



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RHAYZA VICTORIA MATOS OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES MAGNÉTICOS
VERDES PARA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
E GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO**

***DEVELOPMENT OF GREEN MAGNETIC CATALYSTS FOR
ORGANIC COMPOUND DEGRADATION AND HYDROGEN
GENERATION***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RHAYZA VICTORIA MATOS OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES MAGNÉTICOS
VERDES PARA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
E GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Exame de defesa de Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dra. Luciane Pimenta Cruz Romão

Coorientador: Prof. Dr. José Arnaldo Santana Costa

***DEVELOPMENT OF GREEN MAGNETIC CATALYSTS FOR
ORGANIC COMPOUND DEGRADATION AND HYDROGEN
GENERATION***

Defense examination of the Doctorate Thesis presented to the Postgraduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain Ph.D. in Chemistry.



FICHA CATALOGRÁFICA

COMISSÃO EXAMINADORA:

ORIENTADOR: Profa. Dra. Luciane Pimenta Cruz Romão

COORIENTADOR: Prof. Dr. José Arnaldo Santana Costa

1º MEMBRO TIT.: Mario Henrique Gonzalez

2º MEMBRO TIT.: Giancarlo Richard Salazar Banda

3º MEMBRO TIT.: Iara de Fátima Gimenez

4º MEMBRO TIT.: Sandro Navickiene

SÃO CRISTÓVÃO - SE

Julho, 2025

RESUMO

O desenvolvimento de catalisadores sustentáveis representa um avanço estratégico para processos industriais mais limpos e eficientes. O presente trabalho propôs a síntese de catalisadores magnéticos verdes à base de ferritas do tipo espinélio (CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e Fe_3O_4) obtidos por coprecipitação em solvente eutético profundo, os quais foram avaliados sob métricas da química verde. As nanopartículas sintetizadas apresentaram tamanhos entre 9,42–18,2 nm, com morfologias esféricas e de nanocubos, exibindo propriedades magnéticas com magnetização de saturação entre 32,0–51,8 emu g^{-1} e remanescente de 12,4–25,0 emu g^{-1} . A avaliação da atividade catalítica revelou alta eficiência na redução de 4-nitrofenol, laranja de metila e vermelho de metila, sob razão molar de 2000 entre quantidade de borohidreto de sódio e poluente e apenas 10 mg de catalisador, com tempos reacionais entre 10–540 s. Simultaneamente, ocorreu a geração de hidrogênio por hidrólise atingindo 196 mL em 10 min, com taxa de geração de gás de 19600 $\text{mL min}^{-1} \text{g}^{-1}$ e energia de ativação de 1909 kJ mol^{-1} . Os ensaios de lixiviação demonstraram baixa liberação de íon metálicos, evidenciando a estabilidade dos catalisadores. A oxidação eletroquímica via eletro-Fenton promoveu a degradação completa de 4-nitrofenol em condições otimizadas (pH 6, 50 mg L^{-1} de catalisador, 70 mA cm^{-2} , 20 min), com aplicação bem-sucedida em amostras reais de água de rio da região metropolitana de Aracaju (91,2–99,6%). O sistema contou ainda com a eletrogeração de peróxido de hidrogênio que alcançou 74,5 mg L^{-1} em pH 3. A atuação conjunta de radicais hidroxila e sulfato indicou um mecanismo de degradação complexo, com formação de subprodutos de maior massa molar. Testes de toxicidade computacional e de germinação revelaram baixa mutagenicidade e toxicidade dos produtos finais. Conclui-se que os catalisadores desenvolvidos apresentaram elevado desempenho, estabilidade e baixo impacto ambiental, sendo promissores para aplicações ambientais e energéticas integradas. Como perspectiva, propõe-se a operacionalização de um reator eletroquímico com deposição dos catalisadores nos eletrodos, visando à degradação simultânea de poluentes orgânicos e coprodução de hidrogênio.

Palavras-chave: Química verde. Nanopartículas. Poluentes orgânicos. Processos oxidativos. Solventes eutéticos.

ABSTRACT

The development of sustainable catalysts represents a strategic advance towards cleaner and more efficient industrial processes. This work proposed the synthesis of green magnetic catalysts based on spinel-type ferrites (CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , MnFe_2O_4 and Fe_3O_4) obtained by coprecipitation in a deep eutectic solvent, which were evaluated using green chemistry metrics. The nanoparticles synthesized ranged in size from 9.42-18.2 nm, with spherical and nanocube morphologies, exhibiting magnetic properties with saturation magnetization between 32.0-51.8 emu g^{-1} and remnant magnetization of 12.4-25.0 emu g^{-1} . Evaluation of the catalytic activity revealed high efficiency in the reduction of 4-nitrophenol, methyl orange and methyl red, under a molar ratio of 2000 between the amount of sodium borohydride and pollutant, and only 10 mg of catalyst, with reaction times between 10-540 s. At the same time, hydrogen was generated by hydrolysis, which reached 196 mL in 10 min, with a gas generation rate of 19600 $\text{mL min}^{-1} \text{g}^{-1}$ and activation energy of 1909 kJ mol^{-1} . The leaching tests showed low metal ion release, demonstrating the stability of the catalysts. Electrochemical oxidation via electro-Fenton achieved complete degradation of 4-nitrophenol under optimized conditions (pH 6, 50 mg L^{-1} of catalyst, 70 mA cm^{-2} , 20 min), with successful application in real river water samples from the Aracaju metropolitan region (91.2-99.6%). The system can also be used to generate hydrogen peroxide, which reached 74.5 mg L^{-1} at pH 3. The joint action of hydroxyl and sulfate radicals indicated a complex degradation mechanism, with the formation of higher molar mass by-products. Computational toxicity and germination tests revealed low mutagenicity and toxicity of the final products. It is concluded that the catalysts developed have high performance, stability and low environmental impact, and are promising for integrated environmental and energy applications. As a prospect, the operationalization of an electrochemical reactor with deposition of the catalysts on the electrodes is proposed, with a view to the simultaneous degradation of organic pollutants and co-production of hydrogen.

Keywords: *Green chemistry. Nanoparticles. Organic pollutants. Oxidative processes. Eutectic solvents.*

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	1
I.	SÍNTESE VERDE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA.....	3
1.	Introdução.....	4
1.1.	Ferritas	4
1.1.1.	Métodos de síntese.....	7
1.2.	Solventes eutéticos profundos	12
1.3.	Métricas de química verde aplicadas à nanotecnologia.....	16
1.3.1.	Métricas de massa.....	17
1.3.2.	Métricas de energia	19
1.4.	Redução catalítica.....	20
1.4.1.	p-Nitrofenol	24
1.4.2.	Alaranjado e vermelho de metila	25
1.5.	Estado da Arte	26
2.	OBJETIVOS.....	28
2.1.	Objetivo Geral	28
2.2.	Objetivos Específicos	28
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1.	Materiais.....	29
3.2.	Síntese das ferritas	29
3.2.1.	Produção do solvente	29
3.2.2.	Síntese das ferritas.....	29
3.3.	Caracterização dos materiais.....	30
3.3.1.	Difratometria de raios X	30
3.3.2.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	31
3.3.3.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	31
3.3.4.	Curvas de Magnetização	31
3.4.	Redução catalítica.....	32
3.4.1.	Avaliação dos parâmetros	33
3.4.2.	Determinação da constante de velocidade da reação	34
3.4.3.	Reutilização do catalisador	34
3.4.4.	Teste de lixiviação dos metais	35

3.5. Geração de hidrogênio.....	35
3.6. Tratamento dos resíduos gerados no laboratório.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1. Difractometria de raios X.....	38
4.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	40
4.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	41
4.4. Curvas de magnetização.....	43
4.5. Métricas de química verde	47
4.6. Desempenho dos catalisadores na redução catalítica	49
4.6.1. Cinética da reação.....	53
4.6.2. Mecanismo de redução	58
4.7. Geração de hidrogênio.....	63
5. CONCLUSÕES.....	67
II. REFINARIA ELETROCATALÍTICA BASEADA NO PROCESSO ELETRO-FENTON HETEROGÊNEO APLICADA AO 4-NITROFENOL.....	68
1. INTRODUÇÃO.....	68
2. MATERIAIS E MÉTODOS	70
2.1. Materiais.....	70
2.2. Ensaio eletroquímico de degradação	70
2.3. Otimização das condições de degradação.....	71
2.4. Extinção de radicais livres.....	72
2.5. Métodos analíticos	73
2.7. Avaliação da toxicidade	74
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
3.1. Otimização da degradação	76
3.2. Eletrogeração de peróxido de hidrogênio e radicais livres	84
3.3. Identificação dos subprodutos e toxicidade.....	87
4. CONCLUSÕES.....	93
5. PERSPECTIVAS DO TRABALHO.....	94
6. PRODUÇÃO ACADÊMICA.....	95
7. REFERÊNCIAS	97

Aos meus pais, Maria dos Prazeres Matos Santos e Raimundo Oliveira Santos que me ensinaram a sonhar com fé e determinação. Por cada renúncia, gesto de amor e palavra de incentivo, dedico esta conquista a vocês.

“Como é feliz o homem que acha a sabedoria, o homem que obtém o entendimento, pois a sabedoria é mais proveitosa do que a prata e rende mais do que o ouro”.

Provérbios (3:13,14)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me concedido oportunidades para que eu chegasse até aqui. Aos meus pais, Maria e Raimundo, por desde a infância me apoiarem e incentivarem para que este sonho se realizasse. Ao meu esposo Lucas, por me fazer acreditar que era possível e sempre me ajudar em momentos difíceis. A minha família pelas palavras de força e encorajamento.

À minha orientadora, Profa. Dra. Luciane Pimenta Cruz Romão, por me orientar, direcionar e aconselhar desde a iniciação científica até o doutorado. Ao meu coorientador, Prof. José Arnaldo Santana Costa, pela parceria, comprometimento e dedicação na realização deste e outros trabalhos.

Aos professores que fazem parte da banca examinadora, por dedicarem tempo a leitura e avaliação deste trabalho. Aos colegas do Laboratório de Estudos da Matéria Orgânica Natural (LEMON) por todo incentivo, apoio e colaboração.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal de Sergipe, pelos ensinamentos partilhados.

Ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) da Universidade Federal de Sergipe por disponibilizar a infraestrutura analítica. Ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS (CMNano-UFS) da Universidade Federal de Sergipe por promover o suporte às análises.

À Companhia de Saneamento de Sergipe (DESO), Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe (ITPS) e a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), pela realização de análises.

À CAPES pelo financiamento da bolsa durante o doutorado, e ao INCT-DATREM por disponibilizar recursos para realização do trabalho. À Universidade Federal de Sergipe, e a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a elaboração desta tese.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4-NP	4-nitrofenol, do inglês <i>4-nitrophenol</i>
4-AP	4-aminofenol, do inglês <i>4-aminophenol</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DDB	Diamante dopado com Boro
DES	Solventes eutéticos profundos, do inglês <i>deep eutectic solvents</i>
DRX	Difratometria de raios X
EA	Economia do átomo
EDG	Eletrodo de difusão gasosa
EE	Eficiência energética
EMR	Eficiência de massa da reação
ER	<i>Eley-Rideal</i>
ETA	Estação de Tratamento de Água
FAAS	Espectrofotômetro de absorção atômica com chama, do inglês <i>Flame atomic absorption spectrophotometer</i>
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
H	Campo magnético
HBA	Receptor de ligação de hidrogênio, do inglês <i>hydrogen acceptor</i>
HBD	Doador de ligação de hidrogênio, do inglês <i>hydrogen bond donor</i>
H_c	Força coercitiva
HGR	Velocidade de geração de hidrogênio, do inglês <i>Hydrogen Generation Rate</i>
ICSD	do inglês, <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IE	Intensidade de energia
IEA	Agência Internacional de Energia, do inglês <i>International Energy Agency</i>

IMP	Intensidade de massa do processo
k	Anisotropia magnetocristalina
k_{app}	Constante de velocidade aparente de reação
LD	Limite de detecção
LH	Langmuir-Hinshelwood
LQ	Limite de quantificação
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
M_r	Magnetização remanescente
M_s	Magnetização de saturação
NADES	Solventes eutéticos profundos naturais, do inglês <i>natural deep eutectic solvents</i>
ODS	Objetivos para o Desenvolvimento Sustentável
O_h	Octaédricos
ONU	Organização das Nações Unidas
ORR	Reação de redução do oxigênio
PE	Produtividade específica
POAE	Processos oxidativos avançados eletroquímicos
RME	Rendimento de massa efetiva
SQR	Razão de quadratura, do inglês <i>square ratio</i>
T_h	Tetraédricos
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês <i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV-Vis	Ultravioleta-visível
WRI	Instituto de Recursos Mundiais, do inglês <i>World Resources Institute</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de publicações envolvendo ferritas nos últimos 10 anos.....	4
Figura 2 - Estrutura cristalina da ferrita de espinélio.	6
Figura 3 - Métodos de síntese de baixo para cima para produção de ferritas... 8	
Figura 4 - Diagramas de Pourbaix do cobalto, cobre, ferro e manganês.	11
Figura 5 - Marcos históricos no desenvolvimento dos solventes eutéticos profundos.	12
Figura 6 - Aceptores e doadores de ligações de hidrogênio usados em formulações de NADES.....	15
Figura 7 - Possíveis mecanismos envolvidos na reação de redução de nitrocompostos.	24
Figura 8 - Ilustração das etapas da síntese de ferritas pelo método de coprecipitação.	30
Figura 9 - Procedimento experimental da reação de redução do 4-nitrofenol.	32
Figura 10 - Fotografia da ferrita de cobre dispersa em uma placa de Petri.	38
Figura 11 - Difractogramas das ferritas de cobalto, cobre, manganês e magnetita sintetizadas nesse estudo.	39
Figura 12 - Espectros de infravermelho das ferritas de cobalto, cobre, manganês e magnetita.....	40
Figura 13 - Micrografias com inserção do gráfico de distribuição do tamanho de partículas para as ferritas de a) cobalto, b) cobre, c) manganês, d) magnetita, e) e f) ferrita de cobalto sintetizada com água.....	42
Figura 14 - Curvas de histerese magnética para as ferritas de a) cobalto, b) cobre, c) manganês e, d) magnetita.	44
Figura 15 - a) Espectros de absorção UV-Vis de soluções de 4-nitrofenol, íon nitrofenolato e 4-aminofenol, b) a solução de nitrofenolato após períodos de tempo. c) Mudança de coloração do meio de reacional durante o processo. ..	50
Figura 16 - Diagramas de Pareto para os experimentos de redução de 4-nitrofenol utilizando ferritas de a) cobalto, b) cobre, c) manganês e, d) magnetita.	51
Figura 17 - Gráficos de superfície de resposta para a reação de redução de 4-nitrofenol realizada usando ferritas de a) cobalto, b) cobre, c) manganês e, d) magnetita.....	52

Figura 18 - a) Estudo cinético da reação de redução para as ferritas sintetizadas e, b) Espectros de absorção UV-Vis durante a redução de 4-NP utilizando CoFe_2O_4 como catalisador.	55
Figura 19 - a) Ciclos de reutilização da ferrita de cobre na redução catalítica de 4-NP a 4-AP, b) difratogramas antes e após o ciclo catalítico.....	57
Figura 20 - Mecanismo de redução catalítica de a) 4-NP à 4-AP e, b) corantes azo utilizando nanoferritas de espinélio como catalisador; c) espectros de absorção UV-Vis dos corantes.	60
Figura 21 - Diagramas de Pareto para geração de hidrogênio por a) hidrólise e, b) metanólise.....	64
Figura 22 - Produção de hidrogênio utilizando NaBH_4 e CuFe_2O_4 em reações de a) hidrólise e, b) metanólise. Energias de ativação calculadas para c) hidrólise e, d) metanólise.....	65
Figura 23 - Aparato experimental para realização dos ensaios eletroquímicos: 1) bomba para fluxo de ar; 2) cátodo; 3) ânodo; 4) fonte de energia; 5) Agitador.	71
Figura 24 - Ensaios de germinação utilizando sementes de <i>Lactuca sativa</i> . ..	75
Figura 25 - Curva analítica para determinação de 4-nitrofenol.....	77
Figura 26 - Diagrama de Pareto para a degradação de 4-nitrofenol utilizando o modelo quadrático.	79
Figura 27 - Efeito das variáveis na degradação de 4-nitrofenol nas superfícies de resposta: a) concentração <i>versus</i> dosagem de catalisador, b) tempo <i>versus</i> concentração, c) concentração <i>versus</i> densidade de corrente e, d) tempo <i>versus</i> pH.....	80
Figura 28 - Curva analítica para determinação de peróxido de hidrogênio.	85
Figura 29 - Concentração de peróxido eletrogerado de acordo com o valor de pH e a densidade de corrente: a) 33, b) 67, ou c) 100 mA cm^{-2} ; d) Extinção radical em pH 6,0, dosagem de catalisador 50 mg L^{-1} , densidade de corrente 70 mA cm^{-2} , concentração de composto alvo 2 mg L^{-1} e 20 min. Condições gerais: Ânodo BDD, cátodo EDG, 200 mL de solução de Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, fluxo de ar de $1,2 \text{ L min}^{-1}$	86
Figura 30 - Cromatogramas (a) antes e (b) após o processo de degradação.	88
Figura 31 - Avaliação da toxicidade através do método computacional da EPA TEST.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variáveis e níveis estudados no planejamento (2^2) aplicado para redução catalítica.	33
Tabela 2 - Matriz de planejamento fatorial completo (2^2) com valores reais e codificados.	34
Tabela 3 - Variáveis e níveis usados no planejamento fatorial (2^3) para a geração de hidrogênio em água e metanol.	35
Tabela 4 - Matriz do planejamento fatorial completo (2^3) para geração de hidrogênio com valores reais e codificados.	36
Tabela 5 - Atribuição dos números de onda aos estiramentos.	41
Tabela 6 - Comparação do tamanho de partícula e propriedades magnéticas das ferritas sintetizadas pelo método verde com trabalhos da literatura.	45
Tabela 7 - Métricas verdes para as nanopartículas sintetizadas.	47
Tabela 8 - Comparação do presente estudo com a literatura, considerando as condições de reação, quantidade de reagentes, massa de catalisador, tempo de redução, constantes de velocidade e o número de ciclos de reutilização.	61
Tabela 9 - Variáveis e níveis considerados no planejamento fatorial (2^{5-1}) para a degradação do 4-nitrofenol.	72
Tabela 10 - Variáveis e respostas para a degradação eletro-Fenton de 4-nitrofenol utilizando planejamento experimental 2^{5-1}	78
Tabela 11 - Comparação com outros estudos que relataram a degradação de 4-nitrofenol.	83
Tabela 12 - Lista dos produtos formados na degradação de 4-nitrofenol.	88

LISTA DE EQUAÇÕES

Eq. 1.....	9
Eq. 2.....	9
Eq. 3.....	9
Eq. 4.....	9
Eq. 5.....	18
Eq. 6.....	18
Eq. 7.....	19
Eq. 8.....	19
Eq. 9.....	19
Eq. 10.....	19
Eq. 11.....	19
Eq. 12.....	20
Eq. 13.....	20
Eq. 14.....	20
Eq. 15.....	22
Eq. 16.....	22
Eq. 17.....	22
Eq. 18.....	22
Eq. 19.....	22
Eq. 20.....	22
Eq. 21.....	22
Eq. 22.....	22
Eq. 23.....	23
Eq. 24.....	23
Eq. 25.....	32
Eq. 26.....	34
Eq. 27.....	36
Eq. 28.....	58
Eq. 29.....	58
Eq. 30.....	72
Eq. 31.....	75
Eq. 32.....	75

Eq. 33.....	76
Eq. 34.....	76
Eq. 35.....	81
Eq. 36.....	81
Eq. 37.....	81
Eq. 38.....	81
Eq. 39.....	82
Eq. 40.....	82
Eq. 41.....	82
Eq. 42.....	82
Eq. 43.....	84
Eq. 44.....	84
Eq. 45.....	84
Eq. 46.....	84
Eq. 47.....	84
Eq. 48.....	84
Eq. 49.....	84
Eq. 50.....	84

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), a população mundial atingiu a marca de 8,0 bilhões de pessoas em 2022 e poderá chegar a 9,7 bilhões até 2050 [1]. O crescimento demográfico associado às mudanças climáticas levará ao aumento da demanda por água, a qual é necessária para suprir tanto atividades domésticas, quanto o setor agrícola e industrial. Projeções recentes do Instituto de Recursos Mundiais (do inglês *World Resources Institute*, *WRI*) indicam que essa demanda deve crescer em 30% até 2050 [2].

Por isso, “água potável e saneamento” é um dos 17 Objetivos para o Desenvolvimento Sustentável (ODS), objetivos estabelecidos pela ONU como um apelo global para proteger o ambiente e garantir o bem-estar social. A meta é assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água, reduzindo a poluição, promovendo o tratamento de águas residuárias e aumentando seu reuso. Até 2030, deverá ocorrer uma cooperação internacional para capacitação de países, a fim de desenvolver programas e tecnologias que possibilitem o enfrentamento da escassez de água em diversas regiões do mundo [3].

Portanto, o fornecimento de água limpa, segura e acessível tornou-se um desafio global. A contaminação de água por poluentes orgânicos, inorgânicos e biológicos é uma das principais causas de crises hídricas [4]. Nesse contexto, o reuso de águas residuárias tem sido incentivado, mas requer a aplicação de tratamentos que possibilitem a remoção da maior quantidade possível dos poluentes, o que não ocorre de maneira efetiva com os métodos de tratamento convencionais [5]. O mesmo ocorre em estações de tratamento de água (ETA) para abastecimento e, conseqüentemente, os poluentes passam a entrar em contato com a população através do uso ou ingestão da água [6,7].

Tecnologias alternativas para o tratamento de efluentes aquosos, que sejam eficientes e demandam baixo custo, têm sido propostas e podem ser agrupadas em três grandes grupos: adsorção, separação e degradação [8]. Devido à fácil operação, menor custo e geração de subprodutos de baixa toxicidade, a degradação é o método mais eficaz e tem sido amplamente utilizado. Esse processo consiste no uso de reações de oxidação e/ou redução

para decompor compostos orgânicos em pequenas moléculas, incluindo CO_2 e H_2O [9].

Para a grande parte dos métodos de degradação é fundamental a aplicação de catalisadores, os quais atuam acelerando o processo de degradação, mas também influenciam diretamente na natureza dos subprodutos formados [10]. As ferritas de espinélio destacam-se por apresentar excelente atividade catalítica, síntese em poucas etapas e fácil separação magnética [11]. São aplicadas como catalisadores de Fenton, na fotocatalise para degradação de compostos orgânicos, dentre outras aplicações [12,13]. O método de síntese desses materiais tem sido relatado, sobretudo as consideradas “verdes”, com o uso de solventes naturais, extratos de plantas e resíduos de biomassa, que potencializam as propriedades dos materiais ou estabilizam as partículas [14,15].

Apesar dos avanços, ainda existe uma lacuna no campo: poucos estudos têm avaliado não apenas a eficiência da degradação, mas também a formação seletiva de subprodutos menos tóxicos ou de interesse industrial. Trabalhos recentes, como o de Olvera-Vargas [16], mostraram que o processo eletro-Fenton homogêneo pode gerar compostos de valor agregado (como ácidos oxálico e oxâmico) a partir da degradação de poluentes, dependendo da densidade de corrente e da concentração do catalisador. No entanto, o uso de catalisadores homogêneos limita a recuperação e a aplicação prática em escala. Nesse sentido, a presente pesquisa inova ao propor o uso de catalisadores heterogêneos, obtidos por rotas de síntese sustentáveis, conciliando eficiência de degradação, seletividade na formação de subprodutos e viabilidade ambiental.

Sendo assim, este trabalho abordou a síntese sustentável de ferritas aplicadas como catalisadores em processos de conversão ou degradação de compostos orgânicos considerados nocivos. Nos capítulos apresentados a seguir são abordados os principais tópicos relacionados ao presente estudo, a metodologia e os principais resultados alcançados experimentalmente.

I. SÍNTESE VERDE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

Journal of Environmental Management 351 (2024) 119994



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Management

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/jenvman



Research article

Bifunctional green nanoferrites as catalysts for simultaneous organic pollutants reduction and hydrogen generation: Upcycling strategy

Rhayza Victoria Matos Oliveira^{a,*}, José Arnaldo Santana Costa^{a,b}, Luciane Pimenta Cruz Romão^{a,b}

^a Department of Chemistry, Federal University of Sergipe (UES), São Cristóvão, SE, 49100-000, Brazil

^b National Institute for Alternative Technologies of Detection, Toxicological Evaluation and Removal of Micropollutants and Radionuclides (INCT-DATREM), Institute of Chemistry, UNESP, P.O. Box 355, Araraquara, SP, 14600-900, Brazil

ARTICLE INFO

Handling Editor: Raf Dewil

Keywords:

Metal catalyst
Bifunctional catalyst
P-nitrophenol
Catalytic removal
Green hydrogen

ABSTRACT

The upcycling strategy is an approach that includes the conversion of waste into new higher value-added products. This study reports on a new methodology for the environmentally friendly synthesis of MFe_2O_4 spinel nanoferrites ($M = Co, Cu, Fe$ and Mn) to be used as catalysts applied in the upcycling method. Thus, the reduction of 4-nitrophenol (4-NP), methyl orange, and methyl red to commercially valuable compounds was evaluated, as well as the simultaneous generation of hydrogen in a short time. Therefore, an eco-friendly synthesis was proposed, according to the 12 principles of green chemistry and sustainability. Products were obtained with satisfactory properties in terms of crystallinity, magnetic particle size, and magnetization. The materials exhibited excellent performance in catalytic reduction of 4-NP, whose reduction time decreased in the order $MnFe_2O_4 > Fe_2O_4 > CoFe_2O_4 > CuFe_2O_4$. This behavior highlighted the $CuFe_2O_4$ nanoferrite, which achieved 4-NP reduction in just 10 s. It proved that it could also be reused for 10 consecutive cycles while maintaining its crystalline structure. The catalyst was also effective in the reduction of azo dyes and subsequent production of substituted aromatic compounds suitable for use in chemical processes. Under the optimized conditions, the green $CuFe_2O_4$ catalyst was effective in producing hydrogen by hydrolysis. HGR and activation energy (E_a) values were of the order of $19,600 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ and 25.5 kJ mol^{-1} , respectively. The results demonstrated the potential of this simple strategy for the environmental pollutant elimination and power generation.

1. Introduction

The volume of aqueous waste generated by human activities has become a significant environmental concern, while at the same time over 40% of the world's population is affected in some way by water scarcity (OECD, 2023). The Sustainable Development Goals (SDGs) of the United Nations aim to address this issue by promoting sustainable practices such as the circular economy and upcycling (UN, 2023). The circular economy concept involves optimizing resource use from the point of product conception, as well as the reuse of waste as an input or raw material (Fatimah et al., 2023).

Upcycling is a strategy that fits within the circular economy, as it involves transforming waste or discarded materials into new products of higher value. Generally, these materials have advanced properties, thus promoting sustainability by avoiding waste, as well as reducing the extraction of virgin raw materials from nature (Li et al., 2023; Sharma

and Deutsch, 2023). Therefore, from the implementation of the SDGs and promotion of the circular economy and upcycling. In this way, it is possible to improve the quality of life for people around the world, thus minimizing the negative impacts of aqueous waste in the environment.

Chemical reduction using sodium borohydride is one of the most feasible approaches for removing pollutants, enabling the generation of hydrogen, which is a promising energy source for many practical applications (Khan et al., 2022). The reduction of organic compounds, such as dyes and nitroaromatics, has become a popular method for several reasons. It is practical, inexpensive, does not involve energy expenditure, and offers the possibility of generating compounds suitable for use as industrial raw materials (Chen et al., 2023; Habache et al., 2023). At the same time, the generation of green hydrogen is consistent with the current global trend for producing clean energy, and also has the advantages of long-term storage capability and high calorific power (Harichandan et al., 2023; Meda et al., 2023).

* Corresponding author.

E-mail address: rhayza_7@hotmail.com (R.V.M. Oliveira).

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119994>

Received 14 August 2023; Received in revised form 7 December 2023; Accepted 28 December 2023

Available online 30 December 2023

0301-4797/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

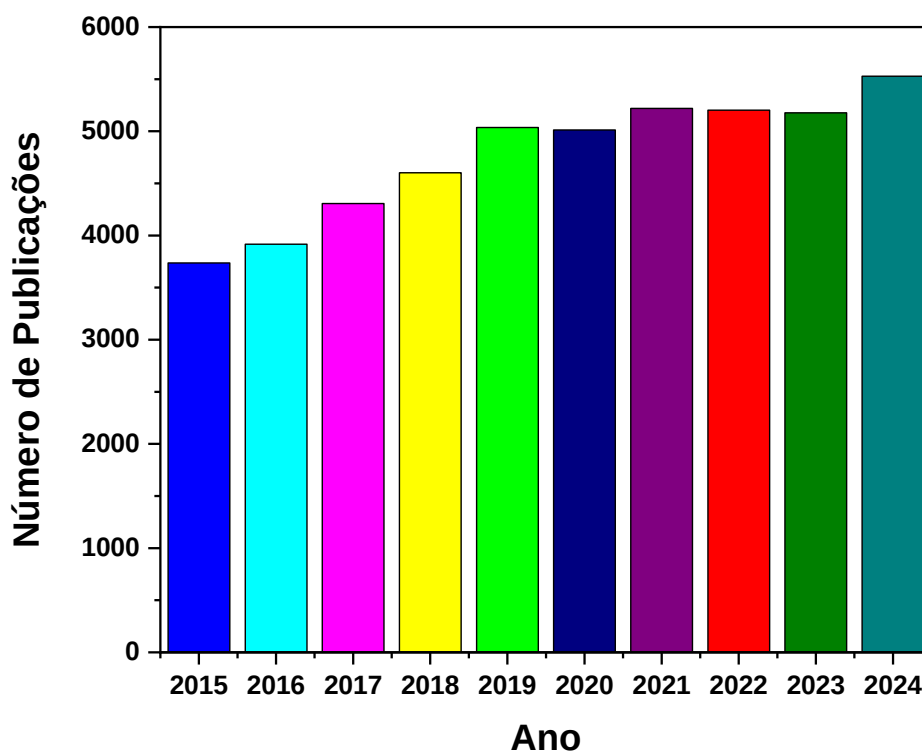
1. Introdução

1.1. Ferritas

A palavra “ferrita” é o termo empregado na mineralogia para referir-se a uma ampla classe de óxidos de ferro. São frequentemente definidas como materiais cerâmicos constituídos majoritariamente por óxidos de ferro (Fe_2O_3 e FeO) combinados a outros íons metálicos em pequenas proporções [17–21].

A magnetita (Fe_3O_4), ferrita formada pelos óxidos de ferro II e III, é um mineral natural que já era utilizado desde a antiguidade como imã. Entretanto, foi somente a partir da década de 90, com a rápida revolução da nanotecnologia, que as ferritas passaram a ser amplamente estudadas devido à sua versatilidade de aplicações [11,17,22,23]. Com base no levantamento realizado na plataforma *Web of Science*, Figura 1, nos últimos 10 anos houve um crescente interesse em pesquisas relacionadas a ferritas, sendo publicados mais de 50 mil artigos científicos em revistas de diferentes áreas.

Figura 1 - Número de publicações envolvendo ferritas nos últimos 10 anos.



Fonte: Autoria própria por meio de busca na Base *Web of Science*.

As ferritas apresentam excelentes propriedades elétricas, dielétricas, eletrônicas, magnéticas, ópticas e catalíticas, e por isso, podem ser utilizadas para diversas aplicações [18,22,24–27]. Por exemplo, são empregadas como adsorventes, catalisadores em reações orgânicas, na liberação controlada de medicamentos, como agentes de contraste de imagem por ressonância magnética, na degradação de compostos orgânicos e na composição de dispositivos eletrônicos, como sensores e mídia de armazenamento de dados [22,24,25,28].

As principais vantagens de seu uso como catalisador são [11,29]:

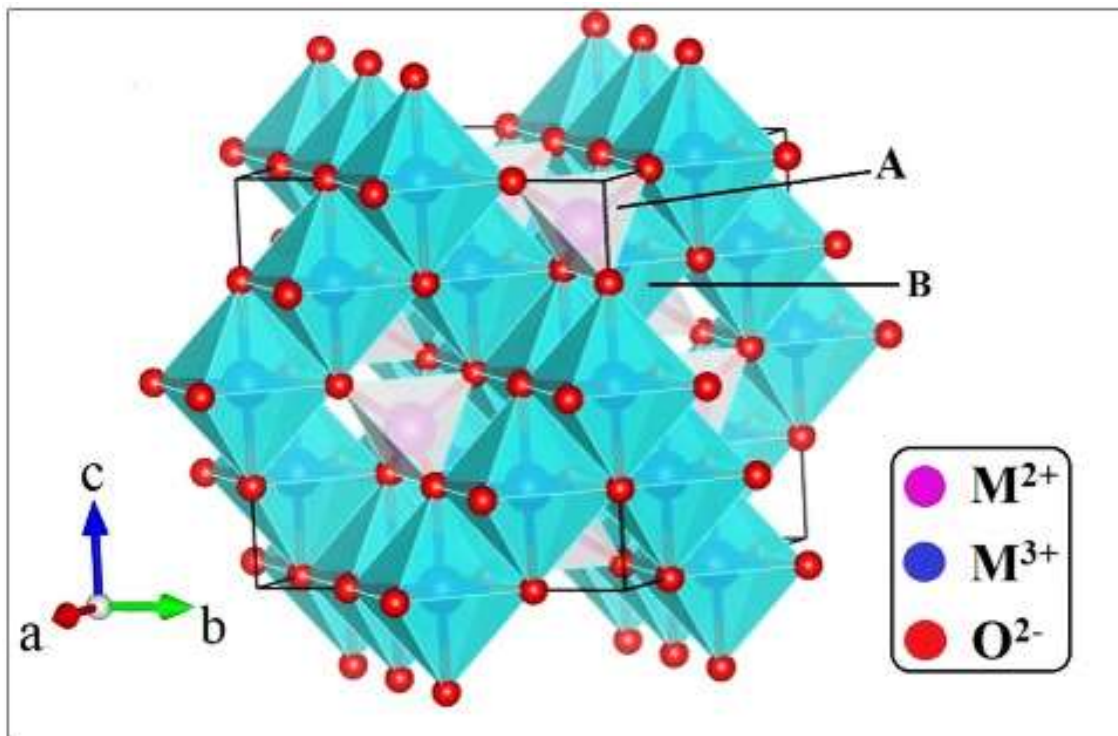
- I. Excelente eficiência para diversos processos, estabilidade química e física, e possibilidade de reutilização;
- II. Diminuição do tempo de reação, alto rendimento e quimiosseletividade;
- III. Possibilidade de síntese utilizando métodos de baixo custo e em poucas etapas;
- IV. Possibilidade de obtenção de tamanho de partícula pequeno e elevada razão de área de superfície por volume;
- V. Propriedade magnética que facilita a separação do meio;
- VI. Adaptável em ampla faixa de pH (ácida e alcalina).

De acordo com a estrutura cristalina, as ferritas podem ser classificadas em espinélio (MFe_2O_4), granada ($M_3Fe_5O_{12}$), hexagonal ($MFe_{12}O_{19}$) e ortoferritas ($MFeO_3$), em que M representa um ou mais íons metálicos divalentes contidos nessas estruturas [28,30,31]. Dentre elas, as ferritas de espinélio são as mais estudadas devido a sua resistência térmica, forte magnetismo, propriedades catalíticas [29] e possibilidade de uso em meio ácido ou alcalino [11].

A fórmula geral que representa a estrutura cristalina das ferritas de espinélio é MFe_2O_4 , em que M corresponde aos íons metálicos divalentes Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn. A estrutura é constituída por oito subunidades de MFe_2O_4 , sendo do tipo $M_8Fe_{16}O_{32}$, portanto, a estrutura cristalina formada por 56 átomos, sendo 32 ânions e 24 cátions. Os ânions são os átomos de oxigênio, que por seu

grande tamanho são empacotados em um arranjo cúbico de face centrada, Figura 2. Os íons metálicos ocupam os sítios intersticiais formados entre eles, os quais podem ser tetraédricos (T_h) ou octaédricos (O_h) [24,26,31,32].

Figura 2 - Estrutura cristalina da ferrita de espinélio.

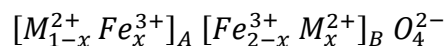


Fonte: Adaptado de Ranga *et al.* [32].

A estrutura de espinélio é constituída por 96 interstícios, dos quais 64 são tetraédricos (T_h) e 32 octaédricos (O_h), em que apenas 8 sítios T_h e 16 sítios O_h são ocupados. Quatro átomos de oxigênio circundam os sítios T_h , enquanto seis átomos de oxigênio circundam os sítios O_h [24,26,31,32]. De acordo com Amiri *et al.* [29], a presença de átomos de oxigênio superficiais confere a esses materiais excelentes atividades catalíticas. Porém, a natureza dos íons metálicos presentes na estrutura altera a força de ligação metal-oxigênio, o que modifica a atividade catalítica do material.

Íons metálicos divalentes e trivalentes podem ocupar sítios octaédricos ou tetraédricos. O tipo e a distribuição dos cátions nos sítios têm uma implicação significativa nas propriedades físicas e químicas das ferritas. De acordo com a distribuição dos metais nos sítios, as ferritas de espinélio podem ser classificadas em três tipos: normal, inversa e mista (ou complexa). A subdivisão é realizada

por meio do esquema a seguir, em que x representa o grau de inversão da estrutura [11,20,24]:



- I. **Normal:** quando $x = 0$, $[M_1^{2+}]_A [Fe_2^{3+}]_B O_4^{2-}$, ou seja, M^{2+} ocupam sítios tetraédricos e Fe^{3+} ocupam sítios octaédricos. Ex.: $ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$.
- II. **Inversa:** quando $x = 1$, $[Fe_1^{3+}]_A [Fe_1^{3+} M_1^{2+}]_B O_4^{2-}$, ou seja, M^{2+} ocupa sítios octaédricos, enquanto Fe^{3+} divide-se em sítios tetraédricos e octaédricos. Ex.: Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$.
- III. **Mista:** quando $0 < x < 1$, ou seja, M^{2+} e Fe^{2+} ocupam parcialmente sítios tetraédricos e octaédricos. Quando $x = 0,2$, $[M_{0,8}^{2+} Fe_{0,2}^{3+}]_A [Fe_{1,8}^{3+} M_{0,2}^{2+}]_B O_4^{2-}$. Ex.: $Mn_{0,8}Fe_{0,2}(Mn_{0,2}Fe_{1,8})O_4$.

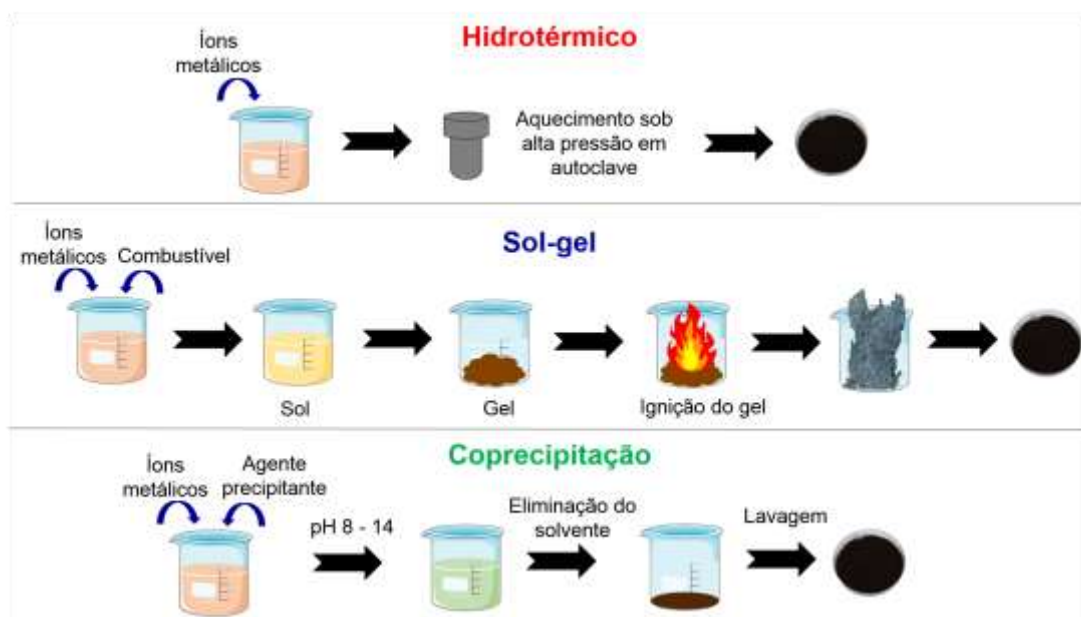
Além da distribuição dos íons metálicos na estrutura, as propriedades são influenciadas pelo tamanho de partícula, morfologia, método de síntese e os parâmetros utilizados nela, como solvente, pH, temperatura e agitação [19,32]. Por isso, métodos de síntese têm sido desenvolvidos e otimizados para a produção de ferritas estáveis e eficientes de acordo com a aplicação desejada.

1.1.1. Métodos de síntese

A rota de síntese selecionada é de extrema importância para obtenção do produto de interesse. A forma, o tamanho e as propriedades das ferritas variam de acordo com a metodologia empregada e, portanto, as vantagens e desvantagens de cada método devem ser cuidadosamente avaliadas [11,19,20,33]. Os métodos de síntese podem ser classificados em dois grandes grupos: *Top down* (de cima para baixo), que consistem na redução do tamanho e estrutura do precursor para formação de um nanomaterial; e *Bottom up* (de baixo para cima), em que são produzidas nanopartículas a partir de átomos ou moléculas menores [34–36].

O método de cima para baixo é simples, porém forma nanopartículas de tamanhos e formas irregulares. Dentre eles estão a moagem de bolas, evaporação térmica, ablação a laser e *sputtering*. Em compensação, o método de baixo para cima produz nanopartículas com forma, tamanho e composição química melhor definidos e dentro da escala nanométrica. Os principais métodos de baixo pra cima utilizados são o hidrotérmico, rota sol-gel e coprecipitação (Figura 3) [34,36].

Figura 3 - Métodos de síntese de baixo para cima para produção de ferritas.



Fonte: Autoria própria.

A síntese hidrotérmica compreende a reação dos precursores em meio aquoso dentro de um recipiente à elevada temperatura (100-300°C) e pressão (10-300 atm) [8]. Esse método é vantajoso devido ao baixo custo, fácil aplicação e produção de nanomaterial homogêneo e puro. Porém, tem como limitações o difícil controle do tamanho de partículas e o uso de alta temperatura e pressão na autoclave [24,25,34].

A rota sol-gel é comumente utilizada devido a sua simplicidade. O método consiste na formação de partículas coloidais denominadas sol, que se unem para formação de uma rede polimérica tridimensional, o gel. Esse processo ocorre por meio da dissolução de precursores metálicos em água, seguido da adição de um composto orgânico combustível/quelante. O método é reprodutível e faz uso de

condições brandas de temperatura e pressão, o qual produz nanomateriais homogêneos e de boa pureza. Em contrapartida, demanda longo tempo de reação e geralmente faz uso de solventes orgânicos tóxicos [24,25,34].

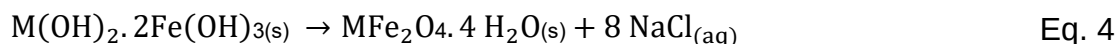
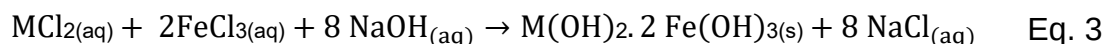
Consiste nas seguintes etapas reacionais, em que M-OR representa um alcóxido metálico, sendo R um grupo alquílico e M um íon metálico [34]:



Etapa 3: A condensação continua (policondensação), formando o gel.

Etapa 4: O aquecimento contínuo do gel promove a formação de um sólido, o xerogel.

A coprecipitação é o método de síntese mais usual para produção de nanopartículas. A abordagem refere-se à precipitação de íons metálicos por meio da adição de uma solução alcalina ao meio até atingir o pH de interesse. Esse método possui como vantagem a produção em larga escala, obtenção de nanopartículas homogêneas, tamanho pequeno de partícula, distribuição uniforme, fácil preparação e uso de baixas temperaturas. Entretanto, impurezas podem ser precipitadas junto com o material de interesse. Tais impurezas são removidas por meio de lavagem com água, etanol ou outro solvente apropriado [24,25,34]. A rota pode ser descrita por meio das equações:



Wang *et al.* [37] sintetizaram ferrita de bário ($BaFe_{12}O_{19}$) pelas rotas sol-gel e coprecipitação. Foi observado que por meio da coprecipitação o material apresentou maior pureza indicada pela formação de menor número de fases cristalinas indesejadas. Ferritas de cobalto ($CoFe_2O_4$) foram obtidas por Houshiar *et al.* [38] por diferentes métodos de síntese. Pelo método de coprecipitação foi obtido tamanho de partícula de 49,5 nm, ao passo que

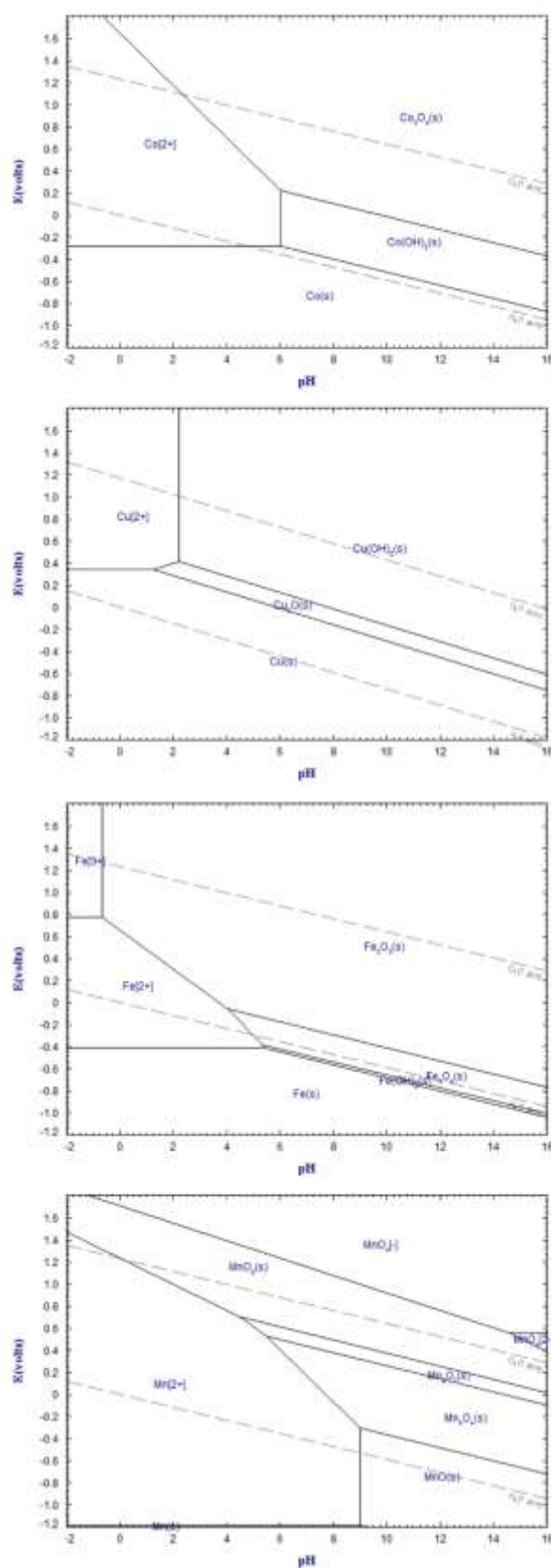
partículas de 69,5 nm foram formadas por meio da rota sol-gel. Kiran *et al.* [39] sintetizaram ferrita de cobalto substituída com bismuto ($\text{CoFe}_{2-x}\text{Bi}_x\text{O}_4$, $x = 0$ e $0,1$) pelo método sol-gel e coprecipitação. Por meio da coprecipitação foi possível obter material com menor tamanho de cristalito e maior magnetização.

O pH da solução é um fator determinante para a formação da fase cristalina de interesse, um vez que condições alcalinas, obtidas através da adição de uma base ao meio reacional favorecem esse processo. Os diagramas de Pourbaix, diagramas de potencial *versus* pH, indicam as faixas de pH em que os íons metálicos precipitam. A Figura 4 exhibe os diagramas para o Co, Cu, Fe e Mn, íons que foram utilizados como precursores nas sínteses neste trabalho. Nota-se que em pH alcalino, os metais precipitam na forma de óxidos.

Recentemente, Masunga *et al.* [40] desenvolveram um método de coprecipitação otimizado para obtenção de ferrita de cobre. A influência do pH da reação foi estudada na faixa de 8-12 com o auxílio de uma solução de NaOH 4 mol L^{-1} . Logo, foi observado que em valor de pH básico baixo (9 e 10) favoreceu a formação da fase tetragonal, enquanto o uso de valor mais elevado (11 e 12) resultou na formação de estrutura cúbica. Além disso, o uso do surfactante polivinilpirrolidona foi avaliado na estabilização das nanopartículas, sendo observado sua influência no controle do tamanho, superfície e fase cristalina.

Visto que a coprecipitação é um método promissor e com maior viabilidade de aplicação em larga escala, esse método foi utilizado para a síntese de ferritas de espinélio neste trabalho. Para tanto, foi utilizado solvente que atue como estabilizador das nanopartículas e promova a formação de partículas pequenas e de distribuição uniforme.

Figura 4 - Diagramas de Pourbaix do cobalto, cobre, ferro e manganês.

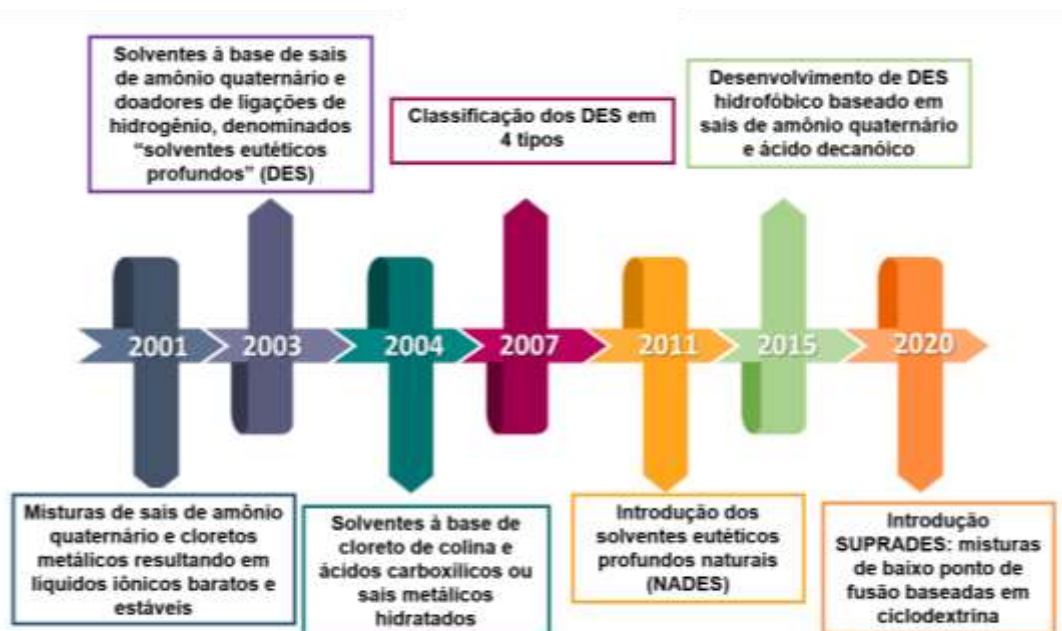


Fonte: Software FactSage Education [41].

1.2. Solventes eutéticos profundos

Propostos pela primeira vez por Abbot *et al.* [42] em 2001, os solventes eutéticos profundos (do inglês *deep eutectic solvents*, DES) representaram um avanço para a química verde. Surgiram como uma alternativa ao uso de solventes orgânicos convencionais devido à biocompatibilidade, biodegradabilidade, além de baixo custo e alta disponibilidade de matérias-primas [43,44]. A Figura 5 traz um esboço dos principais acontecimentos que marcaram a história do desenvolvimento desses solventes.

Figura 5 - Marcos históricos no desenvolvimento dos solventes eutéticos profundos.

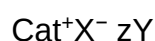


Fonte: Adaptado de El Achkar *et al.*, (2021) [43].

Os DES são sistemas compostos por substâncias doadoras (HBD) e receptoras (HBA) de ligações de hidrogênio, que interagem formando uma mistura eutética [43,44]. A palavra eutética é utilizada em diagramas de fases para indicar composições em sistemas sólidos binários que se fundem com temperatura de fusão inferior à dos componentes individuais. Enquanto misturas eutéticas convencionais envolvem dois sólidos, os DES podem incluir um terceiro componente, que atua como cossolvente ou segundo HBD/HBA, modulando propriedades como solubilidade e condutividade [43,45].

Ainda, são denominados profundos devido à magnitude da diminuição do ponto de fusão. Em uma mistura eutética convencional a temperatura de fusão é dada pela soma dos produtos entre temperatura e fração molar de cada componente. Nos DES essa temperatura não pode ser prevista com exatidão no diagrama de fases. Nesse caso a redução é significativamente maior que a prevista para uma mistura eutética convencional, devido à força das interações intermoleculares entre os componentes [46].

Os solventes eutéticos profundos (DES) podem ser classificados em quatro categorias com base na fórmula geral [45,47]:



em que,

Cat⁺: cátion (amônio, sulfônio, fosfônio);

X⁻: base de Lewis (ânion haleto);

Y: ácido de Lewis ou Brønsted (sal metálico hidratado ou não);

z: número de moléculas de Y que interage com X.

Outros componentes:

Z: grupo amida, ácido carboxílico ou álcool;

R: grupo alquil e aril;

x: número de átomos de Cl no cloreto metálico;

y: número de moléculas de água.

- Tipo I: Cat⁺X⁻ zMCl_x, em que M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In; sal de amônio quaternário + cloreto de metal. Ex.: Cloreto de colina (ChCl) + ZnCl.
- Tipo II: Cat⁺X⁻ zMCl_x. yH₂O, em que M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe; sal de amônio quaternário + cloreto de metal hidratado. Ex.: CHCl + CoCl₂.6H₂O.
- Tipo III: Cat⁺X⁻ zRZ, em que R = aquil ou aril e Z = CONH₂, COOH ou OH; sal de amônio quaternário + doador de ligação de hidrogênio. Ex.: CHCl + ureia.
- Tipo IV: MCl_x zRZ, em que R = aquil ou aril e Z = CONH₂, COOH ou OH; cloreto de metal hidratado + doador de ligação de hidrogênio. Ex.: ZnCl₂ + ureia.

Os DES do tipo III são os mais abordados na literatura. Geralmente são constituídos por cloreto de colina, a qual atua como HBA, e outro composto que

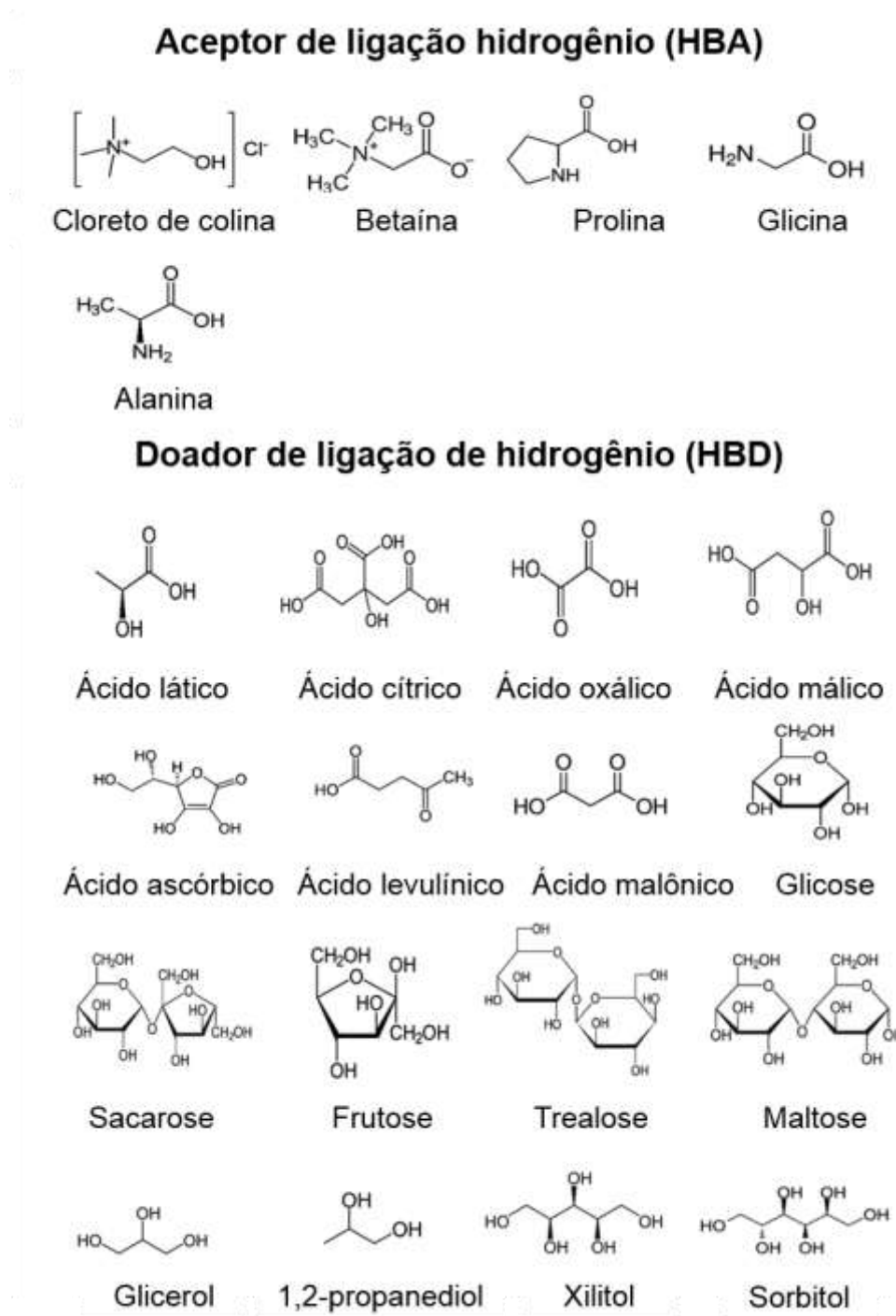
atua como HBD. O cloreto de colina tem sido amplamente utilizado por ser barato, atóxico e biodegradável, além de seu uso permitir a produção de solventes eutéticos com diferentes composições [43,47].

Em 2011, Choi *et al.* [48] introduziram um novo subgrupo aos DES, os chamados solventes eutéticos naturais profundos (do inglês, *natural deep eutectic solvents*, NADES. Os NADES são constituídos por metabólitos primários das plantas, incluindo aminoácidos, açúcares, álcoois, poliálcoois e ácidos orgânicos, os quais atuam como HBD, e frequentemente o cloreto de colina é usado como HBA. A Figura 6 exibe algumas das substâncias que podem ser combinadas para a preparação desses solventes.

Os NADES oferecem diversas vantagens como solvente, incluindo estabilização de solutos, baixa volatilidade, viscosidade ajustável, sustentabilidade, biodegradabilidade, solubilização de compostos polares e apolares, baixo custo e preparação simples. Por isso, possuem aplicações em diferentes áreas de pesquisa, como extração, síntese, catálise, ciência dos materiais e eletroquímica. Ainda, podem ser genuinamente projetados de acordo com a finalidade [47].

A aplicação como solvente muitas vezes é limitada devido à sua alta viscosidade, problema que pode ser solucionado pela adição de água. Por exemplo, a mistura eutética 1:1 de cloreto de colina e ácido cítrico apresenta viscosidade de 14480 cP, enquanto a mesma mistura diluída 4080 cP. No entanto, uma quantidade excessiva de água interrompe as interações entre HBA e HBD, e o solvente perderá suas propriedades eutéticas [49]. De acordo com Dai *et al.* [34], a adição de quantidades inferiores a 50% de água pode reduzir a viscosidade do NADES sem afetar suas propriedades.

Figura 6 - Aceptores e doadores de ligações de hidrogênio usados em formulações de NADES.



Fonte: Adaptado de Fuad *et al.*, (2021) [49].

Os principais métodos utilizados para a síntese dos NADES são: agitação e aquecimento; liofilização; evaporação; moagem e síntese assistida por micro-ondas. O método de aquecimento consiste em misturar e aquecer os compostos,

sob agitação constante até a formação de um líquido homogêneo. A liofilização baseia-se no congelamento da solução, seguido da sublimação do solvente, até a formação de um sólido homogêneo. No método de evaporação, os componentes são dissolvidos em água e a mistura submetida à evaporação a 50 °C em rotaevaporador. Na moagem, os compostos são misturados à temperatura ambiente e triturados até a formação de um líquido. Por fim, na síntese assistida por micro-ondas, os precursores são irradiados em um sistema fechado [51,52].

Dentre esses métodos destaca-se o método por agitação e aquecimento, por sua simplicidade e capacidade de produzir maiores volumes de solvente [51]. Vale ressaltar que para produção do NADES não há a necessidade de um solvente adicional e nenhuma outra reação ocorre paralelamente. Como consequência, não é preciso realizar procedimentos de purificação, evidenciando a simplicidade da rota de síntese [52].

1.3. Métricas de química verde aplicadas à nanotecnologia

A química verde é a ciência que estuda a elaboração de produtos e processos que reduzam ou eliminam o uso de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente [53,54]. Em 1998, Paul Anastas e John Warner propuseram os 12 princípios da química verde, diretrizes criadas a fim de orientar a aplicação do conceito de química verde. Os princípios estão relacionados a aspectos do ciclo de vida do processo, desde a matéria-prima utilizada, até a eficiência, segurança, toxicidade e biodegradabilidade dos reagentes [54,55].

Por serem conceitos qualitativos, a aplicação dos 12 princípios torna-se complexa e subjetiva. Por isso, métricas de química verde foram desenvolvidas com base nesses princípios, a fim de fornecer informações quantitativas sobre o quão verde ou sustentável é um processo [56,57]. Essas métricas têm sido frequentemente utilizadas para estimar a eficiência da síntese de moléculas orgânicas [58] e no desenvolvimento de métodos analíticos verdes [59], mas não são tão comuns para avaliar a síntese de nanomateriais.

O uso de um nanomaterial tem um custo ambiental que pode passar despercebido. Especificamente, a ineficiência de muitos métodos sintéticos implica na geração de uma grande quantidade de resíduos junto ao produto final [60]. No entanto, é comum a utilização do termo “verde” para referir-se a

processos que empregam reagentes naturais ou biológicos como micro-organismos, extratos de plantas, biomassas e polímeros naturais [61,62], sem considerar métricas claras e os impactos ambientais decorrentes deles.

Taqvi *et al.* [63] propuseram a síntese “verde” de NiFe_2O_4 utilizando extrato de folhas de *Ixora coccinea*. Nesse trabalho foi produzido extrato das folhas por meio do aquecimento em água, mistura dos sais metálicos em proporções não estequiométricas e calcinação a 500 °C para obtenção do produto final. Niu *et al.* [64] sintetizaram nanocompósito de ferrita com biocarvão derivado de serragem de madeira por meio de uma rota “verde”. Entretanto, a produção do biocarvão envolveu a queima à elevada temperatura e etapas de purificação com solvente orgânico para obtenção de rendimento de apenas 25% de biocarvão.

As metodologias relatadas fogem do ideal sustentável, ainda que utilizem componentes naturais como precursores. Não foram avaliadas métricas claras e objetivas relacionadas a massa e energia consumidos no processo que embasassem o uso de uma rota verde. Portanto, a utilização do termo verde pode estar sendo realizada de maneira equivocada. Transformações químicas denominadas verdes são somente aquelas que estão em concordância com os 12 princípios, ou o maior número possível deles [65].

As métricas de química verde aplicadas à nanotecnologia representam uma forma eficaz para avaliação da sustentabilidade de uma nanossíntese. Nelas são considerados os resíduos produzidos, a massa e a energia utilizada em um processo. Dividem basicamente em métricas de massa (Economia de átomo, Fator ecológico, Eficiência de massa da reação, Intensidade de massa do processo e Rendimento de massa efetiva) e métricas de energia (Eficiência energética, Produtividade específica e Intensidade de energia) [60,65]. Nos tópicos a seguir, serão descritas as equações matemáticas que descrevem cada uma das métricas.

1.3.1. Métricas de massa

As métricas baseadas em massa estão relacionadas com a prevenção de resíduos (princípio 1), maiores quantidades dos átomos dos reagentes no

produto (princípio 2), evitar o uso de solventes auxiliares (princípio 5) e derivatização (princípio 8) [60,65].

- Economia do átomo (EA)

Essa métrica está relacionada com o segundo princípio da química verde, a eficiência atômica. Esse parâmetro leva em conta uma reação balanceada e o uso de quantidades estequiométricas exatas durante a síntese, assumindo a eficiência máxima de 100%. A EA é matematicamente determinada por:

$$EA = \frac{CEP \times MMP}{\sum CER \times MMR} \quad \text{Eq. 5}$$

Em que,

CE: coeficiente estequiométrico dos produtos (P) e dos reagentes (R);

MM: massa molar dos produtos (P) e dos reagentes (R).

- Fator ecológico

O fator ecológico ou fator E está relacionado com o primeiro princípio da química verde, a prevenção de resíduos. Através dessa métrica é possível estabelecer uma perspectiva geral sobre a produção de resíduos em relação a obtida do produto, como visto na equação a seguir:

$$Fator E = \frac{Massa \text{ do resíduo (kg)}}{Massa \text{ do produto (kg)}} \quad \text{Eq. 6}$$

- Eficiência de massa da reação (EMR)

Essa métrica é definida pelo coeficiente entre as espécies que contribuem para uma reação química equilibrada, logo:

$$EMR = \frac{\text{Massa dos produtos (kg)}}{\text{Massa dos reagentes (kg)}} \times 100 \quad \text{Eq. 7}$$

- Intensidade de massa do processo (IMP)

Baseada na massa dos reagentes utilizados na etapa de síntese e purificação do material. Logo, ela pode ser reescrita relacionando com a métrica do Fator E, como mostram as equações:

$$IMP = \frac{\text{Massa dos reagentes usados no processo (kg)}}{\text{Massa do produto (kg)}} \quad \text{Eq. 8}$$

$$IMP = \frac{\text{Massa dos resíduos (kg)} + \text{massa do produto (kg)}}{\text{Massa do produto (kg)}} \quad \text{Eq. 9}$$

$$IMP = \text{Fator E} + 1 \quad \text{Eq. 10}$$

- Rendimento de massa efetiva (RME)

O RME relaciona a massa dos produtos com os reagentes não benignos utilizados na síntese, assim fornecendo maior segurança para o processo sintético (princípios 4 e 12). No entanto, o critério para definir se um reagente é ou não nocivo é uma atribuição realizada pelo pesquisador. No presente trabalho, os reagentes nocivos foram determinados por meio da consulta de FISPQ (Ficha de informação de segurança de produtos químicos) dos reagentes.

$$RME = \frac{\text{Massa dos produtos} \times 100}{\text{Massa dos reagentes não benignos}} \quad \text{Eq. 11}$$

1.3.2. Métricas de energia

As métricas baseadas em energia compreendem aspectos fundamentais a serem avaliados em um método de síntese, como estabelece o sexto princípio

da química verde. Dessa forma, por mais que em um processo utilize reagentes seguros, este pode requerer uma alta demanda energética [65].

- Eficiência energética (EE)

$$EE = \frac{\text{Massa do produto (kg)}}{\text{Consumo de energia (kJ)}} \quad \text{Eq. 12}$$

- Produtividade específica (PE)

$$PE = \frac{\text{Quantidade de matéria do produto (mol)}}{\text{Trabalho elétrico (kWh)}} \quad \text{Eq. 13}$$

- Intensidade de energia (IE)

$$IE = \frac{\text{Total de energia utilizada no processo (MJ)}}{\text{Massa do produto (kg)}} \quad \text{Eq. 14}$$

1.4. Redução catalítica

O processo de redução catalítica de nitrocompostos consiste na conversão do grupo nitro em amino. A presente abordagem tem atraído a atenção por ser um processo ambientalmente limpo, de fácil operação e alta eficiência [66]. Ainda, mostra-se uma via sustentável por converter resíduos em um produto com valor agregado. Por exemplo, a redução do 4-nitrofenol (4-NP) produz 4-aminofenol (4-AP), o qual é um composto atóxico utilizado como matéria-prima para preparação de fármacos, como inibidor de corrosão e revelador fotográfico [67,68].

O gás hidrogênio e pó de zinco são agentes redutores tradicionais utilizados para redução de nitroaromáticos. Porém, as condições utilizadas são severas e até mesmo explosivas, o que pode causar sérios problemas de

segurança [69,70]. Nesse contexto, a redução catalítica utilizando borohidreto de sódio (NaBH_4) mostra-se a melhor alternativa, por ser segura, eficaz, promover a rápida transferência de hidrogênio [70], isto se for realizada à temperatura ambiente e ter seu processo de conversão facilmente detectável em tempo real [71]. Por essas vantagens, a redução de 4-NP por NaBH_4 tornou-se um “modelo de reação catalítica”, sendo uma via confiável para avaliar as propriedades catalíticas de vários materiais [72–74].

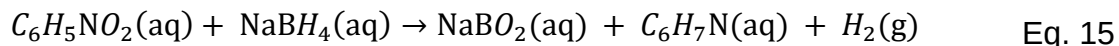
Apesar dessa reação ser favorável termodinamicamente, existe uma barreira cinética gerada pela repulsão entre os íons do 4-NP e BH_4^- . Para que essa barreira seja superada e a reação ocorra, faz-se necessário o uso de um catalisador [67]. Quando o catalisador é adicionado ao meio reacional, os elétrons são transferidos de BH_4^- para o nitrofenol adsorvido na superfície do catalisador e, portanto, o 4-nitrofenol é reduzido a 4-aminofenol. O 4-AP é formado na superfície do catalisador e posteriormente desorvido no meio [75].

Materiais constituídos por metais nobres como Pt, Pd e Au demonstram atividade catalítica para redução de grupos nitro, porém, devido ao alto custo, têm sido substituídos por outros materiais formados por metais de transição [68,70]. Por exemplo, materiais à base de cobre são vantajosos por possuírem estrutura eletrônica semelhante aos metais nobres ($d^{10} s^1$), mas com um custo inferior. Por isso, o desenvolvimento de catalisadores de baixo custo e eficientes impulsionam as pesquisas nessa área [71].

Geralmente, a técnica analítica utilizada para acompanhar o progresso da reação é o espectrofotômetro UV-Visível, pois 4-NP e 4-AP são espécies ativas na faixa espectral de 400 e 300 nm, respectivamente. Dessa forma, a absorbância do meio reacional é medida em um determinado instante, no comprimento de onda máximo de absorção da espécie de interesse. Logo, à medida que a reação prossegue, a absorbância diminui, e depois de algum tempo há seu total desaparecimento, o qual sinaliza o fim da reação [72,74,75].

Ainda, é importante conhecer a cinética, ou seja, a velocidade e mecanismos por meio dos quais a reação ocorre. Para a maioria das reações, a velocidade (v) está experimentalmente relacionada com as concentrações dos reagentes [76]. Sabe-se que a concentração de NaBH_4 utilizada geralmente é

muito maior do que a de 4-NP, a qual é considerada constante. Portanto, a reação de redução segue a cinética de pseudoprimeira ordem e a velocidade dessa reação é dada por [73,75]:



$$v = k [NP]^\alpha [NaBH_4]^\beta \quad \text{Eq. 16}$$

Se $[NaBH_4]$ é constante, $v = k [NP]^\alpha$

A lei de velocidade é a equação diferencial que dá a velocidade de variação das espécies que estão reagindo em função do tempo. Para obtê-la é necessário integrar a velocidade da reação, como evidenciado nas equações a seguir [76]. Considerando que a reação seja de pseudoprimeira ordem ($\alpha = 1$):

$$v = k [NP] \text{ ou } v = -\frac{1}{a} \frac{d[NP]}{dt} \quad \text{Eq. 17}$$

$$-\frac{1}{a} \frac{d[NP]}{dt} = k [NP] \quad \text{Eq. 18}$$

Se $k_A \equiv k \times a$,

$$\frac{d[NP]}{dt} = -k_A [NP] \quad \text{Eq. 19}$$

$$\frac{d[NP]}{[NP]} = -k_A dt \quad \text{Eq. 20}$$

Integrando a equação:

$$\int_1^2 \frac{d[NP]}{[NP]} = -k_A \int_1^2 dt \quad \text{Eq. 21}$$

$$\ln \frac{[NP]_2}{[NP]_1} = -k_A (t_2 - t_1) \quad \text{Eq. 22}$$

Se o estado 1 é o estado inicial da reação, logo $[NP]_1 = [NP]_0$ e $t_1 = t_0$:

$$\ln \frac{[NP]}{[NP]_0} = -k_A t \quad \text{Eq. 23}$$

A absorbância é diretamente proporcional à concentração por meio da Lei de Lambert-Beer ($A = \epsilon bc$), portanto, as absorbâncias em determinados períodos de tempo foram utilizadas na equação que descreve a cinética de pseudoprimeira ordem.

$$\ln \frac{A_t}{A_0} = -k_{app} t \quad \text{Eq. 24}$$

Em que,

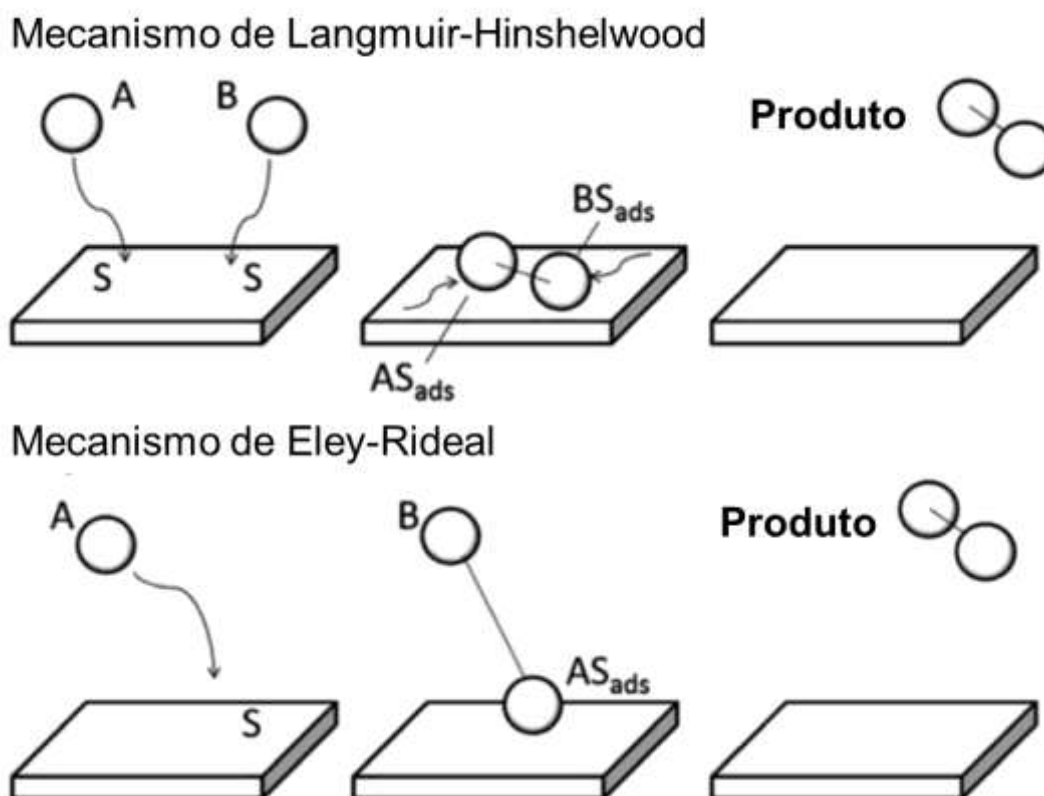
A_0 : Absorbância no início da reação;

A_t : Absorbância no tempo t ;

k_{app} : constante de velocidade aparente da reação.

Quanto ao mecanismo, existem diversos modelos propostos para explicar a reação de redução de grupos nitro. Porém, as duas mais consolidadas na literatura são a de Langmuir-Hinshelwood (LH) e Eley-Rideal (ER), Figura 7. Segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH), NP e NaBH_4 são adsorvidos na superfície do catalisador, onde ocorre a reação, e posteriormente o produto é dessorvido. Em contrapartida, ER propõe que apenas um dos reagentes é adsorvido na superfície do catalisador e só então interage com o outro reagente presente na solução reacional para formação do produto final [73].

Figura 7 - Possíveis mecanismos envolvidos na reação de redução de nitrocompostos.



Fonte: Adaptado de Liang *et al.* (2014) [77] .

Nos casos em que o aumento da concentração de 4-NP gera o aumento do tempo de reação, e o aumento da concentração de NaBH₄ reduz o tempo de reação, é um indicativo de que o processo está ocorrendo de acordo com o modelo de LH, pois há uma competição entre os dois reagentes por sítios ativos na superfície do catalisador [72].

1.4.1. *p*-Nitrofenol

O 4-nitrofenol (4-NP) ou *p*-nitrofenol é um composto fenólico substituído por um grupo nitro (-NO₂) no anel benzênico na posição 1,4 ou para, em relação à hidroxila fenólica [15,17]. É empregado como intermediário na síntese de produtos farmacêuticos como o paracetamol [18], como indicador de pH [19], na produção de pesticidas, corantes [20] e no processo de tingimento de couro [14].

Além disso, é o principal produto de degradação do pesticida parationa-metílico [21].

Tal molécula possui elevada estabilidade, devido a possibilidade da formação de híbridos de ressonância. Por isso, 4-NP é refratário à degradação, podendo acumular-se no ambiente [16,22,23]. Além da estabilidade, 4-NP possui elevada solubilidade em água ($15,6 \text{ g L}^{-1}$ a 25°C), a maior dentre os demais nitrofenóis [15]. Essas propriedades possibilitam sua presença e persistência em efluentes industriais e águas provenientes da lixiviação de pesticidas em campos agrícolas, podendo ocasionar a contaminação dos corpos aquáticos [16].

1.4.2. Alaranjado e vermelho de metila

O alaranjado de metila ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) é um composto sintético na cor laranja-avermelhado e é utilizado como indicador ácido base e corante em indústrias têxteis, farmacêuticas, alimentícias, de couro e papel. Ele contém em sua estrutura ligação azo ($-\text{N}=\text{N}-$), a qual confere a molécula estabilidade e consequentemente dificulta a biodegradação, tornando-a persistente. Este corante é considerado mutagênico e carcinogênico, e mesmo em baixas concentrações, pode representar uma ameaça séria à vida aquática e humana. Devido à natureza aniônica (SO_3^-) e alta solubilidade em água (2 g L^{-1}) esse composto é utilizado como composto modelo em estudos ambientais de remoção e/ou degradação [88–91].

O vermelho de metila ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$) é o corante azo de coloração vermelho-escura, o qual é considerado o mais reativo no processo de tingimento de tecidos. Assim como o alaranjado, também é empregado como indicador ácido base e é considerado mutagênico, miotóxico e carcinogênico [92–94]. Por isso, há a busca por alternativas de remoção ou conversão desses compostos para que não venham a afetar o ambiente.

1.5. Estado da Arte

Estudos envolvendo nanopartículas magnéticas e solventes eutéticos são recentes e o mecanismo de crescimento, solvatação e estabilização são praticamente inexploradas. Por isso, Atilhan *et al.* [95] realizaram a simulação computacional da dinâmica molecular de nanopartículas magnéticas na presença de solventes eutéticos profundos. Foi possível verificar a permanência da ligação entre HBA e HBD na presença de nanopartículas, indicando a estabilidade desses solventes. Ainda, previu-se que as moléculas de solventes eutéticos solvatam as nanopartículas e agem como estabilizadores e, portanto, podem ser consideradas como uma matriz adequada para a síntese de nanopartículas.

Baby *et al.* [96] sintetizaram MgFe_2O_4 utilizando DES por meio de síntese partindo dos óxidos metálicos como precursor. Para tanto, MgO e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram adicionados ao solvente eutético e calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h para formação do material desejado e eliminação do solvente. Nesse trabalho foi constatado que a interação entre HBA e HBD levou à formação de uma rede supramolecular, a qual atuou na estabilização das partículas. Baby *et al.* [97] também sintetizaram MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}$) por meio de reações no estado sólido utilizando cloreto de colina e ácido malônico. A caracterização estrutural, magnética, óptica e morfológica sugeriu a formação de ferritas de espinélio, as quais apresentaram alta eficiência como sensor e catalisador na degradação de compostos orgânicos.

Koppala *et al.* [98] sintetizaram CuFe_2O_4 , dissolvendo os óxidos metálicos Cu_2O e Fe_3O_4 em etanol por maceração durante 1 h. A mistura seca foi dissolvida em solução contendo sais mediadores, NaCl e KCl . A mistura foi calcinada de 800 a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. O produto foi lavado abundantemente com água deionizada e seco a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. As propriedades magnéticas e catalíticas deste material foram consideradas vantajosas para a degradação de corantes. Outros trabalhos do mesmo grupo de pesquisa relataram rota de síntese semelhante ao descrito anteriormente [99,100].

Apenas um trabalho foi encontrado na literatura relatando a utilização de DES para síntese de materiais magnéticos por coprecipitação. Chen *et al.* [101]

sintetizaram Fe_3O_4 por coprecipitação utilizando solvente eutético constituído de cloreto de colina e ureia. Na síntese foi utilizado cloretos de ferro (II) e (III), os quais foram dissolvidos em DES e agitados a 80 °C por 20 min. Em seguida, KOH foi adicionado e a mistura agitada por 1,5 h a 80 °C. O material foi separado com auxílio de imã, lavado com etanol e seco a vácuo a 50 °C por 4h. Esse material apresentou tamanho de partícula da ordem de 10,5 nm e excelente adsorção de íons cobre.

Dessa forma, considerando a falta de estudos relacionado à síntese sustentável de ferritas por coprecipitação utilizando DES, neste trabalho foi realizada pela primeira vez a síntese de ferritas de espinélio constituídas por diferentes íons metálicos ($M = \text{Co}, \text{Cu}$ e Mn), bem como a magnetita (Fe_3O_4), pelo método de coprecipitação modificado utilizando solvente eutético profundo (cloreto de colina + ácido cítrico). A fim de constatar que a metodologia empregada realmente possui características verdes, métricas de química verde foram avaliadas. Espera-se que a presença de íons divalentes nas ferritas possa melhorar as propriedades estruturais, magnéticas e catalíticas dos materiais, potencializando sua eficiência nos processos de degradação e conversão de poluentes.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Sintetizar ferritas de espinélio utilizando uma abordagem de síntese verde e, posteriormente, avaliar sua atividade catalítica por meio da redução e oxidação de compostos orgânicos.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar ferritas de espinélio MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Fe$ e Mn) utilizando solvente eutético natural;
- Avaliar a estrutura, composição e morfologia dos materiais;
- Estudar a viabilidade sustentável da rota de síntese por meio de métricas quantitativas;
- Avaliar a eficiência catalítica dos materiais em reações de redução de 4-nitrofenol, alaranjado de metila e vermelho de metila;
- Verificar a eficiência catalítica dos materiais na degradação eletro-Fenton de 4-nitrofenol;
- Determinar a toxicidade do efluente produzido.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

No presente trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: 4-Nitrofenol ($C_6H_5NO_3$); Ácido cítrico anidro ($C_6H_8O_7$) P.A. (Neon); Água ultrapura (H_2O) obtida em sistema de ultrapurificação Milli-Q, modelo Gradiente (Millipore); Alaranjado de metila ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) (Neon); Borohidreto de sódio ($NaBH_4$) P.A. (Neon); Brometo de Potássio (KBr) (Dinâmica); Cloreto de cobalto (II) hexahidratado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) (Neon); Cloreto de cobre (II) dihidratado ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) (Dinâmica); Cloreto de colina ($C_5H_{14}ClNO$) (Êxodo); Cloreto de ferro (III) hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (ACS); Cloreto de manganês tetrahidratado ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) (Vetec); Hidróxido de sódio (NaOH) em micropérola P.A. (Neon); Metanol (CH_3OH) (grau HPLC, $\geq 99,9\%$); Sulfato de ferro (II) heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 4H_2O$) P.A. (Neon); Vermelho de metila ($C_{15}H_{15}N_3O_2$) (Neon).

3.2. Síntese das ferritas

3.2.1. Produção do solvente

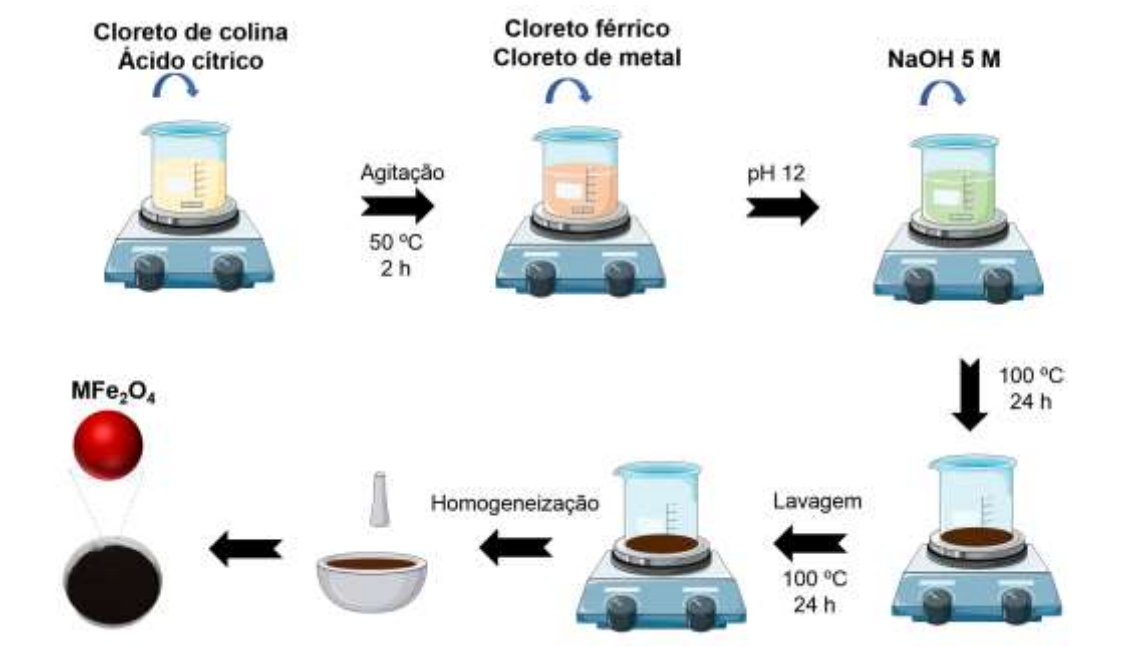
O NADES foi preparado seguindo o procedimento proposto por Santana *et al.* [51]. Para tanto, $C_5H_{14}ClNO$, $C_6H_8O_7$ foram misturados na proporção molar 1:1 (Figura 8). A mistura foi aquecida a 50 °C e mantida sob agitação magnética a 60 rpm por 2 h. O NADES foi utilizado como solvente para a síntese das ferritas.

3.2.2. Síntese das ferritas

O $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e sal de um metal bivalente ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$) foram dissolvidos na proporção $Fe:M^{2+}$ (2:1) em 100 mL do NADES a 25 °C, sob agitação magnética (Figura 8). Após 5 min, o pH foi lentamente ajustado para 12,0 utilizando uma solução de NaOH 5 mol L^{-1} . A mistura permaneceu sob agitação por 30 min e em seguida foi aquecida a 100 °C por mais 24 h para evaporação da água. O material obtido foi lavado com

água destilada até o filtrado permanecer neutro, e posteriormente foi seco a 100 °C por 24h. Para tanto, foram utilizados balança analítica AR2140 Adventurer (Ohaus), agitador magnético com aquecimento (Kasvi) e pHmetro DM-22 (Digimed).

Figura 8 - Ilustração das etapas da síntese de ferritas pelo método de coprecipitação.



Fonte: Autoria própria.

3.3. Caracterização dos materiais

3.3.1. Difratometria de raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas em difratômetro da marca Rigaku modelo Ultima III, instalado no Departamento de Física, da Universidade Federal de Sergipe (UFS). As análises foram realizadas à 25 °C no modo de varredura contínua utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,154$ nm), operando no regime de 40 kV/40 mA, num intervalo de 10 a 70°, passo de 0,026, tempo de análise da ordem de 100 s, com velocidade de 1° min⁻¹. A confirmação das

estruturas cristalinas obtidas foi realizada empregando o banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [102].

3.3.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras foram obtidos através de pastilhas de KBr (1:100 amostra:KBr), em um espectrômetro PerkinElmer Spectrum Two, disponível no Núcleo de Energias Renováveis e Eficiência Energética de Sergipe (Nerees) localizado no SergipeTec. As amostras foram previamente secas e o espectro varrido de 4000-400 cm^{-1} , utilizando a resolução de 4 cm^{-1} com aquisição de 64 scans para cada amostra. O espectro da pastilha de KBr puro foi utilizado como background.

3.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de MET foram obtidas utilizando microscópio modelo JEOL (1400-Plus) à 120 kV, localizado no Centro Multiusuário de Nanotecnologia (CMNano-UFS), da Universidade Federal de Sergipe, Campus São Cristóvão. As amostras foram suspensas em isopropanol e submetidas a tratamento ultrassônico por 15 min para dispersar as partículas, as quais foram posteriormente gotejadas sobre telas de cobre cobertas por uma camada de carbono e FormvarTM.

3.3.4. Curvas de Magnetização

As curvas de magnetização foram obtidas usando um magnetômetro de amostra vibratória (modelo 7400, Lake Shore), instalado no Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) localizado no Departamento de Física da Matéria Condensada na (DFMC), na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Na análise foi utilizado tempo médio de 1 s por ponto, e a partir das curvas obtidas foram extraídos os valores de magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r) e a força coercitiva (H_c), enquanto a razão de quadratura (SQR) foi calculada pela razão (M_r/M_s).

3.4. Redução catalítica

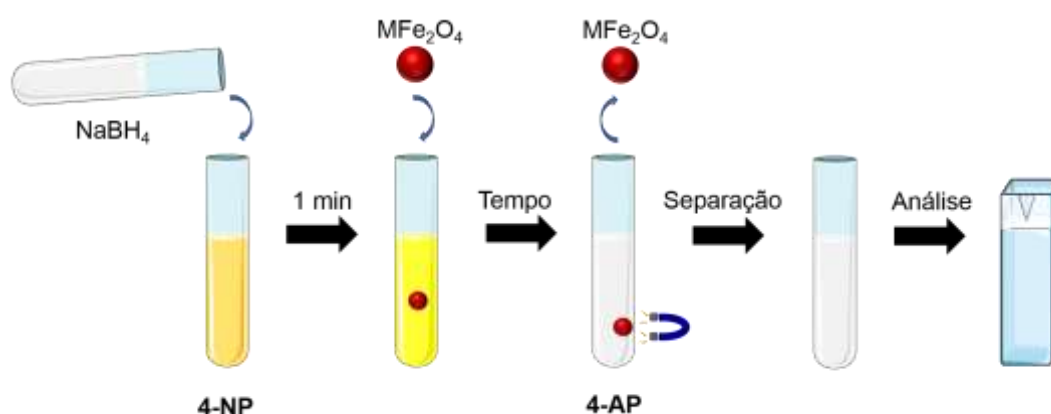
O desempenho catalítico das ferritas para redução de 4-NP foi avaliado seguindo o procedimento descrito por Bahrami *et al.* [103], como descrito na Figura 9: **i)** uma alíquota de 2,0 mL de solução aquosa de 4-NP 0,2 mmol L⁻¹ foi misturada com 0,5 mL da solução aquosa de NaBH₄ formando uma solução amarela brilhante; **ii)** o catalisador foi adicionado e o tempo registrado até que a solução amarela se tornasse incolor; **iii)** o catalisador foi separado da solução através da ação do campo magnético gerado por um ímã de neodímio.

A conversão do 4-nitrofenol em 4-aminofenol foi monitorada por espectroscopia de absorção UV-Vis em espectrofotômetro (modelo UV-1800, Shimadzu) instalado no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM), da Universidade Federal de Sergipe (UFS). A conversão percentual foi calculada usando a intensidade de absorção em 400 nm, como segue:

$$\%Convers\tilde{a}o = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} 100\% \quad \text{Eq. 25}$$

em que, A_0 é a absorvância no tempo $t = 0$ (antes da adição do catalisador), e A_t é o valor da absorvância no tempo de equilíbrio.

Figura 9 - Procedimento experimental da reação de redução do 4-nitrofenol.



Fonte: Autoria própria.

3.4.1. Avaliação dos parâmetros

A avaliação do processo de redução catalítica foi realizada empregando os quatro catalisadores sintetizados, empregando um planejamento fatorial completo (2^2) usando o modelo Box-Behnken. Tal modelo foi aplicado a fim de avaliar as variáveis e os efeitos utilizando o menor número de experimentos possível. Os parâmetros avaliados foram: quantidade de NaBH_4 (mol), massa do catalisador (mg) e, a concentração de 4-NP foi mantida constante. A Tabela 1 mostra as variáveis e os níveis experimentais estabelecidos para o projeto fatorial, os quais foram selecionados de acordo com uma revisão prévia de estudos na literatura, selecionando pontos mínimos e máximos.

Tabela 1 - Variáveis e níveis estudados no planejamento (2^2) aplicado para redução catalítica.

Variáveis	Níveis		
	- 1	0	1
NaBH_4 (mol)	$2,0 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-3}$
Massa (mg)	1,0	5,5	10,0

As quantidades de NaBH_4 foram selecionadas proporcionalmente à concentração do analito com razão $[\text{NaBH}_4]/[\text{4-NP}]$ de 500 ($2,0 \times 10^{-4}$ mols de NaBH_4), 10250 ($4,1 \times 10^{-3}$ mols de NaBH_4) e 20000 equivalentes ($8,0 \times 10^{-3}$ mols de NaBH_4). Conforme mostrado na Tabela 2, foram realizados 7 experimentos para cada catalisador, incluindo as triplicatas no ponto central, os quais foram utilizados para estimar o erro puro. A resposta em cada um dos experimentos foi o tempo de conversão (em segundos), que foi estimado quando a reação foi concluída.

A condição ótima para o catalisador que promoveu a redução máxima no menor tempo foi usada para a redução dos corantes alaranjado de metila e vermelho de metila na região de 400-500 nm.

Tabela 2 - Matriz de planejamento fatorial completo (2^2) com valores reais e codificados.

Experimento	Variáveis	
	NaBH ₄ (mol)	Massa (mg)
1	$2,0 \times 10^{-4}$ (-1)	1,0 (-1)
2	$8,0 \times 10^{-3}$ (1)	1,0 (-1)
3	$2,0 \times 10^{-4}$ (-1)	10,0 (1)
4	$8,0 \times 10^{-3}$ (1)	10,0 (1)
5 (PC)	$4,1 \times 10^{-3}$ (0)	5,5 (0)
6 (PC)	$4,1 \times 10^{-3}$ (0)	5,5 (0)
7 (PC)	$4,1 \times 10^{-3}$ (0)	5,5 (0)

PC: Ponto central.

3.4.2. Determinação da constante de velocidade da reação

De acordo com o modelo cinético de pseudoprimeira ordem a seguinte equação foi usada para determinar a constante de velocidade de reação:

$$\ln \frac{A_t}{A_0} = -k_{app} t \quad \text{Eq. 26}$$

em que, A_0 é a absorbância de 4-NP (medida a 400 nm) antes da reação, A_t é a absorbância de 4-NP em um tempo de reação específico de t , e k_{app} é a constante de velocidade da reação aparente.

3.4.3. Reutilização do catalisador

Para avaliar a reutilização do material foram realizados experimentos análogos aos descritos acima, repetidamente, sob as condições ideais em termos de concentração de NaBH₄ e massa de catalisador. Após cada ciclo, o

material foi deixado para secar em temperatura ambiente (25 °C) por 24 h e utilizado novamente.

3.4.4. Teste de lixiviação dos metais

Os testes foram conduzidos nas condições experimentais ótimas para cada catalisador. As análises foram realizadas com um espectrofotômetro de absorção atômica com chama (FAAS) da Shimadzu (modelo AA-7000), o qual está localizado no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM), da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

3.5. Geração de hidrogênio

A atividade catalítica dos materiais para a produção de hidrogênio foi avaliada utilizando as reações de hidrólise e metanólise do NaBH_4 . Para tanto, 10 mL de água ultrapura (para hidrólise) ou 10 mL de metanol (para metanólise) foram adicionados a um frasco erlenmeyer fechado com uma rolha de borracha. Para a reação ocorrer, massas pré-determinadas de NaBH_4 e catalisador foram adicionadas ao sistema fechado em temperatura constante (25 °C). Assim, um tubo foi conectado à saída da rolha para conduzir o gás gerado a uma proveta invertida imersa em água. O volume de gás produzido durante a reação foi determinado pelo deslocamento do volume de água na proveta.

A avaliação dos parâmetros foi realizada utilizando um planejamento fatorial completo com três repetições no ponto central (Tabela 3).

Tabela 3 - Variáveis e níveis usados no planejamento fatorial (2^3) para a geração de hidrogênio em água e metanol.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
NaBH_4 (mol)	$2,0 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-3}$
Massa (mg)	1,0	5,5	10,0
Temperatura (K)	298	313	328

A Tabela 4 apresenta os valores codificados para os 11 experimentos, incluindo os testes de ponto central. A resposta para cada experimento foi o volume de hidrogênio produzido (mL) em 10 min de reação.

Tabela 4 - Matriz do planejamento fatorial completo (2^3) para geração de hidrogênio com valores reais e codificados.

Experimento	Variáveis		
	NaBH ₄ (mol)	Massa (mg)	Temperatura (K)
1	$2,0 \times 10^{-4}$ (-1)	1,0 (-1)	298 (-1)
2	$8,0 \times 10^{-3}$ (1)	1,0 (-1)	298 (-1)
3	$2,0 \times 10^{-4}$ (-1)	10,0 (1)	298 (-1)
4	$8,0 \times 10^{-3}$ (1)	10,0 (1)	298 (-1)
5	$2,0 \times 10^{-4}$ (-1)	1,0 (-1)	298 (1)
6	$8,0 \times 10^{-3}$ (1)	1,0 (-1)	328 (1)
7	$2,0 \times 10^{-4}$ (-1)	10,0 (1)	328 (1)
8	$8,0 \times 10^{-3}$ (1)	10,0 (1)	328 (1)
9 (PC)	$4,1 \times 10^{-3}$ (0)	5,5 (0)	313 (0)
10 (PC)	$4,1 \times 10^{-3}$ (0)	5,5 (0)	313 (0)
11 (PC)	$4,1 \times 10^{-3}$ (0)	5,5 (0)	313 (0)

PC: Ponto central.

A temperatura desempenha um papel crucial no processo de produção de hidrogênio. A variação da temperatura foi usada para calcular a energia de ativação para as reações de hidrólise e metanólise, de acordo com a equação de Arrhenius. Dessa forma, foi plotado um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$, e por meio dos parâmetros da equação da reta foi possível determinar a energia de ativação.

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad \text{Eq. 27}$$

em que,

E_a : energia de ativação;

k : constante de velocidade;

A: constante de Arrhenius;

R: constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);

T: temperatura (K).

3.6. Tratamento dos resíduos gerados no laboratório

As soluções resultantes dos processos de degradação foram armazenadas em recipientes previamente identificados para posterior coleta por empresa especializada no tratamento de resíduos químicos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As ferritas sintetizadas apresentaram-se como um pó fino de coloração amarronzada a preta, conforme é possível visualizar na Figura 10. Para cada síntese, foram obtidas cerca de 3,0 g de ferrita independente dos precursores.

Figura 10 - Fotografia da ferrita de cobre dispersa em uma placa de Petri.



Fonte: Autoria própria.

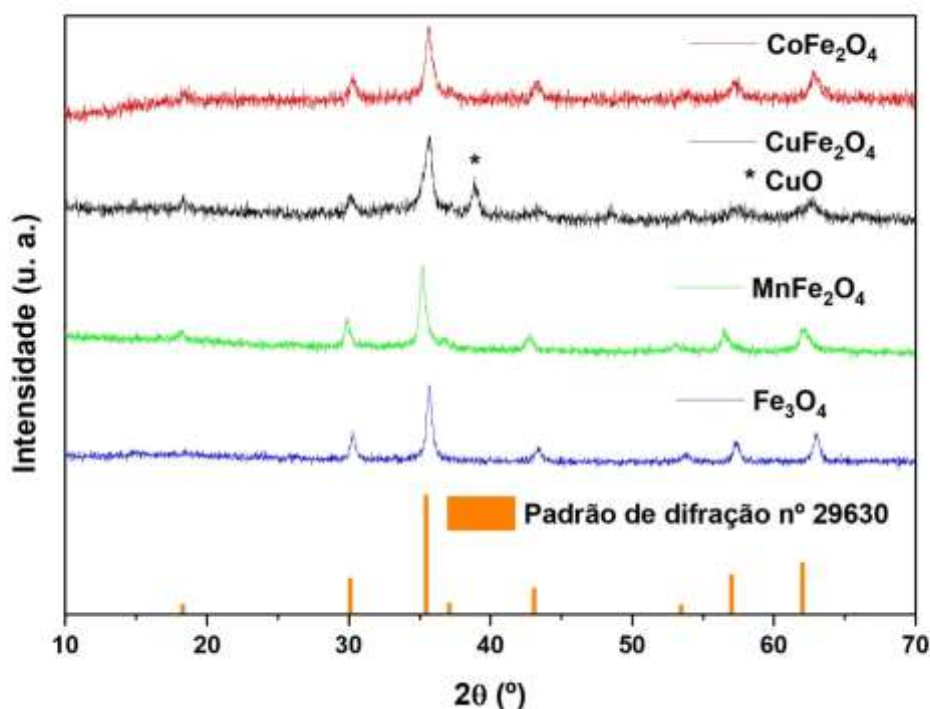
Uma vez sintetizadas, é importante caracterizá-las para verificar suas características estruturais e morfológicas. Para tanto, foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios X, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise das propriedades magnéticas.

4.1. Difratometria de raios X

A difratometria de raios X foi utilizada para elucidar a estrutura cristalina dos materiais sintetizados. Na Figura 11, os picos observados por volta do ângulo 2θ igual a $18,4^\circ$; $30,2^\circ$; $35,2^\circ$; $37,2^\circ$; $43,2^\circ$; $53,6^\circ$; $57,2^\circ$ e $62,8^\circ$ são característicos de ferritas de espinélio. Tais valores correspondem aos dos

padrões de difração disponíveis na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) nº 29630, 259726, 258900 e 14695, para as ferritas de cobalto, cobre, manganês e magnetita, respectivamente [102].

Figura 11 - Difratomogramas das ferritas de cobalto, cobre, manganês e magnetita sintetizadas nesse estudo.



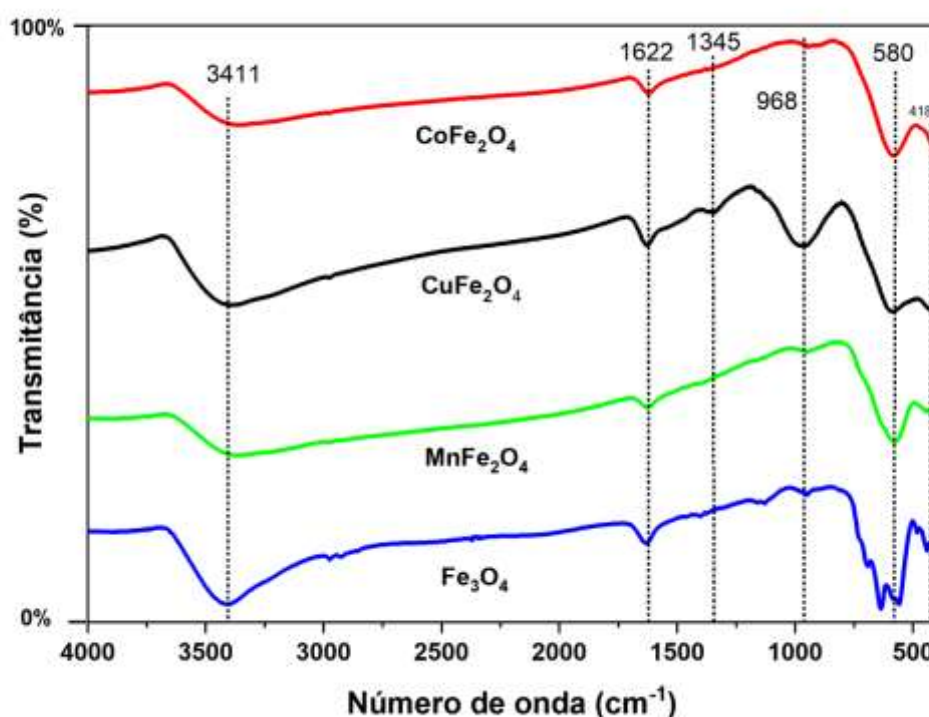
No difratograma da ferrita de cobre, foi observado um pico em 38,9°, o qual é típico da formação de CuO como impureza. A formação da fase CuO foi também documentada por Masunga *et al.* [40] durante a síntese otimizada de ferrita de cobre através de coprecipitação. Constatou-se que a formação da fase CuO diminuiu à medida que o tempo de síntese foi prolongado de 1 hora para 4 horas. Assim, dado que neste estudo o tempo de síntese foi de apenas 30 minutos, é possível que a formação desta fase cristalina tenha sido facilitada.

Um pico de baixa intensidade na região de 50° também foi observado, sugerindo a possível presença de Fe₃O₄ e Fe₂O₃ nas estruturas como impureza. Caso os óxidos de ferro exerçam alguma influência na redução e/ou no processo oxidativo via eletro-Fenton, essa tende a ser benéfica, uma vez que os íons Fe (II) participam ativamente das reações envolvidas [26].

4.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise dos espectros de FTIR permitiu a identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais. A Figura 12 exibe os espectros para as quatro ferritas sintetizadas na frequência de 400 a 4000 cm^{-1} .

Figura 12 - Espectros de infravermelho das ferritas de cobalto, cobre, manganês e magnetita.



Bandas em 418 e 580 cm^{-1} correspondem, respectivamente, ao estiramento da ligação metal-oxigênio em sítios tetraédricos e octaédricos, os quais são característicos das ferritas de espinélio [104–106]. As bandas de baixa intensidade em 1345 e 1622 cm^{-1} são atribuídas à deformação simétrica e assimétrica de ligações H-O-H. A banda em 968 cm^{-1} é resultado do estiramento dessas ligações e pode também estar associada aos modos de vibração de libração da água adsorvida na superfície do material, indicando a presença de moléculas de H_2O fracamente ligadas à rede cristalina. Por fim, o estiramento da ligação O-H resulta em uma banda larga em 3411 cm^{-1} . Essas bandas indicam

a presença de água nas amostras, consequência de sua adsorção na matriz dos materiais durante as análises [97].

A Tabela 5 deixa evidente a semelhança das bandas observadas neste trabalho, isto em comparação com outros estudos encontrados na literatura. Portanto, tais informações sugerem a formação de ferritas de espinélio.

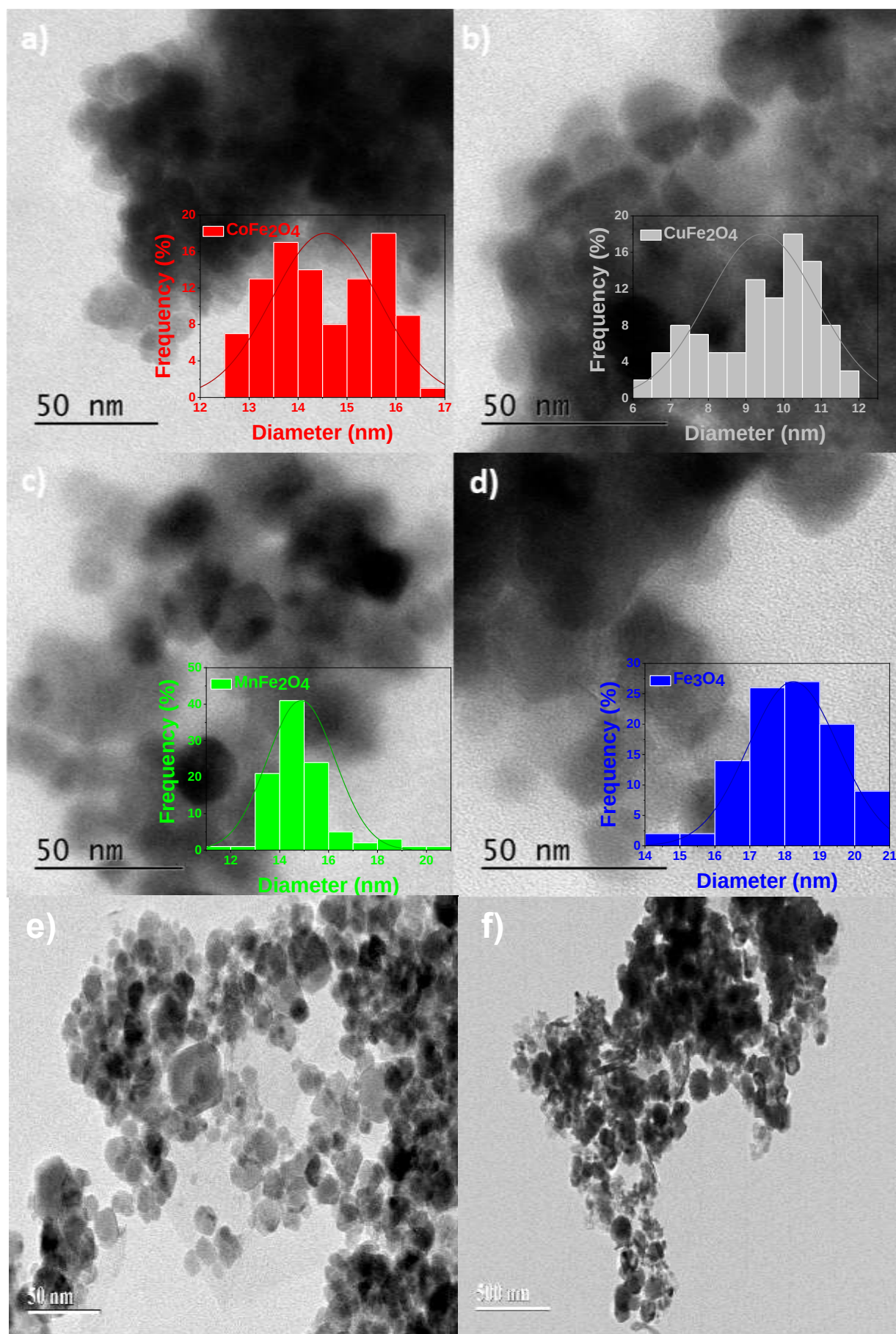
Tabela 5 - Atribuição dos números de onda aos estiramentos.

Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)				
	[106]	[105]	[104]	[97]	Este trabalho
ν M-O em sítios octaédricos	412	408	387	432	418
ν M-O em sítios tetraédricos	547	574	577	580	580
ν H-O-H	-	-	-	1109	968
H-O-H simétrico	-	-	-	1396	1345
H-O-H assimétrico	-	-		1623	1622
ν O-H	-	-	3387	3400	3411

4.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia e o tamanho das partículas dos materiais preparados foram determinados por meio de micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 13). As imagens evidenciaram a formação de partículas esféricas aglomeradas possivelmente devido às propriedades magnéticas dos materiais. Assim, foram obtidas partículas em tamanhos nanométricos da ordem de $9,42 \pm 1,44$; $14,5 \pm 1,07$; $14,9 \pm 1,38$ e $18,2 \pm 1,29$ nm, respectivamente, para CuFe₂O₄, CoFe₂O₄, MnFe₂O₄ e Fe₃O₄. A distribuição de tamanho de partícula mostrou-se uniforme, o qual foi observado pelos baixos valores de desvio. Tal resultado pode ser atribuído ao uso do NADES que atuou como estabilizador das nanopartículas durante seu processo de nucleação como previsto pelo estudo teórico de Atilhan *et al.* [95] .

Figura 13 - Micrografias com inserção do gráfico de distribuição do tamanho de partículas para as ferritas de a) cobalto, b) cobre, c) manganês, d) magnetita, e) e f) ferrita de cobalto sintetizada com água.



Além de partículas esféricas, MnFe_2O_4 também exibiu a formação de nanocubos, o que sugere um crescimento anisotrópico, ou seja, desigual nas diferentes direções do cristal. Isso ocorre porque alguns planos cristalográficos cresceram mais lentamente, resultando em partículas com formato cúbico, ao invés de esférico. O Mn^{2+} possui cinco elétrons desemparelhados no orbital d, que confere alta simetria eletrônica (estado de spin alto) e baixa energia de estabilização do campo cristalino. Essa combinação o torna mais sensível a efeitos do meio reacional, como a presença de solventes complexantes como o NADES, podendo alterar o modo como os cristais se formam e crescem. No entanto, poucos estudos conseguiram sintetizar nanocubos de ferrita de manganês, pois o controle das condições reacionais é fundamental para esse tipo de crescimento [107,108].

Ao comparar as micrografias dos materiais sintetizados utilizando NADES como solvente/estabilizante com os sintetizados em água, foi possível constatar diferenças na morfologia e dispersão das partículas (Figura 13 e,f) [109]. As ferritas sintetizadas em NADES apresentam maior aglomeração e formação de nanocubos, em contraste com as partículas menores, esféricas e mais dispersas obtidas em meio aquoso. A presença de nanocubos sugere que o NADES atua como direcionador de crescimento, favorecendo a exposição de planos cristalográficos ativos. Essa morfologia é vantajosa para aplicações catalíticas, como a redução de 4-nitrofenol por NaBH_4 , pois possibilita a melhor adsorção e transferência eletrônica [110]. No processo eletro-Fenton, os nanocubos também favorecem a regeneração do par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e a geração de radicais $\bullet\text{OH}$ [111]. Assim, o uso de NADES proporcionou controle morfológico relevante, com impacto direto na eficiência catalítica e estabilidade dos materiais.

4.4. Curvas de magnetização

As principais propriedades magnéticas de um material podem ser elucidadas por meio de gráficos de histerese magnética, conforme ilustrado na Figura 14. Dessa forma, quando um material magnético é submetido a um campo magnético externo (H), sua magnetização aumenta gradualmente até atingir um valor máximo, o qual é denominado de magnetização de saturação (M_s). Por

outro lado, quando o campo magnético é removido, apenas a magnetização que ainda está no material permanece e esse fenômeno é chamado de magnetização remanescente (M_r). Como o material é magnético, ele não se desmagnetiza até zero após a remoção da influência de um campo magnético, portanto, é necessário aplicar um campo magnético reverso, o que resulta em uma força coercitiva (H_c). Os dados obtidos da curva podem ser usados para determinar outras propriedades, como a razão de quadratura (SQR), o momento magnético (n_B) e a constante de anisotropia (k) [31].

Os perfis das curvas e os dados extraídos (Tabela 6) indicam que as ferritas sintetizadas apresentaram comportamento ferrimagnético duro. Entretanto, de acordo com a literatura, apenas a ferrita de cobalto é comumente considerada magneticamente dura, enquanto as outras são macias [112,113]. É possível que o solvente verde usado na síntese das ferritas tenha atuado como um agente estabilizador para as partículas, promovendo a formação de uma microestrutura homogênea, bem como aumentando a coercividade das ferritas.

Figura 14 - Curvas de histerese magnética para as ferritas de a) cobalto, b) cobre, c) manganês e, d) magnetita.

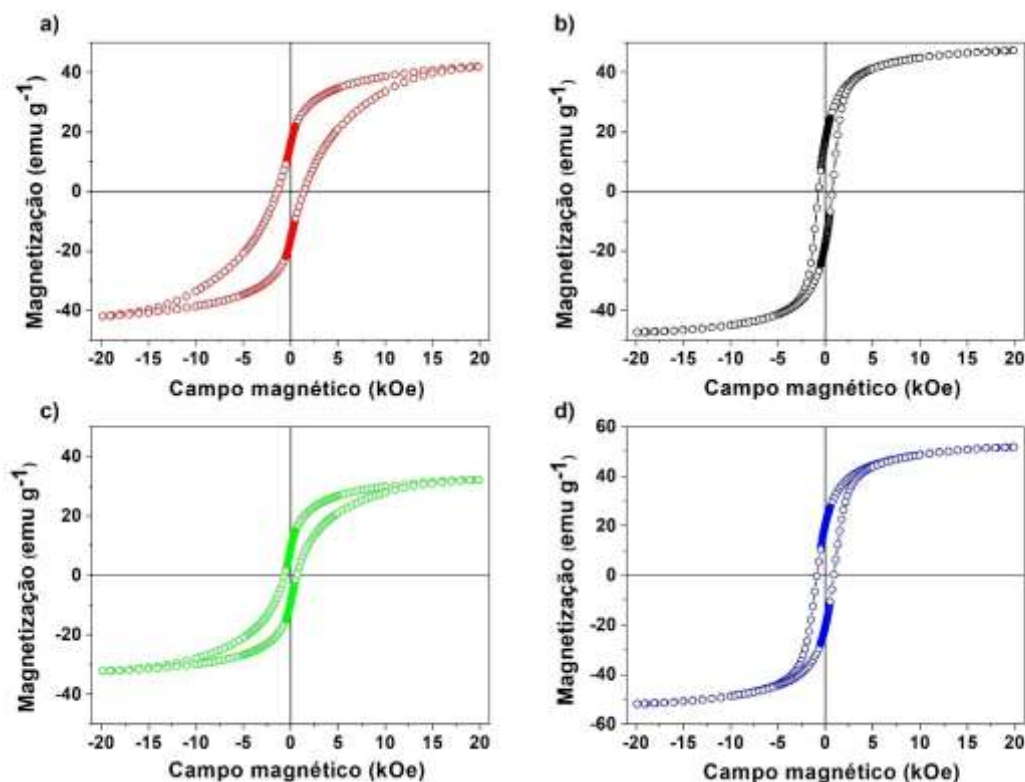


Tabela 6 - Comparação do tamanho de partícula e propriedades magnéticas das ferritas sintetizadas pelo método verde com trabalhos da literatura.

Material	Tamanho (nm)	M_s (emu g ⁻¹)	M_r (emu g ⁻¹)	H_c (Oe)	SQR M_r/M_s	n_B (μ_B)	k (erg g ⁻¹)	Ref.
CoFe ₂ O ₄ (coprecipitação)	21,0	51.8	15.2	0.59	0.29	2.17	-	[114]
CoFe ₂ O ₄ (sol-gel)	-	15.0	3.54	360	0.24	-	-	[115]
CoFe ₂ O ₄ (hidrotérmica)	87.0	52.0	-	800	-	-	-	[116]
CuFe ₂ O ₄ (coprecipitação)	-	2.68x10 ⁻³	194x10 ⁻⁶	131	5.19x10 ⁻⁷	-	-	[117]
CoFe ₂ O ₄	14.5	41.9	20.0	1523	0.48	1.76	66472	Este trabalho
CuFe ₂ O ₄	9.42	47.1	21.8	864	0.46	2.01	42434	
MnFe ₂ O ₄	14.9	32.0	12.4	680	0.39	1.32	22683	
Fe ₃ O ₄	18.2	51.8	25.0	961	0.48	2.14	51880	

M_s : magnetização de saturação; M_r : magnetização remanescente; H_c : força coercitiva; SQR: razão de quadratura; n_B : momento magnético e a (k) constante de anisotropia.

Além disso, de acordo com Chandekar et al. [118], tanto M_s quanto H_c são influenciados por efeitos de superfície, que podem ter ocorrido pelas diferentes interações dos íons metálicos e do solvente verde durante o processo de nucleação. Outro fator possível é o tamanho da partícula, embora isso não tenha mostrado nenhuma relação com a magnetização dos materiais no presente estudo.

Dessa forma, um valor de M_s alto indica que a ferrita pode ser magnetizada a um valor superior em relação a uma ferrita macia, enquanto H_c elevado indica que a ferrita é difícil de desmagnetizar. A distribuição de cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos também afeta as propriedades magnéticas, influenciando o valor de M_s [112]. A magnetização e o momento magnético (n_B) das ferritas são influenciados pelos íons M^{2+} e suas interações com os sítios tetraédricos e octaédricos [113].

Os valores da razão de quadratura (SQR) entre 0,39 e 0,48 evidenciaram que as amostras apresentaram boa energia de troca e anisotropia magnetocristalina (k) [112]. Para todos os materiais, $SQR < 0,50$ indicou um único domínio magnético, conforme esperado pelo tamanho pequeno das partículas [31]. A energia de troca para ferritas é geralmente do tipo de supertroca indireta, entre os sítios AA, AB e AB, sendo AB predominante [119]. Portanto, os materiais sintetizados apresentaram excelentes propriedades magnéticas.

Em comparação com outros estudos relatados na literatura, os quais usaram sínteses por outros métodos (Tabela 6), foi possível observar que houve similaridades entre os valores de M_s , mas M_r e H_c foram maiores do que nos outros estudos. Logo, há indícios de que a rota de coprecipitação utilizando NADES não apenas reduziu o tamanho da partícula e tornou o material estável, mas também dificultou a desmagnetização. Essa evidência corrobora os resultados de caracterização, que indicam a relevância do solvente verde para a síntese de nanomateriais.

4.5. Métricas de química verde

As métricas de química verde foram utilizadas para avaliar quantitativamente se o método é ecologicamente aceitável, por meio da avaliação de parâmetros relacionados à massa e energia (Tabela 7) [65]. As métricas de massa aplicadas foram economia de átomo, fator ecológico, eficiência de massa de reação (EMR), intensidade de massa de processo (IMP) e rendimento de massa efetivo (RME). As métricas de energia foram eficiência energética, produtividade específica e intensidade energética.

Tabela 7 - Métricas verdes para as nanopartículas sintetizadas.

Material	EA ^a	Fator E ^b	EMR ^c	IMP ^d	RME ^e	EE ^f	PE ^g	IE ^h
CoFe ₂ O ₄	39,6	1,89	22,5	2,89	61,0	1,79	2,75	3,35
CuFe ₂ O ₄	39,9	1,86	24,3	2,86	61,1	1,81	2,73	3,30
MnFe ₂ O ₄	39,3	1,89	23,3	2,89	61,4	1,78	2,78	3,30
Fe ₃ O ₄	38,1	1,92	21,3	2,92	60,4	1,76	2,73	3,41

a: Eficiência atômica (%); b: Fator ecológico; c: Eficiência de massa da reação (%); d: Intensidade de massa do processo; e: Rendimento de massa efetiva (%); f: Eficiência energética ($\times 10^{-7}$) kg kJ⁻¹; g: Produtividade específica ($\times 10^{-3}$) mol kWh⁻¹; h: Intensidade de energia ($\times 10^4$) MJ kg⁻¹.

O segundo princípio da química verde refere-se à eficiência atômica, a qual foi obtida utilizando as equações balanceadas (38,1 a 39,9%). Embora os íons metálicos tenham sido utilizados em uma proporção molar de 1:2 (M²⁺:Fe³⁺), não foi possível obter economia atômica próxima a 100%. Isso ocorre pois os íons Cl⁻ e Na⁺ estão presentes em grandes proporções no meio, mas não fazem parte do produto final. As rotas de síntese em estado sólido proporcionariam maior economia de átomos, entretanto, o gasto de energia para a produção de ferrita seria muito maior. Ainda, a utilização de uma base para acelerar o processo de coprecipitação está relacionada com o princípio 9.

O fator ecológico (E) de 1,86 a 1,92 evidenciou a pequena quantidade de resíduos formados nas sínteses, métrica que está relacionada ao primeiro princípio da química verde. Na metodologia utilizada neste trabalho, cerca de 6

g de NaCl foram formados como resultado da interação entre os íons Na^+ do hidróxido de sódio e o Cl^- proveniente dos sais metálicos. O fator ecológico estimado depende do tipo de processo, o qual tem valores típicos de 0,10 para refino de petróleo, 1,00-5,00 para produtos químicos, 25,00-100,00 para química fina e 100,00-1000,00 para nanossíntese. A otimização dos métodos, bem como a crescente preocupação com os resíduos gerados, fez com que os valores se tornassem significativamente mais baixos [57,65]. Visto que não existem evidências da presença de outros resíduos utilizando tal rota sintética, e quantidade e resíduos pode ser prevista, controlado em tempo real da poluição gerada pelo processo, de acordo com o décimo primeiro princípio da química verde.

Os valores obtidos para as métricas de massa (EMR e PMI) evidenciaram os rendimentos satisfatórios das sínteses e a baixa geração de resíduos. Entretanto, os altos valores de EMR refletiram o uso de grandes quantidades de reagentes prejudiciais. Como a métrica EMR relaciona a massa dos produtos aos reagentes não benignos usados na síntese, ela pode ser utilizada para proporcionar maior segurança ao processo de síntese, de acordo com os princípios da química verde 3, 4, 11 e 12. Os reagentes nocivos selecionados aqui incluíram os sais dos metais ferro, cobalto, cobre e manganês, bem como o hidróxido de sódio, porque são considerados nocivos à saúde humana, de acordo com as fichas de dados de segurança química. Deve-se observar que esses metais precisariam ser usados em qualquer rota de síntese, portanto, essa não foi uma característica específica da rota de síntese desenvolvida aqui. Além disso, o uso de um solvente natural na síntese indicou que está sendo utilizado um solvente seguro, renovável e biocompatível, que não produz intermediários, de acordo com os princípios 5, 7, 8 e 10.

As métricas baseadas em energia estão relacionadas ao sexto princípio da química verde, que preconiza a eficiência energética nos processos. Nesse contexto, os dados de eficiência energética (EE) obtidos indicam a produção de $1,76\text{-}1,81 \times 10^{-7}$ kg de material por kJ de energia consumida. Para a síntese de 18 g do material, o consumo total de energia foi de 28,8 kWh, considerando que a evaporação do solvente foi realizada simultaneamente para seis sínteses.

Com base nesse consumo energético e nos custos médios de eletricidade - US\$ 0,135 por kWh no Brasil e US\$ 0,120 por kWh nos Estados Unidos – o custo estimado para produção de 1 g do material seria de aproximadamente US\$ 0,21 e US\$ 0,19, respectivamente. Esses valores são economicamente atrativos, especialmente quando se leva em conta o valor agregado do material, cuja aplicação é eficaz mesmo em quantidades da ordem de miligramas[120]. Portanto, o processo não apenas atende aos princípios de química verde, como também demonstra viabilidade econômica e potencial de aplicação em larga escala com baixo impacto energético e financeiro.

O uso de métricas de química verde ainda não é uma prática comum, por isso não foi possível encontrar estudos para fins de comparação. No entanto, os resultados abordaram a natureza sustentável desse método para a síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto, cobre, manganês e magnetita. Essa conclusão não se baseou apenas no uso de solvente composto de substâncias naturais, mas também na avaliação usando métricas quantitativas, considerando os 12 princípios da química verde.

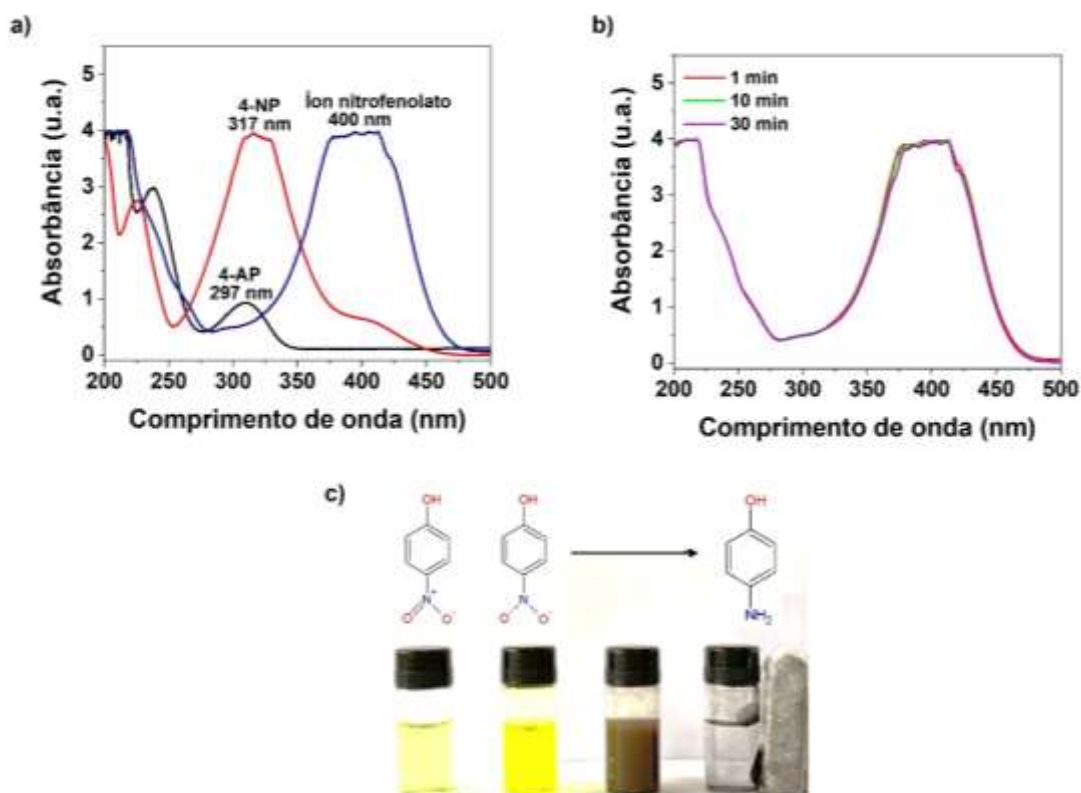
4.6. Desempenho dos catalisadores na redução catalítica

Através da avaliação dos espectros de absorção na região do UV-Vis gerados, foi possível identificar as espécies envolvidas no processo de redução catalítica (Figura 15a). O comprimento de onda do máximo da banda de absorção do 4-nitrofenol (4-NP) está localizada em 317 nm, mas após a adição do borohidreto de sódio a molécula é desprotonada formando o íon nitrofenolato, que absorve em 400 nm. O processo de redução catalítica promoveu a conversão dos íons nitrofenolato em 4-aminofenol (4-AP), que absorveu em 297 nm. Esse processo pode ser observado visualmente pela mudança de coloração do meio reacional (Figura 15c).

A solução de 4-NP é amarela clara, contudo, quando a solução de borohidreto foi adicionada tornou-se amarelo brilhante, e em seguida incolor devido a formação de 4-AP. Vale ressaltar que os íons nitrofenolato mantiveram-se estáveis mesmo após 30 min de sua formação, Figura 15b, o que é

constatado pela persistência da intensidade da absorbância em 400 nm. Esse fenômeno sugere que na presença de NaBH_4 o íon nitrofenolato foi estável, assim como a presença de um catalisador foi necessária para a reação de redução.

Figura 15 - a) Espectros de absorção UV-Vis de soluções de 4-nitrofenol, íon nitrofenolato e 4-aminofenol, b) a solução de nitrofenolato após períodos de tempo. c) Mudança de coloração do meio de reacional durante o processo.



Um planejamento experimental foi empregado para analisar as variáveis do processo (quantidade de borohidreto e massa do catalisador), bem como a magnitude de seus efeitos e interações. Inicialmente, foram avaliados os modelos linear e quadrático. O modelo linear apresentou um ajuste (R^2) de (0,96247; 0,98710; 0,93585; 0,91803), enquanto o modelo quadrático obteve R^2 de (0,98365; 0,96253; 0,97783; 0,94657). Embora o modelo quadrático tenha apresentado R^2 superior em alguns casos, optou-se pelo modelo linear devido à sua simplicidade, boa capacidade preditiva e pelos ganhos não justificarem a adição de complexidade ao modelo.

Assim, os parâmetros foram avaliados por meio do diagrama de Pareto e das superfícies de resposta utilizando o modelo linear. Conforme exibido no diagrama de Pareto (Figura 16), todos os fatores e suas interações foram significativos para o processo a 95% de significância, indicando que fatores relevantes foram selecionados para investigar o comportamento da reação.

Dessa forma, gráficos de superfície de resposta foram traçados com o objetivo de avaliar as tendências da variação da massa do catalisador, e concentração de NaBH_4 em função do tempo (Figura 17). O eixo y dos gráficos tem valores mínimos e máximos diferentes plotados de acordo com o desempenho do catalisador para melhor visualização da resposta. Para todos os materiais, a reação ocorreu em menor tempo ao utilizar maiores quantidades de catalisador e NaBH_4 devido a maior disponibilidade de sítios catalíticos e a adsorção de hidrogênio ativo na superfície do catalisador.

Figura 16 - Diagramas de Pareto para os experimentos de redução de 4-nitrofenol utilizando ferritas de a) cobalto, b) cobre, c) manganês e, d) magnetita.

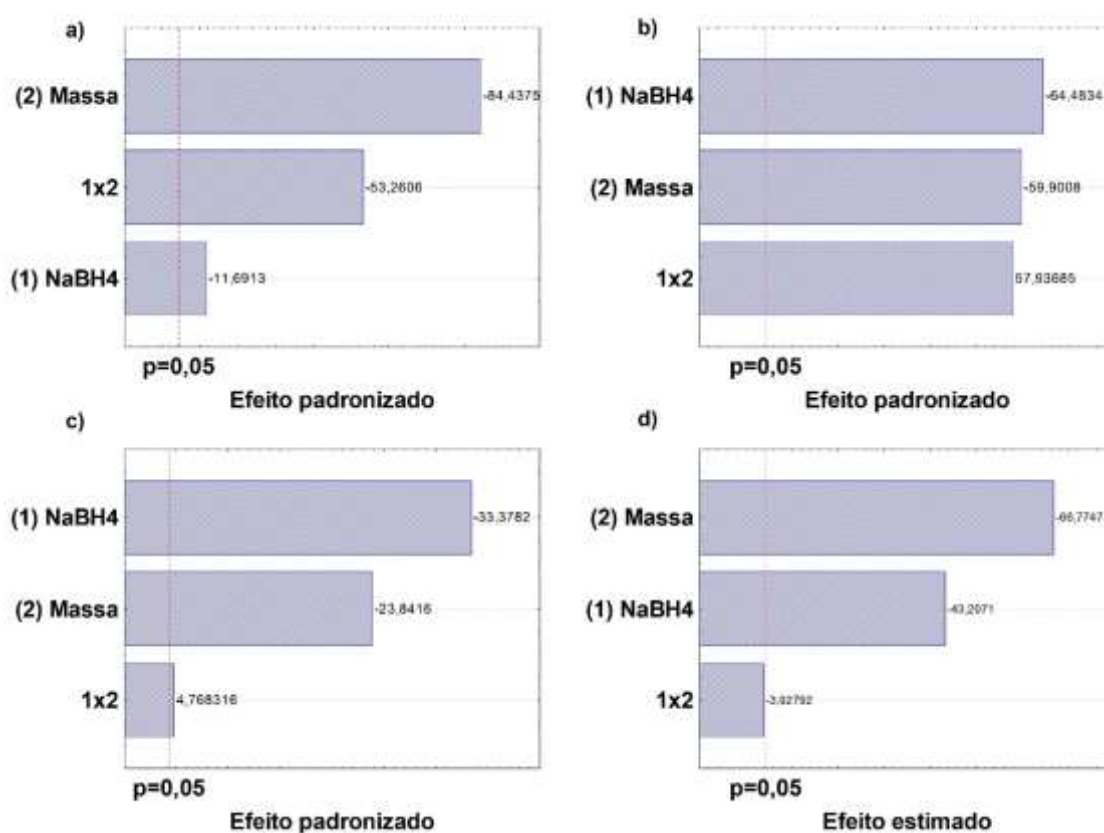
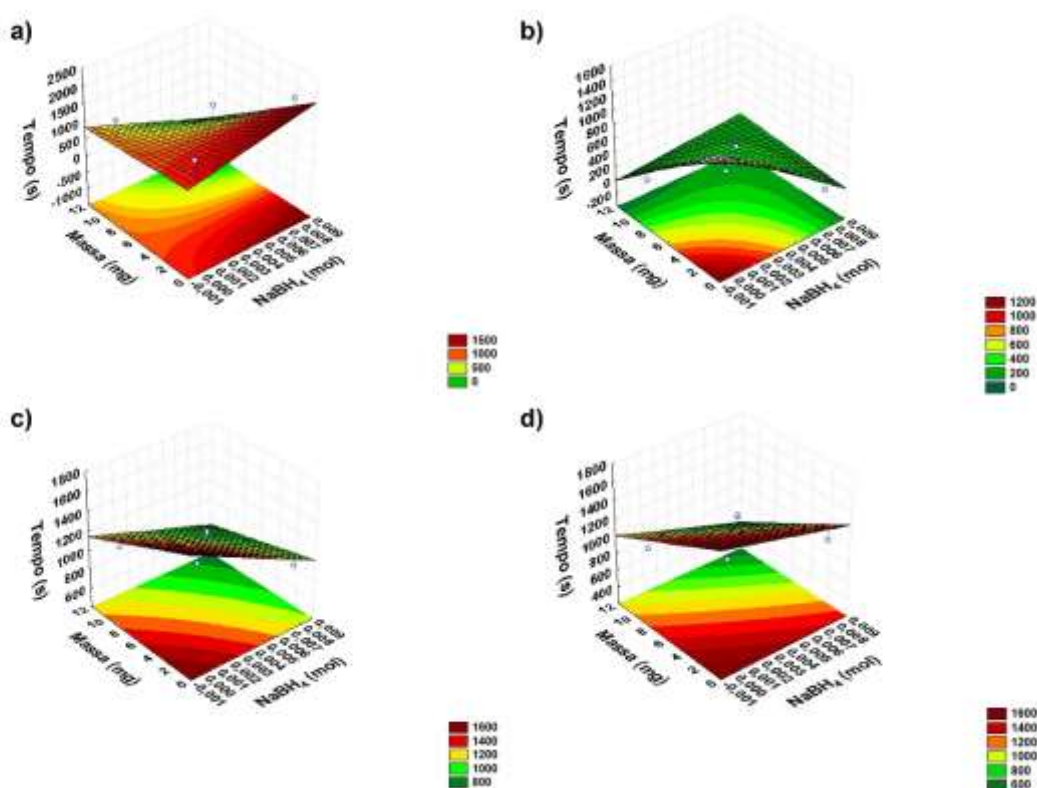


Figura 17 - Gráficos de superfície de resposta para a reação de redução de 4-nitrofenol realizada usando ferritas de a) cobalto, b) cobre, c) manganês e, d) magnetita.



Além disso, foi observado que o tempo de reação variou de acordo com o íon metálico que compõe a ferrita. Sob as mesmas condições experimentais, o tempo aumentou na seguinte ordem: Cu (10 s) < Co (390 s) < Fe (540 s) < Mn (720 s). Zhang *et al.* [121] sintetizaram nanopartículas de cobalto e observou que a funcionalização promoveu o aumento da eletrofilicidade do metal o que gerou a diminuição do tempo de reação. Considerando as distribuições eletrônicas das espécies metálicas Mn^{2+} ($3d^5$), Fe^{2+} ($3d^6$), Co^{2+} ($3d^7$) e Cu^{2+} ($4s^1$), é evidente que o íon cobre é o mais eletrofílico, pois apenas um elétron é necessário para preencher completamente o orbital 4s, de modo que a estabilidade é alcançada mais facilmente em comparação com os outros íons metálicos.

A sequência também segue o potencial de redução dos metais: Cu^{2+} (+0,34V) > Co^{2+} (-0,28V) > Fe^{2+} (-0,44V) > Mn^{2+} (-1,18V), evidenciando o potencial receptor de elétrons do cobre [122]. Por esses motivos, a ferrita de cobre apresentou a maior eficiência na redução catalítica de 4-NP para 4-AP

com o processo concluído em apenas 10 s. É importante destacar que, em experimentos realizados com sulfato de cobre para comparação, a reação ocorreu em aproximadamente 8 minutos. Garba *et al.* (2020) [123] reduziu 2-metil-4-NP utilizando o complexo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como catalisador em 10 minutos. Portanto, o íon metálico é crucial e influencia na redução, mas deve estar presente numa superfície catalítica para garantir a velocidade e eficiência do processo.

Outro parâmetro que pode influenciar o desempenho catalítico é o tamanho das nanopartículas. Geralmente, o menor tamanho implica em um número maior de sítios ativos disponíveis para acelerar a reação [124]. Entretanto, esse fenômeno nem sempre acontece. Elfiad *et al.* [125] sintetizaram $\text{Cu}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de tamanhos entre 3,00-37,0, 11,0-40,0 e 15,0-53,0 nm, respectivamente, nos quais observaram uma diminuição no tempo com o aumento do tamanho da partícula para 1,50, 1,30 e 0,80 min. No presente estudo, o tamanho das partículas seguiu uma ordem crescente: Cu ($9,20 \pm 1,44$ nm) < Co ($14,50 \pm 1,44$ nm) < Mn ($14,90 \pm 1,38$ nm) < Fe ($18,20 \pm 1,29$ nm), e não foi observada relação com o tempo de reação. Vale ressaltar a importância do NADES na estabilização das partículas, promovendo a formação de tamanhos uniformes (com pouco desvio), diferentemente do estudo de Elfiad *et al.* [125], o que certamente também influenciou no tempo da reação.

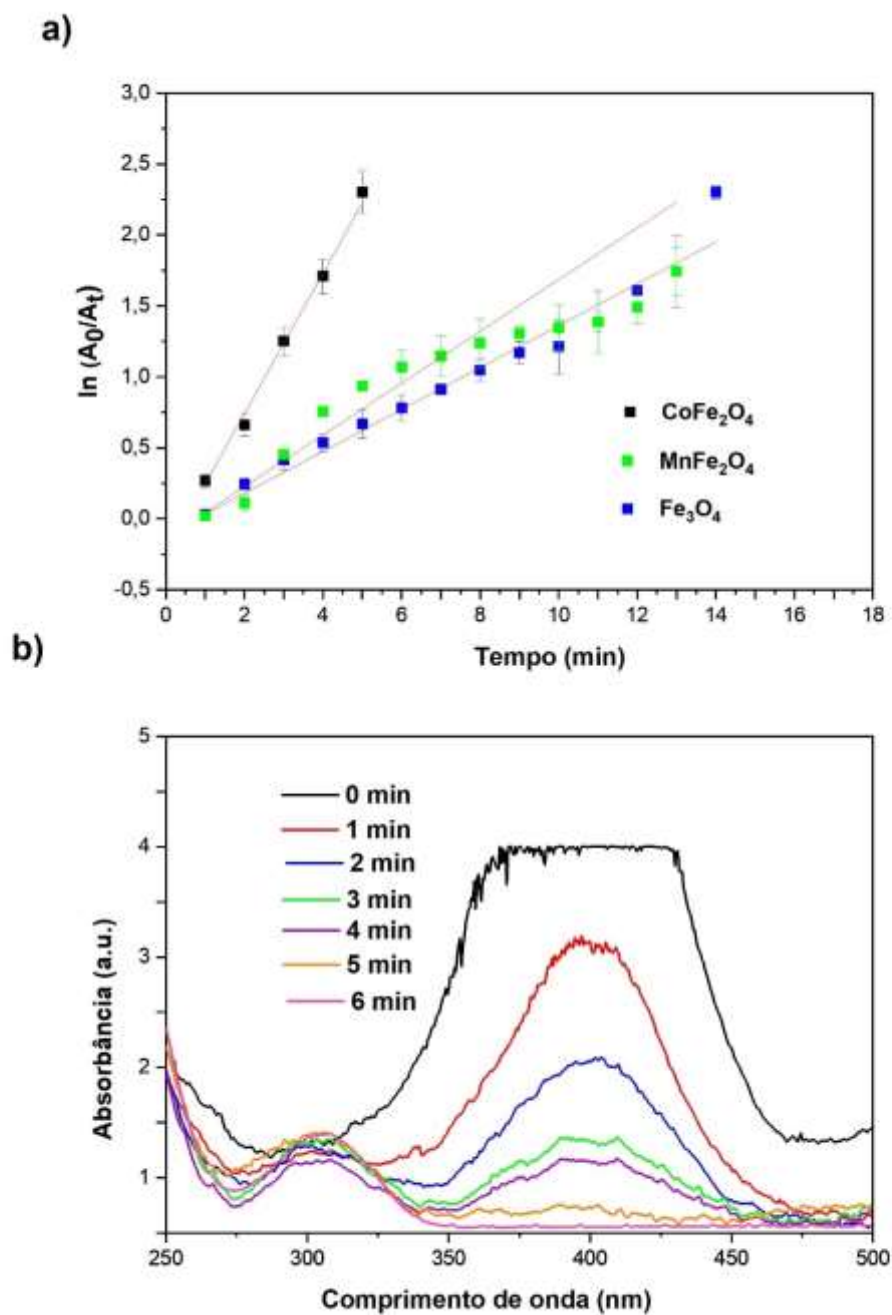
4.6.1. Cinética da reação

As reações de redução foram consideradas de pseudoprimeira ordem em relação à concentração de 4-NP, porque NaBH_4 foi utilizada em excesso. A Figura 18a mostra gráficos de $\ln A_0/A$ em função do tempo com linhas de tendência desenhadas para avaliar os ajustes lineares. Dessa forma, foram obtidos coeficientes lineares de 0,983 (CoFe_2O_4), 0,890 (MnFe_2O_4) e 0,992 (Fe_3O_4), indicando que as reações seguiram a cinética de pseudoprimeira ordem. Entretanto, a ferrita de manganês apresentou desempenho não linear, o que possivelmente se deve ao efeito cinético da autoaceleração. As reações catalíticas autoaceleradas mostram um aumento na velocidade de reação com a geração de produto, devido à presença de um catalisador que altera o

mecanismo de reação [126,127]. Não foi possível realizar testes cinéticos para a ferrita de cobre, pois a reação ocorreu rapidamente em apenas 10 s.

As constantes de velocidade aparente das reações, as quais correspondem aos coeficientes angulares das equações lineares obtidas em cada teste, foram de 0,469; 0,131 e 0,136 min⁻¹ para CoFe₂O₄, MnFe₂O₄ e Fe₃O₄, respectivamente. Logo, quanto maior a constante de velocidade, melhor o desempenho do catalisador, portanto, entre os três materiais avaliados, a ferrita de cobalto apresentou o melhor desempenho. Os espectros obtidos durante a reação de redução usando ferrita de cobalto são mostrados na Figura 18b.

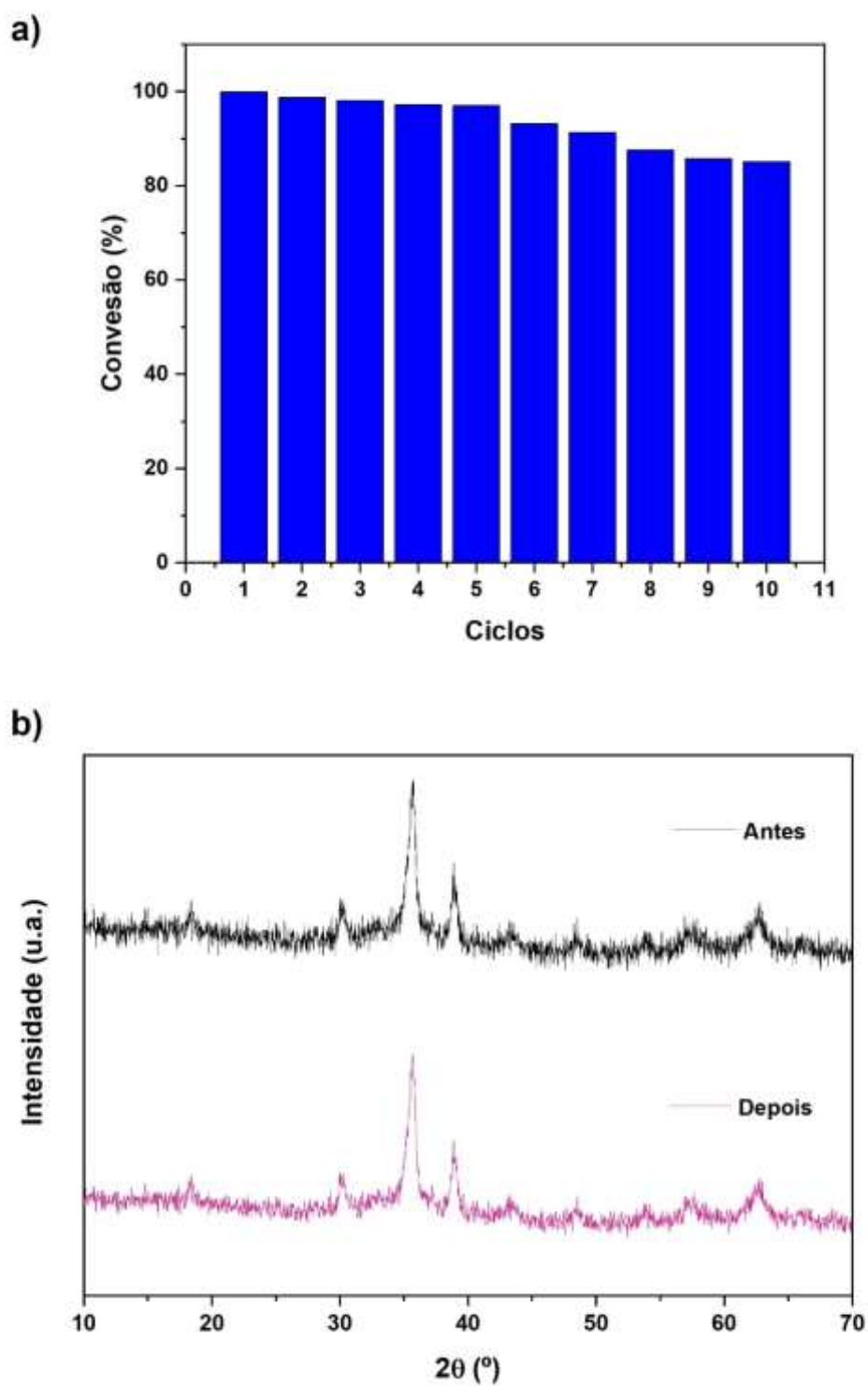
Figura 18 - a) Estudo cinético da reação de redução para as ferritas sintetizadas e, b) Espectros de absorção UV-Vis durante a redução de 4-NP utilizando CoFe_2O_4 como catalisador.



O catalisador pôde ser reutilizado em pelo menos dez ciclos de reação consecutivos (Figura 19a), obtendo porcentagens de conversão na faixa de 85,1 a 99,9%. A Figura 19b mostra os difratogramas do catalisador CuFe_2O_4 antes e depois dos ciclos de reutilização. Ficou evidente que, mesmo após sucessivas reutilizações, não houve modificações estruturais do catalisador, uma vez que sua estrutura cristalina foi preservada, demonstrando sua alta estabilidade.

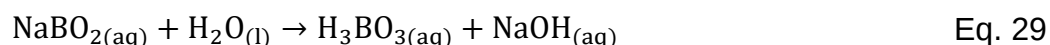
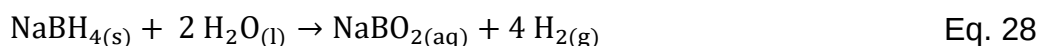
Embora todos os catalisadores tenham sido submetidos a até dez ciclos de reação, optou-se por apresentar de forma detalhada apenas os resultados para ferrita de cobre como estudo representativo, em função do seu desempenho em termos de porcentagem de conversão e tempo. O critério adotado para encerrar os testes após o décimo ciclo foi a manutenção da atividade catalítica sem perdas significativas de eficiência, indicando que o material poderia ser reutilizado com segurança em sucessivos ensaios. Ensaios adicionais poderiam ser realizados, mas dez ciclos foram considerados suficientes para comprovar a robustez, além de estabelecer um ponto de comparação com a literatura.

Figura 19 - a) Ciclos de reutilização da ferrita de cobre na redução catalítica de 4-NP a 4-AP, b) difratogramas antes e após o ciclo catalítico.



4.6.2. Mecanismo de redução

O possível mecanismo de redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol foi esquematizado em sete etapas (Figura 20a), com base no modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. Primeiramente, a preparação de uma solução aquosa de NaBH_4 resulta na geração lenta de metaborato de sódio (NaBO_2) e gás hidrogênio (H_2) (Equação 28). A reação de hidrólise subsequente, na qual o metaborato de sódio (NaBO_2) reage com água para formar ácido bórico (H_3BO_3) e hidróxido de sódio (NaOH) (Equação 29), contribui para um leve aumento da basicidade do meio. Essa elevação do pH pode favorecer a estabilidade do íon BH_4^- e, conseqüentemente, influenciar as etapas de adsorção dos reagentes na superfície do catalisador, criando condições mais adequadas para a transferência de hidrogênio durante a reação de redução [125].



Quando o catalisador é adicionado a essa solução, os íons BH_4^- são adsorvidos e a formação de hidrogênios ativos na superfície é promovida (etapa 1). Na etapa 2, o 4-nitrofenol é inserido no ciclo catalítico e é adsorvido na superfície do catalisador. Nessa etapa, o 4-NP está na forma de íon nitrofenolato, devido à desprotonação do grupo HO^- causada pela presença de NaBH_4 [121,125,128–130].

A adsorção do nitrofenolato permite a ocorrência de interações entre os hidrogênios ativos e o grupo nitro. Dessa maneira, ocorrem reações que resultam na eliminação da água e na inserção de hidrogênio (etapas 3-6), proporcionando a redução do grupo nitro a amino. Essas reações envolvem a formação de nitrosofenol (etapa 4), um intermediário de vida curta, que é rapidamente convertido em 4-hidroxi-aminofenol (etapa 5). Por fim, o 4-hidroxi-aminofenol é espontaneamente desorvido da superfície do catalisador (etapa 7), e o catalisador é regenerado, permitindo que seja reutilizado no ciclo catalítico. A solução que contém o subproduto formado, 4-aminofenol, é incolor (antes era amarelada), menor em volume do que a solução inicial (devido à liberação de

gás hidrogênio), e sua presença pode ser verificada por análise de UV [121,125,128–130].

A Tabela 8 exibe uma comparação abrangente entre os catalisadores desenvolvidos neste estudo e diversos materiais descritos na literatura. Foram considerados parâmetros como a razão molar entre NaBH_4 e 4-NP, massa do catalisador, constante de velocidade aparente (k_{app}) e número de ciclos de reutilização [103,115,125,131–136]. Idealmente, busca-se um sistema catalítico com baixa razão molar (indicando alta eficiência no uso do agente redutor), baixa massa de catalisador (para reduzir custos), alta k_{app} (refletindo uma cinética rápida da reação) e elevado número de ciclos (indicando estabilidade e reusabilidade do material).

Figura 20 - Mecanismo de redução catalítica de a) 4-NP à 4-AP e, b) corantes azo utilizando nanoferritas de espinélio como catalisador; c) espectros de absorção UV-Vis dos corantes.

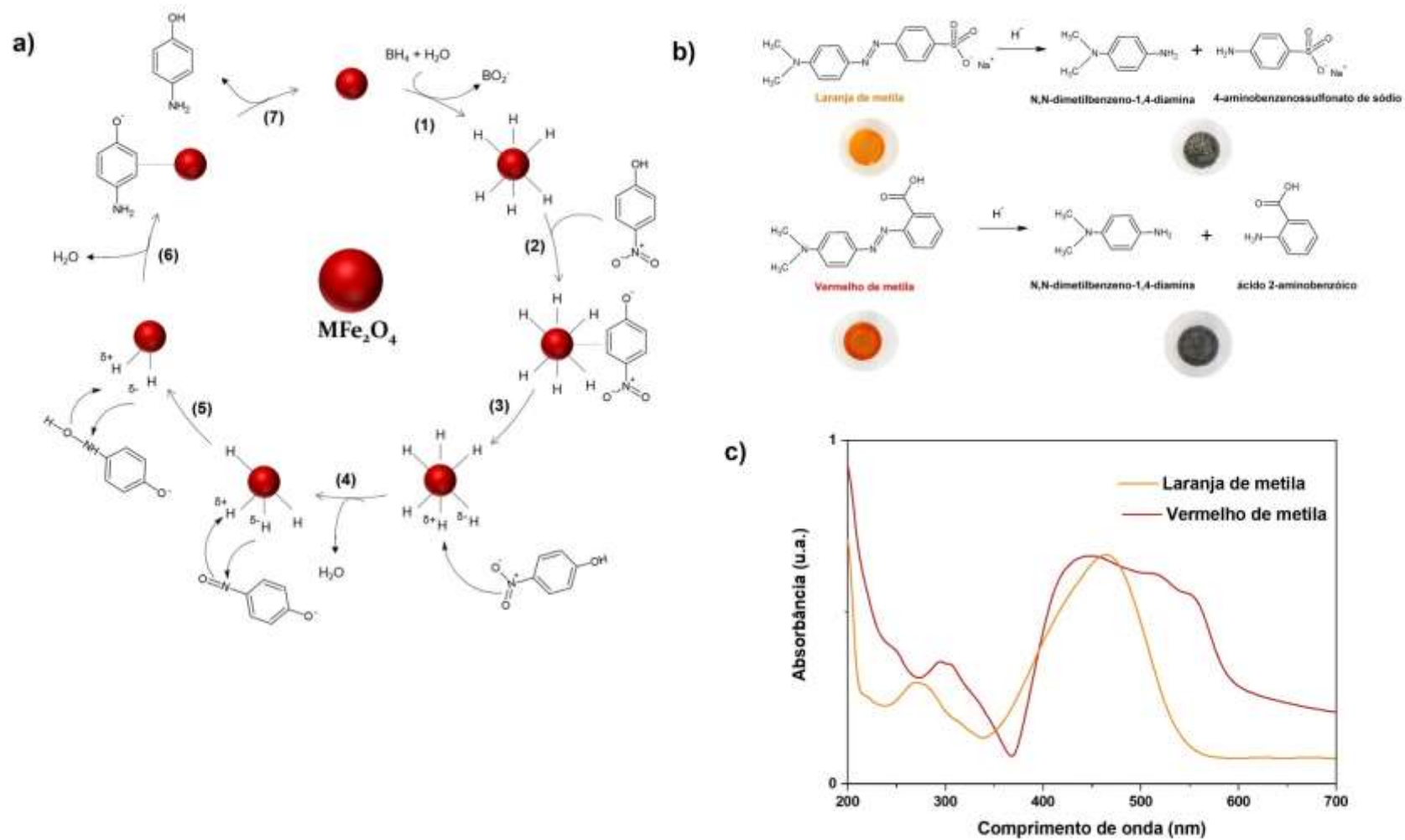


Tabela 8 - Comparação do presente estudo com a literatura, considerando as condições de reação, quantidade de reagentes, massa de catalisador, tempo de redução, constantes de velocidade e o número de ciclos de reutilização.

Catalisador	4-NP (mol)	NaBH ₄ (mol)	Razão molar	Massa (mg)	Tempo (s)	k_{app} (min ⁻¹)	Ciclos	Ref.
CuO _x /Fe ₂ O ₃	$6,9 \times 10^{-6}$	$2,7 \times 10^{-3}$	391	10	720	0,312	30	[131]
CuFe ₂ O ₄	$5,0 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-4}$	300	1	366	0,186	0	[132]
CoFe ₂ O ₄ /ZrMCM-41	$4,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-5}$	25	5	360	0,970	4	[103]
CuFe ₂ O ₄	$2,5 \times 10^{-7}$	$6,0 \times 10^{-5}$	240	5	120	0,990	0	[133]
CoFe ₂ O ₄ /MON-Cr	$9,0 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-2}$	17778	10	120	-	10	[115]
Co-CoFe ₂ O ₄	$2,0 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-4}$	1000	3	100	2,74	10	[134]
MgFe ₂ O ₄ /Ag ₃ PO ₄	$6,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-4}$	167	2	60	3,02	5	[135]
Fe ₃ O ₄ /(BiO) ₂ CO ₃	$2,5 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-3}$	4800	3	54	4,05	10	[136]
Cu/ α -Fe ₂ O ₃	$1,5 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-3}$	10000	1	50	5,40	5	[125]
Fe ₃ O ₄	$4,0 \times 10^{-7}$	$8,0 \times 10^{-3}$	20000	10	540	0,136	10	Este trabalho
MnFe ₂ O ₄	$4,0 \times 10^{-7}$	$8,0 \times 10^{-3}$	20000	10	720	0,131	10	
CoFe ₂ O ₄	$4,0 \times 10^{-7}$	$8,0 \times 10^{-3}$	20000	10	390	0,469	10	
CuFe ₂ O ₄	$4,0 \times 10^{-7}$	$8,0 \times 10^{-3}$	20000	10	10	-	10	

Por exemplo, o catalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZrMCM-41}$, desenvolvido por Bahrami *et al.* [103], apresentou uma razão molar baixa (25) e k_{app} relativamente alta ($0,970 \text{ min}^{-1}$). No entanto, seu número de reutilizações foi limitado a apenas 4 ciclos, sugerindo menor estabilidade a longo prazo. Já o $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON-Cr}$ [115], embora tenha alcançado 10 ciclos de reutilização, operou sob uma razão molar extremamente elevada (17778). Além disso, o valor da constante de velocidade não foi reportado, dificultando a comparação direta do desempenho cinético.

O catalisador $\text{Cu}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, proposto por Elfiad *et al.* [125] atingiu k_{app} de $5,40 \text{ min}^{-1}$ e tempo de reação de apenas 50 segundos, destacando-se entre os mais rápidos. No entanto, esse resultado foi obtido sob uma razão molar extremamente alta (10000). Por outro lado, o $\text{Fe}_3\text{O}_4/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ [136] demonstrou um bom equilíbrio entre velocidade ($k_{\text{app}} = 4,05 \text{ min}^{-1}$), baixa massa de catalisador (3 mg) e reusabilidade (10 ciclos), sendo um dos poucos sistemas que combinam todos esses aspectos favoráveis.

Outros exemplos incluem o $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ [135], que se destacou pelo tempo reduzido de reação (60 s) e k_{app} elevada ($3,02 \text{ min}^{-1}$), mas com apenas 5 ciclos de reutilização, indicando possível perda de estabilidade. Já o $\text{Co-CoFe}_2\text{O}_4$ [134] apresentou excelente k_{app} ($2,74 \text{ min}^{-1}$) e boa reusabilidade (10 ciclos), embora tenha utilizado uma razão molar de 1000 — ainda consideravelmente menor que a dos catalisadores do presente estudo.

Em comparação, os catalisadores CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e Fe_3O_4 , desenvolvidos neste trabalho, se destacaram por manterem alto número de reutilizações (10 ciclos) mesmo sob condições rigorosas, como razão molar de 20000 e massa fixa de 10 mg. O CuFe_2O_4 , por exemplo, promoveu a redução completa em apenas 10 segundos, sugerindo uma cinética altamente favorecida. O CoFe_2O_4 também apresentou k_{app} elevada ($0,469 \text{ min}^{-1}$), superando vários catalisadores da literatura que operaram com razões molares mais baixas e tempos de reação mais longos.

Dessa forma, embora a razão molar utilizada neste trabalho seja elevada, a combinação de reatividade rápida, elevada estabilidade e simplicidade de

síntese confere aos catalisadores aqui desenvolvidos um desempenho competitivo frente aos sistemas descritos na literatura recente, tornando-os candidatos promissores para aplicações práticas em processos catalíticos sustentáveis

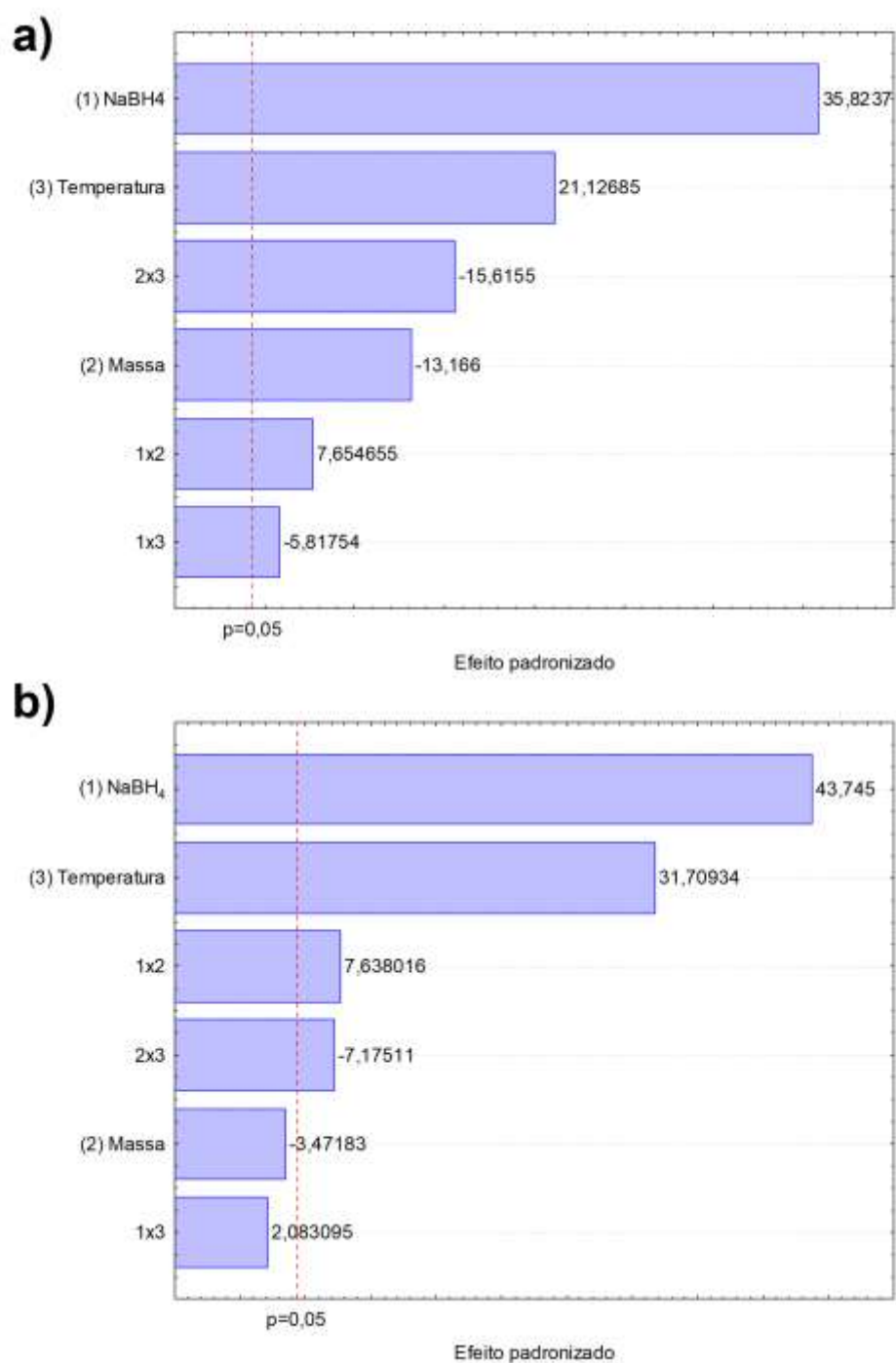
Experimentos de redução dos corantes laranja de metila e vermelho de metila foram realizados sob as condições ótimas (10 mg de catalisador CuFe_2O_4 e $8,0 \times 10^{-3}$ mol de NaBH_4). Os espectros de cada corante são mostrados na Figura 20c. Conforme ilustrado na Figura 20b, a descoloração total de ambos os corantes ocorreu em apenas 4 min de reação, como resultado da clivagem das ligações $\text{N}=\text{N}$ que atuam como grupos cromóforos nesses compostos [137]. Os intermediários foram propostos de acordo com o mecanismo da reação, com base na literatura, e não foram utilizadas técnicas analíticas para confirmação destes. O produto N,N-dimetilbenzeno-1,4-diamina e seus derivados são usados como intermediários na síntese de polímeros [138], enquanto o 4-aminobenzenossulfonato de sódio (ácido sulfanílico) é um precursor na produção de corantes e pesticidas [139]. O composto ácido 2-aminobenzóico é um componente essencial na produção de muitos medicamentos anti-inflamatórios não esteroidais [140] e é um metabólito natural na produção de serotonina. Portanto, essas reações de degradação além de permitir a eliminação de corantes, geram compostos com valor agregado.

4.7. Geração de hidrogênio

Além da redução de compostos orgânicos, as reações de redução catalítica na presença de hidretos resultam na produção de hidrogênio. Portanto, foi avaliada a atividade catalítica da nanoferrita de cobre na produção de H_2 por hidrólise e metanólise do NaBH_4 (Figura 21). A análise estatística indicou que, no caso da hidrólise (a), todos os fatores principais (NaBH_4 , temperatura e massa do catalisador) e suas interações foram significativas. Para a metanólise (b), apenas o NaBH_4 e a temperatura foram estatisticamente significativos para o

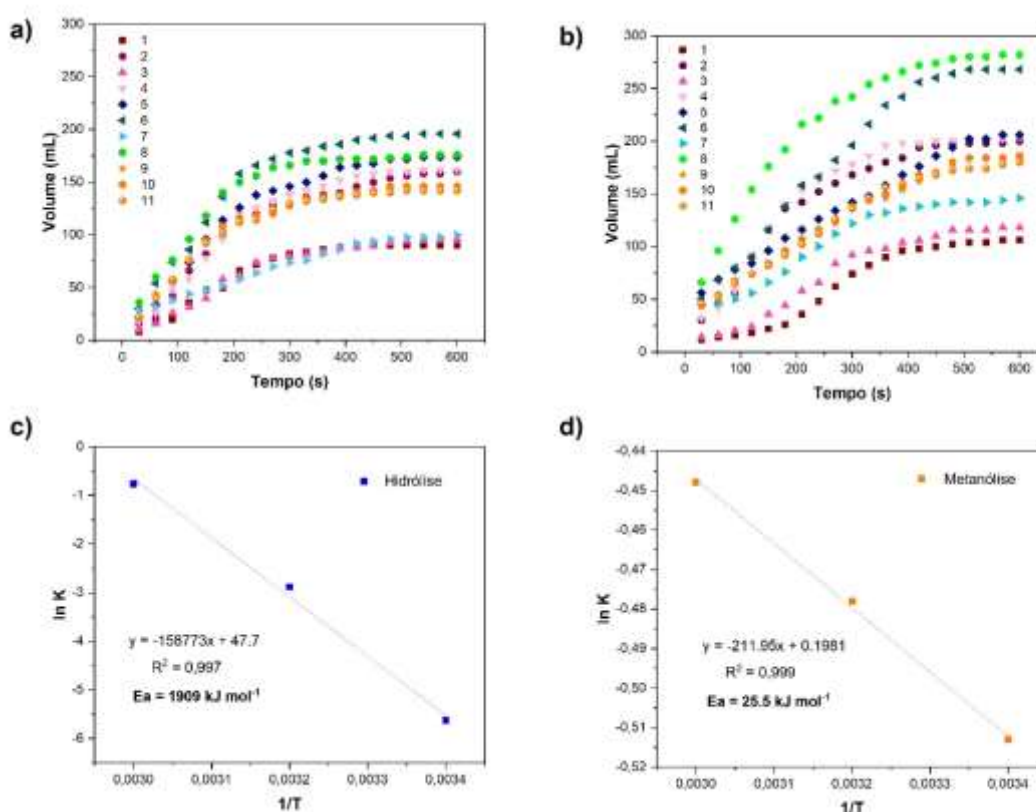
processo, embora as interações entre esses fatores e a massa do catalisador também tenham sido relevantes.

Figura 21 - Diagramas de Pareto para geração de hidrogênio por a) hidrólise e, b) metanólise.



As Figuras 22a e 22b exibem a produção de hidrogênio nas reações de metanólise e hidrólise, respectivamente. A variação de temperatura foi utilizada para obter as energias de ativação das reações. Para a hidrólise, as melhores condições dentre os ensaios realizados foram as do experimento 6, com geração de 196 mL de H_2 em 10 min, uma velocidade de geração de gás hidrogênio (HGR) de $19600 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ e energia de ativação de 1909 kJ mol^{-1} . A reação de metanólise apresentou as melhores condições no experimento 8, com volume de H_2 produzido foi de 282 mL em 10 min, com HGR de $2820 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ e energia de ativação muito baixa de $25,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Figura 22 - Produção de hidrogênio utilizando NaBH_4 e CuFe_2O_4 em reações de a) hidrólise e, b) metanólise. Energias de ativação calculadas para c) hidrólise e, d) metanólise.



Resultados semelhantes foram relatados por Ahmad *et al.* [141]. Os autores sintetizaram catalisadores poliméricos dopados com metais (Ag^+ , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+}) e o catalisador dopado com cobre apresentou a melhor eficiência, com HGR de $2375 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ e Ea de $25,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Em outro

trabalho, Patra *et al.* [142] produziram um catalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pd}$ e obtiveram um valor de HGR de $26,0 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ e E_a de $14,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. É importante enfatizar que, no presente trabalho, nenhuma energia ou radiação foi necessária para que o processo ocorresse, o que contribuiu para as características ambientais favoráveis do método.

3.8. Testes de lixiviação

Ensaio de lixiviação foram realizados para avaliar a possível liberação de íons metálicos no meio aquoso durante o processo de redução. Após os 10 ciclos de reutilização, utilizando as condições ótimas, os seguintes íons metálicos foram determinados para cada catalisador:

- CuFe_2O_4 (Cu: $0,6862 \text{ mg L}^{-1}$; Fe: nd*);
- CoFe_2O_4 (Co: $0,0443 \text{ mg L}^{-1}$; Fe: nd);
- MnFe_2O_4 ($0,0132 \text{ mg L}^{-1}$; Fe: nd);
- Fe_3O_4 (Fe: nd)
- (nd= não detectado)

De acordo com a Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), para um efluente ser descartado diretamente em um corpo receptor, deve conter no máximo: 1 mg L^{-1} de cobre; 15 mg L^{-1} de ferro; 1 mg L^{-1} de manganês [143]. Nesse estudo foi possível determinar concentrações inferiores aos limites estabelecidos pela legislação vigente. Portanto, pode-se afirmar que caso não haja interesse no reaproveitamento dos subprodutos o efluente final pode ser descartado diretamente em um corpo hídrico.

5. CONCLUSÕES

Uma estratégia foi desenvolvida para a preparação de nanoferritas puras e contendo diferentes íons metálicos (Co, Cu e Mn). O método de coprecipitação modificado permitiu a síntese sustentável das ferritas utilizando solvente verde de acordo com os princípios da química verde. A análise dos materiais preparados confirmou a formação de estruturas cristalinas típicas e consistentes de ferritas espinélio, bem como a presença de seus grupos funcionais característicos. Além disso, os materiais apresentaram uma morfologia esférica típica de mesopartículas aglomeradas com distribuição uniforme e comportamento ferromagnético rígido.

As nanoferritas apresentaram potencial para uso em aplicações ambientais, incluindo remoção de poluentes e geração de hidrogênio. Foi obtido excelente desempenho na redução catalítica de 4-NP com o tempo de redução diminuindo na ordem $\text{MnFe}_2\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{CuFe}_2\text{O}_4$, e a capacidade de reutilizar o catalisador durante pelo menos 10 ciclos consecutivos. Foi observada uma catálise eficiente na redução de corantes azo com a produção de compostos aromáticos substituídos de alto valor agregado adequados para aplicações industriais. Além disso, o material CuFe_2O_4 demonstrou ser eficaz na produção de hidrogênio pela geração de hidretos por hidrólise.

II. REFINARIA ELETROCATALÍTICA BASEADA NO PROCESSO ELETRO-FENTON HETEROGÊNEO APLICADA AO 4-NITROFENOL

O artigo intitulado “*Electrocatalytic Treatment of Phenolic Wastewater: A Green Refinery Approach with Response Surface Methodology and Toxicity Assessment*” foi submetido na revista *Journal of Water Process Engineering* em 16 de maio e está sob revisão desde 24 de maio de 2025.

1. INTRODUÇÃO

Os compostos fenólicos são moléculas aromáticas com um ou mais grupos hidroxila ligados ao anel. Eles podem ser classificados de acordo com o número de hidroxilas fenólicas ou o tipo de substituinte, em alquilfenóis, fenóis halogenados e nitrofenóis [144,145]. Devido à possibilidade de alquilação, nitração e cloração, os compostos fenólicos são frequentemente usados como matéria-prima para a síntese de moléculas orgânicas [146]. Por esse motivo são utilizados em vários setores industriais, como o farmacêutico, petroquímico, de tingimento, de produção de celulose, de explosivos e agroquímico [145,147].

No entanto, esses compostos são considerados altamente tóxicos e carcinogênicos, logo representando riscos significativos para os organismos vivos e o ambiente, mesmo em baixas concentrações [148,149]. Por exemplo, o 4-nitrofenol é um composto fenólico substituído por um grupo nitro, listado como um poluente prioritário na água pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA [150] e pela Agência de Proteção Ambiental da China [151], devido à sua alta solubilidade em água, estabilidade ambiental e carcinogenicidade [152].

Várias estratégias têm sido utilizadas para remover compostos fenólicos, como destilação, adsorção, sorção, tecnologias de membrana, fotodegradação, degradação eletroquímica e processos biológicos [153–155]. Os processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE) são uma alternativa viável para a degradação de poluentes orgânicos. A tecnologia faz uso de radicais reativos

que têm a capacidade de mineralizar completamente um poluente, gerando dióxido de carbono e água, além de outros íons inorgânicos [156,157].

Recentemente, a abordagem da refinaria eletrocatalítica verde (e-refinaria) surgiu como uma alternativa promissora, concentrando-se na conversão seletiva de poluentes em produtos de alto valor agregado em vez de sua mineralização completa [158]. Essa estratégia busca não apenas reduzir a toxicidade do contaminante, mas também gerar subprodutos com aplicações industriais. Esse benefício aumenta a reutilização de recursos e ampara a transição para um modelo de economia circular no tratamento de águas residuárias [159,160]. O uso de catalisadores adequados pode direcionar a rota de degradação para a formação de intermediários menos tóxicos e com aplicabilidade [161].

Há uma lacuna no campo em relação à pesquisa destinada a identificar e promover a formação de compostos orgânicos de valor agregado. O trabalho descrito por Olvera-Vargas *et al.* (2025) [16] utilizou o processo eletro-Fenton homogêneo para a degradação do acetaminofeno para gerar produtos de interesse. Nesse trabalho, o ácido oxálico e oxâmico foram gerados com alto rendimento e seletividade, dependendo da densidade de corrente aplicada, bem como da concentração do catalisador, entre outros fatores.

Nesse contexto, este estudo teve como objetivo aplicar o catalisador de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) sintetizado pela rota verde como catalisador heterogêneo na POAE para promover a degradação do 4-nitrofenol, e assim formar produtos menos tóxicos e com valor agregado. A viabilidade da proposta foi validada por meio da degradação eletroquímica utilizando planejamento experimental, seguida pela identificação de subprodutos e avaliação da toxicidade de forma teórica e experimental. A tecnologia proposta foi aplicada não apenas a soluções sintéticas, mas também a amostras ambientais de água coletadas em rios localizados em municípios da região metropolitana de Aracaju, Sergipe, Brasil.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

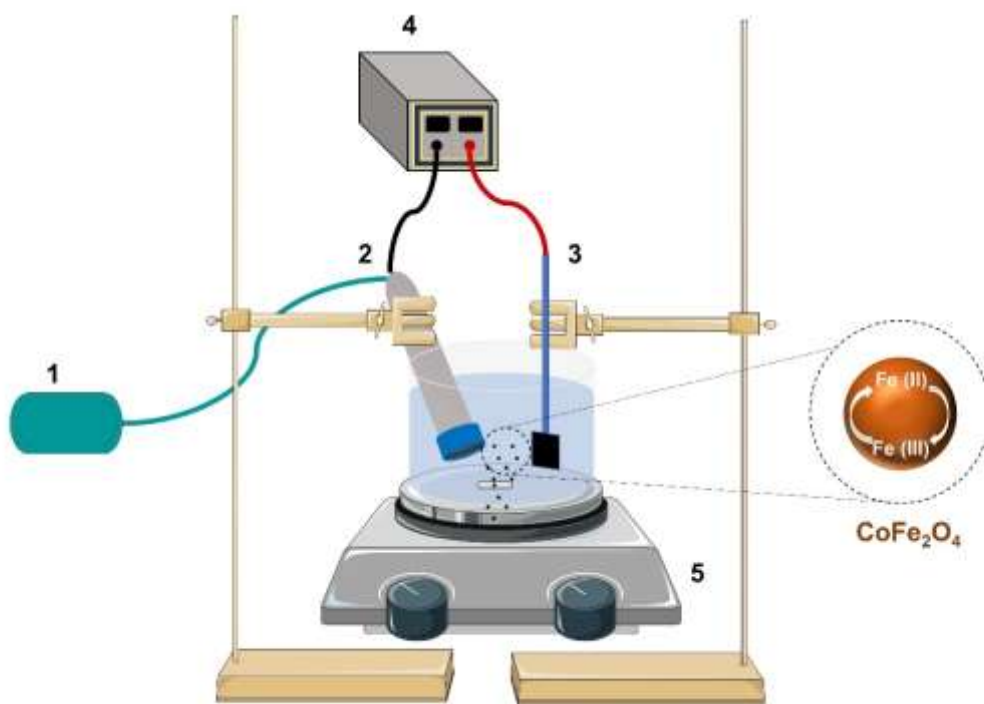
2.1. Materiais

Os seguintes reagentes foram utilizados: 4-Nitrofenol ($C_6H_5NO_3$); água ultrapura (H_2O) obtida em sistema de ultrapurificação Milli-Q, modelo Gradiente (Millipore); álcool terc-butílico (grau A.R., Neon), etanol (grau A.R., Neon); peróxido de hidrogênio 35% (grau A.R., Neon); metanol (grau HPLC, $\geq 99,9\%$); molibdato de amônio (Sigma-Aldrich); sulfato de sódio (grau A.R., Neon).

2.2. Ensaios eletroquímicos de degradação

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um sistema aberto de compartimento único a 25 °C, contendo 200 mL da solução de 4-nitrofenol (Figura 23) [162]. O cátodo utilizado foi um eletrodo de difusão gasosa (EDG) produzido em laboratório (fluxo de ar de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$), e o ânodo um eletrodo de diamante dopado com boro (DDB, *Conductive Diamond Products*), ambos com uma área geométrica de 3 cm^2 . Sulfato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizado como eletrólito de suporte. Após tempos de degradação predeterminados, o sistema eletroquímico foi desligado, e o catalisador foi removido através da aproximação de um ímã de neodímio. Por fim, o produto foi analisado por HPLC/DAD. O mesmo sistema foi utilizado para avaliar a geração *in situ* de H_2O_2 .

Figura 23 - Aparato experimental para realização dos ensaios eletroquímicos: 1) bomba para fluxo de ar; 2) cátodo; 3) ânodo; 4) fonte de energia; 5) Agitador.



2.3. Otimização das condições de degradação

Os parâmetros envolvidos no processo de degradação foram otimizados utilizando um planejamento experimental 2^{5-1} cujas variáveis foram: pH, dosagem de catalisador (mg L^{-1}), densidade de corrente (mA cm^{-2}), concentração inicial do composto alvo (mg L^{-1}) e tempo de degradação (min). Os níveis variaram em pontos mínimo, máximo e central, conforme descrito na Tabela 9, totalizando 19 experimentos. Os dados obtidos foram processados utilizando o Software *Statistica 7.0*, considerando um nível de significância de 95%. As condições ótimas foram aplicadas para amostras de águas de rios da região metropolitana de Aracaju, SE, Brasil. As amostras foram coletadas dos rios Poxim-Mirim (-10,9435, -37,0780), Poxim-Açu (-10,9440, -37,0874) e Sergipe (-10,9078, -37,0394), que fazem parte do sistema de abastecimento de água.

Tabela 9 - Variáveis e níveis considerados no planejamento fatorial (2^{5-1}) para a degradação do 4-nitrofenol.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
pH	3	5	7
Dosagem de catalisador (mg L^{-1})	20	60	100
Densidade de corrente (mA cm^{-2})	33	67	100
Concentração (mg L^{-1})	0,10	1,05	2,00
Tempo (min)	10	35	60

A porcentagem de degradação do 4-nitrofenol foi realizado de acordo com a Equação 30, na qual C_o e C_f são as concentrações inicial e pós-degradação (mg L^{-1}), respectivamente.

$$\text{Degradação (\%)} = \left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) \times 100, \quad \text{Eq. 30}$$

2.4. Extinção de radicais livres

Para discriminar entre os radicais reativos no processo eletro-Fenton, foram realizados experimentos de supressão de radicais. Para tanto, reagentes supressores foram adicionados ao sistema eletroquímico contendo 200 mL da solução de 4-NP. Foram adicionados como supressores o álcool terc-butílico (TBA) para suprimir os radicais hidroxila, e etanol (EtOH) para suprimir os radicais hidroxila e sulfato [163]. Foram acrescentados volumes pré-determinados desses compostos a fim de resultar em concentração de supressores de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

2.5. Métodos analíticos

A concentração de peróxido de hidrogênio foi determinada por espectroscopia (Thermo Scientific Genesys 10 Uv, $\lambda = 350$ nm) através da reação do analito com íons molibdato, formando o complexo peroximolibdato. A reação consiste na mistura de 5 mL de solução de molibdato com uma alíquota de 500 μ L de solução de H_2O_2 em concentrações de 1–1000 mg L^{-1} [164]. Devido à diluição em 5 mL, a concentração final das amostras é de 0,09–90,9 mg L^{-1} de H_2O_2 . Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram determinados com base nos parâmetros da curva analítica [165].

A determinação de 4-nitrofenol foi realizada em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) Shimadzu Prominence equipado com os seguintes módulos: desgaseificador (DGU-20A3), sistema de bombeamento binário (LC-20AT), injetor automático (SIL-20AT HT), forno de coluna (modelo CTO-20A), módulo de comunicação (CBM-20A) e detector de arranjo de diodos (SPD-M20A). A coluna C-18 Shim-Pack VP-ODS (250 x 4,6 mm, 5 μ m) e volume de injeção de 20 μ L foram utilizados. A temperatura da coluna foi de 35 °C, o eluente consistiu de 60% de metanol e 40% de água, com vazão constante de 0,6 mL min^{-1} , totalizando 12 min de corrida a $\lambda = 290$ nm. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados com base nos parâmetros da curva analítica.

A análise cromatográfica dos produtos de degradação por GC-MS foi realizada em um sistema de GC Agilent 8860 acoplado a um espectrômetro de massas 5977B, localizado no Laboratório de Estudos da Matéria Orgânica Natural (LEMON). Foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida J&W DB-1MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) com fase estacionária de baixa polaridade. O programa de temperatura iniciou a 40 °C (2 min), seguido por uma rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} até 250 °C, com pausa de 5 min. O injetor operou em modo *split* a 250 °C, com volume de injeção de 1 μ L, enquanto a linha de transferência foi mantida à mesma temperatura. O hélio foi utilizado como gás com fluxo constante 1,0 mL min^{-1} e a temperatura da fonte de íons foi mantida à 200 °C. A aquisição de dados ocorreu no modo SCAN (m/z 40-500), com

identificação dos compostos baseada na comparação dos espectros de massa com a biblioteca NIST 17 *MS Search* 2.3.

2.7. Avaliação da toxicidade

O Software *Toxicity Estimation Tool (TEST)* foi utilizado para avaliar computacionalmente a mutagenicidade, toxicidade para o desenvolvimento e toxicidade aguda em quatro organismos aquáticos (*Tetrahymena pyriformis*, *Daphnia magna*, *Fathead minnow* e ingestão oral em ratos), com base no método QSAR (*Quantitative Structure-Activity Relationship*).

Bioensaios também foram realizados seguindo o protocolo padrão estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) [166]. Sementes de alface lisa (*Lactuca sativa*) foram obtidas comercialmente, dessa forma, vinte sementes de alface foram dispostas em papel de filtro saturado contendo 8 mL da amostra tratada em placas de Petri de 90 mm de diâmetro (Figura 24). Adicionalmente, controle positivo (água ultrapura) e negativo (solução salina) foram adicionados. As placas foram cobertas e mantidas em temperatura ambiente por 120 h no escuro. Os experimentos foram conduzidos em triplicata. Para medir o tamanho da radícula, fotografias foram tiradas e processadas utilizando o software *Image J*.

Figura 24 - Ensaio de germinação utilizando sementes de *Lactuca sativa*.



O índice de crescimento relativo (ICR) (Eq. (31)) e o índice de germinação (IG) (Eq. (32)) foram avaliados. A semente foi considerada germinada quando o aparecimento da radícula foi visivelmente detectado.

$$\text{ICR (\%)} = \left(\frac{\text{CRA}}{\text{CRC}} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 31}$$

$$\text{IG (\%)} = \left(\frac{\text{CRA} \times \text{SGA}}{\text{CRC} \times \text{SGC}} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 32}$$

em que, CRA é o comprimento da raiz da amostra, CRC é o comprimento da raiz do controle, SGA é a semente de germinação da amostra e SGC é a semente de germinação do controle.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Otimização da degradação

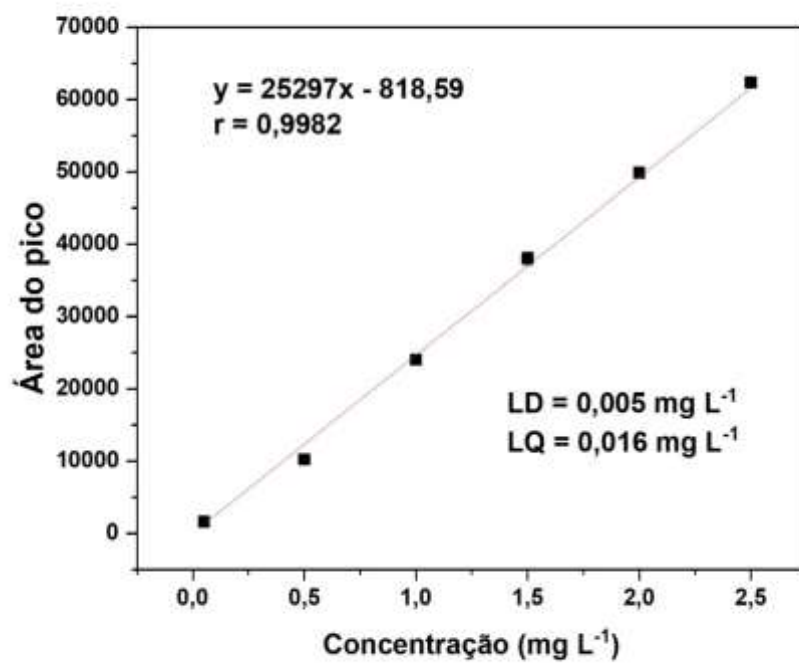
O processo eletro-Fenton pode ser afetado por vários aspectos operacionais, como o pH da solução, concentração dos reagentes, corrente elétrica aplicada e tempo. Portanto, o comportamento desses parâmetros, utilizando CoFe_2O_4 como catalisador, foi investigado. A concentração inicial e final de 4-nitrofenol foi determinada utilizando uma curva analítica linear (Figura 25), e as respostas experimentais para cada experimento são mostradas na Tabela 10. A degradação foi observada na faixa de 12,6 a 96,9%, e os dados foram utilizados para compreender estatisticamente o comportamento do processo por meio do desenvolvimento dos modelos linear (Equação 33) e quadrático (Equação 34).

$$Y_{\text{linear}} = 56,2256 + 0,52358X_1 + 0,03273X_2 - 0,01669X_3 + 1,64454X_4 - 0,24180X_5 - 0,00008X_1X_2 - 0,03834X_1X_3 - 1,04934X_1X_4 + 0,07262 X_1X_5 - 0,00114X_2X_3 - 0,16431X_2X_4 - 0,00323X_2X_5 + 0,17066X_3X_4 - 0,00041X_3X_5 + 0,24324X_4X_5$$
Eq. 33

$$Y_{\text{quadrático}} = -122,695 + 83,237X_1 - 8,271X_1^2 + 0,033X_2 - 0,017X_3 + 1,645X_4 - 0,242X_5 - 0,000X_1X_2 - 0,038X_1X_3 - 1,049X_1X_4 + 0,073X_1X_5 - 0,001X_2X_3 + 0,164 X_2X_4 - 0,003X_2X_5 + 0,171X_3X_4 - 0,000X_3X_5 + 0,243X_4X_5$$
Eq. 34

em que X_1 , X_2 , X_3 , X_4 e X_5 são as variáveis codificadas relacionadas ao pH aplicado, dosagem do catalisador, densidade de corrente, concentração e tempo, respectivamente.

Figura 25 - Curva analítica para determinação de 4-nitrofenol.



1 **Tabela 10** - Variáveis e respostas para a degradação eletro-Fenton de 4-nitrofenol utilizando planejamento experimental 2⁵⁻¹.

Exp.	pH	Dosagem de catalisador (mg L ⁻¹)	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Concentração (mg L ⁻¹)	Tempo (min)	Degradação (%)
1	3	20	33	0,1	60	44,2
2	7	20	33	0,1	10	47,6
3	3	100	33	0,1	10	46,4
4	7	100	33	0,1	60	43,6
5	3	20	100	0,1	10	38,6
6	7	20	100	0,1	60	37,1
7	3	100	100	0,1	60	12,6
8	7	100	100	0,1	10	20,0
9	3	20	33	2,0	10	66,8
10	7	20	33	2,0	60	92,1
11	3	100	33	2,0	60	96,4
12	7	100	33	2,0	10	81,6
13	3	20	100	2,0	60	96,9
14	7	20	100	2,0	10	60,3
15	3	100	100	2,0	10	96,2
16	7	100	100	2,0	60	96,9
17	5	60	67	1,0	35	94,1
18	5	60	67	1,0	35	94,0
19	5	60	67	1,0	35	94,4

O modelo linear apresentou um ajuste de $r = 0,81966$, enquanto o modelo quadrático teve um $r = 0,99999$, indicando uma melhor descrição dos dados experimentais. A análise do diagrama de Pareto (Figura 26) revelou que todos os efeitos principais foram estatisticamente significativos no nível de significância de 95%. O efeito da variação simultânea dos fatores foi demonstrado usando gráficos de superfície de resposta. A Figura 27 exhibe as superfícies para os efeitos secundários 2x4, 4x5, 3x4 e 1x5, as quais foram mais significativas para maximizar a degradação. Fortes correlações foram observadas entre as variáveis, indicadas pela inclinação das superfícies. A localização dos pontos máximos (em vermelho) indica que o aumento das variáveis gera uma maximização da porcentagem de degradação.

Figura 26 - Diagrama de Pareto para a degradação de 4-nitrofenol utilizando o modelo quadrático.

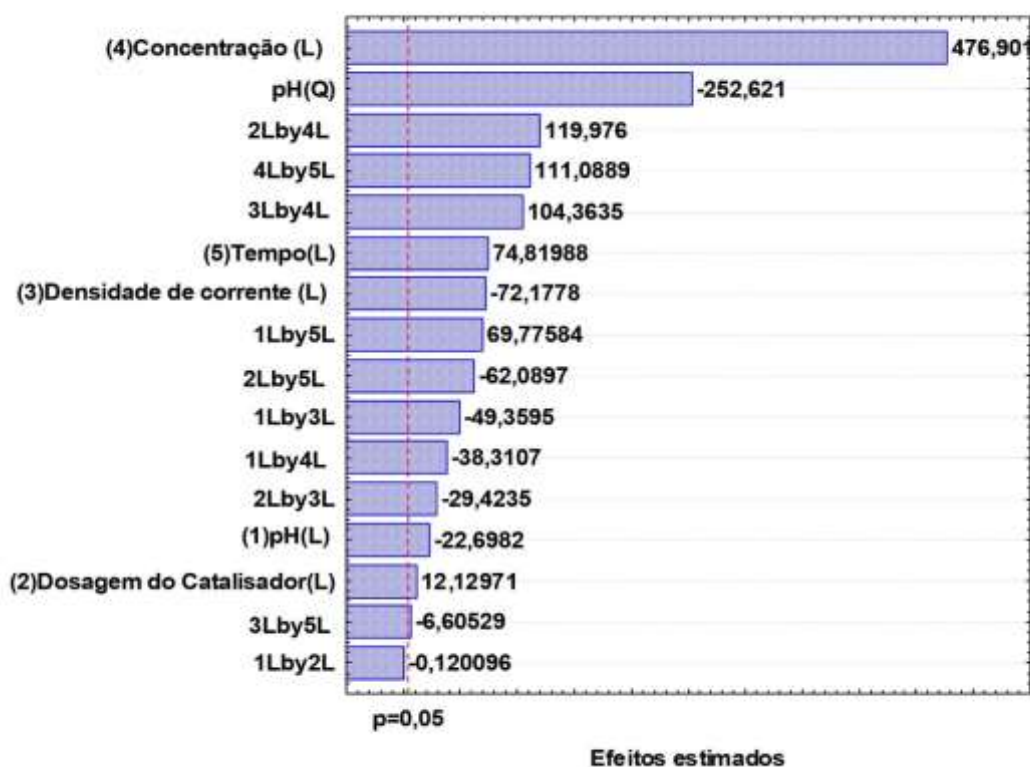
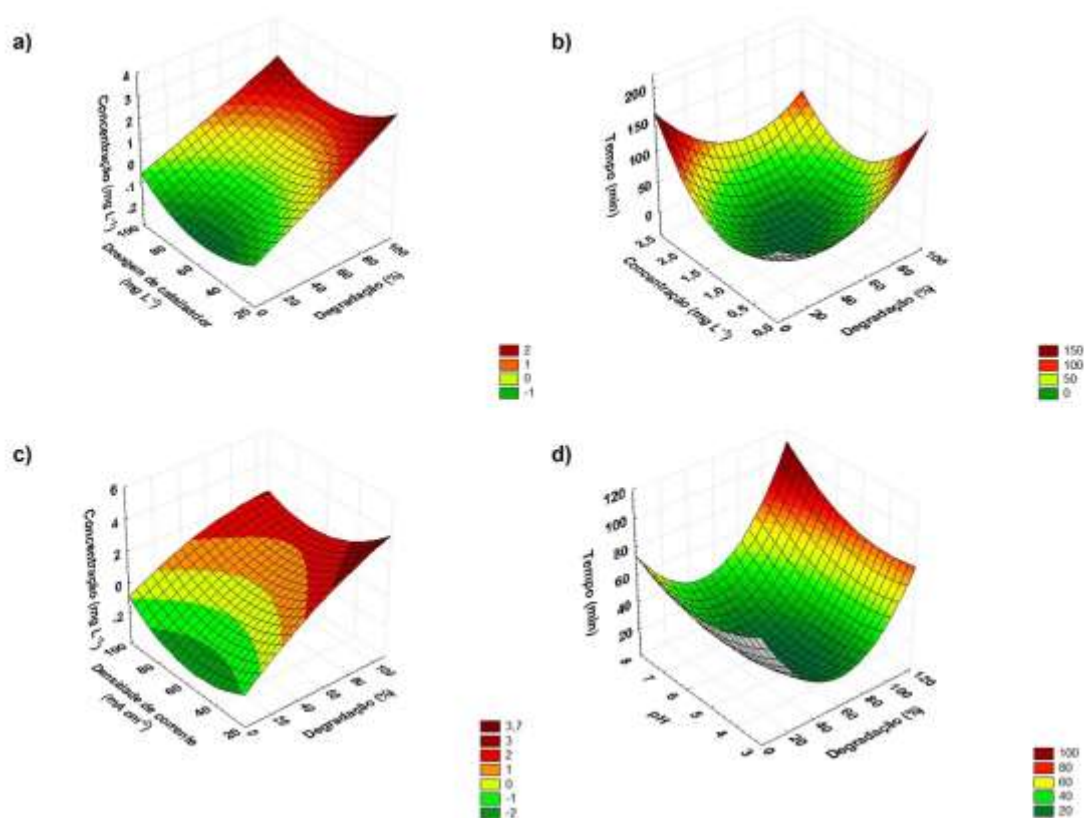


Figura 27 - Efeito das variáveis na degradação de 4-nitrofenol nas superfícies de resposta: a) concentração *versus* dosagem de catalisador, b) tempo *versus* concentração, c) concentração *versus* densidade de corrente e, d) tempo *versus* pH.



Normalmente, com concentrações mais altas dos compostos-alvo, ocorrem menores taxas de degradação devido à maior quantidade de radicais hidroxila necessários para oxidá-los. Além disso, um consumo competitivo de radicais hidroxila entre as moléculas do composto-alvo e os produtos intermediários também contribui para a diminuição da porcentagem [167–169]. No entanto, neste estudo, a concentração foi considerada um efeito positivo, pois sistemas com maiores concentrações do composto-alvo promoveram maiores porcentagens de degradação.

Esse efeito ocorre porque baixas concentrações foram utilizadas em relação ao LD (0,005 mg L⁻¹) e LQ (0,016 mg L⁻¹) para simular as concentrações determinadas em efluentes reais. Essa abordagem é consistente com estudos anteriores que relataram concentrações baixas de nitrofenóis em amostras ambientais. Yahaya *et al.* [170] analisaram água do estuário do Rio Buffalo,

localizado no sul da África, e encontraram apenas 0,001224 mg L⁻¹ de 2-nitrofenol, e o 4-NP ficou abaixo do LD Alquwaizany *et al.* [171] analisaram água subterrânea na Arábia Saudita e encontraram 0,002 mg L⁻¹ de 4-nitrofenol e 0,23 mg L⁻¹ de 2,4-dinitrofenol, bem como outros compostos fenólicos.

O pH é um parâmetro essencial para o desempenho do processo eletro-Fenton (Figura 27d), pois tem um efeito benéfico na formação de H₂O₂ e na predominância de espécies de ferro em solução [172]. Em geral, nas reações Fenton heterogêneas, a maior eficiência é obtida em pH ácido e, às vezes, próximo ao neutro [173]. Neste estudo, o pH foi um fator estatisticamente negativo, indicando que porcentagens mais altas de degradação são obtidas em um sistema ácido. No entanto, o uso do catalisador heterogêneo CoFe₂O₄ permitiu a operação em um sistema neutro (experimento 16, 96,9%). Isso demonstra a versatilidade do catalisador proposto para o processo semelhante ao eletro-Fenton, com o cobalto atuando como um co-catalisador (Eq. 35-36).

É possível que a variação na densidade de corrente (Figura 27c) seja um fator predominante para a degradação em comparação com o pH, uma vez que o aumento do potencial promove a maior eletrorregeneração de Fe²⁺ a partir de Fe³⁺ (Eq. 37-38) [172,174]. Isso também explica por que a dosagem do catalisador (Figura 26) foi um fator com influência mínima sobre a resposta. O catalisador sintetizado permite a rápida eletrorregeneração, de modo que a reação continua a ocorrer mesmo na dosagem mais baixa utilizada neste trabalho.



Além disso, a tensão aplicada é um fator determinante para a quantidade de radicais hidroxila gerados, pois está envolvida na geração de radicais e em uma maior taxa de reação (Eq. 39). Se fossem utilizadas densidades de corrente mais altas, poderiam ocorrer reações de oxidação parasitárias do radical

hidroxila adsorvido em O_2 na superfície do ânodo (Eq. 40), dimerização (Eq. 41) ou formação do radical hidroperoxila (Eq. 42) [175].



Portanto, para minimizar gastos no processo e maximizar os resultados, foi possível verificar que as condições experimentais ideais são pH 6,0, dosagem de catalisador 50 mg L^{-1} , densidade de corrente de 70 mA cm^{-2} , concentração de composto alvo de 2 mg L^{-1} e o tempo de 20 min. A Tabela 11 exibe os parâmetros utilizados e os resultados obtidos em alguns estudos encontrados na literatura. A principal vantagem destacada neste estudo é a degradação em pH ácido e circuncentral, o que torna viável o uso de amostras de água de rio e resulta em economia de reagentes para ajuste de pH. O mesmo princípio se estende à pequena quantidade necessária do catalisador, oferecendo benefícios semelhantes em termos de eficiência e economia.

Os resultados mostrados na Tabela 11 evidenciam que a maioria das amostras continha altas concentrações de 4-NP (10 vezes ou mais). Entretanto, essas concentrações não são compatíveis com as normalmente encontradas em efluentes e amostras de água de rio. Além disso, o curto período de 20 minutos assegura a rápida degradação e reduz o risco de poluição, garantindo a qualidade e a segurança dos recursos hídricos. Com relação ao refino eletrocatalítico, a maioria dos estudos não determina a natureza dos subprodutos formados durante o processo, pois, na maioria dos casos, o objetivo principal é a mineralização completa.

Tabela 11 - Comparação com outros estudos que relataram a degradação de 4-nitrofenol.

Processo	Catalisador	pH	Dosagem de catalisador (mg L ⁻¹)	Outros parâmetros	Concentração (mg L ⁻¹)	Tempo (min)	Degradação (%)	Ref
Eletro-Fenton	Carbono@CoFe ₂ O ₄	3	18	5 mA cm ⁻²	50	60	88,4	[176]
Eletro-Fenton	Fe ₃ O ₄ @N-C	6	cátodo	15 mA cm ⁻²	20	30	95,6	[177]
Eletro-Fenton	GO-Fe ₃ O ₄ /NF	5	cátodo	30 mA cm ⁻²	20	140	90,1	[178]
Fotocatálise	rGO-Bi ₂ WO ₆ /DES	-	400	Lâmpada 150 W	5	150	93,5	[179]
Fotocatálise ativada por persulfato	ZnCo ₂ S ₄ /CuO	6.9	400	Lâmpada	20	30	98,0	[180]
Biodegradação	Consórcio bacteriano	9.5	1190	-	2000	4680	99,1	[181]
Electro-Fenton	CoFe ₂ O ₄ /NADES	6	50	70 mA cm ⁻²	2.0	20	100	Esse trabalho

GO: óxido de grafeno; NF: espuma de níquel; rGO: óxido de grafeno reduzido; DES: solventes eutéticos profundos; NADES: solventes eutéticos profundo naturais.

As condições experimentais mais favoráveis foram aplicadas às amostras de água de rio da região metropolitana de Aracaju, SE, Brasil. Para tanto, as amostras foram fortificadas com solução padrão de 4-nitrofenol a 50 mg L⁻¹, uma vez que o analito não foi detectado nas amostras naturais. Nessas condições foram obtidas porcentagens de degradação na faixa de 91,2 - 99,6%, indicando eficiência de degradação do composto em águas de rio. Como esses corpos hídricos estão localizados próximos a áreas residenciais e industriais, é possível que haja presença de matéria orgânica de origem antropogênica. No entanto, essa possível interferência não afetou o desempenho do sistema, indicando sua robustez mesmo na presença de outros compostos.

3.2. Eletrogeração de peróxido de hidrogênio e radicais livres

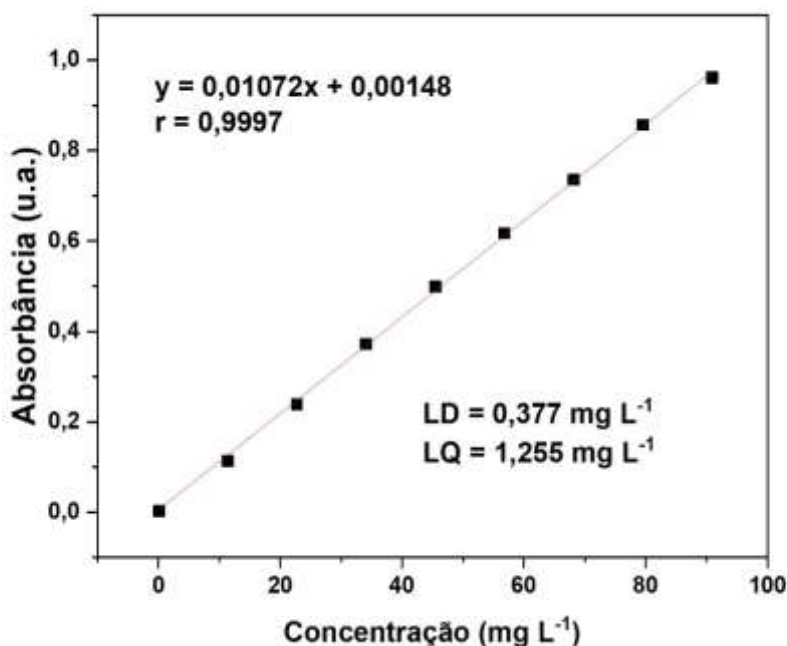
O processo de eletrogeração do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) consiste na redução do oxigênio dissolvido na água por meio da aplicação de um potencial. Neste estudo, o peróxido de hidrogênio foi gerado no cátodo por meio da reação de redução de oxigênio (ORR) ilustrada na Eq. (43). Esse processo pode ocorrer por meio de uma rota 2e⁻ gerando peróxido de hidrogênio (Eq. (44-45)) ou uma rota 4e⁻ gerando água (Eq. (46-49)) [182,183].



Para determinar a concentração de peróxido de hidrogênio, foi construída uma curva analítica (Figura 28). A curva apresentou excelente ajuste linear ($r =$

0,9997), indicando forte correlação entre a resposta e a concentração do analito. Ainda, foram obtidos limites de detecção (LD) de $0,377 \text{ mg L}^{-1}$ e limite de quantificação (LQ) de $1,255 \text{ mg L}^{-1}$, evidenciando boa sensibilidade para o método em amostras com baixas concentrações de peróxido de hidrogênio.

Figura 28 - Curva analítica para determinação de peróxido de hidrogênio.

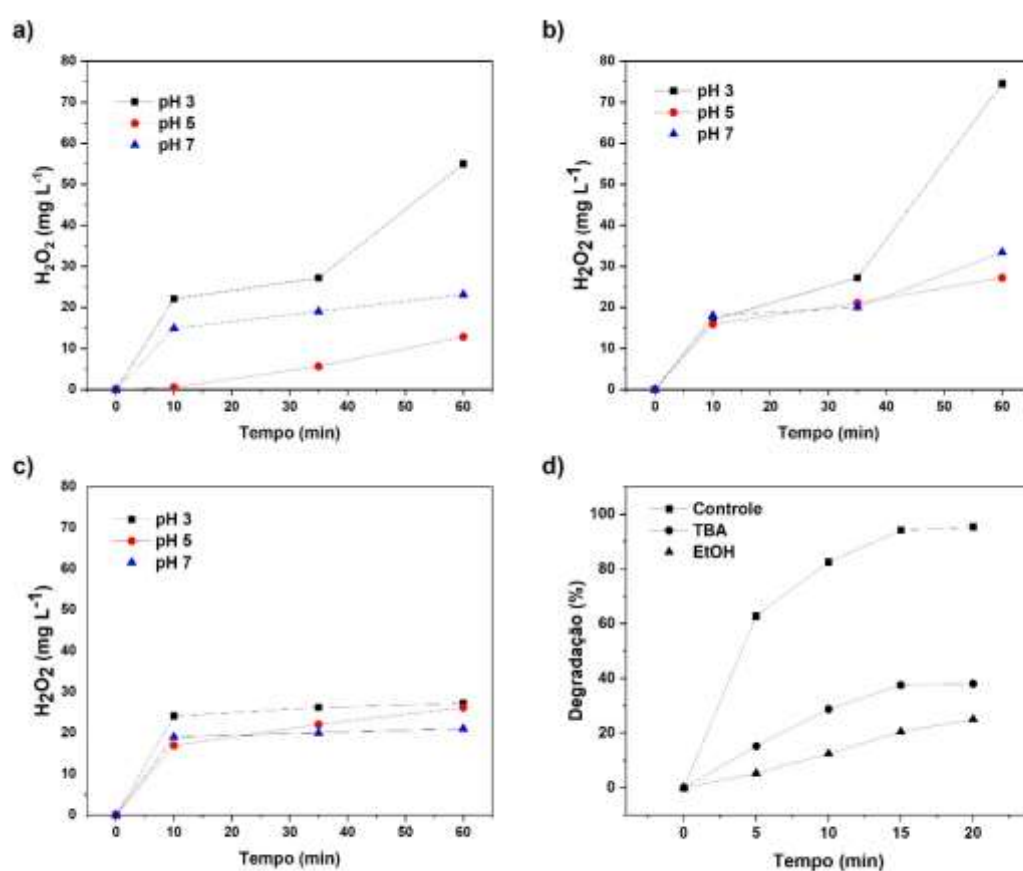


A Figura 29 exibe a geração de peróxido de hidrogênio em função do tempo, de acordo com o pH e a densidade de corrente. Como esperado, a concentração de H_2O_2 aumentou à medida que a reação eletroquímica prosseguiu, independentemente das condições experimentais. No entanto, é importante considerar o pH da solução. Foi observado aumento na produção de peróxido de hidrogênio em meio ácido, devido a presença de íons H^+ , os quais favorecem a reação ORR, deslocando o equilíbrio para a direita [184].

O aumento na densidade de corrente produziu um maior acúmulo de peróxido de hidrogênio. Entretanto, esse crescimento foi menor em uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} , possivelmente devido ao desenvolvimento de reações competitivas por meio da rota 4e^- , que produz água (Eq. (46-49)). Além disso, a oxidação do H_2O_2 eletrogerado forma radicais com

um potencial de oxidação mais baixo do que os radicais hidroxila, como o hidroperóxido (Eq. 40) [185–187].

Figura 29 - Concentração de peróxido eletrogerado de acordo com o valor de pH e a densidade de corrente: a) 33, b) 67, ou c) 100 mA cm⁻²; d) Extinção radical em pH 6,0, dosagem de catalisador 50 mg L⁻¹, densidade de corrente 70 mA cm⁻², concentração de composto alvo 2 mg L⁻¹ e 20 min. Condições gerais: Ânodo BDD, cátodo EDG, 200 mL de solução de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, fluxo de ar de 1,2 L min⁻¹.



Em comparação com outros estudos na literatura, o cátodo apresentou excelente desempenho na geração de H₂O₂. O maior valor acumulado foi de 74,5 mg L⁻¹ de H₂O₂ em pH 3 e 67 mA cm⁻². Em comparação, Sun *et al.* [184] injetaram 400 mL min⁻¹ de O₂ em uma solução de pH 3 por 120 min e acumularam 28,8 mg L⁻¹ de H₂O₂. Da mesma forma, Hakami *et al.* [188] utilizaram 200 mL de uma solução com pH 3 e 60 min, acumulando 40,8 mg L⁻¹ de H₂O₂.

A degradação de compostos orgânicos envolve processos diretos e indiretos. No processo direto, a molécula reage diretamente com o catalisador ou fonte de energia que levam à quebra. Na degradação indireta, radicais livres reativos são gerados e reagem com grupos funcionais no composto-alvo para degradar a molécula [189]. Os radicais hidroxila são as espécies ativas em reações do tipo Fenton para a degradação de poluentes. Para verificar os radicais gerados no processo, foram realizados experimentos usando TBA e EtOH para radicais livres (Figura 29d) [190]. Essa é uma maneira de determinar exatamente qual radical está sendo formado. A adição de TBA inibe a degradação devido à formação de radicais terc-butoxi volumosos que reagem com os radicais hidroxila ativos. Essa observação indica que os radicais hidroxila têm uma influência significativa na degradação.

Por serem menores, os radicais gerados por EtOH reagem com os radicais hidroxila e sulfato. A Figura 29d exibe a degradação que inicialmente era de 95,3%, reduziu para 38,0% na presença de TBA e 25% na presença de EtOH. Esse comportamento se deve à possível presença de radicais de sulfato, que desempenham um efeito menor na degradação indireta e na cooperação de radicais hidroxila. Yulin *et al.* [163], degradando 100 mg L⁻¹ de fenol em pH 3, observaram uma redução de 100% para cerca de 60% na presença de TBA e 20% em EtOH. Song *et al.* [191] relataram a degradação de diclofenaco a 10 mg L⁻¹ em um pH que resultou em 45,2% e 19,8% de degradação na presença de TBA e EtOH, respectivamente. Tian *et al.* [192] relataram uma degradação de tetraciclina de 34,0% na presença de TBA e 21,0% na presença de MeOH utilizando 10 mg L⁻¹ em um processo de oxidação baseado em radical de sulfato. Esses estudos corroboram os resultados deste trabalho, pois embora tenham como alvo outros compostos orgânicos, envolvem radicais reativos como hidroxila e sulfato.

3.3. Identificação dos subprodutos e toxicidade

Após a otimização dos parâmetros experimentais, foi realizado um estudo sobre os produtos formados pela degradação do 4-nitrofenol utilizando o processo do tipo eletro-Fenton. A Figura 30 ilustra os cromatogramas antes e

após os experimentos eletroquímicos, nos quais foram identificados a formação de 11 subprodutos (P1-P11). A lista com a relação massa/carga e a fórmula molecular de cada subproduto está descrita na Tabela 12.

Figura 30 - Cromatogramas (a) antes e (b) após o processo de degradação.

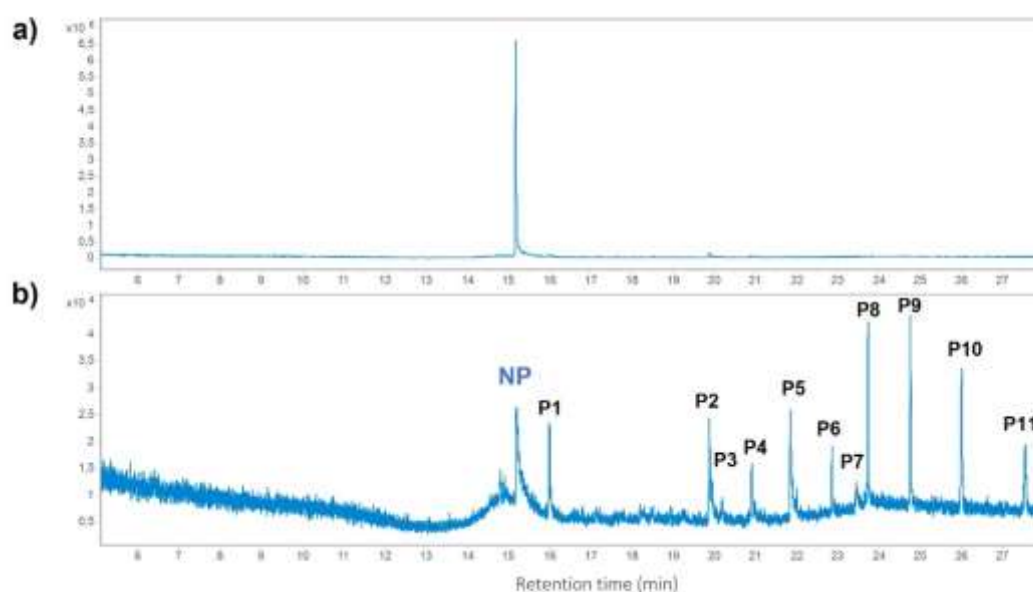


Tabela 12 - Lista dos produtos formados na degradação de 4-nitrofenol.

Abreviação	Tempo (min)	<i>m/z</i>	Composto	Probabilidade (%)
P1	15,9	286	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	15,5
P2	19,8	347	C ₁₉ H ₂₅ NO ₅	50,6
P3	19,9	236	C ₁₃ H ₁₆ O ₄	7,22
P4	20,9	502	C ₃₂ H ₅₄ O ₄	17,1
P5	21,8	283	C ₁₈ H ₃₇ NO	63,1
P6	22,8	173	C ₁₀ H ₂₃ NO	14,2
P7	23,4	130	C ₇ H ₁₄ O ₂₂	24,8
P8	23,7	368	C ₂₃ H ₄₄ O ₃	6,10
P9	24,7	268	C ₁₇ H ₃₄ O ₃	4,79
P10	26,0	268	C ₁₆ H ₃₂ O ₃	4,66
P11	27,5	173	C ₁₀ H ₂₃ NO	18,0

A formação de subprodutos com massas moleculares maiores que a do 4-nitrofenol (m/z 139) foi notável, indicando a presença de radicais reativos que interagem para formar novos compostos. Isso sugere um caminho de degradação complexo que envolve recombinação radicalar e reações secundárias. A formação de novos compostos fenólicos é particularmente interessante para aplicações tecnológicas e industriais, pois esses compostos podem ser utilizados na síntese de produtos químicos finos, antioxidantes e precursores para os setores farmacêutico e de polímeros.

Além disso, o catalisador heterogêneo $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NADES}$ provavelmente altera o mecanismo de reação, promovendo a eletrossíntese. Essa influência catalítica pode aumentar a seletividade e o rendimento, tornando o processo favorável à eletrorrefinaria catalítica, em que transformações eletroquímicas controladas permitem a produção sustentável de produtos químicos de valor agregado.

O software *Toxicity Estimation Tool* (TEST) foi desenvolvido para permitir a previsão da toxicidade de compostos químicos. A metodologia é baseada no uso de modelos matemáticos que correlacionam características estruturais com medidas de toxicidade. Após a identificação dos subprodutos da degradação (P1-P11), suas estruturas químicas foram analisadas em relação a vários aspectos de segurança e impacto biológico [193,194].

Os seguintes fatores foram avaliados: (i) mutagenicidade, com base no teste de Ames, que verifica a capacidade dos compostos de induzir mutações genéticas; (ii) toxicidade para o desenvolvimento, considerando os possíveis efeitos antes ou depois do nascimento; (iii) toxicidade aguda em organismos aquáticos *Tetrahymena pyriformis*, *Daphnia magna* e *Fathead minnow*; e (iv) ingestão oral em ratos, que representa a massa da substância em mg por kg da massa corporal dos ratos, que, quando ingerida oralmente, é letal para metade dos ratos [193,194].

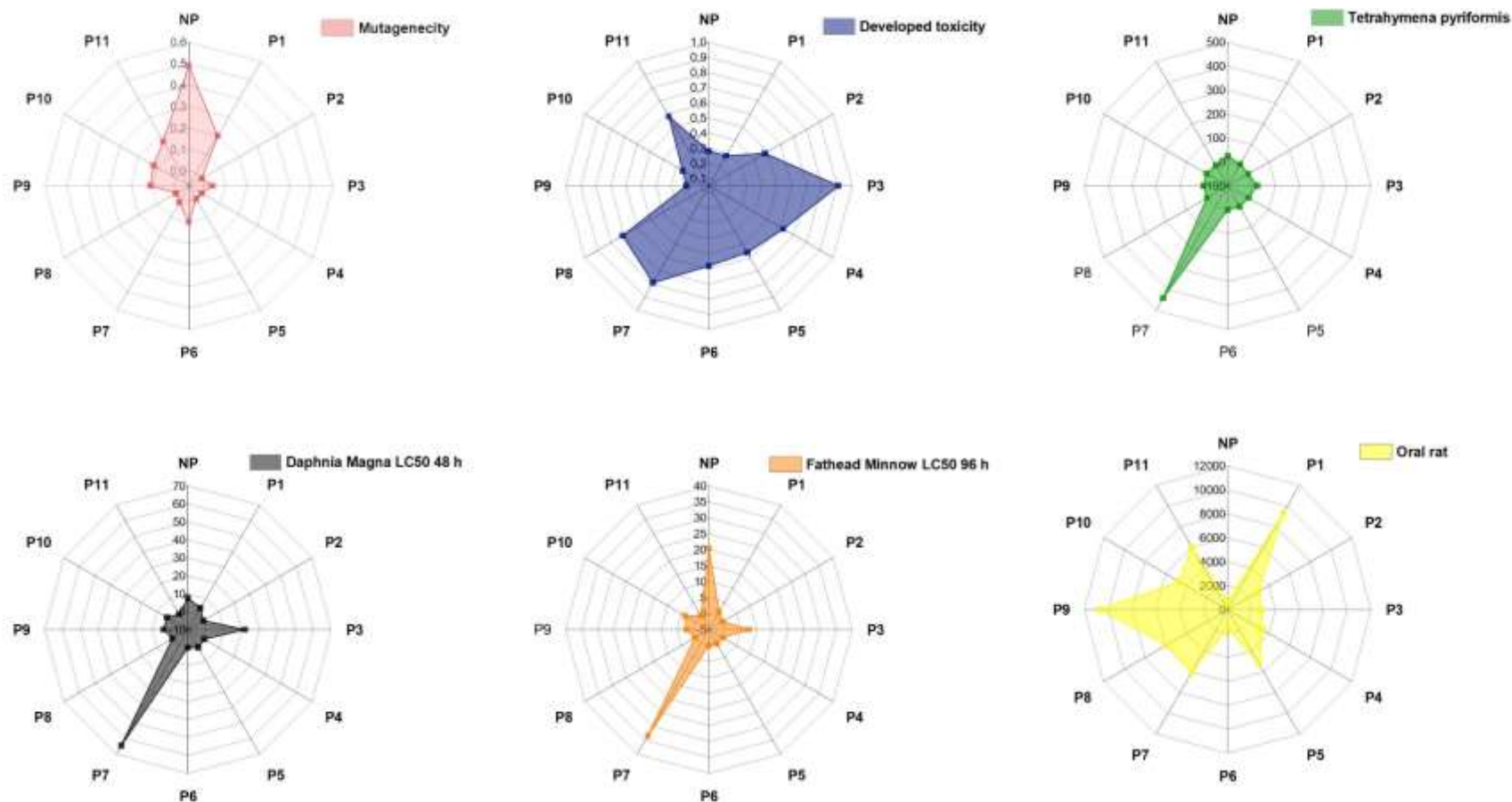
A Figura 31 ilustra os gráficos de radar para 4-NP e os subprodutos formados no processo de degradação. A mutagenicidade e toxicidade no desenvolvimento são dadas em termos de fator potencial (sem dimensão) e

outros fatores em concentração que gera letalidade (mg L^{-1}). Foi possível verificar que todos os subprodutos apresentam mutagenicidade inferior em comparação ao composto-alvo, indicando um risco menor de alterações genéticas. Também foi evidenciado que o 4-NP e o P1 têm toxicidade moderada no desenvolvimento humano e animal. No entanto, os outros subprodutos apresentam um fator de toxicidade potencial mais alto, indicando um risco para o ambiente e a saúde humana.

Em termos de toxicidade aguda para organismos aquáticos, os compostos P4 e P5 foram os mais tóxicos, enquanto o P7 apresentou a menor toxicidade. Portanto, a toxicidade aguda foi considerada variável porque, embora alguns subprodutos representem um risco ambiental, outros têm um impacto reduzido. Por fim, os dados para ingestão oral indicaram que todos os subprodutos apresentam menor toxicidade em comparação com o 4-NP. Assim, a toxicidade por ingestão indica que, após o tratamento adequado para a remoção do 4-NP e o controle da concentração, a amostra após a degradação poderia ser considerada para consumo humano sem riscos imediatos.

Um estudo recente usou o software TEST para avaliar a toxicidade dos subprodutos da degradação do 2,4,6-triclorofenol por meio do processo oxidativo avançado baseado no peroximonossulfato ativado pelo Fe_3S_4 [195]. Por meio da avaliação dos fatores LC_{50} e bioacumulação do peixinho-gordo, o estudo concluiu que foram formados produtos com menor toxicidade. Da mesma forma, Liu *et al.* utilizaram descarga de jato de plasma para degradar o corante Orange II, e os intermediários formados apresentaram menor toxicidade com base em dados de toxicidade de desenvolvimento de *Daphnia magna* LC_{50} [196].

Figura 31 - Avaliação da toxicidade através do método computacional da EPA TEST.



Os testes de toxicidade usando *Lactuca Sativa* foram realizados sob as condições experimentais otimizadas. Os íons utilizados como eletrólito suporte ou metais lixiviados do catalisador para o meio podem ter um efeito negativo no efluente final. De acordo com Almeida *et al.*, os valores do índice de crescimento relativo da raiz da alface (ICR) entre $0 < \text{ICR} < 80$ indicam inibição do crescimento da raiz, entre $80 \leq \text{ICR} \leq 120$ não têm efeito significativo, e $\text{ICR} > 120$ indica estimulação do crescimento da raiz [197].

O índice de crescimento relativo demonstrou que as amostras de 4-NP após a degradação não tiveram efeitos significativos na inibição ou no crescimento da raiz ($112 \pm 21,1\%$). Isso significa que os íons presentes na solução de trabalho e os compostos orgânicos gerados não afetaram o desenvolvimento da raiz e possivelmente têm baixa toxicidade. É importante observar que o composto alvo é nitrogenado e pode dar origem a compostos como amônia, nitrato e ureia. Embora essas substâncias atuem como nutrientes essenciais para as plantas, em altas concentrações elas podem se tornar tóxicas, causando estresse osmótico nas raízes. Isso pode dificultar a absorção de água e ter um impacto negativo no crescimento da raiz [198,199].

O impacto negativo foi observado no índice de germinação (IG), que indicou uma leve inibição no crescimento relativo das sementes ($69,2 \pm 4,73\%$). Esse valor foi superior ao IG médio obtido por Dória *et al.* [200] de 53,2% para os subprodutos da degradação do corante azul de indantrona. Os dados da cromatografia de íons corroboraram esses resultados, indicando a formação de $0,5056 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrato, com amônia e nitrito não detectados.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados, o presente estudo demonstrou que o processo eletro-Fenton, além de eficiente na degradação de compostos orgânicos como o 4-nitrofenol, pode ser redirecionado para a eletrossíntese de produtos fenólicos com maior massa molecular. Essa abordagem representa uma inovação ao utilizar águas residuárias como matéria-prima para a geração de produtos com potencial valor agregado. O catalisador ferrita de cobalto, sintetizado por rota verde, promoveu a degradação eficiente e a formação de produtos com menor toxicidade, evidenciando sua relevância em processos sustentáveis. Por ser um catalisador magnético favoreceu a recuperação fácil após os ciclos de reação, reduzindo custos para o processo.

A aplicação dessa técnica está alinhada com os princípios da economia circular, pois propõe a conversão de resíduos em recursos úteis com menor toxicidade. Além disso, os ensaios realizados com amostras ambientais de água demonstraram a viabilidade do processo fora de um ambiente laboratorial, reforçando sua aplicabilidade prática. Essa estratégia não só amplia as possibilidades de tratamento de efluentes como também abre caminhos para a síntese de compostos de interesse industrial e científico. O planejamento experimental adotado permitiu avaliar sistematicamente os efeitos de diferentes parâmetros sobre a eficiência do processo, contribuindo para compreensão do mecanismo e futuras otimizações. No entanto, estudos adicionais ainda são necessários para compreender melhor a seletividade do processo e otimização das condições reacionais, visando à obtenção dirigida de produtos específicos e ao aumento da viabilidade em escala real.

5. PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- Publicação de artigo em periódico indexado de reconhecida relevância científica na área.
- Operacionalizar um reator eletroquímico visando à degradação de compostos orgânicos simultânea à geração de hidrogênio.

6. PRODUÇÃO ACADÊMICA

- ✓ Silva, I. A. A.; de Macedo, O. F. L.; Cunha, G. C.; **Oliveira, R. V. M.**; Romão, L. P. C. Using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) biomass and humic substances to produce urea-based multi-coated slow-release fertilizer. *Cellulose*, v. 28, p. 3691-3701, 2021.
- ✓ Cruz, D. R. S.; Silva, I. A. A.; **Oliveira, R. V. M.**; Buzinaro, M. A. P.; Costa, B. F. O.; Cunha, G. C.; Romão, L. P. C. Recycling of mining waste in the synthesis of magnetic nanomaterials for removal of nitrophenol and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemical Physics Letters*, v. 138482, p. 138482, 2021.
- ✓ De Macedo, O. F. L.; Bezerra, R. L. N.; **Oliveira, R. V. M.**; Cunha, G. C.; Romão, L. P. C. Feasibility of applying pAAm/CA/MMT hydrogels AS slow release fertilizers. *Journal of the Science of Food and Agriculture Reports*, v. 1, p. 1-12, 2022.
- ✓ **Oliveira, R. V. M.**; Santos, A. F.; Santos, M. D. L.; Cunha, G. C.; Romão, L. P. C. Magnetic solid-phase extraction of bisphenol A from water samples using nanostructured material based on graphene with few layers and cobalt ferrite. *Microchemical Journal*, v. 181, p. 107741-107741, 2022.
- ✓ Bomfim, S. A.; Dória, A. R.; Gonzaga, I. M. D.; **Oliveira, R. V. M.**; Romão, L. P. C.; Salazar-Banda, G. R.; Ferreira, L. F.R.; Eguiluz, K. I. B. Toward efficient electrocatalytic degradation of iohexol using active anodes: A laser-made versus commercial anodes. *Chemosphere*, v. 299, p. 134350, 2022.
- ✓ Costa, J. A. S.; **Oliveira, R. V. M.**; Romão, L. P. C.; Paranhos, C. Comparative study of amino-functionalized magnetic mesoporous arrangements for the remediation of persistent organic pollutants from water using response surface methodology. *ACS Applied Engineering Materials*, v. 9, p. 2417-2428, 2023.
- ✓ Costa, J. A. S.; **Oliveira, R. V. M.**; Maia, H. B.; Gomes, P. S. P.; Romão, L. P. C. Valorization of waste biomass from northeastern Brazil's June

- festivals: adsorption of two textile dyes for environmental remediation and residue reutilization. *Biomass Conversion and Biorefinery*, p. 1-14, 2023.
- ✓ Costa, J. A. S.; **Oliveira, R. V. M.**; Romão, L. P. C.; Paranhos, C. M. Magnetic Membranes for the Remediation of Oil-Industry Effluents: Efficient Polyaromatic Hydrocarbon Removal and Marine Oil-Spill Cleanup. *ACS ES&T Water*, v. 3, p. 4143-4156, 2023.
 - ✓ **Oliveira, R. V. M.**; Maia, H. B.; Costa, J. A. S.; Romão, L. P. C. Chitosan-based magnetic bioadsorbent beads from eucalyptus sawdust waste for the Direct Violet-51 dye remediation: Eco-friendly strategy and statistical optimization. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 254, p. 127764, 2024.
 - ✓ Costa, J. A. S.; **Oliveira, R. V. M.**; Menezes, T. H. S.; Costa, V. C.; Romão, L. P.; Paranhos, C. M. Remediation of persistent organic pollutants through statistical treatment using the $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ -based magnetic nanocomposite. *Inorganic Chemistry Communications*, p. 111756, 2024.
 - ✓ **Oliveira, R. V. M.**; Costa, J. A. S.; Romão, L. P. C.; Bifunctional green nanoferrites as catalysts for simultaneous organic pollutants reduction and hydrogen generation: Upcycling strategy. *Journal of Environmental Management*, v.351, p. 119994, 2024.
 - ✓ O artigo intitulado “Electrocatalytic Treatment of Phenolic Wastewater: A Green Refinery Approach with Response Surface Methodology and Toxicity Assessment” foi submetido na revista *Journal of Water Process Engineering*.
 - ✓ Trabalhos em andamento: degradação de amoxicilina, ibuprofeno, clotianidina e microplásticos.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Nations, U. *World Population Prospects 2022*; **2022**.
- [2] World Resources Institute. Understanding Risk and Investing in Solutions for Water Security <https://www.wri.org/water> (accessed Nov 6, 2023).
- [3] ONU. Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 6: Água potável e saneamento <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/6> (accessed Dec 15, 2022).
- [4] Wu, S.; Shi, W.; Li, K.; Cai, J.; Chen, L. Recent Advances on Sustainable Bio-Based Materials for Water Treatment: Fabrication, Modification and Application. *J Environ Chem Eng*, **2022**, *10*, 108921.
- [5] Saravanan, A.; Deivayanai, V.C.; Kumar, P.S.; Rangasamy, G.; Hemavathy, R. v.; Harshana, T.; Gayathri, N.; Alagumalai, K. A Detailed Review on Advanced Oxidation Process in Treatment of Wastewater: Mechanism, Challenges and Future Outlook. *Chemosphere*, **2022**, *308*, 136524.
- [6] Bandara, G.L.C.L.; Abeysiriwardana-Arachchige, I.S.A.; Xu, X.; Lin, L.; Jiang, W.; Zhang, Y.; Johnson, D.C.; Nirmalakhandan, N.; Xu, P. Impacts of Seasonality and Operating Conditions on Water Quality of Algal versus Conventional Wastewater Treatment: Part 1. *J Environ Manage*, **2022**, *304*, 114291.
- [7] Eniola, J.O.; Kumar, R.; Barakat, M.A.; Rashid, J. A Review on Conventional and Advanced Hybrid Technologies for Pharmaceutical Wastewater Treatment. *J Clean Prod*, **2022**, *356*, 131826.
- [8] Peng, R.; Zhang, S.; Yao, Y.; Wang, J.; Zhu, X.; Jiang, R.; Zhang, J.; Zhang, W.; Wang, C. MOFs Meet Electrospinning: New Opportunities for Water Treatment. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, *453*, 139669.
- [9] Masekela, D.; Hintsho-Mbita, N.C.; Sam, S.; Yusuf, T.L.; Mabuba, N. Application of BaTiO₃-Based Catalysts for Piezocatalytic, Photocatalytic and Piezo-Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and Bacterial Disinfection in Wastewater: A Comprehensive Review. *Arabian Journal of Chemistry*, **2023**, *16*, 104473.
- [10] Liu, H.; Wang, C.; Ai, X.; Wang, B.; Bian, Y.; Wang, Y.; Hu, Z.; Zhang, Z. Single Atom Catalysts for Organic Pollutant Degradation. *J Environ Chem Eng*, **2023**, *11*, 110573.
- [11] Qin, H.; He, Y.; Xu, P.; Huang, D.; Wang, Z.; Wang, H.; Wang, Z.; Zhao, Y.; Tian, Q.; Wang, C. Spinel Ferrites (MFe₂O₄): Synthesis, Improvement and Catalytic Application in Environment and Energy Field. *Adv Colloid Interface Sci*, **2021**, *294*, 102486.
- [12] Tatarchuk, T.; Shyichuk, A.; Danyliuk, N.; Naushad, M.; Kotsyubynsky, V.; Boychuk, V. Cobalt Ferrite as an Electromagnetically Boosted Metal Oxide

- Hetero-Fenton Catalyst for Water Treatment. *Chemosphere*, **2023**, 326, 138364.
- [13] Okba, E.A.; Fakhry, F.E.; El-Bahnasawy, H.H.; Abdel-Galeil, M.M.; El Shater, R.E. Development of Heterogeneous Photocatalysis Delafossite Structured Ag Doped Cd-Cu Ferrite Spinel Nanoparticles for an Efficient Photodegradation Process. *J Photochem Photobiol A Chem*, **2024**, 448, 115275.
- [14] Sivashankar, R.; Sivasubramanian, V.; Anand Kishore, K.; Sathya, A.B.; Thirunavukkarasu, A.; Nithya, R.; Deepanraj, B. Metanil Yellow Dye Adsorption Using Green and Chemical Mediated Synthesized Manganese Ferrite: An Insight into Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics. *Chemosphere*, **2022**, 307, 136218.
- [15] Udhaya, P.A.; Ahmad, A.; Meena, M.; Queen, M.Abila.J.; Aravind, M.; Velusamy, P.; Almutairi, T.M.; Mohammed, Abdallah.A.A.; Ali, S. Copper Ferrite Nanoparticles Synthesised Using a Novel Green Synthesis Route: Structural Development and Photocatalytic Activity. *J Mol Struct*, **2022**, 134807.
- [16] Olvera-Vargas, H.; González, F.; Guillén-Garcés, R.A.; Rincón, M.E. Reverse-Engineered Electro-Fenton for the Selective Synthesis of Oxalic or Oxamic Acid through the Degradation of Acetaminophen: A Novel Green Electrocatalytic Refinery Approach. *Water Res*, **2025**, 272, 122914.
- [17] Kurian, M.; Thankachan, S. Structural Diversity and Applications of Spinel Ferrite Core - Shell Nanostructures- A Review. *Open Ceramics*, **2021**, 8, 100179.
- [18] Thakur, P.; Chahar, D.; Taneja, S.; Bhalla, N.; Thakur, A. A Review on MnZn Ferrites: Synthesis, Characterization and Applications. *Ceram Int*, **2020**, 46, 15740–15763.
- [19] Houbi, A.; Aldashevich, Z.A.; Atassi, Y.; Bagasharova Telmanovna, Z.; Saule, M.; Kubanych, K. Microwave Absorbing Properties of Ferrites and Their Composites: A Review. *J Magn Magn Mater*, **2021**, 529, 167839.
- [20] Pund, S.N.; Nagwade, P.A.; Nagawade, A. v.; Thopate, S.R.; Bagade, A. v. Preparation Techniques for Zinc Ferrites and Their Applications: A Review. *Mater Today Proc*, **2022**, 60, 2194–2208.
- [21] Kharisov, B.I.; Dias, H.V.R.; Kharissova, O. v. Mini-Review: Ferrite Nanoparticles in the Catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, **2019**, 12, 1234–1246.
- [22] Ni, D.; Cava, R.J. Ferrites without Iron as Potential Quantum Materials. *Progress in Solid State Chemistry*, **2022**, 100346.

- [23] Kalia, S.; Prasad, N. Overview of Properties, Applications, and Synthesis of 4d-Series Doped/Substituted Cobalt Ferrite. *Inorg Chem Commun*, **2023**, 147, 110201.
- [24] Soufi, A.; Hajjaoui, H.; Elmoubari, R.; Abdennouri, M.; Qoural, S.; Barka, N. Spinel Ferrites Nanoparticles: Synthesis Methods and Application in Heterogeneous Fenton Oxidation of Organic Pollutants – A Review. *Applied Surface Science Advances*, **2021**, 6, 100145.
- [25] Sharifianjazi, F.; Moradi, M.; Parvin, N.; Nemati, A.; Jafari Rad, A.; Sheysi, N.; Abouchenari, A.; Mohammadi, A.; Karbasi, S.; Ahmadi, Z.; Esmaeilkhanian, A.; Irani, M.; Pakseresht, A.; Sahmani, S.; Shahedi Asl, M. Magnetic CoFe₂O₄ Nanoparticles Doped with Metal Ions: A Review. *Ceram Int*, **2020**, 46, 18391–18412.
- [26] Almessiere, M.A.; Slimani, Y.; Trukhanov, A. v.; Sadaqat, A.; Korkmaz, A.D.; Algarou, N.A.; Aydın, H.; Baykal, A.; Toprak, M.S. Review on Functional Bi-Component Nanocomposites Based on Hard/Soft Ferrites: Structural, Magnetic, Electrical and Microwave Absorption Properties. *Nano-Structures & Nano-Objects*, **2021**, 26, 100728.
- [27] Gonçalves, J.M.; de Faria, L. v.; Nascimento, A.B.; Germscheidt, R.L.; Patra, S.; Hernández-Saravia, L.P.; Bonacin, J.A.; Munoz, R.A.A.; Angnes, L. Sensing Performances of Spinel Ferrites MFe₂O₄ (M = Mg, Ni, Co, Mn, Cu and Zn) Based Electrochemical Sensors: A Review. *Anal Chim Acta*, **2022**, 1233, 340362.
- [28] Thakur, P.; Taneja, S.; Chahar, D.; Ravelo, B.; Thakur, A. Recent Advances on Synthesis, Characterization and High Frequency Applications of Ni-Zn Ferrite Nanoparticles. *J Magn Magn Mater*, **2021**, 530, 167925.
- [29] Amiri, M.; Eskandari, K.; Salavati-Niasari, M. Magnetically Retrievable Ferrite Nanoparticles in the Catalysis Application. *Adv Colloid Interface Sci*, **2019**, 271, 101982.
- [30] Almessiere, M.A.; Slimani, Y.; Trukhanov, A. v.; Sadaqat, A.; Korkmaz, A.D.; Algarou, N.A.; Aydın, H.; Baykal, A.; Toprak, M.S. Review on Functional Bi-Component Nanocomposites Based on Hard/Soft Ferrites: Structural, Magnetic, Electrical and Microwave Absorption Properties. *Nano-Structures and Nano-Objects*, **2021**, 26, 100728.
- [31] Hossain, M.D.; Hossain, M.A.; Sikder, S.S. Hysteresis Loop Properties of Rare Earth Doped Spinel Ferrites: A Review. *J Magn Magn Mater*, **2022**, 564, 170095.
- [32] Ranga, R.; Kumar, A.; Kumari, P.; Singh, P.; Madaan, V.; Kumar, K. Ferrite Application as an Electrochemical Sensor: A Review. *Mater Charact*, **2021**, 178, 111269.
- [33] Kumar, M.; Singh Dosanjh, H.; Sonika; Singh, J.; Monir, K.; Singh, H. Review on Magnetic Nanoferrites and Their Composites as Alternatives in

- Waste Water Treatment: Synthesis, Modifications and Applications. *Environ Sci (Camb)*, **2020**, 6, 491–514.
- [34] Abid, N.; Khan, A.M.; Shujait, S.; Chaudhary, K.; Ikram, M.; Imran, M.; Haider, J.; Khan, M.; Khan, Q.; Maqbool, M. Synthesis of Nanomaterials Using Various Top-down and Bottom-up Approaches, Influencing Factors, Advantages, and Disadvantages: A Review. *Adv Colloid Interface Sci*, **2022**, 300, 102597.
- [35] Noah, N.M.; Ndangili, P.M. Green Synthesis of Nanomaterials from Sustainable Materials for Biosensors and Drug Delivery. *Sensores International*, **2022**, 100166.
- [36] Srivastava, M.; Srivastava, N.; Saeed, M.; Mishra, P.K.; Saeed, A.; Gupta, V.K.; Malhotra, B.D. Bioinspired Synthesis of Iron-Based Nanomaterials for Application in Biofuels Production: A New in-Sight. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2021**, 147, 111206.
- [37] Wang, J. ping; Liu, Y.; Zhang, M. lin; Qiao, Y. jie; Xia, T. Comparison of the Sol-Gel Method with the Coprecipitation Technique for Preparation of Hexagonal Barium Ferrite. *Chem Res Chin Univ*, **2008**, 24, 525–528.
- [38] Houshiar, M.; Zebhi, F.; Razi, Z.J.; Alidoust, A.; Askari, Z. Synthesis of Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) Nanoparticles Using Combustion, Coprecipitation, and Precipitation Methods: A Comparison Study of Size, Structural, and Magnetic Properties. *J Magn Magn Mater*, **2014**, 371, 43–48.
- [39] Kiran, V.S.; Sumathi, S. Comparison of Catalytic Activity of Bismuth Substituted Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized by Combustion and Co-Precipitation Method. *J Magn Magn Mater*, **2017**, 421, 113–119.
- [40] Masunga, N.; Mamba, B.B.; Getahun, Y.W.; El-Gendy, A.A.; Kefeni, K.K. Synthesis of Single-Phase Superparamagnetic Copper Ferrite Nanoparticles Using an Optimized Coprecipitation Method. *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*, **2021**, 272, 115368.
- [41] Bale, C.W.; Chartrand, P. FactSage Education, **2021**.
- [42] Abbott, A.P.; Capper, G.; Davies, D.L.; Munro, H.L.; Rasheed, R.K.; Tambyrajah, V. Preparation of Novel, Moisture-Stable, Lewis-Acidic Ionic Liquids Containing Quaternary Ammonium Salts with Functional Side Chains. *Chemical Communications*, **2001**, 1, 2010–2011.
- [43] el Achkar, T.; Greige-Gerges, H.; Fourmentin, S. Basics and Properties of Deep Eutectic Solvents: A Review. *Environ Chem Lett*, **2021**, 19, 3397–3408.
- [44] Santana-Mayor, Á.; Rodríguez-Ramos, R.; Herrera-Herrera, A. v.; Socas-Rodríguez, B.; Rodríguez-Delgado, M.Á. Deep Eutectic Solvents. The New

- Generation of Green Solvents in Analytical Chemistry. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, **2021**, 134, 116108.
- [45] Ramezani, A.M.; Ahmadi, R.; Yamini, Y. Homogeneous Liquid-Liquid Microextraction Based on Deep Eutectic Solvents. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **2022**, 149, 116566.
- [46] Kollau, L.J.B.M.; Vis, M.; Van Den Bruinhorst, A.; Esteves, A.C.C.; Tuinier, R. Quantification of the Liquid Window of Deep Eutectic Solvents. *Chemical Communications*, **2018**, 54, 13351–13354.
- [47] Santos, L.B.; Assis, R.S.; Barreto, J.A.; Bezerra, M.A.; Novaes, C.G.; Lemos, V.A. Deep Eutectic Solvents in Liquid-Phase Microextraction: Contribution to Green Chemistry. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, **2022**, 146, 116478.
- [48] Choi, Y.H.; van Spronsen, J.; Dai, Y.; Verberne, M.; Hollmann, F.; Arends, I.W.C.E.; Witkamp, G.J.; Verpoorte, R. Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology? *Plant Physiol*, **2011**, 156, 1701–1705.
- [49] Mohd Fuad, F.; Mohd Nadzir, M.; Harun@Kamaruddin, A. Hydrophilic Natural Deep Eutectic Solvent: A Review on Physicochemical Properties and Extractability of Bioactive Compounds. *J Mol Liq*, **2021**, 339, 116923.
- [50] Dai, Y.; van Spronsen, J.; Witkamp, G.J.; Verpoorte, R.; Choi, Y.H. Natural Deep Eutectic Solvents as New Potential Media for Green Technology. *Anal Chim Acta*, **2013**, 766, 61–68.
- [51] Santana, A.P.R.; Mora-Vargas, J.A.; Guimarães, T.G.S.; Amaral, C.D.B.; Oliveira, A.; Gonzalez, M.H. Sustainable Synthesis of Natural Deep Eutectic Solvents (NADES) by Different Methods. *J Mol Liq*, **2019**, 293, 17–20.
- [52] Singh, M.B.; Kumar, V.S.; Chaudhary, M.; Singh, P. A Mini Review on Synthesis, Properties and Applications of Deep Eutectic Solvents. *Journal of the Indian Chemical Society*, **2021**, 98, 100210.
- [53] IUPAC. Green chemistry and sustainable development <https://iupac.org/greeniupac2016/> (accessed Mar 17, 2022).
- [54] Abdussalam-Mohammed, W.; Errayes, A. Green Chemistry: Principles, Applications, and Disadvantages. *Chemical Methodologies*, **2020**, 4, 408–423.
- [55] Chen, T.L.; Kim, H.; Pan, S.Y.; Tseng, P.C.; Lin, Y.P.; Chiang, P.C. Implementation of Green Chemistry Principles in Circular Economy System towards Sustainable Development Goals: Challenges and Perspectives. *Science of the Total Environment*, **2020**, 716, 136998.
- [56] Tucker, J.L. “The Hidden Power and Competitive Advantage of Applying Green Chemistry Metrics.” *Curr Opin Green Sustain Chem*, **2022**, 100606.

- [57] Sheldon, R.A.; Bode, M.L.; Akakios, S.G. Metrics of Green Chemistry: Waste Minimization. *Curr Opin Green Sustain Chem*, **2022**, 33, 100569.
- [58] Rather, R.A.; Siddiqui, S.; Khan, W.A.; Siddiqui, Z.N. La/Ce Mixed Metal Oxide Supported MWCNTs as a Heterogeneous Catalytic System for the Synthesis of Chromeno Pyran Derivatives and Assessment of Green Metrics. *Molecular Catalysis*, **2020**, 490, 110975.
- [59] Sajid, M.; Płotka-Wasyłka, J. Green Analytical Chemistry Metrics: A Review. *Talanta*, **2022**, 238, 123046.
- [60] Reid, B.T.; Reed, S.M. Improved Methods for Evaluating the Environmental Impact of Nanoparticle Synthesis. *Green Chemistry*, **2016**, 18, 4263–4269.
- [61] Khalaj, M.; Kamali, M.; Costa, M.E. v.; Capela, I. Green Synthesis of Nanomaterials - A Scientometric Assessment. *J Clean Prod*, **2020**, 267, 122036.
- [62] Ying, S.; Guan, Z.; Ofoegbu, P.C.; Clubb, P.; Rico, C.; He, F.; Hong, J. Green Synthesis of Nanoparticles: Current Developments and Limitations. *Environ Technol Innov*, **2022**, 26, 102336.
- [63] Taqvi, S.I.H.; Solangi, A.R.; Buledi, J.A.; Khand, N.H.; Junejo, B.; Memon, A.F.; Ameen, S.; Bhatti, A.; Show, P.L.; Vasseghian, Y.; Karimi-Maleh, H. Plant Extract-Based Green Fabrication of Nickel Ferrite (NiFe₂O₄) Nanoparticles: An Operative Platform for Non-Enzymatic Determination of Pentachlorophenol. *Chemosphere*, **2022**, 294, 133760.
- [64] Niu, Z.; Feng, W.; Huang, H.; Wang, B.; Chen, L.; Miao, Y.; Su, S. Green Synthesis of a Novel Mn–Zn Ferrite/Biochar Composite from Waste Batteries and Pine Sawdust for Pb²⁺ Removal. *Chemosphere*, **2020**, 252, 126529.
- [65] García-Quintero, A.; Palencia, M. A Critical Analysis of Environmental Sustainability Metrics Applied to Green Synthesis of Nanomaterials and the Assessment of Environmental Risks Associated with the Nanotechnology. *Science of the Total Environment*, **2021**, 793, 148524.
- [66] Nasrollahzadeh, M.; Nezafat, Z.; Gorab, M.G.; Sajjadi, M. Recent Progresses in Graphene-Based (Photo)Catalysts for Reduction of Nitro Compounds. *Molecular Catalysis*, **2020**, 484, 110758.
- [67] C A, A.; P, N.; K, K.; G, V.S. Bio-Based Cellulose Supported Copper Oxide Nanoparticles for the Reduction of Nitro-Aromatic Compounds. *Inorganica Chim Acta*, **2023**, 545, 121243.
- [68] Sanyal, M.; Sharma, U. PAMAM (Poly-Amido Amine) Dendrimer Supported Copper Nanoparticles for Chemoselective Nitro Reduction. *Journal of the Indian Chemical Society*, **2021**, 98, 100149.
- [69] Shen, B.; Ding, R.; Dai, J.; Ji, Y.; Wang, Q.; Wang, Y.; Huang, H.; Zhang, X. Encapsulating Nitroreductase into Metal-Organic Framework: Boosting

- Industrial Performance for the Reduction of Nitro-Aromatics. *Green Synthesis and Catalysis*, **2021**, 2, 367–373.
- [70] Rajendiran, R.; Seelam, P.K.; Patchaiyappan, A.; Balla, P.; Shankar, H.; Ravi, B.; Perupogu, V.; Lassi, U. Morphologically Tailored Facet Dependent Silver Nanoparticles Supported α -Al₂O₃ Catalysts for Chemoselective Reduction of Aromatic Nitro Compounds. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 451, 138507.
- [71] Dong, X.; Fang, Z.; Gu, Y.; Zhou, X.; Tian, C. Two-Dimensional Porous Cu-CuO Nanosheets: Integration of Heterojunction and Morphology Engineering to Achieve High-Effective and Stable Reduction of the Aromatic Nitro-Compounds. *Chinese Chemical Letters*, **2022**.
- [72] Zhao, P.; Feng, X.; Huang, D.; Yang, G.; Astruc, D. Basic Concepts and Recent Advances in Nitrophenol Reduction by Gold- and Other Transition Metal Nanoparticles. *Coord Chem Rev*, **2015**, 287, 114–136.
- [73] Kottappara, R.; Pillai, S.C.; Kizhakkekilkoodayil Vijayan, B. Copper-Based Nanocatalysts for Nitroarene Reduction-A Review of Recent Advances. *Inorg Chem Commun*, **2020**, 121, 108181.
- [74] Reddy Bogireddy, N.K.; Mejia, Y.R.; Aminabhavi, T.M.; Barba, V.; Becerra, R.H.; Ariza Flores, A.D.; Agarwal, V. The Identification of Byproducts from the Catalytic Reduction Reaction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol: A Systematic Spectroscopic Study. *J Environ Manage*, **2022**, 316, 115292.
- [75] Din, M.I.; Khalid, R.; Hussain, Z.; Hussain, T.; Mujahid, A.; Najeeb, J.; Izhar, F. Nanocatalytic Assemblies for Catalytic Reduction of Nitrophenols: A Critical Review. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1637241>, **2019**, 50, 322–338.
- [76] Levine, I.N. *Físico-Química*; LTC, Ed.; 6th ed.; **2012**; Vol. 2.
- [77] Liang, R.; Hu, A.; Hatat-Fraile, M.; Zhou, N. Fundamentals on Adsorption, Membrane Filtration, and Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. In; **2014**; pp. 1–45.
- [78] Fatima, R.; Afridi, M.N.; Kumar, V.; Lee, J.; Ali, I.; Kim, K.H.; Kim, J.O. Photocatalytic Degradation Performance of Various Types of Modified TiO₂ against Nitrophenols in Aqueous Systems. *J Clean Prod*, **2019**, 231, 899–912.
- [79] Bilal, M.; Bagheri, A.R.; Bhatt, P.; Chen, S. Environmental Occurrence, Toxicity Concerns, and Remediation of Recalcitrant Nitroaromatic Compounds. *J Environ Manage*, **2021**, 291, 112685.
- [80] Farid, J.F.; Mostafa, N.M.; Fayez, Y.M.; Essam, H.M.; ElTanany, B.M. Chemometric Quality Assessment of Paracetamol and Phenylephrine Hydrochloride with Paracetamol Impurities; Comparative UV-

- Spectrophotometric Implementation of Four Predictive Models. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, **2022**, 265, 120308.
- [81] Liu, J.; Zhang, J.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Wang, M.; Li, Z.; Wang, G.; Su, X. A PH-Responsive Fluorometric and Colorimetric System Based on Silicon Quantum Dots and 4-Nitrophenol for Urease Activity Detection. *Talanta*, **2022**, 237, 122956.
- [82] Das, A.; Dey, A. P-Nitrophenol -Bioremediation Using Potent Pseudomonas Strain from the Textile Dye Industry Effluent. *J Environ Chem Eng*, **2020**, 8, 103830.
- [83] Xiong, Z.; Zhang, H.; Zhang, W.; Lai, B.; Yao, G. Removal of Nitrophenols and Their Derivatives by Chemical Redox: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 359, 13–31.
- [84] Castrejón-Godínez, M.L.; Tovar-Sánchez, E.; Ortiz-Hernández, M.L.; Encarnación-Guevara, S.; Martínez-Batallar, Á.G.; Hernández-Ortiz, M.; Sánchez-Salinas, E.; Rodríguez, A.; Mussali-Galante, P. Proteomic Analysis of Burkholderia Zhejiangensis CEIB S4–3 during the Methyl Parathion Degradation Process. *Pestic Biochem Physiol*, **2022**, 187, 105197.
- [85] el Bouabi, Y.; Loudiki, A.; Houcini, H.; Ettadili, F.E.; Farahi, A.; Laghrib, F.; Bakasse, M.; Lahrich, S.; el Mhammedi, M.A. Recent Advances in the Application of Different Electrode Materials for the Determination of 4-Hydroxy-Nitrobenzene: Review. *Inorg Chem Commun*, **2022**, 138, 109216.
- [86] Zhu, C.; Huang, H.; Chen, Y. Recent Advances in Biological Removal of Nitroaromatics from Wastewater. *Environ Pollut*, **2022**, 307.
- [87] Balakrishnan, A.; Gaware, G.J.; Chinthala, M. Heterojunction Photocatalysts for the Removal of Nitrophenol: A Systematic Review. *Chemosphere*, **2023**, 310, 136853.
- [88] Truong, T.B.T.; Nguyen, T.T.T.; Nguyen, P.A.; Do, B.L.; Van Nguyen, T.T.; Huynh, K.P.H.; Phan, H.P.; Dang-Bao, T.; Ho, T.G.T.; Nguyen, T. Green Synthesised Nanocopper/Chitosan Aerogel Biocomposite as a Recyclable and Nonprecious Catalyst for Methyl Orange Reduction. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, **2024**, 680, 132622.
- [89] Birniwa, A.H.; Ali, U.; Jahun, B.M.; Saleh Al-dhawi, B.N.; Jagaba, A.H. Cobalt Oxide Doped Polyaniline Composites for Methyl Orange Adsorption: Optimization through Response Surface Methodology. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, **2024**, 9, 100553.
- [90] Salah Hassan Boushara, R.; Johari, K.; Musfirah Mustafa, N. Adsorption of Anionic Methyl Orange Dye on Hybrid Spherical Silica in Fixed-Bed Column. *Mater Today Proc*, **2023**.

- [91] Abewaa, M.; Adino, E.; Mengistu, A. Preparation of Rumex Abyssinicus Based Biosorbent for the Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution. *Heliyon*, **2023**, 9, e22447.
- [92] Neolaka, Y.A.B.; Lawa, Y.; Naat, J.; Lalang, A.C.; Widyaningrum, B.A.; Ngasu, G.F.; Niga, K.A.; Darmokoesoemo, H.; Iqbal, M.; Kusuma, H.S. Adsorption of Methyl Red from Aqueous Solution Using Bali Cow Bones (*Bos Javanicus Domesticus*) Hydrochar Powder. *Results in Engineering*, **2023**, 17, 100824.
- [93] Kouakou, L.P.M.S.; Karidioula, D.; Manouan, M.R.W.; Pohan, A.G.L.; Cissé, G.; Konan, L.K.; Andji-Yapi, J.Y. Use of Two Clays from Côte d'Ivoire for the Adsorption of Methyl Red from Aqueous Medium. *Chem Phys Lett*, **2023**, 810, 140183.
- [94] Bouzid, T.; Grich, A.; Naboulsi, A.; Regti, A.; Alaoui Tahiri, A.; El Himri, M.; El Haddad, M. Adsorption of Methyl Red on Porous Activated Carbon from Agriculture Waste: Characterization and Response Surface Methodology Optimization. *Inorg Chem Commun*, **2023**, 158, 111544.
- [95] Atilhan, M.; Aparicio, S. Molecular Dynamics Simulations of Metal Nanoparticles in Deep Eutectic Solvents. *Journal of Physical Chemistry C*, **2018**, 122, 18029–18039.
- [96] Baby, J.N.; Sriram, B.; Wang, S.F.; George, M. Effect of Various Deep Eutectic Solvents on the Sustainable Synthesis of MgFe₂O₄ Nanoparticles for Simultaneous Electrochemical Determination of Nitrofurantoin and 4-Nitrophenol. *ACS Sustain Chem Eng*, **2020**, 8, 1479–1486.
- [97] Baby, J.N.; Lavanya, C.; Wang, S.F.; Sriram, B.; Anantharaman, A.; George, M. Sustainable Synthesis of AFe₂O₄ (A = Mg, Zn, Mn) Catalysts: Comparing the Photooxidative and Electrochemical Properties towards Organic Dyes Detection and Degradation. *New Journal of Chemistry*, **2021**, 45, 10049–10056.
- [98] Koppala, S.; Balan, R.; Litter, M.I.; Xu, L.; Li, K.; Liu, H.; Lekshmi, I.C.; Mohamed, R.B. One Pot Molten Salt Synthesis and Photocatalytic Studies of Magnetically Separable Copper Ferrite Microcrystals. *Mater Today Commun*, **2021**, 29, 102769.
- [99] Söldner, A.; Zach, J.; Iwanow, M.; Gärtner, T.; Schlosser, M.; Pfitzner, A.; König, B. Preparation of Magnesium, Cobalt and Nickel Ferrite Nanoparticles from Metal Oxides Using Deep Eutectic Solvents. *Chemistry - A European Journal*, **2016**, 22, 13108–13113.
- [100] Tan, J.; Zhang, W.; Xia, A.L. Facile Synthesis of Inverse Spinel NiFe₂O₄ Nanocrystals and Their Superparamagnetic Properties. *Materials Research*, **2013**, 16, 237–241.

- [101] Chen, F.; Xie, S.; Zhang, J.; Liu, R. Synthesis of Spherical Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles by Co-Precipitation in Choline Chloride/Urea Deep Eutectic Solvent. *Mater Lett*, **2013**, *112*, 177–179.
- [102] ICSD. Inorganic Crystal Structure Database <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/basic.xhtml?sessionId=C445244B07A78BCCBB1AB698FCD7B7DA> (accessed Mar 15, 2022).
- [103] Bahrami, M.; Derikvand, Z. Fabrication of a New Magnetic CoFe₂O₄/ZrMCM-41 Nanocomposite: Simple Construction and Application for Fast Reduction of Cr(IV) and Nitroaromatic Compounds. *J Mol Struct*, **2022**, *1254*, 132367.
- [104] Rani, R.; Batoo, K.M.; Sharma, P.; Anand, G.; Kumar, G.; Bhardwaj, S.; Singh, M. Structural, Morphological and Temperature Dependent Electrical Traits of Co_{0.9}Zn_{0.1}In_xFe_{2-x}O₄ Spinel Nano-Ferrites. *Ceram Int*, **2021**, *47*, 30902–30910.
- [105] Channagoudra, G.; Saw, A.K.; Dayal, V. Role of Structure and Cation Distribution on Magnetic and Electrical Properties in Inverse Spinel Copper Ferrite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2021**, *154*, 110086.
- [106] Borade, R.M.; Kale, S.B.; Tekale, S.U.; Jadhav, K.M.; Pawar, R.P. Cobalt Ferrite Magnetic Nanoparticles as Highly Efficient Catalyst for the Mechanochemical Synthesis of 2-Aryl Benzimidazoles. *Catal Commun*, **2021**, *159*, 106349.
- [107] Kumar, P.; Negi, P.; Dixit, A.K.; Baskey, H.B.; Kumar, S.; Mishra, A.K.; Kumar, A. Superparamagnetic Nanocubes of Co and Cu Co-Doped Mn-Based Ferrites as Microwave Absorbing Material. *Mater Chem Phys*, **2024**, *319*, 129360.
- [108] Wang, K.W.; Shen, W.J. Metal-Organic Framework-Derived Manganese Ferrite Nanocubes for Efficient Hydrogen Peroxide Sensing. *Mater Lett*, **2020**, *277*, 128284.
- [109] Roy, P.; Hoque, S.M.; Akter, S.; Liba, S.I.; Choudhury, S. Study on the Chemical Co-Precipitation Synthesized CoFe₂O₄ Nanoparticle for Magnetocaloric Performance in the Vicinity of Superparamagnetic Blocking Temperature. *Heliyon*, **2024**, *10*, e34413.
- [110] Liu, Y.; Kong, C.; Liu, L.; Jiang, X.; Liu, C.; Liu, F.; Sun, J.; Wang, Y. Progress in Copper-Based Supported Heterogeneous Electro-Fenton Catalysts. *Chemical Engineering Journal*, **2024**, *486*, 150217.
- [111] Cui, Y.; Ma, K.; Chen, Z.; Yang, J.; Geng, Z.; Zeng, J. Atomic-Level Insights into Strain Effect on p-Nitrophenol Reduction via Au@Pd Core–Shell Nanocubes as an Ideal Platform. *J Catal*, **2020**, *381*, 427–433.
- [112] Ong, V.H.; Pham, T.N.; Tien, V.M.; Dinh, N.X.; Thi Lan, N.; Van Quy, N.; Bach, T.N.; Lam, V.D.; Tung, L.M.; Le, A.-T. Toward a Comprehensive

- Understanding of Effect of Cation Distribution and M²⁺ Constituent in Spinel Ferrite Nanocrystals MFe₂O₄ (M = Co, Mn, and Ni) on the Electrochemical Response in Sensitive Detection of Chloramphenicol. *J Alloys Compd*, **2023**, 949, 169880.
- [113] Rose Vergis, B.; Kottam, N.; Hari Krishna, R.; Anil Kumar, G.N. Comparison of Magnetic and Dielectric Properties of Transition Metal Nanospinel Ferrites, MFe₂O₄, (M = Co, Cu, Ni, Zn) Synthesized by One-Pot Combustion Route. *Mater Today Proc*, **2022**, 49, 870–877.
- [114] Thakur, P.; Thakur, P.; Kishore, K.; Singh, M.; Sharma, S.; Sharma, P.; Sharma, P.; Lal, M. Structural, Morphological, and Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Nano-Ferrites Synthesized via Co-Precipitation Route. *Mater Today Proc*, **2023**.
- [115] Cruz, D.R.S.; Silva, I.A.A.; Oliveira, R.V.M.; Buzinaro, M.A.P.; Costa, B.F.O.; Cunha, G.C.; Romão, L.P.C. Recycling of Mining Waste in the Synthesis of Magnetic Nanomaterials for Removal of Nitrophenol and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Chem Phys Lett*, **2021**, 771, 138482.
- [116] Vlazan, P.; Poienar, M.; Rus, F.S.; Sfirloaga, P. Study of the Structural and Magnetic Properties of Pd-Substituted CoFe₂O₄ Materials Obtained by a Fast Method. *Physica B Condens Matter*, **2021**, 615, 413073.
- [117] Rajini, R.; Christy Ferdinand, A. Effects of Annealing on the Structural, Morphological and Magnetic Properties of CuFe₂O₄ Ferrite Nanoparticles Synthesized by Chemical Precipitation. *Chemical Data Collections*, **2023**, 44, 100985.
- [118] Chandekar, K. V.; Yadav, S.P. Comprehensive Study of MFe₂O₄ (M=Co, Ni, Zn) Nanostructures Prepared by Co-Precipitation Route. *J Alloys Compd*, **2023**, 960, 170838.
- [119] Sonia, L.C.; Phanjoubam, S. Optical, Magnetic and Spin Resonance Studies of MFe₂O₄ (M = Mn, Co, Zn) Ferrites. *Mater Today Proc*, **2023**.
- [120] Global Petrol Prices. Preços da Eletricidade https://pt.globalpetrolprices.com/USA/electricity_prices/ (accessed Mar 17, 2022).
- [121] Zhang, S.; Zhong, L.; Xu, Z.; Hu, J.; Tang, A.; Zuo, X. Mineral-Modulated Co Catalyst with Enhanced Adsorption and Dissociation of BH₄⁻ for Hydrogenation of p-Nitrophenol to p-Aminophenol. *Chemosphere*, **2022**, 291, 132871.
- [122] Brown, T.L.; Lemay, H.E.Jr.; Bursten, B.E.; Murphy, C.J.; Woodward, P.M.; Stoltzfus, M.W. *Química: A Ciência Central*; 9^o.; Pearson Prentice Hall: São Paulo, **2007**.
- [123] Wafi Garba, H.; Abubakar, K.; Sabiu Abdullahi, M.; Watanpal, R.; Khomri, -e. Synthesis, Spectroscopy Study of Copper (II) Sulphate Pentahydrate,

- Tetra-Amminecopper (II) Sulphate and Bis-Ethylenediamine Copper (II) Sulphate in the Catalytic Reduction of Nitrophenol Derivatives. *International Journal of Scientific Engineering and Science*, **2020**, 4, 19–26.
- [124] Fan, L.; Lyu, Y.; Fu, J.; Tian, Y.; Li, F.; Zhang, W.; Liu, X. Metal Particle Size Effects over the Ni/SAPO-11 Bifunctional Catalyst. *Appl Surf Sci*, **2023**, 636, 157736.
- [125] Elfiad, A.; Galli, F.; Boukhobza, L.M.; Djadoun, A.; Boffito, D.C. Low-Cost Synthesis of Cu/ α -Fe₂O₃ from Natural HFeO₂: Application in 4-Nitrophenol Reduction. *J Environ Chem Eng*, **2020**, 8, 104214.
- [126] Bai, Y.; Gao, W.; Wang, Q.; Yu, B.; Wei, J.; Gao, C.; Zhu, P.; Yu, J. Porphyrin-Based Covalent Organic Framework with Self-Accelerated M–N₄ Bimetallic Active Sites for Enhanced Electrochemical Detection of Trace Hydrogen Peroxide. *Sens Actuators B Chem*, **2023**, 394, 134435.
- [127] Shi, Y.; Liu, T.; Wang, Z.; Zhao, X.; Zeng, L. Cerium Dioxide Based Nanoprobe with Self-Accelerating Cascade Catalysis for Enhanced Catalytic Therapy by Self-Generating H₂O₂ and Reducing PH Value. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 474, 145513.
- [128] Wei, Z.; Feng, D.; Li, J.; Lin, Y.; Zhang, H. Nanosheet Array-like Cu@Cu₂O-CuNiAl(O)/RGO Composites for Highly Efficient Reduction of Nitrophenol: Electronic and Structure Promotion Effect of Nickel. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 427, 131659.
- [129] He, J.; Lai, C.; Qin, L.; Li, B.; Liu, S.; Jiao, L.; Fu, Y.; Huang, D.; Li, L.; Zhang, M.; Liu, X.; Yi, H.; Chen, L.; Li, Z. Strategy to Improve Gold Nanoparticles Loading Efficiency on Defect-Free High Silica ZSM-5 Zeolite for the Reduction of Nitrophenols. *Chemosphere*, **2020**, 256, 127083.
- [130] Das, K.C.; Dhar, S.S. Fast Catalytic Reduction of P-Nitrophenol by Cu/HAP/ZnFe₂O₄ Nanocomposite. *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*, **2021**, 263, 114841.
- [131] Zhang, M.; Cao, A.; Zhang, H.; Zhao, Y.; Su, X.; Wang, L.; Wu, R.; Yang, C. Urchin-like Hybrid Nanostructures of CuOx/Fe₂O₃ from Cu-Mediated Pyrolysis of Fe-MOFs for Catalytic Reduction of Organic Pollutants. *Nanoscale*, **2022**, 14, 1826–1833.
- [132] Gupta, D.; Rishi, V.; Gupta, T.K. Synthesis of MFe₂O₄ (M: Cu, Mn, Co, Ni) Magnetic Nanoparticles and Their Efficient Catalytic Role in Nitrophenol Reduction. *Materials Research Innovations*, **2021**, 25, 393–398.
- [133] Ramu, A.G.; Salla, S.; Chandrasekaran, S.; Silambarasan, P.; Gopi, S.; Seo, S. yoon; Yun, K.; Choi, D. A Facile Synthesis of Metal Ferrites and Their Catalytic Removal of Toxic Nitro-Organic Pollutants. *Environmental Pollution*, **2021**, 270, 116063.

- [134] Zhang, Y.; Fang, H.; Zhang, Y.; Wen, M.; Wu, D.; Wu, Q. Active Cobalt Induced High Catalytic Performances of Cobalt Ferrite Nanobrushes for the Reduction of P-Nitrophenol. *J Colloid Interface Sci*, **2019**, 535, 499–504.
- [135] Anantharamaiah, P.N.; Manasa, K.S.; Sunil Kumar, Y.C. Fabrication of Magnetically Recoverable and Reusable $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ Composite for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *Solid State Sci*, **2020**, 106, 106302.
- [136] Meira, A.C.R.; Tremarin, B.G.; Cursino, A.C.T.; Basso, R.L. de O.; Bail, A.; Giona, R.M. In-Situ Preparation of a Bismuth-Based Magnetic Composite for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *Mater Chem Phys*, **2022**, 277, 125519.
- [137] Akbari, Z.; Hoseini, S.J.; Bahrami, M.; Hashemi Fath, R.; Montazerzohori, M.; Nabavizadeh, S.M. Palladium/ Melamine-Based Porous Network Thin Film at Oil/Water Interface as Effective Catalyst for Reduction of p-Nitrophenol to p-Aminophenol and Dye Degradation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2022**, 330, 111612.
- [138] Huang, C.-L.; Kung, Y.-R.; Shao, Y.-J.; Liou, G.-S. Synthesis and Characteristics of Novel TPA-Containing Electrochromic Poly(Ether Sulfone)s with Dimethylamino Substituents. *Electrochim Acta*, **2021**, 368, 137552.
- [139] Tian, C.; Dai, R.; Chen, M.; Wang, X.; Shi, W.; Ma, J.; Wang, Z. Biofouling Suppresses Effluent Toxicity in an Electrochemical Filtration System for Remediation of Sulfanilic Acid-Contaminated Water. *Water Res*, **2022**, 219, 118545.
- [140] Hussain, M.N.; Baeten, S.; Jordens, J.; Braeken, L.; Van Gerven, T. Process Intensified Anti-Solvent Crystallization of o-Aminobenzoic Acid via Sonication and Flow. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, **2020**, 149, 107823.
- [141] Ahmad, S.; Khan, S.B.; Asiri, A.M. Catalytic Efficiency of Copper Nanoparticles Modified Silica-Alginate Hydrogel Nanocomposite towards Reduction of Water Pollutants and H_2 Generation. *Int J Hydrogen Energy*, **2023**, 48, 6399–6417.
- [142] Patra, D.; Ganesan, R.; Gopalan, B. Hydrogen Generation Rate Enhancement by in Situ Fe(0) and Nitroarene Substrates in $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ Catalyzed Ammonia Borane Hydrolysis and Nitroarene Reduction Tandem Reaction. *Int J Hydrogen Energy*, **2021**, 46, 25486–25499.
- [143] Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. *RESOLUÇÃO No 430, DE 13 DE MAIO DE 2011*; **2011**; pp. 1–9.
- [144] Wang, J.; Zhang, L.; He, Y.; Ji, R. Biodegradation of Phenolic Pollutants and Bioaugmentation Strategies: A Review of Current Knowledge and Future Perspectives. *J Hazard Mater*, **2024**, 469, 133906.

- [145] Mamman, S.; Abdullahi, S.S.; Birniwa, A.H.; Opaluwa, O.D.; Mohammad, R.E.A.; Okiemute, O.; Suleiman, S.B.; Jagaba, A.H. Influence of Adsorption Parameters on Phenolic Compounds Removal from Aqueous Solutions: A Mini Review. *Desalination Water Treat*, **2024**, 320, 100631.
- [146] Umapathi, R.; Raju, C.V.; Safarkhani, M.; Haribabu, J.; Lee, H.U.; Rani, G.M.; Huh, Y.S. Versatility of MXene Based Materials for the Electrochemical Detection of Phenolic Contaminants. *Coord Chem Rev*, **2025**, 525, 216305.
- [147] Pavithra, K.G.; Rajan, P.S.; Arun, J.; Brindhadevi, K.; Hoang Le, Q.; Pugazhendhi, A. A Review on Recent Advancements in Extraction, Removal and Recovery of Phenols from Phenolic Wastewater: Challenges and Future Outlook. *Environ Res*, **2023**, 237, 117005.
- [148] Ahmaruzzaman, Md.; Mishra, S.R.; Gadore, V.; Yadav, G.; Roy, S.; Bhattacharjee, B.; Bhuyan, A.; Hazarika, B.; Darabdhara, J.; Kumari, K. Phenolic Compounds in Water: From Toxicity and Source to Sustainable Solutions – An Integrated Review of Removal Methods, Advanced Technologies, Cost Analysis, and Future Prospects. *J Environ Chem Eng*, **2024**, 12, 112964.
- [149] Al-Msiedeen, A.M.; Jamhour, R.M.A.Q.; Al-Soud, A.S.; Al-Zeidaneen, F.K.; Alnaanah, S.A.; Alrawashdeh, A.I.; Abualreish, M.J.A.; Alawaideh, S.; Alhesan, J.S.A. Powdered Opuntia Ficus-Indica as an Effective Adsorbent for the Removal of Phenol and 2-Nitrophenol from Wastewater: Experimental and Theoretical Studies. *Desalination Water Treat*, **2024**, 320, 100859.
- [150] EPA. Priority Pollutant List. In *40 CFR, Part 423, Appendix A*; **2014**.
- [151] Zhou, W.F.D.S.Z. Determination of Black List of China's Priority Pollutants in Water. **1991**, 4, 9–12.
- [152] Yelboğa, M.; Akbayrak, M. Efficient Reduction of Highly Toxic 4-Nitrophenol with Ultra-Low Platinum Loading on Cobalt (II, III) Oxide Support: Facile Synthesis and High Turnover Frequency. *Int J Hydrogen Energy*, **2025**, 102, 800–815.
- [153] Pavithra, K.G.; Rajan, P.S.; Arun, J.; Brindhadevi, K.; Le, Q.H.; Pugazhendhi, A. A Review on Recent Advancements in Extraction, Removal and Recovery of Phenols from Phenolic Wastewater: Challenges and Future Outlook. *Environ Res*, **2023**, 237, 117005.
- [154] Hubab, M.; Gilani, I.E.; Al-Ghouti, M.A. Metal-Organic Frameworks: A Promising Solution for Addressing Phenol Pollution and Promoting Environmental Sustainability. *Environ Technol Innov*, **2025**, 37, 104004.
- [155] Liu, Z.; Shi, B.; Yang, R.; Yang, Z.; Zhang, D.; Duan, J.; Wang, J.; Zhang, A.; Liu, Y. Advances in Molecularly Imprinted Materials for Selective Adsorption of Phenolic Pollutants from the Water Environment: Synthesis,

- Applications, and Improvement. *Science of The Total Environment*, **2024**, 927, 172309.
- [156] Brillas, E. A Review on the Application of Single and Combined Fenton, Photo-Fenton, and Electrochemical Advanced Oxidation Processes to Remove Diclofenac from Aqueous Media. *J Environ Chem Eng*, **2025**, 13, 115443.
- [157] Ganiyu, S.O.; Martínez-Huitle, C.A.; Oturan, M.A. Electrochemical Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Advances in Formation and Detection of Reactive Species and Mechanisms. *Curr Opin Electrochem*, **2021**, 27, 100678.
- [158] dos Santos, E.V.; Martínez-Huitle, C.A.; Rodrigo, M.A. The Electro-Refinery in Organics: A New Arising Concept for Valorization of Wastes. *Curr Opin Electrochem*, **2023**, 39, 101267.
- [159] Gui, Z.; Jia, Y.; Liao, X.; Yan, T.; Gao, B.; Zhang, W.; Chen, L.; Gao, Q.; Zhang, Y.; Tang, Y. Redox Regulation of Ni Hydroxides with Controllable Phase Composition towards Biomass-Derived Polyol Electro-Refinery. *Chem Sci*, **2024**, 15, 8145–8155.
- [160] Castro, R.S.S.; Santos, G.O.S.; Lanza, M.R. V.; Salazar-Banda, G.R.; Eguiluz, K.I.B.; Sáez, C.; Rodrigo, M.A. Towards an Electrochemically-Based Circular Economy: Electro-Refinery for Valorizing Phenolic Wastewater. *Sep Purif Technol*, **2025**, 354, 128828.
- [161] Jiad, M.M.; Abbar, A.H. Petroleum Refinery Wastewater Treatment Using a Novel Combined Electro-Fenton and Photocatalytic Process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2024**, 129, 634–655.
- [162] Vigil-Castillo, H.H.; Ruiz-Ruiz, E.J.; López-Velázquez, K.; Hinojosa-Reyes, L.; Gaspar-Ramírez, O.; Guzmán-Mar, J.L. Assessment of Photo Electro-Fenton and Solar Photo Electro-Fenton Processes for the Efficient Degradation of Asulam Herbicide. *Chemosphere*, **2023**, 338, 139585.
- [163] Zhai, Y.; Chen, X.; Chen, R.; Zhao, Y.; Ge, H. α -Fe₂O₃ Nanosheets as Electro-Fenton Catalyst for Highly Efficient Phenol Degradation. *Inorg Chem Commun*, **2024**, 162, 112183.
- [164] Chai, X.-S.; Hou, Q.X.; Luo, Q.; Zhu, J.Y. Rapid Determination of Hydrogen Peroxide in the Wood Pulp Bleaching Streams by a Dual-Wavelength Spectroscopic Method. *Anal Chim Acta*, **2004**, 507, 281–284.
- [165] Lanças, F.M. *Cromatografia Líquida Moderna*; Átomo, Ed.; 2nd ed.; São Paulo, **2016**.
- [166] EPA. Protocols For Short Term Toxicity Screening Of Hazardous Waste Sites.
- [167] Mahmoud, M.; Mossad, M.; Mahanna, H. Degradation of Levofloxacin Using Electro Coagulation Residuals-Alginate Beads as a Novel

- Heterogeneous Electro-Fenton Composite. *J Environ Manage*, **2024**, 359, 120972.
- [168] Mahmoud, M.; Mossad, M.; Mahanna, H. Degradation of Levofloxacin Using Electro Coagulation Residuals-Alginate Beads as a Novel Heterogeneous Electro-Fenton Composite. *J Environ Manage*, **2024**, 359, 120972.
- [169] Fan, S.; Hou, Y.; Liang, J.; Zhu, T.; Zhang, S.; Liang, T.; Pan, J.; Shen, Y.; Yu, Z.; Zhu, H.; Wang, S. V₂O₅·3H₂O/N-Doped Graphite Felt Cathode Efficiently Produced H₂O₂ and ·OH in the Electro-Fenton System for Enhanced Antibiotics Degradation. *J Environ Chem Eng*, **2024**, 12, 112274.
- [170] Yahaya, A.; Okoh, O.O.; Agunbiade, F.O.; Okoh, A.I. Occurrence of Phenolic Derivatives in Buffalo River of Eastern Cape South Africa: Exposure Risk Evaluation. *Ecotoxicol Environ Saf*, **2019**, 171, 887–893.
- [171] Alquwaizany, A.S.; Alfadul, S.M.; Khan, M.A.; Alabdulaaly, A.I. Occurrence of Organic Compounds in Groundwater of Saudi Arabia. *Environ Monit Assess*, **2019**, 191, 601.
- [172] Mahmoud, M.; Mossad, M.; Mahanna, H. Degradation of Levofloxacin Using Electro Coagulation Residuals-Alginate Beads as a Novel Heterogeneous Electro-Fenton Composite. *J Environ Manage*, **2024**, 359, 120972.
- [173] Ivanets, A.; Prozorovich, V.; Ruzimuradov, O.; Su, X.; Hosseini-Bandegharaei, A.; Wang, Z.; Srivastava, V.; Sillanpää, M. Sol–Gel Synthesis and Characterization of Heterogeneous Fenton Catalysts for Enhanced Carbamazepine Degradation. *J Solgel Sci Technol*, **2023**, 108, 325–338.
- [174] Zhao, L.; Zhu, R.; Ma, H.; Pan, X.; Luo, X.; Gong, X. ZIF-8/Balsa Wood Derived N-Doped Porous Carbon as Self-Supporting Electro-Fenton Cathode for Efficient Antibiotics Degradation. *Sep Purif Technol*, **2024**, 347, 127596.
- [175] Khan, H.; Hussain, S.; Ud Din, M.A.; Arshad, M.; Wahab, F.; Hassan, U.; Khan, A. Multiple Design and Modelling Approaches for the Optimisation of Carbon Felt Electro-Fenton Treatment of Dye Laden Wastewater. *Chemosphere*, **2023**, 338, 139510.
- [176] Guo, M.; Lu, M.; Zhao, H.; Lin, F.; He, F.; Zhang, J.; Wang, S.; Dong, P.; Zhao, C. Efficient Electro-Fenton Catalysis by Self-Supported CFP@CoFe₂O₄ Electrode. *J Hazard Mater*, **2022**, 423, 127033.
- [177] Zhang, Q.; Sun, X.; Dang, Y.; Zhu, J.J.; Zhou, Y. Oxygen Vacancy-Induced Nonradical Degradation of Nitroso-Containing Organics in Fe₃O₄@NC Electro-Fenton Reaction at a Wide PH Range. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2024**, 963, 118309.

- [178] Dang, Y.; Bai, Y.; Zhang, Y.; Yang, X.; Sun, X.; Yu, S.; Zhou, Y. Tannic Acid Reinforced Electro-Fenton System Based on GO-Fe₃O₄/NF Cathode for the Efficient Catalytic Degradation of PNP. *Chemosphere*, **2022**, 289, 133046.
- [179] Satish, A.; Chava, R.K.; Pusphagiri, T.; Kumar, E.R.; Ganapathy, M.; Naidu, S.M.; Saravanakumar, M.; El-Rehim, A.F.A.; Kang, M. Deep-Eutectic Solvent-Assisted Synthesis of Bismuth Tungstate Microsphere Impregnated with RGO for the Maximization of 4-Nitrophenol and Acid Orange 10 Degradation through Photocatalysis. *Diam Relat Mater*, **2025**, 153, 112111.
- [180] Zhou, R.; Cheng, H.; Imanova, G.; Komarneni, S.; Ma, J. ZnCo₂S₄/CuO Heterojunction Photocatalyst for Activation of Persulfate to Degrade p-Nitrophenol. *J Photochem Photobiol A Chem*, **2025**, 460, 116146.
- [181] Sarkar, P.; Dey, A. 4-Nitrophenol Biodegradation by an Isolated and Characterized Microbial Consortium and Statistical Optimization of Physicochemical Parameters by Taguchi Methodology. *J Environ Chem Eng*, **2020**, 8, 104347.
- [182] Rivera-Vera, C.; Rodrigo-Rodrigo, M.A.; Saez, C.; Thiam, A.; Salazar-González, R. Electrogeneration of H₂O₂ through Carbon-Based Ink on Al Foam for Electro-Fenton Treatment of Micropollutants in Water. *Chemosphere*, **2024**, 348, 140764.
- [183] Petsi, P.; Plakas, K.; Frontistis, Z.; Sirés, I. A Critical Assessment of the Effect of Carbon-Based Cathode Properties on the in Situ Electrogeneration of H₂O₂. *Electrochim Acta*, **2023**, 470, 143337.
- [184] Sun, Y.; Tu, S.; Li, Y.; Sui, X.; Geng, S.; Wang, H.; Duan, X.; Chang, L. Degradation Mechanism of Methylene Blue by Heterogenous Electro-Fenton with CeO₂/RGO Composite Cathode. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, **2024**, 690, 133861.
- [185] Cruz, D.R.S.; de Jesus, G.K.; Santos, C.A.; Silva, W.R.; Wisniewski, A.; Cunha, G.C.; Romão, L.P.C. Magnetic Nanostructured Material as Heterogeneous Catalyst for Degradation of AB210 Dye in Tannery Wastewater by Electro-Fenton Process. *Chemosphere*, **2021**, 280, 130675.
- [186] Zhai, Y.; Chen, X.; Chen, R.; Zhao, Y.; Ge, H. α -Fe₂O₃ Nanosheets as Electro-Fenton Catalyst for Highly Efficient Phenol Degradation. *Inorg Chem Commun*, **2024**, 162, 112183.
- [187] Lu, Y.; Feng, M.; Wang, Y. Enhancing the Heterogeneous Electro-Fenton Degradation of Methylene Blue Using Sludge-Derived Biochar-Loaded Nano Zero-Valent Iron. *Journal of Water Process Engineering*, **2024**, 59, 104980.

- [188] Hakami, R.A.; Yahya, M.S.; Hakami, A.A.; Kaichouh, G.; El Bakkali, M. Grepafloxacin Degradation and Mineralization in Water by Electro-Fenton Process. *Int J Electrochem Sci*, **2024**, *19*, 100556.
- [189] Ye, Q.; Hunter, T.N.; Xu, H.; Harbottle, D.; Kale, G.M.; Tillotson, M.R. Synergistic Effect of Fe and Ni on Carbon Aerogel for Enhanced Oxygen Reduction and H₂O₂ Activation in Electro-Fenton Process. *Sep Purif Technol*, **2024**, 128436.
- [190] Zhou, Z.; Liu, T.; Wu, J.; Li, H.; Chu, S.; Zhu, X.; Zhang, L.; Lu, J.; Ivanets, A.; Davronbek, B.; Ma, K.; Su, X. Preparation of Copper-Based Catalysts from Electroplating Sludge by Ultrasound Treatment and Their Antibiotic Degradation Performance. *Environ Res*, **2023**, *216*, 114567.
- [191] Song, G.; Zheng, Y.; Zhou, M. The Electro-Fenton/Sulfite Process with Fe-Mn Bimetallic Catalyst for Diclofenac Degradation at Neutral PH. *J Environ Chem Eng*, **2024**, *12*, 112299.
- [192] Tian, X.; Lin, Y.; Gong, Y.; Zhang, G.; Wang, Y.; Yang, W.; Su, Z. Facile Synthesis of MIL-88A/PVA Sponge for Rapid Tetracycline Antibiotics Degradation via Sulfate Radical-Advanced Oxidation Processes. *Sep Purif Technol*, **2024**, *351*, 128122.
- [193] US EPA. Toxicity Estimation Software Tool (TEST), **2025**.
- [194] Martin; Todd. User's Guide for T. E. S. T. (Toxicity Estimation Software Tool) Version 5.1 A Java Application to Estimate Toxicities and Physical Properties from Molecular Structure. **2020**.
- [195] Zhang, J.; Wang, C.; Huang, N.; Xiang, M.; Jin, L.; Yang, Z.; Li, S.; Lu, Z.; Shi, C.; Cheng, B.; Xie, H.; Li, H. Humic Acid Promoted Activation of Peroxymonosulfate by Fe₃S₄ for Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol: An Experimental and Theoretical Study. *J Hazard Mater*, **2022**, *434*, 128913.
- [196] Liu, S.; Kang, Y.; Hua, W. Efficient Degradation of the Refractory Organic Pollutant by Underwater Bubbling Pulsed Discharge Plasma: Performance, Degradation Pathway, and Toxicity Prediction. *Environmental Science and Pollution Research*, **2023**, *30*, 100596–100612.
- [197] Carolina de Almeida, M.; Machado, M.R.; Costa, G.G.; de Oliveira, G.A.R.; Nunes, H.F.; Maciel Costa Veloso, D.F.; Ishizawa, T.A.; Pereira, J.; Ferreira de Oliveira, T. Influence of Different Concentrations of Plasticizer Diethyl Phthalate (DEP) on Toxicity of Lactuca Sativa Seeds, Artemia Salina and Zebrafish. *Heliyon*, **2023**, *9*, e18855.
- [198] Sun, J.; Jin, L.; Li, R.; Meng, X.; Jin, N.; Wang, S.; Xu, Z.; Liu, Z.; Lyu, J.; Yu, J. Effects of Different Forms and Proportions of Nitrogen on the Growth, Photosynthetic Characteristics, and Carbon and Nitrogen Metabolism in Tomato. *Plants*, **2023**, *12*, 4175.

- [199] Liu, M.; Zhou, F.; Pan, X.; Zhang, Z.; Li, B. Effects of Soil Nitrogen Levels on Growth and Defense of the Native and Introduced Genotypes of Alligator Weed. *Journal of Plant Ecology*, **2022**, *15*, 461–472.
- [200] Dória, A.R.; Pupo, M.; Santos, G. de O.S.; Vilar, D. da S.; Torres, N.H.; Romanholo Ferreira, L.F.; Cavalcanti, E.B.; Eguiluz, K.I.B.; Salazar-Banda, G.R. Electrochemical Oxidation of Indanthrene Blue Dye in a Filter-Press Flow Reactor and Toxicity Analyses with *Raphidocelis subcapitata* and *Lactuca sativa*. *Ecotoxicol Environ Saf*, **2020**, *198*, 110659.