi realizada através de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), EZ9 Microsense. O ensaio foi realizado em temperatura ambiente com aplicação de campo externo máximo de 2T (μ_0H).

4.3.2.2 Espectrometria Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras em pó foram adquiridos utilizando um instrumento da marca Wissel operando no modo de aceleração constante. Os espectros foram coletados em uma geometria de transmissão em temperatura ambiente e analisados utilizando um método de ajuste de mínimos quadrados para linhas lorentzianas discretas para cada sítio hiperfino. O deslocamento isomérico é apresentado em relação ao ferro metálico.

4.3.3 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES FOTOCATALÍCAS

A caracterização das propriedades fotocatalíticas ocorreu por ensaios de degradação realizados no reator desenvolvido por Wermuth [93], conforme apresentado na Figura 10. O reator é composto por um tubo de quartzo (A), conjunto de 12 lâmpadas negras UV ($\lambda = 254\text{nm}$) de 16 W (vapor de mercúrio) totalizando 192 W (B), borbulhamento da solução preparada (C), fonte de ar comprimido (D), e sistema de refrigeração – ar comprimido (E).

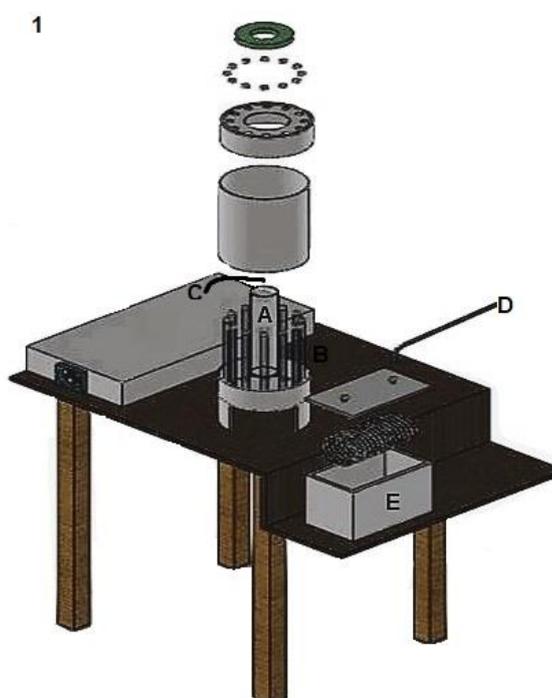


Figura 10 – Reator usada para realizar os ensaios de degradação. Fonte: [93]

4.3.3.1 Avaliação dos Produtos de Degradação

Para a realização dos ensaios, inicialmente foi preparada uma solução em 1L de água deionizada com uma concentração de $45\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de SMX [90], [94], [95], após o preparo, esta solução permaneceu em descanso por 30min para melhor homogeneização. Após este tempo, três alíquotas com 100 mL cada, foram separadas para serem dispostas no tubo de quartzo do reator. Posteriormente ao preparo da solução com SMX, as NPs foram secas por meio de um dessecador e uma bomba a vácuo marca *Prismatec*, modelo 132 com deslocamento de $3,5\text{ m}^3/\text{h}$ e 56 lpm. Após a secagem, a quantidade de 0,5g de nFe^0 [90], [94], [95], foi separada para utilização em cada um dos ensaios, as amostras foram colocadas em dessecador.

Com o reator preparado para uso, lâmpadas ligadas, borbulhamento de ar, e com o sistema de resfriamento ligado, a solução de 100mL era disposta no tubo de quartzo, e imediatamente após o reator entrar em funcionamento, as amostras de 0,5 g de nFe^0 eram colocadas em contato direto com a solução contendo o SMX por 60min. Alíquotas de 2mL foram retiradas nos tempos de 0min (bruto), 5min, 10min, 20min, 30min e 60min. O ensaio foi realizado em triplicata. As alíquotas foram filtradas e posteriormente encaminhadas para as análises.

Ressalta-se que não foi realizada a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ao processo, uma vez que, conforme mostra a Equação 8, quando os íons ferrosos são expostos à presença de irradiação da luz, ocorre uma reação que produz radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$). A adição de H_2O_2 aos ensaios poderia interferir na análise da eficiência das nFe^0 como catalisadoras para a degradação do SMX.

A avaliação concentração remanescente de SMX e dos produtos oriundos do processo de degradação foram analisados através de um equipamento de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (HRMS). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo líquido (*Shimadzu*®, Tóquio, Japão) modelo UFLCXR com detector modelo SPD-M20A acoplado à sistema de espectrometria de massas micrOTOF-Q™ III (*Bruker Corporation*®, Massachusetts, EUA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A Figura 11 apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas. Os resultados indicam que os produtos das quatro condições de síntese investigadas confirmam a obtenção de Fe^0 .

Na amostra 1:2, a reflexão mais intensa na posição $44,19^\circ$ do Fe^0 está de acordo com a ficha ICSD nº 064795, que caracteriza uma estrutura do tipo Im-3m , correspondente ao plano (110). Bashir *et al.* [96] obtiveram αFe^0 na posição $44,17^\circ$. Nesta mesma amostra, foi possível observar a presença de outras duas reflexões de menos intensidade, na posição $26,5^\circ$, ao autores García-Merino *et al.* [97] explicam que essa reflexão pode estar relacionada com outras fases de óxidos ou hidróxidos de ferro puros (hematita, maghemita, lepidocrocita, etc).

A reflexão observada em $\sim 35^\circ$ se deve à presença de óxido de ferro, indicando que parte da amostra pode ter oxidado. Essa fase pode ser composta por magnetita (Fe_3O_4) [50], [98]–[101]. As amostras 1:3, 1:4 e 1:5 apresentaram reflexões características semelhantes entre si, porém a reflexão principal está em um ângulo diferente em relação à amostra 1:2, o que indica que houve um deslocamento. Ansari *et al.* [102] relatam em seu trabalho que a reflexão principal do Fe^0 foi na posição $45,7^\circ$; Srivastava *et al.* [29] obtiveram Fe^0 com a reflexão principal na posição $45,2^\circ$; Tran *et al.* [103] obtiveram Fe^0 na posição $45,08^\circ$ e relatam que esta posição corresponde à estrutura cristalina do plano (110) do Fe^0 CCC (ICSD nº 064795). Os autores Srivastava *et al.* [29] e Tran *et al.* [103] também sintetizaram as $n\text{Fe}^0$ em diferentes razões molares, indicando que este deslocamento apresentado pode estar relacionado a este fato. Estas amostras (1:3, 1:4 e 1:5) também apresentaram a presença de uma segunda reflexão menos intensa, aproximadamente na posição 66° , o que indicaria a presença de Fe^0 no plano cristalográfico (200).

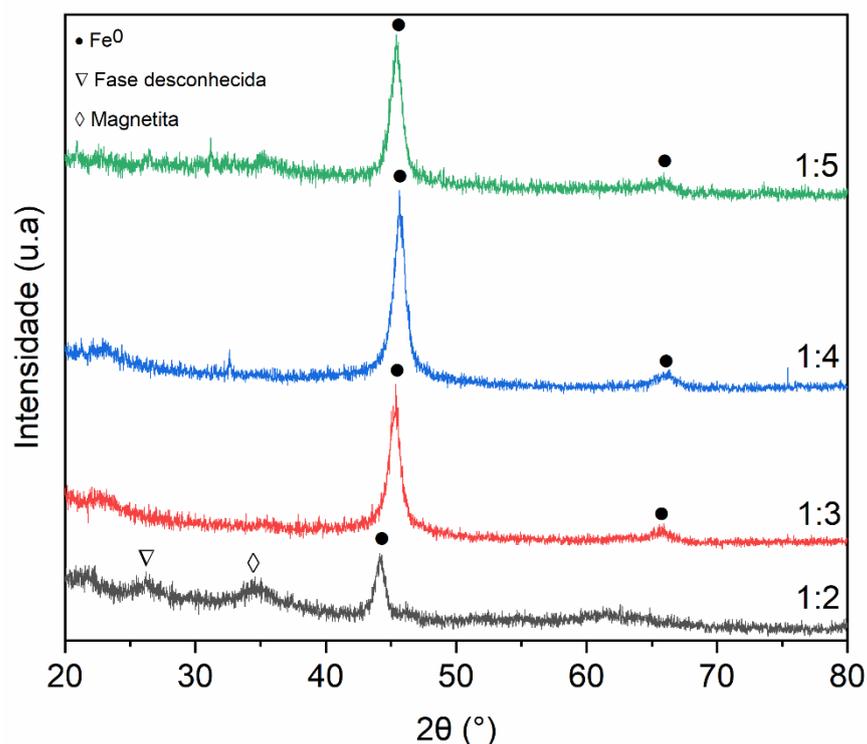


Figura 11 – Presença do Fe^0 nas condições de síntese de razões molares 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5.

A largura a meia altura das reflexões (FWHM) foram extraídas e aplicada na equação de *Scherrer* para a estimativa do tamanho de cristalito. A Tabela 7 apresenta os resultados para ambas as amostras [104].

Tabela 7 - Parâmetros cristalográficos das amostras e estimativa do tamanho de cristalito.

Amostra	Posição da reflexão (°)	Tamanho de cristalito (nm)
1:2	44,19	9,03
1:3	45,33	14,51
1:4	45,66	7,56
1:5	45,53	8,07

De acordo com a estequiometria das amostras, observa-se uma tendência de aumento do tamanho do cristalito na condição de redução do agente redutor (1:2). Já nas condições de aumento do agente redutor (1:4 e 1:5), há uma tendência de

diminuição. No entanto, pode-se relegar essas diferenças no tamanho de cristalito à imprecisão no método de sua determinação.

De acordo com Eljamal *et al.* [50], as $n\text{Fe}^0$ sintetizadas em baixa concentração e em alta concentração de agente redutor, sofreram alterações no seu tamanho. A síntese em concentração deficiente ou excessiva de borohidreto de sódio não foi útil para sintetizar nanopartículas com tamanho de cristalito menor, indicando que nas sínteses que se aproximam da razão estequiométrica, o tamanho de cristalito tende a diminuir. Erhardt *et al.* [105] produziram $n\text{Fe}^0$ com um tamanho de cristalito de 6,9 nm, resultados que se assemelha aos deste trabalho.

5.1.1 MORFOLOGIA (MET)

As sínteses em todas as condições foram investigadas por microscopia eletrônica de transmissão para estudar sua morfologia e determinação do tamanho da partícula primária das NPs.

De acordo com a Figura 12, é possível observar o formato das NPs em cada uma das condições de síntese (1:2 (a), 1:3 (b) e 1:5 (d)). De uma forma geral, as NPs possuem um formato simétrico e arredondado, porém na condição de síntese 1:4 (c) as nanopartículas apresentam um formato arredondado, mas não simétrico.

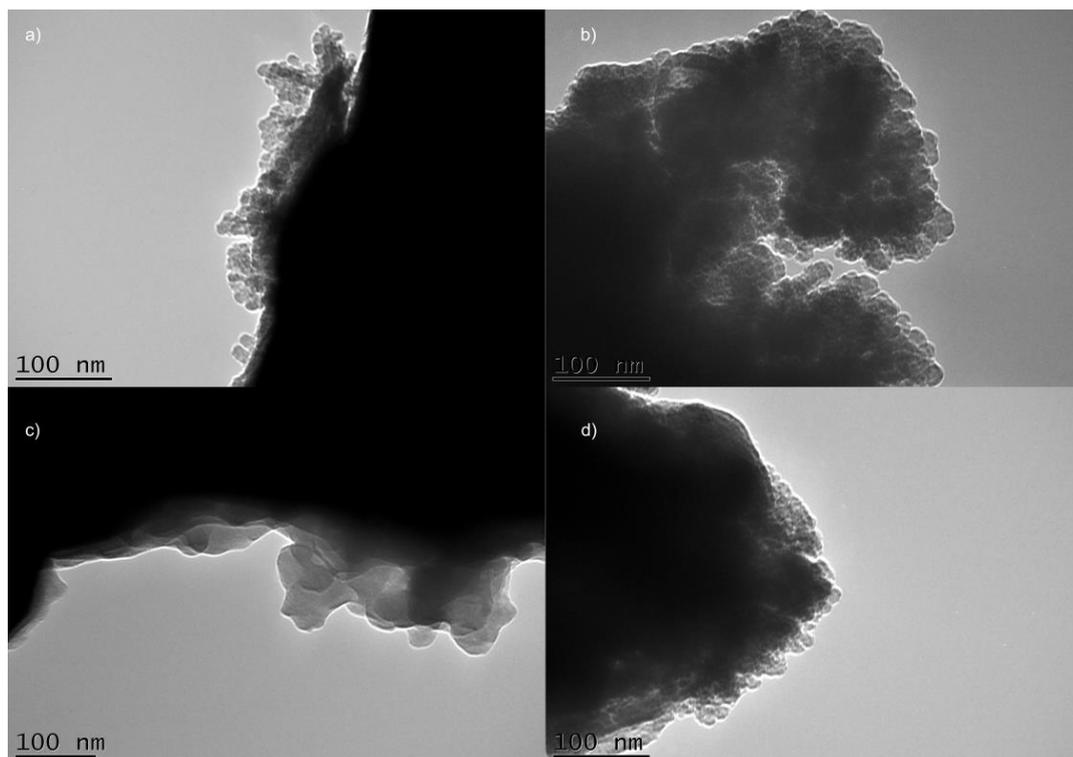


Figura 12 - Imagens de MET das amostras 1:2 (a), 1:3 (b), 1:4 (c) e 1:5 (d)

Para Eljamal *et al.* [49], as $n\text{Fe}^0$ não oxidadas têm uma forma esférica, com uma estrutura *core-shell*, onde a parte interna é reconhecida como ferro metálico e a parte mais externa é composta por uma fina camada de óxidos. Azzam *et al.* [106] explicam que a cor mais escura representa o núcleo, enquanto a cor mais clara representa a casca do $n\text{Fe}^0$. Já as partículas de $n\text{Fe}^0$ reagidas possuem uma forma irregular que foi atribuída à corrosão do Fe [49]. Dessa forma é provável que as NPs correspondentes à síntese estequiométrica na razão 1:4 tenham oxidado antes da realização das análises MET. Como pode ser visto na Figura 12, o formato das NPs é bastante irregular e seu diâmetro médio de 31,58nm é bastante superior em comparação com as outras sínteses, indicando que muito provavelmente antes da realização das análises a amostra oxidou.

Além disso, a investigação MET do $n\text{Fe}^0$ sintetizado mostrou uma estrutura agregada, o $n\text{Fe}^0$ apareceu como uma partícula esférica e formou um agregado em cadeia atribuído à espontânea redução da energia livre associada à superfície, bem como às interações magnéticas entre as partículas metálicas adjacentes [107] [106].

De acordo com as imagens obtidas na MET, a estimativa dos tamanhos relativos a cada amostra está apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 – Diâmetros das NPs.

Síntese	Diâmetro (nm)	Desvio padrão
1:2	10,36	1,52
1:3	14,26	2,00
1:4	31,58	7,15
1:5	9,19	1,65

A Figura 13 apresenta um comparativo entre o tamanho de cristalito (DRX) e o diâmetro médio obtido pelas imagens do MET.

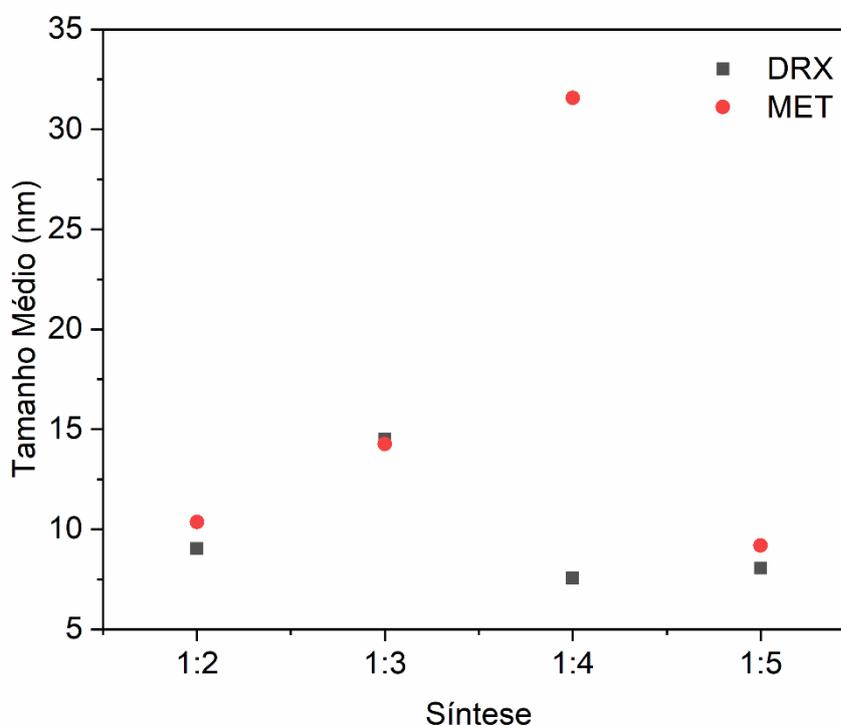


Figura 13 – Diâmetro médio (MET) e tamanho de cristalito (DRX) das NPs

Conforme a Tabela 8 e a Figura 13, observa-se que os tamanhos medidos através das imagens MET ficaram próximos aos tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer. Deste modo, a utilização do método de síntese por coprecipitação mostra-se um método eficiente na produção de Fe^0 na escala nanométrica, porém o método pode produzir partículas com formatos irregulares, conforme a razão molar adotada. Jiao *et al.* [108] ressaltam que as partículas de $n\text{Fe}^0$ sintetizadas por coprecipitação em sua pesquisa tinham uma forma esférica com o

tamanho médio variando de 10 a 40 nm. Para estes, o fato da coprecipitação ser uma reação rápida pode afetar o tamanho da partícula e a sua homogeneidade.

5.1.2 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET)

Os resultados das análises de área superficial específica das nFe⁰ são apresentados na Figura 14.

As medidas das NPs com maior área superficial são as que correspondem à síntese com padrão estequiométrico 1:2. Já a síntese com menor área superficial e maior tamanho corresponde ao padrão estequiométrico 1:5, conforme esperado pelo emprego da Equação 10 [92].

$$SSA = \frac{\text{área de superfície}}{\text{massa}} = \frac{\pi \times d}{\rho \times \frac{\pi}{6} \times d^3} = \frac{6}{\rho \times d} \quad \text{Eq. (10)}$$

Considerando que Taha *et al.* [92] a densidade (ρ) do ferro como 7870 kg/m³ a Figura 14 apresenta os resultados encontrados por meio da utilização da fórmula teórica. De acordo com os resultados para tamanhos de partículas anteriormente discutidos percebe-se que há uma diferença nos dados, uma vez que, por meio do cálculo de tamanho de cristalito pela equação de Scherrer (Tabela 7) e diâmetro médio obtido por meio das imagens MET (Tabela 8) confirmou-se que as nanopartículas seguem a relação de tamanho de 1:5 maior que 1:2, e 1:2 maior que 1:3. Dessa forma a mesma lógica deveria se aplicar a área superficial, pois ela está diretamente relacionada com o tamanho da partícula. Considerando este fato, a análise estatística dos resultados mostra um desvio padrão baixo (Figura 14) entre nas formulações 1:2, 1:3 e 1:5. Estas apresentaram um tamanho relativamente próximo. E a Figura 14 mostra um gráfico comparando os resultados obtido por ambos os métodos em relação ao diâmetro médio. Conforme observamos na Figura 14 existe uma diferença nos resultados por ambos os métodos, a diferença maior concentra-se na síntese com padrão estequiométrico 1:5, onde a diferença varia de 10,413 m².g⁻¹ (BET) para 82,91 m².g⁻¹ (MET-SSA). Esta diferença certamente relaciona-se com o tamanho das NPs, possivelmente elas oxidaram antes da realização das análises, pois Eljamal *et al.* [49] citam que as NPs reagidas possuem uma forma irregular que pode ser atribuída à

corrosão do ferro. Dessa forma é provável que as NPs correspondentes a síntese estequiométrica na razão 1:5 tenham oxidado antes da realização das análises BET.

Considerando as demais sínteses, os valores encontrados possuem menor diferença entre os dois métodos, mas ainda assim, considerável, sendo que a análise via BET indica um valor menor que o método teórico, indicando que talvez poderia haver um percentual de NPs oxidadas que proporcionou a leitura equivocada da exata área superficial das mesmas.

Na literatura, os valores reportados para a área superficial específica nas $n\text{Fe}^0$ são variados, já que dependem do tamanho das NPs. É esperado que haja uma grande variação dos valores encontrados. Por exemplo, Zhou *et al.* [109] usaram $n\text{Fe}^0$ com tamanho micro e nanométrico para degradar o fármaco Diatrizoato. Os resultados de BET apontam para valores de $0,41 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para o tamanho micro e $8,27 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para o tamanho nanométrico. Já Kobayashi *et al.* [90] produziram $n\text{Fe}^0$ para degradar o antibiótico SMX. Os resultados obtidos da área superficial específica foram de $0,31 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Estudos recentes de degradação de SMX por $n\text{Fe}^0$ obtiveram como resultado uma área superficial específica BET de $15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [88].

Dessa forma, pode-se dizer que comparando os resultados da literatura com os resultados obtidos neste trabalho, as $n\text{Fe}^0$ sintetizadas pelo método de coprecipitação obtiveram uma área superficial maior em relação aos autores citados. Este aumento conseqüentemente poderá refletir em um maior poder fotocatalítico para as $n\text{Fe}^0$ em razão de que haverá uma maior área para o contato com o contaminante a ser degradado, neste caso, o SMX.

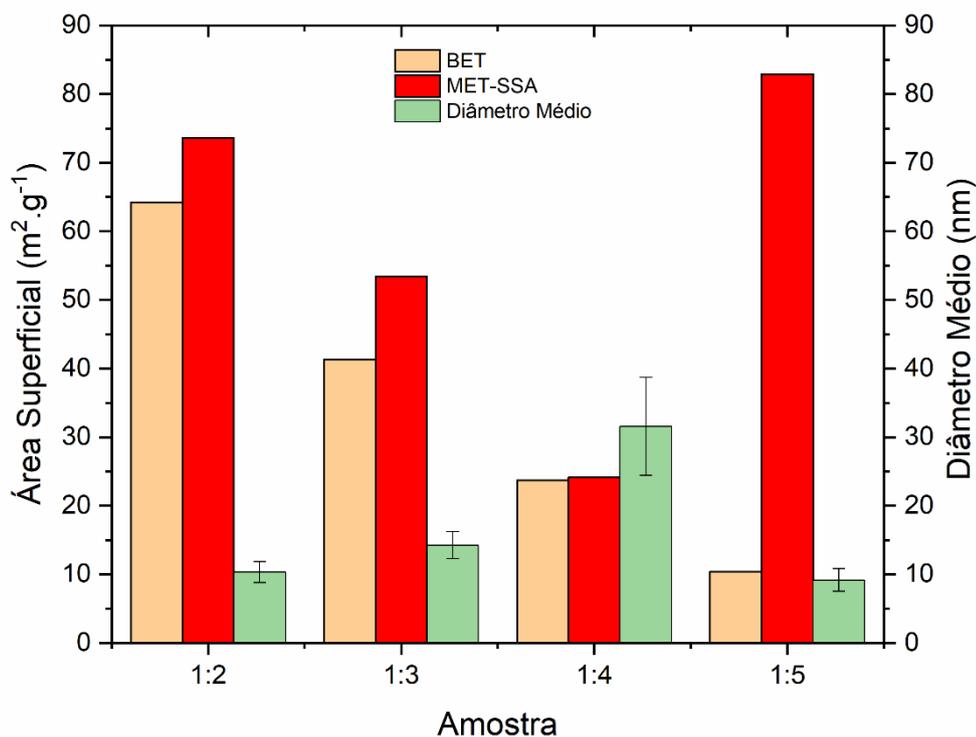


Figura 14 –Área superficial das nFe⁰ através das análises BET e MET-SSA em relação ao tamanho de cristalito das amostras.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

5.2.1 MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)

A Figura 15 apresenta os resultados obtidos pela análise por magnetômetro de amostra vibrante (VSM) pelas curvas de histereses dos produtos das sínteses investigadas. De uma forma geral, todas apresentaram um comportamento ferromagnético. Já na Tabela 9, estão sendo apresentados os valores do magnetismo de saturação (M_s), magnetismos de remanência (M_r) e o campo de coercividade (H_c).

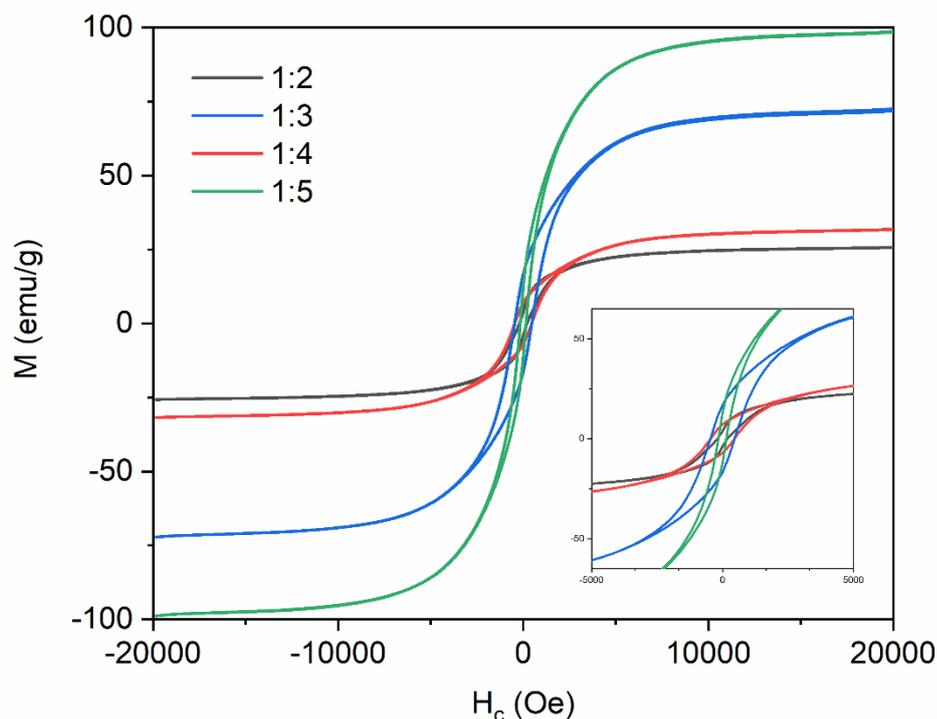


Figura 15 - Curvas de histereses das amostras de $n\text{Fe}^0$ sintetizadas.

Tabela 9 – Resultados das análises por VSM das amostras de $n\text{Fe}^0$ sintetizadas.

Síntese	M_s (emu.g^{-1})	M_r (emu.g^{-1})	H_c (Oe)
1:2	25,7	3,9	195
1:3	71,86	16,6	462
1:4	31,74	7,2	456
1:5	98,48	13	155

Os valores de H_c encontrados variaram de 155 à 462 Oe, sendo o menor valor referente a síntese 1:5. A síntese considerada estequiométrica, 1:3, apresenta o maior valor de H_c , 462 Oe. Em comparação com a amostra 1:4, em que a síntese possui um pequeno aumento na razão de agente redutor, observa-se um valor semelhante de H_c . Esse valor é muito reduzido tanto nas condições de excesso, quanto falta do agente redutor (NaBH_4), ou seja, a uma tendência de diminuição da coercividade à medida que as quantidades de reagente redutor são alteradas. A coercividade pode variar conforme o tamanho das NPs [110], neste trabalho a síntese com menor tamanho de partícula foi a 1:5, ao qual obteve também a menor

coercividade. A síntese com maior tamanho de partícula foi a 1:3, sendo essa a com maior coercividade.

As propriedades magnéticas das $n\text{Fe}^0$ podem ser alteradas por diferentes fatores, como morfologia e tamanho das partículas, quantidade e natureza das possíveis fases de óxido de ferro nas superfícies das NPs. É sabido que as $n\text{Fe}^0$ podem ter uma estrutura *core-shell* onde o núcleo é composto pelo Fe e a casca pelos óxidos de ferro. Portanto, no caso do $n\text{Fe}^0$, a propriedade magnética da amostra depende da natureza e da quantidade da camada de óxido formada na superfície da partícula. Portanto, $n\text{Fe}^0$ com camadas de óxido maiores terão um valor menor de M_s em comparação com $n\text{Fe}^0$ com camada de óxido menor [111]. Autores relatam que a diferença nos resultados de M_r e M_s pode se dar em virtude da diferença no tamanho do cristalito, na temperatura do campo magnético ou nas interações entre as NPs [110]. Venkateshaiah *et al.* (2021) explicam que a diferença nos valores de coercividade pode ser devido à diminuição do teor de Fe^0 . A Tabela 10 mostra a variação dos valores de M_s e H_c encontrados na literatura para $n\text{Fe}^0$.

Tabela 10 – Valores de M_s e H_c reportados na literatura.

M_s (emu.g ⁻¹)	H_c (Oe)	Referência
72,5	25,39	[112]
130,84	0	[113]
19	550	[114]
82,1	0	[115]
148,9	0	[116]
70,5	52,38	[117]
27	1628	[110]

5.2.2 ESPECTROMETRIA MÖSSBAUER

Os resultados das análises de espectrometria Mössbauer são apresentados na Tabela 11. A Figura 16 apresenta os espectros Mössbauer obtidos.

O comportamento das amostras obtidas nas condições de síntese 1:2 e 1:4 observados nos resultados da difração de raios X (Figura 11) e espectroscopia Mössbauer (Figura 16) apresenta-se diferente das três amostras anteriores. Esse

comportamento é coerente na amostra 1:2, onde a fase *green rust* aparece visto que foi sintetizada com déficit de agente redutor. Para o ajuste dos espectros Mössbauer das amostras 1:2 e 1:4, foram considerados três sítios. O sítio do ferro, representado pelas seis linhas vermelhas na Figura 16, o sítio da contribuição superparamagnética (dubleto na cor verde na Figura 16) e um terceiro sítio que deve estar associado com uma fase oxidada, eventualmente magnetita. Esse comportamento superparamagnético pôde ser confirmado através da análise das curvas de histerese das amostras 1:2 e 1:5.

Os resultados apresentados podem ser interpretados a partir das diferentes contribuições para a magnetização (magnetita e Fe). É sabido que as $n\text{Fe}^0$ possuem uma estrutura *core-shell*, onde a casca (*core*) é composta por Fe e o núcleo (*shell*) composto por óxidos. Os óxidos presentes na casca podem influenciar as propriedades magnéticas, o que diminuiria M_s com o aumento da espessura da casca. Dessa forma, espera-se que o aumento da fração de óxidos, com maior teor de magnetita, e consequentemente diminuição de Fe, resultaria numa diminuição de M_s [118].

Conforme os resultados obtidos de VSM (Figura 15), a saturação mostrou um aumento considerável e constante com o aumento da variação da razão molar, bem como os tamanhos de cristalito mantiveram um desvio padrão baixo (Figura 14), indicando uma homogeneidade no tamanho dos cristalitos. Com isso, pode-se prever a predominância da fase Fe^0 em relação à magnetita. Dessa forma, o aumento considerável de H_c na amostra 1:5 pode estar relacionado com o aumento do seu tamanho de cristalito [110].

Tabela 11 - Identificação das amostras e resumo das fases

Amostra	Mössbauer
1:2	Fe (Sexteto) + Magnetita Superp. (Dubleto 1) + “ <i>green rust</i> ” (Dubleto 2)
1:3	Fe (Sexteto) + Magnetita Superp. (Dubleto) + Fe (Distribuição de campos)
1:4	Fe (Sexteto) + Magnetita/Hematita Superp. (Dubleto 1) + “fase oxidada desconhecida” (Dubleto 2)
1:5	Fe (Sexteto) + Magnetita Superp. (Dubleto) + Fe (Distribuição de campos)

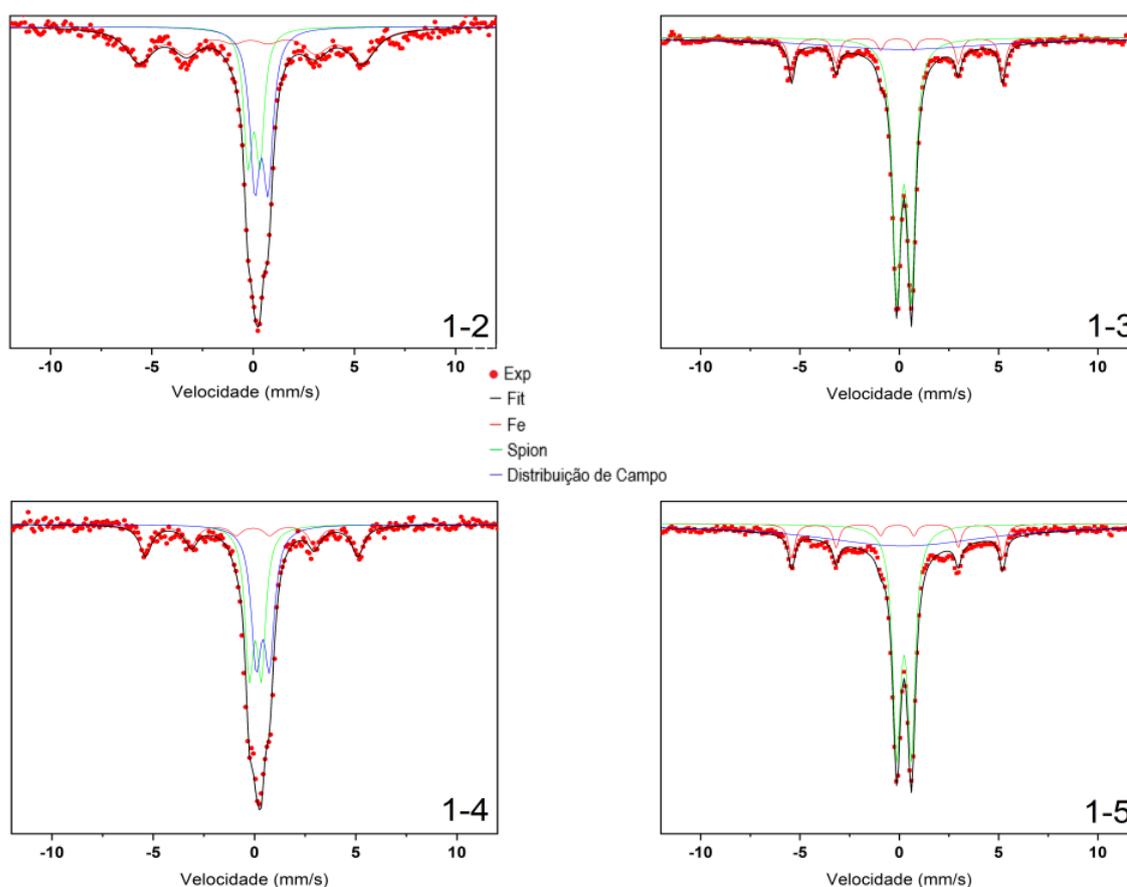


Figura 16 - Espectros Fe-Mössbauer das $n\text{Fe}^0$, sintetizadas em diferentes condições de razões molares.

5.3 PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

Uma parte das $n\text{Fe}^0$ produzidas neste trabalho foi exposta ao antibiótico sulfametoxazol no reator construído por Wermuth [93] (Figura 10).

A $n\text{Fe}^0$ escolhida para a realização dos testes fotocatalíticos foi a obtida pela síntese com excesso de reagente redutor na razão estequiométrica 1:5. A escolha se deu em razão dos resultados apresentados na caracterização microestrutural e magnética.

A Figura 17 mostra uma média do ensaio em triplicata, onde pode-se perceber que a concentração do SMX diminui significativamente nos primeiros 10min de exposição, correspondendo a 91,1% de degradação. Dessa forma, conforme a reação acontece, as concentrações diminuem levando a uma menor cinética de degradação da reação. Ao final do tempo de 60min, 99,98% do SMX havia sido degradado.

Kobayashi *et al.* [90] utilizaram uma concentração de 3g.L^{-1} de nFe^0 para degradar 32 mg.L^{-1} da SMX sobre condições neutras, alcalinas e ácidas de pH, e disponibilidade de oxigênio. Nos melhores cenários obtidos pelos autores, os resultados mostraram uma degradação total da SMX após 60min de ensaio.

Goswami *et al.* [119] estudaram a degradação de diferentes micropoluentes, entre eles o SMX, através de um processo semelhante Fenton. As nFe^0 foram utilizadas como catalisadoras da reação, os ensaios ocorrem sobre diversas condições de pH. Em uma condição ácida, com pH em 3, a degradação do SMX foi completa, ou seja, 100% degradado.

Shanableh *et al.* [88] também estudaram a eficiência das nFe^0 na degradação do SMX, e sugeriram que as eficiências de remoção foram maiores em condições ácidas (83% a 91%) em um tempo de 60min.

Cuervo Lumbaque *et al.* [120] realizaram um estudo sobre a utilização das nFe^0 na degradação de fármacos, neste estudo concluíram que a maioria dos resultados mostrou que altas porcentagens de produtos farmacêuticos podem ser removidas, degradadas e mineralizadas por meio da utilização das nFe^0 .

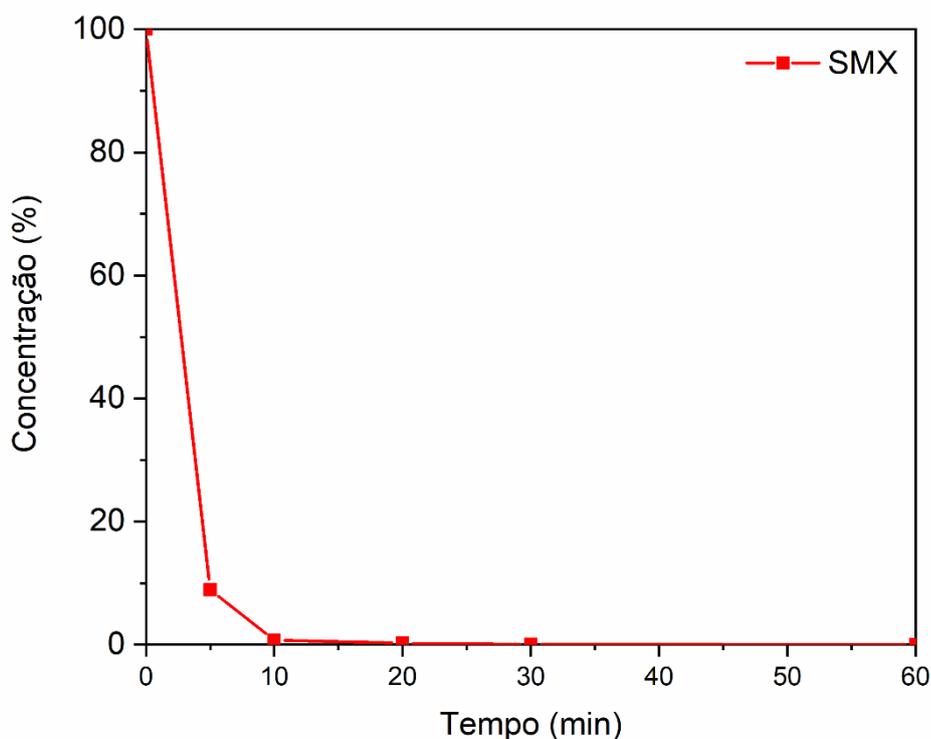


Figura 17 – Decaimento da concentração (%) de SMX submetido à fotocatalise com o uso de nFe^0 sintetizada nas condições 1:5.

Dessa forma, pode-se observar que as $n\text{Fe}^0$ apresentam um excelente potencial catalítico para a degradação do SMX, poluente emergente presente em pequenas concentrações nos ambientes aquáticos. As $n\text{Fe}^0$ mostraram-se efetivas na degradação destes compostos.

5.3.1 AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO SMX

A Figura 18 e Tabela 12 apresentam os produtos de degradação do SMX. Ressalta-se que foram utilizadas as mesmas alíquotas dos ensaios foto-Fenton.

De acordo com a Figura 18, observa-se o comportamento das curvas de decaimento dos produtos de degradação produzidos no processo de degradação do SMX por $n\text{Fe}^0$. Os produtos de degradação 4 e 1 possuem curvas com um decaimento mais acentuado, até o tempo 5min a concentração de ambos aumenta. Após esse tempo, a concentração diminui até atingir os valores de ~4% e ~7% respectivamente, indicando que ambos estão sendo degradados no processo.

Ao se analisar as curvas dos produtos de degradação 3 e 2, observa-se que estes apresentam um comportamento diferente dos demais. Na curva 3, ocorreu uma elevação da concentração até os 20min iniciais e após, começou a decair lentamente até o patamar de ~83%. A curva 2 apresentou um aumento de concentração até o tempo 10 min e após, começou decair atingindo ~56% ao final do ensaio.

Dessa forma, pode-se considerar que a quantidade de nanopartículas presentes depois do tempo 30 min não é suficiente para concluir o processo de degradação, podendo até mesmo ocorrer o aparecimento de novos produtos de degradação adicionando-se mais $n\text{Fe}^0$.

Os produtos de degradação 1 (m/z 288,06) e 2 (m/z 300,03) são frequentemente relatados por pesquisadores na literatura, [121], [122], [123], e [124]. No caso do produto 1, a literatura cita que o SMX pode converter-se em dihidroxilado (m/z 288) pela reação de hidroxilação no anel isoxazol [123]. No caso do produto 2, Yan *et al.* [121] descrevem que o sítio reativo *N* de SMX pode ser atacado e formar m/z (284), um clássico produto oxidativo do grupo amino em SMX, a substituição eletrolítica de C no anel aromático de m/z (284) levou à formação de m/z (300) como

o produto orto-hidroxilado. Os produtos de degradação 3 e 4 não foram relatados nas rotas de degradação consultadas na literatura.

A principal rota de degradação do SMX encontrasse em constante discussão, porém existe um consenso que define a existência de três possíveis rotas de degradação. A primeira é baseada na hidroxilação do anel isoxazol na molécula SMX, que leva à formação de produtos hidroxilados. A segunda rota é baseada na oxidação do grupo amino no anel benzênico do SMX, que leva à formação de derivados nitro, que podem ser hidroxilados a outros produtos de degradação de menor peso molecular. Esse processo é seguido pela quebra do anel isoxazol, levando à formação de produtos de degradação mais simples. A terceira via de degradação é baseada em um ataque na ligação sulfonamida (S ligação simples N) e da ligação CS ligação simples de SMX, resultando na formação de ácido 4-aminobenzenossulfônico ($C_5H_8NO_3S$) e 5-metilisoxazol- Ácido 3-sulfonamida ($C_4H_5N_2O_4S$). A oxidação dessas moléculas quebra o anel benzênico e do isoxazol, e leva à formação de compostos de baixo peso molecular, como álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos [125].

Tabela 12 – Identificação dos produtos de degradação

Produto	m/z detectado	Fórmula molecular
1	288,06	$C_{10}H_{13}O_5N_3S$
2	300,03	$C_{10}H_9N_3O_6S$
3	257,08	$C_{10}H_{12}N_2O_4S$
4	296,07	$C_{12}H_{13}N_3O_4S$

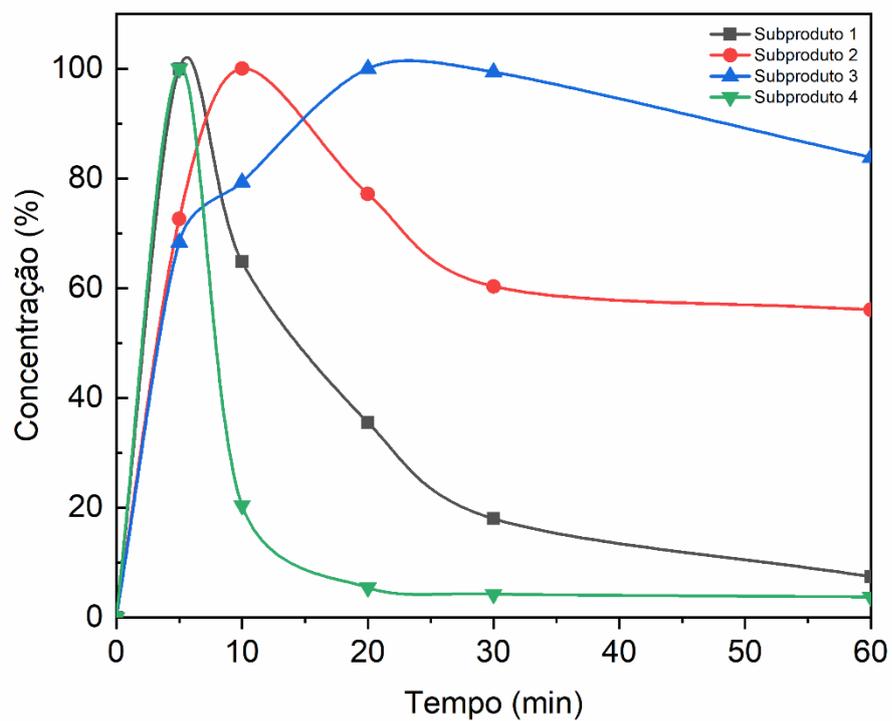


Figura 18 – Curvas de decaimento dos produtos de degradação do SXM por fotocatalise utilizando-se $n\text{Fe}^0$, sintetizada na condição 1:5.

6 CONCLUSÃO

De acordo com o trabalho experimental realizado, foi possível obter as seguintes conclusões:

-QUANTO À SÍNTESE E CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS:

- Foi possível obter $n\text{Fe}^0$ por coprecipitação. Os resultados por DRX indicam que os produtos das quatro condições de síntese investigadas confirmam a obtenção de Fe^0 , porém na condição de falta de reagente redutor ocorre a formação de óxidos (magnetita), juntamente com o Fe^0 , supostamente devido à sua oxidação.

- Foi possível constatar há uma tendência de diminuição do tamanho de cristalito para as condições de excesso e falta de reagente redutor, variando entre 7,56nm e 14,51nm para todas as condições de síntese. No entanto, as diferenças no tamanho de cristalito podem ser imputadas à imprecisão no método de sua determinação (Equação de Scherrer).

- A análise de MET confirmou que as nanopartículas apresentam tamanho na escala nano. Na condição 1:4 as nanopartículas possuíam uma morfologia irregular, indicando que pode ter ocorrido oxidação das NPs antes da obtenção das imagens por MET.

- A área superficial BET apresentou resultados que variaram entre cerca de $65\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (para a condição de síntese 1:2) e cerca de $10\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (para a condição de síntese 1:5 onde possivelmente a amostra oxidou).

-QUANTO ÀS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS:

- A caracterização magnética das $n\text{Fe}^0$ apresentou curvas de histereses típicas para materiais ferromagnéticos com M_s alta para a condição de excesso de reagente redutor, e baixa quando houve falta de reagente redutor, em razão da presença de óxidos e conseqüentemente menor pureza da amostra. A H_c foi menor em ambas as condições, excesso e falta, estando relacionada com o tamanho de cristalito das amostras, quando menor o tamanho, menor a H_c .

- A espectrometria Mössbauer confirmou as fases existentes identificadas por DRX, sendo possível também identificar a fase da magnetita e *green rust*. As $n\text{Fe}^0$ apresentaram evidente comportamento superparamagético.

-QUANTO ÀS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS:

- A avaliação da atividade fotocatalítica das $n\text{Fe}^0$ na condição 1:5 mostrou que as mesmas têm um alto potencial fotocatalítico, obtendo quase 100% de degradação do antibiótico SMX em 60min de ensaio em um processo semelhante ao foto-Fenton, porém sem a adição de peróxido de hidrogênio. A rota de degradação pode seguir 2 caminhos principais, não sendo possível distinguir qual em razão de que o tempo de 60min não foi suficiente para mineralizar todos os produtos de degradação encontrados.

- Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a síntese por coprecipitação foi eficiente para produzir $n\text{Fe}^0$ nas condições de falta e excesso de reagente redutor. O potencial fotocatalítico das $n\text{Fe}^0$ na condição de excesso 1:5 demonstra ser promissor para utilização em degradações de contaminantes por meio da fotocatalise.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento desta pesquisa, pode-se sugerir os seguintes tópicos objetivando a continuidade de pesquisas relacionadas a essa temática:

- I. Avaliar a adsorção através de ensaios catalíticos sem a adição de luz UV;
- II. Avaliar a cinética de degradação realizando análises em mais e em menos tempo, até que se obtenha uma completa mineralização, ou o mais próximo disso.
- III. Avaliar a lixiviação de ferro total, Fe^{+2} e Fe^{+3} para o meio;
- IV. Realizar ensaios de citotoxicidade dos produtos de degradação com alium cepa, alface, etc.

REFERÊNCIAS

- [1] P. T.C., S. K. Sharma, e M. Kennedy, “Nanoparticles in household level water treatment: An overview”, *Sep Purif Technol*, vol. 199, p. 260–270, jun. 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2018.01.061.
- [2] M. C. V. M. Starling, C. C. Amorim, e M. M. D. Leão, “Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil”, *J Hazard Mater*, vol. 372, p. 17–36, jun. 2019, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2018.04.043.
- [3] S. Giri, “Water quality prospective in Twenty First Century: Status of water quality in major river basins, contemporary strategies and impediments: A review”, *Environmental Pollution*, vol. 271, p. 116332, fev. 2021, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2020.116332.
- [4] M. T. L. do Nascimento *et al.*, “Determination of water quality, toxicity and estrogenic activity in a nearshore marine environment in Rio de Janeiro, Southeastern Brazil”, *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 149, p. 197–202, mar. 2018, doi: 10.1016/J.ECOENV.2017.11.045.
- [5] S. F. Ahmed *et al.*, “Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater”, *J Hazard Mater*, vol. 416, p. 125912, ago. 2021, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2021.125912.
- [6] M. Bartolomeu, M. G. P. M. S. Neves, M. A. F. Faustino, e A. Almeida, “Wastewater chemical contaminants: remediation by advanced oxidation processes”, *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 17, nº 11, p. 1573–1598, nov. 2018, doi: 10.1039/c8pp00249e.
- [7] J. A. L. Perini, A. L. Tonetti, C. Vidal, C. C. Montagner, e R. F. P. Nogueira, “Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irradiation”, *Appl Catal B*, vol. 224, p. 761–771, maio 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.021.
- [8] M. Canle, M. I. Fernández Pérez, e J. A. Santaballa, “Photocatalyzed degradation/abatement of endocrine disruptors”, *Curr Opin Green Sustain Chem*, vol. 6, p. 101–138, ago. 2017, doi: 10.1016/j.cogsc.2017.06.008.

- [9] C. Lai *et al.*, “Enhancing iron redox cycling for promoting heterogeneous Fenton performance: A review”, *Science of The Total Environment*, vol. 775, p. 145850, jun. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145850.
- [10] N. Thomas, D. D. Dionysiou, e S. C. Pillai, “Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances”, *J Hazard Mater*, vol. 404, p. 124082, fev. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124082.
- [11] A. Kumar *et al.*, “Recent advances in nano-Fenton catalytic degradation of emerging pharmaceutical contaminants”, *J Mol Liq*, vol. 290, p. 111177, set. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111177.
- [12] H. Luo, Y. Zeng, D. He, e X. Pan, “Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 407, p. 127191, mar. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127191.
- [13] W. Xu *et al.*, “Insights into the Synthesis, types and application of iron Nanoparticles: The overlooked significance of environmental effects”, *Environ Int*, vol. 158, p. 106980, jan. 2022, doi: 10.1016/J.ENVINT.2021.106980.
- [14] L. Zhou, Z. Li, Y. Yi, E. P. Tsang, e Z. Fang, “Increasing the electron selectivity of nanoscale zero-valent iron in environmental remediation: A review”, *J Hazard Mater*, vol. 421, p. 126709, jan. 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126709.
- [15] Y. Zhou *et al.*, “Applications of nanoscale zero-valent iron and its composites to the removal of antibiotics: a review”, *J Mater Sci*, vol. 54, nº 19, p. 12171–12188, out. 2019, doi: 10.1007/S10853-019-03606-5/FIGURES/2.
- [16] H. Tang *et al.*, “Recent advances in nanoscale zero-valent iron-based materials: Characteristics, environmental remediation and challenges”, *J Clean Prod*, vol. 319, p. 128641, out. 2021, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2021.128641.
- [17] “ISO/TC 229 - Nanotecnologias”. <https://www.iso.org/committee/381983.html> (acessado 26 de abril de 2023).
- [18] P. Kumari, M. Alam, e W. A. Siddiqi, “Usage of nanoparticles as adsorbents for waste water treatment: An emerging trend”, *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 22, p. e00128, dez. 2019, doi: 10.1016/j.susmat.2019.e00128.
- [19] D. Kala, S. Gupta, e A. Kaushal, “Nanotechnology in Healthcare”, *Synthesis and Applications of Nanoparticles*, p. 405–416, 2022, doi: 10.1007/978-981-16-6819-7_19.

- [20] N. A. Singh, "Nanotechnology innovations, industrial applications and patents", *Environ Chem Lett*, vol. 15, n° 2, p. 185–191, jun. 2017, doi: 10.1007/S10311-017-0612-8/TABLES/5.
- [21] L. A. Kolahalam, I. V. Kasi Viswanath, B. S. Diwakar, B. Govindh, V. Reddy, e Y. L. N. Murthy, "Review on nanomaterials: Synthesis and applications", *Mater Today Proc*, vol. 18, p. 2182–2190, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.07.371.
- [22] S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani, e F. Rizzolio, "The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine", *Molecules 2020, Vol. 25, Page 112*, vol. 25, n° 1, p. 112, dez. 2019, doi: 10.3390/MOLECULES25010112.
- [23] A. M. Ealias e M. P. Saravanakumar, "A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application", *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 263, n° 3, p. 032019, nov. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/263/3/032019.
- [24] I. Khan, K. Saeed, e I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities", *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, n° 7. Elsevier B.V., p. 908–931, 1° de novembro de 2019. doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
- [25] N. F. Raduwan, N. Shaari, S. K. Kamarudin, M. S. Masdar, e R. M. Yunus, "An overview of nanomaterials in fuel cells: Synthesis method and application", *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, n° 42, p. 18468–18495, maio 2022, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2022.03.035.
- [26] T. A. Saleh, "Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities", *Environ Technol Innov*, vol. 20, p. 101067, nov. 2020, doi: 10.1016/J.ETI.2020.101067.
- [27] A. Al-Anazi, "Iron-based magnetic nanomaterials in environmental and energy applications: a short review", *Curr Opin Chem Eng*, vol. 36, p. 100794, jun. 2022, doi: 10.1016/J.COCHE.2022.100794.
- [28] J. Liu, C. Peng, e X. Shi, "Preparation, characterization, and applications of Fe-based catalysts in advanced oxidation processes for organics removal: A review", *Environmental Pollution*, vol. 293, p. 118565, jan. 2022, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118565.
- [29] K. Srivastava, A. Srivastava, P. Singh, V. Sharma, e P. Singh, "Remediation of distillery waste water using zero valent iron nanoparticles", *Current Research in*

- Green and Sustainable Chemistry*, vol. 4, p. 100072, 2021, doi: 10.1016/j.crgsc.2021.100072.
- [30] D. S. Ken e A. Sinha, "Recent developments in surface modification of nano zero-valent iron (nZVI): Remediation, toxicity and environmental impacts", *Environ Nanotechnol Monit Manag*, vol. 14, p. 100344, dez. 2020, doi: 10.1016/j.enmm.2020.100344.
- [31] A. Galdames *et al.*, "Development of new remediation technologies for contaminated soils based on the application of zero-valent iron nanoparticles and bioremediation with compost", *Resource-Efficient Technologies*, vol. 3, n° 2, p. 166–176, jun. 2017, doi: 10.1016/j.reffit.2017.03.008.
- [32] A. Liu, J. Liu, J. Han, e W. Zhang, "Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides", *J Hazard Mater*, vol. 322, p. 129–135, jan. 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.12.070.
- [33] D. O'Carroll, B. Sleep, M. Krol, H. Boparai, e C. Kocur, "Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation", *Adv Water Resour*, vol. 51, p. 104–122, jan. 2013, doi: 10.1016/j.advwatres.2012.02.005.
- [34] Y. Ruan *et al.*, "Review on the synthesis and activity of iron-based catalyst in catalytic oxidation of refractory organic pollutants in wastewater", *J Clean Prod*, vol. 321, p. 128924, out. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128924.
- [35] F. Fu, D. D. Dionysiou, e H. Liu, "The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review", *J Hazard Mater*, vol. 267, p. 194–205, fev. 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.062.
- [36] S. M. Anisuzzaman, C. G. Joseph, C. K. Pang, N. A. Affandi, S. N. Maruja, e V. Vijayan, "Current Trends in the Utilization of Photolysis and Photocatalysis Treatment Processes for the Remediation of Dye Wastewater: A Short Review", *ChemEngineering*, vol. 6, n° 4, p. 58, ago. 2022, doi: 10.3390/chemengineering6040058.
- [37] M. Conde-Cid *et al.*, "Sulfadiazine removal using green zero-valent iron nanoparticles: A low-cost and eco-friendly alternative technology for water remediation", *Environ Res*, vol. 198, p. 110451, jul. 2021, doi: 10.1016/J.ENVRES.2020.110451.

- [38] A. M. Zafar, M. A. Javed, A. A. Hassan, e M. M. Mohamed, "Groundwater remediation using zero-valent iron nanoparticles (nZVI)", *Groundw Sustain Dev*, vol. 15, p. 100694, nov. 2021, doi: 10.1016/j.gsd.2021.100694.
- [39] N. V. Mdlovu, K. S. Lin, M. J. Hsien, C. J. Chang, e S. C. Kunene, "Synthesis, characterization, and application of zero-valent iron nanoparticles for TNT, RDX, and HMX explosives decontamination in wastewater", *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 114, p. 186–198, set. 2020, doi: 10.1016/J.JTICE.2020.08.036.
- [40] J. Cao, Z. Xiong, e B. Lai, "Effect of initial pH on the tetracycline (TC) removal by zero-valent iron: Adsorption, oxidation and reduction", *Chemical Engineering Journal*, vol. 343, p. 492–499, jul. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.03.036.
- [41] W. Yin *et al.*, "Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions", *Chemical Engineering Journal*, vol. 184, p. 198–204, mar. 2012, doi: 10.1016/J.CEJ.2012.01.030.
- [42] H. M. Abd El-Lateef, M. M. Khalaf Ali, e M. M. Saleh, "Adsorption and removal of cationic and anionic surfactants using zero-valent iron nanoparticles", *J Mol Liq*, vol. 268, p. 497–505, out. 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.07.093.
- [43] S. Karim, S. Bae, D. Greenwood, K. Hanna, e N. Singhal, "Degradation of 17 α -ethinylestradiol by nano zero valent iron under different pH and dissolved oxygen levels", *Water Res*, vol. 125, p. 32–41, nov. 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.08.029.
- [44] M. Barreto-Rodrigues, J. Silveira, J. A. Zazo, e J. J. Rodriguez, "Synthesis, characterization and application of nanoscale zero-valent iron in the degradation of the azo dye Disperse Red 1", *J Environ Chem Eng*, vol. 5, n $^{\circ}$ 1, p. 628–634, fev. 2017, doi: 10.1016/j.jece.2016.12.041.
- [45] D. S. Ken e A. Sinha, "Recent developments in surface modification of nano zero-valent iron (nZVI): Remediation, toxicity and environmental impacts", *Environ Nanotechnol Monit Manag*, vol. 14, p. 100344, dez. 2020, doi: 10.1016/j.enmm.2020.100344.
- [46] P. Punia *et al.*, "Recent advances in synthesis, characterization, and applications of nanoparticles for contaminated water treatment- A review", *Ceram Int*, vol. 47, n $^{\circ}$ 2, p. 1526–1550, jan. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.050.
- [47] C. Visentin, A. W. da S. Trentin, A. B. Braun, e A. Thomé, "Nano scale zero valent iron production methods applied to contaminated sites remediation: An

- overview of production and environmental aspects”, *J Hazard Mater*, vol. 410, p. 124614, maio 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124614.
- [48] I. Khan, K. Saeed, e I. Khan, “Nanoparticles: Properties, applications and toxicities”, *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, n° 7, p. 908–931, nov. 2019, doi: 10.1016/J.ARABJC.2017.05.011.
- [49] O. Eljamal, R. Mokete, N. Matsunaga, e Y. Sugihara, “Chemical pathways of Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) during its transformation in aqueous solutions”, *J Environ Chem Eng*, vol. 6, n° 5, p. 6207–6220, out. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.09.012.
- [50] R. Eljamal, O. Eljamal, A. M. E. Khalil, B. B. Saha, e N. Matsunaga, “Improvement of the chemical synthesis efficiency of nano-scale zero-valent iron particles”, *J Environ Chem Eng*, vol. 6, n° 4, p. 4727–4735, ago. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.06.069.
- [51] Y.-P. Sun, X. Li, J. Cao, W. Zhang, e H. P. Wang, “Characterization of zero-valent iron nanoparticles”, *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 120, n° 1–3, p. 47–56, jun. 2006, doi: 10.1016/j.cis.2006.03.001.
- [52] L. Mohammed, H. G. Gomaa, D. Ragab, e J. Zhu, “Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review”, *Particuology*, vol. 30, p. 1–14, fev. 2017, doi: 10.1016/J.PARTIC.2016.06.001.
- [53] D. Lisjak e A. Mertelj, “Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications”, *Prog Mater Sci*, vol. 95, p. 286–328, jun. 2018, doi: 10.1016/J.PMATSCI.2018.03.003.
- [54] L. Chekli *et al.*, “Analytical characterisation of nanoscale zero-valent iron: A methodological review”, *Anal Chim Acta*, vol. 903, p. 13–35, jan. 2016, doi: 10.1016/j.aca.2015.10.040.
- [55] R. Nisticò, “Magnetic materials and water treatments for a sustainable future”, *Research on Chemical Intermediates 2017 43:12*, vol. 43, n° 12, p. 6911–6949, jul. 2017, doi: 10.1007/S11164-017-3029-X.
- [56] R. Nisticò, F. Cesano, e F. Garelo, “Magnetic Materials and Systems: Domain Structure Visualization and Other Characterization Techniques for the Application in the Materials Science and Biomedicine”, *Inorganics 2020, Vol. 8, Page 6*, vol. 8, n° 1, p. 6, jan. 2020, doi: 10.3390/INORGANICS8010006.
- [57] A. G. Kolhatkar, A. C. Jamison, D. Litvinov, R. C. Willson, e T. R. Lee, “Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles”, *International Journal of Molecular*

- Sciences 2013, Vol. 14, Pages 15977-16009*, vol. 14, nº 8, p. 15977–16009, jul. 2013, doi: 10.3390/IJMS140815977.
- [58] A. G. Kolhatkar, A. C. Jamison, D. Litvinov, R. C. Willson, e T. R. Lee, “Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles”, *International Journal of Molecular Sciences 2013, Vol. 14, Pages 15977-16009*, vol. 14, nº 8, p. 15977–16009, jul. 2013, doi: 10.3390/IJMS140815977.
- [59] A. Akbarzadeh, M. Samiei, e S. Davaran, “Magnetic nanoparticles: Preparation, physical properties, and applications in biomedicine”, *Nanoscale Res Lett*, vol. 7, nº 1, p. 1–13, fev. 2012, doi: 10.1186/1556-276X-7-144/FIGURES/3.
- [60] E. Brillas, “A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies”, *Chemosphere*, vol. 250, p. 126198, jul. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126198.
- [61] S. O. Ganiyu, S. Sable, e M. Gamal El-Din, “Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 429, p. 132492, fev. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132492.
- [62] E. Domingues, E. Fernandes, J. Gomes, e R. C. Martins, “Advanced oxidation processes perspective regarding swine wastewater treatment”, *Science of The Total Environment*, vol. 776, p. 145958, jul. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145958.
- [63] D. Ma *et al.*, “Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment”, *Chemosphere*, vol. 275, p. 130104, jul. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130104.
- [64] S. Korpe e P. V. Rao, “Application of advanced oxidation processes and cavitation techniques for treatment of tannery wastewater—A review”, *J Environ Chem Eng*, vol. 9, nº 3, p. 105234, jun. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105234.
- [65] M. V. da C. Albuquerque *et al.*, “REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS PRESENTES EM ÁGUAS DE RESERVATÓRIOS EUTROFIZADOS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)”, *Brazilian Journal of Development*, vol. 6, nº 8, p. 61234–61248, 2020, doi: 10.34117/bjdv6n8-514.

- [66] J. Barbosa e D. A. Salgado, “UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA”, 2019.
- [67] J. J. Rueda-Marquez, I. Levchuk, P. Fernández Ibañez, e M. Sillanpää, “A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters”, *J Clean Prod*, vol. 258, p. 120694, jun. 2020, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2020.120694.
- [68] S. Ahmed *et al.*, “Emerging pollutants and their removal using visible-light responsive photocatalysis – A comprehensive review”, *J Environ Chem Eng*, vol. 9, n° 6, p. 106643, dez. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.106643.
- [69] Y. Ye *et al.*, “Removal and recovery of aqueous U(VI) by heterogeneous photocatalysis: Progress and challenges”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 450, p. 138317, dez. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.138317.
- [70] P. Mathur, D. Sanyal, D. L. Callahan, X. A. Conlan, e F. M. Pfeffer, “Treatment technologies to mitigate the harmful effects of recalcitrant fluoroquinolone antibiotics on the environment and human health”, *Environmental Pollution*, vol. 291, p. 118233, dez. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118233.
- [71] S. Tyagi, D. Rawtani, N. Khatri, e M. Tharmavaram, “Strategies for Nitrate removal from aqueous environment using Nanotechnology: A Review”, *Journal of Water Process Engineering*, vol. 21, p. 84–95, fev. 2018, doi: 10.1016/j.jwpe.2017.12.005.
- [72] L. Liu e A. Corma, “Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles”, *Chem Rev*, vol. 118, n° 10, p. 4981–5079, maio 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00776.
- [73] J. Wang e J. Tang, “Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: Catalytic mechanisms and applications”, *J Mol Liq*, vol. 332, p. 115755, jun. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.115755.
- [74] I. Oller e S. Malato, “Photo-Fenton applied to the removal of pharmaceutical and other pollutants of emerging concern”, *Curr Opin Green Sustain Chem*, vol. 29, p. 100458, jun. 2021, doi: 10.1016/J.COGSC.2021.100458.
- [75] Y. Gou *et al.*, “Insights into the degradation mechanisms and pathways of cephalexin during homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes”,

- Chemosphere*, vol. 285, p. 131417, dez. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131417.
- [76] Z. Cao, Y. Jia, Q. Wang, e H. Cheng, “High-efficiency photo-Fenton Fe/g-C₃N₄/kaolinite catalyst for tetracycline hydrochloride degradation”, *Appl Clay Sci*, vol. 212, p. 106213, out. 2021, doi: 10.1016/j.clay.2021.106213.
- [77] K. O’Dowd e S. C. Pillai, “Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances”, *J Environ Chem Eng*, vol. 8, n° 5, p. 104063, out. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104063.
- [78] N. Thomas, D. D. Dionysiou, e S. C. Pillai, “Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances”, *J Hazard Mater*, vol. 404, p. 124082, fev. 2021, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2020.124082.
- [79] J. Li, C. Li, N. de Oliveira dos Santos, L. A. C. Teixeira, e L. C. Campos, “Removal of diethyltoluamide, paracetamol, caffeine and triclosan from natural water by photo-Fenton process using powdered zero-valent iron”, *Journal of Water Process Engineering*, vol. 48, p. 102907, ago. 2022, doi: 10.1016/J.JWPE.2022.102907.
- [80] G. A. Puiatti, J. P. de Carvalho, A. T. de Matos, e R. P. Lopes, “Green synthesis of Fe⁰ nanoparticles using *Eucalyptus grandis* leaf extract: Characterization and application for dye degradation by a (Photo)Fenton-like process”, *J Environ Manage*, vol. 311, p. 114828, jun. 2022, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.114828.
- [81] S. K. Mondal, A. K. Saha, e A. Sinha, “Removal of ciprofloxacin using modified advanced oxidation processes: Kinetics, pathways and process optimization”, *J Clean Prod*, vol. 171, p. 1203–1214, jan. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.10.091.
- [82] F. Midik Ertosun, K. Cellat, O. Eren, Ş. Gül, E. Kuşvuran, e F. Şen, “Comparison of nanoscale zero-valent iron, fenton, and photo-fenton processes for degradation of pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution”, *SN Appl Sci*, vol. 1, n° 11, p. 1–6, nov. 2019, doi: 10.1007/S42452-019-1554-5/FIGURES/5.
- [83] J. He, X. Yang, B. Men, e D. Wang, “Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review”, *Journal of Environmental Sciences*, vol. 39, p. 97–109, jan. 2016, doi: 10.1016/j.jes.2015.12.003.

- [84] D. A. da Silva Rodrigues *et al.*, “Biodegradation of sulfamethoxazole by microalgae-bacteria consortium in wastewater treatment plant effluents”, *Science of The Total Environment*, vol. 749, p. 141441, dez. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141441.
- [85] W. Xue, Q. Zhou, e F. Li, “Bacterial community changes and antibiotic resistance gene quantification in microbial electrolysis cells during long-term sulfamethoxazole treatment”, *Bioresour Technol*, vol. 294, p. 122170, dez. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122170.
- [86] MÁRCIA ANDRÉA MENDEL FERREIRA DE BARROS, “ESTUDO DA INTERAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL (SMX) EM SOLOS DE PASTAGEM DO MUNICÍPIO DE SÃO JOÃO - PE”, 2016.
- [87] “PubChem”. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (acessado 26 de abril de 2023).
- [88] A. Shanableh *et al.*, “Assessment of sulfamethoxazole removal by nanoscale zerovalent iron”, *Science of The Total Environment*, vol. 761, p. 143307, mar. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143307.
- [89] L. Du, W. Xu, Y. Liu, X. Li, D. Huang, e S. Wu, “Removal of Sulfamethoxazole in Aqueous Solutions by Iron-Based Advanced Oxidation Processes: Performances and Mechanisms”, *Water Air Soil Pollut*, vol. 231, nº 4, p. 1–13, abr. 2020, doi: 10.1007/S11270-020-04534-W/FIGURES/13.
- [90] M. Kobayashi, S. Kurosu, R. Yamaguchi, e Y. Kawase, “Removal of antibiotic sulfamethoxazole by zero-valent iron under oxic and anoxic conditions: Removal mechanisms in acidic, neutral and alkaline solutions”, *J Environ Manage*, vol. 200, p. 88–96, set. 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.05.065.
- [91] R. Yuvakkumar, V. Elango, V. Rajendran, e N. Kannan, “PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZERO VALENT IRON NANOPARTICLES”, 2011.
- [92] M. R. Taha e A. H. Ibrahim, “Characterization of nano zero-valent iron (nZVI) and its application in sono-Fenton process to remove COD in palm oil mill effluent”, *J Environ Chem Eng*, vol. 2, nº 1, p. 1–8, mar. 2014, doi: 10.1016/j.jece.2013.11.021.
- [93] T. Bender Wermuth, “SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICROONDAS DO KNbO₃ E SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES ÓPTICAS, ELÉTRICAS E FOTOCATALÍTICAS”, 2019.

- [94] A. Shanableh *et al.*, "Assessment of sulfamethoxazole removal by nanoscale zerovalent iron", *Science of The Total Environment*, vol. 761, p. 143307, mar. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143307.
- [95] R. A. Kaufmann *et al.*, "AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO FE0 OBTIDO POR COPRECIPITAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE EFLUENTE EMERGENTE", vol. 3, p. 1, ago. 2022, Acessado: 3 de maio de 2023. [Online]. Disponível em: <https://www.even3.com.br//anais/cobicet2022/519391-avaliacao-catalitica-do-fe0-obtido-por-coprecipitacao-na-degradacao-de-efluente-emergente>
- [96] A. Bashir, A. H. Pandith, A. Qureashi, L. A. Malik, M. Gani, e J. M. Perez, "Catalytic propensity of biochar decorated with core-shell nZVI@Fe₃O₄: A sustainable photo-Fenton catalysis of methylene blue dye and reduction of 4-nitrophenol", *J Environ Chem Eng*, vol. 10, nº 3, p. 107401, jun. 2022, doi: 10.1016/J.JECE.2022.107401.
- [97] B. García-Merino, E. Bringas, e I. Ortiz, "Robust system for the regenerative capture of aqueous pollutants with continuously synthesized and functionalized magnetic nanoparticles", *J Environ Chem Eng*, vol. 10, nº 5, p. 108417, out. 2022, doi: 10.1016/J.JECE.2022.108417.
- [98] R. Mokete, O. Eljamal, e Y. Sugihara, "Exploration of the reactivity of nanoscale zero-valent iron (NZVI) associated nanoparticles in diverse experimental conditions", *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 150, p. 107879, abr. 2020, doi: 10.1016/j.cep.2020.107879.
- [99] L. Yin, L. Liu, S. Lin, G. Owens, e Z. Chen, "Synthesis and characterization of Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) as an adsorbent for the simultaneous removal of As(III) and As(V) from groundwater", *Journal of Water Process Engineering*, vol. 47, p. 102677, jun. 2022, doi: 10.1016/j.jwpe.2022.102677.
- [100] N. Y. Owija, S. A. Kosa, e M. Abdel Salam, "Removal of cadmium ions from aqueous solution by zero valent iron nanoparticles: Equilibrium and thermodynamic studies", *J Mol Liq*, vol. 342, p. 117462, nov. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117462.
- [101] S. Mandal, S. Pu, L. He, H. Ma, e D. Hou, "Biochar induced modification of graphene oxide & nZVI and its impact on immobilization of toxic copper in soil", *Environmental Pollution*, vol. 259, p. 113851, abr. 2020, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113851.

- [102] A. Ansari *et al.*, “Synthesis of Atmospherically Stable Zero-Valent Iron Nanoparticles (nZVI) for the Efficient Catalytic Treatment of High-Strength Domestic Wastewater”, *Catalysts* 2022, Vol. 12, Page 26, vol. 12, n° 1, p. 26, dez. 2021, doi: 10.3390/CATAL12010026.
- [103] M. L. Tran, C. H. Nguyen, T. T. van Tran, e R. S. Juang, “One-pot synthesis of bimetallic Pt/nZVI nanocomposites for enhanced removal of oxytetracycline: Roles of morphology changes and Pt catalysis”, *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 111, p. 130–140, jun. 2020, doi: 10.1016/J.JTICE.2020.05.001.
- [104] P. Scherrer, “Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen”, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 1918, p. 98–100, 1918.
- [105] C. S. Erhardt *et al.*, “AOX degradation of the pulp and paper industry bleaching wastewater using nZVI in two different agitation processes”, *Environ Technol Innov*, vol. 22, p. 101420, maio 2021, doi: 10.1016/j.eti.2021.101420.
- [106] A. M. Azzam, S. T. El-Wakeel, B. B. Mostafa, e M. F. El-Shahat, “Removal of Pb, Cd, Cu and Ni from aqueous solution using nano scale zero valent iron particles”, *J Environ Chem Eng*, vol. 4, n° 2, p. 2196–2206, jun. 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.03.048.
- [107] O. Eljamal *et al.*, “Investigating the design parameters for a permeable reactive barrier consisting of nanoscale zero-valent iron and bimetallic iron/copper for phosphate removal”, *J Mol Liq*, vol. 299, p. 112144, fev. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.112144.
- [108] W. Jiao, Y. Qin, S. Luo, Z. He, Z. Feng, e Y. Liu, “Simultaneous formation of nanoscale zero-valent iron and degradation of nitrobenzene in wastewater in an impinging stream-rotating packed bed reactor”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 321, p. 564–571, ago. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.03.141.
- [109] G.-N. Zhou *et al.*, “Aerobic removal of iodinated contrast medium by nano-sized zero-valent iron: A combination of oxidation and reduction”, *J Hazard Mater*, vol. 373, p. 417–424, jul. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.03.107.
- [110] J. Okuo, A. Emina, S. Omorogbe, e B. Anegbe, “Synthesis, characterization and application of starch stabilized zerovalent iron nanoparticles in the remediation of Pb-acid battery soil”, *Environ Nanotechnol Monit Manag*, vol. 9, p. 12–17, maio 2018, doi: 10.1016/j.enmm.2017.11.004.

- [111] N. K. Mathew, R. V. K, T. G, M. Navaneethan, e S. Balakumar, “Probing the influence of liquid nitrogen assisted chemical reduction on the nature of passivation layer, magnetic properties, and Cr (VI) remediation performance of nanoscale zero valent iron”, *J Environ Chem Eng*, vol. 11, n° 1, p. 109096, fev. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2022.109096.
- [112] A. S. Eltaweil, A. M. El-Tawil, E. M. Abd El-Monaem, e G. M. El-Subruiti, “Zero Valent Iron Nanoparticle-Loaded Nanobentonite Intercalated Carboxymethyl Chitosan for Efficient Removal of Both Anionic and Cationic Dyes”, *ACS Omega*, vol. 6, n° 9, p. 6348–6360, mar. 2021, doi: 10.1021/ACSOMEGA.0C06251/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AO0C06251_M008.GIF.
- [113] Y. Cheng, H. Dong, e T. Hao, “CaCO₃ coated nanoscale zero-valent iron (nZVI) for the removal of chromium(VI) in aqueous solution”, *Sep Purif Technol*, vol. 257, p. 117967, fev. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117967.
- [114] N. Arancibia-Miranda, S. E. Baltazar, A. García, A. H. Romero, M. A. Rubio, e D. Altbir, “Lead removal by nano-scale zero valent iron: Surface analysis and pH effect”, *Mater Res Bull*, vol. 59, p. 341–348, nov. 2014, doi: 10.1016/j.materresbull.2014.07.045.
- [115] K.-S. Lin, N. V. Mdlovu, C.-Y. Chen, C.-L. Chiang, e K. Dehvari, “Degradation of TCE, PCE, and 1,2–DCE DNAPLs in contaminated groundwater using polyethylenimine-modified zero-valent iron nanoparticles”, *J Clean Prod*, vol. 175, p. 456–466, fev. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.12.074.
- [116] C. Tan, Y. Dong, D. Fu, N. Gao, J. Ma, e X. Liu, “Chloramphenicol removal by zero valent iron activated peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism of radical generation”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, p. 1006–1015, fev. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.10.020.
- [117] A. S. Eltaweil, H. Ali Mohamed, E. M. Abd El-Monaem, e G. M. El-Subruiti, “Mesoporous magnetic biochar composite for enhanced adsorption of malachite green dye: Characterization, adsorption kinetics, thermodynamics and isotherms”, *Advanced Powder Technology*, vol. 31, n° 3, p. 1253–1263, mar. 2020, doi: 10.1016/j.apt.2020.01.005.
- [118] J. Kašlík *et al.*, “Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal”, *Chemical*

- Engineering Journal*, vol. 354, p. 335–345, dez. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.08.015.
- [119] A. Goswami, J.-Q. Jiang, e M. Petri, “Treatability of five micro-pollutants using modified Fenton reaction catalysed by zero-valent iron powder (Fe(0))”, *J Environ Chem Eng*, vol. 9, n° 4, p. 105393, ago. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105393.
- [120] E. Cuervo Lumbaqué, E. R. Lopes Tiburtius, M. Barreto-Rodrigues, e C. Sirtori, “Current trends in the use of zero-valent iron (Fe0) for degradation of pharmaceuticals present in different water matrices”, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, vol. 24, p. e00069, out. 2019, doi: 10.1016/j.teac.2019.e00069.
- [121] Y. Yan, H. Zhang, W. Wang, W. Li, Y. Ren, e X. Li, “Synthesis of Fe0/Fe3O4@porous carbon through a facile heat treatment of iron-containing candle soots for peroxymonosulfate activation and efficient degradation of sulfamethoxazole”, *J Hazard Mater*, vol. 411, p. 124952, jun. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124952.
- [122] J. Du *et al.*, “Hydroxyl radical dominated degradation of aquatic sulfamethoxazole by Fe0/bisulfite/O2: Kinetics, mechanisms, and pathways”, *Water Res*, vol. 138, p. 323–332, jul. 2018, doi: 10.1016/j.watres.2017.12.046.
- [123] L. Wu *et al.*, “Role of sulfide-modified nanoscale zero-valent iron on carbon nanotubes in nonradical activation of peroxydisulfate”, *J Hazard Mater*, vol. 422, p. 126949, jan. 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126949.
- [124] X. Song *et al.*, “Molybdenum disulfide as excellent Co-catalyst boosting catalytic degradation of sulfamethoxazole by nZVI/PDS process”, *Sep Purif Technol*, vol. 285, p. 120398, mar. 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2021.120398.
- [125] A. I. Zárate-Guzmán, L. V. González-Gutiérrez, R. Ocampo-Pérez, F. Carrasco-Marín, e L. A. Romero-Cano, “Iron precursor salt effect on the generation of OH radicals and sulfamethoxazole degradation through a heterogeneous Fenton process using Carbon-Fe catalysts”, *Journal of Water Process Engineering*, vol. 36, p. 101273, ago. 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101273.