



SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO

Matheus F. da Costa¹; Maria Eduarda M. de Almeida¹; Luiz Diego S. Rocha²; Queli A. R. de Almeida¹; Luciana R. Marcelo¹

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil, 25050-100.

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Laboratório de Geologia Sedimentar - Lagesed, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brasil, 21941-916
matheuscosta201447@gmail.com

Palavras-Chave: Nanomateriais magnéticos, Remediação ambiental, Índigo carmim.

Introdução

A poluição dos recursos hídricos constitui um dos principais desafios ambientais contemporâneos, agravado pelo crescimento populacional e pela intensificação da atividade industrial. A Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD, 2012) estimou que a pressão sobre os sistemas hídricos tende a se tornar irreversível até 2050, caso não sejam adotadas estratégias eficazes de mitigação, em consonância com o alerta do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP, 2011). Isso porque centenas de compostos têm sido detectados nos compartimentos ambientais, incluindo as diversas fontes de água (Montagner; Vidal; Acayaba, 2017). Esses poluentes são chamados de contaminantes emergentes e são definidos como compostos químicos de uso recente ou crescente, que não são totalmente removidos pelos métodos convencionais de tratamento e que podem gerar impactos ambientais e à saúde humana (Guillen, 2022; Reddy; Yun, 2016; Singh; Nagpal; Agrawal, 2018).

Entre esses contaminantes, os corantes sintéticos merecem destaque pela ampla utilização em setores como o têxtil, farmacêutico, alimentício e cosmético. Somado ao uso extensivo, esses corantes apresentam elevada estabilidade e persistência ambiental (El-Kammah *et al.*, 2022a). Além disso, especificamente no setor têxtil, entre 5 e 20% do corante se perde durante o tingimento e é liberado no ambiente, agravando o seu potencial poluidor (Boom *et al.*, 2022; Júnior; Azevedo, 2024).

O corante índigo carmim se destaca por sua elevada aplicação industrial, sobretudo no tingimento de tecidos denim (blue jeans), além de usos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos. Classificado como um corante indigóide, apresenta alta estabilidade química, o que dificulta sua remoção por métodos convencionais e favorece a persistência ambiental (Boom *et al.*, 2022; Reddy; Yun, 2016; Singh; Nagpal; Agrawal, 2018). Em relação à toxicidade, o índigo carmim é classificado como corante tóxico devido aos seus efeitos nocivos à saúde humana quando em contato com a pele e os olhos, além de apresentar propriedades carcinogênicas (El-Kammah *et al.*, 2022b; Olas *et al.*, 2021). Considerando seu uso frequente e efeitos tóxicos em ecossistemas aquáticos, o índigo carmim é considerado um contaminante a ser tratado e/ou removido antes do lançamento de águas residuárias no meio ambiente.

Dentre as técnicas de remediação, a adsorção destaca-se como um método amplamente utilizado para a remoção de corantes de efluentes aquosos, devido à sua alta eficiência, simplicidade operacional e custo relativamente baixo. Buscando tornar o processo mais sustentável, alguns estudos avaliaram a adsorção de poluentes utilizando adsorventes provenientes de resíduos ou biomassa (Afroze; Sen, 2018; Lima, 2023). Recentemente, El-Kammah *et al.* (2022b) desenvolveram nanopartículas a partir do resíduo da extração de óleo

de sementes de *Moringa oleifera* (nMOS), alcançando uma capacidade de adsorção de 60,24 mg/g para o índigo carmim e demonstrando a viabilidade de nanomateriais verdes. Contudo, até materiais promissores como o nMOS podem apresentar limitações em sua capacidade adsorptiva máxima e seletividade, indicando a necessidade contínua de se explorar novos nanomateriais com propriedades superiores.

Nesse cenário, as nanopartículas de magnetita (NP-Fe₃O₄) destacam-se tendo em vista suas propriedades físico-químicas, como superparamagnetismo, alta área superficial, estabilidade térmica e possibilidade de funcionalização, que favorecem sua aplicação em processos de adsorção (Marcelo *et al.*, 2021). Tradicionalmente, as rotas de síntese dessas nanopartículas recorrem a reagentes tóxicos e condições controladas (por exemplo, atmosfera inerte), em desacordo com os princípios da Química Verde. Como alternativa, Yamaura e Fungaro (2013) demonstraram que a precipitação e oxidação parcial de íons Fe(II) em meio alcalino constitui uma rota eficiente para a obtenção de magnetita, dispensando a utilização de atmosfera inerte e resultando em partículas de boa cristalinidade e funcionalidade. Contudo, para aplicação como adsorvente, são necessários estudos que busquem o aprimoramento do material, visando aumentar sua eficiência na remoção do poluente. Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo propor uma rota de síntese mais sustentável para o preparo de NP-Fe₃O₄ empregando o método de precipitação e oxidação parcial de Fe²⁺ seguida de tratamento térmico via micro-ondas e avaliar o potencial na adsorção do corante índigo carmim.

Material e Métodos

Para a síntese das nanopartículas de magnetita foram utilizados sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos de grau analítico, além de água deionizada. Os testes de adsorção foram realizados com o corante índigo carmim como contaminante modelo.

As nanopartículas de Fe₃O₄ foram sintetizadas pelo método descrito no trabalho de Yamaura e Fungaro (2013), com modificações. De uma forma geral, os íons ferro foram precipitados com NaOH e, posteriormente, a magnetita obtida por tratamento térmico. Inicialmente, 1,81 g de FeSO₄·7H₂O foram dissolvidos em 150,0 mL de água deionizada, com posterior adição gota a gota de solução de NaOH 2,5 mol L⁻¹ até atingir pH 11. A suspensão resultante foi irradiada em forno de micro-ondas (700 W, 2,45 GHz) por 1 min. O material foi separado magneticamente, lavado com água deionizada até pH 7, seco a 50 °C e armazenado.

A caracterização das nanopartículas incluiu difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). A análise de DRX foi realizada utilizando radiação Cu K α (λ = 1,5405 Å), no intervalo de 2 θ de 2° a 80°, com passo de 0,02°. A análise de FTIR foi efetuada na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 1 cm⁻¹, utilizando a técnica de refletância total atenuada (ATR). As imagens obtidas por MEV foram obtidas sob tensão de 20 kV, sem recobrimento metálico, com as amostras fixadas em fita de carbono condutora sobre o porta-amostra (stub). A análise por EDS foi conduzida de forma acoplada ao MEV.

A rota de síntese foi avaliada quanto à sua sustentabilidade pela Métrica da Estrela Verde (EV), construída a partir dos 12 princípios da Química Verde, servindo como indicador do caráter ambientalmente adequado do processo. A construção da EV foi realizada pelo aplicativo *Métricas de Química Verde*.

Para a avaliação das nanopartículas preparadas na adsorção do índigo carmim, foram realizados ensaios em batelada, conduzidos em temperatura ambiente e no pH natural da solução do corante (sem ajuste). Neste estudo, foi avaliado o tempo de contato necessário para

obter a maior porcentagem de remoção do corante. Em cada ensaio, 0,150 g da nanopartícula foram adicionadas a 50,0 mL de solução do corante (50 mg L^{-1}) e submetidas à agitação a 220 rpm. Foram avaliados os tempos de 5, 30, 60, 120, 150, 180 e 360 min. Em intervalos de tempo definidos, a agitação foi interrompida e o sobrenadante recolhido por meio de uma separação magnética. A concentração residual do corante na solução foi determinada por espectrofotometria UV-Vis no comprimento de onda máximo de absorção (609 nm).

Resultados e Discussão

O material obtido ao final da síntese apresentou coloração preta intensa e propriedades superparamagnéticas, evidenciadas pela sua atração imediata na presença de um ímã de neodímio, como pode ser observado na Figura 1. Esses resultados preliminares sugerem a formação de nanopartículas de óxido de ferro, compatíveis com a fase magnetita (Marcelo *et al.*, 2021).

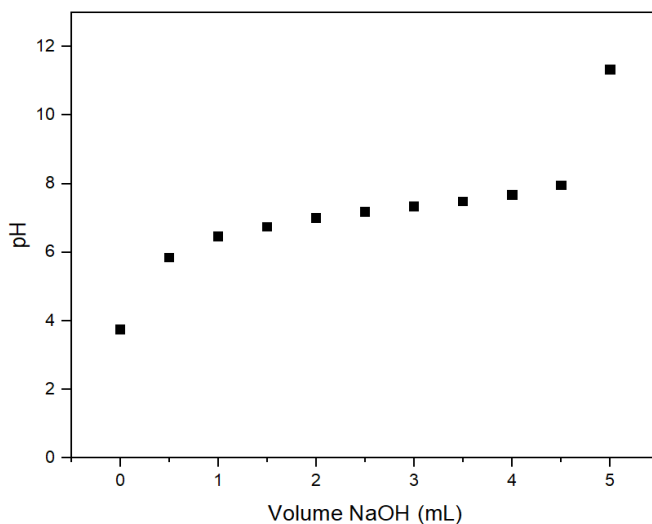
Figura 1: Nanopartículas de magnetita (NP- Fe_3O_4) sob efeito de ímã de neodímio



Fonte: Autores, 2025.

A Figura 2 apresenta a curva obtida pelo monitoramento do pH durante o processo de síntese, realizado pela adição controlada da solução de NaOH $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ à solução precursora de Fe^{2+} . Observa-se uma região de rápida elevação do pH, seguida por uma estabilização próxima ao pH 11, condição essencial para a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e subsequente formação da fase magnetita, conforme descrito por Holland (2014). O controle rigoroso desse parâmetro foi crucial para evitar a formação de fases indesejadas, como hematita ou goethita, garantindo a obtenção de um precursor adequado para o tratamento térmico via micro-ondas. Essa condição foi atingida com um volume de solução de NaOH $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ de 5,00 mL, então, foi este o volume de álcali usado na síntese.

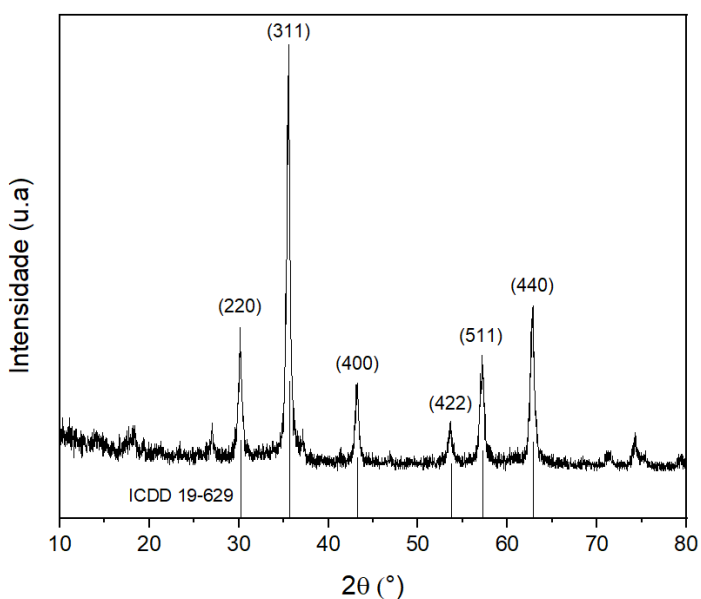
Figura 2: Curva de pH em função do volume de NaOH adicionado



Fonte: Autores, 2025.

O difratograma do material obtido (Figura 3) apresentou picos característicos da fase cristalina da magnetita, em concordância com o padrão de difração da ficha ICDD 19-629 (ICDD, 2024). Os principais planos cristalográficos (220), (311), (400), (422), (511) e (440) confirmam a formação da fase cúbica de espinélio invertido, típica da magnetita (Zanotto, 2021). A ausência de picos associados a fases secundárias, como hematita e maghemita, reforça a elevada pureza da amostra (Petcharoen; Sirivat, 2012; Souza; González, 2019).

Figura 3: Difratograma das NP-Fe₃O₄ obtidas por precipitação e oxidação parcial de Fe²⁺ seguida de tratamento térmico via micro-ondas



Fonte: Autores, 2025.

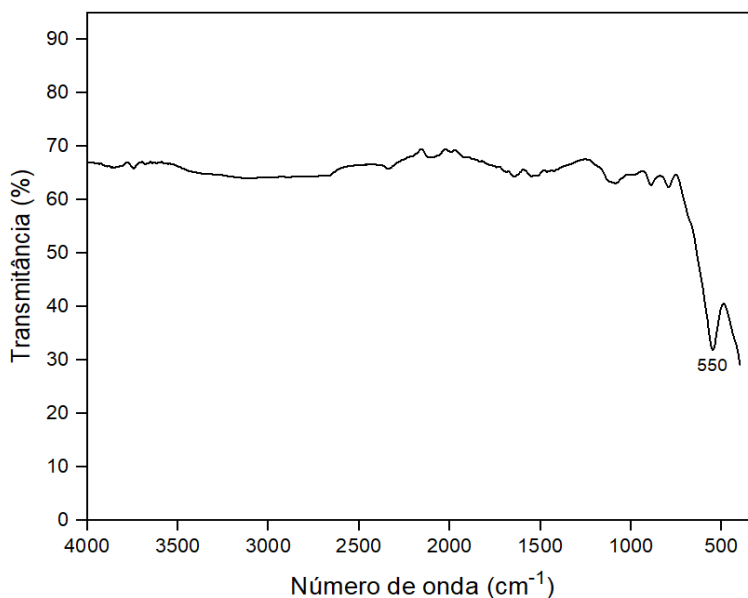
O tamanho cristalino médio foi estimado pelo pico de difração em $2\theta = 35,6^\circ$ (311), empregando a equação de Scherrer (Equação 1). O valor calculado foi de 20,7 nm, o que confirma a natureza nanométrica do material e demonstra a eficiência do método de síntese empregado. Este resultado está em concordância com valores reportados na literatura para nanopartículas de magnetita, cujo tamanho médio de cristalito variou entre 15–25 nm (Holland, 2014; Tessarolli *et al.*, 2019).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Em que: D é o tamanho médio do cristalito, K é o fator de forma (0,9), λ é o comprimento de onda da radiação ($\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$), β é a largura à meia altura do pico de difração (em radianos) e θ é o ângulo de Bragg.

O espectro de FTIR (Figura 4) apresentou a banda característica da magnetita em cerca de 550 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento Fe–O (Moreno, 2020; Ren *et al.*; 2017; Tessarolli *et al.*, 2019).

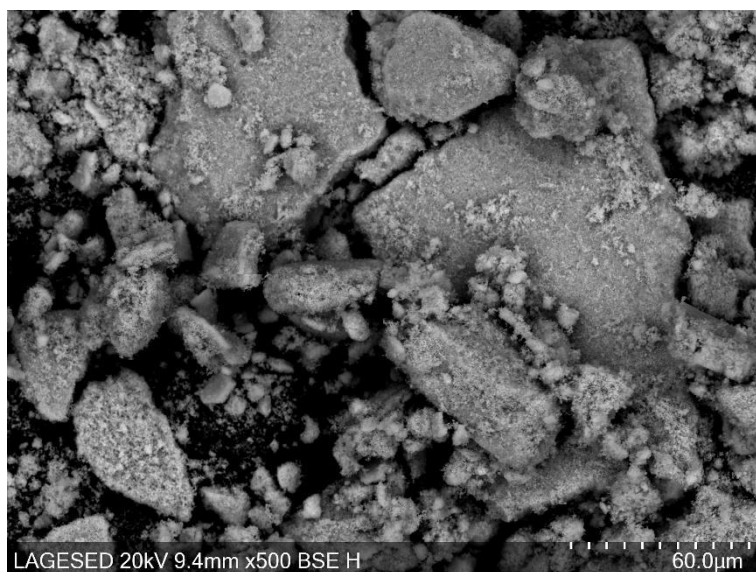
Figura 4: Espectro de FTIR das NP- Fe_3O_4 obtidas por precipitação e oxidação parcial de Fe^{2+} seguida de tratamento térmico via micro-ondas



Fonte: Autores, 2025.

A imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (Figura 5) indicou uma morfologia altamente irregular, com partículas de diferentes tamanhos e aglomeradas. É possível observar a presença de grandes blocos formados por aglomerações secundárias, recobertos por partículas menores, indicando heterogeneidade morfológica significativa. Essa característica pode favorecer a capacidade adsorptiva do material, pois aumenta a área superficial e a diversidade de sítios ativos disponíveis para interação com espécies poluentes em solução (Diephuis *et al.*, 2022; Fabre *et al.*, 2016; Pylypchuk; Kołodyńska; Kozioł, 2016).

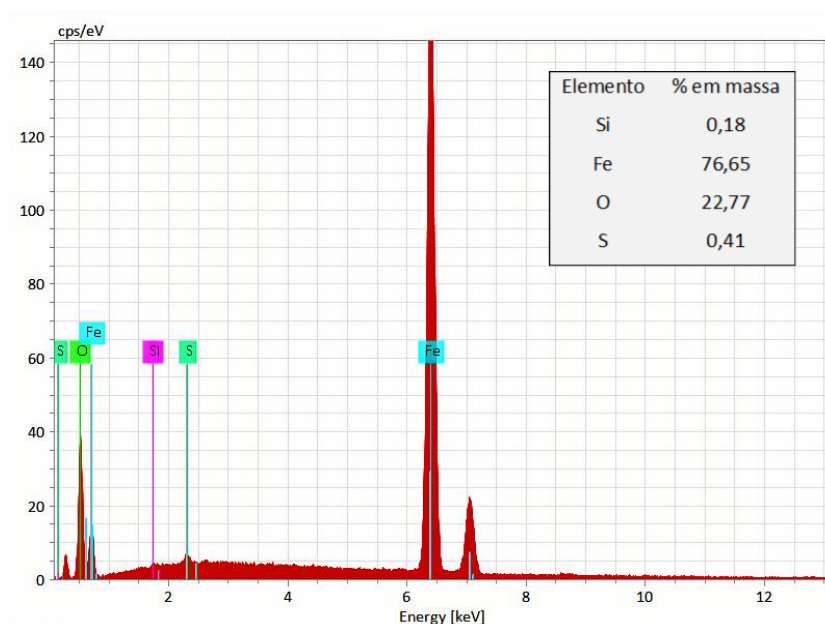
Figura 5: Imagem obtidas por MEV das NP-Fe₃O₄ obtidas por precipitação e oxidação parcial de Fe²⁺ seguida de tratamento térmico via micro-ondas



Fonte: Autores, 2025.

A análise de EDS (Figura 6) revelou a presença predominante de ferro (76,65%) e oxigênio (22,77%), em proporções compatíveis com a composição teórica da magnetita. Foram identificadas pequenas quantidades de silício (0,18%) e enxofre (0,41%), provavelmente associadas a resíduos do precursor ou do meio de síntese. A elevada fração de ferro e oxigênio reforça a pureza do material sintetizado.

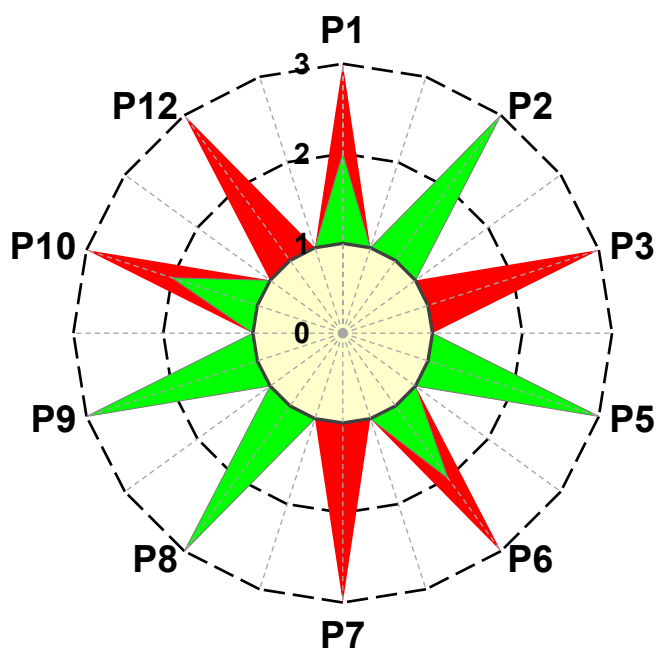
Figura 6: Espectro de EDS das NP-Fe₃O₄ obtidas por precipitação e oxidação parcial de Fe²⁺ seguida de tratamento térmico via micro-ondas



Fonte: Autores, 2025.

Com a confirmação da formação da magnetita, foi realizada a análise da veredura da rota de síntese empregada. A veredura obtida pela métrica da Estrela Verde para o método de síntese adotado foi de 55%. Ao analisar a Estrela Verde ilustrada (Figura 7), observou-se que os princípios 3 (projetar metodologias sintéticas menos perigosas), 7 (usar matérias-primas renováveis) e 12 (prevenir acidentes químicos) não foram atendidos devido ao risco associado ao uso de NaOH, enquanto os princípios 1 (prevenção) e 10 (projetar para degradação) foram parcialmente contemplados. Já os princípios 2 (economia atômica), 5 (usar solventes e auxiliares mais seguros), 8 (aumentar a eficiência energética) e 9 (usar catalisadores) foram plenamente atendidos. O uso de micro-ondas contribuiu parcialmente para o princípio 6 (minimizar o consumo energético), reduzindo o tempo de reação. Em comparação ao protocolo comumente empregado na síntese de magnetita (coprecipitação convencional), que obteve apenas 40% de veredura por utilizar reagentes mais perigosos e atmosfera inerte, o método proposto demonstrou maior veredura e viabilidade ambiental.

Figura 7: Estrela Verde obtida com os parâmetros da síntese proposta neste trabalho

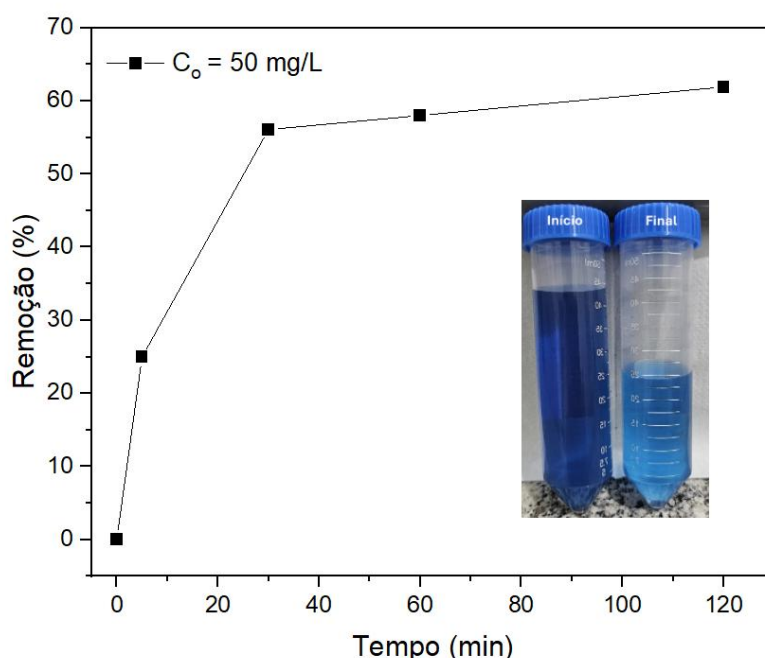


Fonte: Autores, 2025.

O estudo preliminar indicou que a nanopartícula de magnetita preparada foi capaz de adsorver o corante índigo carmim e que a porcentagem de remoção aumentou à medida que o tempo de contato aumentou, conforme a Figura 8. Verificou-se que a remoção foi rápida nos tempos iniciais, atingindo cerca de 25% nos primeiros 10 minutos e aproximadamente 55% em 30 minutos. Após esse período, o processo tende a se estabilizar, alcançando uma remoção em torno de 62% aos 120 minutos. Esse comportamento é característico de materiais com elevada densidade de sítios superficiais acessíveis, nos quais a ocupação inicial é favorecida por interações eletrostáticas entre a superfície da magnetita e as moléculas do corante (Marcelo *et al.*, 2021; Singh; Nagpal; Agrawal, 2018). A partir de 150 minutos, observou-se que as nanopartículas começaram a sofrer degradação, provocando uma perda da sua capacidade de

adsorção. Tal resultado é esperado, visto que uma das limitações do uso de nanopartículas de ferro em soluções aquosas é a sua alta reatividade em água (Marcelo *et al.*, 2021). Apesar disto, nota-se a diferença de coloração entre a solução inicial (antes do contato com o adsorvente) e a solução final após 120 minutos de agitação. Esse resultado confirma que a magnetita sintetizada apresenta potencial como adsorvente, mesmo sem etapas adicionais de modificação superficial.

Figura 8: Remoção do corante índigo carmim ($C_0 = 50$ mg/L) em função do tempo de contato utilizando as NP- Fe_3O_4 e comparação visual da solução no início e após o processo de adsorção (à direita)



Fonte: Autores, 2025.

Conclusões

O presente estudo demonstrou a viabilidade e a eficácia da síntese de nanopartículas de magnetita por uma rota mais sustentável, via oxidação parcial de Fe^{2+} seguida de tratamento térmico, que foi validada pela análise da veredura do processo. Os resultados das análises de DRX indicaram a formação da magnetita devido à presença de picos característicos dessa fase, corroborando com os resultados na análise de FTIR. A formação de nanomaterial foi confirmada pelo tamanho médio do cristalito, cujo valor foi de 20,7 nm. A microscopia eletrônica de varredura revelou a formação de aglomerados, o que é comum quando se trata de nanopartículas. A presença dos elementos ferro e oxigênio majoritariamente no espectro de EDS revelou a formação do óxido de ferro.

Verificou-se que as nanopartículas sintetizadas apresentaram capacidade significativa na remoção do corante índigo carmim, atingindo uma eficiência de adsorção de 62% em 120 minutos. A rápida cinética de adsorção inicial sugere um alto potencial de aplicação para a remediação de efluentes contendo corantes. Os resultados apresentados indicaram que o material obtido possui potencial para ser empregado em processos de remediação ambiental, apontando a viabilidade da continuação dos estudos.



Agradecimentos

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ) - Campus Duque de Caxias, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), aos laboratórios de Geologia Sedimentar (Lagesed) de Tecnologia Industrial Farmacêutica (LabTIF) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Referências

AFROZE, S.; SEN, T. K. A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 225, 2018.

BOOM, A. C. T.; FIGUEIRÓ, F. H.; SOUZA, I. F.; BENASSI, V. M.; ROA, J. P. B. Determinação da toxidez do Índigo Carmim em solo pelo método respirométrico. **Matéria**, v. 27, n. 2, 2022.

DIEPHUIS, W. R.; MOLLOY, A. L.; BOLTZ, L. L.; PORTER, T. B.; OROZCO, A. A.; DURÓN, R.; CRESPO, D.; GEORGE, L. J.; REIFFER, A. D.; ESCALERA, G.; BOHLOUL, A.; AVENDANO, C.; COLVIN, V. L.; GONZALEZ-PECH, N. I. The Effect of Agglomeration on Arsenic Adsorption Using Iron Oxide Nanoparticles. **Nanomaterials**, v. 12, n. 9, p. 1598, 2022.

EL-KAMMAH, M. *et al.* Cost-effective ecofriendly nanoparticles for rapid and efficient indigo carmine dye removal from wastewater: Adsorption equilibrium, kinetics and mechanism. **Environmental Technology & Innovation**, v. 28, 102595, 2022a.

EL-KAMMAH, M.; ELKHATIB, E.; GOUVEIA, S.; CAMSELLE, C.; ABOUKILA, E. Enhanced removal of Indigo Carmine dye from textile effluent using green cost-efficient nanomaterial: Adsorption, kinetics, thermodynamics and mechanisms. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 29, p. 100753, 2022b.

FABRE, A.; STEUR, T.; BOUWMAN, W. G.; KREUTZER, M. T.; VAN OMMEN, J. R. Characterization of the Stratified Morphology of Nanoparticle Agglomerates. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 36, 2016.

GUILLEN, R. D. M. **Água Tóxica: Contaminantes Emergentes e a Universalização do Acesso à Água de Qualidade**. 2022. 93 f. Dissertação (Mestrado em Direito) – Faculdade de Ciências Humanas e Sociais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Franca, 2022.

HOLLAND, H. **Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita e aplicação na obtenção do 99Mo de fissão**. 2014. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). **PDF-4+ 2024 (Database)**. Newtown Square, PA, USA, 2024.

JÚNIOR, W. A. G. P.; AZEVEDO, F. R. P. Corantes sintéticos e seus impactos ambientais: desafios, legislação e inovações tecnológicas sustentáveis. **Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação**, v. 10, n. 12, p. 3972–3992, 2024.

LIMA, F. S. **Avaliação da remoção de fármacos por processos adsorptivos: estudos isotérmico, cinético e termodinâmico**. 2023. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2023.

MARCELO, L. R.; GOIS, J. S.; SILVA, A. A.; CESAR, D. V. Synthesis of iron-based magnetic nanocomposites and applications in adsorption processes for water treatment: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 1295–1328, 2021.



MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

MORENO, N. S. **Síntese de nanopartículas de magnetita dopadas com íons terras raras e avaliação das propriedades magneto-ópticas**. 2021. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

OLAS, B.; BIAŁECKI, J.; URBANŃSKA, K.; BRYŚ, M. The Effects of Natural and Synthetic Blue Dyes on Human Health: A Review of Current Knowledge and Therapeutic Perspectives. **Advances in Nutrition**, v. 12, n. 6, p. 2301–2311, 2021.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (OECD). **Environmental Outlook to 2050: The Consequences of Inaction**. OECD Publishing, 2012.

PETCHAROEN, S.; SIRIVAT, A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. **Materials Science and Engineering: B**, v. 177, n. 5, p. 421–427, 2012.

PYLYPCHUK, I. V.; KOŁODYŃSKA, D.; KOZIOŁ, M. Gd-DTPA Adsorption on Chitosan/Magnetite Nanocomposites. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 168, 2016.

REDDY, D. H. K.; YUN, Y. S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification? **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 90–111, 2016.

REN, G.; WANG, X.; ZHANG, Z.; ZHONG, B.; YANG, L.; YANG, X. Characterization and synthesis of nanometer magnetite black pigment from titanium slag by microwave-assisted reduction method. **Dyes and Pigments**, v. 147, p. 24–30, 2017.

SOUZA, L. B.; GONZÁLEZ, A. H. M. Caracterização da cristalinidade e morfologia em nanopartículas de magnetita. In: **10º Seminário de Iniciação Científica**. Anais. p. 1-5. São Paulo: UNIAN, 2019.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S. Water purification by using adsorbents: a review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 11, p. 187–240, 2018.

TESSAROLLI, B. O.; SILVA, P. V.; GALLARDO, E. C.; MAGDALENA, A. G. Síntese e caracterização de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$. **Matéria**, v. 24, n. 4, p. e-12506, 2019.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). **Decoupling natural resource use and environmental impacts from economic growth**. Nairobi: UNEP, 2011.

YAMAURA, M.; FUNGARO, D. A. Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 14, p. 5093–5101, 2013.

ZANOTTO, C. **Compósitos funcionais de polímeros condutores com magnetita: síntese, caracterização e aplicação**. 2021. 82 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2021.