



Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Química

Graduação em Química Industrial

Síntese e caracterização de nanocompósitos entre hexacianoferrato de zinco e estruturas de carbono visando a aplicação como catalisadores no processo de fotocatalise heterogênea do paracetamol

Déborah Eduarda M. Souto

Síntese e caracterização de nanocompósitos entre hexacianoferrato de zinco e estruturas de carbono visando a aplicação como catalisadores no processo de fotocatalise heterogênea do paracetamol

Déborah Eduarda M. Souto

Monografia apresentada ao curso de graduação em
Bacharelado em Química Industrial da
Universidade Federal de Uberlândia como
requisito para a obtenção de créditos na disciplina
Trabalho de Conclusão de Curso (GQB056).

Orientador: Prof. Dr. Edson Nossol

Universidade Federal de Uberlândia

Uberlândia

2023

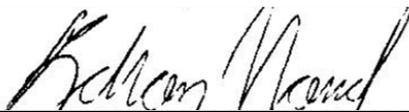
Déborah Eduarda M. Souto

Síntese e caracterização de nanocompósitos entre hexacianoferrato de zinco e estruturas de carbono visando a aplicação como catalisadores no processo de fotocatalise heterogênea do paracetamol

Monografia apresentada ao curso de graduação em
Bacharelado em Química Industrial da
Universidade Federal de Uberlândia como
requisito para a obtenção de créditos na disciplina
Trabalho de Conclusão de Curso (GQB056).

Uberlândia, 03 de fevereiro de 2023

ORIENTADOR



Prof. Dr. Edson Nossol

Aos meus pais, João e Janaína

pela dedicação e cuidado.

Às minhas irmãs, Maria Eduarda e Bárbara pelo
companheirismo, risadas e histórias compartilhadas.

A toda minha família e amigos, brasileiros ou não,
que mesmo de longe me apoiaram e acreditaram em mim.

Agradecimentos

Aos meus pais, João Afonso e Janáina Martins, pelo exemplo de dedicação e trabalho duro, por me apoiarem e me permitirem que seguisse meus sonhos.

A minha irmã Maria Eduarda, pelas conversas e incontáveis horas assistindo TV para passar o tempo, leituras e ralas compartilhados, e por comer, mesmo que reclamando, meus pratos feios.

A minha irmã Bárbara, por me lembrar sempre de nunca deixar de ser criança, pelas risadas e me ensinar os limites da minha paciência.

Ao meu orientador Edson Nossol, por acreditar em mim e enxergar potencial onde eu mesma não percebia, pela orientação, paciência, confiança e conselhos.

A minha companheira de trabalho Arlene Nossol, pela confiança, ajuda, paciência e amizade, pelos conselhos e cafés da tarde. Você fez meus dias de trabalho mais fáceis e felizes.

Aos meus colegas de laboratório, especialmente Hellen, Samuel, Murillo, Pedro Borges, Pedro Trindade, Samantha, Fernanda, pela amizade, paciência, colaboração e conversas. Sem vocês eu não estaria onde estou e este trabalho não existiria. Nunca esquecerei de todas as risadas, lágrimas e cervejas compartilhadas.

Aos meus tios, Leonardo, Lorena e Thaís, pelo carinho e apoio infinitos, também pelos conselhos, conversas e caronas. Vocês são os melhores.

Aos meus avós, Nilza, Vanderli, Sebastião e Iraides, pelo amor e carinho.

Aos meus amigos da UFU, que estão espalhados por todos os institutos, pela parceria e carinho. Vocês fizeram meus dias na universidade valerem a pena.

Aos meus colegas da química, com menção especial aos meus amigos da QI10, Daniel, Isabela, Maria Laura, Leticia, por me acolherem, pelos dias de estudo compartilhados e pelo companheirismo.

Aos meus amigos do Sesi, por tudo que vivemos juntos desde o ensino médio e por mesmo após cada um seguir seu caminho nunca me abandonarem.

Aos meus companheiros do Judô UFU, pelas pancadas, conversas, conselhos, risadas e visitas ao pronto socorro. Vocês foram fundamentais para que eu continuasse motivada a seguir meus sonhos e objetivos.

Aos meus companheiros do DCE, pela parceria e por compartilharem a luta em busca de uma universidade inclusiva e democrática.

Aos amigos que fiz em Nova Iorque por serem minha segunda família e por me acolherem tão longe de casa. Vocês fizeram o inverno menos escuro, a primavera mais florida e o verão mais radiante.

Aos professores do Instituto de Química e da UFU por me apoiarem e ensinarem tanto ao longo da graduação.

Ao Instituto de Química da UFU, a CAPES, ao CNPq e a FAPEMIG pelo apoio financeiro.

A vida é um desabrochar, e quanto mais avançamos,

mais da verdade podemos compreender.

Compreender as coisas ao nosso redor é a melhor
preparação para compreender as que estão para além.

(Hipátia de Alexandria)

RESUMO

Este trabalho consiste em um estudo da síntese e aplicação de nanocompósitos entre hexacianoferrato de zinco e nanomateriais de carbono (óxido de grafeno e nanotubos de carbono). O método de síntese adotado foi o de coprecipitação e possibilitou que o tamanho e a morfologia das partículas fossem controlados. As técnicas de caracterização empregadas foram: difratometria de raios X; espectroscopias na região do infravermelho por transformada de Fourier, de espalhamento Raman e de reflectância de difusa na região do ultravioleta visível; área superficial pelo método BET; microscopia eletrônica de varredura; e espectroscopia de raios X por dispersão de energia. Os resultados obtidos mostram a obtenção de um composto de estrutura cristalina romboédrica para todos os nanocompósitos, com fórmula $Zn^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ para o hexacianoferrato. Os dados espectroscópicos confirmaram a presença dos materiais carbonáceos nos nanocompósitos e valores de *band gap* superiores aos obtidos para outros hexacianoferratos descritos na literatura. As imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram a presença de partículas com tamanho entre 1,5 e 2,0 μm . Após a caracterização foi realizado o estudo de aplicação dos materiais obtidos como catalisadores no processo de fotodegradação do fármaco paracetamol. Para essa finalidade foi montado um planejamento fatorial 2^2 com o objetivo de encontrar os valores de massa e pH do meio nos quais há maior eficiência de degradação. Para os fotocatalisadores HCFZn, HCFZn/GO e HCFZn/NTC foram obtidos valores de degradação do fármaco de 78, 98% e 99%, respectivamente, utilizando uma massa de 5,0 mg e pH= 6,0.

Palavras-chave: Nanocompósitos; hexacianoferrato de zinco; óxido de grafeno; nanotubos de carbono; poluentes emergentes; Paracetamol; fotocatalise; CLAE.

Abstract

This work covers the study of the synthesis process, and the application of nanocomposites between zinc hexacyanoferrate and carbon nanomaterials (graphene oxide and carbon nanotubes). The synthesis method of choice was coprecipitation which allowed the size and morphology of the particles to be controlled. The characterization techniques used were X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman scattering spectroscopy, ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy, surface area by the BET method, scanning electron microscopy, and energy dispersive X-ray spectroscopy. The results obtained showed that the crystal structure for all nanocomposites were rhombohedral with the formula $Zn^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ for the hexacyanoferrate. The spectroscopic data attested the presence of carbonaceous materials in the nanocomposites and *band gap* values higher than those obtained for other hexacyanoferrates described in the literature. Scanning electron microscopy images showed the presence of particles with sizes between 1.5 and 2.0 μm . After characterization the study of the application of the obtained materials as catalysts in the photodegradation process of the drug paracetamol was performed. For this purpose, a 2^2 factorial design was set up with the aim of finding the mass and pH values in which there is greater degradation efficiency. For the HCFZn, HCFZn/GO and HCFZn/NTC photocatalysts, degradation values of 78%, 98% and 99% of the drug were obtained, respectively, using a mass of 5.0 mg and pH= 6.0.

Keywords: Nanocomposites; zinc hexacyanoferrate; graphene oxide; carbon nanotubes; emerging pollutants; Paracetamol; photocatalysis; HPLC.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ◆ AAP = Análogos do Azul da Prússia
- ◆ ATR = Reflectância total atenuada, *do inglês attenuated total reflection*
- ◆ BET = Brunauer-Emmet-Teller
- ◆ CLAE-DAD = Cromatografia líquida de alta eficiência por arranjo de diodos
- ◆ DRX = Difractometria de raios X
- ◆ EDS = Espectroscopia de raios X por dispersão em energia, *do inglês energy dispersive X ray spectroscopy*
- ◆ FT-IR = Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, *do inglês Fourier transformed infrared spectroscopy*
- ◆ HCFZn = Hexacianoferrato de zinco
- ◆ HCFZn/GO = Hexacianoferrato de zinco com óxido de grafeno
- ◆ HCFZn/NTC = Hexacianoferrato de zinco com nanotubos de carbono
- ◆ MEV = Microscopia eletrônica de varredura
- ◆ MWCNT = Nanotubos de carbono de paredes múltiplas, *do inglês multiwalled carbon nanotubes*
- ◆ NTC = Nanotubos de carbono
- ◆ OG = Óxido de grafeno
- ◆ PhAC = Compostos farmacêuticos ativos, *do inglês Pharmaceutically Active Compounds*
- ◆ SWCNT = Nanotubos de carbono de parede única, *do inglês single walled carbon nanotubes*
- ◆ UV-Vis = Ultravioleta visível
- ◆ ONU = Organização das Nações Unidas
- ◆ PHSs = Substâncias perigosas prioritárias, *do inglês Priority Hazardous Substances*
- ◆ JCPDS = Comitê conjunto para padrões de difração do pó, *do inglês Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
- ◆ ICDD = Centro Internacional de Dados de Difração, *do inglês International Centre for Diffraction Data*

- ◆ EDX = Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
- ◆ PAOs = Processos avançados oxidativos

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do paracetamol.....	15
Figura 2. Estrutura cúbica (a) e estrutura romboédrica (b).....	17
Figura 3. Estruturas cristalinas do diamante (a), grafite (b), fulereno C-60 (c) e NTC (d).....	18
Figura 4. Estruturas do grafeno (a); óxido de grafeno (b) e óxido de grafeno reduzido (c).....	19
Figura 5. Representação da instrumentação utilizada no processo de fotocatalise.....	27
Figura 6. Difractogramas de raios X.....	30
Figura 7. Espectros de FT-IR (a) e espectros ampliados na região 1800-1000 cm^{-1} (b).....	31
Figura 8. Espectros Raman utilizando o laser de $\lambda= 532 \text{ nm}$	33
Figura 9. Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis.....	33
Figura 10. Espectro de $(F(R)h\nu)^2$ em função da energia (eV) para as amostras de HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC.....	34
Figura 11. MEV dos três compostos sintetizados: HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC.....	36
Figura 12. Espectros de EDS.....	37
Figura 13. Experimentos de controle medindo a redução na concentração do paracetamol (20 mg L^{-1}). (a) Fotólise; (b) UVA/ H_2O_2 sem adição de fotocatalisador; (c) Adsorção – HCFZn (pH= 6); (d) Zoom dos picos entre 2 e 4,5 min; (e) Adosorção - HCFZn/OG (pH= 6); (f) Adsorção - HCFZn/NTC (pH= 6)	39
Figura 14. Gráfico da representação geométrica do planejamento fatorial 22 para o HCFZn.....	42
Figura 15. Cinética de degradação do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn puro. Condições experimentais: PCT 20 mg L^{-1} , H_2O_2 : 1,0 mmol L^{-1} , volume da solução no reator fotoquímico: 25 mL, valores de pH=6,0. Alíquotas retiradas nos tempos de 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.....	43

Figura 16. Gráfico da representação geométrica do planejamento fatorial 2^2 para o catalisador HCFZn/OG.....	45
Figura 17. Cinética de degradação do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn/OG. Condições experimentais: PCT 20 mg L^{-1} , H_2O_2 : $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, volume da solução no reator fotoquímico: 25 mL, valor de pH 6,0 (pH natural do paracetamol), massa de HCFZn/OG: 5,0 mg. Alíquotas retiradas e filtradas em membrana de nylon de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ nos tempos de 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.....	46
Figura 18. Gráfico da representação geométrica do planejamento fatorial 2^2 para o HCFZn/NTC.....	48
Figura 19. Cinética de degradação do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn/NTC. Condições experimentais: PCT 20 mg L^{-1} , H_2O_2 : $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, volume da solução no reator fotoquímico: 25 mL, valor de pH da solução: 6,0, massa de HCFZn/NTC: 5,0 mg. Alíquotas retiradas nos tempos de 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Lista de reagentes.....	23
Tabela 2. Frequência (em cm^{-1}) das bandas de absorção observadas para o estudo dos compósitos sintetizados.....	31
Tabela 3. Comparação da área superficial específica dos compósitos sintetizados e diferentes catalisadores metálicos descritos na literatura.....	35
Tabela 4. Planejamento Fatorial para o HCFZn (tempo de degradação: 5 minutos).....	41
Tabela 5. Planejamento Fatorial para o HCFZn/OG (tempo de 5 minutos).....	44
Tabela 6. Planejamento Fatorial para o HCFZn/NTC (tempo de degradação: 5 min).....	47

SUMÁRIO

1	Introdução.....	14
1.1	Contaminação de corpos aquáticos por produtos farmacêuticos.....	14
1.2	Paracetamol.....	15
1.3	Hexacianoferrato de zinco.....	16
1.4	Nanomateriais de carbono.....	17
1.5	Grafeno e seus derivados.....	18
1.6	Nanotubos de carbono.....	19
1.7	Processos avançados oxidativos.....	20
1.8	Hexacianoferratos aplicados na degradação de fármacos.....	20
2	Objetivos.....	22
3	Parte experimental.....	23
4	Resultados e discussão.....	29
4.1	Caracterização dos compósitos.....	29
4.1.1	DRX.....	29
4.1.2	FT-IR.....	30
4.1.3	Espectroscopia <i>Raman</i>	32
4.1.4	UV-Vis.....	33
4.1.5	BET.....	35
4.1.6	MEV e EDS.....	36
4.2	Experimentos fotocatalíticos.....	37
4.2.1	Experimentos de controle.....	37

4.2.2 Fotocatálise do paracetamol empregando HCFZn.....	39
4.2.3 Fotocatálise do paracetamol empregando HCFZn/OG.....	43
4.2.4 Fotocatálise do paracetamol empregando HCFZn/NTC.....	46
5 Conclusões.....	50
6 Referências.....	51

1 INTRODUÇÃO

Segundo o relatório de 2022 da Organização das Nações Unidas (ONU), a população global em áreas urbanas deve aumentar em cerca de 2,2 bilhões de pessoas até o ano de 2050.¹ Com o aumento da população, naturalmente, espera-se que ocorra um aumento na demanda por água e alimentos, e também na geração de resíduos. Sendo este uma das principais razões da crescente preocupação com a qualidade da água. Preocupação esta evidenciada pelo aumento no número de estudos envolvendo a determinação de contaminantes encontrados no meio ambiente,[2–4] e pela criação de legislações ambientais mais duras.

Levando em consideração que os tratamentos convencionais de água e esgoto, de forma frequente, não removem tipos específicos de poluentes em sua totalidade, faz-se imprescindível a implementação de novos tipos de tratamento. Estudos que relatam a presença de substâncias perigosas prioritárias (PHSs do inglês *Priority Hazardous Substances*) evidenciam a importância do desenvolvimento de métodos de remoção e tratamento para estes tipos de poluentes.⁵

1.1 Contaminação de corpos aquáticos por produtos farmacêuticos

Em 2015 foram lançados pela ONU os chamados 17 objetivos para o desenvolvimento sustentável, com a meta de implementação até 2030 em todos os países do mundo. Sendo que garantia da qualidade da água e de saneamento básico para todos um destes objetivos.^{6, 7} Atualmente cerca de 2,5 bilhões de pessoas ao redor do mundo não possuem acesso a saneamento básico, o que afeta diretamente as condições de saúde da população. A falta de saneamento causa, em média, 280 000 mortes todos os anos por doenças relacionadas à diarreia, além de ser um fator primordial no espalhamento de doenças tropicais negligenciadas, como esquistossomose e tracoma.⁸

A contaminação de fontes naturais de água está sendo identificada como um problema emergente, majoritariamente devido à determinação de contaminantes em águas superficiais, subterrâneas e de consumo.[9,10] É estimado que a maior fonte de contaminação é proveniente das excreções metabólicas de pacientes sob tratamento médico, porém a contaminação proveniente

da lixiviação de aterros sanitários¹¹ e de processos industriais de produção de medicamentos¹² possuem, também, grande significância.

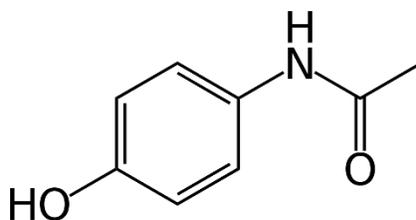
A presença de Compostos farmacêuticos ativos (PhACs, *do inglês Pharmaceutically Active Compounds*) em corpos aquáticos no Brasil vem sendo investigada, assim como em vários países europeus. Um exemplo é a Holanda, onde mais de 80 PhACs foram detectados em águas superficiais, subterrâneas e esgotos em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$.⁹

Devido à contínua introdução de fármacos no meio ambiente, alguns compostos desta classe são considerados “pseudo-persistentes”. E por causa do aumento do consumo associado a automedicação, efeitos como toxicidade aquática, desenvolvimento de bactérias patogênicas resistentes, genotoxicidade e distúrbios endócrinos são, também, observados.¹³ Dentre os compostos encontrados mais frequentemente no meio ambiente se destacam os antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, β -bloqueadores, antiepiléticos, esteroides e contraceptivos.¹⁴

1.2 Paracetamol

O fármaco paracetamol, ou acetaminofeno, tem nomenclatura recomendada pela IUPAC de N-(4-hidroxifenil)etanamida e é empregado como analgésico, sendo um substituto para os compostos da classe salicilatos, antipirético e anti-inflamatório.¹⁵ A estrutura do paracetamol é composta por um anel aromático bi substituído nas posições 1 e 4 (Figura 1). A massa molecular é de $151,163 \text{ g mol}^{-1}$ e o valor da solubilidade em água é de $12,75 \text{ mg mL}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$.¹⁶ Quando em solução aquosa apresenta valores de pH entre 5,3 e 6,5, e o valor de pKa pode variar na faixa de 9,0 a 9,5, dando ao composto a característica de ácido fraco.¹⁷

Figura 1. Estrutura química do paracetamol.



Fonte: O autor.

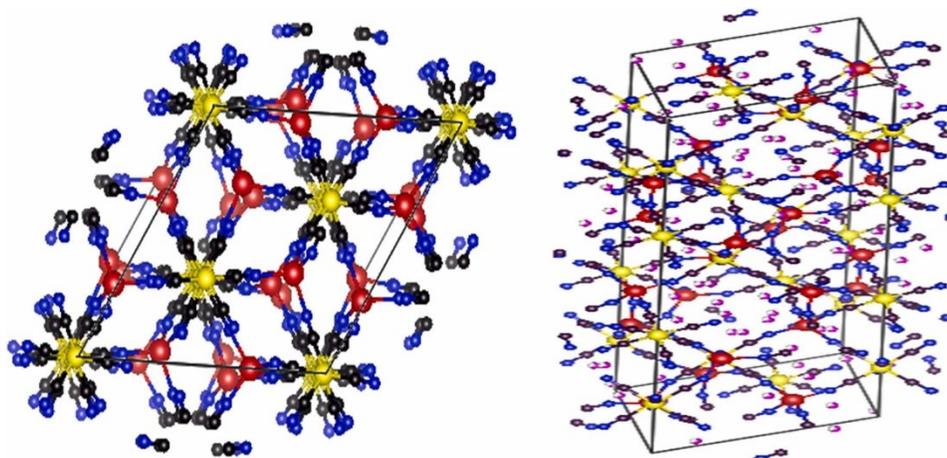
O paracetamol é utilizado como princípio ativo em mais de cem medicamentos e é listado como um dos fármacos mais utilizados no mundo,¹⁸ estando até incluso na lista de medicamentos essenciais da Organização mundial da Saúde.¹⁹ Sua metabolização ocorre no fígado, no entanto cerca de 58-68% do paracetamol ingerido é excretado por meio da urina,²⁰ o que justifica a presença deste composto em estações de tratamento de esgoto. Devido ao uso desenfreado, diferentes estudos têm reportado a presença de paracetamol em diversas fontes de água, inclusive água potável.²¹ Como por exemplo no rio Tyne, localizado no Reino Unido, onde foram detectadas concentrações superiores a 65 mg L^{-1} ;^{22,23} e em águas de consumo em concentrações de 211 ng L^{-1} .²³ Em estudos que monitoraram a incidência de PhACs em águas superficiais no Brasil foram detectadas concentrações de até $0,030421 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$,²⁴ no rio Paraopeba, localizado no estado de Minas Gerais, foram detectadas concentrações de 11,1 até $204,8 \text{ ng L}^{-1}$.²⁵

1.3 Hexacianoferrato de zinco

Compostos de coordenação de valência mista são alvo de crescente interesse na última década, principalmente devido a suas aplicações bastante diversificadas. Algumas destas aplicações são armazenamento de memória molecular,²⁶ supercapacitores,²⁷ baterias²⁸ e células fotovoltaicas.²⁹ Os hexacianoferratos de metais são compostos deste grupo, e têm recebido grande destaque, sendo chamados, também, de análogos do azul da Prússia (AAP).

Os AAP têm atraído considerável interesse devido às excelentes propriedades destes materiais, tais quais: sítios intersticiais, conferindo um caráter zeolítico e proporcionando um processo reversível de intercalação de íons; baixa solubilidade; transferência rápida de cargas dos pares redox. Estas propriedades fazem com que os AAP sejam ótimos candidatos para a aplicação em eletrodos que podem ser empregados como mediadores de elétrons em reações eletrocatalíticas.[28–30] Um dos compostos AAP, o hexacianoferrato de zinco (HCFZn), se destaca dentre outros do mesmo grupo. Isto se dá devido aos tipos de coordenação em que se pode encontrar o composto, octaédrica e de célula cúbica, ou então tetraédrica de célula romboédrica. Sendo a segunda estrutura responsável por fornecer estabilidade térmica ao HCFZn, além de ser altamente porosa (Figura 2), permitindo com que o composto atue como hospedeira na intercalação de cátions.³³

Figura 2. Estrutura cristalina da célula unitária do HCFZn; azul (N), preto (C), vermelho (Zn), amarelo (Fe), rosa (H_2O e/ou K^+).³⁴



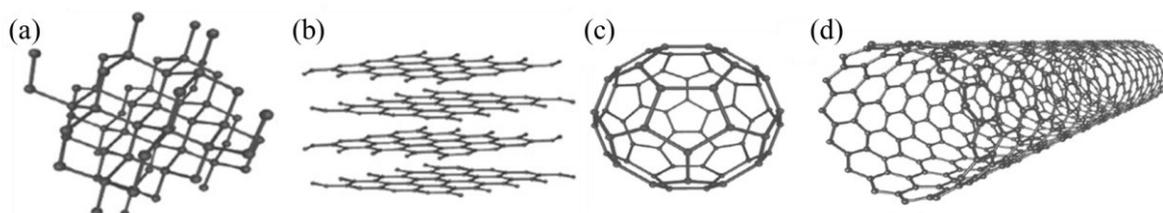
Fonte: Adaptado de [32].

1.4 Nanomateriais de carbono

O carbono é um elemento de fundamental importância como constituinte molecular dos seres vivos, é um dos elementos de maior abundância na natureza, além de existir em variadas formas. Esta diversidade de estados ocorre devido à propriedade de alotropia, que é a formação de materiais do mesmo elemento químico com configurações estruturais diferentes por causa da hibridação dos orbitais moleculares (sp^1 , sp^2 e sp^3).

Dentre os alótropos mais conhecidos do carbono são muito citados o diamante (Figura 3-a) e o grafite (Figura 3-b), porém, nas últimas décadas, diversas novas estruturas constituídas por carbono têm sido registradas. Esse fato é principalmente relacionado à descoberta do fulereno (Figura 3-c), um alótropo que foi reportado em 1985 e alavancou as pesquisas sobre materiais de carbonáceos. As pesquisas posteriores sobre propriedades, novos métodos de síntese e funcionalização levaram à descoberta de novas estruturas alotrópicas, como os nanotubos de carbono (NTCs) (Figura 3-d).

Figura 3. Estruturas cristalinas do diamante (a), grafite (b), fulereno C-60 (c) e NTC (d).³⁵



Fonte: Adaptado de [33].

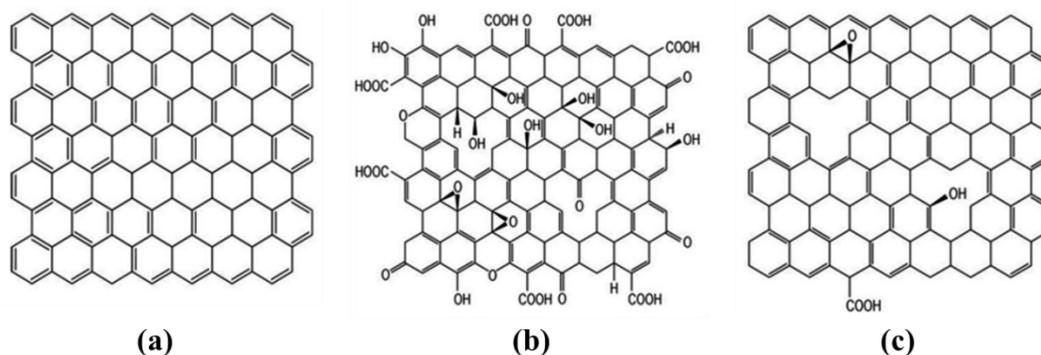
1.5 Grafeno e seus derivados

Após uma série de estudos teóricos, os físicos Geim e Novoselov conseguiram isolar o grafeno.³⁶ Este material possui características muito peculiares devido a sua estrutura bidimensional (2D), sendo a espessura de aproximadamente um átomo. Nesta estrutura os carbonos apresentam hibridação sp^2 e estão ligados formando hexágonos, nos quais os vértices são átomos de carbono e as arestas são as regiões onde ocorre a ligação (Figura 4-a). Como o grafeno possui propriedades como alta condutividade térmica ($k = 5 \times 10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e elétrica ($\sigma = 64 \text{ mS cm}^{-1}$), alta área superficial ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e módulo de Young de 1100 GPa ,³⁷ ele é um material de interesse a nível global.

Algumas estruturas baseadas em grafeno têm sido vastamente investigadas, sendo uma delas o óxido de grafeno (OG), que, da mesma forma que o grafeno, é constituído por uma rede hexagonal de carbonos de espessura monoatômica. No entanto há a presença de grupos funcionais oxigenados ao longo da folha do óxido de grafeno. O modelo de Lerf-Klinowski (Figura 4-b) é o mais aceito atualmente para representar a estrutura do OG, neste modelo observa-se duas regiões, o plano basal e os planos de borda. No plano basal há grupos hidroxila e epóxidos, já nos planos de borda há grupos carbonila e carboxila, e a presença destes depende do pH do meio. Os grupos funcionais presentes na estrutura do OG fazem com que ele seja menos condutor, em oposição à natureza muito condutora do grafeno. Dentre as aplicações do óxido de grafeno, pode-se destacar os supercapacitores,³⁸ catálise,³⁹ biossensores⁴⁰ e nanomembranas.⁴¹

O óxido de grafeno pode passar por um processo de redução, gerando o material óxido de grafeno reduzido (Figura 4-c), que também vem recebendo destaque na literatura devido a sua alta condutividade ($8.5 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$). Possuindo aplicações diversas como eletroquímica, armazenamento de energia, eletrocatalise e como semicondutores do tipo p.⁴²

Figura 4. Estruturas do grafeno (a); óxido de grafeno (b) e óxido de grafeno reduzido (c).⁴³



Fonte: Adaptado de [41].

1.6 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTCs) foram descobertos por Iijima em 1991.⁴⁴ Eles foram obtidos de forma não intencional, sendo subprodutos da síntese de fulerenos. Os NTCs foram descritos como estruturas finitas de carbono constituídas por tubos de 2 a 50 nm semelhantes a agulhas. Estruturalmente, os NTCs são compostos por carbonos sp^2 ligados na forma de hexágonos dispostos ao longo de uma superfície cilíndrica com diâmetro na ordem de nanômetros e comprimento variado, podendo chegar a centímetros, conferindo ao material alta razão de aspecto.

Existem dois tipos principais de nanotubos de carbono, sendo os NTCs de camada única (*single-walled carbon nanotubes* – SWCNT) e os NTCs de paredes múltiplas (*multi-walled carbon nanotubes* – MWCNT). As propriedades dos NTCs fazem com que o material seja de alto interesse, uma vez que eles podem apresentar resistência mecânica cerca de 100 vezes superior ao aço,⁴⁵ comportamento metálico ou semicondutor, condutividade superior à do cobre,⁴⁶

condutividade térmica semelhante à do diamante,⁴⁷ possibilidade de funcionalização da superfície,⁴⁸ e estrutura praticamente unidimensional, com propriedades anisotrópicas.⁴⁹

As paredes dos NTCs podem ser funcionalizadas, permitindo que se module suas propriedades e que seja feita a adesão de diferentes compostos na estrutura. Isto faz com que haja diferentes aplicações para o material,⁵⁰ como *drug-delivery*,⁵¹ filmes condutores,⁵² catalisadores,³⁹ sensores,⁵³ eletrodos,⁵⁴ e dispositivos eletrônicos.⁵⁵ Apesar disto, o uso mais frequente dos NTCs é a síntese de nanocompósitos combinado com outros materiais.

1.7 Processos avançados oxidativos

Os processos avançados oxidativos (PAOs) são tecnologias promissoras para se obter a mineralização parcial ou total de PHSs e outros poluentes emergentes, uma vez que promovem a geração *in-situ* de espécies extremamente reativas como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$) e superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Estes radicais livres possuem elétrons desemparelhados, o que os tornam muito eficientes na oxidação de matéria orgânica. Os PAOs são, normalmente, classificados em dois grupos que dependem do tipo de energia fornecida ao processo: fotoquímico e termal. Alguns exemplos de PAOs são: Fenton, foto-Fenton, fotocatalise e oxidação eletroquímica.⁵⁶

1.8 Hexacianoferratos aplicados na degradação de fármacos

A literatura acerca da aplicação de hexacianoferratos como fotocatalisadores de fármacos é limitada, uma vez que ainda há um maior interesse em estudos utilizando TiO_2 como catalisador para esse tipo de aplicação.[54 ,55] No entanto, pode-se encontrar na literatura estudos envolvendo diferentes hexacianoferratos metálicos como catalisadores de poluentes emergentes, principalmente corantes e alguns grupos de fármacos. Os estudos mais recentes incluem: óxido de zinco dopado com hexacianoferrato de zinco para degradação de bisfenol,⁵⁹ compósito entre hexacianoferrato de zinco e azul da Prússia para degradação de azul de metileno,⁶⁰ óxido de zinco

e hexacianoferrato de cobre para degradação de corantes,⁶¹ nanocompósitos baseados em zinco para remediação ambiental.⁶²

A falta de estudos na área promove desafios, uma vez que não há uma base sólida para que sejam feitas consultas. No entanto isto é uma oportunidade, uma vez que há muito espaço para que estudos sejam feitos de forma inédita.

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é realizar o estudo acerca da síntese, caracterização e aplicação como fotocatalisadores dos compósitos entre hexacianoferrato de zinco e materiais carbonáceos, sendo eles o óxido de grafeno e nanotubos de carbono. Pretende-se determinar uma rota de síntese funcional para os compósitos e a eficiência destes na degradação fotocatalítica do fármaco paracetamol.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Os reagentes empregados neste trabalho foram aplicados sem alterações das condições de recebimento do fabricante, exceto os NTCs, e estão listados na Tabela 1. As soluções contendo os fármacos de interesse foram preparadas utilizando água deionizada (Sistema Mili Q Plus – Milipore, resistividade 18 MΩ cm – Bedford, MA, EUA).

Tabela 1. Lista de reagentes.

Reagente	Fórmula química	Fabricante	Pureza
Acetato de amônio	C ₂ H ₇ NO ₂	Proquimios	PA
Ácido clorídrico	HCl	Panreac	37%
Sulfato de zinco	ZnSO ₄	Merck	99,5%
Ferricianeto de potássio	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Êxodo Científica	99%
Hidróxido de potássio	KOH	Synth	PA
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth	97%
Metanol	CH ₃ OH	Panreac	Grau HPLC
Nanotubos de carbono		Nanocyl	90%
Óxido de grafeno		CN Shanghai	
Paracetamol	C ₈ H ₉ NO ₂	Synth	PA
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Synth	30% (m/m)

3.2 Funcionalização dos nanotubos de carbono

Com o objetivo de aumentar a capacidade de dispersão dos NTCs em água aplicou-se um tratamento denominado funcionalização, no qual grupos de ácidos carboxílicos são inseridos na superfície dos NTCs. Este processo foi realizado com a adição de 1,0 g dos NTCs à 1000 mL de uma solução ácida concentrada (3 H₂SO₄: 1 HNO₃; v/v), posteriormente a mistura foi sonicada por 3 h a 40 °C para que ocorresse a inserção dos grupos de ácidos carboxílicos. Após o resfriamento a temperatura ambiente, foram adicionados 3,0 L de água deionizada fria à mistura de NTCs e a suspensão resultante foi filtrada à pressão reduzida utilizando filtro de papel com tamanho de poros igual a 5 nm. O filtrado retido foi então lavado com água deionizada até um valor neutro de pH e a secagem dos NTCs foi realizada em estufa a 80 °C pelo período de 8 h.^{63, 64}

3.3 Preparo dos nanocompósitos

Os microcristais de HCFZn foram obtidos pelo método de coprecipitação adaptado de Zhang;³³ que consiste no gotejamento constante de 100 mL das soluções 0,01 mol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] e 0,01 mol L⁻¹ ZnCl₂ em um balão de fundo redondo contendo previamente 200 mL de água destilada durante o período aproximado de 1 hora. A solução formada foi mantida sob agitação constante durante 24 horas a temperatura ambiente e posteriormente deixada em repouso por 24 horas. O sólido obtido foi filtrado utilizando um funil de Buchner com placa porosa (3-5 µm) e lavado com água destilada até cor transparente. Então o material foi seco a 70 °C por 12 h.

Os compósitos HCFZn/OG e HCFZn/NTC foram preparados utilizando o procedimento posterior, com adição prévia de 20,0 mg de óxido de grafeno e 1,5 mg de nanotubos de carbono de parede múltipla funcionalizados, respectivamente, no balão de fundo redondo contendo 200 mL de água destilada sob agitação constante.

3.4 Métodos de caracterização

3.4.1 Difractometria de raios X (DRX)

Para a determinação da estrutura e cristalinidade dos materiais sintetizados, foram obtidos difratogramas de raios X utilizando o equipamento Shimadzu XRD 6000 com radiação CuKα ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), tensão 40 kV, corrente 30 mA e intervalo 5 a 60° no modo 2θ com passo de 0,02° min⁻¹ e acumulação de 1 s/ponto. As amostras foram preparadas prensando o sólido em um porta amostra de vidro. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LMIQ-UFU) da Universidade Federal de Uberlândia.

Os resultados obtidos foram analisados e comparados com as fichas cristalográficas padrão JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), disponibilizadas pelo ICDD (International Center for Diffraction Data).

3.4.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FT-IR)

Com o objetivo de observar os modos vibracionais característicos dos materiais sintetizados, foram realizadas medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR). Os espectros foram obtidos em um

espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR (Perkin Elmer), com varredura na região de 4000-200 cm^{-1} . Para que as análises fossem realizadas foi utilizado o acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante, no qual foi depositada a amostra em pó. O equipamento está localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) que pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) do IQ-UFU.

3.4.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

Espectros vibracionais de espalhamento Raman foram obtidos com o intuito de observar os modos vibracionais característicos das amostras e contribuir na determinação da influência da presença dos compostos de carbono, óxido de grafeno e nanotubos de carbono, no hexacianoferrato de zinco. As medidas foram obtidas em um microscópio LabRAM HR Evolution (Horiba Scientific), utilizando o software LabSpec 6. O laser empregado foi de íons argônio Ar^+ ($\lambda = 532$ nm), com incidência de 25% em relação a faixa 4000-200 cm^{-1} . O equipamento pertence ao Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores – LNMIS do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

Para a plotagem dos espectros e cálculo da área das bandas D e G foi utilizado o software Origin 8.5, e a ferramenta de ajuste de curvas não-lineares utilizou o método de Lorentz.

3.4.4 Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (UV-Vis)

Com o objetivo de calcular os valores de *band-gap* dos compostos sintetizados foram obtidos espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis em um espectrofotômetro da fabricante Agilent modelo Cary 5000 UV-vis NIR equipado com o acessório DRA-2500. A região escolhida foi de 200-2500 nm e as amostras analisadas em forma de pó a temperatura ambiente. As medidas foram feitas no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP) da UFU.

3.4.5 Determinação da área superficial pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Para a determinação da área superficial foi empregado o método Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio no estado gasoso. O equipamento

e software utilizados foram NOVATouch e QuantachromeTouchWin (versão 1.1), respectivamente.

O tratamento prévio das amostras, com objetivo de remover água e gases adsorvidos, foi realizado a 70 °C pelo período de 98 h. Já para a obtenção das isotermas de adsorção-dessorção a temperatura utilizada foi de -196 °C.

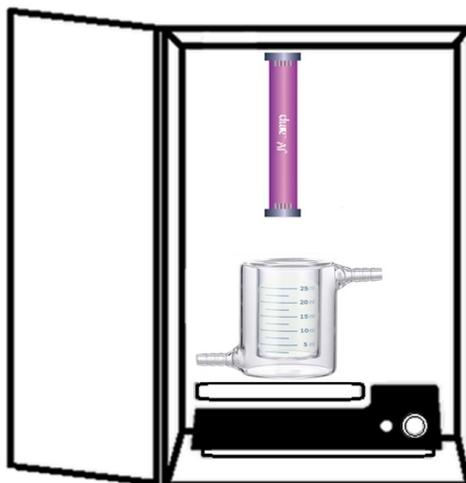
3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

Para que fossem obtidas as imagens de microscopia eletrônica foi utilizado um equipamento modelo Vega 3 da fabricante TESCAN operado a 20 kV empregando um detector de elétrons secundários em conjunto com um detector EDX (Oxford Instruments, Bucks, Inglaterra). Para aquisição dos espectros foi empregada a voltagem de 10 kV. As medidas foram realizadas no LMIQ-UFU.

3.5 Experimentos fotocatalíticos

O processo de degradação fotocatalítica do paracetamol foi conduzido em um reator de quartzo com capacidade de 25 mL pelo período de 15 minutos, sob agitação magnética constante, e como fonte de radiação foi empregada uma lâmpada UVA 25 W (Empalux). A solução aquosa utilizada para o experimento de fotocatalise consistia em paracetamol 20 mg L⁻¹ e H₂O₂ 1,0 mmol L⁻¹. Durante o processo de fotodegradação foram retiradas alíquotas de 5,00 mL da dispersão em intervalos pré-determinados de 1, 3, 5, 10 e 15 minutos, com a reação sendo interrompida pela adição de Na₂SO₃ (1,0 mol L⁻¹) em excesso, garantindo a remoção total do peróxido residual. O fotocatalisador sólido foi separado por filtração utilizando uma membrana de nylon (FilterPro 0,22mm).

Figura 5. Representação da instrumentação utilizada no processo de fotocatalise.



Visando obter o melhor desempenho dos catalisadores, foram realizados três planejamentos fatoriais com o ponto central em triplicata, nos quais foram estudados a influência do valor de pH da solução e a massa de compósito empregada. Deste modo foi escolhido para cada composto (HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC) um parâmetro de pH e massa para sua aplicação como fotocatalisador.

3.6 Determinação analítica da degradação do Paracetamol

3.6.1 Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (CLAE-DAD)

Para determinar a eficiência do processo de fotocatalise a concentração do fármaco foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência, os cromatogramas foram obtidos em um cromatógrafo da fabricante Shimadzu (Kyoto – Japão) equipado com coluna C18 fase reversa (5 μm , 250 x 4,60 mm – Discovery® HS), bomba LC-10AD, detector UV SPD-10^a, central de controle SCL-10A e injetor manual Rheodyne (volume de injeção de 20 μL), e o sistema operou com vazão de 1,0 mL min^{-1} e temperatura da coluna 35 $^{\circ}\text{C}$. Para a análise dos dados foi utilizado o software CLASS VP.

Como fase móvel a mistura metanol:água pH = 2,5 (50:50, v/v) foi utilizada. O tempo de retenção foi de 3,1 minutos e o comprimento de onda monitorado foi de 243 nm.

Foram preparadas curvas de calibração a partir de padrões, com a porcentagem de degradação calculada por meio da Equação 1:

$$\% \text{ Remoção ou Degradação} = 100 - \left(\frac{C_f \times 100}{C_o} \right) \quad 1$$

Onde: C_o : concentração inicial e C_f : concentração final.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos compósitos

4.1.1 DRX

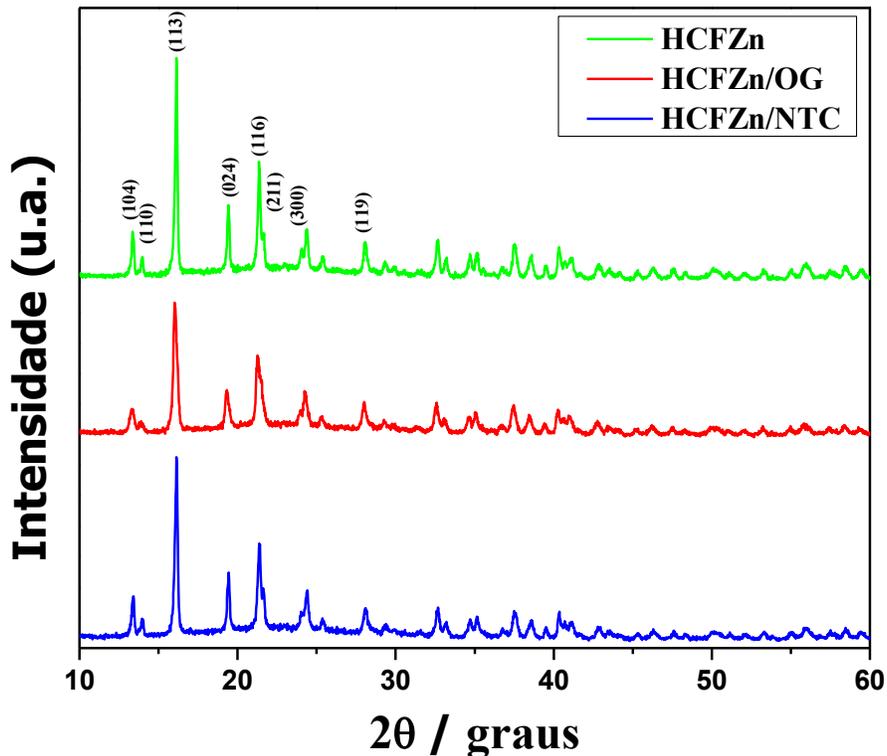
Os difratogramas obtidos para os três materiais sintetizados são apresentados na Figura 6. É possível observar que em todas as amostras sintetizadas há ordem a longa distância, o que demonstra a cristalinidade dos materiais. Pode-se observar também que, de acordo com os picos existentes, o HCFZn, o HCFZn/OG e o HCFZn/NTC compartilham a mesma estrutura cristalina, indexada a fórmula $Zn^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ (JCPDS # 38-0688),³³ que corresponde à fase romboédrica do hexacianoferrato de zinco. A prevalência da fase romboédrica se dá devido ao tratamento térmico realizado no processo de síntese, removendo as moléculas de água presentes na amostra, causando assim a conversão da fase ortorrômbica para a romboédrica.

Visando estimar o tamanho do cristalito das amostras empregou-se a Equação de Debye-Scherrer (Eq.2):

$$D = k\lambda\beta\cos\theta \quad 2$$

Na qual D representa o tamanho médio do cristalito, k é a constante relacionada a morfologia do material, λ é o comprimento de onda dos raios X, β é a largura a meia altura do pico mais intenso (100%) e se refere ao plano 113, e θ representa o ângulo de Bragg. Os valores encontrados foram de 52,4 nm para o HCFZn, 29,4 nm para o HCFZn/OG e 41,9 nm para o HCFZn/NTC; tais resultados indicam que a presença dos materiais de carbono induz certa redução no tamanho do cristalito, tal comportamento pode estar relacionado com a atuação do óxido de grafeno e dos nanotubos de carbono como sítios de nucleação e crescimento.⁶⁵

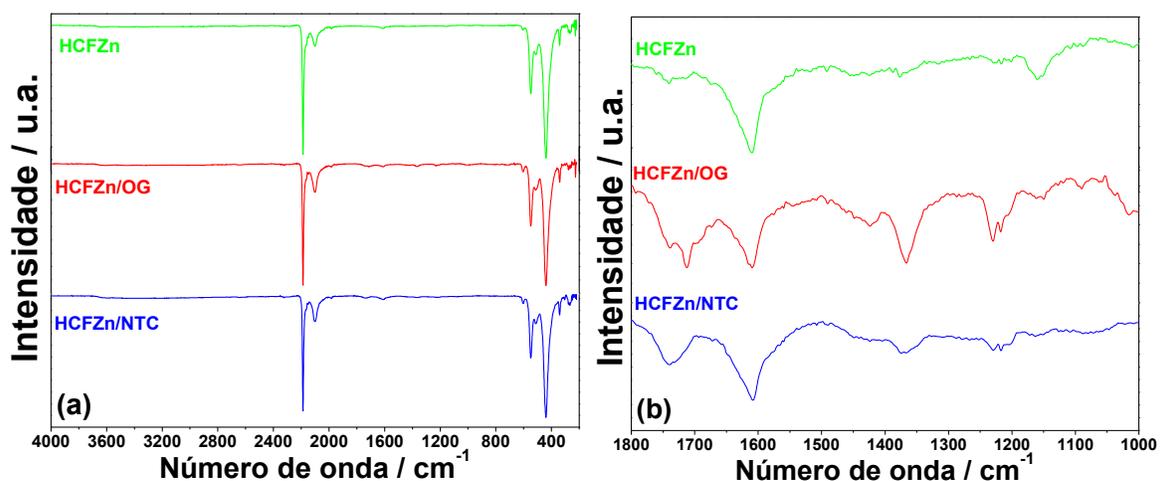
Figura 6. Difratogramas de raios X do HCFZn, o HCFZn/OG e o HCFZn/NTC.



4.1.2 FT-IR

Espectros no infravermelho foram obtidos para os três materiais, e com isto foi possível observar a estrutura organizacional a curto alcance. Para os hexacianoferratos de zinco, os espectros de IV são constituídos por três sinais majoritários que se originam dentro da unidade octaédrica $[M(CN)_6]$, portanto pode-se observar as bandas de interesse. Os modos vibracionais citados são $\nu(CN)$, $\delta(MCN)$ e $\nu(MC)$, e além deles também são observados modos relacionados à presença de água na estrutura, $\delta(HOH)$.

Figura 7. Espectros de FT-IR (a) e espectros ampliados na região 1800-1000 cm^{-1} (b).



Quando é feita a comparação entre as vibrações nos espectros das amostras, pode-se notar que não ocorre uma mudança expressiva na posição das bandas indexadas (Figura 7-a) ao hexacianoferrato de zinco, apresentadas na Tabela 2, o que indica que as estruturas dos três materiais são semelhantes. Tais resultados corroboram os dados obtidos por DXR.

Ao expandir os espectros na região 1800-1000 cm^{-1} (Figura 7-b) é possível notar a presença de bandas associadas aos estiramentos C-O e C=O (Tabela 2) presentes nos compósitos HCFZn/OG e HCFZn/NTC. Isto se dá devido a presença de grupos funcionais oxigenados nas respectivas estruturas carbonáceas, sendo que a intensidade destas bandas é maior para o composto contendo NTCs, o que pode estar relacionado com a redução parcial de grupos oxigenados do OG durante a síntese do compósito. Além das citadas anteriormente, pode-se observar também uma banda em 1228 cm^{-1} que está relacionada à vibração C=C nos materiais de carbono.⁶⁶

Tabela 2. Frequência (em cm^{-1}) das bandas de absorção observadas para o estudo dos compósitos sintetizados.^{67, 68}

Amostra	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\delta(\text{Fe-CN})$	$\nu(\text{FeC})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta(\text{HOH})$
HCFZn	2187/ 2101	553	439	---	---	1608
HCFZn/OG	2187/ 2101	553	439	1366	1711/ 1738	1608
HCFZn/NTC	2187/ 2101	553	439	1366	1711/ 1738	1608

4.1.3 Espectroscopia Raman

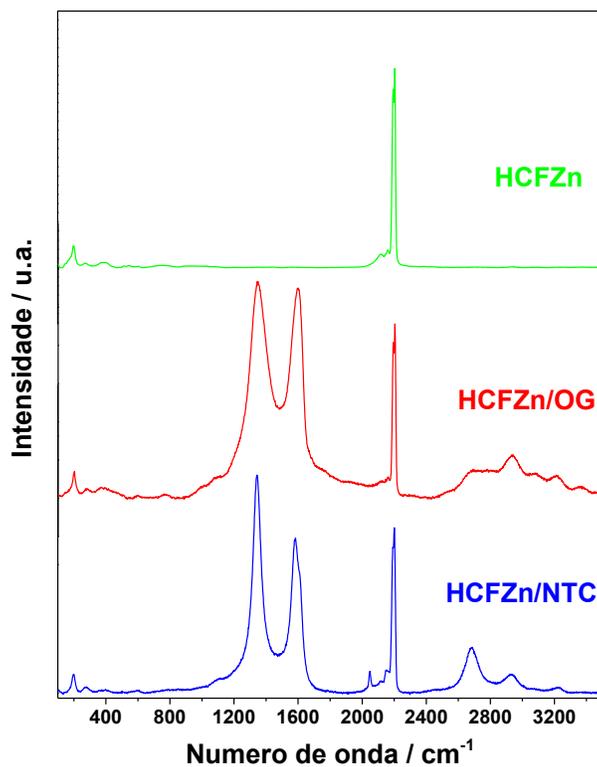
Os espectros Raman das amostras foram obtidos empregando laser verde de comprimento de onda igual a 532 nm (Figura 8), com o objetivo de atestar a presença dos nanomateriais de carbono nos compostos sintetizados. Uma vez que esta técnica é mais sensível ao estiramento C=C quando comparada a espectroscopia no IV. A técnica foi utilizada também para que a estrutura do HCFZn fosse melhor estudada por meio da análise das bandas correspondentes ao estiramento C≡N.

Para os compósitos HCFZn/OG e HCFZn/NTC pode-se observar bandas atribuídas aos materiais carbonáceos em 1342, 1590, 2681 e 2933 cm^{-1} , e são indexadas às bandas D, G, 2D e D+G, respectivamente, confirmando a presença de OG e NTC nos compósitos sintetizados. A banda D, centrada em aproximadamente 1342 cm^{-1} , é atribuída ao modo de respiração dos átomos de carbono nos anéis aromáticos do esqueleto grafítico. Esta banda é uma banda não permitida e sua ocorrência indica a presença de defeitos, tais como ligações incompletas, heteroátomos e grupos funcionais. Nos espectros de ambos os compósitos, HCFZn/OG e HCFZn/NTC, a banda D apresenta alta intensidade, o que pode ser relacionado com a presença de defeitos e ou grupos funcionais oxigenados^{69, 70} no OG e NTCs utilizados para a síntese, uma vez que os NTCs foram submetidos ao processo de funcionalização para que possuísse melhor dispersão em água.

A banda G, na região de 1590 cm^{-1} , corresponde aos modos de simetria E_{2g} e está relacionada ao estiramento da ligação do tipo sp^2 nas folhas do OG e nas paredes dos NTCs. A banda 2D (também chamada de G'), centrada em 2681 cm^{-1} , tem origem em um espalhamento Raman de segunda ordem, atribuída a um sobretom da banda D, e pode ser associada a organização no plano do grafeno.⁷¹

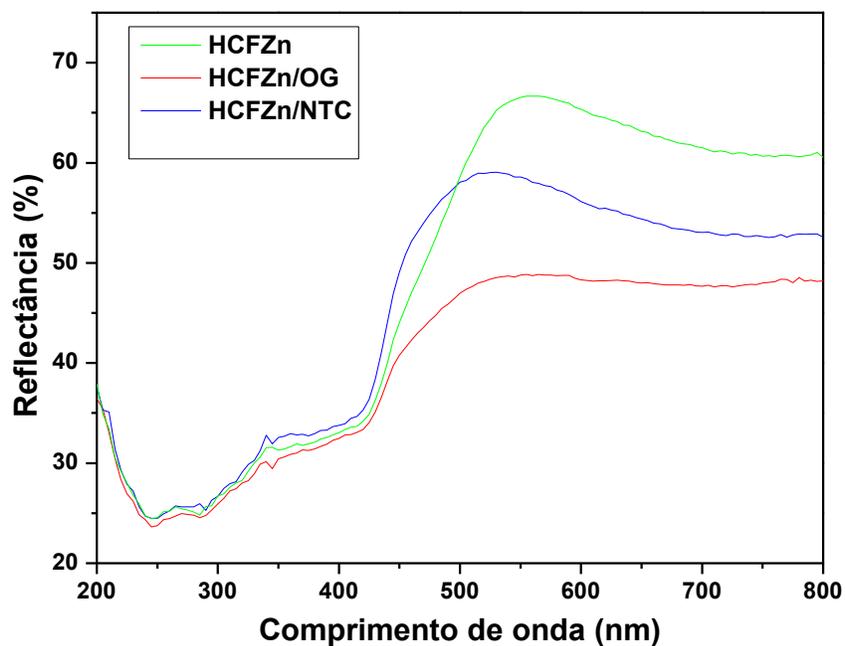
As bandas atribuídas a estrutura do HCFZn estão presentes em 199 e 278 cm^{-1} ($\delta\text{Fe-CN}$), 385 cm^{-1} ($\nu\text{Fe-C}$) e em 2116, 2161 e 2204 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C≡N.⁷² As bandas em menores números de onda são indexadas ao estiramento C≡N relacionado ao Fe^{2+} , já a banda em 2191 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C≡N relacionado ao Fe^{3+} . Desta forma, os espectros para todos os compostos apresentam uma predominância de íons férricos, o que corrobora com os resultados obtidos por DRX.

Figura 8. Espectros Raman utilizando o laser de $\lambda= 532$ nm.



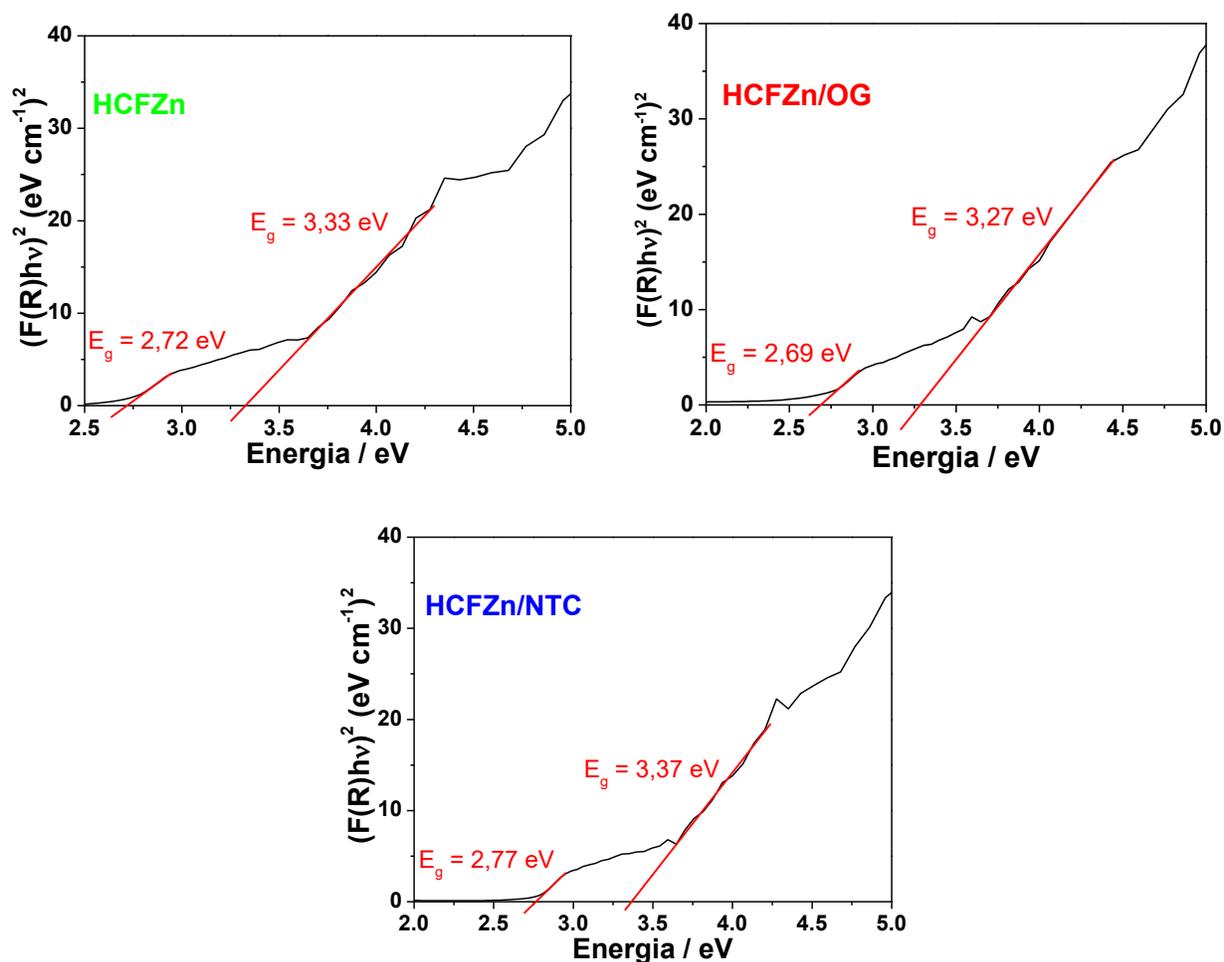
4.1.4 UV-Vis

Figura 9. Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis.



Os dados obtidos por reflectância difusa na região do UV-Vis (Figura 9) foram analisados utilizando o método Kubelka-Munk, e os resultados foram extrapolados com a equação de Tauc,^{73, 74} na qual foi possível obter os valores de *band-gap* ótico (Figura 10) por meio da extrapolação da parte linear da curva. É importante ressaltar que os valores de *band-gap* obtidos para os compostos sintetizados (3,33, 3,27 e 3,37 eV) são muito altos quando comparados aos hexacianoferratos reportados na literatura, que apresentam valores por volta de 1,1 eV.^{75, 76} O alto valor de *band-gap* dos compósitos pode contribuir para a aplicação como fotocatalisadores, pela possibilidade da minimização do efeito de recombinação elétron/buraco. Há também a presença de um segundo *band-gap* na região de 2,7 eV, que pode ser com uma pequena quantidade de ferro em um diferente estado de oxidação, neste caso o Fe²⁺.⁷⁷

Figura 10. Espectro de $(F(R)h\nu)^2$ em função da energia (eV) para as amostras de HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC.



4.1.5 BET

Os valores de área superficial dos compostos também foram analisados, uma vez que uma alta área superficial pode promover mais contato entre as moléculas a serem oxidadas e o catalisador, aumentando a produção de radicais hidroxila, ou promover a aproximação de buracos gerados no catalisador e o composto alvo, promovendo assim um processo de degradação mais efetivo. Os resultados obtidos pela análise de BET mostraram que os compostos possuem valores altos de área superficial quando comparados a outros materiais baseados em hexacianoferratos existentes na literatura (Tabela 3). Deve-se notar que a presença dos materiais de carbono causou uma redução na área superficial dos compósitos, o que pode estar relacionado com um bloqueio dos poros do hexacianoferrato de zinco.

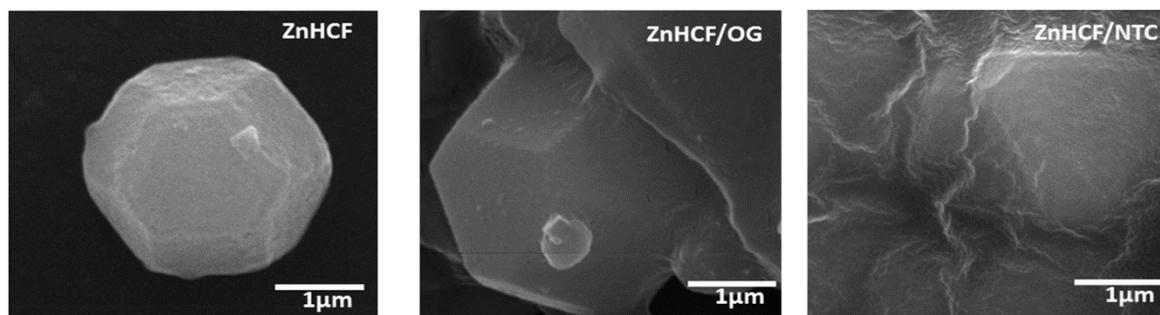
Tabela 3. Comparação da área superficial específica dos compósitos sintetizados e diferentes catalisadores metálicos descritos na literatura.

Material	Área superficial (m² g⁻¹)	Referência
HCFZn	896	Presente trabalho
HCFZn/OG	692	Presente trabalho
HCFZn/NTC	473	Presente trabalho
HCFZn/MCM-41 (silica)	585	78
Fe ₂ O ₃ /HCFZn	343.43	79
TiO ₂ /HCFZn	118.15	80
ZnO/HCFZn	113.91	81
K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ .9H ₂ O	108.7	82
K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ .9H ₂ O	50.9	83
Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	26.8	84

4.1.6 MEV e EDS

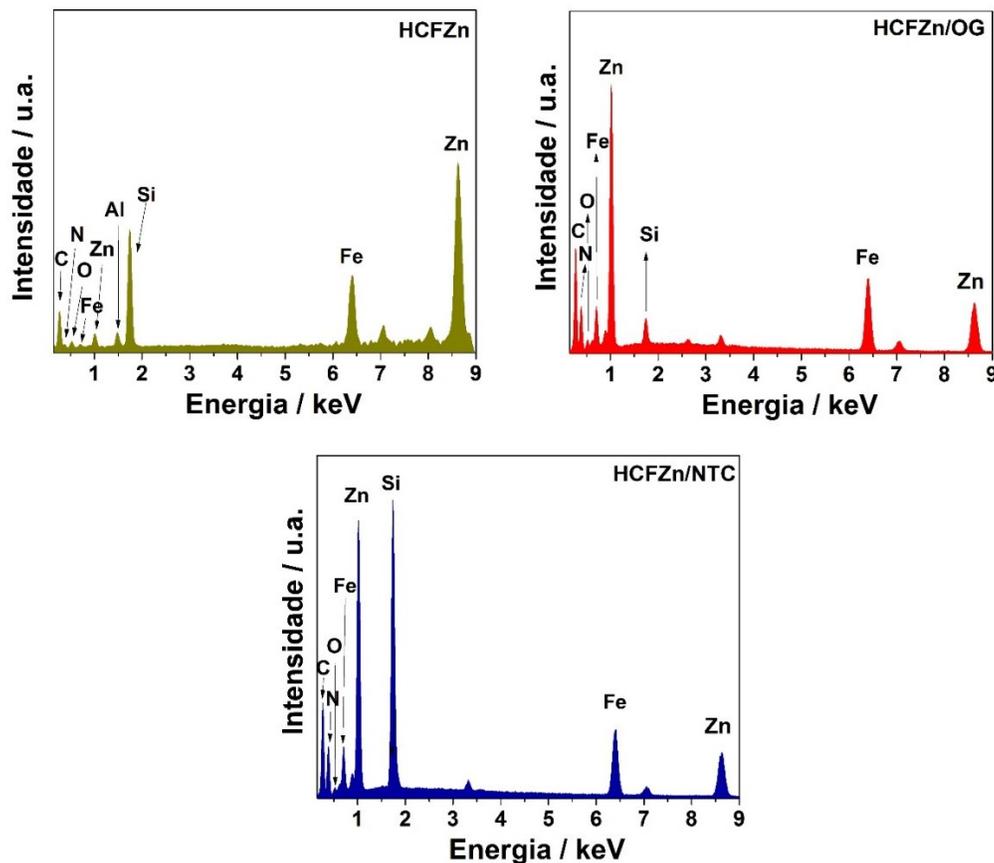
As imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para os três compostos sintetizados (Figura 11) apresentaram diferentes morfologias e tamanhos. Para o HCFZn foi observado a morfologia de um octaedro truncado com micropartículas de tamanho aproximado de 2,0 μm e alta homogeneidade. Para o HCFZn/OG foi observado a mesma morfologia que o HCFZn, no entanto houve uma redução no tamanho das partículas, foi observado também a dispersão homogênea das partículas ao longo das camadas de óxido de grafeno. Já para o HCFZn/NTC foram observadas partículas de tamanho aproximado de 1,5 μm e morfologia tetraédrica uniformemente distribuídas em uma rede de nanotubos de carbono. Foi evidenciado pelo método de análise que a presença dos materiais de carbono induz a redução do tamanho das partículas.

Figura 11. MEV dos três compostos sintetizados: HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC.



Os espectros obtidos por EDS (Figura 12) revelaram a presença de picos característicos dos elementos que constituem a estrutura do hexacianoferrato de zinco e dos materiais de carbono. O sucesso da síntese pode ser atestado pela análise da correlação entre os picos de carbono e ferro (I_C/I_{Fe}). Sendo que a correlação foi de 0,49; 0,88 e 1,76 para os compostos HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC, respectivamente. O que indica o aumento da quantidade de carbono nos compósitos devido a presença do óxido de grafeno e dos nanotubos de carbono.

Figura 12. Espectros de EDS.



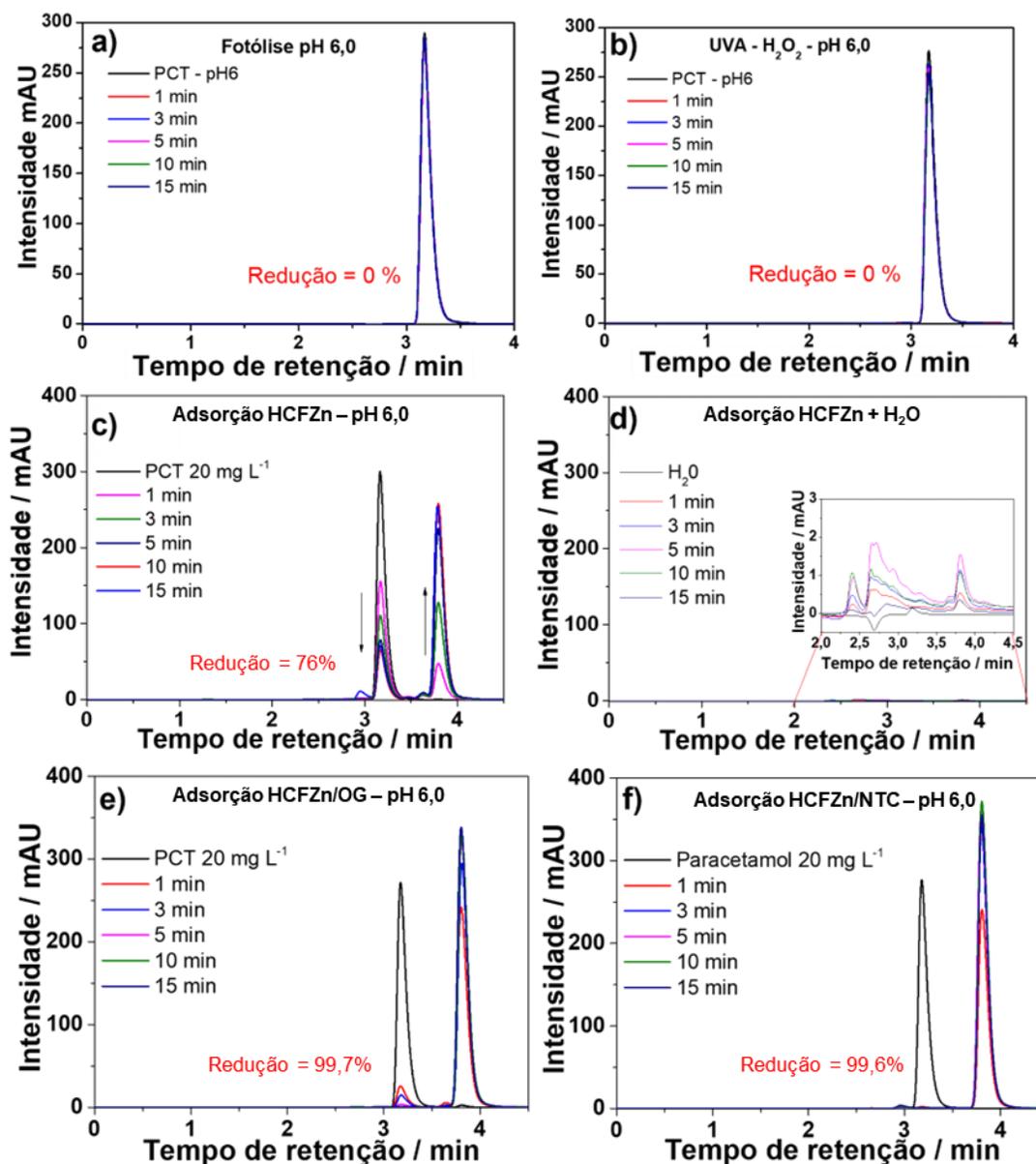
4.2 Experimentos fotocatalíticos

4.2.1 Experimentos de controle

Foram realizados experimentos de controle com o objetivo de medir a porcentagem de degradação do paracetamol em condições pré-determinadas antes de avaliar a atividade fotocatalítica dos compósitos sintetizados, sendo estas condições: (1) solução de paracetamol sob radiação UVA sem o emprego de fotocatalisador (fotólise); (2) solução de paracetamol sob radiação UVA com adição de H_2O_2 sem o emprego de fotocatalisador; (3) solução de paracetamol com emprego do fotocatalisador sem radiação e sem adição de H_2O_2 (adsorção). Os resultados mostrados na Figura 12 revelam que: para os experimentos sob a condição (1) não houve degradação do paracetamol (Figura 13-a); para os experimentos sob a condição (2) também não foi observada uma queda na concentração do paracetamol, ou seja, redução de 0% na altura do

pico (Figura 13-b). A terceira condição, correspondente ao processo de adsorção do paracetamol nos compósitos aplicados, é imprescindível de ser estudada, uma vez que a adsorção da molécula alvo garante um melhor contato fotocatalisador/paracetamol e faz com que o processo de fotodegradação seja mais efetivo. Por este motivo os experimentos conduzidos sob a condição (3) foram realizados utilizando os compósitos HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC na ausência de qualquer tipo de incidência luminosa. Pode-se observar que os compostos contendo materiais de carbono (Figura 13-e e Figura 13-f) apresentam um maior poder de adsorção quando comparados ao HCFZn, sendo 99,7% para o HCFZn/OG e 99,6% para o HCFZn/NTC, enquanto o HCFZn apresenta a capacidade de adsorção cerca de 76%. É reportado na literatura que devido à alta área superficial e estrutura porosa, materiais baseados em carbono apresentam alto poder de adsorção, e por isso eles têm sido utilizados como adsorventes para poluentes orgânicos.⁸⁵ A presença de defeitos e grupos funcionais na superfície do grafeno podem promover interações específicas entre adsorvente e adsorbato, seja por meio de empilhamentos π - π , eletrostática, interações de Van der Waals, ou ligações de hidrogênio. A presença de defeitos pode ser considerada a principal razão do alto poder de adsorção do compósito HCFZn/OG, uma vez que foi comprovada uma alta quantidade de defeitos na estrutura do óxido de grafeno por meio da espectroscopia Raman (Figura 8).

Figura 13. Experimentos de controle medindo a redução na concentração do paracetamol (20 mg L⁻¹). (a) Fotólise; (b) UVA/H₂O₂ sem adição de fotocatalisador; (c) Adsorção – HCFZn (pH= 6); (d) Adsorção – HCFZn em água com zoom dos picos entre 2 e 4,5 min; (e) Adsorção - HCFZn/OG (pH= 6); (f) Adsorção - HCFZn/NTC (pH= 6).



4.2.2 Fotocatálise do paracetamol empregando HCFZn

Para o processo de degradação do paracetamol utilizando os compostos sintetizados neste trabalho, sob condições nas quais a concentração de H₂O₂ foi fixada a 1,0 mmol L⁻¹, a massa de

catalisador e o pH da solução, assim como suas interações são parâmetros chave que devem ser examinados com atenção. Por este motivo foi aplicado o método de Planejamento Fatorial 2^2 para estabelecer a influência destes fatores na percentagem de degradação do paracetamol.

Para realizar a construção do planejamento fatorial foram variados a massa do catalisador (1, 3 e 5 mg), e o pH da solução de paracetamol (2,0, 4,0 e 6,0), valores escolhidos de acordo com a estabilidade do hexacianoferrato de zinco, para cada um dos compósitos. O tempo de reação foi estipulado em 5 minutos, com o objetivo de determinar as melhores condições de degradação do paracetamol. Desta forma, pode-se avaliar se a presença dos materiais de carbono influencia de forma positiva ou negativa o processo. Foram conduzidos sete experimentos cobrindo determinadas combinações das variáveis importantes na reação de fotodegradação. Para que fosse realizada a análise dos resultados obtidos, foram construídas matrizes contendo os níveis mínimo, médio e máximo das variáveis, representados por -1, 0 e +1, respectivamente, sendo que o ponto médio foi realizado em triplicata, permitindo assim o cálculo do desvio experimental. A ordem na qual os experimentos foram realizados foi aleatória com o objetivo de reduzir a incidência de erros sistemáticos.

É possível observar na Tabela 4 que 5 minutos de tratamento são suficientes para que seja possível notar a tendência de degradação mais eficiente quando aplicada a combinação pH= 6 e massa de catalisador 5,0 g, obtendo-se uma resposta de 52% de degradação.

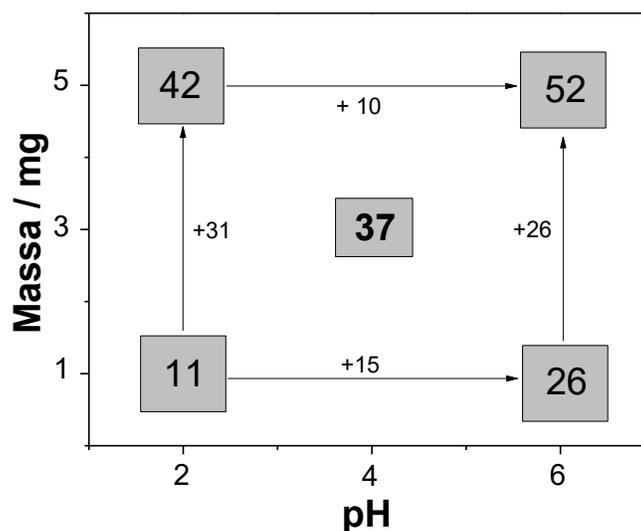
Tabela 4. Planejamento Fatorial para o HCFZn (tempo de degradação: 5 minutos).

Variável	(-)	(0)	(+)
pH	2,0	4,0	6,0
Massa de HCFZn / mg	1	3	5

Experimento	Massa de HCFZn	pH	Resposta (%)
1	-	-	11
2	+	-	42
3	-	+	26
4	+	+	52
5	0	0	36
6	0	0	37
7	0	0	38

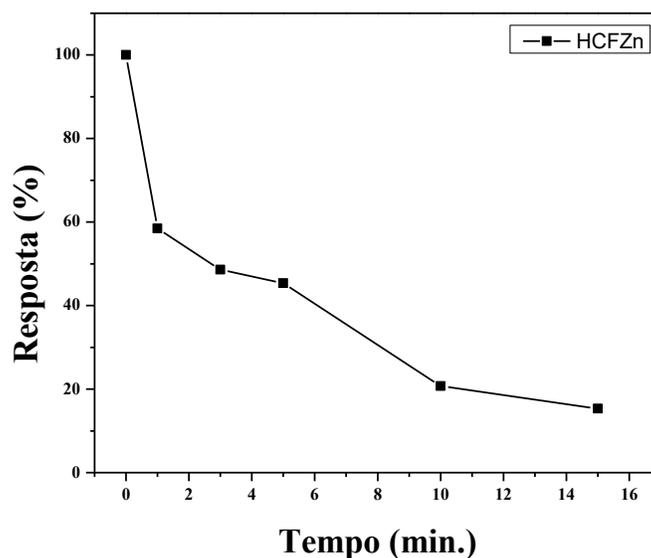
Pode-se observar que, para o HCFZn, ocorre um aumento na resposta de degradação com o aumento da massa empregada e do valor de pH, ficando esse resultado mais evidente quando observado na representação geométrica da mudança das variáveis (Figura 14). O aumento de resposta mais expressivo ocorre dos níveis inferiores de massa de catalisador (-1) para a direção dos níveis superiores (+1), e pode ser expresso matematicamente como um aumento positivo de 31% em valores de pH=2,0 e de 26% em valores de pH=6,0.

Figura 14. Gráfico da representação geométrica do planejamento fatorial 2^2 para o HCFZn.



Após definida a melhor condição para a degradação do paracetamol, $m=5$ mg e $\text{pH}=6,0$, foi realizado o estudo cinético da degradação (Figura 15). É possível observar que o HCFZn promove a degradação do paracetamol já nos primeiros minutos da reação, com redução da concentração do fármaco de 78% em 15 minutos de tratamento. Este resultado é muito expressivo, uma vez que outros métodos relatados na literatura necessitam de massas elevadas de catalisador e/ou fontes de radiação muito energéticas.⁸⁶

Figura 15. Cinética de degradação do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn. Condições experimentais: PCT 20 mg L⁻¹, H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25 mL, valor de pH=6,0, massa de HCFZn: 5,0 mg. Aliquotas de 5 mL retiradas nos tempos de 1, 3, 5, 10 e 15 minutos e filtradas em membrana de nylon 0,22 µm.



4.2.3 Fotocatálise do paracetamol empregando HCFZn/OG

O compósito HCFZn/OG foi avaliado também por meio do planejamento fatorial 2² (Tabela 5). Os resultados mostraram que há uma grande influência da massa no aumento da degradação do paracetamol, uma vez que após apenas 5 minutos de tratamento empregando 5 mg de HCFZn/OG em pH 6,0, houve uma redução de 75% da concentração do fármaco. A alta área superficial permite que mesmo com massas reduzidas de catalisador obtenha-se valores significativos de degradação.

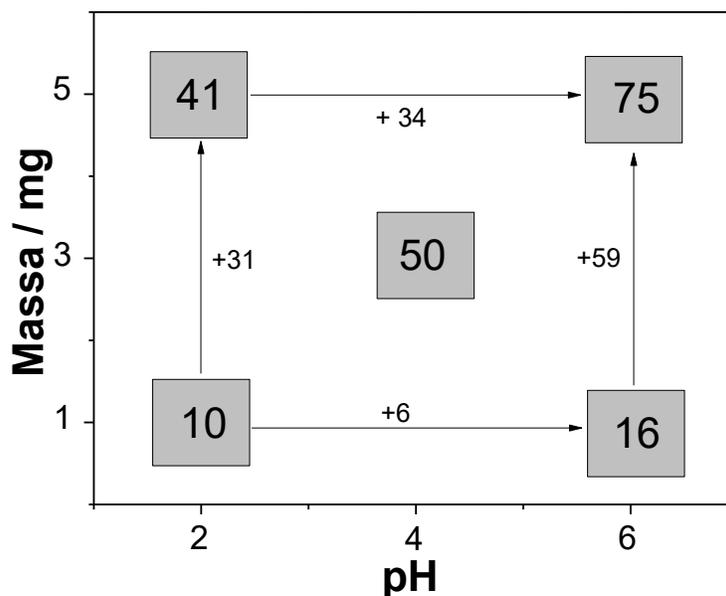
Tabela 5. Planejamento Fatorial para o HCFZn/OG (tempo de degradação: 5 minutos).

Variável	(-)	(0)	(+)
pH	2,0	4,0	6,0
Massa de HCFZn/OG / mg	1	3	5

Experimento	Massa de HCFZn/OG	pH	Resposta (%)
1	-	-	10
2	+	-	41
3	-	+	16
4	+	+	75
5	0	0	49
6	0	0	49
7	0	0	51

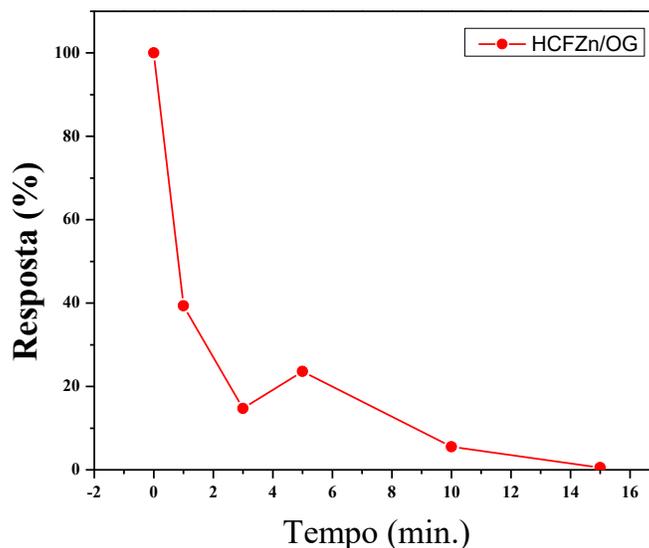
Após a análise dos resultados obtidos nos experimentos, pode-se observar que o aumento de 1,0 para 5,0 mg de massa do catalisador aumentou, em média, 45% a taxa de degradação do paracetamol, enquanto o aumento valor de pH aumentou a taxa de degradação em média 20%. O que evidencia que nos níveis superiores (+1), as condições são mais favoráveis para a degradação do paracetamol. Este comportamento é mais facilmente observado analisando a representação geométrica (Figura 16) dos efeitos das variáveis no processo de degradação.

Figura 16. Gráfico da representação geométrica do planejamento fatorial 2^2 para o catalisador HCFZn/OG.



Após definida a melhor condição para a degradação do paracetamol obtida por meio do planejamento fatorial, $m=5,0$ mg e $\text{pH}=6,0$, foi realizada a cinética de degradação empregando o compósito HCFZn/OG (Figura 17). O catalisador HCFZn/OG promoveu a fotodegradação do paracetamol de maneira muito eficiente, conforme pode-se observar, com apenas 15 minutos de tratamento foi atingindo cerca de 98% de degradação. É encontrado na literatura que materiais a base de grafeno podem auxiliar no processo de degradação devido à uma maior eficiência de absorção da luz, e conseqüentemente prevenção do processo de recombinação elétron/buraco.⁸⁷

Figura 17. Cinética de degradação do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn/OG. Condições experimentais: PCT 20 mg L⁻¹, H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25 mL, valor de pH 6,0 (pH natural do paracetamol), massa de HCFZn/OG: 5,0 mg. Alíquotas de 5 mL retiradas nos tempos de 1, 3, 5, 10 e 15 minutos e filtradas em membrana de nylon de 0,22 µm.



4.2.4 Fotocatálise do paracetamol empregando HCFZn/NTC

O composto HCFZn/NTC também foi avaliado utilizando o planejamento fatorial 2² com ponto central em triplicata (Tabela 9). A combinação do hexacianoferrato de zinco com os nanotubos de carbono promoveu a degradação do paracetamol de forma extremamente eficiente, sendo que com apenas 5 minutos de tratamento, empregando 5,0 mg de HCFZn/NTC em pH 6,0, a degradação do paracetamol foi de aproximadamente 90%.

Pode-se confirmar pelo ponto central a tendência de utilizar os níveis superiores (+1) para a massa de composto e para o valor de pH, desta forma obtendo a melhor condição para o processo de degradação do paracetamol.

Tabela 6. Planejamento Fatorial para o HCFZn/NTC (tempo de degradação: 5 min).

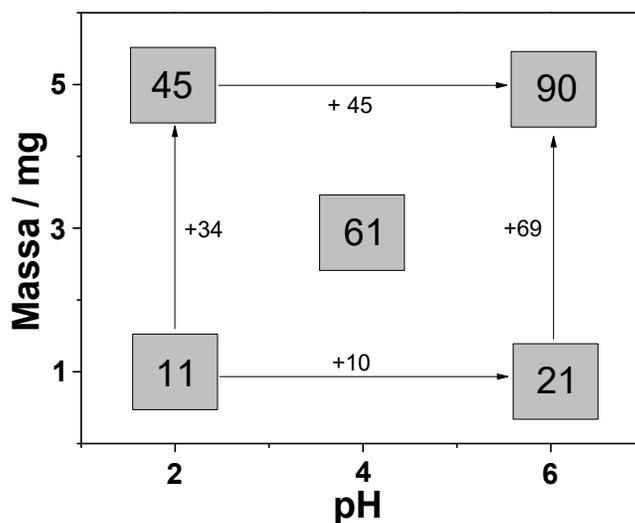
Variável	(-)	(0)	(+)
pH	2,0	4,0	6,0
Massa HCFZn/NTC / mg	1	3	5

Experimento	Massa de HCFZn/NTC	pH	Resposta (%)
1	-	-	11
2	+	-	45
3	-	+	21
4	+	+	90
5	0	0	60
6	0	0	61
7	0	0	62

Pode-se observar o aumento da taxa de degradação em 51%, em média, com o aumento da massa do catalisador de 1,0 para 5,0 mg. Há também, em média, um aumento de 27,5% da taxa de degradação quando o pH aumenta de 2,0 para 6,0. O que significa que os níveis superiores (+1) apresentam as melhores condições para a degradação do fármaco, pois quando são aplicadas as condições dos níveis superiores para valores de massa e pH, a resposta é significativa, atingindo até 90% de degradação 5 minutos de tratamento.

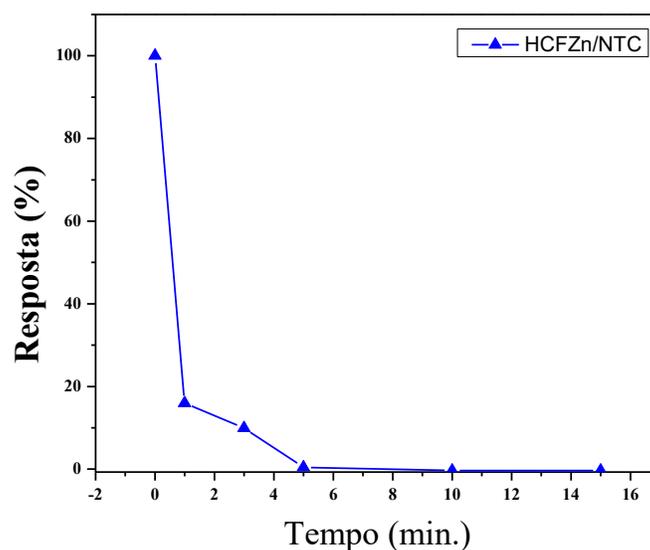
Por meio da representação geométrica do planejamento fatorial (Figura 18) pode-se visualizar melhor a influência das variáveis estudadas: quando é mantido o pH em 2,0 e o parâmetro da massa de catalisador é movido de (-1) para (+1) o aumento da resposta é de 34%, no entanto quando é mantido o pH em 6,0 e o parâmetro da massa de catalisador é movido de (-1) para (+1) o aumento da resposta é de 69%. Desta forma é possível perceber como o pH é um fator importante no processo de degradação do paracetamol quando aplicado o catalisador HCFZn/NTC.

Figura 18. Gráfico da representação geométrica do planejamento fatorial 2^2 para o HCFZn/NTC.



Após definir a melhor condição para o processo de degradação, $m= 5,0$ mg e $pH= 6,0$, foi realizado o estudo da cinética de degradação do paracetamol empregando o compósito HCFZn/NTC (Figura 19). Após o primeiro minuto de reação é notada uma redução significativa na concentração do fármaco, atestando que o HCFZn/NTC é extremamente eficiente como fotocatalisador na degradação do paracetamol, com redução de (99%) após 15 minutos de processo.

Figura 19. Cinética de degradação do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn/NTC. Condições experimentais: PCT 20 mg L⁻¹, H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25 mL, valor de pH da solução: 6,0, massa de HCFZn/NTC: 5,0 mg. Aliquotas de 5 mL retiradas nos tempos de 1, 3, 5, 10 e 15 minutos e filtradas em membrana de nylon 0,22 μm.



A alta eficiência do nanocompósito HCFZn/NTC como catalisador pode estar relacionada com uma promoção da redução no potencial de oxidação do paracetamol e conseqüente maior interação dos nanotubos de carbono com a molécula, aumentando assim a taxa de transferência de elétrons na superfície dos NTCs, facilitando a remoção do elétron do HOMO do paracetamol.⁸⁸

5 CONCLUSÕES

Com os resultados apresentados no presente trabalho pode-se atestar que a síntese proposta foi bem-sucedida. As diversas técnicas de caracterização empregadas permitiram definir parâmetros estruturais dos compostos sintetizados e comprovar a cristalinidade dos materiais, com micropartículas de estrutura romboédrica e difratograma indexado a fórmula $Zn^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$. Também foi possível observar, utilizando diferentes técnicas espectroscópicas, as bandas características do HCFZn e a presença dos materiais carbonáceos nos compósitos.

A aplicação proposta inicialmente foi realizada com sucesso, com utilização de um planejamento fatorial para a escolha dos valores de massa (5,0 mg) e valor de pH= 6 a serem utilizados na degradação do fármaco paracetamol. Foram obtidas altas eficiências de degradação utilizando os três compostos sintetizados, com valores variando de 78 a 99%. Esta eficiência pode ser explicada utilizando os resultados de área superficial específica e *band gap* dos compostos. Os nanocompósitos contendo materiais carbonáceos apresentaram um desempenho superior no processo de degradação do paracetamol, resultado esse que pode ser atribuído tanto a maior interação dos nanotubos de carbono e do grafeno com a molécula, quanto à uma maior eficiência de absorção da luz, e conseqüentemente prevenção do processo de recombinação elétron/buraco. Os resultados obtidos demonstram que é possível a aplicação dos materiais estudados como fotocatalisadores do Paracetamol.

6 Referências

- ¹ População mundial deve crescer em 2,2 bilhões até 2050 | ONU News. <https://news.un.org/pt/story/2022/06/1794212> (acessado 26 de julho de 2022).
- ² Peña-Guzmán, Carlos *et al.* Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature, **Journal of Environmental Management**, v. 237, p. 408–423, 2019. doi: 10.1016/J.JENVMAN.2019.02.100.
- ³ Karthik, V. *et al.* Recent advances in electrochemical sensor developments for detecting emerging pollutant in water environment, **Chemosphere**, v. 304, p. 135331, 2022. doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.135331.
- ⁴ Wei, Zilin *et al.* Emerging pollutant metformin in water promotes the development of multiple-antibiotic resistance in *Escherichia coli* via chromosome mutagenesis, **Journal of Hazardous Materials**, v. 430, p. 128474, 2022. doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2022.128474.
- ⁵ Malato, Sixto *et al.* Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy, **Catalysis Today**, v. 76, n. 2–4, p. 209–220, 2002. doi: 10.1016/S0920-5861(02)00220-1.
- ⁶ Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável.
- ⁷ Anderson, Katherine *et al.* Earth observation in service of the 2030 Agenda for Sustainable Development, <http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?show=aimsScope&journalCode=tgsi20#.VsXpLiCLRhE>, v. 20, n. 2, p. 77–96, 2017. doi: 10.1080/10095020.2017.1333230.
- ⁸ Perard, Edouard. Economic and financial aspects of the sanitation challenge: A practitioner approach, **Utilities Policy**, v. 52, p. 22–26, 2018. doi: 10.1016/J.JUP.2018.03.007.
- ⁹ Heberer, Thomas. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, **Toxicology Letters**, v. 131, n. 1–2, p. 5–17, 2002. doi: 10.1016/S0378-4274(02)00041-3.
- ¹⁰ Sharma, S.; Bhattacharya, A. Drinking water contamination and treatment techniques, **Applied Water Science** 2016 7:3, v. 7, n. 3, p. 1043–1067, 2016. doi: 10.1007/S13201-016-0455-7.
- ¹¹ Holm, John v. *et al.* Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic Compounds in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark), **Environmental Science and**

- Technology**, v. 29, n. 5, p. 1415–1420, 1995. doi: 10.1021/ES00005A039/ASSET/ES00005A039.FP.PNG_V03.
- ¹² Reddersen, Kirsten; Heberer, Thomas; Dünbier, Uwe. Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water, **Chemosphere**, v. 49, n. 6, p. 539–544, 2002. doi: 10.1016/S0045-6535(02)00387-9.
- ¹³ Kümmerer, Klaus. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review, **Chemosphere**, v. 45, n. 6–7, p. 957–969, 2001. doi: 10.1016/S0045-6535(01)00144-8.
- ¹⁴ Molnar, Eva; Maasz, Gabor; Pirger, Zsolt. Environmental risk assessment of pharmaceuticals at a seasonal holiday destination in the largest freshwater shallow lake in Central Europe, **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 28, n. 42, p. 59233, 2021. doi: 10.1007/S11356-020-09747-4.
- ¹⁵ Sebben, Viviane Cristina *et al.* Analytical methodology validation and stability study for serum quantification of acetaminophen, **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, v. 46, n. 2, p. 143–148, 2010. doi: 10.1590/S1676-24442010000200012.
- ¹⁶ Borges, Rosivaldo S. *et al.* AVANÇOS QUÍMICOS NO PLANEJAMENTO E DESENVOLVIMENTO DE DERIVADOS DO PARACETAMOL, **Química Nova**, v. 41, n. 10, p. 1167–1177, 2018. doi: 10.21577/0100-4042.20170282.
- ¹⁷ De, Faculdade; Farmacêuticas, Ciências. Desenvolvimento de comprimidos de paracetamol de 500 mg fabricados por compressão direta utilizando o planejamento estatístico de mistura, 2007. doi: 10.11606/D.9.2005.TDE-31082006-160216.
- ¹⁸ Neamțu, Mariana *et al.* Ozone photolysis of paracetamol in aqueous solution, <http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2013.776898>, v. 48, n. 10, p. 1264–1271, 2013. doi: 10.1080/10934529.2013.776898.
- ¹⁹ World Health Organization Model List of Essential Medicines: 21st list 2019 - World | ReliefWeb. <https://reliefweb.int/report/world/world-health-organization-model-list-essential-medicines-21st-list-2019> (acessado 25 de julho de 2022).
- ²⁰ Repositório Institucional - Universidade Federal de Uberlândia: Degradação de paracetamol empregando tecnologia oxidativa avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17572> (acessado 25 de julho de 2022).

- 21 Leyva, Elisa *et al.* A Review on Chemical Advanced Oxidation Processes for Pharmaceuticals with Paracetamol as a Model Compound. Reaction Conditions, Intermediates and Total Mechanism, **Current Organic Chemistry**, v. 22, n. 1, p. 2–17, 2017. doi: 10.2174/1385272821666171019145520.
- 22 Antunes, S. C. *et al.* Biochemical effects of acetaminophen in aquatic species: edible clams *Venerupis decussata* and *Venerupis philippinarum*, **Environmental Science and Pollution Research** **2013 20:9**, v. 20, n. 9, p. 6658–6666, 2013. doi: 10.1007/S11356-013-1784-9.
- 23 de Gusseme, Bart *et al.* Degradation of acetaminophen by *Delftia tsuruhatensis* and *Pseudomonas aeruginosa* in a membrane bioreactor, **Water Research**, v. 45, n. 4, p. 1829–1837, 2011. doi: 10.1016/J.WATRES.2010.11.040.
- 24 Chaves, Marisa de Jesus Silva; Barbosa, Sergiane Caldas; Primel, Ednei Gilberto. Emerging contaminants in Brazilian aquatic environment: identifying targets of potential concern based on occurrence and ecological risk, **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 47, p. 67528–67543, 2021. doi: 10.1007/S11356-021-15245-Y/FIGURES/3.
- 25 Corrêa, Joane M.M. *et al.* Occurrence of contaminants of emerging concern in surface waters from Paraopeba River Basin in Brazil: seasonal changes and risk assessment, **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 23, p. 30242–30254, 2021. doi: 10.1007/S11356-021-12787-Z/TABLES/4.
- 26 Matsumoto, Takuto *et al.* Programmable spin-state switching in a mixed-valence spin-crossover iron grid, **Nature Communications**, v. 5, p. 3865, 2014. [Online]. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms4865>
- 27 Wang, Yang *et al.* A reduced graphene oxide/mixed-valence manganese oxide composite electrode for tailorable and surface mountable supercapacitors with high capacitance and super-long life, **Energy & Environmental Science**, v. 10, n. 4, p. 941–949, 2017. doi: 10.1039/C6EE03773A.
- 28 Padigi, Prasanna *et al.* Prussian Green: A High Rate Capacity Cathode for Potassium Ion Batteries, **Electrochimica Acta**, v. 166, p. 32–39, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.084>.
- 29 Singh, Vijay; Major, Dan Thomas. Electronic Structure and Bonding in Co-Based Single and Mixed Valence Oxides: A Quantum Chemical Perspective, **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 7, p. 3307–3315, 2016. doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b02426.

- 30 Markovich, Inna; Mandler, Daniel. The effect of an alkylsilane monolayer on an indium–tin oxide surface on the electrochemistry of hexacyanoferrate, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 484, n. 2, p. 194–202, 2000. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00084-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00084-X).
- 31 de Tacconi, Norma R; Rajeshwar, Krishnan; Lezna, Reynaldo O. Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications, **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 16, p. 3046–3062, 2003. doi: 10.1021/cm0341540.
- 32 Heli, H; Majdi, S; Sattarahmady, N. Ultrasensitive sensing of N-acetyl-l-cysteine using an electrocatalytic transducer of nanoparticles of iron(III) oxide core–cobalt hexacyanoferrate shell, **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 145, n. 1, p. 185–193, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.11.065>.
- 33 Zhang, Leyuan *et al.* Morphology-Dependent Electrochemical Performance of Zinc Hexacyanoferrate Cathode for Zinc-Ion Battery, **Scientific Reports**, v. 5, p. 18263, 2015. [Online]. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/srep18263>
- 34 Trung, Nguyen Dinh *et al.* Synthesis, characterization, and caesium adsorbent application of trigonal zinc hexacyanoferrate (II) nanoparticles, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106772, 2021. doi: 10.1016/J.JECE.2021.106772.
- 35 Aqel, Ahmad *et al.* Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation, **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 1–23, 2012. doi: 10.1016/J.ARABJC.2010.08.022.
- 36 Castro Neto, A H *et al.* The electronic properties of graphene, **Reviews of Modern Physics**, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009. [Online]. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>
- 37 Martín, Aida; Escarpa, Alberto. Graphene: The cutting–edge interaction between chemistry and electrochemistry, **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 56, p. 13–26, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.12.008>.
- 38 Aboutalebi, Seyed Hamed *et al.* Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors, **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 5, p. 1855–1865, 2011. doi: 10.1039/C1EE01039E.
- 39 Han, Qing *et al.* Graphene/graphitic carbon nitride hybrids for catalysis, **Materials Horizons**, v. 4, n. 5, p. 832–850, 2017. doi: 10.1039/C7MH00379J.

- 40 Morales-Narváez, Eden; Merkoçi, Arben. *Graphene Oxide: Graphene Oxide as an Optical Biosensing Platform*, v. 24. 2012. doi: 10.1002/adma.201200373.
- 41 Kulkarni, Dhaval D *et al.* Graphene Oxide–Polyelectrolyte Nanomembranes, **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4667–4676, 2010. doi: 10.1021/nn101204d.
- 42 Zhou, An'an *et al.* Electrochemically reduced graphene oxide: Preparation, composites, and applications, **Carbon**, v. 191, p. 301–332, 2022. doi: 10.1016/J.CARBON.2022.01.056.
- 43 Bhattacharjee, Shovon *et al.* Graphene Modified Multifunctional Personal Protective Clothing, **Advanced Materials Interfaces**, v. 6, n. 21, p. 1900622, 2019. doi: 10.1002/ADMI.201900622.
- 44 Iijima, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon, **Nature**, v. 354, p. 56, 1991. [Online]. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/354056a0>
- 45 Peng, Bei *et al.* Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements, **Nature Nanotechnology**, v. 3, p. 626, 2008. [Online]. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.211>
- 46 Hong, Seunghun; Myung, Sung. A flexible approach to mobility, **Nature Nanotechnology**, v. 2, p. 207, 2007. [Online]. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2007.89>
- 47 Pop, Eric *et al.* Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature, **Nano Letters**, v. 6, n. 1, p. 96–100, 2006. doi: 10.1021/nl052145f.
- 48 Souza Filho, Antônio Gomes de; Fagan, Solange Binotto. Funcionalização de nanotubos de Carbono, **Química Nova**, v. 30, p. 1695–1703, 2007.
- 49 Zamora-Ledezma, Camilo *et al.* Conductivity anisotropy of assembled and oriented carbon nanotubes, **Physical Review E**, v. 84, n. 6, p. 62701, 2011. [Online]. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.84.062701>
- 50 Meng, Lingjie; Fu, Chuanlong; Lu, Qinghua. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes, **Progress in Natural Science**, v. 19, n. 7, p. 801–810, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.08.011>.
- 51 Haghi, Ahmad *et al.* Development of the poly(l-histidine) grafted carbon nanotube as a possible smart drug delivery vehicle, **Computers in Biology and Medicine**, v. 143, p. 105336, 2022. doi: 10.1016/J.COMPBIOMED.2022.105336.

- 52 Zhou, Ying; Azumi, Reiko. Carbon nanotube based transparent conductive films: progress, challenges, and perspectives, **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 17, n. 1, p. 493–516, 2016. doi: 10.1080/14686996.2016.1214526.
- 53 Mittal, M; Kumar, A. Carbon nanotube (CNT) gas sensors for emissions from fossil fuel burning, **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 203, p. 349–362, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.080>.
- 54 Eleftheriou, Cyril G *et al.* Carbon nanotube electrodes for retinal implants: A study of structural and functional integration over time, **Biomaterials**, v. 112, p. 108–121, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.10.018>.
- 55 Peng, Lian-Mao; Zhang, Zhiyong; Wang, Sheng. Carbon nanotube electronics: recent advances, **Materials Today**, v. 17, n. 9, p. 433–442, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.008>.
- 56 Priyadarshini, Monali *et al.* Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies, **Journal of Environmental Management**, v. 316, p. 115295, 2022. doi: 10.1016/J.JENVMAN.2022.115295.
- 57 Sharma, M. *et al.* TiO₂ based photocatalysis: a valuable approach for the removal of pharmaceuticals from aquatic environment, **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1–16, 2022. doi: 10.1007/S13762-021-03894-Y/FIGURES/5.
- 58 Ramasamy, Bhuvaneshwari; Jeyanthi, J.; Chinnaiyan, Prakash. Fe-TiO₂ and Ag-ZnO mediated visible light photocatalysis for atenolol and acetaminophen removal – A comparative study and modeling, **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 19, p. 100779, 2023. doi: 10.1016/J.ENMM.2023.100779.
- 59 Rani, Manviri; Shanker, Uma. Insight in to the degradation of bisphenol A by doped ZnO@ZnHCF nanocubes: High photocatalytic performance, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 530, p. 16–28, 2018. doi: 10.1016/J.JCIS.2018.06.070.
- 60 Fatima, Hira *et al.* ZnHCF@PB nanoparticles with reduced bandgap as a promising photocatalyst for the degradation of conventional and emerging water contaminants, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 631, p. 258–268, 2023. doi: 10.1016/J.JCIS.2022.11.031.
- 61 Rachna; Rani, Manviri; Shanker, Uma. Synergistic effects of zinc oxide coupled copper hexacyanoferrate nanocomposite: Robust visible-light driven dye degradation, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 584, p. 67–79, 2021. doi: 10.1016/J.JCIS.2020.09.079.

- 62 Rani, Manviri; Yadav, Jyoti; Shanker, Uma. Green Synthesized Zinc-Based Nanocomposites for Environmental Remediation, **ACS Symposium Series**, v. 1411, p. 141–163, 2022. doi: 10.1021/BK-2022-1411.CH006.
- 63 Lima, Ana P *et al.* Investigation on acid functionalization of double-walled carbon nanotubes of different lengths on the development of amperometric sensors, **Electrochimica Acta**, v. 299, p. 762–771, 2019. doi: 10.1016/j.electacta.2019.01.042.
- 64 Stefano, Jéssica S. *et al.* Electrochemical detection of 2,4,6-trinitrotoluene on carbon nanotube modified electrode: Effect of acid functionalization, **Journal of Solid State Electrochemistry** **2019 24:1**, v. 24, n. 1, p. 121–129, 2019. doi: 10.1007/S10008-019-04465-5.
- 65 Trindade Soares, Pedro Henrique; Nossol, Edson. Self-Recharging Reduced Graphene Oxide-Prussian Blue Electrodes for Transparent Batteries, **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 4, p. 2241–2249, 2019. doi: 10.1021/ACSANM.8B02122/SUPPL_FILE/AN8B02122_SI_001.PDF.
- 66 Xiong, Jiawen *et al.* The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite, **Carbon**, v. 44, n. 13, p. 2701–2707, 2006. doi: 10.1016/J.CARBON.2006.04.005.
- 67 Rodríguez-Hernández, J. *et al.* An atypical coordination in hexacyanometallates: Structure and properties of hexagonal zinc phases, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 2007. doi: 10.1016/j.jpics.2007.03.054.
- 68 Moraes, Marina Borgert; Cividanes, Luciana; Thim, Gilmar. Synthesis of graphene oxide and functionalized CNT nanocomposites based on epoxy resin, **Journal of Aerospace Technology and Management**, 2018. doi: 10.5028/jatm.v10.944.
- 69 Chen, Jianli *et al.* Engineering graphene/carbon nanotube hybrid for direct electron transfer of glucose oxidase and glucose biosensor, **Journal of Applied Electrochemistry** **2012 42:10**, v. 42, n. 10, p. 875–881, 2012. doi: 10.1007/S10800-012-0461-X.
- 70 TUINSTRA F; KOENIG JL. Raman Spectrum of Graphite, **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126, 2003. doi: 10.1063/1.1674108.
- 71 Dong, Xiaochen *et al.* Synthesis of graphene–carbon nanotube hybrid foam and its use as a novel three-dimensional electrode for electrochemical sensing, **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 33, p. 17044–17048, 2012. doi: 10.1039/C2JM33286H.

- 72 Mažeikien, Regina; Niaura, Gediminas; Malinauskas, Albertas. Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide at Prussian blue modified electrode: An in situ Raman spectroelectrochemical study, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 660, n. 1, p. 140–146, 2011. doi: 10.1016/J.JELECHEM.2011.06.022.
- 73 Kubelka, Paul; Munk, Franz. An Article on Optics of Paint Layers, 1931.
- 74 Wood, D. L.; Tauc, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972. doi: 10.1103/PhysRevB.5.3144.
- 75 Wojdeł, Jacek C.; Bromley, Stefan T. Band Gap Variation in Prussian Blue via Cation-Induced Structural Distortion, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 48, p. 24294–24298, 2006. doi: 10.1021/JP064517U.
- 76 Shanker, Uma; Jassal, Vidhisha; Rani, Manviri. Degradation of toxic PAHs in water and soil using potassium zinc hexacyanoferrate nanocubes., **Journal of Environmental Management**, v. 204, n. Pt 1, p. 337–348, 2017. doi: 10.1016/J.JENVMAN.2017.09.015.
- 77 Demiri, Sani; Najdoski, Metodija; Velevska, Julijana. A simple chemical method for deposition of electrochromic Prussian blue thin films, **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 12, p. 2484–2488, 2011. doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2011.08.021.
- 78 Vashnia, Somayeh *et al.* Zinc hexacyanoferrate loaded mesoporous MCM-41 as a new adsorbent for cesium: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 5, p. 1220–1228, 2014. doi: 10.1080/19443994.2014.924031.
- 79 Rachna; Rani, Manviri; Shanker, Uma. Enhanced photocatalytic degradation of chrysene by Fe₂O₃@ZnHCF nanocubes, **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 754–764, 2018. doi: 10.1016/j.cej.2018.04.185.
- 80 Rachna; Rani, Manviri; Shanker, Uma. Degradation of tricyclic polycyclic aromatic hydrocarbons in water, soil and river sediment with a novel TiO₂ based heterogeneous nanocomposite, **Journal of Environmental Management**, v. 248, p. 109340, 2019. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109340.
- 81 Rani, Manviri; Shanker, Uma. Insight in to the degradation of bisphenol A by doped ZnO@ZnHCF nanocubes: High photocatalytic performance, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 530, p. 16–28, 2018. doi: 10.1016/j.jcis.2018.06.070.

- 82 Rani, Manviri; Shanker, Uma. Removal of carcinogenic aromatic amines by metal hexacyanoferrates nanocubes synthesized via green process, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5298–5311, 2017. doi: 10.1016/j.jece.2017.10.028.
- 83 Jassal, Vidhisha *et al.* Green synthesis of potassium zinc hexacyanoferrate nanocubes and their potential application in photocatalytic degradation of organic dyes, **RSC Advances**, v. 5, n. 33, p. 26141–26149, 2015. doi: 10.1039/c5ra03266k.
- 84 Wang, Na *et al.* Prussian Blue Microcrystals with Morphology Evolution as a High-Performance Photo-Fenton Catalyst for Degradation of Organic Pollutants, **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 1, p. 1174–1184, 2019. doi: 10.1021/acsami.8b14987.
- 85 Fraga, Tiago J.M. *et al.* FUNCTIONALIZED GRAPHENE-BASED MATERIALS AS INNOVATIVE ADSORBENTS OF ORGANIC POLLUTANTS: A CONCISE OVERVIEW, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 1, p. 1–31, 2019. doi: 10.1590/0104-6632.20190361S20180283.
- 86 Qutob, Mohammad *et al.* A review on heterogeneous oxidation of acetaminophen based on micro and nanoparticles catalyzed by different activators, **Nanotechnology Reviews**, v. 11, n. 1, p. 497–525, 2022. doi: 10.1515/NTREV-2022-0030/ASSET/GRAPHIC/J_NTREV-2022-0030_FIG_003.JPG.
- 87 Li, Cuixia *et al.* Efficiency enhancement of photocatalytic degradation of tetracycline using reduced graphene oxide coordinated titania nanoplatelet, **Catalysis Today**, v. 350, p. 171–183, 2020. doi: 10.1016/J.CATTOD.2019.06.038.
- 88 Yadav, Mamta *et al.* Sensitive Determination of Acetaminophen in the Presence of Dopamine and Pyridoxine Facilitated by their Extent of Interaction with Single-walled Carbon Nanotubes, **Electroanalysis**, v. 31, n. 12, p. 2472–2479, 2019. doi: 10.1002/ELAN.201900178.