UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

LARISSA CICCOTTI

Preparação de catalisadores magnéticos para aplicação em fotocatálise heterogênea e ozonização catalítica heterogênea de poluentes emergentes

Versão corrigida da Tese

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
06/05/2014

LARISSA CICCOTTI

Preparação de catalisadores magnéticos para aplicação em fotocatálise heterogênea e ozonização catalítica heterogênea de poluentes emergentes

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Renato S. Freire

São Paulo

2014

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Ciccotti, Larissa
C568p Preparação de catalisadores magnéticos para aplicação em fotocatálise heterogênea e ozonização catalítica heterogênea de poluentes emergentes / Larissa Ciccotti. -- São Paulo, 2014.
201p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Freire, Renato Sanches

1. Química ambiental 2. Nanopartículas I. T. II. Freire, Renato Sanches, orientador.

540amb CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Preparação de catalisadores magnéticos para aplicação em fotocatálise heterogênea e ozonização catalítica heterogênea de poluentes emergentes"

Larissa Ciccotti

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutora em Ciências – Programa: Química.

Aprovado (a) por:

_____
Prof. Dr. Renato Sanches Freire
(Orientador e Presidente)

_____
Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos
IQ - USP

_____
Profa. Dra. Paola Corio
IQ - USP

_____
Prof. Dr. Giancarlo Espósito de Souaza Brito
IF - USP

_____
Prof. Dr. Sergio Toshio Fujiwara
UEPG

SÃO PAULO
28 de maio de 2014

Aos meus pais, Américo e Silvia,

que sempre estiveram ao meu lado...

... Sem vocês eu nada seria.

Amo muito vocês...

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Renato S. Freire, por seu empenho, suas críticas contrutivas e, principalmente, seus ensinamentos e exemplo.... Serei eternamente grata....

Ao Prof. Renato e aos colegas Raquel, Andressa, Daniela, Mariana, Luciana e Thiago pelas discussões enriquecedoras nas reuniões de grupo.

Aos Professores e colegas do Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental... muito obrigada pela amizade, pelas valiosas discussões e por toda a ajuda! Todos de alguma maneira contribuiram com o desenvolvimento deste trabalho...

Aos amigos Thiago, Rodrigo, Tatiana, Luciana e Fernando pelos ensinamentos transmitidos e pela valiosa ajuda neste trabalho.

Ao aluno de iniciação científica, Theo, pela colaboração nos experimentos.

Ao Luíz Américo pela contribuição com a parte estatística utilizada neste trabalho.

Ao Laboratório De Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP, em especial ao Alceu Totti, pela ajuda nos experimentos, pelas importantes discussões e pelo incentivo.

Ao Centro de Engenharia e Sistemas Químicos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, em especial ao Professor Antônio Carlos Teixeira e à Katia Ribeiro.

Ao Prof. Giancarlo E.S. Brito (IF-USP) pelo ensinamentos transmitidos sobre nanopartículas magnéticas que foram fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, São Paulo), em especial ao Carlos Kazuo Inoki pela ajuda e paciência durante as análises.

Ao meu amigo e eterno Professor Alexandre Saron... sem seus incentivos, ensinamentos e paixão por ensinar, possivelmente esta tese não existiria...

Ao Prof. Leandro Helgueira e aos colegas Piovan e Edna. Os ensinamentos durante a iniciação científica com certeza foram preciosos para este período de doutorado.

Ao Paulo Ceschi, o famoso vendedor de livro do IQ-USP. Obrigada pelas indicações de livros e pela rapidez em faze-los chegar em minhas mãos!

Ao Leandro, um amigo muito especial e querido... obrigada pela amizade e por sempre acreditar em mim!

Aos meus irmãos e toda minha família... por me ensinarem o verdadeiro significado e a força da palavra família... Sou abençoada por fazer parte desta família maravilhosa que eu tanto amo!!! Em especial aos meus pais, Américo e Silvia... que sempre me apoiaram e não mediram esforços para que eu pudesse estar aqui hoje... nunca esquecerei tudo o que vocês fizeram por mim...

A todos os meus familiares e amigos por respeitarem os meus períodos de isolamento e tensão decorrentes da elaboração deste trabalho.

À FAPESP pela bolsa concedida.

Ao CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro.

Por fim, gostaria de agradecer a todos os professores que tive a oportunidade de conhecer no decorrer da minha vida escolar. Todos, cada um a sua maneira, me propiciaram meios para alcançar um grande crescimento profissional e pessoal...

Muito obrigada a todos!!

"Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações."

Artigo 225 - Constituição Federal, 1988

"Pouco conhecimento faz com que as pessoas se sintam orgulhosas. Muito conhecimento, que se sintam humildes.
É assim que as espigas sem grãos erguem desdenhosamente a cabeça para o Céu, enquanto que as cheias as baixam para a terra, sua mãe."

Leonardo da Vinci

RESUMO

Ciccotti, L.; **Preparação de catalisadores magnéticos para aplicação em fotocatálise heterogênea e ozonização catalítica heterogênea de poluentes emergentes**. 2014. 201p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O presente trabalho descreve a preparação de catalisadores magnéticos para aplicação nos processos de fotocatálise heterogênea e ozonização catalítica heterogênea, visando a degradação de poluentes emergentes. Primeiramente buscou-se preparar nanopartículas magnéticas para posterior aplicação no preparo de catalisadores magnéticos de TiO_2. Diversas variáveis experimentais foram avaliadas na preparação das nanopartículas magnéticas, tais como: temperatura de reação, tempo de agitação, tempo no ultrasom, velocidade de agitação, velocidade de agitação da base, tempo de agitação do estabilizante, concentração da base e do estabilizante. A influência destes parâmetros de preparação no diâmetro hidrodinâmico e distribuição de tamanho das partículas foi avaliada por meio de um planejamento estatístico. Dependendo das condições experimentais, obteve-se materiais com um tamanho médio variando entre 11 e 36 nm e entre 23% e 77% de distribuição de tamanho. Na condição otimizada, obteve-se partículas com um tamanho médio, obtido pela técnica de espalhamento de luz dinâmico, de 18 nm e 21% de distribuição. O nanomaterial magnético foi utilizado para preparar os catalisadores híbridos Fe_3O_4@TiO_2 e Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2. Os materiais foram caracterizados por difratoemtria de raios-X (XRD), microscopia de varredura (MEV) e transmissão (TEM), espectroscopia no infravermelho (FT-IR), análise térmica (TG e DTA), espectrometria de emissão óptica (ICP-OES), medidas de área superficial (BET) e espalhamento dinâmico de luz (DLS). Os catalisadores magnéticos foram empregados na degradação dos poluentes emergentes paracetamol; 4-metilaminoantipirina (4-MAA); ibuprofeno; 17β-estradiol; 17α-etinilestradiol, e do fenol. Nos processos de degradação também variou-se o efeito do pH nas respostas dos sistemas. De maneira geral, o material Fe_3O_4@TiO_2 apresentou atividade catalítica nos processos de degradação fotoquímica e de ozonização, com desempenho similar ou, em alguns casos, superior ao TiO_2. Em relação a 4-MAA, obteve-se, em 60 minutos de tratamento, 25% de mineralização para o processo de fotólise e 66% para o processo de fotocatálise empregando Fe_3O_4@TiO_2. Para o processo de ozonização em pH 3, obteve-se, em 180 minutos de tratamento, 40 e 60% de mineralização para o processo não catalítico e o processo catalítico empregando Fe_3O_4@TiO_2, respectivamente. Os resultados utilizando-se TiO_2 foram semelhantes à ozonização não catalítica, o que demonstra o efeito positivo do núcleo magnético para a atividade do material. Assim, o material híbrido multifuncional Fe_3O_4@TiO_2 mostrou-se eficiente para a degradação de poluentes emergentes empregando-se os processos de fotocatálise e de ozonização catalítica heterogênea, possibilitando uma adicional praticidade de separação do meio de tratamento.

Palavras-chave: nanopartícula magnética, catalisador magnético, fotocatálise heterogênea, ozonização catalítica heterogênea, tratamento de água, poluentes emergentes.

ABSTRACT

Ciccotti, L.; **Preparation of magnetic catalysts for application in heterogeneous photocatalysis and heterogeneous catalytic ozonation of emerging pollutants**. 2014. 201p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The present work describes the preparation of magnetic catalysts for application in heterogeneous photocatalysis and heterogeneous catalytic ozonation processes, aiming the degradation of emerging pollutants. Magnetic nanoparticles were prepered as substratum of magnetic TiO_2 catalysts. Several experimental variables were evaluated in the preparation of the magnetic nanoparticles, such as temperature, stirring time, sonication time, precipitation reaction stirring speed, base addition rate, dispersion stirring time, base concentration and stabilizer percentage. The influence of these parameters on particle hydrodynamic diameter and size distribution were measured by a statistical design. Depending on the experimental conditions, materials with an average size ranging between 11 nm and 35 nm and distribution between 23% and 77% were obtained. In the optimum preparation conditions, Fe_3O_4 magnetic particles with a hydrodynamic diameter of 18 nm and 21% distribution were obtained. The magnetic nanomaterial was used to prepare the hybrid catalysts Fe_3O_4@TiO_2 and Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2. The prepared materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FEG-SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric (TG), differential thermal analysis (DTA), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), BET specific surface area and dynamic light scattering (DLS). The magnetic catalysts were employed in the degradation of the emerging pollutants paracetamol; 4-methylaminoantipyrin (4-MAA); ibuprofen; 17β-estradiol; 17α-ethinyl estradiol, and phenol. In the treatment processes the effect pH on the systems was also varied. In general, the material Fe_3O_4@TiO_2 showed catalytic activity in the processes of photochemical degradation and ozonation, with performance similar or, in some cases, superior to TiO_2. For example, the 4-MAA mineralization, after 60 minutes of treatment, by the photolysis process reached a maximum value of 25%. In the same treatment time by the photocatalytic process using Fe_3O_4@TiO_2 it was obtained 66% of 4-MAA mineralization. For the ozonation process, in pH 3, after 180 minutes of treatment, 40% of 4-MAA mineralization was achieved by non-catalytic method. On the other hand, in the same treatment time employing Fe_3O_4@TiO_2, 60% of 4-MAA mineralization was obtained. In addition, for the ozonation process using TiO_2 similar results to non-catalytic ozonation were observed, which demonstrates the positive effect of the magnetic core for the activity of the catalyst. Thus, the hybrid material Fe_3O_4@TiO_2 was efficient for the degradation of emerging pollutants employing the photocatalysis and heterogeneous catalytic ozonation processes, allowing an additional practicality for separating the catalyst from the treatment medium.

Keywords: magnetic nanoparticles, magnetic catalyst, heterogeneous photocatalysis, heterogeneous catalytic ozonation, water treatment, emerging pollutants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Possíveis rotas de compostos emergentes no meio ambiente e vias de exposição humana. 27

Figura 2. Estrutura química dos compostos alvo utilizados nos ensaios de degradação. 74

Figura 3. Espectro típico de emissão da lâmpada de mercúrio sem bulbo externo, de xenônio e espectro solar. 79

Figura 4. Representação esquemática do sistema empregado no processo de ozonização. 80

Figura 5. Histogramas de distribuição de tamanho da partícula Fe_3O_4. A) preparo em meio orgânico; B) preparo em meio aquoso.....84

Figura 6. Fotografias das nanopartículas magnéticas preparadas em: A) atmosfera oxidante; B) atmosfera inerte..... 86

Figura 7. Fotografias das nanopartículas magnéticas dispersas em: A) água Mili-Q; B) etanol. 87

Figura 8. Representação de um ferrofluido estabilizado por hidróxido de tetrametilamônio. 89

Figura 9. Espectros FTIR da magnetita pura e estabilizada com TMAOH (sem etapa de calcinação). 90

Figura 10. Função de desejabilidade de cada parâmetro experimental avaliado sobre as variáveis de saída tamanho de partícula e distribuição. 93

Figura 11. Histograma de distribuição de tamanho da partícula de Fe_3O_4 preparada nas condições otimizadas. 97

Figura 12. Fotografia da solução de partículas magnética, obtida nas condições otimizadas, na presença de um imã. 98

Figura 13. Espectro de fluorescência de raio X da amostra Fe_3O_4.....99

Figura 14. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para Fe_3O_4 calcinada a 300 ºC (degas de 3 horas a 200 ºC). 100

Figura 15. Micrografias da amostra de Fe_3O_4 preparada nas condições otimizadas. A e C: mesma região da amostra com diferentes magnificações (x100 e x200); B e D: mesma região da amostra com diferentes magnificações (x100 e x250). Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. 102

Figura 16. Micrografias da amostra de Fe_3O_4 preparada nas condições otimizadas. A e B: diferentes regiões da amostra. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. 103

Figura 17. Difratograma de raios X da Fe_3O_4 com diferentes picos de difração: magnetita, maghemita cúbica e maghemita tetragonal. 104

Figura 18. Espectros de fluorescência de Raio X das amostra de TiO_2, Fe_3O_4 e Fe_3O_4@TiO_2. 106

Figura 19. Espectros FTIR das amostras de Fe_3O_4, TiO_2 e Fe_3O4@TiO_2 (sem etapa de calcinação). 106

Figura 20. Fotografia do catalisador magnético Fe_3O_4@TiO_2, em meio aquoso e na presença de um imã. 108

Figura 21. Curvas TG e DTA obtidas a 10 °C min^{-1} sob atmosfera dinâmica de N_2. A) Fe_3O_4@TiO_2; B) TiO_2. 109

Figura 22. Difratogramas de raios X das amostras de Fe_3O_4@TiO_2 calcinada; Fe_3O_4@TiO_2; TiO_2 calcinado.; TiO_2 e Fe_3O_4. O asterisco indica um pico de impureza, provavelmente Fe (II)-Fe(III) hidroxicloreto. A: anatase; B: brookita; M: magnetita. 111

Figura 23. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para TiO_2 e Fe_3O_4@TiO_2 (amostras calcinadas: degas de 3 horas a 200 ºC; amostras não calcinadas: degas de 12 horas a 70 ºC). 113

Figura 24. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para TiO_2 e Fe_3O_4@TiO_2 não calcinados (degas de 3 horas a 200 ºC). 114

Figura 25. Micrografias do TiO_2. A: não calcinado; B: calcinado a 300 ºC. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. 116

Figura 26. Micrografias da Fe_3O_4@TiO_2. A, B: não calcinados; C, D: calcinados a 300 ºC. 117

Figura 27. Micrografias da Fe_3O_4@TiO_2. A, B, C, D: não calcinados; E, F: calcinados a 300 ºC. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. 118

Figura 28. Mapa de composição elementar da Fe_3O_4@TiO_2 não calcinada: A) região utilizada para análise por MET/EDS; B) os pontos azuis representam os átomos de ferro na amostra; C) os pontos vermelhos representam os átomos de titânio na amostra. 119

Figura 29. Mapa de composição elementar da Fe_3O_4@TiO_2 calcinada a 300º. A) região utilizada para análise por MET/EDS; B) os pontos azuis representam os átomos de ferro na amostra; C) os pontos vermelhos representam os átomos de titânio na amostra. 120

Figura 30. Refletância difusa das amostras de TiO_2 e de $Fe_3O_4@TiO_2$ não calcinados e calcinados a 300 ºC. 121

Figura 31. Absorbância em função da energia das amostras de TiO_2 e de $Fe_3O_4@TiO_2$ não calcinados e calcinados a 300 ºC. 122

Figura 32. Espectros FTIR da Fe_3O_4, Fe_3O_4@SiO2, TiO_2, $Fe_3O_4@TiO_2$ e $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ (sem etapa de calcinação). 123

Figura 33. Fotografias dos catalisadores calcinados: A) TiO_2 ; B) $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$; C) $Fe_3O_4@TiO_2$. 125

Figura 34. Espectros de fluorescência de raios X das amostras: Fe_3O_4, $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ e SiO_2. 125

Figura 35. Curvas TG e DTA obtidas a 10 °C min^{-1} sob atmosfera dinâmica de N_2. A) $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, B) $Fe_3O_4@SiO_2$. 126

Figura 36. Difratogramas de raios X da amostras de $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ calcinada; $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$; TiO_2; $Fe_3O_4@SiO_2$ e Fe_3O_4. A: anatase; B: brookita; M: magnetita..... 128

Figura 37. Difratogramas das amostras de $Fe_3O_4@TiO_2$ e $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ calcinadas a 300 ºC..... 129

Figura 38. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para a $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ (amostra calcinada: degas de 3 horas a 200 ºC; amostra não calcinada: degas de 12 horas a 70 ºC). 131

Figura 39. Micrografias da amostra $Fe_3O_4@SiO_2$. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. A e B referem-se à regiões diferentes da amostra. 132

Figura 40. Micrografias da amostra: A, B, C e D: $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$; E, F: $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ calcinada. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. 134

Figura 41. Micrografias da amostra $Fe_3O_4@SiO_2$. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. A.B, C, D, E, F referem-se a imagens obtidas com resoluções e regiões diferentes da amostra..... 135

Figura 42. Micrografias da amostra $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ não calcinada. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. A.B, C, D referem-se a imagens obtidas com resoluções e regiões diferentes da amostra. 136

Figura 43. Mapa de composição elementar da $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ não calcinada. A) região utilizada para análise por MET/EDS; B) os pontos azuis representam os átomos de ferro na amostra; C) os pontos verdes representam os átomos de silício na amostra; D) os pontos vermelhos representam os átomos de titânio na amostra. 137

Figura 44. Refletância difusa do TiO_2 e da $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$. 138

Figura 45. Absorbância em função da energia da $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$. 139

Figura 46. Representação esquemática da reação de hidrólise da dipirona. 142

Figura 47. Espectro LC-MS / ESI+ do produto obtido da hidrólise da dipirona, após etapa de purificação. 143

Figura 48. Espectro de FTIR do produto obtido na preparação da 4-MAA. 143

Figura 49. Espectro de RMN de ^1H do produto obtido na preparação da 4-MAA...144

Figura 50. Espectro de RMN de ^{13}C do produto obtido na preparação da 4-MAA. 145

Figura 51. Atribuição de números ao carbonos da 4-MAA. 145

Figura 52. Espectros no UV: A) 17α-etinilestradiol e 17β-estradiol; B) 4-MAA; C) Ibuprofeno; D) Paracetamol. [17α-etinilestradiol] = $1,5x10^{-5}$ mol L^{-1}; [17β-estradiol] = $1,5x10^{-5}$ mol L^{-1}; [4- MAA] = $1,0x10^{-4}$ mol L^{-1}; [ibuprofeno] = $1,5x10^{-5}$ mol L^{-1}; [paracetamol] = $7x10^{-5}$ mol L^{-1} 147

Figura 53. Emissão de fluorescência para excitação em diferentes comprimentos de onda. A) 17β-estradiol; B) 17α-etinilestradiol; C) Ibuprofeno; [composto] = $1,5x10^{-5}$ mol L^{-1} 148

Figura 54. Mineralização da 4-MAA em diferentes concentrações de O_2. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$= 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; pH = 3; tempo de tratamento: 30 minutos.....152

Figura 55. Mineralização da 4-MAA em diferentes valores de pH para o processo de fotólise. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$= 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}.....156

Figura 56. Espectro de absorção da 4-MAA em diferentes valores de pH; [4-MAA] = $1,0x10^{-4}$ mol L^{-1}.....157

Figura 57. Degradação do paracetamol em diferentes valores de pH para o processo de fotólise. 158

Figura 58. Mineralização do paracetamol em diferentes valores de pH para o processo de fotólise; $[\text{paracetamol}]_0$ = $3,0x10^{-4}$ mol L^{-1}; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}.....158

Figura 59. Espectro de absorção do paracetamol em diferentes valores de pH; [paracetamol] = 7,3 10^{-5} mol L^{-1}.....160

Figura 60. Variação da concentração de 4-MAA em função do tempo de contato com TiO_2 e $Fe_3O_4@TiO_2$ em diferentes valores de pH. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$= 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; 0,66 mg mL^{-1} TiO_2; 1,00 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}. 163

Figura 61. Mineralização da 4-MAA em diferentes valores de pH para o processo de fotocatálise heterogênea empregando $Fe_3O_4@TiO_2$. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$ = 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; 1,00 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}.....166

Figura 62. Mineralização da 4-MAA em pH 3, 7 e 11 para o processo de fotocatálise heterogênea empregando TiO_2 . Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$= 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; 0,66 mg mL^{-1} TiO_2; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}.....167

Figura 63. Mineralização da 4-MAA em diferentes valores de pH para o processo de fotólise e Fotocatálise heterogênea empregando Fe_3O_4, TiO_2, $Fe_3O_4@TiO_2$ e $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$= 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; pH = 3; 0,33 mL^{-1} Fe_3O_4; 0,66 mg mL^{-1} TiO_2; 1,00 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$; 1,04 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}.....169

Figura 64. Comparação da eficiência catalítica do $Fe_3O_4@TiO_2$ em 6 ciclos catalíticos, resposta relativa a eficiência obtida no primeiro emprego do material. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$ = 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; pH = 3; 1,0 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$, $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}; tempo de tratamento: 180 minutos. 172

Figura 65. Degradação da 4-MAA para o processo de fotocatálise heterogênea utilizando lâmpada de xenônio. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$= 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; pH = 3; 0,66 mg mL^{-1} TiO_2; 1,00 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}. 173

Figura 66. Consumo de ozônio em função do tempo de tratamento para o processo de ozonização e ozonização catalítica heterogênea empregando $Fe_3O_4@TiO_2$. A) 17α-etinilestradiol; B) 17βestradiol; C) ibuprofeno. Condições experimentais: $[\text{composto}]_0$= 1,5 10^{-5} mol L^{-1}; pH = 3; $[O_3]_{\text{solução}}$ = 7 mg L^{-1}; 0,10 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$.....178

Figura 67. Mineralização da 4-MAA para o processo de ozonização e ozonização catalítica heterogênea (OCH) empregando TiO_2, $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, $Fe_3O_4@TiO_2$ e Fe_3O_4. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$ = 3,0x10^{-4} mol L^{-1}; $[O_3]_{\text{solução}}$ = 7,0 mg L^{-1}; 0,033 mL^{-1} Fe_3O_4; 0,066 mg mL^{-1} TiO_2; 0,100 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$; 0,104 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$.....180

Figura 68. Consumo de ozônio em função do tempo de tratamento para o processo de ozonização e ozonização catalítica heterogênea (OCH) empregando $Fe_3O_4@TiO_2$, TiO_2 e Fe_3O_4. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$= 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; pH = 3; $[O_3]_{\text{solução}}$ = 7 mg L^{-1}; 0,033 mL^{-1} Fe_3O_4; 0,066 mg mL^{-1} TiO_2; 0,100 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$.....182

Figura 69. Mineralização da 4-MAA em função do consumo de ozônio para os processos de ozonização e ozonização catalítica heterogênea (OCH) empregando $Fe_3O_4@TiO_2$, TiO_2 e Fe_3O_4. $[4\text{-MAA}]_0$ = 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; $[O_3]_{\text{solução}}$ = 7,0 mg L^{-1}; 0,033 mL^{-1} Fe_3O_4; 0,066 mg mL^{-1} TiO_2; 0,100 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$. 182

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potenciais estrogênicos de algumas substâncias obtidos pelo ensaio YES. 33

Tabela 2. Variáveis analisadas. 65

Tabela 3. Valores utilizados para cada fator**.**.....65

Tabela 4. Matriz para a definição dos valores dos fatores para cada experimento. .66

Tabela 5. Valores dos fatores para casa experimento. 66

Tabela 6. Tamanho de partícula com e sem adição de TMAOH (meio básico). 89

Tabela 7. Resultados obtidos nos experimentos de planejamento uniforme. 92

Tabela 8. Efeito das variáveis sobre o tamanho de partícula e sua distribuição. 94

Tabela 9. Parâmetros de textura para Fe_3O_4@TiO_2 calcinada a 300 ºC. 101

Tabela 10. Tamanho do cristalito das fases de Fe_3O_4 e TiO_2. 112

Tabela 11. Parâmetros de textura para TiO_2 puro e Fe_3O_4@TiO_2. 115

Tabela 12. Tamanho do cristalito das fases de Fe_3O_4 e TiO_2. 130

Tabela 13. Parâmetros de textura para TiO_2 e Fe_3O_4@@SiO_2@TiO_2.....131

Tabela 14. *Band gap* das amostras de TiO_2, Fe_3O_4@TiO_2 e Fe_3O_4@SiO_2. 139

Tabela 15. Lixiviação de Fe das nanopartículas em diferentes valores de pH na presença de radiação UV e ozônio por 180 minutos. 140

Tabela 16. Atribuições do espectro de RMN ^{1}H da 4-MAA. 144

Tabela 17. Dados do espectro de RMN C da 4-MAA. 146

Tabela 18. Parâmetros cromatográficos e informações físico-químicas dos compostos alvo.....150

Tabela 19. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e tempo de meia vida para a mineralização da 4-MAA em diferentes concentrações de oxigênio dissolvido durante o processo de fotólise. 153

Tabela 20. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e tempo de meia vida para a mineralização da 4-MAA em diferentes valores de pH pelo processo de fotólise. 157

Tabela 21. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e tempo de meia vida para a degradação e mineralização do paracetamol em diferentes valores de pH, pelo processo de fotólise. 159

Tabela 22. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e tempo de meia vida para a degradação do ibuprofeno, 17α-etinilestradiol e 17β-estradiol em diferentes valores de pH pelo processo de fotólise. 160

Tabela 23. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e tempo de meia vida para a mineralização da 4-MAA em diferentes valores de pH para o processo de fotocatálise heterogênea empregando Fe_3O_4@TiO_2. 166

Tabela 24. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e tempo de meia vida para a mineralização da 4-MAA em pH 3 para diferentes materiais. 169

Tabela 25. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e tempo de meia vida para a degradação da 4-MAA em pH 3 empregando Fe_3O_4@TiO_2 e TiO_2 na presença de radiação visível. 174

Tabela 26. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e tempo de meia vida para a mineralização da 4-MAA em pH 3 para o processo de ozonização e ozonização catalítica heterogênea empregando-se diferentes materiais. 181

SUMÁRIO

1. Apresentação 19

2. Objetivos 24

3. Introdução 25

3.1. Poluentes emergentes 25

3.2. Processos oxidativos avançados 34

3.2.1. Degradação fotoquímica 35

3.2.2. Ozonização 43

3.3. Catalisadores magnéticos 53

4. Procedimento Experimental 61

4.1. Preparação de nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4) 61

4.1.1. Meio orgânico 61

4.1.2. Meio aquoso 61

4.1.2.1. Atmosfera 62

4.1.2.2. Estabilidade 63

4.1.2.3. Planejamento uniforme 64

4.2. Preparação do catalisador magnético Fe_3O_4@TiO_2 67

4.3. Preparação do catalisador magnético Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 68

4.4. Estabilidade dos catalisadores magnéticos 69

4.5. Técnicas de caracterização 69

4.5.1. Espalhamento de luz dinâmico 69

4.5.2. Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial 70

4.5.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier 70

4.5.4. Medidas de adsorção/dessorção de N_2 70

4.5.5. Microscopia eletrônica de varredura 71

4.5.6. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução 71

4.5.7. Difratometria de raios X 71

4.5.8. Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva . 72

4.5.9. Espectrofotometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado 72

4.5.10. Espectroscopia no UV-VIS por refletância difusa 73

4.6. Ensaios de degradação 74

4.6.1. Poluentes utilizados 74

4.6.2. Controle analítico 76

4.6.2.1. Quantificação dos analitos 76

4.6.2.2. Quantificação do teor de mineralização 77

4.6.4. Degradação fotoquímica 78

4.6.5. Ozonização 80

5. Resultados e Discussão 83

5.1. Materiais 83

5.1.1. Nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4) 83

5.1.1.1. Meio reacional 83

5.1.1.2. Atmosfera 85

5.1.1.3. Estabilidade 87

5.1.1.4. Planejamento uniforme 91

5.1.2. Catalisador magnético Fe_3O_4@TiO_2 105

5.1.3. Catalisador magnético Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 123

5.1.4. Estabilidade dos catalisadores 139

5.2. Ensaios de degradação 141

5.2.1. Poluentes utilizados 141

5.2.2. Controle analítico 146

5.2.3. Degradação fotoquímica 151

5.2.3.1. Fotólise 155

5.2.3.2. Fotocatálise heterogênea 162

5.2.3.2.1. Adsorção 163

5.2.3.2.2. Radiação UV 165

5.2.3.2.3. Radiação solar 172

5.2.4. Ozonização 174

5.2.4.1. Ozonização catalítica heterogênea 176

6. Considerações Finais 186

Referências 191

1. Apresentação

Diariamente os meios de comunicação noticiam diferentes fatos relacionados a crise ambiental: pessoas com problemas respiratórios devido à poluição do ar; destruição da camada de ozônio; intensificação do efeito estufa; contaminação do solo e água; mortandade de peixes, entre outros. É possível fazer uma lista interminável de problemas ambientais e apesar da importância de todos, há um que provoca grande preocupação: a escassez de água potável.

Sabe-se que o planeta Terra possui, aproximadamente, 70% da superfície coberta com água, o que faz com que muitos o chamem de “planeta água”. Sem dúvida a Terra possui uma enorme quantidade de água, porém, há diversos fatores que a tornam escassa para o consumo humano. Desta abundância de água, apenas 3% é disponível como água doce, sendo que 75% destes estão congelados nas calotas polares e cerca de 10% estão reservados em aqüíferos. Assim, somente 0,5% da água doce no planeta constitui a porção superficial da água doce (Telles, 2013; Tundisi, 2003).

Além da pouca disponibilidade de água potável para o consumo humano, há o fato de que durante séculos a água foi considerada um recurso natural infinito por possuir capacidade de autodepuração, sendo assim, o seu uso ocorreu e ainda ocorre de forma indiscriminada. Realmente a água possui capacidade de autodepuração, porém, em função do crescente aumento da população, que já ultrapassou a casa dos sete bilhões; da aglomeração de pessoas nas cidades, que resultou em um aumento da quantidade de esgotos lançados nos córregos, rios, represas e lagos; assim como da crescente demanda para uma grande diversidade de processos produtivos, esta capacidade foi superada pela carga poluidora dos efluentes domésticos, agrícolas e industriais (Júnior, 2005).

O esgoto doméstico, mesmo aqueles que são encaminhados para uma estação de tratamento de esgoto (ETE), devido a sua grande quantidade e diversidade de compostos, ainda representa um grande problema para a manutenção da qualidade aquática. Com relação a variedade de compostos, um novo grupo vem ganhando maior atenção: os poluentes emergentes (Field, *et al*., 2006; Bell, *et al*., 2011; Ellis, 2006; Ikehata, *et al*., 2006; Meffe e Bustamante, 2014; Wells, *et al*., 2007; Wells, *et al*., 2008). Os poluentes emergentes são substâncias potencialmente tóxicas, das quais os efeitos e presença no ambiente ainda são pouco conhecidas. Estes compostos podem ser divididos em categorias, como: desreguladores endócrinos, fármacos, produtos de higiene pessoal e produtos químicos industriais. Uma grande quantidade destes compostos (tais, como: analgésicos, antitérmicos e hormônios) são ingeridos diariamente, sendo parcialmente metabolizados e excretados por meio de fezes e urina, atingindo assim, rios, lagos, ETE e até as estações de tratamento de água (ETA). Além disso, há a liberação diária de hormônios naturais, além do uso de diversos produtos de higiene pessoal. Estudos demonstraram que estes compostos, mesmo após passagem pelas estações de tratamento, continuam no meio, pois a maioria deles não é degradada pelos métodos convencionais de tratamento (Bell, *et al*., 2013; Jones, *et al*. 2007; Joss, *et al*., 2006; 2007; Li, 2014; Ternes, 1998; Terners, *et al*., 1999; Wells, *et al*., 2008), que abrangem, de um modo geral, os processos biológicos na presença de bactérias, com destaque para o tratamento via lodo ativado (Baird e Cann, 2011; Bell, *et al*., 2013; Júnior, 2005; Von Sperling, 2005).

A maioria dos poluentes emergentes estão presentes nos esgotos domésticos na ordem de $\mu g\ L^{-1}$, uma concentração relativamente baixa se comparada ao limite encontrado na legislação ambiental para outros poluentes. Entretanto, há estudos

que mostram que alguns efeitos deletérios podem ser observados para concentrações na ordem de ng L^{-1} (Bila e Dezotti, 2007; Daston, *et al*., 2003; Gavrilescu, *et al*., 2014; Ghiselli e Jardim, 2007; Ikehata, *et al*., 2006; Jorgensen e Halling-Sorensen, 2000; Li, 2014; Melo, *et al*., 2009; Zuccato, *et al*., 2006).

Vários estudos indicam a presença deste grupo de contaminantes em águas residuárias e superficiais (Heberer, 2002; Li, 2014; Meffe e Bustamante, 2014; Melo, *et al*., 2009; Petrovic, *et al*., 2013). Por exemplo, um estudo realizado por Ghiselli, em 2006, constatou uma diversidade de compostos farmacêuticos e desreguladores endócrinos no esgoto bruto e tratado da região de Campinas/SP (Ghiselli, 2006). Uma parte destes compostos permaneceu inalterada mesmo depois de passar pelo tratamento de lodos ativados realizados pela companhia de abastecimento de água e saneamento. Entre os fármacos analisados, dipirona, paracetamol e ibuprofeno foram detectados em concentrações relativamente elevadas (36,4; 18,1 e 54,2 µg L^{-1}, respectivamente). Além disso, estes compostos apresentaram baixa porcentagem de degradação pelo processo de lodo ativado empregado na ETE. A melhor eficiência foi para o paracetamol, 68%. Já para a dipirona obteve-se 35% e para o ibuprofeno somente 11% de degradação. Estes valores, apesar de se referirem a um estudo específico realizado na região de Campinas, representam a situação encontrada em diversas ETE, seja no Brasil, ou outros países, como relatam vários outros estudos. Em alguns casos, em função do uso contínuo de alguns fármacos, verifica-se um acúmulo no ambiente, mesmo obtendo-se mais de 90% de remoção (Gómez, *et al*., 2007; Gyenge-Szabó, *et al*., 2014; Jones, *et al*., 2007; Moldovan, 2006; Pérez-Estrada, *et al*., 2007; Stumpf, *et al*., 1999). Ainda, deve-se considerar, que a degradação ou remoção do poluente significa, na maioria das vezes, apenas uma transferência de fase e/ou modificação na sua estrutura

química, o que significa que o composto poluente orgânico não foi convertido a CO_2, H_2O e ácidos minerais, ou seja, que foi mineralizado.

Estes fármacos são muito consumidos pela população, o que torna a baixa taxa de remoção um fator mais preocupante. A dipirona e o paracetamol apresentam-se como importantes analgésicos da terapêutica brasileira, estando entre os fármacos mais consumidos no Brasil, sendo ainda, o paracetamol um dos fármacos mais consumidos no mundo. O ibuprofeno também possui destaque mundial, sendo a terceira droga mais consumida no mundo e administrada em alta quantidade, entre 600 e 1200 mg por dose terapêutica (Méndez-Arriaga, *et al*., 2010; Sena, *et al*., 2007; Vieno, *et al*., 2005; Wu, *et al*., 2012).

Outra classe de composto, que se enquadra na definição de poluentes emergentes são os hormônios. Ainda considerando-se o trabalho de Ghiselli, o 17β-estradiol e o 17α-etinilestradiol foram encontrados em valores significativos no esgoto bruto e tratado. Estes compostos também apresentaram baixa porcentagem de remoção, sendo 17% para 17β-estradiol e 13% para 17α-etinilestradiol. Além disso, soma-se o fato destes hormônios possuírem elevado potencial estrogênico (Beck, *et al*., 2006) e serem classificados como compostos altamente cancerígenos pela Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC, 2007).

Neste contexto, a avaliação de processos não convencionais para o tratamento de água contendo poluentes emergentes é indispensável. Os processos oxidativos avançados (POA), que promovem a geração de radicais, apresentam-se com uma alternativa de elevada eficiência e aplicabilidade. Estes processos são efetivos na oxidação de uma ampla gama de poluentes orgânicos, pois o radical hidroxila, por exemplo, possui um elevado potencial padrão de redução, Eq. 1 (Legrini, *et al*., 1993).

$^{\bullet}OH + H^{+} + e^{-} \rightarrow H_2O, E^{o} \cong 2{,}8\ V$ Eq. 1

Os POA têm sido aplicados com sucesso na degradação de vários compostos orgânicos, dentre estes processos, pode-se citar a ozonização (Freire, *et al*., 2000; Hagman, *et al*., 2008; Ikhlaq, *et al*., 2014; Mahmoud e Freire, 2007) e a degradação fotoquímica empregando-se radiação UV (Chong, *et al*., 2010; Legrini*, et al*., 1993; Linsebigler, *et al*., 1995). Estes métodos demonstram-se eficientes para degradar compostos pertencentes à classe dos poluentes emergentes, como relata vários estudos (De la Cruz, *et al*., 2013; Durigan, *et al*., 2012; Ikehata, *et al*., 2006; Kanakaraju, *et al*., 2014; Maniero, *et al*., 2008; Melo, *et al*., 2009; Pereira, *et al*., 2011; Rizzo, *et al*., 2009; Rodríguez, *et al*., 2012; Ternes, *et al*., 2003). No entanto, uma maior eficiência, principalmente no que tange a remoção de carbono orgânico, pode ser obtida empregando-se catalisadores (Kasprzyk-Hordern, *et al*., 2003; Legrini, *et al*., 1993).

Dentro do campo da catálise, os catalisadores heterogêneos possuem alta aplicabilidade. No entanto, dependendo do composto utilizado, da configuração e tamanho das partículas, melhores resultados podem ser obtidos. Sendo assim, a busca de novos catalisadores e rotas de síntese é um ramo de extrema importância, não apenas para a aplicação em tratamento de esgoto e/ou resíduos, mas para a utilização em processos catalíticos em geral. Neste contexto têm se destacado os catalisadores híbridos multifuncionais, tais como os magnéticos, que além de desempenharem a função catalítica desejada, possuem a facilidade de separação do meio reacional pela simples imposição de um campo magnético (Abramson, *et al*., 2009; Álvarez, *et al*., 2010; Chen, *et. al*.; 2001; Wang, *et al*., 2009; Wei, *et al*., 2013).

2. Objetivos

Diante do que foi apresentado, o objetivo geral deste trabalho foi preparar catalisadores multifuncionais, com propriedades magnéticas, para aplicar nos processo de fotocatálise heterogênea e de ozonização catalítica heterogênea visando o tratamento de poluentes emergentes. Os poluentes emergentes escolhidos foram: 4-MAA, paracetamol, ibuprofeno, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol. A degradação destes compostos também foi avaliada pelos processos de fotólise e ozonização. Alguns destes processos foram aplicados também para a degradação do fenol, por se tratar de um composto comumente utilizado em ensaios de degradação.

Os objetivos específicos compreenderam:

I) Preparar nanopartículas magnéticas;

II) Avaliar o efeito de diferentes variáveis na preparação de nanopartículas magnéticas;

III) Preparar dióxido de titânio por meio do método sol-gel;

IV) Preparar catalisadores multifuncionais com núcleo magnético e a superfície de dióxido de titânio;

V) Caracterizar os materiais preparados;

VI) Aplicar os catalisadores nos ensaios de fotocatálise heterogênea e de ozonização catalítica heterogênea;

VII) Avaliar como o núcleo magnético interfere na atividade do catalisador para o processo de fotocatálise heterogênea e de ozonização catalítica heterogênea.

VIII) Realizar ensaios de degradação fotoquímica e de ozonização;

IX) Avaliar o efeito do pH para o processo de degradação fotoquímica e de ozonização.

3. Introdução

3.1. Poluentes emergentes

Há várias décadas, a grande preocupação com relação a poluentes ambientais nos recursos hídricos concentra-se na carga orgânica oriunda, principalmente, dos resíduos domésticos. No decorrer do tempo, várias classes de poluentes receberam atenção, principalmente os compostos orgânicos persistentes, como os organoclorados, que são empregados em diversos produtos. Porém, em 1998, Ternes mostrou a presença de hormônios, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal em matrizes ambientais (Ternes, 1998), a partir deste trabalho pioneiro iniciou-se uma crescente preocupação com estes compostos. Apesar de serem compostos com características químicas e aplicações bem distintas, eles foram agrupados em uma nomenclatura única e passaram a ser conhecidos pelo termo poluentes emergentes, ou ainda contaminantes emergentes. Neste trabalho, padronizou-se o uso do termo poluentes emergentes.

O termo emergente é alvo de algumas discussões, sendo considerado um termo evasivo que transmite a ideia de perspectiva temporal (Field, *et al*., 2006). Uma possível abordagem é a divisão em subcategorias, por exemplo, "novos" poluentes emergentes, que são substâncias químicas recentemente utilizadas e descartadas no meio ambiente, ou ainda, "velhos" poluentes emergentes, que referem-se aos compostos que são utilizados há várias décadas, mas que ainda não eram alvos de preocupação ou que ainda não eram passíveis de identificação pelos métodos analíticos disponíveis na época. Mesmo com estas subdivisões, a natureza do termo emergente continua a gerar discussões. Emergente em relação ao que? Aos novos desafios que eles apresentam? À sua identificação? Ou ainda emergente em relação ao interesse acadêmico ou público? (Arp, 2012).

Discussões a parte, o termo poluente emergente apresenta-se como uma classificação para os compostos recentemente identificados, dos quais os efeitos e presença no ambiente ainda são pouco conhecidos. Diversas classes de compostos podem ser inseridas nesta classificação, sendo as mais comuns fármacos, produtos de higiene pessoal e desreguladores endócrinos (Bell, *et al*., 2011; Ellis, 2006; Meffe e Bustamante, 2014; Wells, *et al*., 2007; Wells, *et al*., 2008). Estes compostos, em sua maioria, não são monitorados por órgãos ambientais, uma vez que ainda não possuem limites estabelecidos em legislação. A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA) possui uma lista de contaminantes que não estão sujeitos a quaisquer normas nacionais de água potável, mas que são passíveis de ocorreram em sistemas públicos de água, sendo assim, candidatos a uma futura regulamentação por parte da lei de águas tratadas (Safe Drinking Water Act). A última lista disponível, Contaminant Candidate List (CCL-3), reporta diferentes compostos, como fármacos, desreguladores endócrinos, herbicidas, entre outros. Esta lista é de 2009, e uma atualização esta sendo elaborada (EPA, 2009).

As diferentes classes de poluentes emergentes têm sido detectadas em diferentes compartimentos ambientais, como solos e sedimentos, assim como águas subterrâneas, superficiais e potáveis (Glassmeyer, 2008; Heberer, 2002; Li, 2014; Li, *et al*., 2014; Meffe e Bustamante, 2014; Melo, *et al*., 2009; Pérez e Barceló, 2007; Petrovic, *et al*., 2013). A concentração encontrada varia de acordo com o compartimento, com o poluente e com a região, mas normalmente esta na ordem de ng e µg L^{-1}. De um modo geral, as bacias hidrográficas situadas nas proximidades de áreas urbanas, com alta densidade demográfica, estão mais expostas a este tipo de contaminação, uma vez que, uma das principais fontes destes compostos no ambiente costuma ser o esgoto doméstico.

Dentre as diferentes classes de poluentes emergentes que têm sido detectadas em diferentes matrizes ambientais destacam-se os fármacos. Os produtos farmacêuticos abrangem um grupo diversificado de compostos, que inclui desde medicamentos de uso humano e veterinário, como anestésicos e antibióticos, a agentes utilizados em diagnóstico, como os meios de contraste para raios-X. Estes compostos, depois de ingeridos, seja por animais, por meio de uso veterinário, ou por seres humanos, são parcialmente metabolizados e excretados através de fezes e urina, atingindo assim, ETE, rios, lagos e ETA. Ao atingir os corpos hídricos, estes compostos podem contaminar a água potável, uma vez que tanto a estação de tratamento de esgoto, quanto a de água, não conseguem remover de forma eficiente estas substâncias (Espuglas, *et al*., 2007; Heberer, 2002; Jorgensen e Halling-Sorensen, 2000; Li, 2014). Um esquema que sugere possíveis caminhos dos fármacos quando descartado no meio ambiente pode ser visualizado na Figura 1.

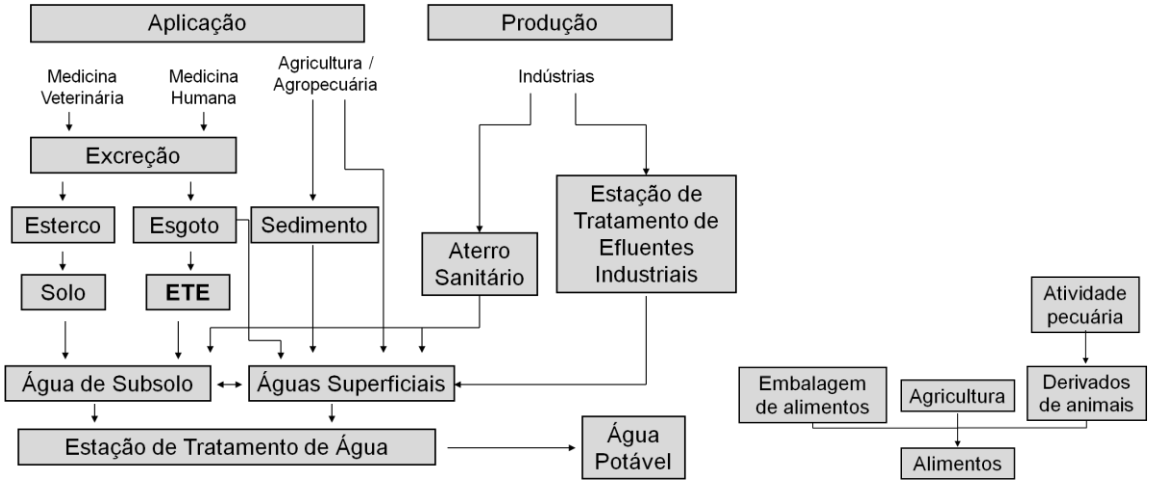

Figura 1. Possíveis rotas de compostos emergentes no meio ambiente e vias de exposição humana. Adaptado de Bila e Dezotti, 2003; Espuglas, *et al*., 2007.

Além da contaminação em diferentes compartimentos ambientas decorrentes dos excrementos de origem humana e animal, há também a questão dos resíduos industriais. Os resíduos sólidos industriais, ou ainda os efluentes industrias contendo

estes compostos, também apresentam-se como importante fonte de contaminação. Em relação a contaminação humana, além da ingestão de água potável contaminada, deve-se considerar também a ingestão de alimentos contaminados, seja de origem agrícola ou pecuária.

No Brasil diferentes estudos reportam a presença destes compostos em matrizes ambientais. O primeiro estudo realizado no Brasil, em 1999, por Stumpf e colaboradores, demonstrou a presença de fármacos e seus metabólitos em água potável e rios de captação, como o Paraíba do Sul (Stumpf, *et al*., 1999). Outro estudo, realizado por Kuster e colaboradores, relatou a presença de desreguladores endócrinos em amostras do Rio Guandu, Paraíba do Sul e Macaé (Kuster, *et al*., 2009). Um outro trabalho realizado na mesma região demonstrou que todas as 47 amostras obtidas no Estado do Rio de Janeiro apresentaram contaminação por diferentes poluentes emergentes (Gonçalves, 2012). No Estado de São Paulo, um estudo realizado por Sodré e colaboradores, relatou a presença de compostos, como 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol em águas superficiais (Sodré*,* Locatelli e Jardim*,* 2010) e potável na região de Campinas (Sodré*, et al*., 2010). Em um trabalho recente, Montagner e colaboradores relataram a presença de triclosan, um antisséptico usado em medicamentos, cremes dentais e desodorantes, em rios do Estado de São Paulo (Montagner, *et al*., 2014).

A presença da cafeína em matrizes ambientais também têm sido reportada (Chen, *et al*., 2002; Montagner e Jardim, 2011). A cafeína é uma das substâncias mais consumidas no mundo, estando presente em produtos alimentícios, como chocolates, e em fármacos, como analgésicos e inibidores de apetite. Devido ao seu uso extensivo é encontrada em alta concentração no esgoto humano. Sua presença na água sinaliza a existência de outros contaminantes emergentes, sendo portanto

utilizada como um indicador de contaminação por poluentes emergentes. Em um trabalho realizado por Jardim, amostras recolhidas diretamente da rede de distribuição de vinte capitais brasileiras foram analisadas (Jardim, 2013). A maior concentração de cafeína na água distribuída à população foi encontrada em Porto Alegre, com uma média de 2,26 µg L^{-1}. A capital onde a água apresentou menor contaminação foi Fortaleza, com 2,00 ng L^{-1}, ressalta-se que as cidades litorâneas brasileiras costumam jogar seus esgotos no mar. Em relação aos mananciais, a região metropolitana de São Paulo obteve os piores índices de contaminação, com uma concentração média de cafeína de 4,80 µg L^{-1}.

Apesar da reconhecida presença de fármacos no meio ambiente, seu comportamento, quais organismos são afetados e em que grau, ainda são poucos conhecidos. A presença de fármacos no ambiente é preocupante por se tratarem de compostos biologicamente ativos que podem apresentar efeitos farmacodinâmicos em organismos aquáticos com receptores compatíveis. Sabe-se que estas substâncias, mesmo na ordem de ng L^{-1}, podem apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, como os antibióticos que contribuem para o desenvolvimento de bactérias resistentes (Bila e Dezotti, 2007; Daston, *et al*., 2003; Gavrilescu, *et al*., 2014; Ghiselli e Jardim, 2007; Ikehata, *et al*., 2006; Jorgensen e Halling-Sorensen, 2000; Li, 2014; Melo, *et al*., 2009; Zuccato, *et al*., 2006). Dados ecotoxicológicos têm sido levantados para identificar fármacos nocivos ao meio ambiente, mas ainda existem poucos resultados disponíveis na literatura, principalmente com relação aos efeitos crônicos.

Estudos de toxicidade do paracetamol, um dos compostos utilizados neste trabalho, e um dos fármacos mais consumidos nos Estados Unidos (Li, *et al*., 2014), indicam que o seu uso pode ser danoso ao fígado e, apesar da CE50 (concentração

nominal do agente tóxico, no início do teste, que causa efeito agudo a 50% dos organismos-teste, em determinado período de tempo de exposição), na ordem de mg L^{-1}, ser maior do que a concentração do composto no meio ambiente, ng ou µg L^{-1}, efeitos crônicos e sinérgicos devem ser considerados (Henschel, *et al*., 1997). Efeitos sinérgicos foram também avaliados por Nieto e colaboradores, que avaliaram a toxicidade do ibuprofeno, isoladamente, e na presença de outros fármacos. Os autores destacaram que as propriedades físico-químicas dos compostos isolados, como a solubilidade, são distintas das propriedades dos compostos quando em uma mistura. Alterações na solubilidade de determinado composto podem acarretar mudanças nas taxas de biodisponibilidade e nas taxas de absorção pelo organismo, o que, consequentemente, pode levar a mudanças na toxicidade. Assim, os autores concluíram que apesar da maioria dos compostos estarem presentes em matrizes ambientais em concentrações abaixo das concentrações de CE50, que de maneira geral costuma estar na ordem de mg L^{-1} e varia de acordo com o teste toxicológico empregado, quando presentes em uma mistura, estes compostos podem gerar respostas ecotoxicológicas distintas (Nieto, *et al*., 2013). Além disso, estes compostos podem interagir com outros compostos no ambiente, gerando produtos ainda mais tóxicos do que os compostos originais (Escher e Fenner, 2011).

O mesmo pode ser considerado em relação a dipirona e seus metabólitos. A dipirona é muito utilizada em diversos países, como o Brasil, países da África e da Europa, como França, Espanha e Alemanha. No entanto em alguns países seu uso é restito, como no Japão e Austrália, ou ainda proibido, como nos Estados Unidos (Feldmann, *et al*., 2008; Pereira, *et al*., 2002). Esta restrição e proibição ocorre em função do risco em deprimir a medula óssea, causando anemia aplástica e agranulocitose (Benseñor, 2001). Nos países em que seu uso é permitido, há um

controle da quantidade diária que um ser humano ou animal pode ingerir. No entanto, não existem estudos de toxicidade crônica suficientes e a dose a partir da qual não há observação de efeitos ainda não é conclusiva. Assim, o efeito da presença deste composto e seus metabólitos no ambiente ainda é incerto.

Pode-se citar também o potencial de certos fármacos, como os estrogênios, de interferir no sistema endócrino. Estudos recentes têm relacionado mudanças na reprodução de animais e de seres humanos à presença de alguns compostos, conhecidos como desreguladores endócrinos, em matrizes ambientais. A problemática destes compostos é considerada pelo departamento de pesquisa e desenvolvimento da EPA, desde 1996, como uma das seis áreas de pesquisa de maior relevância (Harding, *et al*., 2006).

Existem diversas definições para classificar um desregulador endócrino, em termos gerais refere-se a uma substância química, natural ou antrópica, que mesmo em concentração baixa é capaz de interferir no funcionamento natural do sistema endócrino de espécies animais, incluindo os seres humanos (Filho, *et al.*, 2006; Ghiselli e Jardim, 2007; Lintelmann, *et al*., 2003; Wells, *et al*., 2008).

Várias são as substâncias classificadas como desreguladores endócrinos, englobando desde fármacos e outros compostos químicos sintéticos, como alguns praguicidas e aditivos plásticos (ftalatos) a compostos naturais, como os fitoestrogênios e os hormônios naturais presentes nos animais e nos seres humanos (Filho, *et al.*, 2006; Ghiselli e Jardim, 2007; Lintelmann, *et al*., 2003).

Estudos demonstram que mesmo em baixas concentrações, na ordem de ng L^{-1}, estes compostos podem provocar uma série de danos aos seres vivos, como alterações comportamentais e neurológicas, deficiência imunológica, puberdade acelerada, alteração na qualidade do sêmen, câncer, infertilidade, podendo ainda

induzir irreversivelmente características sexuais femininas em machos (Filho, *et al.*, 2006; Ghiselli e Jardim, 2007; Lintelmann, *et al*., 2003; Wells, *et al*., 2008).

A desregulação endócrina pode ocorrer quando os desreguladores endócrinos interagem com os receptores de hormônio, alterando a resposta padrão do sistema endócrino. Estes receptores possuem elevada sensibilidade, o que explica o fato de certos compostos, mesmo em baixa concentração, induzirem uma resposta, seja ela antagonista ou agonista (Lintelmann, *et al*., 2003).

A capacidade de uma substância produzir uma resposta no organismo é denominada potencial estrogênico. Este potencial pode ser obtido por ensaios *in vivo,* que avaliam parâmetros como massa de órgãos sexuais, expressão de proteínas e diferenciação celular ou por ensaios *in vitro*, como o "Yeast Estrogen Screen" (YES) (Beck, *et al*., 2006; Routedge e Sumpter, 1996), que avalia a interação com receptores hormonais, e o MCF-7, que considera a proliferação celular (Soto, *et al*., 1995). Dentre os diversos compostos, o estrogênio natural 17 β-estradiol e o sintético 17 α-etinilestradiol, possuem elevada atividade estrogênica, conforme Tabela 1, estando presentes na CCL-3 da EPA.

Um estudo realizado por Rodgres-Gray e colaboradores demonstrou que efluentes de ETE vêm sendo apontados como a maior causa de efeitos estrogênicos em peixes (Rodgres-Gray, *et al*., 2001). Foi detectado um aumento nos níveis de proteína vitelogenina no plasma de peixes da espécie *Rutilus rutilus,* quando expostos ao efluente de ETE do Reino Unido. Neste efluente foi detectada a presença de 17β-estradiol, estrona e 17α-etinilestradiol. Pode-se citar também um caso brasileiro reportado por Fernandez e colaboradores. Eles verificaram que compostos orgânicos contendo estanho, oriundos da tinta dos cascos das embarcações, interferem na síntese da testosterona. Essa alteração hormonal fez

surgir estruturas sexuais masculinas não funcionais em moluscos fêmeas. Este fenômeno conhecido como imposex, imposição sexual, é irreversível e provoca a esterilização da população dos animais, podendo causar declínio de populações de animais mais sensíveis (Fernandez *et al*., 2002).

Tabela 1. Potenciais estrogênicos de algumas substâncias obtidos pelo ensaio YES.

Substância	Potência relativa* (relativo a EC50 em mol L^{-1})
17β-estradiol	1,00
17α-etinilestradiol	0,75
Estrona	0,20
Estriol	$8,20 \times 10^{-3}$
Genisteína	$1,80 \times 10^{-4}$
Bisfenol A	$1,20 \times 10^{-4}$
4-Nonilfenol	$2,6 \times 10^{-5}$
4-terc-Octilfenol	$5,81 \times 10^{-6}$
Daidzeína	$3,0 \times 10^{-6}$

*Potencial estrogênico em comparação à resposta do 17β-estradiol.
Fonte: Beck, *et al*., 2006.

A contaminação hídrica por poluentes emergentes, incluindo água de abastecimento público, apresenta-se como uma problemática mundial. Sendo assim, a sua prevenção, mesmo em dúvida de algum eventual efeito ecotoxicológico, como no caso de certos fármacos, deve ser almejada. Esta prevenção ganha ainda sustentabilidade legal pelo princípio da precaução, enraizado no arcabouço jurídico ambiental. De acordo com este princípio, deve-se agir na defesa das condições ambientais, ainda que haja dúvida sobre o dano.

3.2. Processos oxidativos avançados

Os poluentes emergentes referem-se a substâncias muito diferentes entre si, com propriedades físico-químicas distintas. De maneira geral, quando o esgoto atinge estações de tratamento, existem alguns destinos possíveis para estes poluentes: os compostos lipofílicos, como o 17β-estradiol, tendem a ficar parcialmente retido no lodo do tratamento, já compostos hidrofílicos, como a dipirona, podem ser metabolizados a um composto mais hidrofílico e tendem a se concentrar na fase aquosa. Os compostos que permanecem na fase aquosa podem ser metabolizados a gás carbônico e água, como é o caso da cafeína, ou podem ser parcialmente oxidados, gerando produtos de degradação que podem ainda ser mais tóxicos que o produto original. Esta heterogeneidade de propriedades físico-químicas dificulta a adoção de técnicas universais de tratamento que consigam remover a maioria destes compostos do meio (Homem e Santos, 2001; Ikehata, *et al*., 2006; Jorgensen e Halling-Sorensen, 2000; Li, *et al*., 2014; Richardson e Bowron, 1985; Rivera-Utrilla, *et al*., 2013).

Os processos de remediação de efluentes mais utilizados, seja para tratamento de esgoto doméstico ou industrial, são baseados em sistemas biológicos, com ou sem uma etapa de pré-tratamento físico-químico. Porém, estes métodos apresentam alguns inconvenientes operacionais, como a inibição de crescimento microbiano na presença de compostos tóxicos, o que pode inativar o processo de tratamento (Baird e Cann, 2011; Bell, *et al*., 2013; Júnior, 2005; Von Sperling, 2005). Ainda, muitos compostos são recalcitrantes aos processos biológicos, como o caso de alguns poluentes emergentes (Bell, *et al*., 2013; Jones, *et al*. 2007; Joss, *et al*., 2006; Li, 2014; Ternes, 1998; Terners, *et al*., 1999; Wells, *et al*., 2008).

Como as fontes de poluentes emergentes não podem ser eliminadas em sua totalidade, devido, por exemplo, ao contínuo e necessário uso de fármacos e pesticidas, o que leva a um aporte constante destes compostos no ambiente, a avaliação de processos de tratamentos que superem algumas limitações dos processos convencionais, como a completa mineralização dos compostos orgânicos, se torna necessária. Neste contexto o estudo dos POA tem ganhado destaque.

O radical hidroxila tem um alto poder oxidante, o que o torna pouco seletivo, sendo assim, capaz de oxidar uma ampla gama de compostos. Esta espécie também possui tempo de meia-vida na ordem de ns a μs. Uma outra característica do radical hidroxila, que o torna muito eficiente para degradar compostos poluentes, é a sua rápida cinética de reação, para compostos orgânicos aromáticos, por exemplo, observa-se constantes entre 10^6 e 10^{10} L mol^{-1} s^{-1} (Lindsey, *et al*., 2000; Oppenländer, 2003).

Dentre estes processos, pode-se citar os sistemas homogêneos, com destaque para o Fenton, e os sistemas heterogêneos, no qual se utiliza catalisadores em uma fase distinta do composto alvo, como a ozonização catalítica heterogênea e fotocatálise heterogênea (Antonopoulou, *et al*., 2014; Freire, *et al*., 2000, Pera-Titus, *et al*., 2004). Neste trabalho empregou-se os processos fotoquímicos e de ozonização. Sendo assim, estes processos serão abordados mais detalhadamente nos itens a seguir.

3.2.1. Degradação fotoquímica

Processos de degradação fotoquímicos baseados na utilização de radiação ultravioleta (UV) são eficazes para o tratamento de água e efluente, principalmente em relação a desinfecção e degradação (Chong, *et al*., 2010; Legrini, *et al*., 1993).

Estes processos também têm se destacado como metodologias alternativas para a remoção de poluentes emergentes. A potencialidade da radiação UV tem sido avaliada extensamente no tratamento de água e efluentes, visando a sua desinfecção e degradação. Diferentes processos fotoquímicos têm sido empregados, desde processos homogêneos, como a fotólise (O_2/UV) e processos heterogêneos, como a fotocatálise heterogênea (Benitez, *et al*., 2013; Malato, 2008; Sousa, *et al*., 2012).

A fotólise pode ocorrer de maneira direta ou indireta. Na fotólise direta, moléculas orgânicas podem absorver fótons de radiação UV, gerando espécies eletronicamente excitadas que podem transferir elétrons para aceptores presentes no meio, formando radicais (Mill, 1999; Pera-Titus, *et al*., 2004; Tiburtius, *et al*., 2004). Assim, diversas reações químicas que levam à degradação do composto poluente podem ocorrer, como quebra de ligações, fragmentação, rearranjos intramoleculares, isomerização, abstração de hidrogênio, dimerização e transferência de elétrons (Mill, 1999; Razavi, *et al*., 2011). Já na fotólise indireta, a radiação é absorvida por espécies sensibilizadoras que transferem a energia de um fóton para a espécie a ser remediada, e esta, ao adquirir o estado excitado, pode sofrer degradação por meio das diferentes reações químicas citadas anteriormente (Mill, 1999; Razavi, *et al*., 2011). Nos ambientes aquáticos, superfícies minerais e moléculas que possuem grupos cromóforos, como o ácido húmico, podem atuar como espécies sensibilizadoras (Backlund, 1992; Carlos, *et al*., 2012; Zepp, *et al*., 1985) .

A eficiência da fotólise para a degradação de poluentes emergentes pode ser exemplificada por um trabalho realizado por Peixoto e Teixeira, que estudaram a degradação do herbicida amicarbazone por meio da fotólise direta utilizando

radiação UV. O processo mostrou-se eficiente para a completa degradação do herbicida do meio, no entanto, em 24 horas de tratamento, apenas 26% de carbono orgânico total foi removido. Os autores observaram que o pH exerceu uma influência significativa para o processo, sendo que uma maior constante de velocidade foi obtida em meio ácido. Verificou-se também, que independente do fluxo de fótons inserido no sistema, o tempo de meia vida do composto aumentou com o aumento da sua concentração inicial. Ainda, os autores estudaram a fotólise do composto na presença de isopropanol, um sequestrante de radical. O tempo de meia vida do composto aumentou em 50%, o que indicou a importância do mecanismo radicalar para a degradação do herbicida (Peixoto e Teixeira, 2014).

O processo de fotólise para a degradação de poluentes emergentes foi também estudado por Carlos e colaboradores. Os autores utilizaram radiação com emissão entre 295 e 550 nm, para a degradação de ácido clofíbrico, cafeína, amoxilina, paracetamol, acetamiprida e carbamazepina, na presença e ausência de ácido húmico. O processo de tratamento dos compostos misturados apresentou uma taxa de reação inferior ao processo de tratamento dos compostos isolados, com exceção da carbamazepina. Ainda, a adição de ácidos húmicos acarretou em uma maior diminuição das taxas de degradação. Estes resultados foram atribuídos ao efeito de blindagem de luz, devido à presença de ácidos húmicos e a mistura de compostos, o que indicou uma significativa contribuição da fotólise direta para os compostos analisados (Carlos, *et al*., 2012).

A fotólise apresenta-se com uma tecnologia limpa, na qual não envolve adição de nenhum reagente complementar à radiação. Apesar desta vantagem, esse processo tem geralmente uma eficiência mais baixa em relação a mineralização dos poluentes, em comparação aos processos fotoquímicos que

envolvem uma geração mais significativa de radical hidroxila. Uma maneira simples de gerar estes radicais pelo processo fotoquímico seria adição de peróxido de hidrogênio ao sistema, Eq. 2 (Andreozzi, *et al*., 2003; Freire, *et al*., 2000; Legrini, *et al*., 1993).

$$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow 2\ ^{\bullet}OH \qquad \text{Eq. 2}$$

Benitez e colaboradores avaliaram a degradação fotoquímica de 5 compostos emergentes em água deionizada. Avaliou-se a degradação destes compostos na presença de radiação UV e UV/H_2O_2. Em relação á fotólise, verificou-se que o pH da solução influenciou a eficiência do processo, no entanto, o valor ótimo de pH variou com o composto avaliado. Em relação ao processo UV/H_2O_2, verificou-se que a constante de velocidade para o processo de degradação foi maior para os ensaios na presença de H_2O_2, obtendo-se, na degradação da nortriptilina, 0,046 e 0,727 minutos^{-1} para o processo sem e com adição peróxido de hidrogênio, respectivamente. Para compreender a importância do radical hidroxila para a degradação dos compostos, adicionou-se tert-butanol como agente sequestrante de radicais. A contribuição do mecanismo radicalar para o processo de degradação foi de 70%, o restante foi conferida à fotólise direta. Assim, a melhora no processo de degradação adicionando peróxido ao sistema foi atribuída à geração de radiciais hidroxilas (Benitez, *et al*., 2013).

Um outro mecanismo de geração de radicais hidroxila é a utilização de catalisadores semicondutores, como o TiO_2, ZnO, SiO_2, ZnS e Fe_2O_3, constituindo assim a fotocatálise heterogênea. Idealmente, um semicondutor empregado no processo de fotocatálise heterogênea, com a finalidade de degradar compostos orgânicos, deve ser quimicamente e biologicamente inerte; fotoquimicamente

estável; de fácil produção e uso; e não representar riscos ambientais e aos seres humanos. O TiO_2 enquadra-se relativamente bem nestas características (Freire, *et al*., 2000; Hoffmann, *et al*., 1995; Mital e Manoj, 2011).

O princípio de funcionamento da fotocatálise heterogênea baseia-se na excitação eletrônica de um semicondutor visando à geração de sítios oxidativos e redutivos em sua superfície. Partículas do semicondutor absorvem radiação, passando a um nível eletrônico excitado, com a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), levando à formação de uma vacância (h^+_{bv}) na banda de valência e de um excesso de elétrons na banda de condução (e^-_{bc}), Eq. 3. Isto ocorre apenas quando um fóton de energia maior ou igual à energia de *band gap* incide sobre a partícula do semicondutor (Chong *et al*., 2010; Linsebigler *et al*., 1995; Mital and Manoj, 2011; Moraes, *et al*., 2000; Pirkanniemi and Sillanpää, 2002).

$$\text{semicondutor} + h\upsilon \rightarrow \text{semicondutor}\ (e^- + h^+) \qquad \text{Eq. 3}$$

O par elétron-lacuna formado (e^-_{bc}/h^+_{bv}) pode oxidar e/ou reduzir diretamente os compostos alvos ou interagir com o meio, por diferentes vias reacionais. A vacância formada na banda de valência apresenta um forte caráter oxidante, podendo atuar na degradação de determinado composto poluente por mecanismo indireto, no qual moléculas de água e ânions hidroxila adsorvidos na superfície do semicondutor são oxidados, formando radicais hidroxila (Eq. 4 e 5). Além do mecanismo indireto, a vacância gerada também pode oxidar diretamente o composto alvo (Eq. 6) (Chong, *et al*., 2010; Freire, *et al*., 2000; Fox e Dulay, 1993; Linsebigler, *et al*., 1995; Melo, *et al*., 2009; Mital e Manoj, 2011; Moares, *et al*., 2000; Hewer, *et al*., 2011; Pirkanniemi e Sillanpää, 2002).

$h^+_{bv} + H_2O_{(ads)} \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+$ Eq. 4

$h^+_{bv} + OH^-_{(ads)} \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+$ Eq. 5

$h^+_{bv} + RH \rightarrow HR^{\bullet}$ Eq. 6

O par e^-_{bc}/h^+_{bv} pode também sofrer reações de recombinação, liberando energia na forma de calor, Eq. 7. Esta recombinação é prejudicial ao processo de remoção de poluentes. A recombinação pode ser minimizada usando, por exemplo, oxigênio molecular. Neste caso, o oxigênio dissolvido pode atuar como aceptor de elétrons gerados na banda de condução. A interação entre o oxigênio dissolvido e a banda de condução pode levar a formação de espécies radicalares, entre eles o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e hidroxila. Paralelamente, a lacuna interage com ânions hidroxila gerando radicais hidroxila (Eq. 8 a 13). Desta forma, há um aumento do rendimento quântico do processo, deixando os sítios oxidativos e redutivos disponíveis por mais tempo para a geração de radicais (Chong, *et al*., 2010; Freire, *et al*., 2000; Fox e Dulay, 1993; Linsebigler, *et al*., 1995; Melo, *et al*., 2009; Mital e Manoj, 2011).

$e^-_{bc} + h^+_{bv} \rightarrow calor$ Eq. 7

$e^-_{bc} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$ Eq. 8

$O_2^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HO_2^{\bullet} + HO^-$ Eq. 9

$2\ HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$ Eq. 10

$e^-_{bc} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + {}^{\bullet}OH$ Eq. 11

$O_2^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + {}^{\bullet}OH + O_2$ Eq. 12

$OH^- + h^+_{bv} \rightarrow {}^{\bullet}OH$ Eq. 13

Apesar do radical hidroxila ser efetivo na oxidação de diferentes poluentes orgânicos, deve-se considerar que um efluente real pode apresentar alguns

compostos que podem reagir com o radical hidroxila, diminuindo assim, a sua concentração disponível para reagir com os poluentes. Estes compostos são chamados de sequestrantes de radicais. Como exemplo, pode-se citar alguns íons inorgânicos como, carbonato, bicarbonato, cloreto, sulfato e fosfato, comuns em diferentes matrizes ambientais e plantas de tratamento de efluente (Laat, *et al*., 2004).

Rizzo e colaboradores avaliaram o processo de fotocatálise heterogênea para o tratamento de um efluente de uma estação de tratamento de esgoto operada por processos biológicos. A amostra foi contaminada com amoxicilina, carbamazepina e diclofenaco para posterior tratamento. O catalisador utilizado foi o dióxido de titânio Degussa P25 e como fonte de radiação foi utilizada uma lâmpada com emissão máxima entre 300 e 420 nm. Os autores verificaram que o processo de degradação foi influenciado pela matriz. Os resultados de mineralização do efluente da estação de tratamento enriquecida com fármacos foi inferior aos resultados de mineralização da mistura dos fármacos em água deionizada. Este efeito foi atribuído a presença de sequestrantes de radicais hidroxila na amostra de efluente, como íons carbonato e bicarbonato, conforme equação 14 e 15. Além disso, os ensaios de toxicidade realizados demonstraram que as condições de tratamento empregadas não foram suficientes para reduzir por completo a toxicidade das soluções (Rizzo, *et al*., 2009) .

$$HCO_3^- + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O + CO_3^- \qquad \text{Eq. 14}$$

$$CO_3^{2-} + {}^{\bullet}OH \rightarrow OH^- + CO_3^- \qquad \text{Eq. 15}$$

Um outro fator a ser considerado no processo de fotocatálise heterogênea, refere-se às características do catalisador utilizado. Um mesmo material, com diferentes procedências, tamanho, morfologia, entre outras características, poderá

apresentar diferentes respostas catalíticas. Marques e colaboradores estudaram a degradação da cafeína frente a fotólise e a fotocatálise heterogênea, utilizando dióxido de titânio de diferentes procedências: TiO_2 sintetizado por meio do método sol-gel (SG); TiO_2 Degussa (P25) e TiO_2 comercial da Sigma-Aldrich (SA). Para a realização dos ensaios utilizou-se radiação UV-VIS e a concentração inicial de cafeína empregada foi de 50 mg L^{-1}. A cafeína não pôde ser eficientemente degradada pela simples radiação UV-VIS, tendo-se obtido menos de 10% de remoção. Utilizando-se TiO_2 P25 e SA obteve-se mais de 99% de remoção em 180 minutos de tratamento. A constante de pseudo-primeira ordem obtida para o processo fotocatalítico foi de $4{,}9 \times 10^{-3}$, 26×10^{-3} e 123×10^{-3} $minutos^{-1}$ para SG, SA e P25, respectivamente (Marques, *et. al*., 2013).

O TiO_2 também têm sido utilizado em processos de tratamento que utilizam a radiação solar. Sousa e colaboradores aplicaram o processo de fotocatálise heterogênea para o tratamento de um efluente de uma estação de tratamento de esgoto contendo lorazepam e outros compostos emergentes. Como catalisador foi utilizado TiO_2 Degussa P25 e como fonte de radiação um reator solar do tipo concentrador parabólico composto (CPC). O tratamento fotocatalítico removeu por completo 19 dos 22 compostos emergentes presentes no efluente, entre eles o lorazepam. Obteve-se 35, 61 e 77 % de remoção dos fármacos ciprofloxacina, cetoprofeno e bisoprolol, respectivamente. Em relação a toxicidade, os ensaios com a bactéria *Vibrio fischeri* revelaram a não toxicidade do efuente antes e depois do tratamento fotocatalítico, descartando a possibilidade de formação de subprodutos de degradação tóxicos. Os autores concluiram ainda que o tratamento de fotocatálise heterogênea com TiO_2 é uma ferramenta promissora para remoção de

poluentes emergentes e que pode ser aplicada utilizando-se a radiação UV proveniente do sol, que é uma energia renovável (Sousa, *et al*., 2012).

3.2.2. Ozonização

O ozônio, em função do seu elevado potencial padrão de redução, Eq. 16, vem sendo utilizado como um agente desinfetante desde início do século XX (Gottschalk, et al., 2000; Soeira e Freire, 2009). Um inconveniente apresentado pelo ozônio é a sua instabilidade, o que faz com que seja necessário produzi-lo no local da sua utilização. O método mais empregado de produção é baseado em descarga por efeito corona, que consiste em aplicar uma descarga elétrica em um fluxo de ar ou oxigênio (Bernardo e Dantas, 2005; Kuns, *et al*., 1999). A alta reatividade do ozônio, que implica na sua instabilidade, pode ser considerada uma característica vantajosa, pois quando o efluente, depois de tratado, for lançado para o meio ambiente, não haverá residual significativo de oxidante que possa ser prejudicial à vida aquática. Além disso, o ozônio é decomposto naturalmente a oxigênio, que é um produto não poluente e necessário às atividades biológicas aeróbias dos ecossistemas aquáticos (Manahan, 2005).

$$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O;\ E^0 \cong 2{,}1\ V \qquad \text{Eq. 16}$$

A ozonização pode ocorrer por meio de dois mecanismos, direto e indireto. O mecanismo direto, que predomina em meio ácido, corresponde a reação direta do ozônio molecular com um composto orgânico. O ozônio, devido a sua estrutura de ressonância, pode atuar tanto como agente eletrofílico ou nucleofílico. No primeiro caso, o ozônio sofre ataque de grupos nucleofílicos, como as ligações carbono-carbono insaturadas, grupos amina ou sulfetos. No segundo caso, o ozônio ataca

grupos eletrofílicos, como duplas ou triplas ligações carbono-nitrogênio e grupos carbonila (Ribel *et al*. 1960).

Conforme discutido, a molécula de ozônio reage com uma série de grupos funcionais, comumente presente em diferentes tipos de poluentes. Esta reação leva a uma modificação nos poluentes, muitas vezes expressada como degradação do composto original. Entretanto, isto não significa que a matriz aquática teve sua carga orgânica reduzida (Freire, *et al*., 2000; Liotta, *et al*., 2009; Matheswaran, *et al*., 2007). Neste sentido, têm se buscado promover o mecanismo indireto de ozonização.

No mecanismo indireto, o ozônio é utilizado para promover a geração de radicais, como o radical hidroxila. Uma das maneiras de promover a formação de espécies radicalares via ozonização, é o seu emprego em meio alcalino. A reação do ozônio com o ânion hidroxila corresponde à etapa de iniciação das reações radicalares e leva a formação do ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$) e do radical hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$) (Eq. 17). Essas reações se propagam com a formação de radicais (Eq. 18 a 21), como o radical hidroxila, formado da reação entre o O_3 e o $O_2^{\bullet -}$. O $^{\bullet}OH$, por sua vez, reage com o O_3, gerando $HO_4^{\bullet}$ que se decompõe a O_2 e a $HO_2^{\bullet}$. (Eq. 22 e 23) (Gottschalk, *et al*., 2000; Mahmoud e Freire, 2007)

$O_3 + HO^- \rightarrow O_2^{\bullet -} + HO_2^{\bullet}$ Eq. 17

$HO_2^{\bullet} \rightleftharpoons H^+ + O_2^{\bullet -}$ Eq. 18

$O_3 + O_2^{\bullet -} \rightarrow O_3^{\bullet -} + O_2$ Eq. 19

$HO_3^{\bullet} \rightleftharpoons H^+ + O_3^{\bullet -}$ Eq. 20

$HO_3^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}OH + O_2$ Eq. 21

${}^{\bullet}OH + O_3 \rightarrow HO_4^{\bullet}$ Eq. 22

$HO_4^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2$ Eq. 23

Com o decaimento de $HO_4^{\bullet}$ para $HO_2^{\bullet}$ e O_2, a reação em cadeia pode começar de novo. A reação em cadeia acontece quando substâncias convertem o radical hidroxila em radicais superóxidos e hidroperoxila. Uma substância que promove reação em cadeia é chamada de promotora e as moléculas orgânicas podem ter esse papel (Eq. 24 a 27) (Gottschalk, *et al*., 2000; Mahmoud e Freire, 2007).

$H_2R + {}^{\bullet}OH \rightarrow HR^{\bullet} + H_2O$ Eq. 24

$HR^{\bullet} + O_2 \rightarrow HRO_2^{\bullet}$ Eq. 25

$HRO_2^{\bullet} \rightarrow R + HO_2^{\bullet}$ Eq. 26

$HRO_2^{\bullet} \rightarrow RO + {}^{\bullet}OH$ Eq. 27

A etapa de terminação das reações radicalares ocorre quando dois radicais se combinam (Eq. 28) ou quando alguma espécie reage com o radical hidroxila sem produzir radicais superóxido (Eq. 29 e 30).

${}^{\bullet}OH + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2$ Eq. 28

${}^{\bullet}OH + CO_3^{2-} \rightarrow HO^- + CO_3^{\bullet -}$ Eq.29

${}^{\bullet}OH + HCO_3^- \rightarrow HO^- + HCO_3^{\bullet}$ Eq. 30

Uma outra maneira de promover a formação de espécies radicalares via ozonização é o uso de catalisadores para a reação de decomposição do ozônio. Em geral, observa-se que os compostos refratários ao processo de ozonização são oxidados na presença de um catalisador. A ozonização catalítica pode ser homogênea ou heterogênea, entretanto, utilizar os catalisadores em uma fase distinta da do composto alvo facilita a separação e recuperação do material ao final do processo, o que é uma vantagem da catálise heterogênea frente à homogênea. Os principais catalisadores aplicados no processo heterogêneo são os óxidos de metais, como MnO_2, TiO_2, Al_2O_3, CeO_2 e metais ou óxidos de metais suportados em alumina, sílica gel ou carvão ativado (Kasprzy-Hordern *et al*., 2003; Mahmoud e Freire, 2007; Nawrocki e Kasprzy-Hordern, 2010; Soeira e Freire, 2009).

O catalisador pode agir como iniciador para a reação de decomposição do ozônio e ainda, sua superfície heterogênea aumenta a dissolução do ozônio. Sendo assim, as propriedades oxidativas do ozônio são combinadas com as propriedades adsortivas e oxidativas dos catalisadores em fase sólida, o que pode resultar em um aumento da taxa de mineralização dos poluentes alvos (Gracia *et al*., 2000; Kasprzy-Hordern *et al*., 2003; Nawrocki e Kasprzy-Hordern, 2010; Soeira e Freire, 2009).

A natureza do catalisador e sua capacidade de adsorção são dois fatores muito importantes para a eficiência do processo, pois influenciam no tipo de interação predominante que haverá entre o ozônio e o composto poluente com a superfície do material. Kasprzyk-Hordern e colaboradores propuseram três mecanismos: quimissorção do ozônio molecular na superfície do catalisador, levando a formação de oxigênio atômico que reage com espécies orgânicas não adsorvidas; quimissorção de moléculas orgânicas na superfície do catalisador, as quais reagem com o ozônio não adsorvido e ainda a quimissorção do ozônio e de

compostos orgânicos e a consequente interação destas espécies. Apesar da importância da adsorção do composto orgânico no catalisador, alta capacidade adsortiva não significa elevada eficiência catalítica (Kasprzyk-Hordern, *et al*., 2003).

A ozonização, seja na presença de catalisadores ou não, vem se mostrando um método muito efetivo na degradação de efluentes, como os da indústria papeleira e têxtil, além disso, pesquisas recentes mostram a importância desta técnica para a degradação de poluentes emergentes (Ikehata, *et al*., 2006; Kanakaraju, *et al*., 2014; Maniero, *et al*., 2008; Rizzo, *et al*., 2009; Rodríguez, *et al*., 2013; Ternes, *et al*., 2003).

Em uma revisão, Esplugas e colaboradores mostraram a importância da ozonização e de tecnologias de oxidação avançada para o tratamento de efluentes contendo desreguladores endócrinos, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal. Eles observaram que os processos oxidativos avançados são apropriados para oxidar estes compostos e que a a ozonizaçao é um dos processos mais estudados e que apresenta melhor expectativa para ser empregada com sucesso (Esplugas, *et al*., 2007).

Aguinaco e colaboradores verificaram que a ozonização, via mecanismo direto, foi eficiente para a completa remoção de sulfametoxazol e de paracetamol do meio reacional. No entanto, conforme discutido anteriormente, neste tipo de abordagem não há uma mineralização completa dos poluentes, obtendo-se apenas 10% ao final de 20 minutos de tratamento (Aguinaco, *et al*., 2014).

Resultados similares foram obtidos por Coelho e colaboradores ao estudar a degradação de diclofenaco por ozonização. Os autores verificaram que em 30 minutos de tratamento, mais de 99% do composto foi removido, no entanto apenas 24% de mineralização foi observada. Apesar disso, foi observado que o processo

levou a um aumento da biodegradabilidade, à redução da toxicidade do meio e não inibiu a atividade da comunidade bacteriana de um lodo ativado proveniente de uma estação de tratamento de esgoto doméstico (Coelho *et al*., 2009).

Gebhardt e Schröder utilizaram o processo de ozonização via mecanismo direto e indireto (O_3/H_2O_2 e O_3/UV) como uma etapa posterior a um processo biológico. Eles observaram a presença de alguns fármacos, como carbamazepina, diazepam e diclofenaco em águas residuais de uma estação de tratamento de esgoto municipal da Alemanha, mesmo após tratamento biológico por lodos ativados e por biorreatores por membrana. A água residual foi então tratada por ozonização e pelo processo de ozônio combinado com peróxido de hidrogênio e UV. Eles observaram que os três processos foram efetivos para a remoção dos fármacos refratários ao processo biológico de tratamento (Gebhardt e Schröder, 2007).

Em um outro trabalho envolvendo processos combinados, Fan e colaboradores demonstraram a importância do ozônio acoplado a processos físicos de tratamento. Uma variedade de fármacos, produtos de higiene pessoal e desreguladores endócrinos foram eficientemente removidos por um processo integrado de ozonização e membrana cerâmica. Utilizando uma dosagem baixa de ozônio (2 a 5 mg L^{-1}) foi possível remover em quase sua totalidade a turbidez, coliformes fecais, desreguladores endócrinos e uma variedade de fármacos e produtos de higiene pessoal e ainda evitar incrustações na membrana (Fan, *et al*., 2014).

Em um trabalho mais recente, Magdeburg e colaboradores avaliaram a eficiência do processo de ozonização para a diminuição de atividade estrogênica. Para tanto, o efluente de uma planta piloto de tratamento operada por lodos ativados foi tratado com ozônio e com carvão ativado. O ozônio mostrou-se mais eficiente

para remoção de alguns compostos orgânicos, como fármacos, do que a simples adsorção em carvão ativado. No entanto, ensaios de genotoxicidade, utilizando teste de Ames, indicaram um aumento da mutagenicidade da solução após tratamento com ozônio. Assim, os autores ressaltaram a importância de se realizar ensaios de toxicidade juntamente com ensaios de degradação (Magdeburg, 2014).

Rodríguez e colaboradores mostraram que a ozonização é um processo eficiente para a remoção de fármacos de águas residuais. Os autores adicionaram fármacos, como ibuprofeno, diclofenaco e sulfametoxazol em amostras de águas residuais provenientes do clarificador secundário de duas estações de tratamento operadas por lodo ativado. As amostras foram então tratadas com ozônio em um processo de fluxo contínuo. O processo mostrou-se eficiente para a remoção dos compostos, com remoção dos poluentes de 67 a 98 % e com consumo de ozônio na faixa de 5,5 a 8,5 mg L^{-1}. Em todos os processos de tratamento, com consumo variado de ozônio, observou-se uma redução da toxicidade, no entanto, máxima redução da toxicidade implicou um maior consumo de ozônio. Os autores realizaram ainda uma avaliação do ciclo de vida do processo, no qual foi levantado a emissão de gases de efeito estufa e o gasto energético. A emissão de gases de efeito estufa variou de 0,02 a 0,20 kg CO_2-eq e o consumo energético entre 0,03 e 0,77 kWh por m^3 tratado. Eles concluiram que a máxima remoção da toxicidade levou a um aumento de energia e de emissão de gases de efeito estufa. Assim os autores sugerem que seja feito um balanço entre eficiência e eficácia ambiental. A escolha de uma alternativa de tratamento vai depender se o objetivo é maximizar a remoção de toxicidade ou atingir uma determinada meta de redução com o uso mínimo de energia e emissões de gases do efeito estufa (Rodríguez, *et al*., 2012).

Em relação ao processo catalítico, Beltran e colaboradores mostraram que o TiO_2, além de ser ativo no processo de degradação fotoquímica, pode também ser utilizado como catalisador no processo de ozonização de moléculas orgânicas, como o ácido oxálico. Diferentes variáveis foram avaliadas, como velocidade de agitação, temperatura, carga de catalisador, concentração de ozônio, entre outras. Nas diferentes condições avaliadas, o emprego do TiO_2 como cataliador para o processo de ozonização melhorou significadamente a remoção de ácido oxálico em relação ao processo não catalítico, obtendo-se acréscimos superiores a 80% (Beltrán, *et al*., 2002).

Mansouri e colaboradores aplicaram o processo de ozonização catalítica heterogênea para o tratamento de dietilftalato, utilizando como catalisador o TiO_2 e a Al_2O_3. Os dois materiais mostraram-se ativos para o processo de ozonização, em pH 3 e 7, obtendo-se, em pH 7, mais de 70% de degradação em 20 minutos de tratamento. Ensaios utilizando tert-butanol, um agente sequestrante de radicias hidroxila, confirmaram que o principal mecanismo de degradação ocorreu via radical hidroxila (Mansouri, *et al*., 2013).

Gracia e colaboradores avaliaram a ozonização catalítica heterogêna como pré-tratamento ao processo de cloração. O catalisador empregado foi o catalisador TiO_2 suportado em alumina. Os autores verificaram que com a pré-ozonização catalítica, introduzindo 13,4 mg L^{-1} de ozônio em 4 minutos, foi possível diminuir a concentração de cloro utilizada e o tempo de contato com o mesmo, e ainda aumentar o nível de remoção de matéria orgânica e diminuir a formação de trihalometanos em 40% em relação a pré-ozonização não catalítica (Gracia, *et al*., 2000).

A formação de trihalometanos foi também avaliada por Wang e colaboradores. Os autores empregaram um sistema combinado de ozonização catalítica heterogêna, com TiO_2, e sistema de membrana. Para avaliação da formação de trialometanos, a amostra foi dosada com cloro e ficou 48 horas em incubação. O tratamento com o sistema combinado utilizando TiO_2 permitiu a redução de trihalometanos em mais de 90%, enquanto que para o sistema não catlitico a redução foi de apenas 25%. Ainda, o sistema combinado catalítico permitiu um acréscimo de 20% de mineralização em relação ao sistema não catalítico (Wang*, et al*., 2013).

Como verificado, a avaliação de uma tecnologia de tratamento envolve uma série de variáveis, como remoção eficiente de compostos, mineralização, gasto energético, toxicidade, geração de gases de efeito estufa, entre outros. Apesar da diversidade de variáveis a serem avaliadas e da dificuldade de se obter resultados satisfatórios, considerando estas diferentes variáveis, o processo de ozonização têm se mostrado promissor. Ainda, como mostrado em alguns estudos, o TiO_2 apresenta-se ativo para o sistema de ozonização, acarretando em melhorias para o processo, como o aumento da mineralização de compostos orgânicos. O que é um diferencial do TiO_2, pois o mesmo pode ser empregado com com eficiência tanto no sistema de ozonização, quanto no sistema de degradação fotoquímica.

Entretanto, ao se utilizar o TiO_2 em suspensão, há a necessidade de separá-lo do meio reacional após o tratamento, o que acarreta em uma etapa adicional e consequentemente, ao aumento do custo do processo. Uma metodologia comum de separação envolve a coagulação e sedimentação de partículas de TiO_2 por meio do ajuste do pH. No entanto, uma fração de partículas de TiO_2 geralmente permanece na água tratada e um passo adicional de microfiltração é geralmente necessária para

a purificação final (Baran, *et al*., 2005; Fernández-Ibáñez, *et al*., 2003; Liriano-Jorge, *et al*., 2014; Watts, *et al*., 1995). Neste sentido, têm se estudado processos que envolvam a imobilização do catalisador, evitando assim a etapa de separação do catalisador e facilitando sua reutilização. Porém, a imobilização acarreta dois outros problemas: pode levar a uma diminuição significativa da eficiência do processo, devido à diminuição da superfície de contato pela imobilização, e apresenta a necessidade de adaptação do sistema (Ahmed, *et al*., 2001; Loddo, *et al*., 1998; Saggioro, *et al*., 2014).

Uma abordagem diferente de separação do catalisador do meio de tratamento que têm sido adotada recentemente e que será abordada neste trabalho, envolve a preparação de nanopartículas magnéticas (Abramson, et al., 2009; Álvarez, *et al*., 2010; Chen, *et. al*.; 2001; Quinõnes, *et al*., 2014 Wang, *et al*.,2009; Wei, *et al*., 2013). Em relação especificadamente ao TiO_2, tem se destacado a utilização de catalisadores magnéticos híbridos na configuração *core-shell*, na qual o núcleo é composto por partículas magnéticas e a superfície por partículas cataliticamente ativas. Sua configuração acopla as vantagens dos catalisadores imobilizados e dos catalisadores em suspensão em um único material. Seu núcleo magnético permite a separação do catalisador ao final do processo por meio da aplicação de um campo magnético, e sua configuração não acarreta em uma diminuição da superfície de contato do catalisador.

3.3. Catalisadores magnéticos

As nanopartículas magnéticas podem ser moduladas de acordo com a funcionalidade desejada, pode-se por exemplo, obter compósitos associando materiais na superfície da partícula magnética, a fim de se obter nova funcionalidade. Neste sentido, nanopartículas com configuração *core-shell* apresentam-se como boa alternativa na associação de materiais de diferentes propriedades. Assim, nanocatalisadores magnéticos para aplicação em tratamento de água e efluentes vem sendo estudados, no qual o núcleo possui o material com característica magnética e a superfície um composto cataliticamente ativo (Abramson, *et al*., 2009; Álvarez, *et al*., 2010; Chen, *et al*., 2001; Wang, *et al*., 2009; Yanhui , *et al*., 2008).

Vários materiais com atividade magnética podem ser empregados, como magnetita (Fe_3O_4), maghemita (γFe_2O_3), hematita (αFe_2O_3), entre outros. Os materiais podem ser classificados em diamagnético, paramagnético, ferromagnético, ferrimagnético e antiferromagnético, de acordo com a formação e o arranjo dos dipolos magnéticos, na ausência e na presença de um campo magnético externo. Um material diamagnético não apresenta dipolos magnéticos na ausência de um campo magnético externo, mas na presença de um campo surgem dipolos magnéticos fracos. A magnetização de um material diamagnético ocorre na direção oposta à do campo, resultando assim em uma força repulsiva fraca. Já, os materiais paramagnéticos, apresentam dipolos magnéticos orientados aleatoriamente, mas que podem ser alinhados por meio da ação de um campo magnético externo, sendo que a magnetização ocorre na mesma direção do campo, assim são atraídos por um campo magnético (Jeong, *et al.*,2007; Martins e Tindade, 2012; Shriver, *et al*., 2008; Weller, 1994).

As propriedades ferromagnéticas, ferrimagnéticas e antiferromagnéticas, dependem das interações entre os spins dos elétrons de muitos átomos e originam-se do comportamento cooperativo de células unitárias de um cristal. Nestes materiais, os dipolos magnéticos existem mesmo na ausência de um campo magnético externo e exercem um efeito de longo alcance, exibindo um momento magnético permanente. Nos materiais ferromagnéticos, os spins de centros metálicos diferentes encontram-se acoplados segundo um alinhamento paralelo que se mantém num domínio magnético. O momento magnético pode ser elevado, uma vez que os spins individuais reforçam-se mutuamente. Já em um material antiferromagnético, os spins possuem um alinhamento antiparalelo, cancelando-se mutuamente. Assim, como no antiferromagnetismo, materiais ferrimagnéticos possuem spins com alinhamento antiparalelo, entretanto, estes spins apresentam momentos magnéticos com diferentes magnitudes, o que resulta em um cancelamento incompleto e o material apresenta um momento magnético global. (Jeong, *et al.*,2007; Martins e Tindade, 2012; Shriver, *et al*., 2008; Teja e Koh, 2009; Weller, 1994).

Ainda, em partículas muito pequenas, que apresentam um tamanho de partícula abaixo de certo valor crítico (diâmetro crítico), a formação de domínios magnéticos torna-se energeticamente desfavorável e o domínio magnético pode coincidir com a nanopartícula, formando um monodomínio. Nesta situação, a mudança na orientação da magnetização ocorre por meio de uma rotação dos spins, o que origina uma coercitividade relativamente elevada. Se o tamanho de partícula do material ferromagnético ou ferrimagnético for reduzido ainda mais, a energia de agitação térmica pode desalinhar a orientação da componente da magnetização. De tal forma que, na ausência de um campo magnético externo a magnetização

resultante é nula. Assim, estes materiais não apresentam coercitividade e na ausência de um campo externo comportam-se como paramagnéticos, com um momento magnético elevado, sendo denominados de superparamagnéticos (Jeong, *et al.*, 2007; Martins e Tindade, 2012; Ridi, *et al*., 2013).

Um dos materiais que possui naturalmente um forte magnetismo, apresentando superparamagnetismo na escala nanométrica é a magnetita. A magnetita é o mineral ferrimagnético mais importante da natureza, estando presente em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Apresenta estrutura de espinélio inversa, formando uma rede cúbica de face centrada. Cada célula unitária é formada por sítios tetraédricos e octaédricos (Cornell e Schuwertmann, 2003; Jeong, *et al*., 2007; Majewski e Thierry, 2007).

A magnetita, apresenta ainda, fácil manipulação e preparo, constituindo-se um material de baixo custo e fácil aplicabilidade, o que a torna um dos principais sistemas em estudo no campo das nanopartículas magnéticas. A maghemita, forma oxidada da magnetita, é ferrimagnética e metaestável, sob aquecimento ocorre mudança da sua estrutura cristalina de cúbica para hexagonal, originando a hematita. A hematita, diferentemente da magnetita e maghemita é um óxido antiferromagnético (Cornell e Schuwertmann, 2003; Jeong, *et al*., 2007; Martins e Trindade, 2012).

Como dito anteriormente, a utilização destes materiais com propriedades magnéticas em catalisadores, principalmente magnetita e maghemita, dispensa o uso de sistemas que normalmente são empregados na separação sólido-líquido, como centrifugação e filtração. Além disso, devido ao fenômeno do superparamagnetismo, após a retirada do campo magnético, os carregadores

magnéticos não retêm a magnetização, se desaglomerando, podendo ser assim ressuspensos e reutilizados.

Para o preparo dos catalisadores, normalmente se obtém primeiramente nanopartículas magnéticas na forma de ferrofluídos para posterior adição do material cataliticamente ativo. Um fluído magnético se caracteriza pela dispersão coloidal de partículas magnéticas, como a magnetita, da ordem de nanômetros, dispersas em um líquido carregador, que pode ser um meio aquoso ou orgânico. A estabilidade coloidal deste fluido depende das dimensões das partículas, que devem ser suficientemente pequenas para evitar a precipitação devido às forças gravitacionais. Depende também das propriedades físico-químicas da superfície, que influenciam as repulsões estéricas e eletrostáticas. Este equilíbrio entre as interações de naturezas opostas presentes em um ferrofluido é modulado pelo movimento browniano (Jeong, *et al*., 2007; Scherer e Neto, 2005).

Existem diferentes metodologias de preparo de nanopartículas magnéticas, como redução por tamanho de moagem, coprecipitação, coprecipitação em microemulsão, sol-gel, decomposição de compostos de coordenação, decomposição por sonicação e redução de íons metálicos. O método da coprecipitação consiste na precipitação de íons metálicos, como de ferro, em solução, por meio de reações de precipitação alcalina, Eq. 31 (Morais e Lima, 2006).

$$2Fe^{3+}_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} + 8OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4H_2O_{(l)} \qquad \text{Eq. 31}$$

Para aumentar a estabilidade das partículas obtidas, são adicionados estabilizantes, obtendo-se um fluído magnético surfatado, iônico ou hibrido (Scherer e Neto, 2005; Majewski e Thierry, 2007). Berger e colaboradores obtiveram um ferrofluido magnético por meio da coprecipitação em meio aquoso utilizando sais de

ferro II e III e hidróxido de amônio. Ao final adicionou-se solução aquosa de 25% (m/m) de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). Obteve-se assim uma suspensão coloidal estável formado por partículas de aproximadamente 14 nm (Berger, *et al*., 1999).

O uso de partículas magnéticas possui aplicabilidade em tratamento de águas residuárias, uma vez que após a ação do campo magnético, o material é retirado do meio, constituindo, portanto um processo sem geração de efluentes secundários. Neste sentido, a deposição de partículas cataliticamente ativa, já utilizadas em sistemas de degradação, sobre a superfície magnética, é uma metodologia interessante e que demonstra ampla aplicabilidade (Abramson, *et al*., 2009; Álvarez, *et al*., 2010; Chen, *et al*., 2001; Wang, *et al*., 2009; Yanhui , *et al*., 2008).

Dentre os inúmeros óxidos, o dióxido de titânio, como descrito anteriormente, vem sendo empregado em fotocatálise heterogênea e ozonização catalítica heterogênea. Além de facilitar a separação do catalisador do meio reacional, a presença do núcleo magnético sob a superfície de TiO_2, pode contribuir com a absorção de comprimentos de onda na região do visível, diminuindo assim o *band gap* do material (He*, et al*., 2008). Esta diminuição do *band gap* pode contribuir com o aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 na região do visível. Por outro lado, deve-se considerar que a atividade do TiO_2, quando acoplado ao material magnético, pode diminuir, devido a uma interação eletrônica desfavorável entre a superfície de TiO_2 e o núcleo magnético em função do aumento da recombinação elétron-lacuna. Com o intuito de se evitar este problema, alguns autores descrevem o uso de configuração *core-shell-shell*, na qual o óxido metálico fica isolado do campo magnético por outra superfície, normalmente uma camada de sílica não ativa

(Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2) (Abramson, *et al*., 2009; Álvarez, *et al*., 2010; Chen, *et. al*.; 2001; Wang, *et al*., 2009).

Na literatura há diversas metodologias publicadas de preparação de nanopartículas magnéticas com uma superfície de dióxido de titânio. Lu e Archer obtiveram partículas de TiO_2 com núcleo magnético. Primeiramente, preparou-se o nanopartículas de hematita para posterior deposição da superfície de titânio, por meio da adição de tetrafluoreto de titânio, etanol e polivinilpirrolidona. O material obtido foi tratado termicamente em um reator hidrotérmico a 180 °C. Para conversão da hematita em magnetita, as nanopartículas de αFe_2O_3@TiO_2 foram aquecidas a 300 °C na presença de H_2 por 9 horas (Lou e Archer, 2008).

He e colaboradores prepararam nanopartículas de Fe_3O_4@TiO_2 para utilização em terapia de tumores, utilizando como modelo células Hela cervicais. Primeiramente, preparou-se nanopartículas de magnetita por meio da coprecipitação em meio básico, utilizando hidróxido de amônio. A superfície de TiO_2 foi preparada pelo método da precipitação homogênea utilizando $Ti(SO_4)_2$ e $CO(NH_2)_2$. As partículas de Fe_3O_4@TiO_2 obtidas apresentaram um tamanho médio de 20 nm (He, *et al*., 2008).

Para o preparo de nanopartículas de Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2, Chen e Chen prepararam, primeiramente, nanopartículas de magnetita por meio do método da coprecipitação em meio básico. Para a deposição da camada de sílica, adicionou-se a material magnético, amônia, água e tetraortosilicato. O material, após lavagem, foi resuspenso em etanol e aquecido sob refluxo por 12 horas a 60 °C. Após esta etapa a última camada foi depositada, para tanto, adicionou-se butóxido de titânio e a mistura permaneceu sob agitação a 45 °C por 4 horas para posterior aquecimento

sob refluxo por 12 horas a 60 °C. Pela análise de microscopia eletrônica de varredura o tamanho de partícula foi estimado em 50 nm (Chen e Chen, 2005).

Álvarez e colaboradores prepararam nanopartículas magnéticas deTiO_2 para degradação de cinco poluentes emergentes, entre eles o paracetamol. Para o preparo de Fe_3O_4@TiO_2, nanopartículas de magnetita foram dispersas em isopropanol para posterior adição de isopropóxido de titânio. Para o preparo de Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2, adicionou-se nanopartículas magnéticas em isopropanol para posterior adição de hidróxido de amônio e tetraortosilicato. Ao final, adicionou-se isopropanol e isopropóxido de titânio para formação do revestimento de titânio. Os materiais obtidos foram calcinados por uma hora a 400 °C. Para os experimentos de fotodegradação utilizou-se radiação UV. Os materiais mostraram-se eficientes para a remoção de todos os compostos do meio, tendo-se obtido acréscimo de 40% em relação a mineralização. Apesar dos dois materiais apresentarem atividade, na maioria dos casos, a remoção dos compostos foi superior para o catalisador com a camada de sílica (Álvarez, *et al*., 2010).

Há ainda muito o que se aperfeiçoar na síntese destes materiais a fim de se obter catalisadores magnéticos de alta atividade. Diferentes tamanhos e morfologia, tanto do núcleo magnético, quanto da camada cataliticamente ativa, resultam em respostas catalíticas diferentes (Hoffmann, *et al*., 1995; Peddis, *et al*., 2009). Deste modo, a busca de nanocatalisadores magnéticos apresenta-se como um campo de elevada possibilidade de crescimento.

Neste trabalho, optou-se por avaliar o efeito de diferentes variáveis para a obtenção de nanopartículas magnéticas. Buscou-se preparar partículas pequenas, com o intuito de se obter um ferrofluido. O material obtido foi utilizado como núcleo magnético dos catalisadores de configuração Fe_3O_4@TiO_2 e Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2.

Estes materiais, como mostrado anteriormente, são normalmente aplicados como catalisadores em processos fotocatalíticos, ou ainda, como em um trabalho de Quinõnes e colaboradores, em processos combinados de fotocatálise e ozonização (Quinõnes, *et al*., 2014). Sendo que não são descritos trabalhos utilizando este tipo de material em processos de ozonização catalítica heterogênea.

4. Procedimento Experimental

4.1. Preparação de nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4)

A preparação dos catalisadores magnéticos de configuração Fe_3O_4@TiO_2 e Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 iniciou-se com a obtenção de nanopartículas de magnetita. A preparação destas nanopartículas envolveu uma série de experimentos. Inicialmente buscou-se comparar duas metodologias de preparação, em meio orgânico e em meio aquoso, a fim de se obter partículas de menor tamanho e de menor distribuição de tamanho. Os procedimentos empregados encontram-se descritos abaixo.

4.1.1. Meio orgânico

O procedimento empregado se baseou na coprecipitação em meio básico. Preparou-se uma solução alcoólica ácida por meio da adição de 2,86 mL de HCl concentrado (P.A., *Vetec*) em 25 mL de álcool-*n*-butílico (P.A., *Synth*), obtendo-se uma solução ácida de 2 mol L^{-1}. Em 5 mL desta solução foram adicionados 2,0 g de $FeCl_2.4H_2O$ (*Sigma-Aldrich*) e em 20 mL, 3,2 g de $FeCl_3.6H_2O$ (*Sigma-Aldrich*), obtendo-se soluções de 2 e 0,6 mol L^{-1}, respectivamente. Posteriormente, misturou-se as duas soluções de ferro e adicionou-se 23 mL de dietilamina (P.A., *Synth*) a uma velocidade de 3,0 mL min^{-1}.

A magnetita obtida foi separada magneticamente do meio alcoólico e posteriormente lavada com etanol (P.A., *Synth*) até se atingir o ponto isoelétrico. A cada lavagem, a solução foi colocada no ultrassom para dispersão das partículas formadas.

4.1.2. Meio aquoso

Inicialmente, preparou-se uma solução de 2 mol L^{-1} de ácido clorídrico. Em 5 mL desta solução foram adicionados 2,0 g de $FeCl_2.4H_2O$ e em 20 mL, 3,2 g de

$FeCl_3.6H_2O$, obtendo-se soluções de 2,0 e 0,6 mol L^{-1}, respectivamente. Posteriormente misturou-se as duas soluções de ferro e adicionou-se 30 mL de NH_4OH concentrado (P.A., *Synth*), a uma velocidade de 3,0 mL min^{-1}.

A magnetita obtida foi separada magneticamente do meio aquoso e posteriormente lavada com água até se atingir o ponto isoelétrico. A cada lavagem a solução foi colocada no ultrassom. Nesta primeira etapa, tanto para o meio orgânico quanto para o meio aquoso, utilizou-se agitação magnética e o tempo de agitação após adição da base foi de 30 minutos.

Após análise da magnetita obtida nestes dois diferentes meios, resolveu-se concentrar os estudos da obtenção de magnetita em meio aquoso.

4.1.2.1. Atmosfera

Após escolha do meio reacional, buscou-se proceder um estudo da atmosfera do meio a fim de avaliar o efeito da atmosfera oxidante na preparação da magnetita. O procedimento empregado foi baseado na coprecipitação em meio aquoso, semelhante ao descrito no item anterior, porém com algumas modificações.

Primeiramente, misturou-se mecanicamente, a 750 rpm, por 5 minutos, 1 mL de solução de $FeCl_2.4H_2O$ 2 mol L^{-1} e 4,0 mL de $FeCl_3.6H_2O$ 1 mol L^{-1}, ambas preparadas em HCl de concentração 2 mol L^{-1}. Posteriormente, adicionou-se 50 mL de NH_4OH 0,7 mol L^{-1}, gota a gota, a uma velocidade de 1 mL min^{-1}. A mistura permaneceu sob agitação mecânica a 750 rpm por 1 hora. A magnetita foi separada magneticamente para posterior lavagem com água, 3 vezes, e depois dispersa em 50 mL de água. A solução foi mantida em ultrassom por 1 hora.

Este procedimento foi realizado sob atmosfera ambiente e sob atmosfera de N_2. Para os ensaios em atmosfera não oxidante borbulhou-se, por 5 minutos, N_2 em todas as soluções utilizadas a fim de se diminuir o O_2 do meio.

Após estes ensaios, todos os procedimentos realizados para obtenção de magnetita foram realizados em atmosfera de N_2.

4.1.2.2. Estabilidade

Após definição de alguns procedimentos de preparo, buscou-se avaliar a estabilidade do material obtido. Primeiramente, avaliou-se a estabilidade das nanopartículas magnéticas na ausência de estabilizante, apenas dispersando as nanopartículas em água e em etanol. O procedimento empregado foi o mesmo descrito para avaliação da atmosfera do meio, sendo que se utilizou atmosfera de N_2.

Depois, avaliou-se o efeito da adição de estabilizante ao final da síntese. Os estabilizantes escolhidos foram o triton X-100 (*Vetec*) e hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) (*Sigma-Aldrich*) (Andrade, *et al*., 2012; Berger, *et al*., 1999; Lu *et al*., 2006; Soares, *et al*., 2014; Xia, *et al*., 2009; Zhao, *et al*., 2009). Em ambos os casos o estabilizante foi adicionado após a etapa de agitação de 1 hora e permaneceu sob agitação mecânica por 5 minutos. Após esta etapa, procedeu-se à separação magnética, lavagem e dispersão, tanto em água quanto em etanol, para posterior sonicação por 1 hora.

O TMAOH foi utilizado em solução aquosa a 25% (m/m) e o triton em solução aquosa de 10% e 20% (v/v). Após esta etapa, fixou-se como solvente para dispersão a água e como estabilizante o TMAOH.

Para analisar o efeito da adição de TMAOH com relação ao tamanho das partículas obtidas e sua estabilidade no decorrer do tempo, procedeu-se dois métodos de preparação, um sem estabilizante e outro com adição de estabilizante. O tamanho de partícula foi avaliado 1 e 21 dias após o preparo.

Após esta etapa, iniciou-se um estudo a fim de se obter nanopartículas magnéticas de menor tamanho e dispersão. Como as variáveis envolvidas no preparo do material são diversas, resolveu-se realizar um planejamento estatístico, denominado planejamento uniforme.

4.1.2.3. Planejamento uniforme

Com o intuito de se obter uma metodologia de preparação de nanopartículas magnéticas e compreender o efeito de algumas variáveis existentes no procedimento experimental com relação ao tamanho e à distribuição do tamanho de partícula, foi realizado um planejamento estatístico. Foram selecionadas oito variáveis para análise: temperatura, tempo de agitação após adição da base, tempo no ultrassom, velocidade de agitação, velocidade de adição da base, tempo de agitação do estabilizante, concentração da base e concentração do estabilizante.

Devido ao elevado número de variáveis, optou-se em realizar um estudo estatístico denominado planejamento uniforme, que permite se trabalhar com um número elevado de variáveis com um menor número de experimentos (Fang, 1980; Fang e Lin, 2003; Liang, *et al.*, 2001; Wang e Fang, 1981; Xu, *et al.*, 2000). Assim, fixou-se em oito o número de variáveis e em nove o número de graus de liberdade, o que significa nove diferentes experimentos.

O planejamento uniforme consiste em selecionar um pequeno número de experimentos representativos, dentro do domínio experimental de interesse, para

estudar a influência das variáveis de processo (chamadas de fatores) sobre as variáveis de saída (chamadas de variáveis resposta). Na Tabela 2 encontram-se os fatores escolhidos e na Tabela 3 os 9 diferentes valores escolhidos para cada fator.

Tabela 2. Variáveis analisadas.

Variáveis	Fatores
Temperatura / °C	F1
Tempo de agitação (após adição da base) / min	F2
Tempo no ultrassom / min	F3
Velocidade de agitação / rpm	F4
Velocidade de adição da base / mL min^{-1}	F5
Tempo de agitação do estabilizante / min	F6
Concentração da Base / mol L^{-1}	F7
Porcentagem do Estabilizante / m/m	F8

Tabela 3. Valores utilizados para cada fator**.**

Níveis	Fatores							
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
1	5	15	15	400	0,5	2,5	0,400	1,0
2	10	30	21	600	0,7	3,5	0,475	1,3
3	15	45	27	800	0,9	4,5	0,550	1,6
4	20	60	33	1000	1,1	5,5	0,625	1,9
5	25	75	39	1200	1,3	6,5	0,700	2,2
6	30	90	45	1400	1,5	7,5	0,775	2,5
7	35	105	51	1600	1,7	8,5	0,850	2,8
8	40	120	57	1800	1,9	9,5	0,925	3,1
9	45	135	63	2000	2,1	10,5	1,00	3,4

A combinação dos valores dos fatores empregados em cada experimento e a ordem de realização destes experimentos devem ser escolhidas ao acaso. Assim, foi gerada uma matriz 9x8, com diferentes valores, Tabela 4. Com esta matriz obteve-se os valores dos fatores utilizados em cada experimento, Tabela 5.

Tabela 4. Matriz para a definição dos valores dos fatores para cada experimento.

Experimento	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
1	2	5	9	1	6	8	6	6
2	8	1	6	5	5	9	2	2
3	5	9	8	9	7	4	4	3
4	1	3	5	7	1	3	3	7
5	9	6	7	4	2	1	8	5
6	6	8	3	2	4	5	1	9
7	3	7	2	6	3	7	7	1
8	7	4	4	8	8	6	9	8
9	4	2	1	3	9	2	5	4

Tabela 5. Valores dos fatores para casa experimento.

Experimento	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
1	10	75	63	400	1,5	9,5	0,775	2,5
2	40	15	45	1200	1,3	10,5	0,475	1,3
3	25	135	57	2000	1,7	5,5	0,625	1,6
4	5	45	39	1600	0,5	4,5	0,55	2,8
5	45	90	51	1100	0,7	2,5	0,925	2,2
6	30	120	27	600	1,1	6,5	0,4	3,4
7	15	105	21	1400	0,9	8,5	0,85	1
8	35	60	33	1800	1,9	7,5	1	3,1
9	20	30	15	800	2,1	3,5	0,7	1,9

Ordem de realização dos experimentos = 3, 7, 4, 1, 5, 6, 9, 8, 2

Neste trabalho foi considerado como variáveis de saída os valores de diâmetro hidrodinâmico e sua respectiva distribuição, sendo considerados como valores desejáveis 10 nm e 20% de distribuição.

Os resultados foram inseridos no *software* Statistica 10,1 (Statsoft, EUA) para obtenção do efeito de cada variável sobre as variáveis de saída e das condições otimizadas da metodologia de preparo.

Para a caracterização do material obtido utilizou-se a técnica de espalhamento de luz dinâmico, espectrometria de fluorescência de raios X com energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e difratometria de raios X (descrição no item 4.5).

4.2. Preparação do catalisador magnético Fe_3O_4@TiO_2

Primeiramente, preparou-se o núcleo magnético da partícula, seguindo a metodologia otimizada, empregando-se: temperatura: 5°C; tempo de agitação: 30 minutos; tempo de sonicação: 60 minutos; velocidade de agitação: 800 rpm; velocidade de adição da base: 2,1 mL min^{-1}; tempo de agitação do estabilizante: 2,5 minutos; concentração da base: 1 mol L^{-1}; concentração do estabilizante: 1,0%. Sendo 50 mL de base e 25 mL de estabilizante.

Para a preparação de Fe_3O_4@TiO_2, na proporção de 1:2 (Fe_3O_4:TiO_2, em massa), adicionou- se 200 mL de sol de TiO_2 em 357 mL de solução de nanopartículas de Fe_3O_4. A mistura foi submetida a agitação durante três horas e ao final do processo o produto foi sonicado por uma hora, seco a 70ºC e então calcinado sob atmosfera de ar a 300 ^oC por uma hora.

O sol de titânio foi sintetizado em uma balão reacional de 250 mL, no qual adicionou-se 100 mL de água e 0,7 mL de HNO_3 (PA, *Synth*) (65% v/v), mantendo o sistema a 50 °C. Sob agitação vigorosa, adicionou-se lentamente 16,5 mL de tetraisopropóxido de titânio IV (98%, *Acros*), e em seguida o sistema foi mantido sob agitação a 50°C, por 12 horas.

Para a obtenção do volume de sol de TiO_2 e de magnetita a ser utilizado, realizou-se análise gravimétrica do material obtido. Para tanto, 5 mL de cada material foi colocado sob aquecimento em uma mufla a uma taxa de aquecimento de 2 °C min^{-1}, até se atingir o patamar de 100 °C. Após uma hora nesta temperatura o sistema foi calcinado a 400°C a uma taxa de 5 °C min^{-1}, permanecendo neste patamar por uma hora.

O material obtido foi analisado pela técnica de termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial, espectrometria no

infravermelho com transformada de fourier, isotermas de sorção de N_2, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, difratometria de raios X, espectrometria de fluorescência de raios X com energia dispersiva, espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado e espectroscopia no UV-VIS por reflectância difusa (descrição no item 4.5).

4.3. Preparação do catalisador magnético Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2

Para a preparação do catalisador Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2, na proporção de 1:2 (Fe_3O_4@SiO_2:TiO_2, em massa), primeiramente, recobriu-se as nanopartículas magnéticas com uma camada de sílica. Para tanto, adicionou-se 2,7 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) (98%, *Sigma-Aldrich*), 110 mL de água Mili-Q e 4,4 mL de hidróxido de amônio concentrado em 110 mL de solução de magnetita. A solução foi agitada por 4 horas à temperatura ambiente e sonicada por uma hora. Após esta etapa procedeu-se o recobrimento com dióxido de titânio. Para tanto, adicionou-se 65,6 mL de sol de TiO_2 em uma velocidade de 2 mL min^{-1} em 170 mL de Fe_3O_4@SiO_2. Após adição, a mistura foi agitada por 2 horas e 30 minutos à temperatura ambiente. Ao final do processo o produto foi sonicado por uma hora, seco a 70ºC e calcinado sob atmosfera de ar a 300 ^oC por uma hora.

Para a obtenção do volume de sol de TiO_2 e de Fe_3O_4@SiO_2 a ser utilizado, realizou-se análise gravimétrica dos materiais obtidos. O procedimento foi o mesmo descrito para o material Fe_3O_4@TiO_2.

O material obtido foi analisado pela técnica de termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial, espectrometria no infravermelho com transformada de fourier, isotermas de sorção de N_2, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, difratometria de

raios X, espectrometria de fluorescência de raios X com energia dispersiva, espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado e espectroscopia no UV-VIS por reflectância difusa (descrição no item 4.5).

4.4. Estabilidade dos catalisadores magnéticos

Para avaliação da estabilidades dos catalisadores magnéticos Fe_3O_4@TiO_2 e Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2, os materiais foram submetidos às mesmas condições dos ensaios de degradação via ozonização e radiação UV. Para tanto, os catalisadores, na mesma carga empregada nos ensaios de degradação fotoquímica, permaneceram no sistema de tratamento na presença de água Milli-Q por 3 horas em três situação distintas de pH (3, 7 e 11). Após esta etapa, o material foi separado magneticamente da solução e esta, após filtragem, foi analisada pela técnica de espectrofotometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado para quantificação do teor de ferro e titânio em solução. A partir destes dados, calculou-se a porcentagem de lixiviação de cada elemento, nos dois diferentes catalisadores, frente ao ozônio e a radiação UV.

4.5. Técnicas de caracterização

4.5.1. Espalhamento de luz dinâmico

A distribuição do tamanho de partícula em função do número de partícula foi obtida pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS, da sigla em inglês). A análise foi realizada em um equipamento Microtrac S3000, o qual emprega um laser vermelho para efetuar a medida das partículas em solução. As medidas foram obtidas em ângulo de espalhamento de 180º por meio da média de 10 varreduras de

20 segundos cada, utilizando o modelo para partículas esféricas. Para confirmação dos resultados realizou-se também 2 varreduras de 180 segundos cada.

Esta técnica permite a obtenção de um histograma de distribuição de tamanho de partícula (diâmetro hidrodinâmico) em função do número de partícula. Este histograma pode ser descrito por uma função lognormal ou por uma gaussiana. Ambas as funções fornecem o tamanho médio e sua respectiva distribuição.

4.5.2. Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial

Os experimentos foram realizados empregando-se uma termobalança modelo TGA-50 (Shimadzu), onde cerca de 10 mg das amostras foram acondicionadas em um cadinho de Pt. A razão de aquecimento empregada foi de 10 ºC min^{-1}, na faixa de temperatura entre 25 e 1000 ºC e sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}).

4.5.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier

Os espectros no infravermelho (FTIR) foram registrados em um espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige-21, coletados entre 400 e 4000 cm^{-1}. Cada espectro foi obtido após 20 acumulações, com resolução de 1 cm^{-1}.

4.5.4. Medidas de adsorção/dessorção de N_2

As isotermas de sorção de nitrogênio dos materiais foram obtidas a -196°C, temperatura do nitrogênio líquido. A área superficial específica dos materiais foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para pressões relativas (p/p_0) entre 0,05 e 0,3 (Brunauer, *et al.*, 1938). O volume e raio de poro foram determinados pelo método de integração numérico de Barret, Joyner e

Halenda (BJH) e pela Teoria Funcional de Densidade (DFT) (Barrett, *et al.*, 1951). Todas as determinações foram realizadas em um equipamento da Quantachrome Instruments, modelo NOVA 1200e e os valores foram determinados empregando-se o software NOVAWin 2.0 (Quantachrome Instruments).

4.5.5. Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais foram obtidas em um Field Emission Scanning Electrons Microscope (Joel, JSM 7401F). As amostras foram suspensas em água ultra-pura (Milli-Q) e sonicadas por 10 minutos. Posteriormente, depositou-se aproximadamente 50 µL da suspensão sob *wafer* de silício. Após a evaporação do solvente seguiu-se a análise no microscópio.

4.5.6. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos catalisadores foram obtidas em um equipamento TEM-FEG, modelo JEM 2100F. Os materiais foram suspensos em álcool isopropílico (P.A., *Synth*) e depositados em uma grade de cobre recoberta com carbono. Após evaporação do solvente e desmagnetização da amostra, seguiu-se a análise no microscópio. As medidas foram realizadas no laboratório de Microscopia do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, São Paulo).

4.5.7. Difratometria de raios X

Os difratogramas foram registrados em um difratômetro Rigaku-Multiflex, empregando-se o método de pó, no qual utilizou-se um tubo de cobre com radiação

Kα (λ= 1,5418 Å). As condições de medida foram: tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e ângulo 2θ, variando de 20 a 90°com tempo de contagem de 5 segundos a cada passo de 0,05°.

Os diâmetros médios dos cristalitos (d_{hkl}) da magnetita e de dióxido de titânio foram calculados utilizando-se a equação de Scherrer (Eq. 32), onde λ é o comprimento de onda dos raios X (CuKα, λ= 1,5418 Å), *K* é a constante relacionada com a morfologia da partícula (assumida esférica, K=0,9), β_{hkl} é a largura do pico a meia-altura (em radianos) e *θ* é a metade do ângulo do pico de difração (*2θ*) (Baiju, *et al*., 2007; Weller, 1994).

$$d_{hkl} = K \lambda / (\beta_{hkl} \cos\theta) \qquad \text{Eq. 32}$$

Para a magnetita, a equação de Scherrer foi aplicada na reflexão do plano (311), 2θ = 35,3º. Para o dióxido de titânio utilizou-se a reflexão do plano (101), 2θ = 25,5º, referente ao polimorfo anatase.

4.5.8. Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva

As medidas de fluorescência de raios X por energia dispersiva foram obtidas em um equipamento Shimadzu, modelo EDX-720, empregando-se diretamente o material sólido sobre mylar, com lâmpada de ródio, operando a 50 kV.

4.5.9. Espectrofotometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado

As análises de espectrofotometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foram realizadas em um equipamento da marca Spectro, modelo Arcos. As amostras foram dissolvidas em uma mistura de ácido

sulfúrico e fluorídrico (3:1) e aquecidas a 100 ºC, no bloco digestor, até completa dissolução. O ferro foi analisado em 259,941 nm e o titânio em 334,941 nm.

4.5.10. Espectroscopia no UV-VIS por refletância difusa

Para a obtenção dos espectros eletrônicos de refletância difusa UV-VIS das matrizes sólidas, utilizou-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-2550 com dispositivo de esfera integradora. Para o registro dos espectros de refletância, colocou-se no porta amostra aproximadamente 0,1 g de amostra dispersa em 1,5 g de $BaSO_4$ (*Wako*). O $BaSO_4$ foi utilizado como referência na obtenção dos espectros.

4.6. Ensaios de degradação

4.6.1. Poluentes utilizados

Os compostos utilizados nos ensaios de degradação foram: fenol, 4-MAA (4-metilaminoantipirina), paracetamol (*N*-(4-hidroxifenil)etanamida), ibuprofeno (ácido (*RS*)-2-(4-(2-metilpropil)fenil)propanóico), 17α-etinilestradiol e 17 β-estradiol. A estrutura química dos compostos encontram-se na Figura 2.

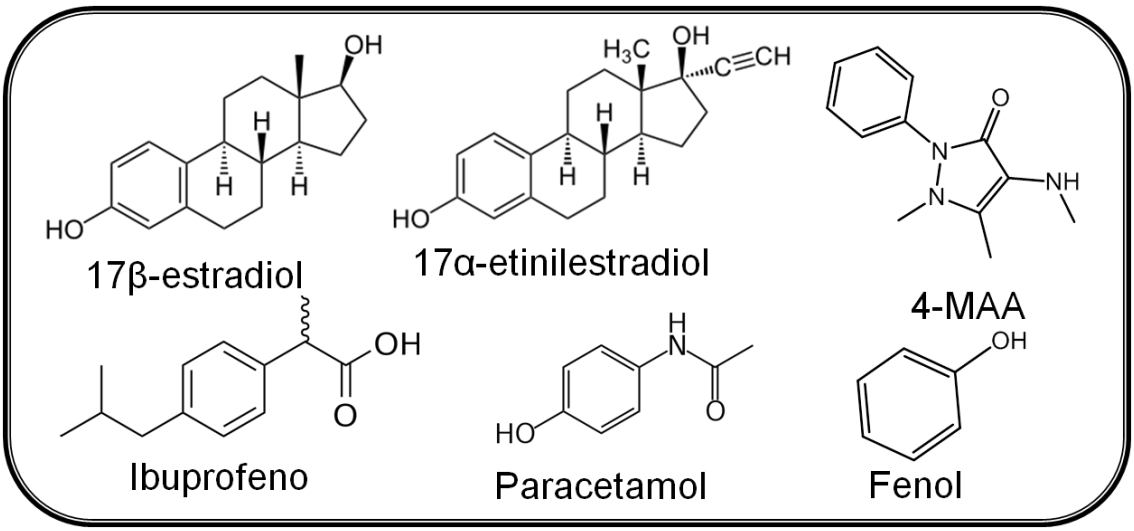

Figura 2. Estrutura química dos compostos alvo utilizados nos ensaios de degradação.

Soluções dos compostos foram utilizadas com o intuito de avaliar a eficiência dos processos de tratamento na degradação e mineralização destes compostos. A concentração inicial dos compostos para os ensaios de degradação foi de $3{,}0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} para paracetamol, 4-MAA e fenol. Para os hormônios e o ibuprofeno utilizou-se solução de $1{,}5 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}.

A eficiência dos processos de degradação, para os hormônios e ibuprofeno, foi avaliada por meio da concentração do composto alvo em função do tempo de tratamento. Já para 4-MAA, paracetamol e fenol, além da concentração do composto, também avaliou-se a concentração de carbono orgânico total em função do tempo de tratamento.

As soluções dos poluentes foram preparadas diretamente da diluição do composto sólido em água Mili-Q, com exceção da 4-MAA que foi obtida por meio da solução de dipirona. A dipirona foi comprada na *Venécia- Farmácia, Homeopatia e Manipulação*, 17α-etinilestradiol e 17 β-estradiol na *Sigma-Aldrich*, paracetamol e fenol na *Vetec* e Ibuprofeno na *DEG - Importação de Produtos Químicos*.

Para a obtenção da solução de 4-MAA de concentração 3,0 10^{-4} mol L^{-1}, preparou-se uma solução de dipirona de mesma concentração com pH 3, que permaneceu em repouso à temperatura ambiente por duas semanas antes de seu uso. Este procedimento garantiu que a dipirona fosse hidrolisada à 4-MAA.

Para obtenção de um padrão de 4-MAA, a fim de se confirmar que o procedimento empregado de hidrólise da dipirona havia gerado essencialmente 4-MAA, optou-se por também sintetizar e isolar este composto.

Para a obtenção da 4-MAA, adicionou-se 400 mg de dipirona em 2 mL de NaOH 1 mol L^{-1}, sendo o sistema submetido à agitação durante 24 horas. Para extração do produto, acrescentou-se 20 mL de água e 20 mL de diclorometano. A mistura foi colocada em funil de separação, no qual a fase orgânica foi separada e seca com $MgSO_4$ e depois foi rotaevaporada para remoção do solvente.

O produto obtido foi purificado por meio de uma coluna de sílica, utilizando-se como solvente acetato de etila e metanol. O produto foi então analisado por FTIR, por ressonância magnética nuclear (RMN) de próton e de carbono, por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC-MS), por ionização por electrospraye (ESI) e por cromatografia líquida de alta eficiência.

4.6.2. Controle analítico

4.6.2.1. Quantificação dos analitos

Os compostos foram analisados por meio da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O cromatógrafo utilizado possuía detector de absorbância e de fluorescência acoplado. Assim, realizou-se análises de absorbância e fluorescência para cada composto, com exceção do fenol, a fim de se avaliar qual detector seria mais conveniente para cada caso.

Após estas análises, iniciou-se testes analíticos no cromatógrafo líquido de alta eficiência, a fim de se obter a fase móvel, o fluxo e o limite de quantificação para cada um dos compostos. Após determinação destes itens, iniciou-se a construção da curva de calibração para os seis compostos alvos.

O instrumento utilizado nos ensaios de absorbância foi um espectrofotômetro UV-VIS-NIR da marca Shimadzu, modelo UV-3101PC, que permite a obtenção de espectros ópticos por transmissão e reflexão na região entre 190 nm e 3200 nm.

Para a análise de fluorescência, utilizou-se o espectrofluorímetro Hitachi 4500 ajustado no modo de fluorescência. A velocidade de varredura empregada foi de 1200 nm s^{-1}, tensão de 950 V e abertura de fenda de excitação de 2,5 e de emissão de 5 nm.

As curvas de calibração para quantificação dos compostos foram obtidas em cromatógrafo da marca Shimadzu equipado com um sistema de bombeamento (modelo LC- 10AD), um sistema comunicador (modelo CBM-10A), um detector espectrofotométrico UV-VIS (modelo SPD-10AV), um detector de fluorescência (modelo RF-20A), um injetor automático (modelo SIL-10AF), uma coluna de fase reversa Zorbax C18 (150 mm X 4,6 mm, 5 µm) e pré coluna C18 (12,5mm X 4,6 mm, 5µm, Agilent).

4.6.2.2. Quantificação do teor de mineralização

A avaliação da mineralização em função do tempo de tratamento, ou seja, a oxidação da matéria orgânica a CO_2, água e ácidos inorgânicos, foi avaliada pela medida da concentração de carbono orgânico total (COT), utilizando-se o método padrão 5310 B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, empregando-se um analisador de COT da Shimadzu, modelo TOC - 5000A (Standard Methods, 2003).

O COT de uma amostra pode ser composto de carbono orgânico dissolvido, carbono orgânico volátil (ou carbono orgânico purgável), carbono orgânico suspenso e carbono orgânico não purgável (Oppenländer, 2003). O COT analisado neste trabalho, refere-se ao carbono orgânico dissolvido, que é definido como a fração de COT da amostra que passa por um sistema de filtração com membrana de diâmetro de poro de 0,45 µm.

4.6.3. Cinética

Para uma melhor análise dos resultados de degradação fotoquímica e de ozonização foi realizado um estudo de cinética. Para tanto, considerou-se que as reações que conduzem o processo de degradação e mineralização dos compostos seguem a cinética de pseudo-primeira ordem.

Assim, a cinética de degradação ou mineralização pode ser expressa de acordo com a equação 33, onde C é concentração do composto alvo ou de carbono orgânico total; k_{obs} a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e t o tempo de tratamento (Atkins e Paula, 2008; Ball, 2006).

$$dC / dt = - k_{obs} . dt \qquad \text{Eq. 33}$$

A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem pode ser obtida graficamente por meio da linearização da equação acima, obtendo a equação 34, onde C é a concentração do composto ou do carbono orgânico total no tempo t, C_0 a concentração no tempo 0 e k_{obs} o coeficiente angular.

$$- \ln (C / C_0) = k_{obs} . t \qquad \text{Eq. 34}$$

Cabe destacar, que tal abordagem cinética não pode ser rigorosamente aplicada a modelagem cinética da mineralização, pois a concentração de carbono orgânico total não corresponde a uma única espécie, mas sim ao composto alvo e seus subprodutos de oxidação incompleta, que podem possuir reatividades completamente distintas. Assim, para poder se adotar este modelo, considerou-se que o teor de carbono orgânico total corresponde a um parâmetro global, no qual avaliou-se a sua taxa de redução em função do tempo de tratamento

4.6.4. Degradação fotoquímica

Para a realização dos ensaios fotoquímicos, empregou-se um reator cilíndrico de 500 mL, provido de sistema de refrigeração e sistema dispersor de O_2, com vazão de O_2 em 350 cm^3 min^{-1}, sendo a concentração de O_2 na fase aquosa de aproximadamente 30 mg L^{-1}. As medidas de O_2 dissolvido foram realizadas utilizando um oxímetro YSI-55/12 FT.

O volume utilizado nos ensaios de degradação foi de 320 mL. A solução ficou sob agitação magnética durante todo o tempo de tratamento. Utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, desprovida do bulbo externo com emissão na faixa do UV-VIS, conforme Figura 3. A lâmpada foi envolvida em uma camisa de quartzo para permitir a passagem da radiação UV ao sistema.

Foram também realizados ensaios simulando-se a radiação solar, para tanto, utilizou-se uma lâmpada de xenônio de 35 W de potência da marc MaxXenon, modelo 10000K, a qual foi envolvida em uma camisa de pyrex. Esta lâmpada possui um espectro de emissão contínuo, Figura 3, similar ao espectro solar.

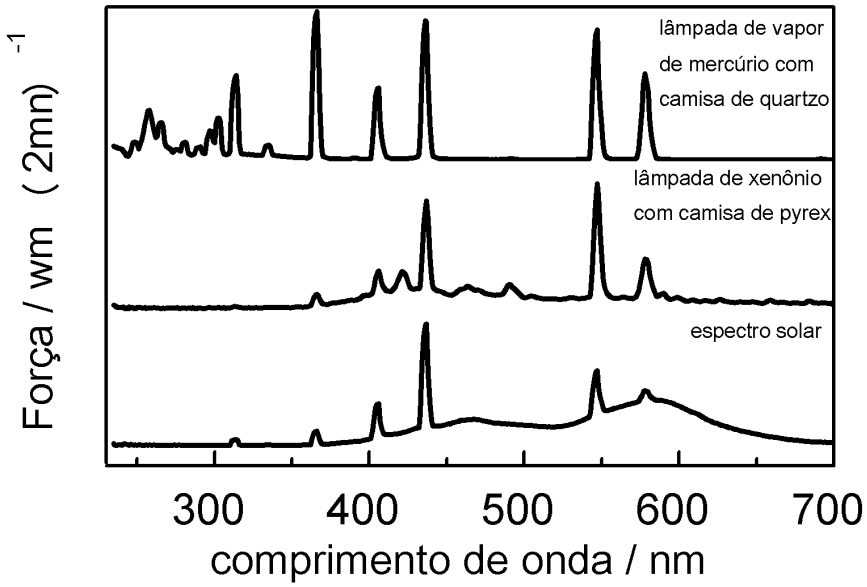

Figura 3. Espectro típico de emissão da lâmpada de mercúrio sem bulbo externo, de xenônio e espectro solar.

Para os ensaios de fotocatálise heterogênea, utilizou-se as mesmas condições dos ensaios de fotólise. Os catalisadores avaliados foram: Fe_3O_4@TiO_2, Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 e TiO_2. Avaliou-se também a atividade da magnetita isolada. Padronizou-se a calcinação dos materiais a 300 ºC antes do seu emprego nos processos de degradação.

O dióxido de titânio empregado nos experimentos refere-se ao sol de TiO_2, após secagem e calcinação a 300 ºC, utilizado na preparação do catalisador magnético. A carga de material empregada de catalisador foi escolhida com base na massa de TiO_2 presente no material. Para tanto, os catalisadores foram analisados pela técnica de ICP-OES, a fim de se quantificar a quantidade existente de TiO_2 no material.

A partir dos resultados obtidos, a carga empregada para cada catalisador foi de 1,00 mg mL^{-1} para a $Fe_3O_4@TiO_2$; 1,04 mg mL^{-1} para a $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ e 0,66 mg mL^{-1} para o TiO_2. Para os ensaios utilizando apenas magnetita calcinada, a carga utilizada equivale à quantidade de magnetita existente em 1,00 mg de $Fe_3O_4@TiO_2$. Assim, a carga empregada foi de 0,33 mg mL^{-1} de Fe_3O_4. Utilizando-se estas cargas para cada material, garantiu-se que, em todos os ensaios de degradação heterogênea, a quantidade empregada do material catalítico fosse a mesma, o que permitiu uma melhor comparação entre os resultados obtidos.

4.6.5. Ozonização

A Figura 4 representa esquematicamente o sistema montado para realização dos experimentos de ozonização, o qual era dividido nos seguintes módulos: sistema de admissão de gás; gerador de ozônio; leitor de fluxo; reator; espectrofotômetro; sistema de degradação de ozônio (solução de KI; carvão ativado; exaustão).

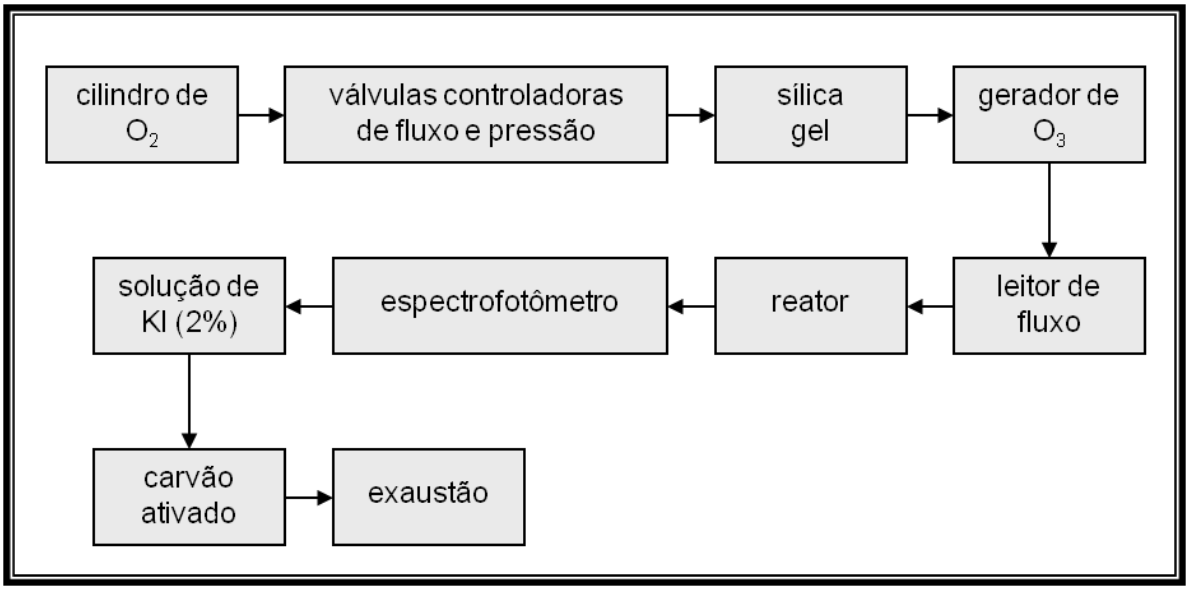

Figura 4. Representação esquemática do sistema empregado no processo de ozonização.

Para alimentação do gerador de ozônio, utilizou-se um cilindro de alta pressão com oxigênio 99,9% de pureza. Após ter seu fluxo ajustado, o oxigênio foi inserido em uma coluna de sílica para reduzir a sua umidade antes de entrar no ozonizador.

O gerador de ozônio utilizado foi o modelo O&L3.0RM do fabricante Ozone & Life, que se baseia no método de descarga por efeito corona. Em todos os ensaios fixou-se a tensão aplicada no gerador de ozônio em 8 kV e a vazão de oxigênio em 350 cm^3 min^{-1}. Após gerado, o ozônio foi quantificado e borbulhado no reator em que se encontrava a amostra a ser degradada. O reator utilizado possuia um formato tubular, com razão altura/diâmetro interno de aproximadamente 10, sendo sua capacidade e o seu volume útil de 500 e 350 mL, respectivamente. A concentração de saturação de ozônio na fase aquosa empregada nos ensaios foi de 7,0 mg L^{-1}, sendo o coeficiente de transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida de 1,5 min^{-1}.

Após sair do reator, o ozônio passou por um espectrofotômetro UV-VIS, da marca Femto 700S, para quantificação da concentração de ozônio residual. Para tanto, a mistura gasosa contendo oxigênio e ozônio passou por uma cela de quartzo com caminho óptico de 1cm e então foi determinada a sua absorbância em 254 nm. As análises dos dados foram realizadas utilizando-se o *software* cirrus, fornecido pela Femto.

Por fim, o ozônio residual passou por um sistema de degradação constituído por dois frascos contendo solução de KI (2 %) e uma coluna contendo carvão ativado. É importante destacar que todo o sistema de ozonização foi montado no interior de uma capela a fim de se garantir a não liberação de ozônio no ambiente laboratorial em caso de vazamento. Além disso, todas as conexões utilizadas foram de polietileno ou silicone devido à resistência frente ao ozônio.

Para os ensaios de ozonização catalítica heterogênea, utilizou-se as mesmas condições dos ensaios de ozonização na ausência do catalisador. A carga empregada para cada catalisador foi de 10% da carga empregada nos ensaios fotocatalíticos. Assim, empregou-se 0,100 mg mL^{-1} para $Fe_3O_4@TiO_2$; 0,104 mg mL^{-1} para $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$; 0,066 mg mL^{-1} para o TiO_2 e 0,033 mg mL^{-1} para a Fe_3O_4. Em todos os ensaios, a solução do poluente, 320 mL, permaneceu sob agitação magnética durante todo o tempo de tratamento

5. Resultados e Discussão

Para uma melhor organização, a discussão dos resultados foi dividida em dois grupos: materiais e processos de degradação. No item 5.1 são apresentados os resultados referentes à preparação e à caracterização dos materiais. O item 5.2 apresenta a aplicação dos materiais nos processos de degradação fotoquímica e de ozonização.

5.1. Materiais

5.1.1. Nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4)

A técnica de espalhamento de luz dinâmico foi utilizada para medir o tamanho das nanopartículas preparadas e suas respectivas distribuições, a fim de verificar e comparar as eficiências dos diferentes procedimentos empregados. Esta técnica foi escolhida por se tratar de uma prática simples e relativamente barata em relação às diferentes técnicas existentes.

O tamanho de partícula obtido por meio da técnica de DLS refere-se ao diâmetro hidrodinâmico, sendo assim, o tamanho obtido pode ser superior ao tamanho real. Além disso, está técnica fornece não apenas os valores de tamanho da partícula primária, mas também o tamanho das partículas aglomeradas. Portanto, apesar de a técnica ser útil para uma primeira avaliação e permitir a comparação de resultados, não pode ser empregada isoladamente para se obter o tamanho de partícula dos materiais.

5.1.1.1. Meio reacional

As nanopartículas magnéticas obtidas em meio orgânico tiveram um diâmetro médio de partícula de 881 nm, obtido pela função lognormal, sendo sua distribuição

de 0,40. Já, as nanopartículas obtidas em meio aquoso tiveram um diâmetro médio de 17,5 nm e 0,27 de distribuição. Os histogramas de distribuição de tamanho de partícula encontram-se na Figura 5.

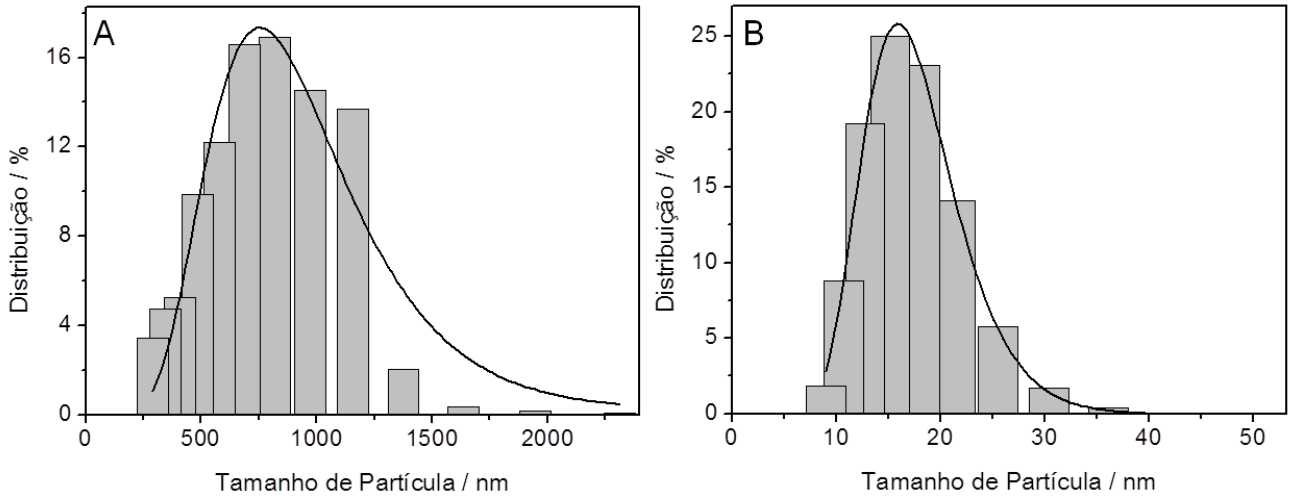

Figura 5. Histogramas de distribuição de tamanho da partícula Fe_3O_4. A) preparo em meio orgânico; B) preparo em meio aquoso.

O tamanho médio da partícula de magnetita obtido pela preparação em meio aquoso foi extremamente menor do que o obtido pela síntese em meio orgânico. Não há na literatura muitos relatos utilizando uma base orgânica para preparação de nanopartícula magnética pelo método da coprecipitação. O mais comum é a utilização de hidróxido de amônio ou de sódio (Lu, *et al*., 2007; Scherer e Neto, 2005; Vékás, *et al*., 2007). No entanto, um dos desafios da preparação de nanopartículas de magnetita por este método, consiste no controle do tamanho da partícula e na obtenção de uma estreita distribuição de tamanho. Para contornar esta limitação, é comum o emprego de estabilizantes orgânicos (Lu, *et al*., 2007; Vékás, *et al*., 2007).

A proposta do emprego de uma base orgânica, como a dietilamina, como agente da coprecipitação, era propor uma metodologia, na qual a própria base

pudesse atuar como um agente estabilizante, favorecendo a obtenção de partículas de menor tamanho e distribuição. No entanto, a princípio a metodologia não mostrou-se interessante. Mercante e colaboradores prepararam nanopartículas magnéticas utilizando trietilamina como base. Os resultados obtidos por eles foram promissores, entretanto, foi necessário a utilização de um ligante orgânico, terc-butilcatecol, e acetonitrila (Mercante, *et al*., 2012). Deste modo, decidiu-se seguir com os estudos de preparação de nanopartículas magnéticas em meio aquoso, utilizando hidróxido de amônio, que além de fornecer um melhor resultado, torna a metodologia de preparo mais limpa, o que vai ao encontro dos fundamentos de química verde (Anastas e Eghbali, 2010; Anastas e Kirchhoff, 2002).

5.1.1.2. Atmosfera

Após escolha do meio reacional, buscou-se proceder um estudo da atmosfera do meio a fim de avaliar seu efeito no preparo da magnetita. A diferença do material obtido em atmosfera oxidante e inerte é visível. Em ambas atmosferas obteve-se material magnético, No entanto, o material obtido em atmosfera oxidante apresentou uma coloração amarronzada, enquanto em meio de N_2 o material obtido foi preto. Fotografias dos materiais obtidos por meio de atmosfera de ar e atmosfera inerte de N_2 estão apresentadas nas Figuras 6A e 6B.

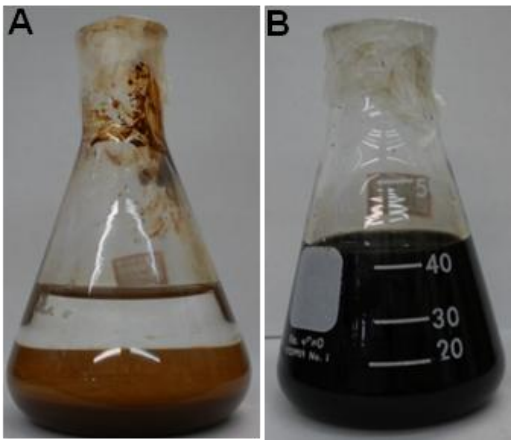

Figura 6. Fotografias das nanopartículas magnéticas preparadas em: A) atmosfera oxidante; B) atmosfera inerte.

A diferença observada se deve ao fato de que a magnetita é facilmente oxidada a maghemita, ou ainda a hematita (Lu, *et al*., 200; Swaddle e Oltmann, 1980). Sendo assim, em atmosfera oxidante, possivelmente ocorreu a formação de hematita, já em atmosfera inerte a oxidação da magnetita é dificultada. Além disso, o material obtido em atmosfera oxidante foi visualmente maior do que o obtido em atmosfera inerte, uma vez que o material não apresentou estabilidade e precipitou em poucos minutos. A utilização de atmosfera inerte para preparação de nanopartícula magnética é comum na literatura, entretanto, existem metodologias descritas na literatura que não a empregam. O emprego de atmosfera inerte para o preparo de nanopartículas magnéticas, não apenas previne a oxidação das partículas, mas propicia a redução do tamanho das partículas obtidas em comparação com os métodos sem remoção de oxigênio (Kang, *et al*., 1996; Kim, *et al*., 2001).

Em função da precipitação do material não foi possível medir o tamanho de partícula pela técnica de DLS, uma vez que é necessário que o material esteja disperso em solução. Além da atmosfera inerte durante a síntese, todas as soluções

utilizadas no preparo do material foram previamente borbulhadas com N_2, a fim de se evitar a oxidação do Fe^{2+} no início da reação.

O efeito da oxidação da magnetita não foi observado nos ensaios preliminares, por meio dos quais se escolheu o meio reacional. Naqueles ensaios, empregou-se um tempo de agitação curto. Nesta avaliação, o efeito da atmosfera oxidante foi mais pronunciado, pois a etapa de agitação durante a preparação foi de 1 hora.

A atmosfera de nitrogênio gasoso foi mantida em todas as demais preparações de partículas magnéticas.

5.1.1.3. Estabilidade

Primeiramente, avaliou-se a estabilidade das nanopartículas magnéticas sem a adição de estabilizante, apenas dispersando o material obtido em água Mili-Q e em etanol. As nanopartículas apresentaram melhor estabilidade em meio aquoso, conforme fotografias das dispersões das nanopartículas nos dois diferentes meios, Figura 7.

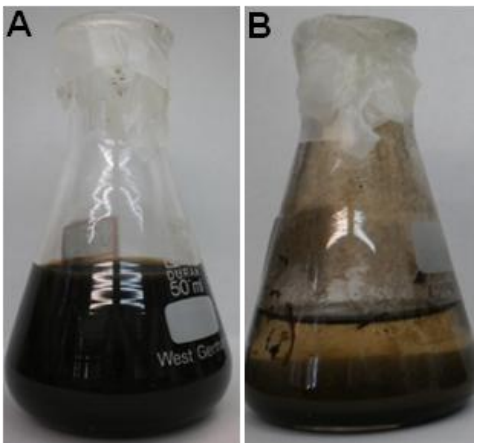

Figura 7. Fotografias das nanopartículas magnéticas dispersas em: A) água Mili-Q; B) etanol.

O efeito de dois diferentes estabilizantes também foi avaliado, Triton X-100 e hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). O Triton X-100, nas condições empregadas, não se mostrou um bom estabilizante, tanto para dispersão em etanol como em água, em ambos os meios, as partículas apresentaram coloração marrom e precipitaram. O Triton X-100, assim como o ácido oleico, é normalmente utilizado para estabilizar nanopartículas em soluções orgânicas, como em hexano ou tolueno (Rossi, *et al*., 2007; Scherer e Neto, 2005). Entretanto, neste estudo optou-se por avaliar apenas água e etanol, a fim de se estabelecer um método de preparação das nanopartículas mais ambientalmente amigável.

O TMAOH foi eficiente como estabilizante para dispersão em meio aquoso, obtendo-se uma dispersão coloidal, conforme já relatado em alguns estudos (Andrade, *et al*., 2012; Berger, *et al*., 1999; Lu *et al*., 2006). Já em meio alcoólico, nas condições empregadas, o TMAOH não foi eficiente, sendo que o material precipitou rapidamente.

A estabilização da magnetita pelo TMAOH ocorre devido a uma interação eletrostática entre o ânion hidroxila existente na superfície da magnetita e o cátion tetrametilamônio, conforme representado na Figura 8. Após esta avaliação, estabeleceu-se a água como meio para dispersar o material e o TMAOH como estabilizante.

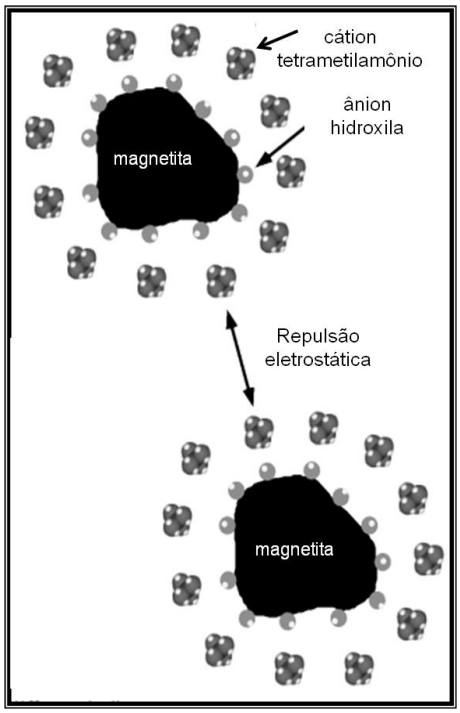

Figura 8. Representação de um ferrofluido estabilizado por hidróxido de tetrametilamônio. Fonte: Berger, *et al*., 1999.

Para analisar o efeito do TMAOH no tamanho da partícula e na estabilidade do material, preparou-se a magnetita com e sem sua adição. O tamanho de partícula foi então medido no dia posterior e após vinte e um dias ao preparo do material. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Tamanho de partícula com e sem adição de TMAOH (meio básico).

Estabilizante	Número de dias após o preparo	Tamanho médio de partícula (nm)
TMAOH	1 21	41 61
Ausente	1 21	59 119

Ao se analisar o resultado, percebe-se que o material obtido na presença de TMAOH possui um tamanho de partícula 30% inferior ao obtido na ausência de estabilizante. Outra vantagem do uso de TMAOH é a maior estabilidade do material

preparado na sua presença, pois, após vinte e um dias, as partículas se aglomeraram, com um aumento no tamanho de 33 e 51% nas soluções com e sem o estabilizante, respectivamente.

Para verificar a interação da magnetita com o TMAOH, analisou-se o material obtido na ausência e na presença de TMAOH, pela técnica de FTIR. Os espectros obtidos encontram-se na Figura 9.

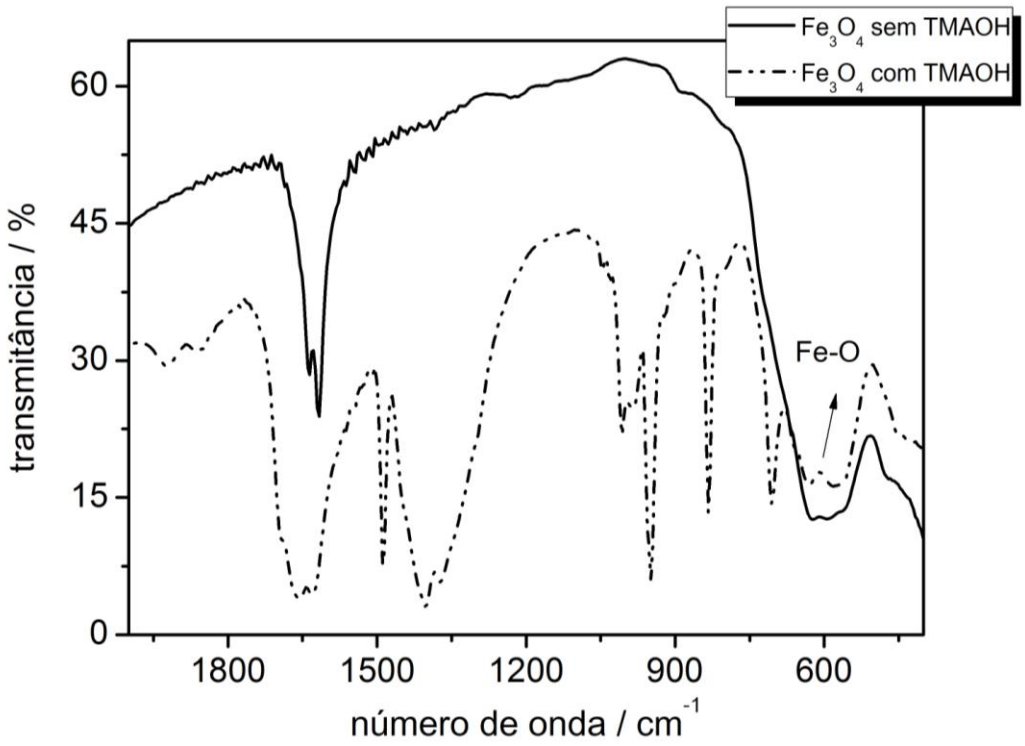

Figura 9. Espectros FTIR da magnetita pura e estabilizada com TMAOH (sem etapa de calcinação).

Os espectros obtidos são um indício da interação da magnetita com o TMAOH. Comparando-os, verificou-se, para a amostra contendo TMAOH, bandas que não ocorreram no material puro, referentes à presença do TMAOH, como em 1400 cm^{-1}, atribuída ao estiramento da ligação C-N (Socrates, 2001). Além disso, pode-se verificar, em aproximadamente 600 cm^{-1}, a presença de uma banda característica de Fe_3O_4, referente a ligação Fe-O (Chen e Chen, 2005; Cornell e Schuwertmann, 2003; Peng, *et al*., 2004).

Durante todos estes ensaios iniciais, pode-se observar a influência de diversas variáveis na estabilidade e no tamanho do material obtido. Diferentes trabalhos reportados na literatura avaliam a influência de alguns parâmetros experimentais no tamanho das nanopartículas, como sais de ferro empregados, temperatura e principalmente estabilizante utilizado (Babes, *et al*., 1999; Gupta e Gupta, 2005; Soares, *et al*., 2014). Entretanto, a avaliação sistemática de diferentes parâmetros, como velocidade de agitação, adição da base, a maioria das vezes não é mencionado. Mas são parâmetros que podem acarretar mudanças nas partículas obtidas. Sendo assim, foi realizado um estudo mais sistemático afim de verificar a influência de algumas variáveis para o tamanho de partícula e sua distribuição. Para tanto, utilizou-se como ferramenta, o planejamento uniforme.

5.1.1.4. Planejamento uniforme

O planejamento uniforme é um modelo estatístico baseado no modelo teórico de Monte-Carlo, proposto por Fang e Wang, em 1980 (Fang, 1980; Wang e Fang, 1981). Esta metodologia foi inicialmente desenvolvida para aplicação em estudos de sistemas de engenharia. Sua difusão deve-se, principalmente, à capacidade de produzir amostras com elevada representatividade dentro do domínio experimental utilizado e por permitir se trabalhar em vários níveis de variáveis (Fang e Lin, 2003; Liang, *et al.*, 2001; Xu, *et al*., 2000).

Como descrito anteriormente no procedimento experimental, foram escolhidas oito variáveis: temperatura, tempo de agitação após adição da base, tempo no ultrassom, velocidade de agitação, velocidade de adição da base, tempo de agitação do estabilizante, concentração da base e concentração do estabilizante. Foram realizadas 9 combinações destas variáveis, culminando com 9 experimentos,

os quais foram realizados todos em triplicata. As informações das condições experimentais foram descritas no procedimento experimental. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados obtidos nos experimentos de planejamento uniforme.

Experimento	Tamanho de Partícula (nm)	Distribuição
1	11	0,23
2	36	0,33
3	17	0,28
4	27	0,25
5	16	0,22
6	28	0,77
7	29	0,25
8	27	0,30
9	13	0,36

Ao analisar a Tabela 7, observa-se, que dependendo das condições empregadas, os materiais possuem características significativamente diferentes, tendo-se obtido materiais com tamanho médio de partícula desde de 11 nm até 36 nm. Os valores de dispersão também variaram muito, sendo a menor dispersão de 0,23 e a maior de 0,77. O experimento 1 foi o que apresentou o melhor resultado para tamanho de partícula, enquanto que o 5 resultou na menor dispersão.

Para a avaliação do efeito das variáveis no tamanho de partícula e na sua respectiva distribuição, os resultados foram inseridos no *software* "Estatística 10.1", o qual forneceu o efeito de cada variável sobre as variáveis de saída, Figura 10.

Como havia duas variáveis de saída, escolheu-se a função desejabilidade, proposta por Derringer, para obter os valores ótimos de cada variável. Os valores de desejabilidade variam entre 0 (indesejável) e 1 (resposta alvo) (Derringer e Suich, 1980). Os valores considerados desejáveis foram: 10 nm para o tamanho de

partícula e 0,20 de distribuição. Assim, o efeito de cada variável para a função desejabilidade foi avaliado para a obtenção das condições ótimas para se obter um material que tivesse o menor tamanho e a menor distribuição possível concomitantemente. O efeito observado só é válido dentro dos valores empregados para cada fator, uma vez que o planejamento estatístico empregado não possibilita a extrapolação dos resultados. Os efeitos de cada variável sobre o tamanho de partícula e sua distribuição encontram-se na Tabela 8.

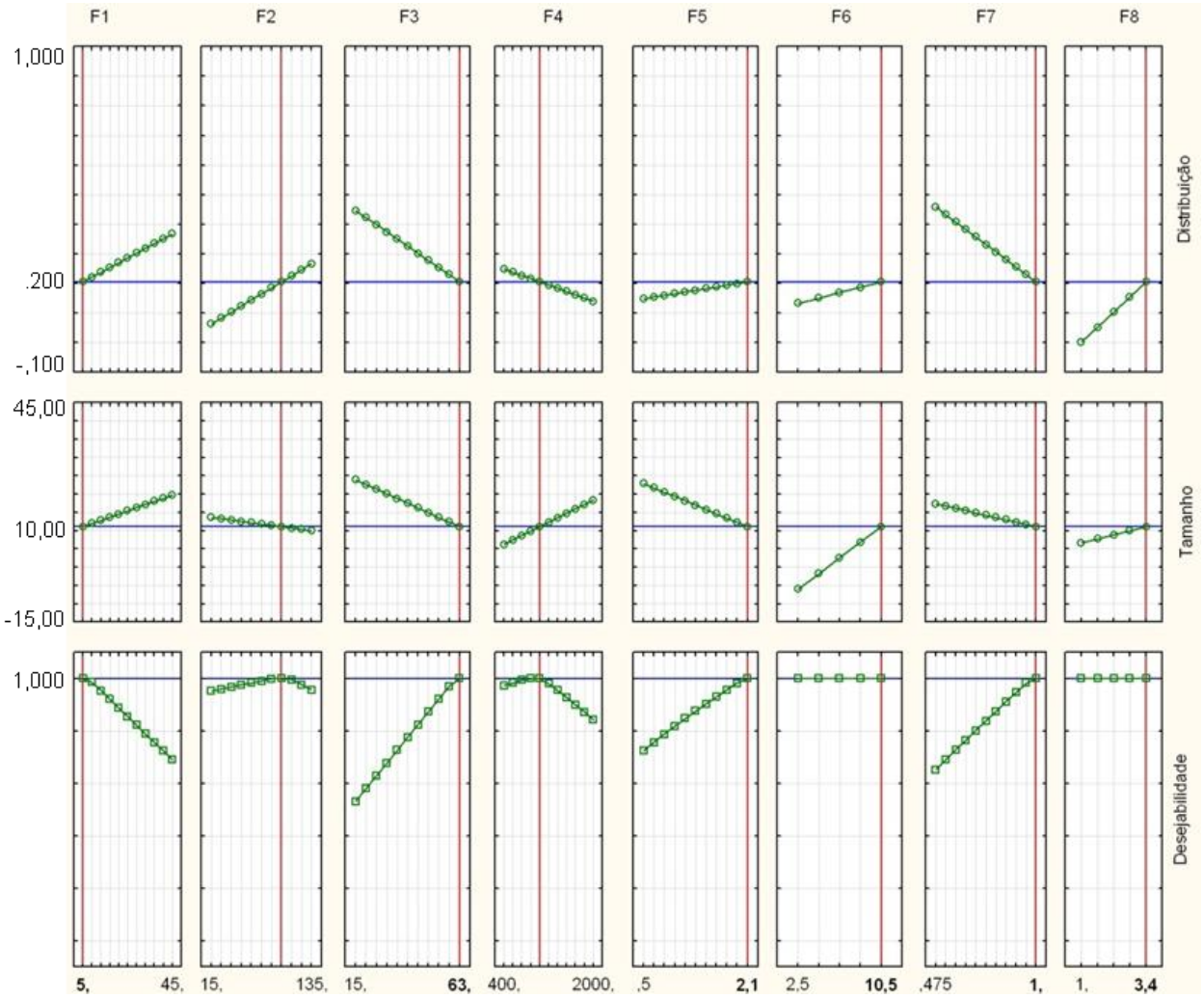

Figura 10. Função de desejabilidade de cada parâmetro experimental avaliado sobre as variáveis de saída tamanho de partícula e distribuição.

Dentre as variáveis avaliadas, as que tiveram um maior efeito para o tamanho de partícula foram temperatura, tempo de sonicação, velocidade de agitação e velocidade de adição da base. Já para a distribuição foram temperatura, tempo de agitação, tempo de sonicação e concentração da base. As variáveis que possuem um maior peso para cada variável de saída foram destacadas na Tabela 8.

Tabela 8. Efeito das variáveis sobre o tamanho de partícula e sua distribuição.

Variáveis	Efeito sobre tamanho de partícula	Efeito sobre Distribuição
F1 Temperatura	Aumenta	Aumenta
F2 tempo de agitação	Diminui	Aumenta
F3 tempo no ultrassom	Diminui	Diminui
F4 velocidade de agitação	Aumenta	Diminui
F5 velocidade de adição da base	Diminui	Aumenta
F6 tempo de agitação do estabilizante	Aumenta	Aumenta
F7 concentração da base	Diminui	Diminui
F8 concentração do estabilizante	Aumenta	Aumenta

Ao analisar a Tabela 8, verifica-se que a maioria das variáveis possui o mesmo efeito sobre o tamanho de partícula e sua distribuição. Temperaturas mais altas (F1), tempo de agitação (F6) e concentração do estabilizante (F8) levaram a um aumento no tamanho e distribuição da partícula. Por outro lado, um maior tempo de sonicação (F3) e concentração da base (F7) contribuiram para a obtenção de partículas de menor tamanho e distribuição.

No entanto, tempo de agitação (F2), velocidade de agitação (F4) e de adição de base (F5) apresentaram efeitos opostos para o tamanho e distribuição de

partículas. Verifica-se que um maior tempo de agitação favorece a formação de partículas com menor tamanho e ampla distribuição. Isto pode ser entendido pelo fato de que um maior tempo de agitação pode favorecer uma melhor dispersão das partículas, favorecendo a formação de partículas menos aglomeradas. Ainda, o contato da pá de agitação mecânica com as partículas pode favorecer a quebra de grandes aglomerados, entretanto, este processo pode conduzir a formação de aglomerados de diferentes tamanhos, o que aumenta a sua distribuição.

Já uma maior velocidade de agitação favorece a formação de partículas de maior tamanho e menor distribuição. A maior velocidade de agitação favorece a colisão entre as partículas, o que, dependendo da energia de colisão, pode beneficiar a sua aglomeração. Contudo, a medida que as partículas se aglomeram a distribuição de tamanho tende a diminuir, uma vez que espera-se encontrar mais partículas aglomeradas de maior tamanho.

A velocidade de adição da base também apresentou um efeito oposto para as duas variáveis resposta. Uma maior velocidade de adição favoreceu a formação de partículas com menor tamanho e maior distribuição. Este efeito pode ser entendido pelo processo de nucleação instantânea (Martins e Trindade, 2012; Park, *et al*. 2007). A base adicionada na solução de sais de ferro funciona como um núcleo primário. Quanto mais rápido o processo de adição, maior a quantidade de núcleos primários formados em um menor espaço de tempo, o que equivale à formação de um maior número de partículas com um menor tamanho. No entanto, as velocidades de adição da base aplicadas não foram elevadas, o que prejudicou a obtenção de amostras de distribuição estreitas de tamanho. Sob as condições experimentais avaliadas, diferentes núcleos de aglomeração foram formados durante a adição de base. Uma vez que o tempo de adição total foi próximo de 30 minutos, é

possível que as partículas que estavam em um estágio de crescimento mais avançado conduziram a aglomerados maiores. Assim, diferentes tamanhos de aglomerados foram obtidos ao longo do tempo de adição de base.

As condições otimizadas de cada variável obtidas foram: temperatura: 5°C; tempo de agitação: 30 minutos; tempo de sonicação: 60 minutos; velocidade de agitação: 800 rpm; velocidade de adição da base: 2,1 mL min^{-1}; tempo de agitação do estabilizante: 2,5 minutos; concentração da base: 1mol L^{-1}; concentração do estabilizante: 1,0%.

Nas condições otimizadas, obteve-se um diâmetro hidrodinâmico médio de Fe_3O_4 de 18 nm e 0,21 de amplitude de distribuição, obtidos pela função lognormal, Figura 11. Como foram escolhidas duas variáveis de saída, não esperava-se obter um material de menor tamanho ou com uma distribuição mais estreita de tamanho, mas sim, um material que tivesse o menor tamanho e a menor distribuição possível concomitantemente.

A Figura 12 apresenta uma fotografia das partículas obtidas nas condições otimizadas de preparação, nela pode-se observar a estabilidade das partículas em água e a efetiva formação de uma dispersão aquosa coloidal de nanopartículas magnéticas. Pode-se dizer que as partículas estão num intervalo de tamanho abaixo do diâmetro crítico para a obtenção de um estado de superparamagnetismo. No caso da magnetita, o superparamagnetismo ocorre quando as partículas encontram-se em escala nanométrica (Lu, *et al*., 2007).

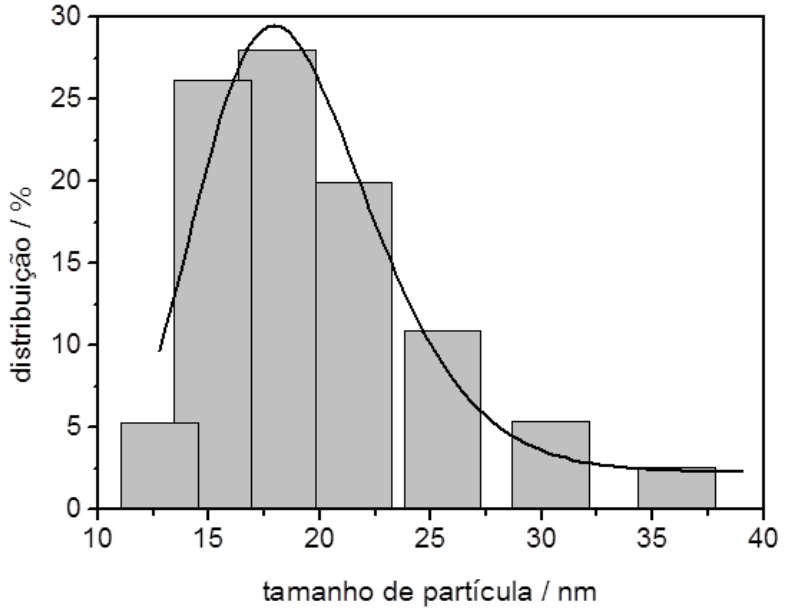

Figura 11. Histograma de distribuição de tamanho da partícula de Fe_3O_4 preparada nas condições otimizadas.

Muitas das propriedades químicas e físicas associadas com nanopartículas magnéticas são fortemente dependentes do diâmetro da partícula. Quanto menor for a partícula, maior será sua área de superfície e, consequentemente, maior a quantidade de sítios ativos disponíveis. O tamanho de partícula também é muito importante na dispersão de partículas na solução, a fim de obter suspensões uniformes e estáveis. Além disso, quanto mais estreita for a distribuição de partículas, melhor a homogeneidade e propriedades de dispersão de controle. Vários estudos revelaram que o tamanho de partícula e a distribuição de tamanho, além de interferirem na propriedade magnética do material e permitirem uma melhor estabilidade da dispersão coloidal formada, são importantes parâmetros que influenciam a atividade de catalisadores (Hoffmann, *et al*., 1995; Peddis, *et al*., 2009).

Figura 12. Fotografia da solução de partículas magnética, obtida nas condições otimizadas, na presença de um imã.

O planejamento experimental permitiu não apenas a obtenção de um ferrofluido em meio aquoso, mas também permitiu a possibilidade de se controlar os parâmetros experimentais para a obtenção de diferentes tamanhos de partícula e distribuição. Além disso, o controle de diferentes parâmetros tornou a metodologia de preparo de nanopartículas magnéticas extremamente reprodutível.

O material obtido mas condições de otimização foi analisado por diferentes técnicas de caracterização. A avaliação qualitativa dos elementos presentes na amostra foi obtida por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X. O espectro de fluorescência de raios X do material magnético, Figura 13, apresentou apenas picos de energia referentes às transições eletrônicas $K_{\alpha 1}$ e $K_{\beta 1}$ do ferro (Grieken e Markowicz, 2002). Não foi possível verificar a presença de oxigênio na amostra, por se tratar de um elemento com um pequeno número atômico, inviabilizando a detecção pela técnica utilizada.

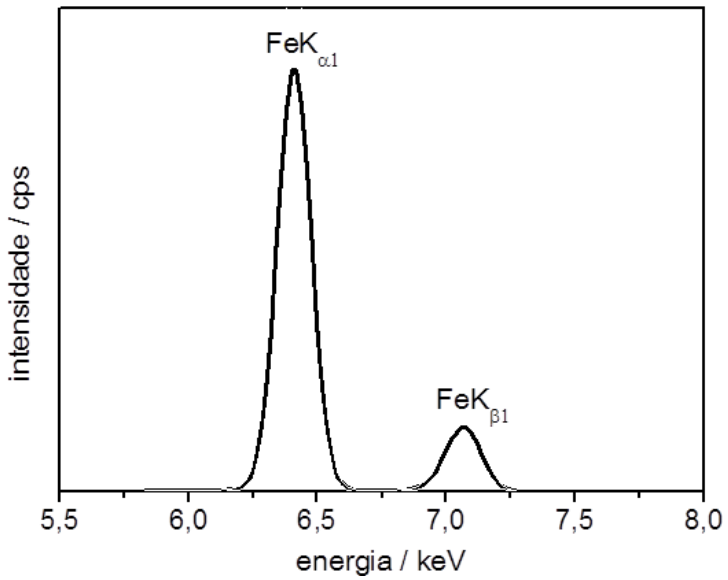

Figura 13. Espectro de fluorescência de raio X da amostra Fe_3O_4.

A textura do material foi obtida por isotermas de sorção de N_2. A partir deste dado pôde-se avaliar a porosidade, distribuição de tamanho de poros, forma de poro e área superficial do material. As características de um material influenciam a forma de sua isoterma de adsorção-dessorção, assim o perfil da isoterma pode ser correlacionada com a textura do material. Não foi possível obter a isoterma para o material sem calcinação, uma vez que em função da camada de TMAOH o material era higroscópico. A etapa de calcinação permitiu a remoção da camada orgânica e possibilitou a análise. Na Figura 14 observa-se a isoterma da Fe_3O_4 calcinada a 300 ºC.

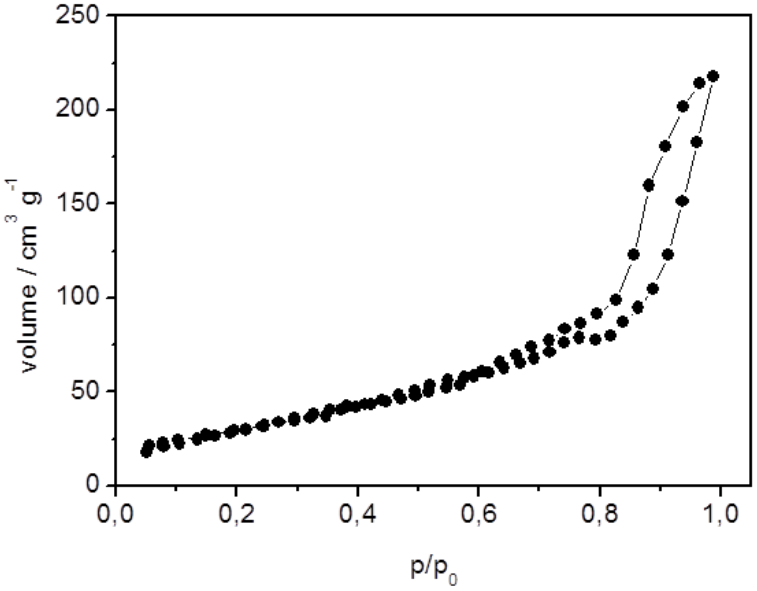

Figura 14. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para Fe_3O_4 calcinada a 300 ºC (degas de 3 horas a 200 ºC).

De acordo com a classificação da IUPAC, a isoterma deste material pode ser classificada como tipo IV e a histerese como tipo H3 (Sing, *et al.*, 1985). Este perfil de isoterma é característico de sólidos contendo mesoporos, com diâmetro de poro compreendido entre 2 e 50 nm. Verifica-se também que há poros com um diâmetro maior do que a técnica permite afirmar. Além disso, o formato da histerese é característico de materiais agregados que dão origem a poros do tipo fenda. Para o cálculo das dimensões dos poros empregou-se o modelo DFT e o BJH, utilizando-se o ramo da adsorção das isotermas para a obtenção do diâmetro interno, e o ramo da desorção para a obtenção do diâmetro externo. No caso de poros do tipo fenda, o mais indicado é a obtenção do raio de poro pelo método BJH do ramo da adsorção. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros de textura para Fe_3O_4 calcinada a 300 ºC.

Amostra	**raio de poro (nm)**			**Volume total de poro (cm^3 g^{-1})**			**Área sup. esp. (m^2 g^{-1})**
	DFT	BJH_{ads}	BJH_{des}	DFT	BJH_{ads}	BJH_{des}	BET
Fe_3O_4 calc. 300 ^{0}C	5,6	2,5	8	0,32	0,32	0,33	50,5

A amostra também foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. As imagens de microscopia obtidas, Figuras 15 e 16, mostram que os aglomerados do material obtido são formados por partículas esféricas, com um diâmetro no intervalo entre 5 e 15 nm. Pode-se também observar que algumas destas partículas esféricas se orientaram para a formação de bastões, coexistindo na mesma amostra estas duas populações.

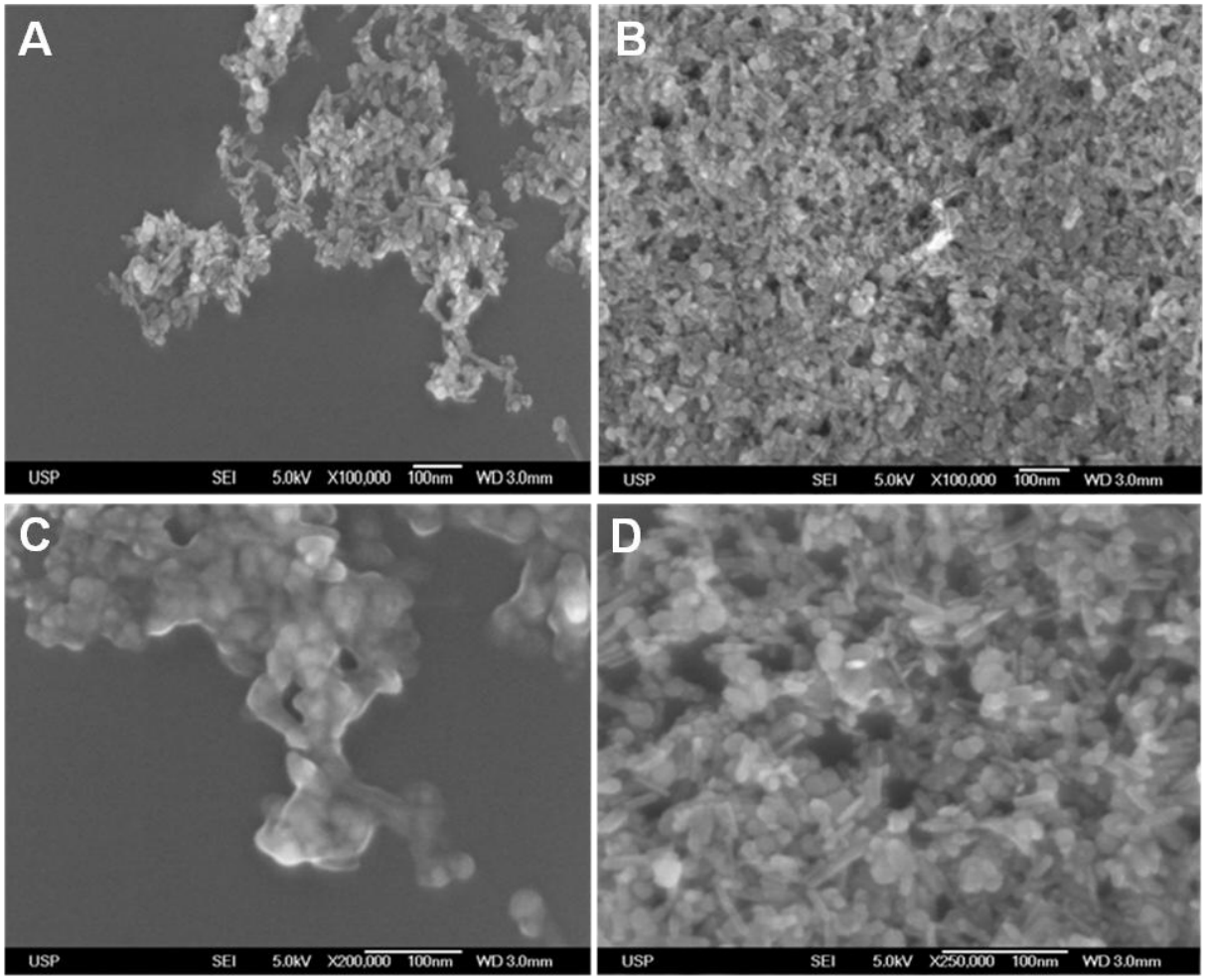

Figura 15. Micrografias da amostra de Fe_3O_4 preparada nas condições otimizadas. A e C: mesma região da amostra com diferentes magnificações (x100 e x200); B e D: mesma região da amostra com diferentes magnificações (x100 e x250). Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

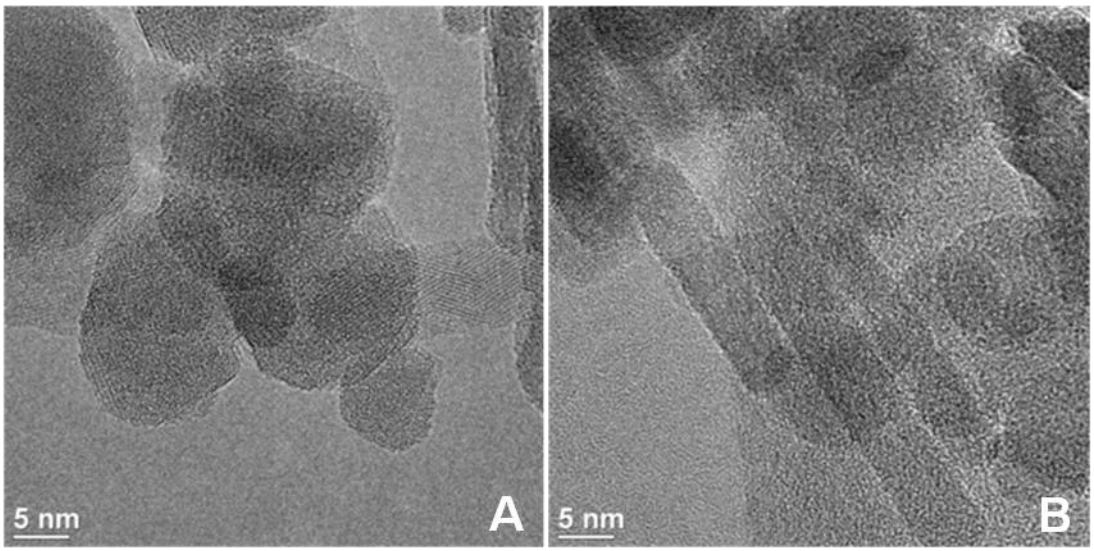

Figura 16. Micrografias da amostra de Fe_3O_4 preparada nas condições otimizadas. A e B: diferentes regiões da amostra. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

Na Figura 16B, verifica-se que a disposição das partículas não é aleatória, os cristalitos possuem praticamente a mesma orientação cristalográfica. A imagem obtida é ainda um indício de que a partícula formada corresponde a um monocristal, sendo que o tamanho do cristalito equivale ao tamanho do grão. A regularidade observada na distribuição dos átomos revela que o material é cristalino, o que pode ser observado também no difratograma de raios X obtido, Figura 17. Juntamente com o difratograma de raios X foram indexados os picos referentes à magnetita e maghemita (cúbica e tetragonal).

Devido à similaridade entre os picos de difração da magnetita e da maghemita, não foi possível confirmar qual o material obtido, sendo possível apenas se afirmar que a partícula é um óxido de ferro com susceptibilidade magnética, podendo ser a magnetita ou a maghemita. Esta similaridade ocorre em função da semelhança de estrutura de ambos os óxidos, que pertencem ao agrupamento chamado de espinélio. No entanto, como durante o preparo do material tomou-se precauções em relação a oxidação do mesmo, minimizou-se a formação da

maghemita, priorizando a formação da magnetita. Apesar de não ter sido realizada neste trabalho, a diferenciação entre magnetita e maghemita pode ser obtida por meio da técnica de espectroscopia Mössbauer.

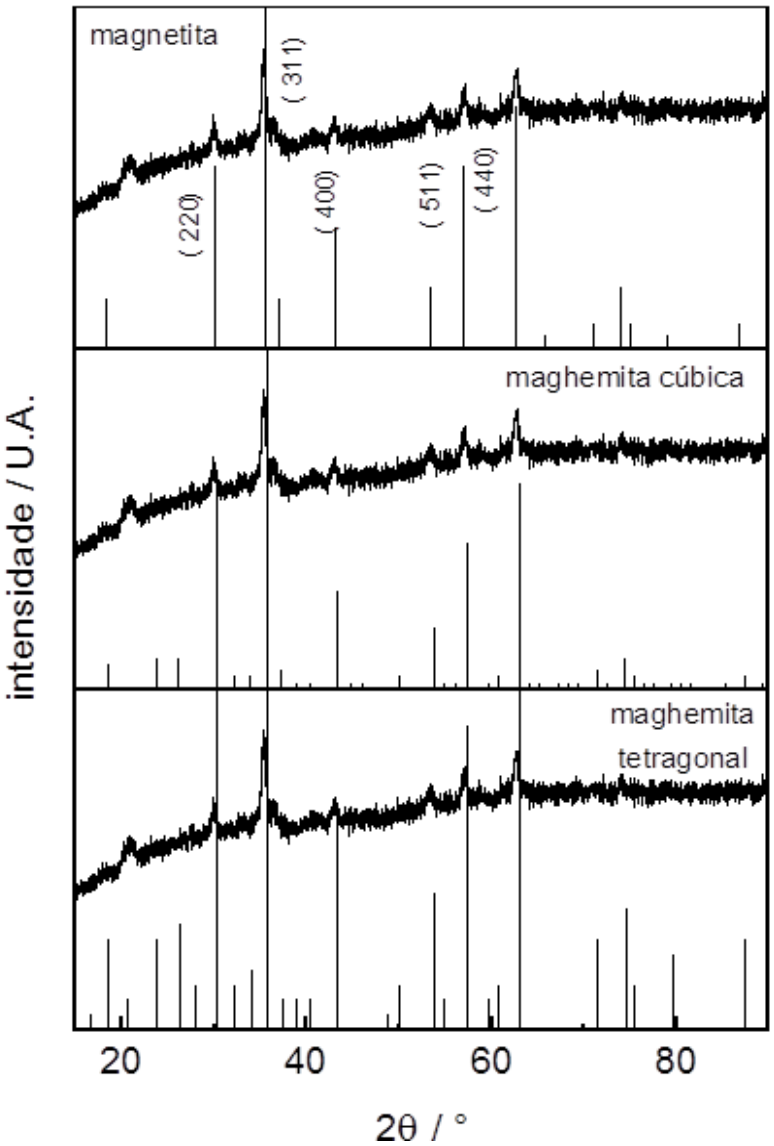

Figura 17. Difratograma de raios X da Fe_3O_4 com diferentes picos de difração: magnetita, maghemita cúbica e maghemita tetragonal.

O tamanho de cristalito da magnetita obtido por meio da difratometria de raios X foi de aproximadamente 15 nm, tanto para o material calcinado, quanto para o material preparado sem etapa de calcinação. O tamanho dos cristalitos de Fe_3O_4 foi

calculado a partir do plano das reflexões de espinélio (311), 2θ = 35,3 º utilizando a equação de Scherrer.

As nanopartículas magnéticas obtidas por meio das condições experimentais otimizadas foram utilizadas no preparo dos catalisadores magnéticos de configuração Fe_3O_4@TiO_2 e Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2.

5.1.2. Catalisador magnético Fe_3O_4@TiO_2

Os trabalhos reportados na literatura empregam diferentes metodologias de preparo do material Fe_3O_4@TiO_2, sendo que a maioria envolve a necessidade de temperaturas e tempo de preparo elevados (Lou e Archer, 2008; Jing, *et al*., 2013; Zeng, *et al*., 2013). Neste trabalho, o catalisador magnético Fe_3O_4@TiO_2 foi obtido por meio de um procedimento experimental simples, o qual envolveu apenas agitação a temperatura ambiente, por 3 horas, da solução de nanopartícula magnética com sol de titânio, sendo que a condição de preparo do sol de titânio também envolveu uma metodologia experimental simples e baixa temperatura.

O material obtido foi caracterizado por diferentes técnicas. Para comprovar a presença de titânio no catalisador, a amostra foi analisada pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X. Para tanto, analisou-se também o sol de TiO_2 puro. Verificou-se a presença de picos de energia referentes às transições eletrônicas do Ti e do Fe na amostra de Fe_3O_4@TiO_2, o que confirma a presença destes dois elementos na amostra, Figura 18.

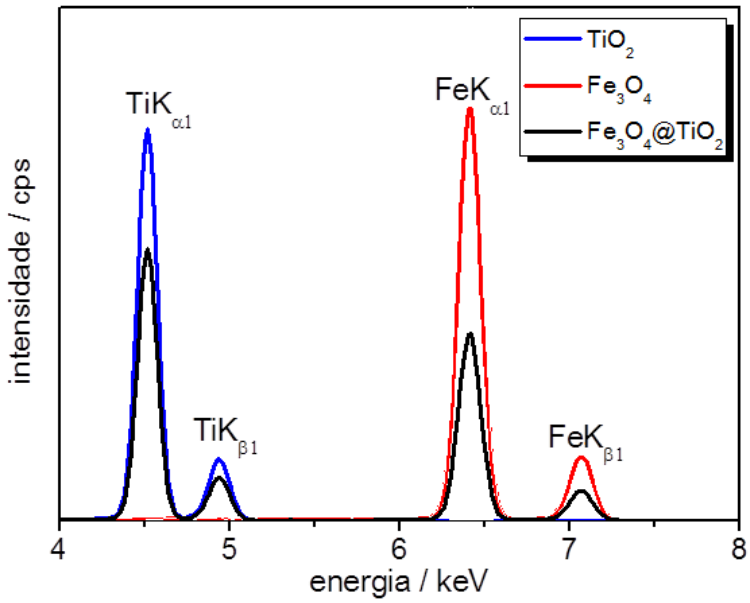

Figura 18. Espectros de fluorescência de Raio X das amostra de TiO_2, Fe_3O_4 e Fe_3O_4@TiO_2.

A amostra foi também caracterizada pela técnica de FTIR, a fim de se verificar indícios do recobrimento da magnetita pelo TiO_2, utilizando como referência uma amostra de TiO_2 puro, Figura 19.

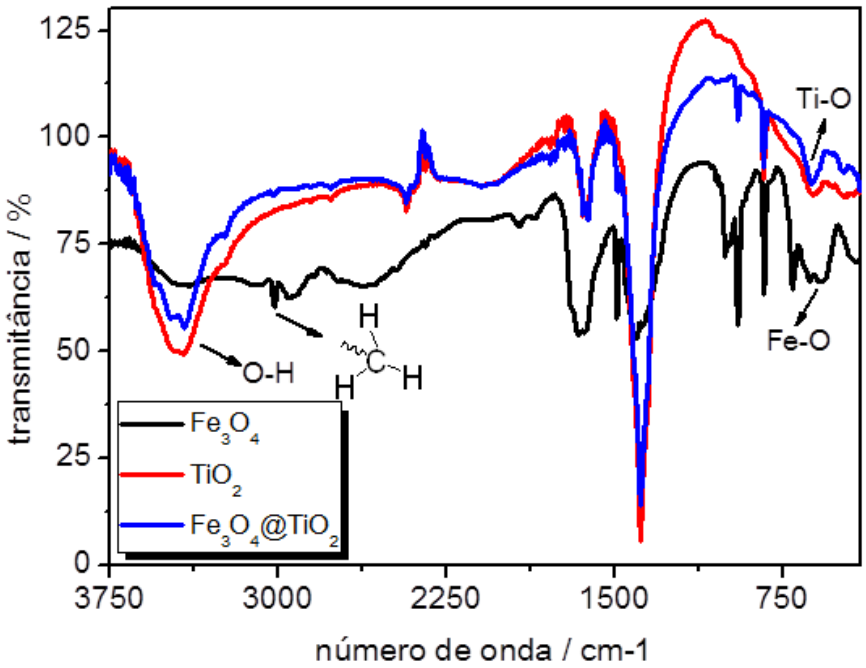

Figura 19. Espectros FTIR das amostras de Fe_3O_4, TiO_2 e Fe_3O4@TiO_2 (sem etapa de calcinação).

Observa-se, por meio dos espectros obtidos, que na amostra recoberta com TiO_2 não foi possível visualizar nitidamente as bandas característica da magnetita em 600 cm^{-1} (Chen e Chen, 2005; Cornell e Schuwertmann, 2003; Peng, *et al*., 2004). Ainda, verifica-se no espectro da magnetita uma banda próxima a 3000 cm^{-1}, que corresponde ao estiramento C-H presente na molécula de TMAOH, já o espectro da amostra Fe_3O_4@TiO_2 apresentou uma banda muito pequena nesta região (Socrates, 2001). Isto ocorreu, provavelmente, porque o TiO_2 encontra-se na superfície do material, assim tende a absorver mais que a magnetita, encobrindo a sua banda. Observa-se também que o espectro da amostra de TiO_2 com núcleo magnético possui as mesmas bandas do espectro de TiO_2 puro, o que é um indício da efetiva formação da Fe_3O_4@TiO_2. A banda de absorção próxima à região de 700 cm^{-1} na amostra de TiO_2 pura e com núcleo magnético corresponde à vibração da ligação Ti-O (Beranek e Kisch, 2008; He, *et al.*, 2008). A banda próxima a 3400 cm^{-1} corresponde à vibração O-H das moléculas de água que adsorvem sobre a superfície de TiO_2 e de Fe_3O_4 (Socrates, 2001).

Mesmo com o recobrimento do núcleo magnético pelo dióxido de titânio, o material continuou apresentando magnetização, conforme pode ser observado na Figura 20.

Figura 20. Fotografia do catalisador magnético Fe_3O_4@TiO_2, em meio aquoso e na presença de um imã.

A fim de prevenir que resíduos orgânicos estivessem presentes na superfície dos catalisadores, provenientes principalmente do estabilizante utilizado na síntese do material magnético, adotou-se uma rotina de calcinação dos materiais baseada nos dados obtidos pela termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). A Figura 21 apresenta a curva termogravimétrica e a curva DTA para Fe_3O_4@TiO_2 e TiO_2.

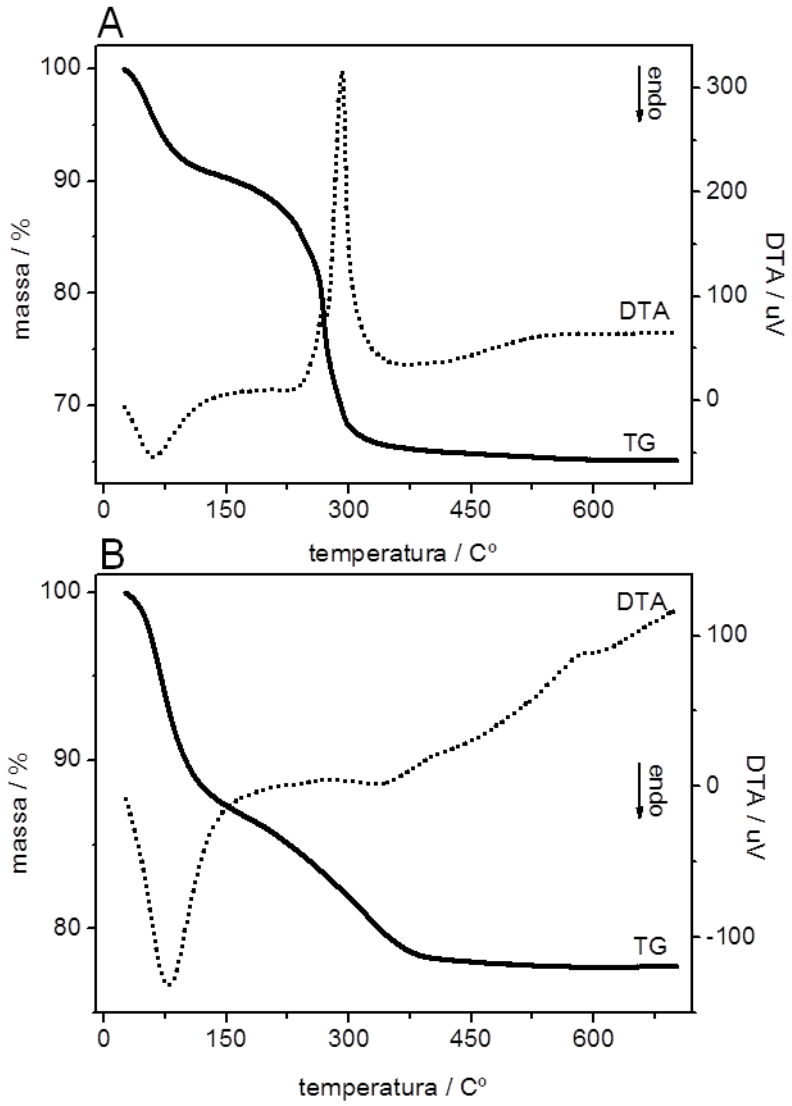

Figura 21. Curvas TG e DTA obtidas a 10 °C min^{-1} sob atmosfera dinâmica de N_2. A) Fe_3O_4@TiO_2; B) TiO_2.

Ao analisar os resultados obtidos de TG para o catalisador magnético, nota-se que ocorreu um evento de perda de massa compreendido entre 25 e 150 ºC, de acordo com a DTA refere-se a um evento endotérmico com temperatura de pico em 61 ºC. Esta perda de massa, de 10%, esta relacionada, possivelmente, com a perda de moléculas de água adsorvidas no material. Observa-se também um segundo evento de perda de massa, compreendido entre 150 e 375 ºC. De acordo com a DTA refere-se a um evento exotérmico com temperatura de pico em 279 ºC. Neste

intervalo de temperatura ocorre a decomposição de resíduos orgânicos empregados na preparação dos óxidos. A perda de massa relacionada a este evento foi de 24%.

Para a amostra de TiO_2, também observa-se dois eventos de perda de massa. O primeiro ocorreu entre 25 e 150 ºC, e refere-se a um evento endotérmico com temperatura de pico em 73 ºC, e perda de massa de 13%. O segundo evento ocorreu entre 150 e 350 ºC, com 8% de perda de massa, e está relacionado à perda de água de formação do TiO_2 e ainda à saída dos íons NO_3^- decorrentes do preparo do material. Comparando os resultados obtidos para os dois materiais, pode-se afirmar que o evento em 279 ºC observado para o catalisador magnético, refere-se à decomposição dos resíduos orgânicos provenientes da magnetita, no caso o TMAOH.

A partir das curvas TG e DTA, determinou-se a temperatura de calcinação do material obtido. Nesta etapa de calcinação pretendia-se apenas a remoção de resíduos orgânicos do catalisador, assim a temperatura de calcinação escolhida foi de 300 ºC.

O material foi também caracterizado pela técnica de difração de raios X, Figura 22. Verifica-se a presença de picos que não ocorreram no óxido de ferro puro, o que é um indicio do recobrimento do material magnético pelo TiO_2. Além disso, verifica-se que o material contém uma mistura de polimorfos, coexistem na amostra os polimorfos anatásio e brookita, sendo que nenhum pico de difração característico da estrutura cristalina do rutilo foi observado.

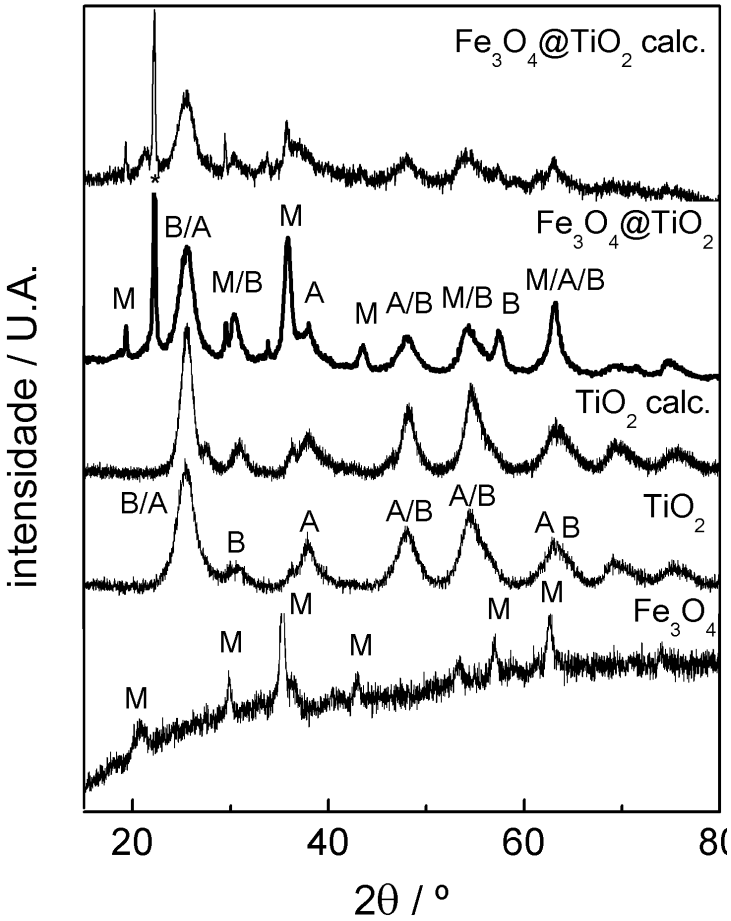

Figura 22. Difratogramas de raios X das amostras de Fe_3O_4@TiO_2 calcinada; Fe_3O_4@TiO_2; TiO_2 calcinado.; TiO_2 e Fe_3O_4. O asterisco indica um pico de impureza, provavelmente Fe (II)-Fe(III) hidroxicloreto. A: anatase; B: brookita; M: magnetita.

Os catalisadores, após calcinação a 300 ºC, foram também analisados a fim de comprovar que não ocorreu mudança na estrutura cristalina do material. Comparando os difratogramas dos materiais preparados com e sem a etapa de calcinação, Figura 22, verifica-se que os picos de difração presentes são os mesmos. Assim, pode-se dizer que a calcinação não acarretou em mudanças na estrutura cristalina do TiO_2 e do Fe_3O_4@TiO_2, no entanto, verifica-se que a calcinação contribuiu com a dimuição da cristalinidade do material. Nota-se ainda, nos difratogramas dos catalisadores com núcleo magnético, a presença de um pico em 22º. Este pico, possivelmente, refere-se a uma impureza, Fe (II)-Fe(III) hidroxicloreto, conhecido como ferrugem verde. Este composto apresenta a mesma

estrutura de espinélio da magnetita e maghemita, sendo uma fase intermediária entre as fases hidróxido ferroso e oxihidróxido férrico (Jolivet, *et al.*, 2004; Kwon, *et al.*, 2007; Refait, *et al.*, 1998).

O tamanho médio do cristalito de TiO_2 calculado a partir do difratograma de raios X foi de 3,9 nm para a amostra de TiO_2 não calcinada e de 5,5 para a amostra calcinada a 300°, Tabela 10. Verifica-se que a calcinação favoreu o crescimento do cristalito, porém, para a fase de TiO_2 da amostra de Fe_3O_4@TiO_2, os tamanhos dos cristalitos não apresentaram mudanças significativas. Provavelmente a inibição do crescimento do cristalito pode ser atribuida a estabilização do processo de sinterização devido à interação das partículas de TiO_2 com as de Fe_3O_4.

O tamanho do cristalito para a fase magnetita do catalisador magnético sem calcinação foi semelhante ao tamanho do cristalito para a amostra de magnetita isolada. Contudo, verifica-se que a calcinação favoreceu o crescimento das partículas, indo de 14,8 para 18,4 nm.

Tabela 10. Tamanho do cristalito das fases de Fe_3O_4 e TiO_2.

Amostra	***Tamanho do cristalito (nm)**	
	Fe_3O_4	**TiO_2**
Fe_3O_4	14,6	---
Fe_3O_4 calc. 300 ^{0}C	14,5	---
TiO_2	---	3,9
TiO_2 calc. 300 ^{0}C	---	5,5
Fe_3O_4@TiO_2	14,8	4,6
Fe_3O_4@TiO_2 calc. 300 ^{0}C	18,4	4,0

* O tamanho do cristalito da Fe_3O_4 foi calculado para o plano de reflexão do espinélio (311), 2θ=35,4° usando a equação de Scherrer. Para o TiO_2, foi usado o pico da anatase 2θ=25,5°, referente ao plano (101).

A textura dos materiais foi avaliada por isotermas de sorção de N_2. Os materiais analisados foram o TiO_2 puro e com núcleo magnético. A obtenção destas

isotermas para o catalisador magnético não calcinado é mais um indicativo do recobrimento da magnetita pelo TiO_2, uma vez que não foi possível a obtenção de isotermas de sorção de N_2 para a Fe_3O_4 não calcinada. Na Figura 23 observa-se as isotermas de adsorção e dessorção de Fe_3O_4@TiO_2 e do TiO_2 preparado via sol-gel.

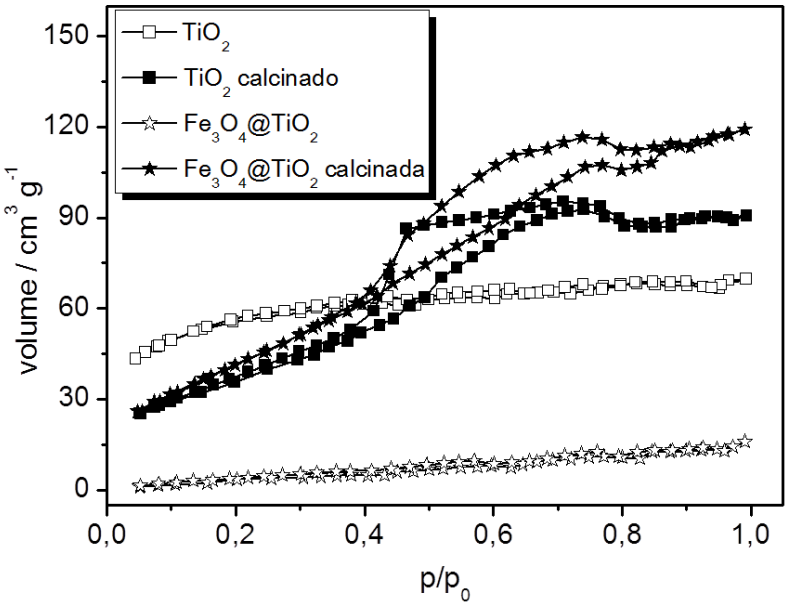

Figura 23. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para TiO_2 e Fe_3O_4@TiO_2 (amostras calcinadas: degas de 3 horas a 200 ºC; amostras não calcinadas: degas de 12 horas a 70 ºC).

Ao interpretar as isotermas obtidas, verifica-se que os materiais calcinados possuem características diferentes dos materiais não calcinados. Na ausência de calcinação o material aparenta ser não poroso. Para uma melhor visualização do evento, na Figura 24 são apresentadas isoladamente as isotermas de TiO_2 e Fe_3O_4@TiO_2 não calcinados.

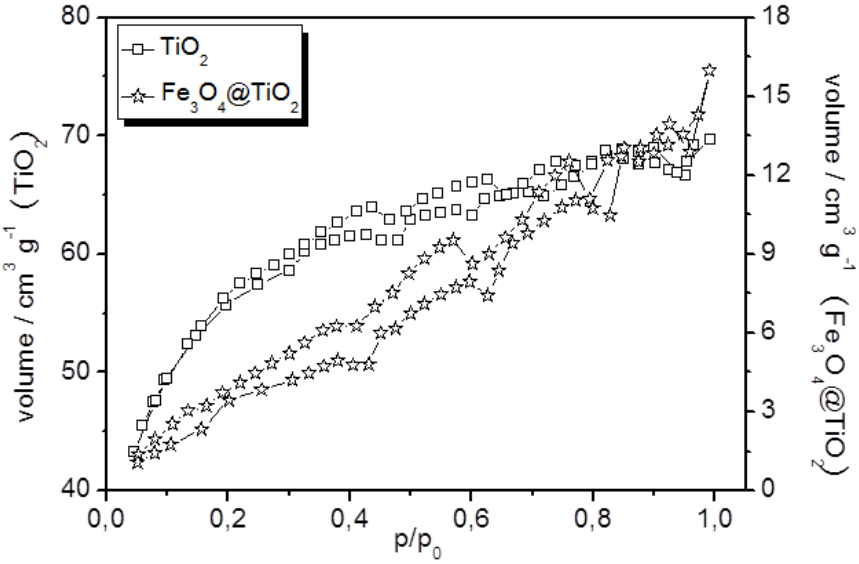

Figura 24. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para TiO_2 e $Fe_3O_4@TiO_2$ não calcinados (degas de 3 horas a 200 ºC).

A isoterma de sorção obtida para o TiO_2 não calcinado é do tipo I, segundo classificação da IUPAC. Esta isoterma é característica de material microporoso. Já a obtida para o material $Fe_3O_4@TiO_2$ é do tipo VI e está associada à adsorção sobre superfície não porosas. Para a partícula de dióxido de titânio utilizou-se o modelo DFT, para o cálculo das dimensões dos poros, uma vez que este fornece uma informação mais fiel aos microporos do material dentro do intervalo de pressão parcial utilizada.

As isotermas obtidas para os materiais calcinados a 300 ºC podem ser classificadas como tipo IV, podendo ser classificados como materiais mesoporosos. No entanto, o formato da histerese apresenta algumas diferenças. A histerese do TiO_2 é do tipo H2, o que sugere que o poro do material apresenta uma geometria de frasco tinteiro, ou seja apresenta seção transversal irregular. O formato da histerese da $Fe_3O_4@TiO_2$ esta entre H2 e H3, o que sugere que o poro do material pode apresentar geometria de fenda e de frasco tinteiro. Este formato de histerese esta associado à presença de magnetita e titânio na amostra, uma vez que o formato de

histerese da magnetita foi do tipo H3, enquanto que para o dióxido de titânio do tipo H2. Para o cálculo das dimensões dos poros empregou-se o modelo DFT e o BJH, no entanto, no caso da Fe_3O_4@TiO_2 o ideal é a obtenção do raio de poro pelo método BJH_{ads}. Os resultados obtidos para Fe_3O_4@TiO_2 e TiO_2 estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros de textura para TiO_2 puro e Fe_3O_4@TiO_2.

Amostra	**raio de poro (nm)**			**Volume total de poro (cm^3 g^{-1})**			**Área sup. esp. (m^2 g^{-1})**
	DFT	BJH_{ads}	BJH_{des}	DFT	BJH_{ads}	BJH_{des}	BET
Fe_3O_4 calc. 300 ^{0}C	5,6	2,5	8	0,32	0,32	0,33	50,5
TiO_2	0,8	-	-	0,10	-	-	180,9
TiO_2 calc. 300 ^{0}C	1,8	2,1	1,8	0,14	0,13	0,15	136,9
Fe_3O_4@TiO_2	-	-	-	-	-	-	19,0
Fe_3O_4@TiO_2 calc. 300 ^{0}C	1,8	1,7	1,8	0,17	0,15	0,17	166,5

Observa-se uma área superficial elevada para o TiO_2 não calcinado, provavelmente, em função da presença de microporos no material. O mesmo material calcinado apresentou uma diminuição da área superficial em função da diminuição da quantidade de microporos e aumento de mesoporos. Para o material Fe_3O_4@TiO_2 não calcinado, observa-se, por se tratar de um material não poroso, uma área superficial pequena. Esta característica de não porosidade do material pode ter ocorrido pela presença de resíduos orgânicos provenientes da síntese do material, como o estabilizante utilizado na síntese da nanopartícula magnética. Já para o mesmo material calcinado observa-se a formação de mesoporos e o consequente aumento da área superficial. Verifica-se também, que este material

possui uma área superficial maior do que a área da magnetita pura e do dióxido de titânio calcinado.

Na Figura 25, a micrografia do TiO_2, obtida por microscopia eletrônica de varredura, mostra aglomerados que são formados por agregados de partículas muito pequenas, o que também foi verificado por meio da equação de Scherrer. Observa-se também, que a calcinação do material acarretou em uma maior aglomeração das partículas, o que pode ter contribuído com a redução da área superfical e diminuição da quantidade de microporos pela coalescência das nanopartículas.

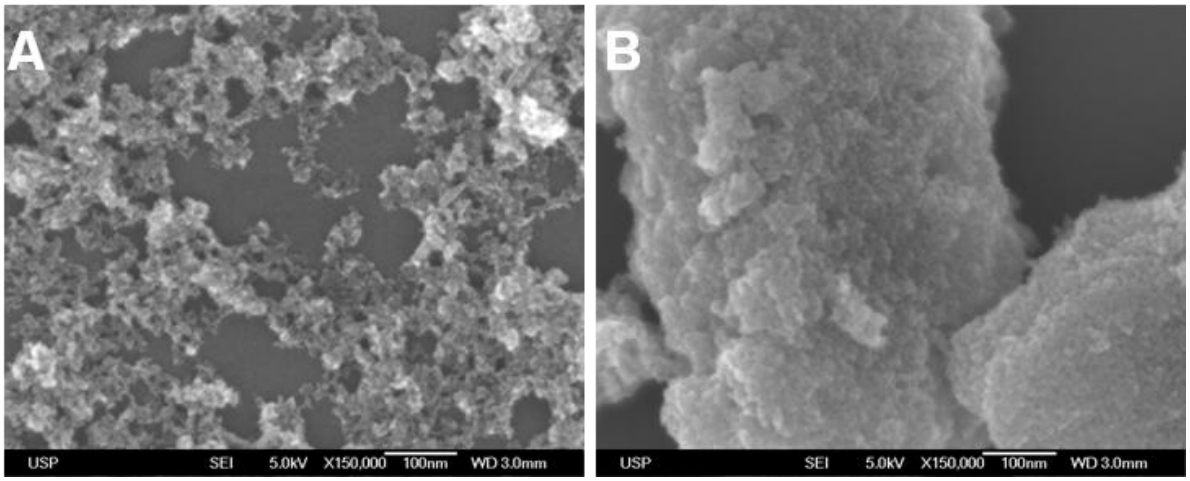

Figura 25. Micrografias do TiO_2. A: não calcinado; B: calcinado a 300 ºC. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

O catalisador Fe_3O_4@TiO_2 foi analisado por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. As imagens obtidas, Figuras 26 e 27, revelam que os aglomerados do material são formados por partículas com diâmetro diferentes e que se orientaram para a formação de bastões. Esta mesma morfologia foi verificada nas microscopias das partículas magnéticas isoladas, o que indica que esta orientação ocorre em função do nucleo magnético. Na Figura 28B pode-se verificar também que a disposição das partículas não é aleatória, os cristalitos possuem praticamente a mesma orientação cristalográfica. Na Figura 28C nota-se duas partículas primárias

anexadas uma a outra. Esta região é um indicativo de que as partículas estão realmente interligadas, não apenas se orientam aleatoriamente. As linhas claras e escuras que se pode observar nas Figuras 28B, C e F são formadas pelo contraste entre os átomos que compõem a superfície das partículas primárias. A regularidade observada na distribuição dos átomos revela que o material é cristalino. Ainda é possível observar, na Figura 28D, a formação de franjas de Moiré, que indica a sobreposição de partículas que possuem planos cristalográficos idênticos. Esta observação é um indicativo de que as partículas possivelmente não estão isoladas, podendo estar sobrepostas. Ainda as imagem de microscopia de transmissão obtidas são um indício de que as partículas formadas correspondem a um monocristal, sendo que o tamanho do cristalito equivale ao tamanho do grão.

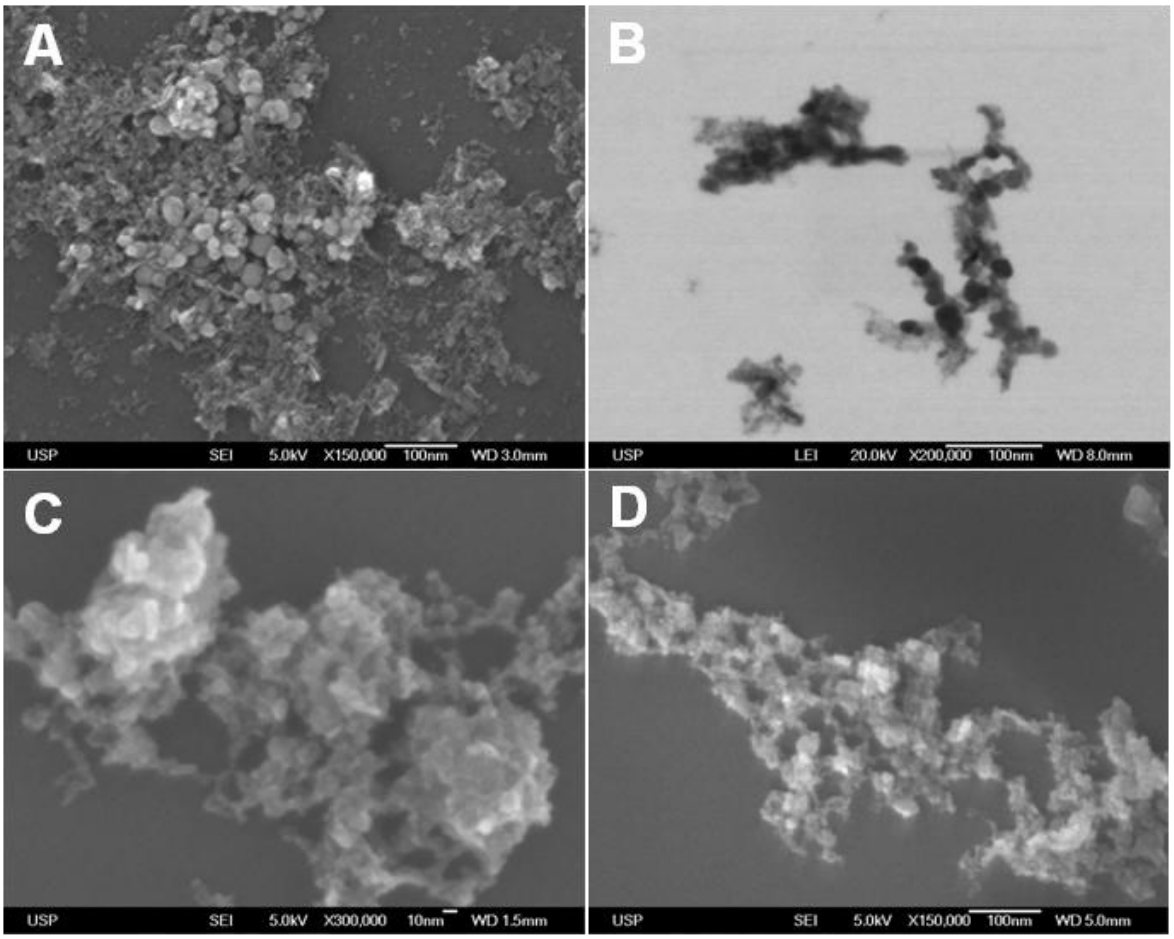

Figura 26. Micrografias da Fe_3O_4@TiO_2. A, B: não calcinados; C, D: calcinados a 300 ºC. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

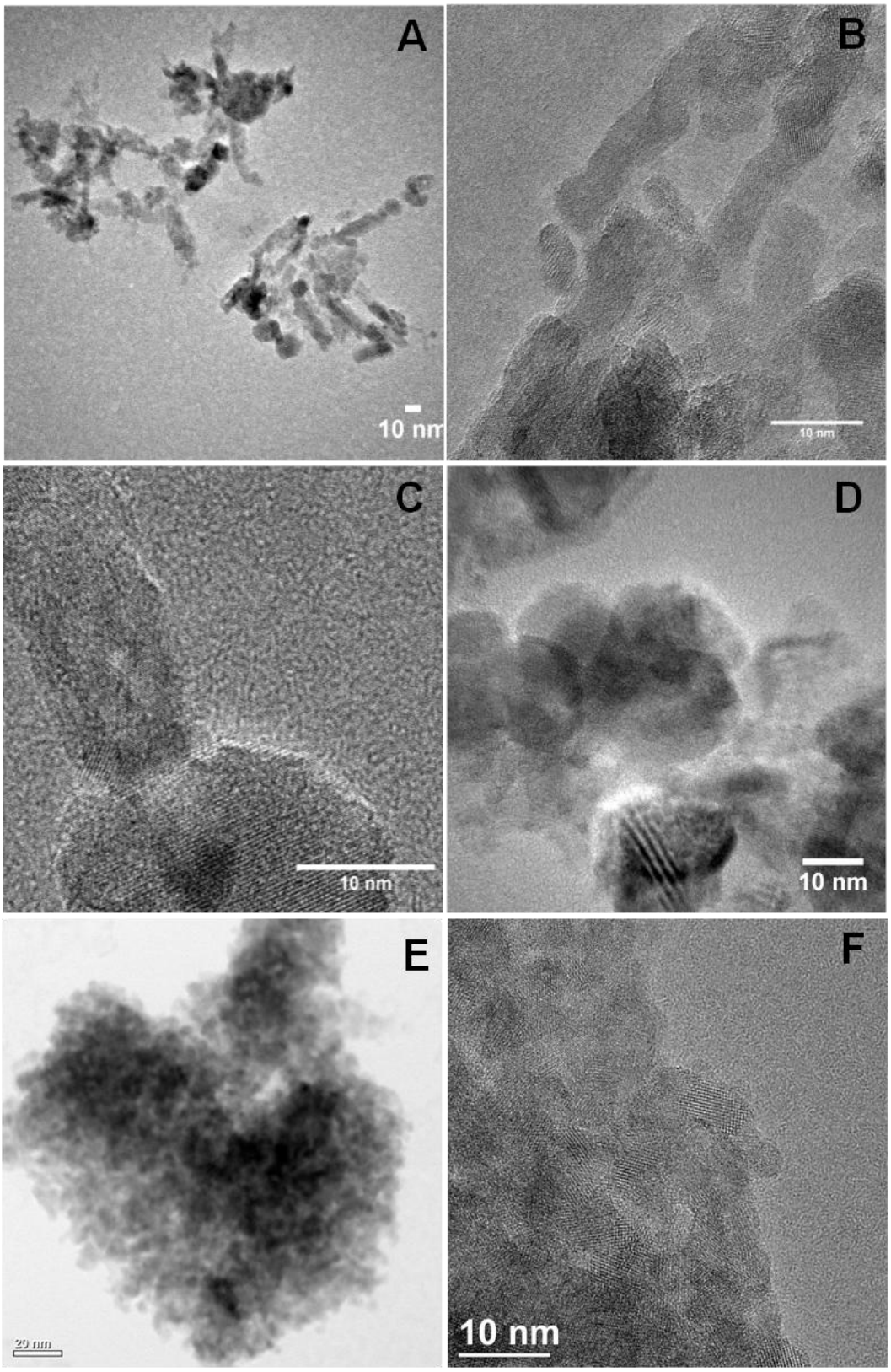

Figura 27. Micrografias da Fe_3O_4@TiO_2. A, B, C, D: não calcinados; E, F: calcinados a 300 ºC. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.

Para entender melhor a disposição do óxido de ferro e de titânio na amostra e comprovar a formação de partículas de configuração *core-shell*, realizou-se uma análise de microscopia eletrônica de transmissão por difração de elétrons (EDS), tanto da amostra não calcinada, Figura 28, quanto da calcinada, Figura 29. As imagens obtidas revelam que coexistem na mesma região Fe e Ti, o que é mais um indício da formação de partículas com configuração *core-shell*.

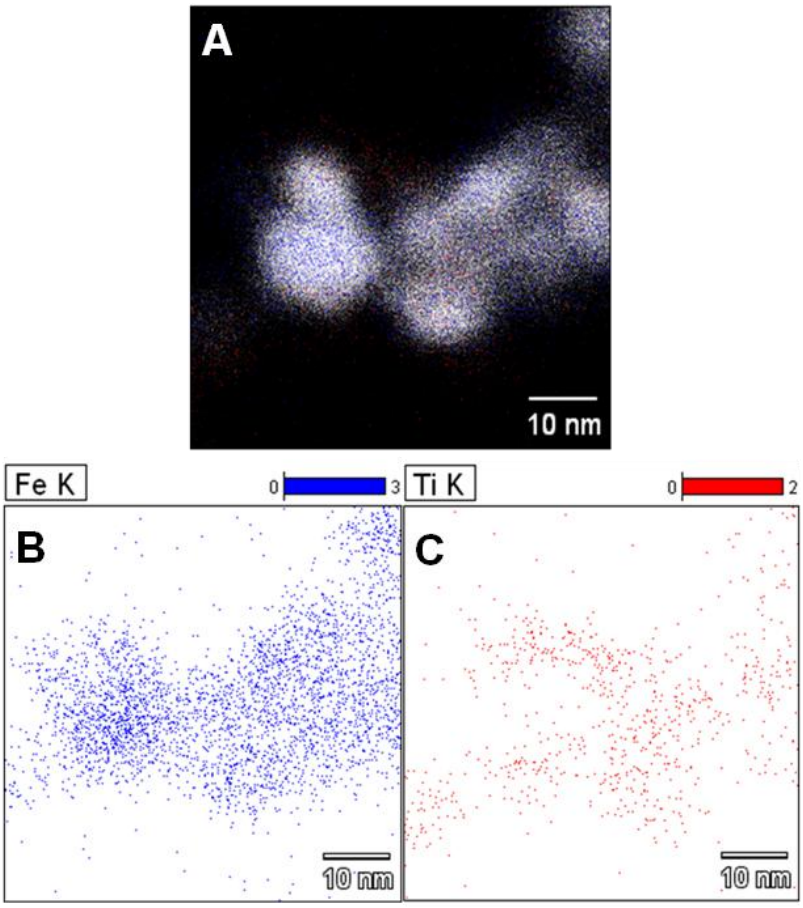

Figura 28. Mapa de composição elementar da Fe_3O_4@TiO_2 não calcinada: A) região utilizada para análise por MET/EDS; B) os pontos azuis representam os átomos de ferro na amostra; C) os pontos vermelhos representam os átomos de titânio na amostra.

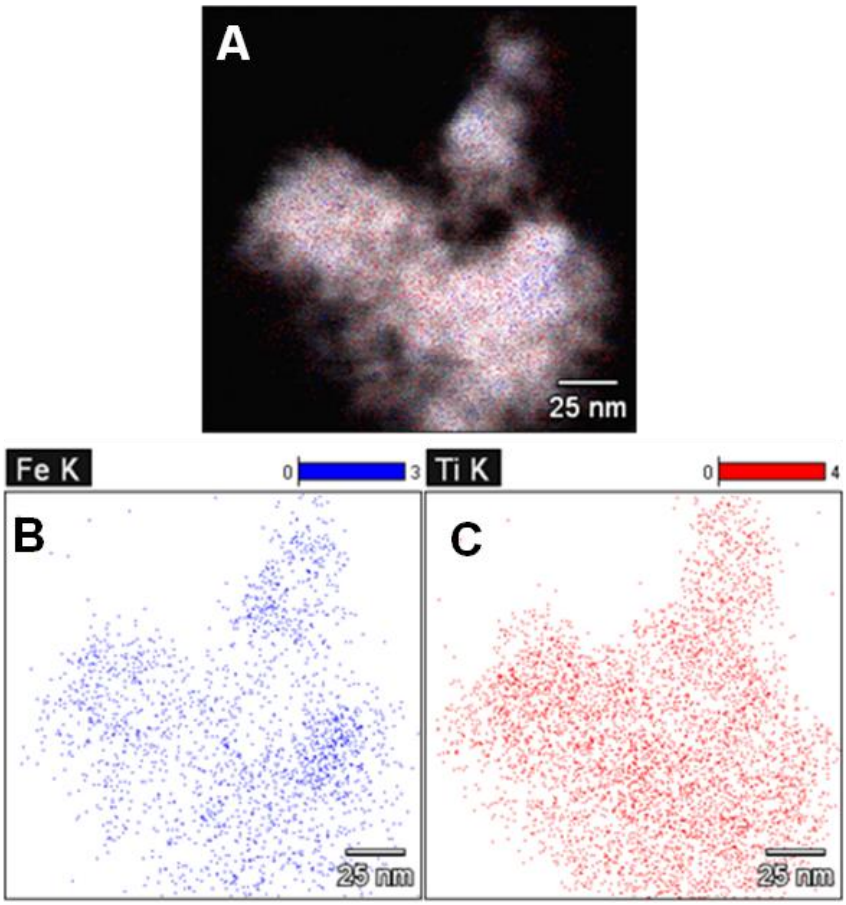

Figura 29. Mapa de composição elementar da Fe_3O_4@TiO_2 calcinada a 300º. A) região utilizada para análise por MET/EDS; B) os pontos azuis representam os átomos de ferro na amostra; C) os pontos vermelhos representam os átomos de titânio na amostra.

Após confirmação da presença de Fe e Ti na amostra e do possível recobrimento de magnetita pelo dióxido de titânio, o material foi analisado por espectrometria de emissão atômica a fim de se verificar a proporção de cada óxido no material. O material não calcinado apresentou uma proporção de 1:2 (Fe_3O_4:TiO_2, em massa), o que era esperado de acordo com o procedimento de preparação descrito. O material foi também analisado após calcinação a 300 ºC e verificou-se que a proporção do óxido se manteve, sugerindo que a calcinação não interferiu neste parâmetro.

Os materiais em estudo foram utilizados como fotocatalisador, assim, foram analisados por espectrofotometria de absorção na região do UV-VIS, uma vez que o

espectro obtido é uma maneira indireta de avaliar o comprimento de onda das radiações capazes de excitar estes materiais. Na Figura 30 encontra-se os espectros de absorção UV-VIS por refletância difusa para TiO_2 e para $Fe_3O_4@TiO_2$.

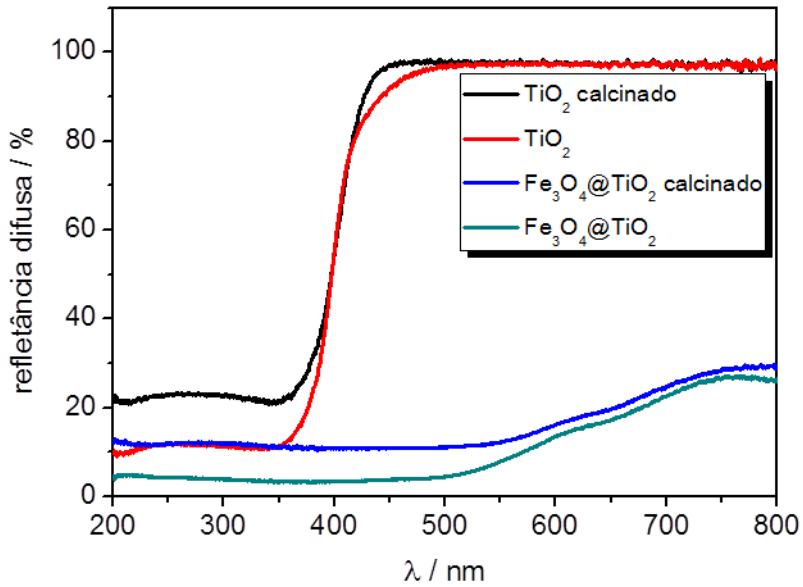

Figura 30. Refletância difusa das amostras de TiO_2 e de $Fe_3O_4@TiO_2$ não calcinados e calcinados a 300 ºC.

Os espectros obtidos mostram que a calcinação não interferiu no perfil de absorção de radiação das amostras, no entanto nota-se uma mudança significativa no perfil de absorção da amostra de TiO_2 puro e da amostra com núcleo magnético. Constata-se que o TiO_2 é excitado eletrônicamente em comprimento de onda menores que 390 nm, o que é condizente com trabalhos reportados na literatura (Coronado *et al*., 2002). Já para a amostra de $Fe_3O_4@TiO_2$, verifica-se um deslocamento para a região do visível, sendo que as radiações são absorvidas a partir de 500 nm. Pode-se atribuir este deslocamento à presença de magnetita no material. Esta característica pode viabilizar a excitação eletrônica do material com radiações de comprimento de onda maior, ou seja, menos energéticas, o que representaria uma diminuição do *band gap* do material hibrido com relação ao TiO_2.

Pela variação da absorbância em função da energia, Figura 31, pôde-se obter a energia de *band gap* de cada material, sendo 3,3 eV para o TiO_2 e 3,2 eV para o TiO_2 calcinado, valores estes, condizentes, com os reportados pela literatura (Carp, *et al*., 2004). No caso das amostras de Fe_3O_4@TiO_2, obteve-se 2,3 e 2,1 eV antes e pós calcinação, respectivamente. Verifica-se, que em ambos os casos, a calcinação não acarretou em mudanças significativas da energia de *band gap*.

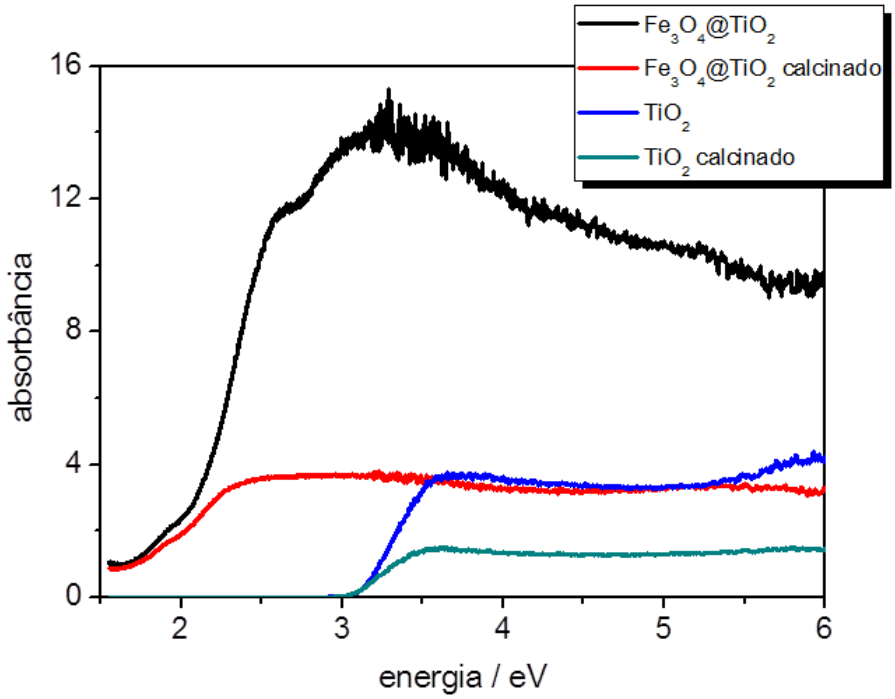

Figura 31. Absorbância em função da energia das amostras de TiO_2 e de Fe_3O_4@TiO_2 não calcinados e calcinados a 300 ºC.

5.1.3. Catalisador magnético Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2

Vários trabalhos reportam o preparo do material Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 por meio de procedimentos que envolvem solventes orgânicos, altas temperaturas e tempo de preparo. Estas condições são apontadas como uma necessidade para a efetiva formação da camada de sílica sobre a de magnetita, fortalecendo a ligação Si-O-Fe (Abramson, *et al*., 2009; Chen e Chen, 2005; Wang, *et al*., 2009). No entanto, no presente estudo obteve-se uma metodologia de preparo simples, sendo possível a obtenção do material em poucas horas, trabalhando-se em temperaturas amenas e em meio aquoso.

Após preparação, o material foi analisado pela técnica de FTIR, a fim de se verificar indícios do recobrimento da Fe_3O_4 pelo SiO_2 e TiO_2, neste sentido analisou-se também uma amostra de TiO_2 puro e outra de Fe_3O_4@SiO_2. Os espectros obtidos encontram-se na Figura 32.

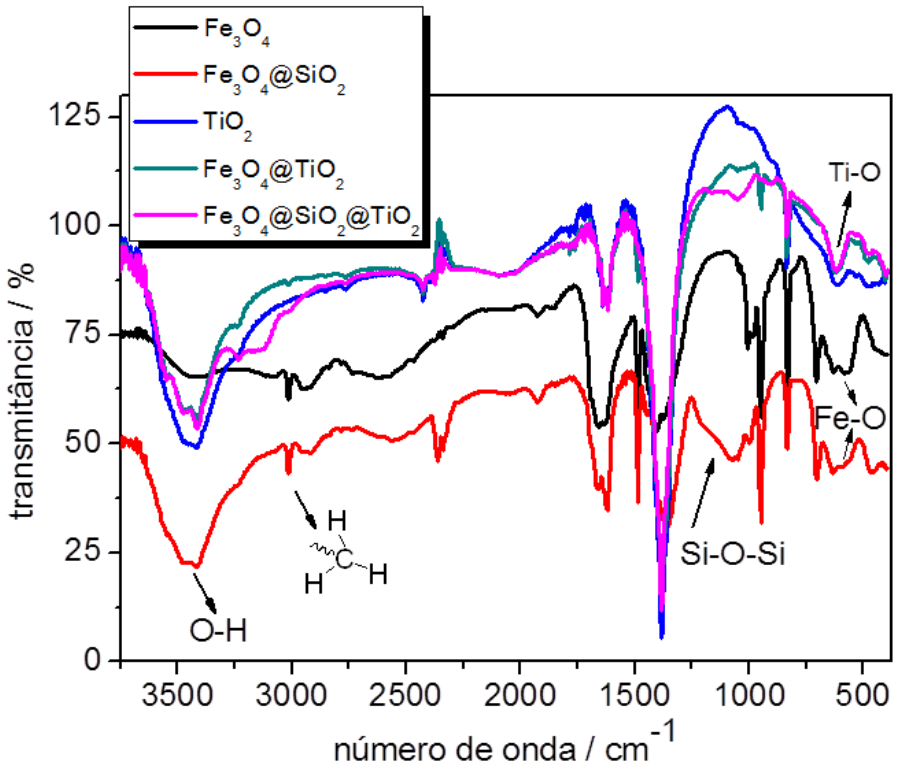

Figura 32. Espectros FTIR da Fe_3O_4, Fe_3O_4@SiO2, TiO_2, Fe_3O_4@TiO_2 e Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 (sem etapa de calcinação).

A presença de TMAOH na Fe_3O_4 dificultou a observação de bandas características de SiO_2 na amostra, como a banda em 956 cm^{-1} relacionada a vibração Si-O-H. No entanto, pôde-se observar na amostra com SiO_2, a presença de uma banda próxima a 1090 cm^{-1}, que não ocorreu na Fe_3O_4 pura. Esta banda pode ser atribuída a vibração da ligação Si-O-Si, o que pode ser um indício do recobrimento da magnetita pelo SiO_2 (Chen e Chen, 2005). Esta mesma banda está presente no espectro da amostra Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2, mas não das amostras de Fe_3O_4, TiO_2 e Fe_3O_4@TiO_2.

Ainda, no espectro da amostra Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2, não foi possível a visualização da banda característica da magnetita, em 600 cm^{-1}, possivelmente, em função do recobrimento pelo TiO_2 (Beranek e Kisch, 2008; Chen e Chen, 2005; Cornell e Schuwertmann, 2003; He, *et al.*, 2008; Peng, *et al.*, 2004). Além disso, verifica-se que seu espectro possui um perfil semelhante ao da amostra de dióxido de titânio puro. Estas observações podem ser um indicativo da efetiva formação da Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2.

A coloração do material obtido também é indicio do recobrimento da magnetita pelo SiO_2 e pelo TiO_2. Os materiais com núcleos magnéticos, Figura 33B e C, são marrons, enquanto o TiO_2 é branco, Figura 33A. Destaca-se ainda, a diferença de coloração entre o material com e sem a camada de sílica. O material Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 apresenta uma coloração mais clara do que o material Fe_3O_4@TiO_2. Esta diferença de coloração ocorre em função da camada intermediária de sílica.

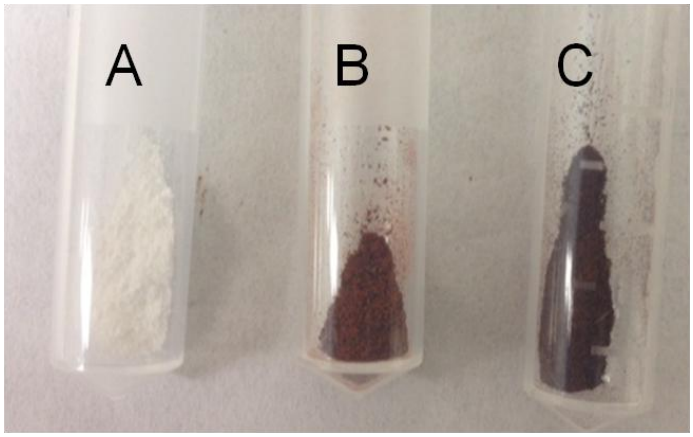

Figura 33. Fotografias dos catalisadores calcinados: A) TiO_2 ; B) $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$; C) $Fe_3O_4@TiO_2$.

O material $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, assim como sílica e a magnetita isolada, também foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios X, Figura 34. Verifica-se a presença de picos de energia típicos da transição eletrônica do Si, Fe e Ti, o que confirma a presença destes elemento na amostra obtida.

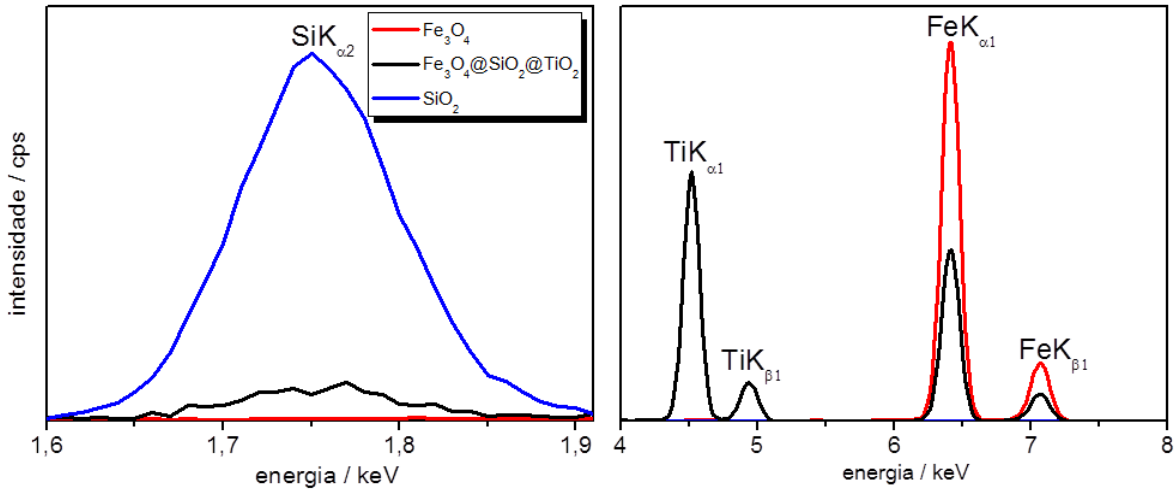

Figura 34. Espectros de fluorescência de raios X das amostras: Fe_3O_4, $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ e SiO_2.

Assim como foi feito para o material formado pela magnetita e titânio, realizou-se experimentos de TG e DTA, a fim de se determinar a temperatura ideal de calcinação para remoção de resíduos orgânicos presente na superfície do

catalisador. A Figura 35 apresenta a curva termogravimétrica e a curva DTA para o material $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ e $Fe_3O_4@SiO_2$.

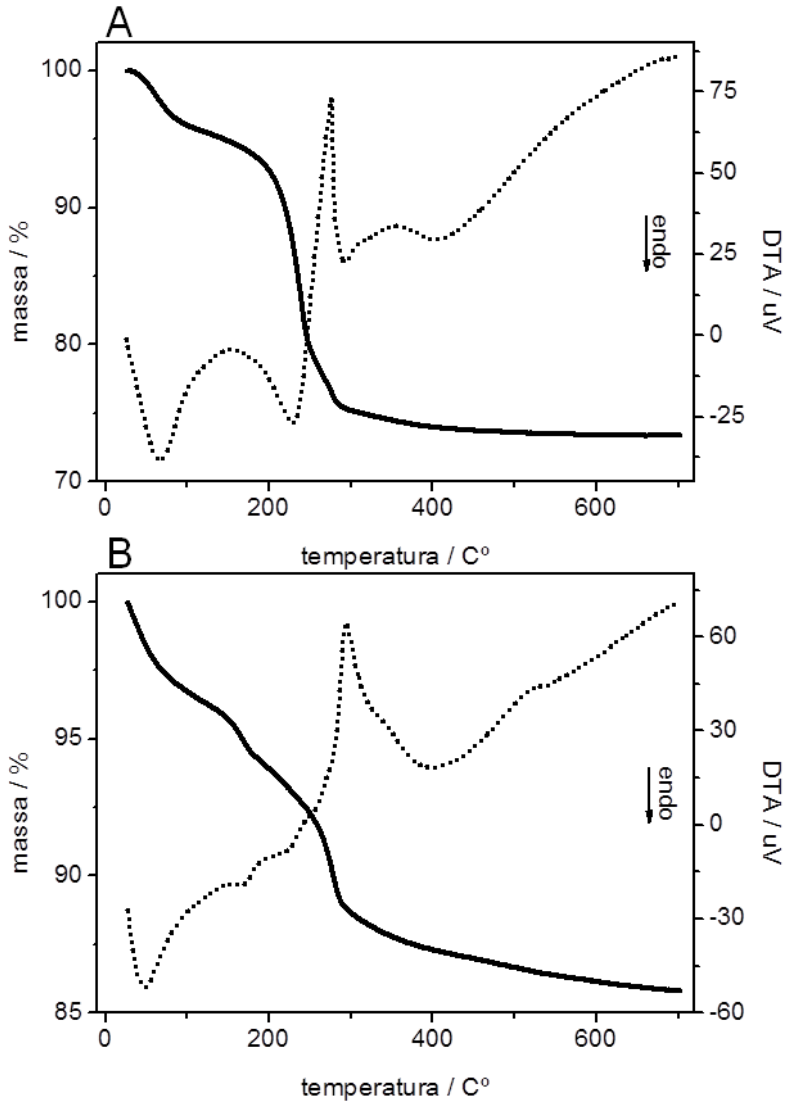

Figura 35. Curvas TG e DTA obtidas a 10 °C min^{-1} sob atmosfera dinâmica de N_2. A) $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, B) $Fe_3O_4@SiO_2$.

Para a amostra $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, nota-se que ocorreu um evento de perda de massa compreendido entre 25 e 150 ºC. De acordo com a DTA, refere-se a um evento endotérmico com temperatura de pico em 62 ºC. Esta perda de massa, de 5%, esta relacionada com a perda de moléculas de água adsorvidas no material. Observa-se também um segundo evento de perda de massa, compreendido entre 150 e 300 ºC, de acordo com a DTA esta perda de massa está relacionada a três

eventos, um endotérmico (temperatura de pico em 229 ºC), e outros dois exotérmicos (temperatura de pico em 261 e 350 ºC). A perda de massa relacionada a estes eventos foi de 20%. Como verificado anteriormente, este evento exotérmico esta relacionado a decomposição de resíduos orgânicos provenientes do procedimento de preparo da magnetita. O evento endotérmico foi também verificado para a amostra Fe_3O_4@SiO_2, Figura 35B, e pode estar associada a dessorção de NH_4^+ provenientes do método de preparação da camada de sílica.

Assim, com a análise das curvas TG e DTA, determinou-se a temperatura de calcinação do material obtido. Apesar de se observar na curva DTA um evento próximo a 350 ºC, a temperatura de calcinação escolhida foi 300º, uma vez que a partir desta temperatura a perda de massa foi inferior a 1%. Assim, um tratamento térmico a 300 ºC em atmosfera oxidante é suficiente para a remoção de resíduos orgânicos presentes no material.

O catalisador foi também analisado pela técnica de difratometria de raios X. A Figura 36 apresenta o difratograma de raios X das amostras de Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2, Fe_3O_4@SiO_2, TiO_2 e Fe_3O_4. Verifica-se que o material Fe_3O_4@SiO_2 apresenta um padrão de difração semelhante ao das partículas de Fe_3O_4, o que sugere que mesmo após a formação da camada de SiO_2, a estrutura do óxido de ferro permaneceu inalterada.

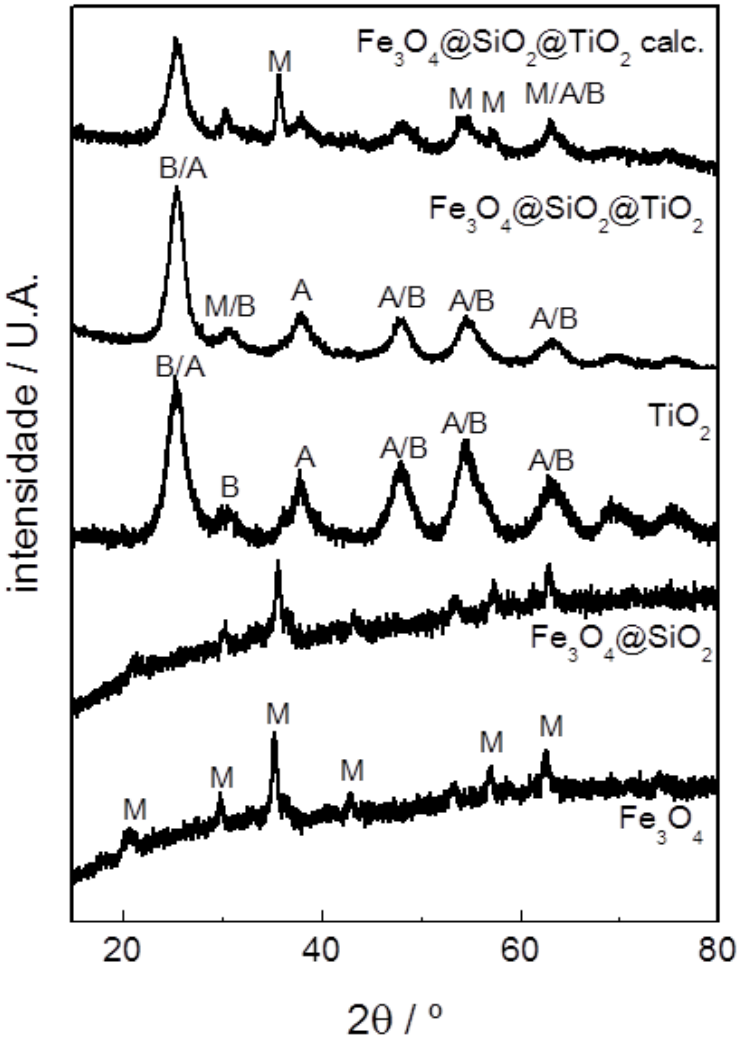

Figura 36. Difratogramas de raios X da amostras de $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ calcinada; $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$; TiO_2; $Fe_3O_4@SiO_2$ e Fe_3O_4. A: anatase; B: brookita; M: magnetita.

No difratograma da amostra de $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, observa-se picos que não ocorreram no óxido de ferro puro e que correspondem ao TiO_2, o que é um indício do efetivo recobrimento do material magnético pelo TiO_2. Além disso, conforme foi observado para a amostra $Fe_3O_4@TiO_2$, verifica-se que coexistem na amostra os polimorfos anatásio e brookita, sendo que os picos de difração são estreitos, indicativo de que o material possui boa cristalinidade.

O catalisador $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ calcinado a 300 ºC foi também analisado, a fim de avaliar alguma mudança na estrutura cristalina do material. Comparando o difratograma de raios X do material calcinado com o material não calcinado, Figura

36, observa-se algumas mudanças. No difratograma do material calcinado verifica-se a presença de picos de difração que não ocorrem no material sem calcinação, por exemplo em 36º. Estes picos referem-se à planos cristalinos da magnetita. Para o material não calcinado é possível também a visualização de alguns picos de difração referentes à magnetita, no entanto, não os mesmos observados para o material calcinado. Esta diferença não indica alguma alteração na estrutura cristalina do material e está relacionada apenas com a região da amostra e da face cristalina exposta no momento da incidência dos raios X.

Comparando o difratograma de raios X do material $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, com o do material $Fe_3O_4@TiO_2$, Figura 37, verifica-se que apenas o catalisador sem a camada de sílica possui a impureza de Fe (II)-Fe(III) hidroxicloreto, referente ao pico em 22º. Assim, pode-se dizer que apenas o processo de preparação do material $Fe_3O_4@TiO_2$ favoreceu a formação desta fase cristalina.

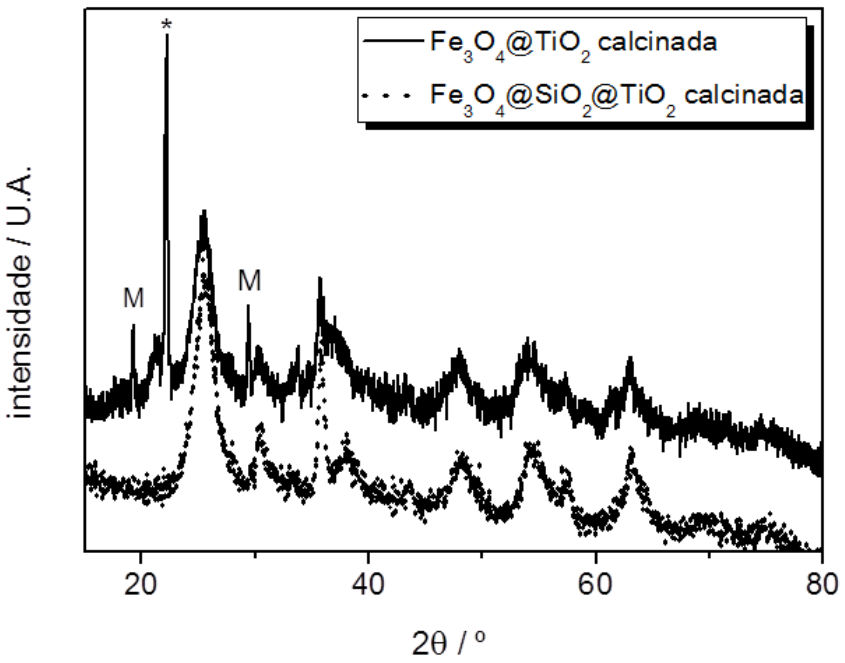

Figura 37. Difratogramas das amostras de $Fe_3O_4@TiO_2$ e $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ calcinadas a 300 ºC. O asterisco indica um pico de impureza, provavelmente Fe (II)-Fe(III) hidroxicloreto. M: magnetita.

A partir dos difratogramas, calculou-se o tamanho dos cristalitos de Fe_3O_4 e TiO_2 das amostras. Os resultados estão apresentados na Tabela 12. Verifica-se que a calcinação favoreceu o crescimento do cristalito de TiO_2 para a amostra de TiO_2, enquanto que para a amostra $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ o mesmo não foi verificado. Assim, como ocorreu para a amostra $Fe_3O_4@TiO_2$, a inibição do crescimento do cristalito de TiO_2 pode ser atribuida a estabilização do processo de sinterização, no caso, devido à interação das partículas de TiO_2 com as de SiO_2.

Não foi possível calcular o tamanho do cristalito para a fase magnetita do catalisador magnético $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ sem calcinação, uma vez que o difratograma não apresentou nenhum pico isolado referente a esta fase. Para o material calcinado, o cálculo foi possível, sendo que o tamanho foi de 14,5 nm, o mesmo obtido para a amostra de magnetita calcinada. Assim, verifica-se que o recobrimento com SiO_2 e TiO_2 não interferiu no tamanho dos cristalitos referentes à Fe_3O_4.

Tabela 12. Tamanho do cristalito das fases de Fe_3O_4 e TiO_2.

Amostra	***Tamanho do cristalito (nm)**	
	Fe_3O_4	TiO_2
Fe_3O_4	14,6	---
Fe_3O_4 calc. 300 ^{0}C	14,5	---
TiO_2	---	3,9
TiO_2 calc. 300 ^{0}C	---	5,5
$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$	---	4,7
$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ calc. 300 ^{0}C	14,5	4,2

* O tamanho do cristalito da Fe_3O_4 foi calculado para o plano de reflexão do espinélio (311), 2θ=35,4º usando a equação de Scherrer. Para o TiO_2, foi usado o pico da anatase 2θ=25,5º, referente ao plano (1 0 1).

Para obtenção da área superficial, tamanho e volume de poro do material, realizou-se as medidas de adsorção/dessorção de N_2. Na Figura 38 observa-se as isotermas de adsorção e dessorção da $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$.

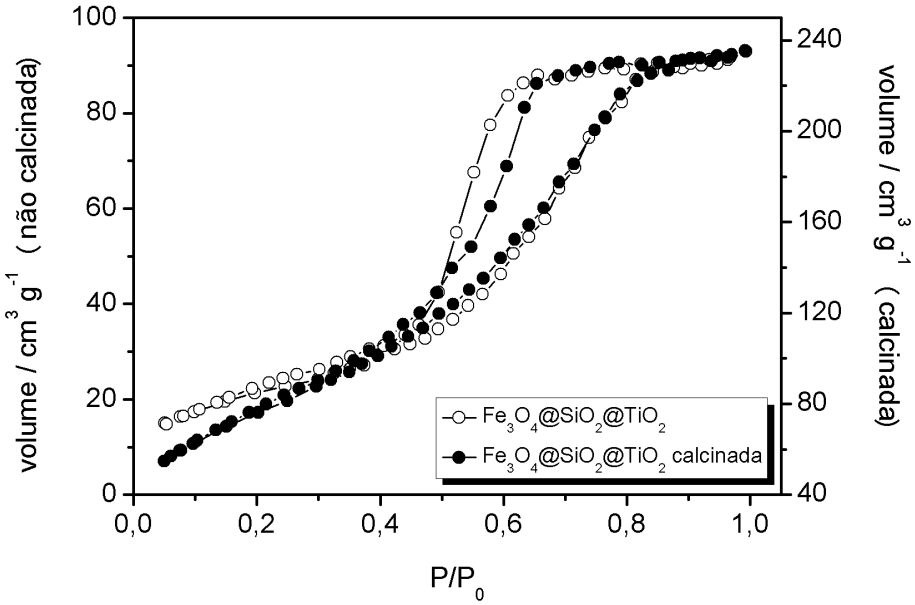

Figura 38. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para a $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ (amostra calcinada: degas de 3 horas a 200 ºC; amostra não calcinada: degas de 12 horas a 70 ºC).

De acordo com a classificação da IUPAC as isotermas do material $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ podem ser classificadas como tipo IV, a mesma classificação observada para a Fe_3O_4 e o TiO_2 calcinados. Já o formato da histerese é classificado como tipo H2. Esta mesma classificação foi obtida para o TiO_2 calcinado. Para o cálculo das dimensões dos poros empregou-se o modelo BJH, ramo da adsorção. Os resultados das dimensões do poro e da área superficial dos materiais estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Parâmetros de textura para TiO_2 e $Fe_3O_4@@SiO_2@TiO_2$.

Amostra	**raio de poro (nm)**	**Volume total de poro (cm^3 g^{-1})**	**Área sup. esp. (m^2 g^{-1})**
	BJH_{ads}	BJH_{ads}	BET
$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$	1,6	0,15	76,7
$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ calc. 300 ^{0}C	1,9	0,32	276,7

Apesar dos materiais possuírem o mesmo formato de histerese, as dimensões do poro e da área superficial são bem distintas. Verifica-se que a

calcinação, apesar de não mudar o formato de poro, contribuiu para o aumento do volume de poro e, consequentemente, para o aumento da área superficial do material. A área superficial mais do que triplicou com a etapa de calcinação, indo de 76,7 para 276,7 $m^2 g^{-1}$.

Realizou-se também análise de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão para o material Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2, Figuras 40 e 42. O material sem a camada de TiO_2 foi também avaliado para melhor entendimento da formação de cada camada, Figuras 39 e 41.

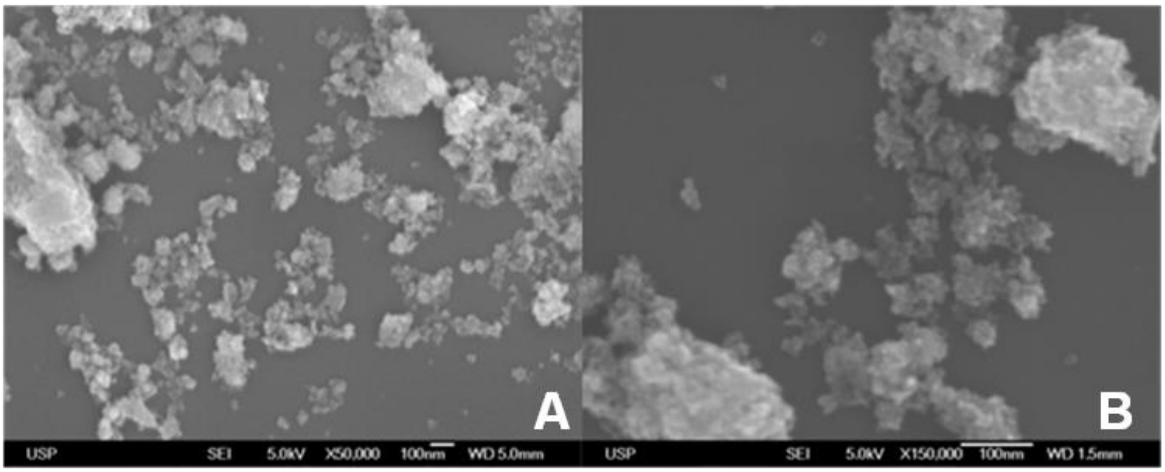

Figura 39. Micrografias da amostra Fe_3O_4@SiO_2. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. A e B referem-se à regiões diferentes da amostra.

As imagens obtidas mostram partículas aglomeradas formadas por partículas com diâmetro entre 5 e 20 nm. As linhas claras e escuras que se pode observar na Figura 42C são formadas pelo contraste entre os átomos que compões a superfície das partículas primárias. A regularidade observada na distribuição dos átomos revela que o material é cristalino. Diferentemente do que se verificou para a amostra Fe_3O_4@TiO_2 e Fe_3O_4, não observa-se um ordenamento das partículas para a formação de bastões, possivelmente pelo recobrimento da Fe_3O_4 pela camada de SiO_2.

Nas imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Fe_3O_4@SiO_2, Figura 41E e F, é possível observar a camada de SiO_2 em volta da camada de Fe_3O_4 pela diferença de contraste dos elementos. Já na imagem do material com a camada de TiO_2 não foi possível a diferenciação das diferentes camadas. Assim, para entender melhor a disposição do óxido de ferro, de silício e de titânio na amostra e comprovar a formação de partículas na configuração *core-shell-shell*, realizou-se uma análise de microscopia eletrônica de transmissão por difração de elétrons, Figura 43. A imagem obtida revela que a superfície é composta principalmente de TiO_2, o núcleo de Fe_3O_4 e a sílica encontra-se entre estas duas camadas, sugerindo a formação de partículas com configuração *core-shell-shell*.

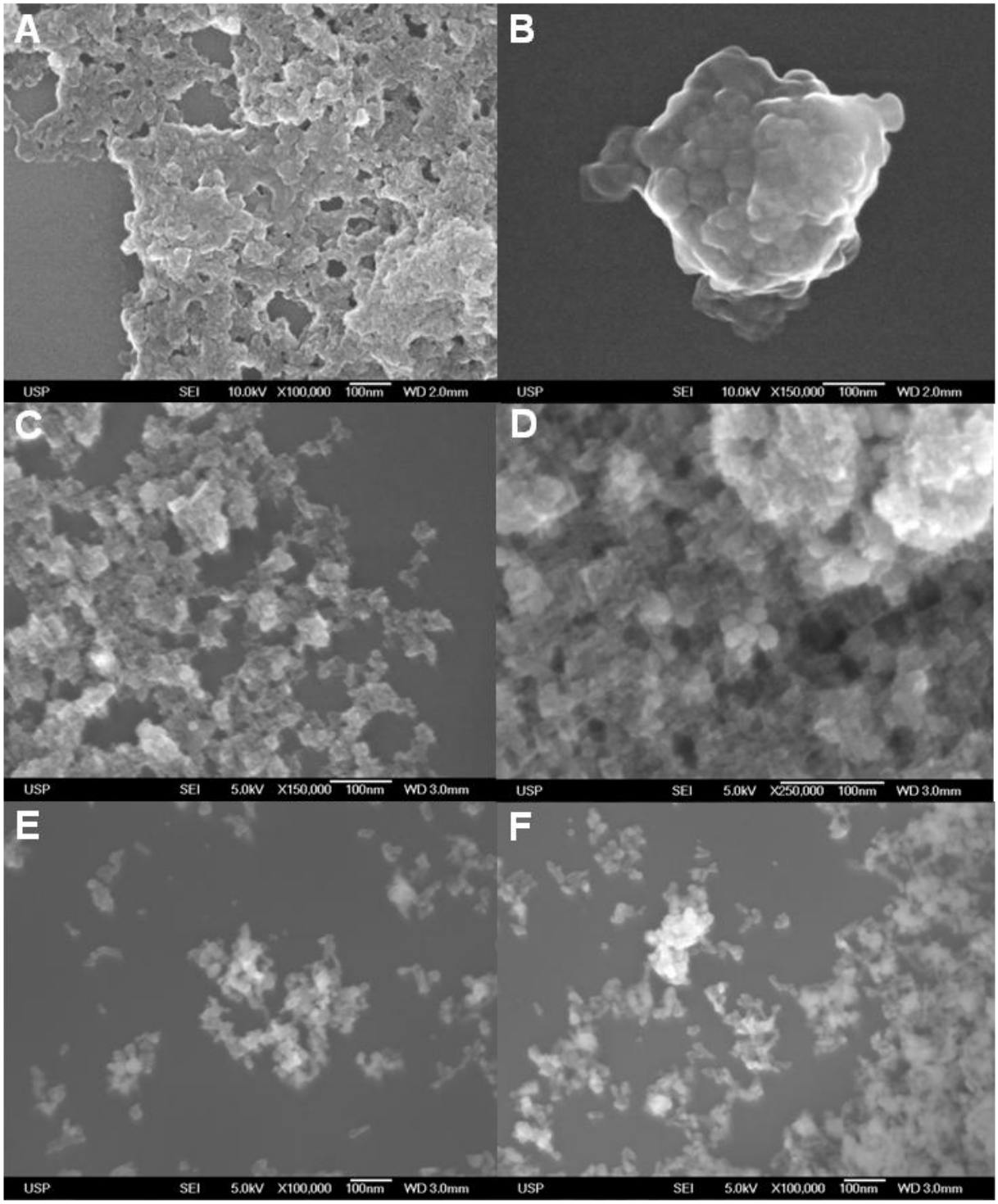

Figura 40. Micrografias da amostra: A, B, C e D: $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$; E, F: $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ calcinada. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

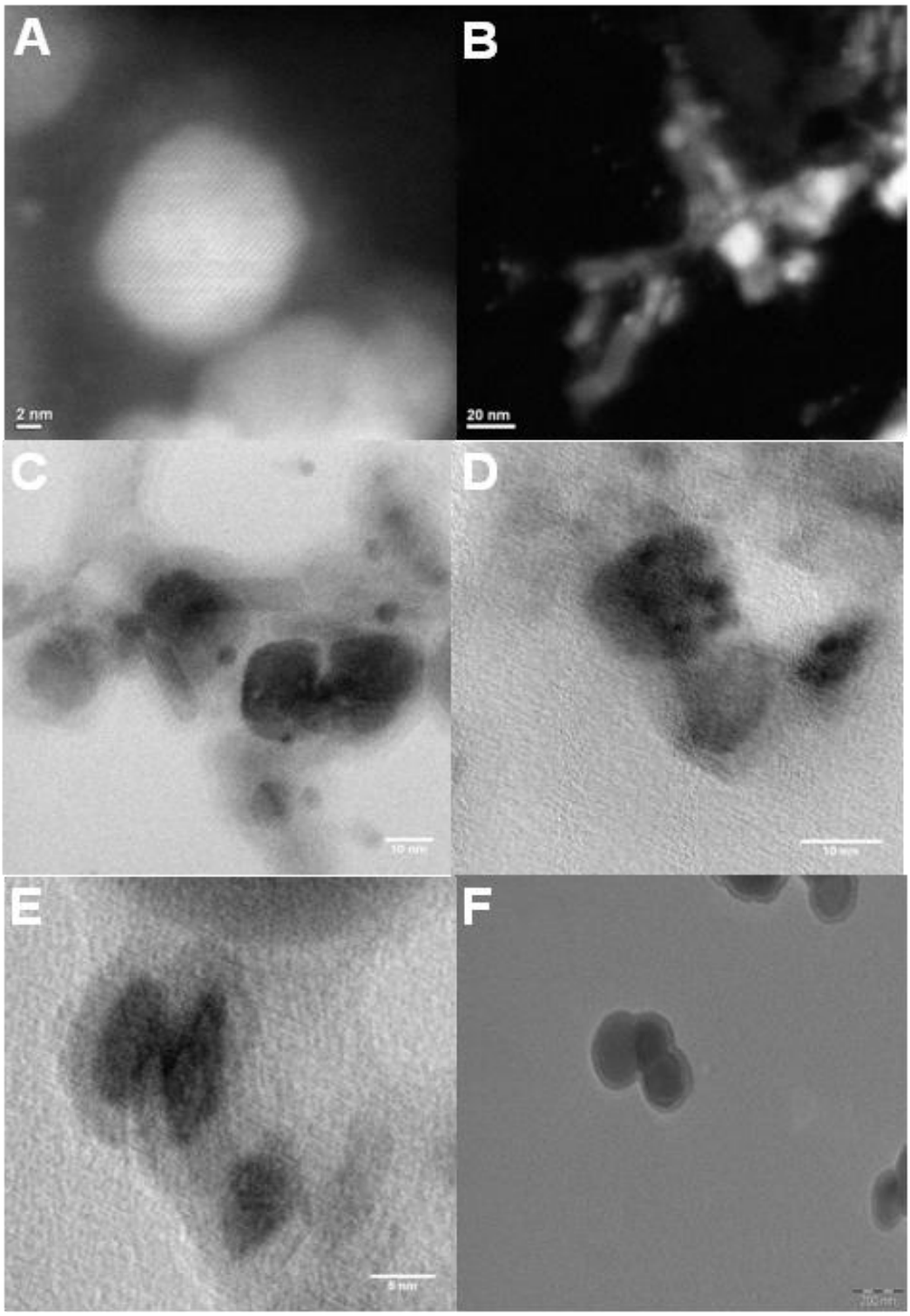

Figura 41. Micrografias da amostra Fe_3O_4@SiO_2. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. A.B, C, D, E, F referem-se a imagens obtidas com resoluções e regiões diferentes da amostra.

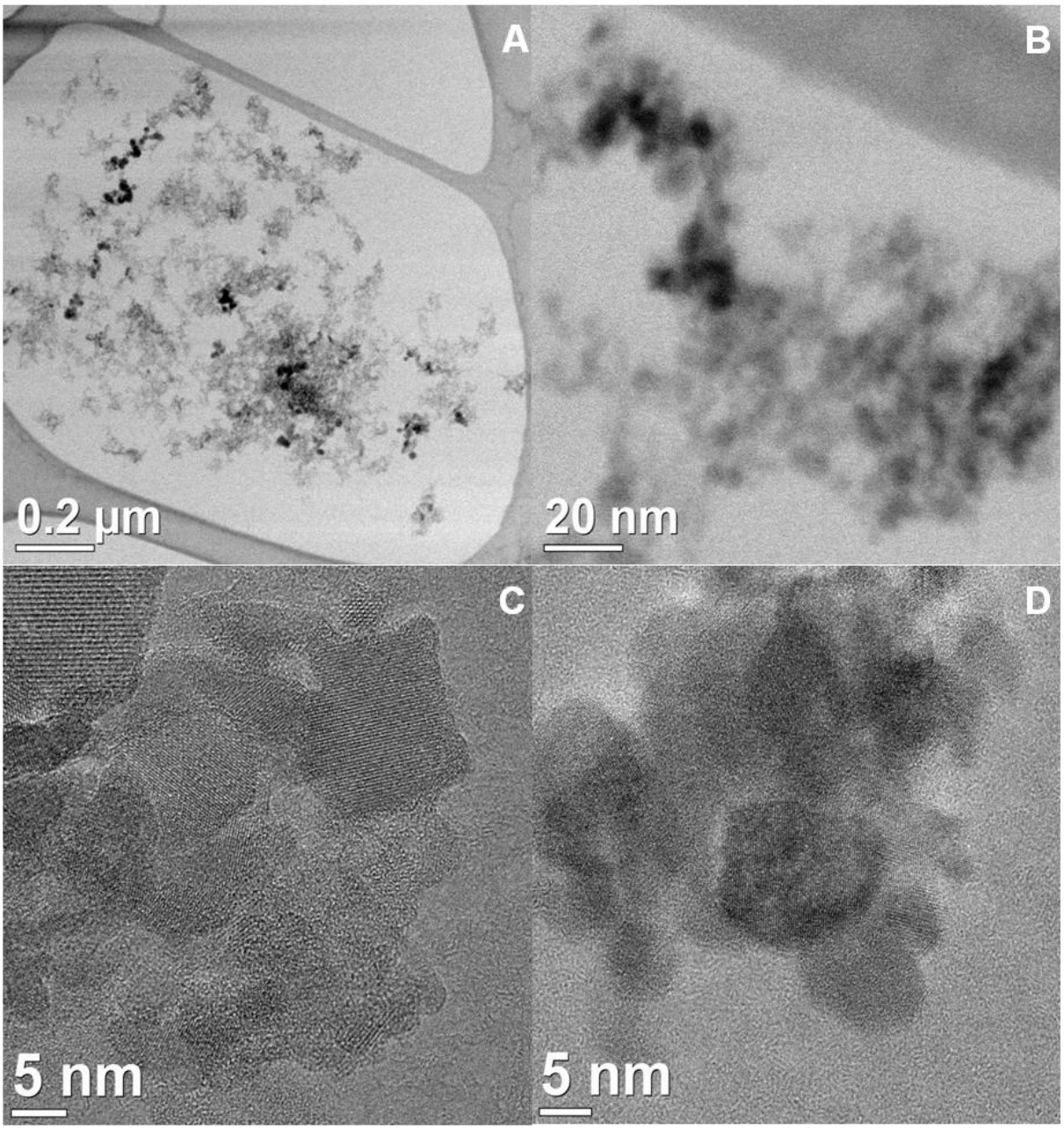

Figura 42. Micrografias da amostra Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 não calcinada. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. A.B, C, D referem-se a imagens obtidas com resoluções e regiões diferentes da amostra.

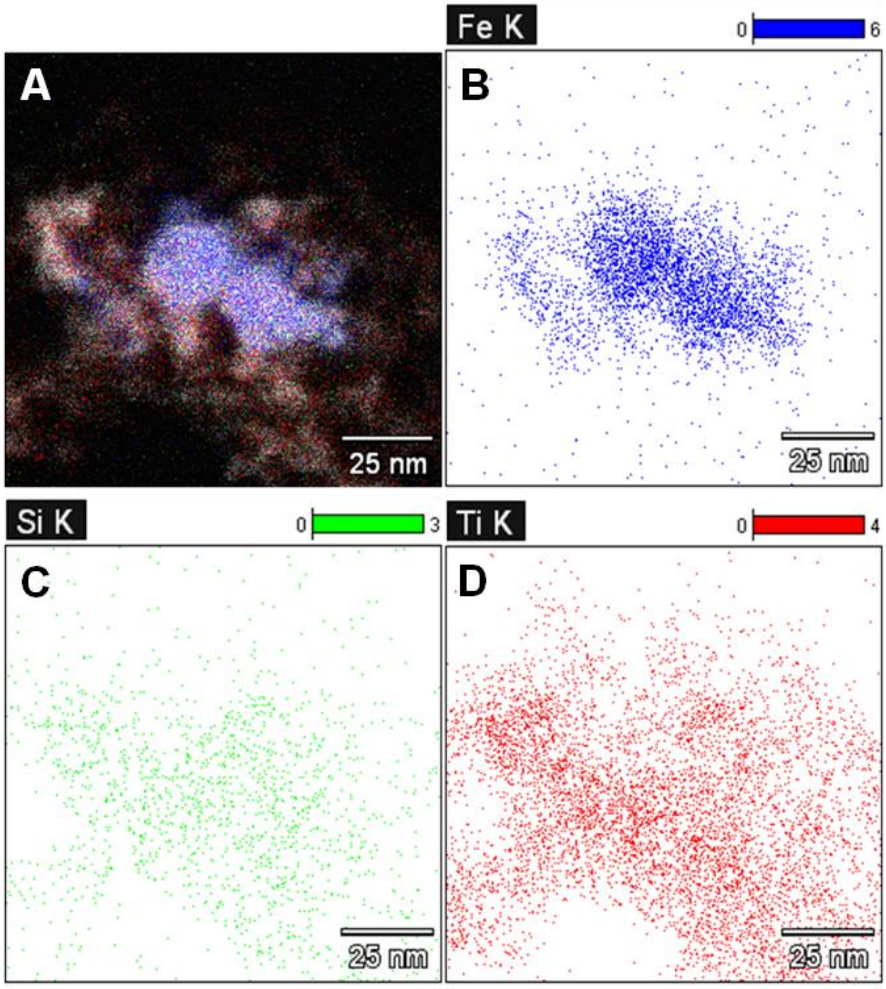

Figura 43. Mapa de composição elementar da Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 não calcinada. A) região utilizada para análise por MET/EDS; B) os pontos azuis representam os átomos de ferro na amostra; C) os pontos verdes representam os átomos de silício na amostra; D) os pontos vermelhos representam os átomos de titânio na amostra.

A amostra de Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 foi também analisada por espectrometria de emissão atômica. O material não calcinado e o calcinado apresentaram uma proporção de 1:2 (Fe_3O_4@SiO_2:TiO_2, em massa), o que esta de acordo com o procedimento de preparação descrito (1:2).

Por fim, o material foi analisado por espectrofotometria de absorção na região do UV-VIS. O espectros de absorção UV-vis por refletância difusa encontram-se na Figura 44.

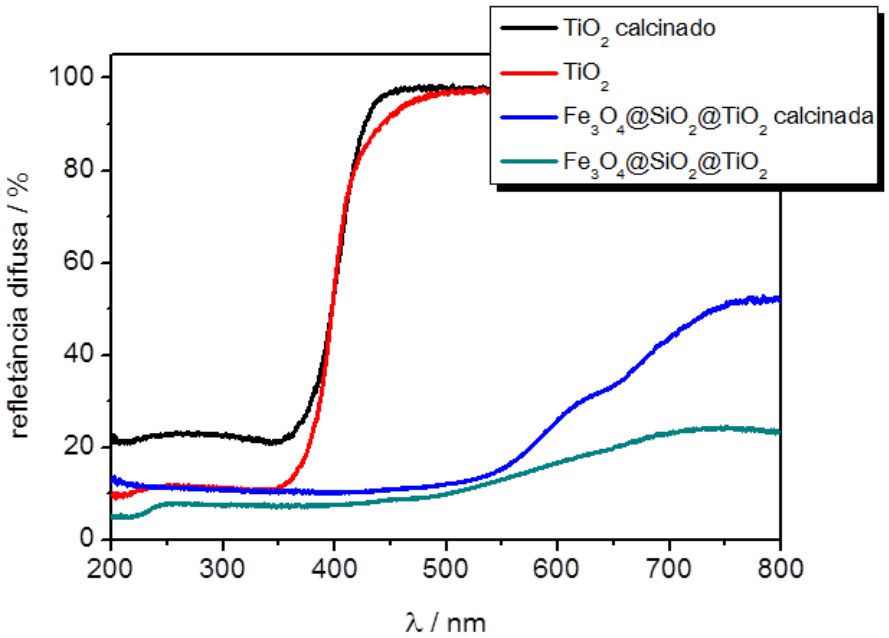

Figura 44. Refletância difusa do TiO_2 e da Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2.

Assim como verificado para a amostra Fe_3O_4@TiO_2 e TiO_2, a calcinação não interferiu no perfil de absorção. Além disso, o perfil de absorção da amostra Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 foi semelhante ao perfil da Fe_3O_4@TiO_2, com um deslocamento para a região do visível em relação ao TiO_2. Pela variação da absorbância em função da energia, Figura 45, obteve-se a energia de *band gap* do material Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 preparado com e sem a etapa de calcinação. Para efeito comparativo, a Tabela 14 apresenta o *band gap* das amostras de TiO_2, Fe_3O_4@TiO_2 e Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2. Como descrito anteriormente, o núcleo magnético acarretou em uma diminuição do *band gap* do material em relação ao do TiO_2. Já a camada de sílica não acarretou em mudanças significativas, tendo-se obtido energias de *band gap* semelhantes ao catalisador Fe_3O_4@TiO_2.

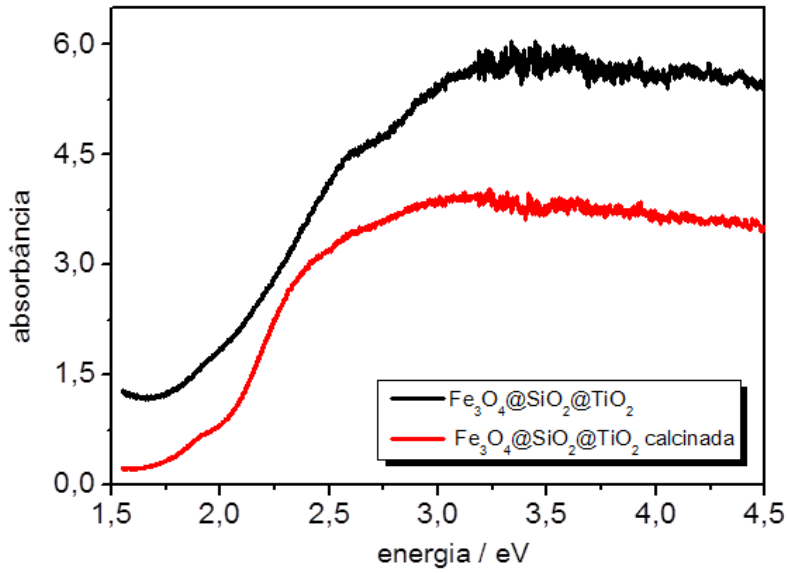

Figura 45. Absorbância em função da energia da $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$.

Tabela 14. *Band gap* das amostras de TiO_2, $Fe_3O_4@TiO_2$ e $Fe_3O_4@SiO_2$.

Fotocatalisador	**TiO_2**		**$Fe_3O_4@TiO_2$**		**$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$**	
Calcinação	não	sim	não	sim	não	sim
energia eV	3,3	3,2	2,3	2,1	2,4	2,2

5.1.4. Estabilidade dos catalisadores

Com o intuito de se verificar a estabilidade dos materiais frente ao ozônio e a radiação UV nos diferentes valores de pH avaliados, os catalisadores foram submetidos às mesmas condições dos ensaios de degradação via ozonização e radiação UV. A massa de catalisador empregada no ensaio de ozonização foi inferior à massa empregada no processo fotoquímico. Entretanto, para facilitar a detecção dos elementos na fase aquosa, empregou-se para os ensaios de estabilidade frente ao O_3, a mesma massa empregada para o processo fotoquímico.

Em relação ao TiO_2, a concentração encontrada em solução, após as 3 horas de tratamento, manteve-se abaixo do limite de detecção da técnica de ICP-OES

(0,010 mg L^{-1}) para todos os ensaios realizados. Já em relação ao Fe, observou-se uma perda de material, conforme descrito na Tabela 15.

Tabela 15. Lixiviação de Fe das nanopartículas em diferentes valores de pH na presença de radiação UV e ozônio por 180 minutos.

Amostra	Radiação UV			Ozônio		
	pH=3	pH=7	pH=11	pH=3	pH=7	pH=11
Fe_3O_4@TiO_2	5,0%	10%	0,4%	>0,1%	>0,1%	0,14%
Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2	>0,1%	>0,1%	>0,1%	>0,1%	>0,1%	>0,1%

De acordo com os resultados obtidos, o catalisador com a camada de sílica apresentou uma maior estabilidade do que o material que não apresenta esta camada, sendo que a perda máxima de Fe para o material Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 foi inferior a 0,1% para todas as situações avaliadas. Já o catalisador Fe_3O_4@TiO_2 apresentou uma variação significativa entre os diferentes valores de pH na presença de radiação, tendo-se obtido valores entre 0,4% e 10,0% para pH 11 e 7, respectivamente. Álvarez e colaboradores também observaram uma diminuição da lixiviação de ferro para o material Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 frente ao material Fe_3O_4@TiO_2 utilizando radiação UV (Álvarez, *et al.*, 2010).

O catalisador Fe_3O_4@TiO_2 apresentou uma maior estabilidade na presença de ozônio do que na de radiação UV, sendo que em pH 3 e 7 a lixiviação do material foi inferior a 0,1%, já em pH 11 foi de 0,14%. Este pequeno aumento da lixiviação do material em pH 11 pode estar associado à presença de radicais hidroxilas, que podem contribuir com o processo de lixiviação do material, devido ao seu alto potencial padrão de redução.

5.2. Ensaios de degradação

Neste item apresenta-se a discussão sobre os resultados da degradação dos poluentes emergentes e da aplicação dos catalisadores preparados nos processos de fotocatálise heterogênea e de ozonização catalítica heterogênea. Antes, porém, serão apresentados os resultados e discussões referentes aos poluentes avaliados e a metodologia analítica de quantificação destes compostos.

5.2.1. Poluentes utilizados

Com exceção do fenol, todos os compostos escolhidos para degradação trataram-se de poluentes emergentes. O fenol foi escolhido por ser um composto comumente presente em diferentes efluentes industriais, sendo muito utilizado como poluente modelo para ensaios de degradação (Araña, *et al*., 2010; Baird e Cann, 2011; Ding, *et al*., 1995).

A concentração inicial dos compostos para os ensaios de degradação foram escolhidas com base em seus valores de solubilidade em água. Os hormônios e o ibuprofeno apresentam baixa solubilidade, já o paracetamol, a 4-MAA e o fenol apresentam uma maior solubilidade. Assim, optou-se por trabalhar com dois grupos de concentração. Como dito no procedimento experimental, para 4-MAA, fenol e paracetamol a concentração utilizada foi de $3{,}0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} e para ibuprofeno, 17α-etinilestradiol e 17 β-estradiol utilizou-se a concentração de $1{,}5 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}.

Conforme previamente discutido, preparou-se as soluções dos poluentes-alvo a partir do composto sólido. Com exceção da 4-MAA, suas soluções foram obtidas por meio da hidrólise da dipirona. A dipirona é hidrolisada em meio aquoso, originando alguns produtos, sendo a 4-MAA seu principal produto (Ergün *et al*. 2004;

Gómez *et al*. 2008; Pérez-Estrada *et al*. 2007). A reação de hidrólise da dipirona originando 4-MAA encontra-se esquematizada na Figura 46.

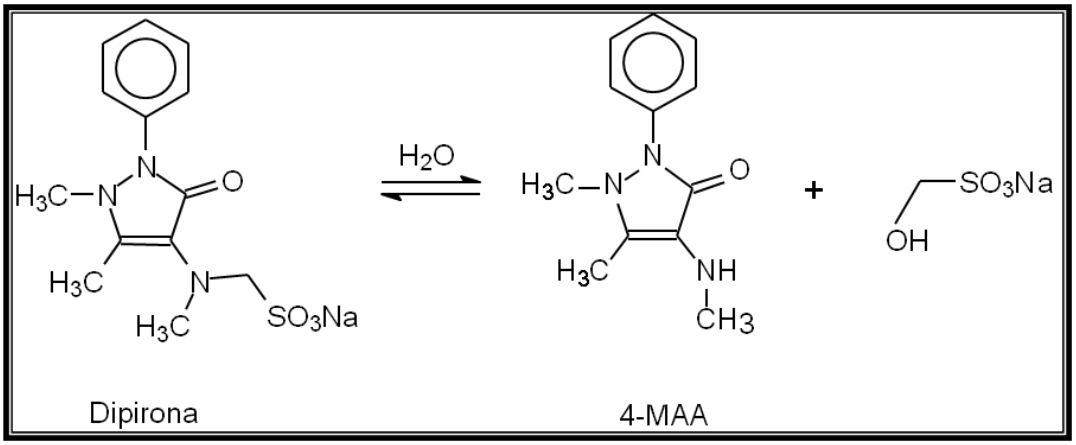

Figura 46. Representação esquemática da reação de hidrólise da dipirona.

A extensão de hidrólise da dipirona depende de diversos fatores, como concentração, temperatura e pH. Em meios mais básicos, baixas temperaturas e altas concentrações, a hidrólise ocorre lentamente (Ergün, *et al*., 2004). Este último fator é responsável pela estabilidade de aproximadamente 5 anos das formulações farmacêuticas a base de dipirona, uma vez que estes medicamentos possuem elevada concentração deste composto, em torno de 1,42 mol L^{-1} (Ergün, *et al*., 2004). Após administração via oral e ao entrar em contato com o ácido do estômago, a dipirona passa por rápida hidrólise não enzimática (Giri e Golder, 2014). Sendo assim, é mais comum a liberação da 4-MAA ao meio ambiente.

A 4-MAA preparada foi analisada por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa). Pôde-se verificar a formação de 4 produtos, sendo um deles a 4-MAA. Após uma etapa de purificação, o produto obtido foi analisado por diferentes técnicas. O espectro de LC-MS/ESI+ obtido encontra-se na Figura 47.

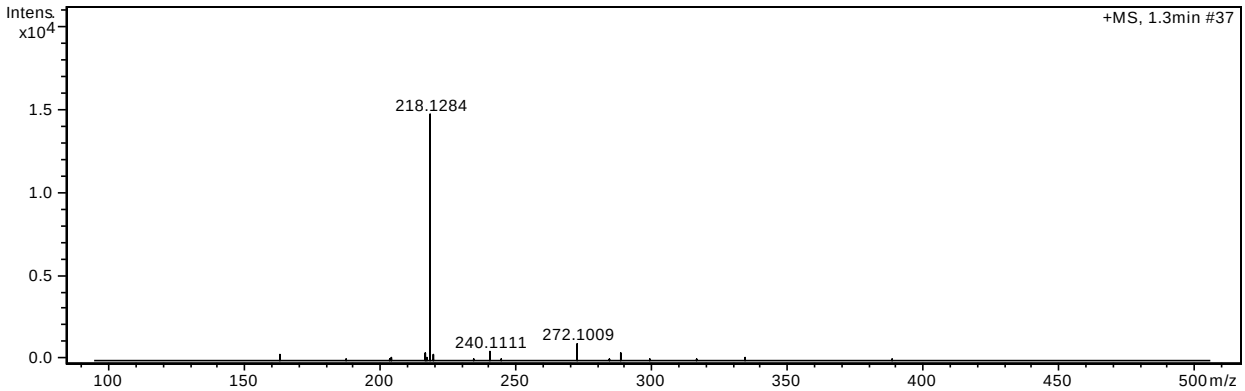

Figura 47. Espectro LC-MS / ESI+ do produto obtido da hidrólise da dipirona, após etapa de purificação.

A massa molecular da 4-MAA é 217 u, assim, o íon molecular de m/z igual a 218, obtido na análise, trata-se da molécula protonada $[M+H]^+$. Apesar do espectro conter picos referentes a alguma impureza, verifica-se que o composto predominante é possivelmente a 4-MAA. O produto da hidrólise da dipirona, após etapa de purificação, também foi analisado por FT-IR, Figura 48. O espectro no infravermelho apresentou bandas características de alguns grupos funcionais existentes na estrutura química da 4-MAA, tais como: carbonila, amida e amina secundária.

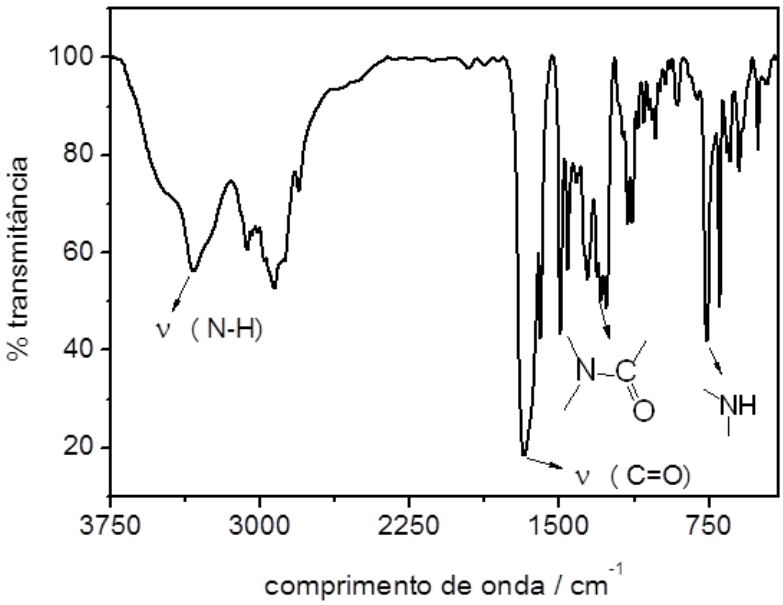

Figura 48. Espectro de FTIR do produto obtido na preparação da 4-MAA.

Ainda, para confirmar a obtenção da 4-MAA, a amostra foi analisada por RMN. O espectro obtido pela técnica de RMN de ^{1}H encontra-se na Figura 49 e suas atribuições estão sistematizada na Tabela 16.

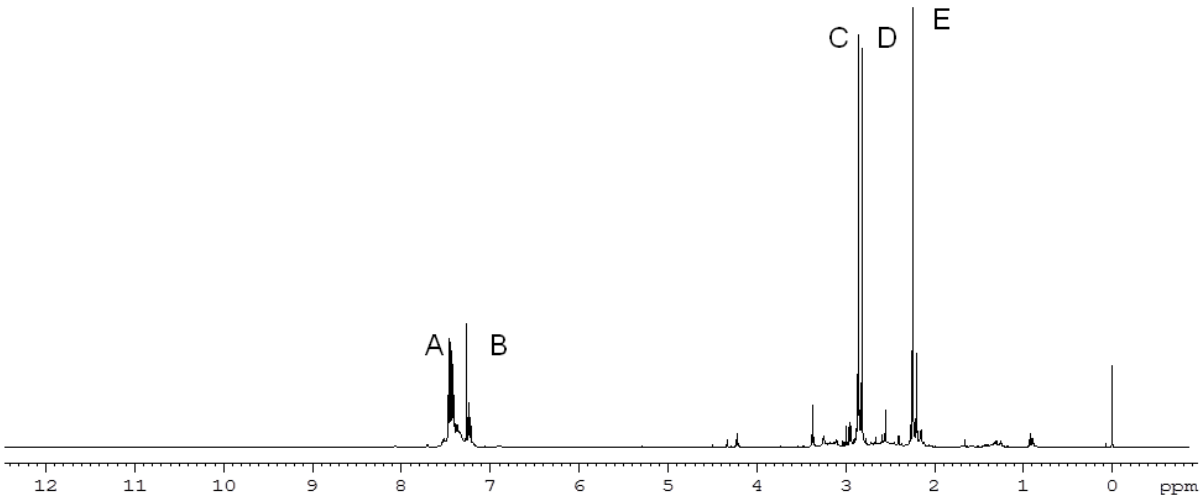

Figura 49. Espectro de RMN de ^{1}H do produto obtido na preparação da 4-MAA.

Tabela 16. Atribuições do espectro de RMN ^{1}H da 4-MAA.

Pico	Atribuição
A	5Hs – benzeno
B	H - clorofórmio
C	3 Hs - CH_3
D	3 Hs - CH_3
E	3 Hs - CH_3

Todos os hidrogênios da 4-MAA puderam ser atribuídos aos sinais do espectro obtido, com exceção do hidrogênio ligado ao nitrogênio. O fato deste hidrogênio não apresentar um sinal representativo no espectro não demonstra que o produto não tratava-se da 4-MAA, uma vez que é comum que prótons lábeis não apresentem sinais devido a eventuais trocas com outros hidrogênios. Foi ainda

realizada a análise de RMN de carbono para confirmação do produto obtido. O espectro obtido encontra-se na Figura 50.

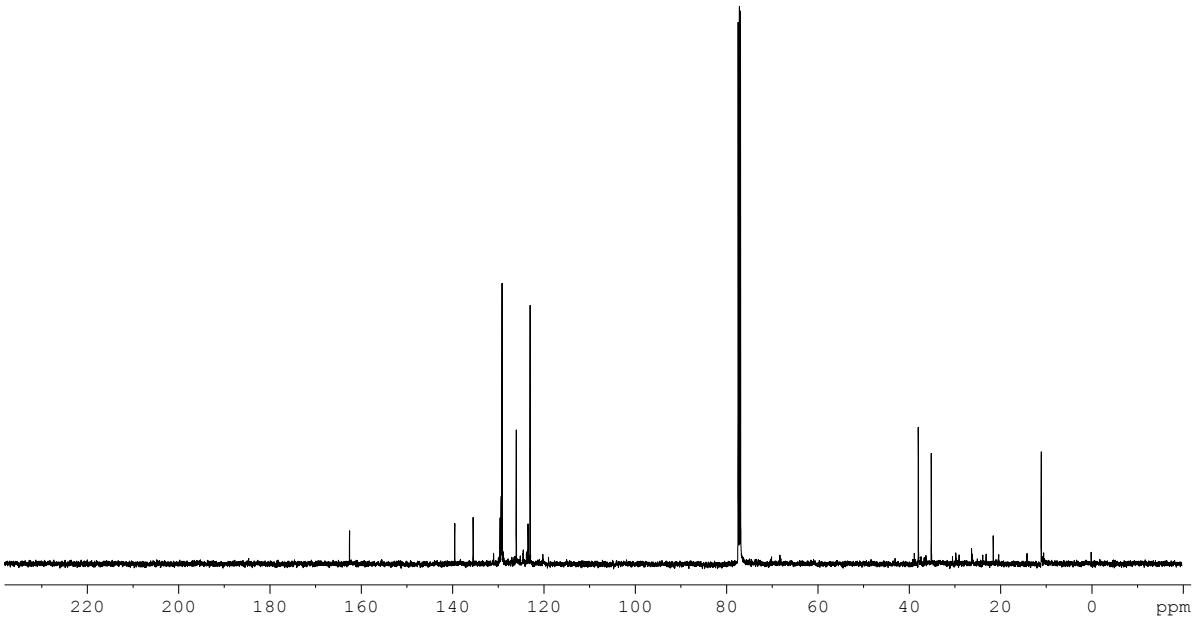

Figura 50. Espectro de RMN de ^{13}C do produto obtido na preparação da 4-MAA.

As atribuições dos sinais obtidos de cada carbono da molécula de 4-MAA encontram-se na Tabela 17 e a molécula de 4-MAA com os seus carbonos numerados na Figura 51.

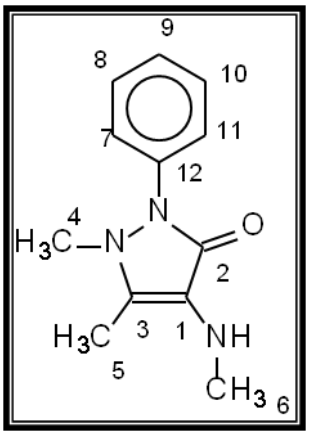

Figura 51. Atribuição de números ao carbonos da 4-MAA.

Tabela 17. Dados do espectro de RMN C da 4-MAA.

RMN C	
Carbono	**ppm**
2	162,6
4	38,9
5	11,1
6	35,2
7 e 11	129,4
8 e 10	126,1
9	123,0
12	135,5

Com base nos resultados, verifica-se que o produto obtido não estava puro, pois nota-se sinais que não se referem à 4-MAA. No entanto, pode-se afirmar com segurança que o produto majoritário obtido na hidrólise da dipirona tratava-se da 4-MAA. Apesar da hidrólise da dipirona ocorrer mais rapidamente em meio ácido, a preparação da 4-MAA foi realizada em meio básico. Esta escolha foi feita com o intuito de tornar a hidrólise mais lenta, o que permitiu um maior controle do produto obtido e a consequente inibição de produtos secundários.

Esta preocupação em se confirmar os compostos utilizados nos ensaios de degradação não foi necessária para os outros poluentes, uma vez que para estes, utilizou-se reagentes P.A. para a preparação das soluções estoque utilizadas nos ensaios de degradação.

5.2.2. Controle analítico

Primeiramente, as amostras foram analisadas em um espectrofotômetro a fim de se obter o comprimento de onda ideal para análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de UV-VIS. Para o fenol, estas análises preliminares não foram necessárias, uma vez que a metodologia analítica de quantificação deste

composto, em meio aquoso, por meio da cromatografia líquida de alta eficiência, já é uma metodologia consolidada.

Os espectros obtidos para os fármacos e os hormônios encontram-se na Figura 52.

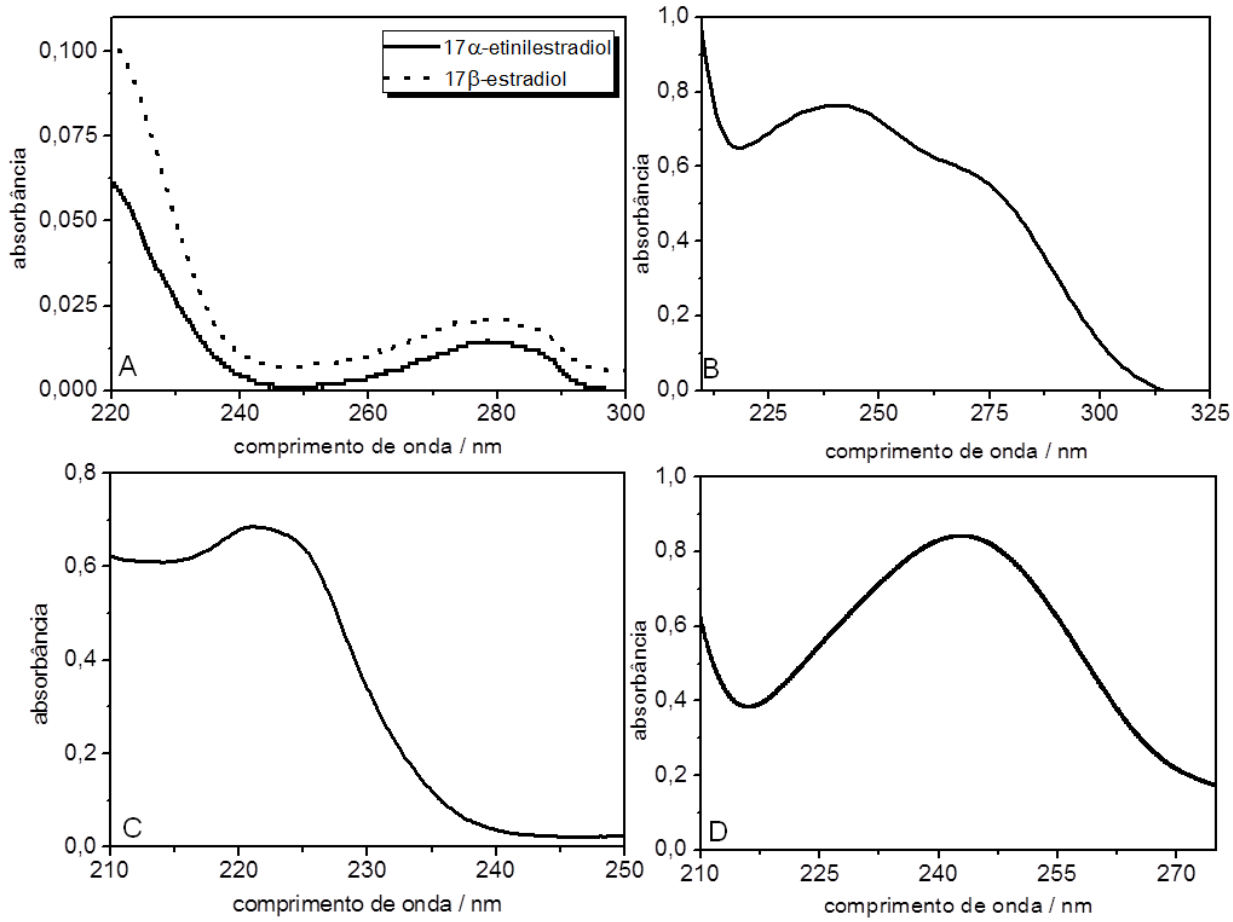

Figura 52. Espectros no UV: A) 17α-etinilestradiol e 17β-estradiol; B) 4-MAA; C) Ibuprofeno; D) Paracetamol.[17α-etinilestradiol] = 1,5x10^{-5} mol L^{-1}; [17β-estradiol] = 1,5x10^{-5} mol L^{-1}; [4-MAA] = 1,0x10^{-4} mol L^{-1}; [ibuprofeno] = 1,5x10^{-5} mol L^{-1}; [paracetamol] = 7x10^{-5} mol L^{-1}.

Os compostos também foram analisados por fluorescência, a fim de se verificar a possibilidade de se quantificar os compostos por cromatografia líquida com detector de fluorescência, que tende a apresentar uma maior sensibilidade e seletividade. Assim, selecionou-se comprimentos de onda para excitação de cada um dos compostos a partir de seus espectros de absorbância. Observou-se emissão

de fluorescência apenas para o ibuprofeno e os hormônios. Os espectros de emissão de fluorescência destes compostos encontram-se na Figura 53.

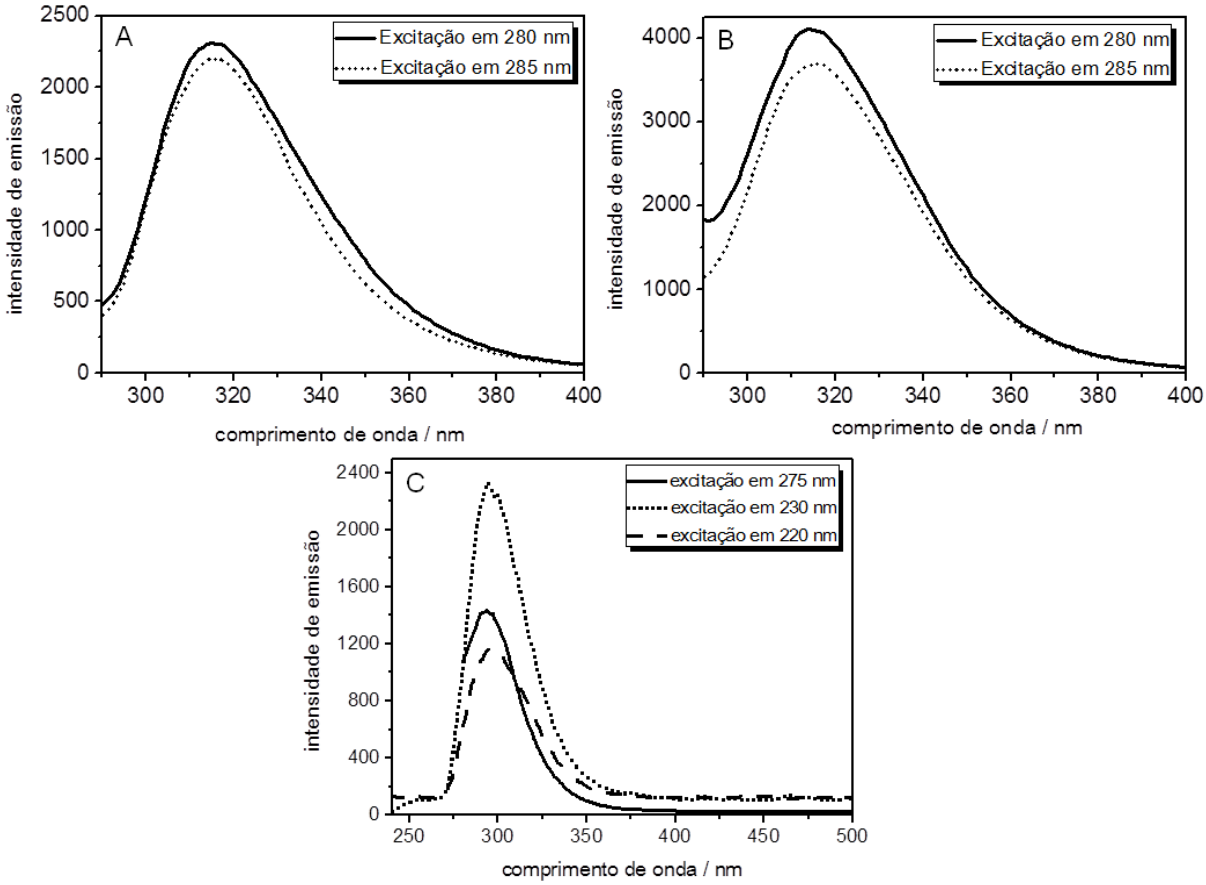

Figura 53. Emissão de fluorescência para excitação em diferentes comprimentos de onda. A) 17β-estradiol; B) 17α-etinilestradiol; C) Ibuprofeno; [composto] = 1,5x10^{-5} mol L^{-1}

O fenômeno da fluorescência ocorre mais intensamente em moléculas contendo grupos funcionais aromáticos com níveis de transição π → π* de baixa energia, como ocorre nos cinco compostos em estudo, no entanto, para a 4-MAA e o paracetamol a emissão de fluorescência não foi significativa. No caso da 4-MAA, a intensidade observada da fluorescência foi extremamente baixa, mesmo a molécula contendo anel benzênico. Isto se deve a presença do grupo pirazolona, um heterocíclico simples que não apresenta fluorescência. Já para o paracetamol, não observou-se fluorescência devido à substituição no anel benzênico pelo grupamento

amida. Em ambos os casos a presença dos grupos funcionais pirazolona e amida favoreceram a ressonância do sistema, o que diminuiu a energia dos orbitais moleculares e, consequentemente, a intensidade da fluorescência (Skoog, *et al*, 2002).

Com base nos resultados obtidos escolheu-se o detector para a análise de CLAE, sendo o de fluorescência para os hormônios e o ibuprofeno, e o de UV-VIS para a 4-MAA e o paracetamol. Após esta etapa, realizou-se testes para a escolha da fase móvel e seu respectivo fluxo.

Após estabelecida a metodologia de análise, iniciou-se a avaliação dos parâmetros analíticos e a construção da curva de calibração. Os dados para cada composto, como detector, fase móvel, solubilidade, entre outros, foram organizados na Tabela 18.

Existem diversas metodologias para quantificação destes compostos, sendo que a metodologia mais empregada e que demonstra alta sensibilidade é a cromatografia gasosa ou líquida acoplada a espectrometria de massas (Pérez e Barceló; 2007; Gyenge-Szabó, *et al*., 2014; Kosjek e Heath, 2008; Robles-Molina, *et al*., 2014; Zuccato, *et al*., 2006). Entretanto, para as concentrações avaliadas neste trabalho, a cromatografia líquida de alta eficiência, acoplada ao detector UV-VIS e ao de fluorescência, mostrou-se viável.

Tabela 18. Parâmetros cromatográficos e informações físico-químicas dos compostos alvo.

	Fenol	**Paracetamol**	**4-MAA**	**Ibuprofeno**	**17β-estradiol**	**17α-etinilestradiol**
CAS	108-95-2	103-90-2	519-98-2	15687-27-1	50-28-2	57-63-6
Massa molar (g mol^{-1})	94,11	151,16	217,27	206,3	272,39	296,40
Solubilidade H_2O (mg L^{-1} a 20 °C)	$8,4x10^4$	$1,28x10^4$	$1,6x10^4$	11,39	13	4,8
Solubilidade H_2O (mol L^{-1} a 20°C)	0,89	$8,43x10^{-2}$	$7,4x10^{-2}$	$5,52x10^{-5}$	$4,77x10^{-5}$	$1,62x10^{-5}$
pKa	10,0[1]	9,4[2]	Ne	4,9[2]	10,4[2]	10,5[2]
Fase móvel	H_2O:ACN[3], com 1% de ácido acético[4] 18% a 58% de H_2O	H_2O:ACN (45:55), com 1% de ácido acético	H_2O:ACN (70:30), com 0,025% de trietilamina[5]	H_2O:ACN (50:50), com 1% de ácido acético	H_2O:ACN (50:50)	H_2O:ACN (50:50)
Fluxo	0,3 mL min^{-1}	0,3 mL min^{-1}	0,5 mL min^{-1}	0,5 mL min^{-1}	0,7 mL min^{-1}	0,7 mL min^{-1}
Detector	UV - Vis	UV - Vis	UV - Vis	fluorescência	Fluorescência	Fluorescência
Comprimento (nm)	270	254	245	excitação: 230 emissão: 295	excitação: 280 emissão: 310	excitação: 280 emissão: 310
Volume de injeção	80	50 uL	50 uL	80 uL	80 uL	80 uL
Tempo de retenção (minutos)	10,6	6,3	7,4	7,7	6,9	8,1
Limite de quantificação (mol L^{-1})	$1,5x10^{-7}$	$3,0x10^{-7}$	$1,2x10^{-6}$	$4,8x10^{-9}$	$5,0x10^{-10}$	$5,0x10^{-10}$
Limite de quantificação (mg L^{-1})	0,014	0,045	0,261	0,001	0,00014	0,00015
Limite de detecção (mol L^{-1})	$4,5x10^{-8}$	$9,0x10^{-8}$	$3,6x10^{-7}$	$1,4x10^{-9}$	$1,5x10^{-10}$	$1,5x10^{-10}$
Limite de detecção (mg L^{-1})	0,004	0,014	0,078	0,0003	0,00004	0,00004
$[\ ]_0$ ensaios de degradação (mol L^{-1})	$3,0x10^{-4}$	$3,0x10^{-4}$	$3,0x10^{-4}$	$1,5x10^{-5}$	$1,5x10^{-5}$	$1,5x10^{-5}$
$[\ ]_0$ ensaios de degradação (mg L^{-1})	28,2	45,35	65	3,1	4	4,5

1: The Merck Index, 1996
2: Westerhoff, *et al*., 2005
3: Acetonitrila para uso em CLAE (*J. T. Baker*)
4: Ácido acético glacial (P.A., *Vetec*)
5: Trietilamina para uso em CLAE (*Vetec*)
ne: Não encontrado

5.2.3. Degradação fotoquímica

Considerando-se a importância do O_2 para o processo de degradação fotoquímica e a possibilidade de geração de espécies reativas, como o oxigênio singleto, resolveu-se, primeiramente, realizar um estudo do efeito do O_2 para o processo fotoquímico. Para tanto, realizou-se ensaios de degradação, utilizando radiação UV, com duas diferentes concentrações de O_2 dissolvido. Uma na qual o sistema não foi aerado artificialmente, sendo a concentração de O_2 no sistema de aproximadamente 8,0 mg L^{-1}, que refere-se a concentração de O_2 em meio aquoso a 25 ºC e a 0,92 atm. Em uma outra condição, utilizou-se aeração artificial, empregando um dispersor de O_2 com vazão de O_2 de 350 cm^3 min^{-1}, sendo obtido neste caso, uma concentração de supersaturação de O_2 de aproximadamente 30 mg L^{-1}.

Nesta avaliação utilizou-se 4-MAA como composto-alvo e pH 3. Verificou-se que nos minutos inicias do tratamento, obteve-se mais de 99% de degradação do composto. Portanto, decidiu-se focar os estudos de degradação deste composto na análise de remoção de carbono orgânico total. Os resultado obtidos para 30 minutos de tratamento encontram-se na Figura 54.

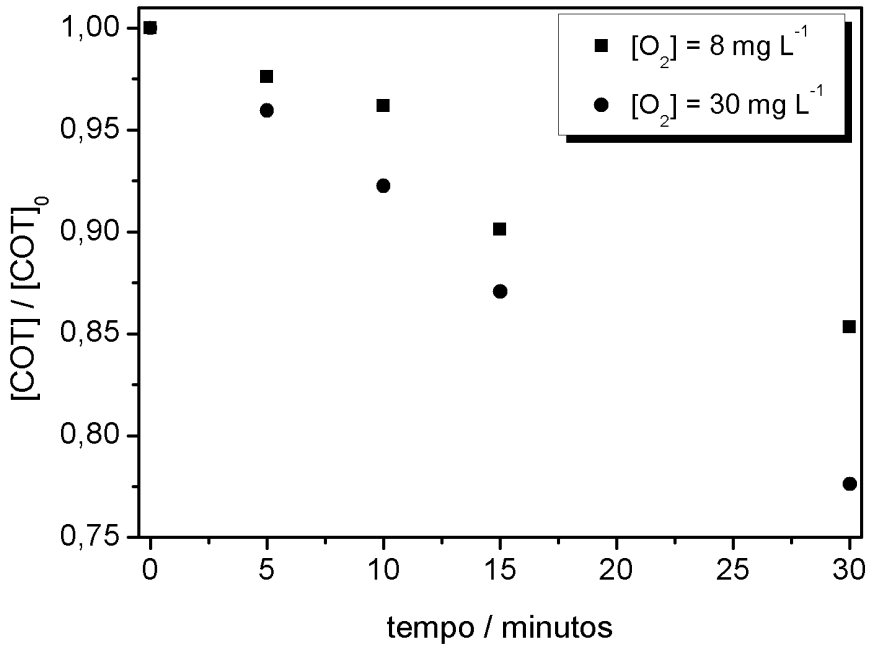

Figura 54. Mineralização da 4-MAA em diferentes concentrações de O_2. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$= 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; pH = 3; tempo de tratamento: 30 minutos.

Nota-se, que a condição de super-saturação de oxigênio aumentou, de maneira significativa, a remoção de carbono orgânico total do meio, incrementando em 15% a mineralização. Esta diferença pode ter ocorrido em função da perda do composto por meio da transferência para a fase gasosa. No entanto, realizou-se ensaios similares com aeração no sistema, na ausência de radiação, e a concentração do composto permaneceu inalterada durante os 30 minutos de tratamento.

A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e o tempo de meia vida obtidos para a mineralização da 4-MAA, Tabela 19, confirmam o efeito positivo do oxigênio para processo. Verifica-se um aumento da constante de velocidade superior a 50% para o processo com aeração de oxigênio e uma diminuição significativa do tempo de meia vida.

Tabela 19. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e tempo de meia vida para a mineralização da 4-MAA em diferentes concentrações de oxigênio dissolvido durante o processo de fotólise.

Parâmetros cinéticos	$[O_2]$ = 8 mg L^{-1}	$[O_2]$ = 30 mg L^{-1}
k_{obs} (minutos $^{-1}$)	0,005	0,010
$t_{1/2}$ (minutos)	138	69

O oxigênio, apesar de ser um agente oxidante, não é capaz de oxidar completamente a molécula, no entanto, na presença de radiação, sua contribuição para a remoção de carbono orgânico do meio pode ser justificada por diferentes razões. Uma das possíveis explicações seria a excitação do poluente pela radiação UV e esta molécula, em seu estado excitado, poderia interagir mais facilmente com o oxigênio do meio. Na presença de O_2 poderia também ocorrer a formação de intermediários, como os peróxidos, que em geral são compostos que possuem elevada reatividade. Uma outra explicação possível, seria a formação de O_3 no sistema, que é uma espécie com alto poder oxidante. A radiação UV interage com uma molécula de O_2, clivando-o em dois átomos de oxigênio, este átomos interagem com outra molécula de O_2 formando o ozônio. Este, por sua vez, absorve a radiação UV do sistema, liberando oxigênio molecular e atômico. Sendo assim, uma parte do O_3 formado interagiria com o composto alvo, e outra parte retornaria a oxigênio (Oppenländer, 2003).

Além disso, a radiação pode levar o oxigênio tripleto (estado fundamental), para o oxigênio singleto, que é o estado de mais alta energia e a forma mais reativa do oxigênio. Este, por sua vez, pode interagir com a molécula de interesse. A energia necessária para levar oxigênio do estado tripleto para o singleto (93,6 kJ mol^{-1}) (Halliwell e Gutteridge, 2007) é menor do que a energia necessária para que ocorra a dissociação do oxigênio molecular em suas formas monoatômicas (498,4 kJ

mol^{-1}) (Baird e Cann, 2011). Desta maneira, a formação de oxigênio singleto ocorre mais facilmente do que a formação de ozônio, que depende da dissociação da molécula de oxigênio. No entanto, não se pode desconsiderar também a formação de ozônio do meio. Deste modo, a contribuição do O_2 do meio para a remoção do composto pode ser justifica por um efeito sinérgico entre a interação do oxigênio com a molécula excitada, pela formação de peróxidos, pela formação de ozônio e pela formação de oxigênio singleto.

Moratta e colaboradores também avaliaram a influência do oxigênio para o processo de fotólise utilizando como composto alvo o naproxeno. Os resultados obtidos indicaram uma influência significativa do oxigênio dissolvido nas taxas de fotodegradação do naproxeno e seus intermediários de degradação, sugerindo a participação do oxigênio singleto no processo de degradação (Morotta, *et al.*, 2013). Resultados semelhantes foram também obtidos por Szabó e colaboradores utilizando ibuprofeno como composto alvo (Szabó, *et al.*, 2011).

A contribuição do oxigênio do meio para a mineralização do composto no processo de fotólise vai ao encontro da contribuição do oxigênio para o processo de fotocatálise heterogênea, no qual o oxigênio também desempenha um papel fundamental. O oxigênio molecular atua na captura dos elétrons da banda de condução do semicondutor evitando as reações de recombinação do par e^-_{bc}/ h^+_{bv}. Desta forma, o oxigênio contribui para o aumento do rendimento quântico do processo, deixando os sítios oxidativos e redutivos disponíveis por mais tempo para a geração de radicais (Chen e Ray, 1998; Chong, *et al*., 2010; Freire, *et al*., 2000; Fox e Dulay, 1993; Linsebigler, *et al*., 1995; Melo, *et al*., 2009; Mital e Manoj 2011). Assim, a aeração do sistema de degradação contribui tanto para a eficiência do processo de fotólise, quanto para o de fotocatálise heterogênea.

Com base nos resultado apresentados, adotou-se a aeração artificial de O_2 em todos os ensaios de degradação fotoquímica. Foi realizado também, um estudo sistemático da variação do pH durante o processo de fotólise para os diferentes poluentes.

5.2.3.1. Fotólise

A análise do efeito do pH da solução para o processo de fotólise foi realizada com o intuito de se avaliar a aplicabilidade da fotólise em diferentes contextos e matrizes ambientais com diferentes valores de pH. Para tanto, optou-se por avaliar valores de pH que englobassem meio ácido, básico e neutro. Assim, os valores de pH avaliados foram 3, 7 e 11. Além disso, cada composto apresenta diferentes absortividades molares em diferentes valores de pH, o que pode conduzir a diferentes respostas de fotodegradação.

Esta análise foi realizada utilizando os fármacos e os hormônios como compostos-alvo. De maneira geral, apesar da alteração da absortividade molar e do espectro de absorção dos compostos nos diferentes valores de pH, este parâmetro não influenciou significadamente o processo de fotólise, sendo a diferença mais significativa para a 4-MAA e o paracetamol. Sendo assim, os espectros de absorção e o gráficos de degradação não serão mostrados para todos os compostos. A título ilustrativo os resultados serão apresentados mais detalhadamente para a 4-MAA e o paracetamol.

Os resultados de mineralização da 4-MAA para os diferentes valores de pH em 60 minutos de tratamento encontram-se na Figura 55.

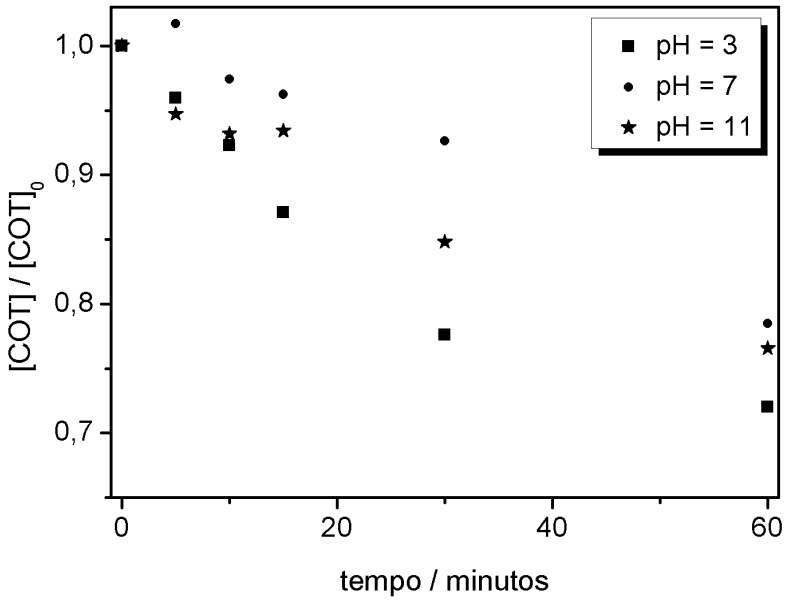

Figura 55. Mineralização da 4-MAA em diferentes valores de pH para o processo de fotólise. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$= 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}.

Como dito anteriormente, nos minutos inicias de tratamento obteve-se mais de 99% de remoção do composto, no entanto, o mesmo não foi observado em relação a mineralização. Obteve-se em torno de 30% para os 3 valores de pH. Gómez e colaboradores obtiveram resultados similares utilizando como fonte de radiação um simulador de radiação UV solar. Os autores verificaram que a 4-MAA foi rapidamente degradada, sendo que os subprodutos de degradação não foram totalmente removidos, no caso, o produto de degradação mais abundante foi a N-fenilacetamida (Gómez*, et al*., 2008).

Os parâmetros cinéticos para os 60 minutos de tratamento, Tabela 20, confirmam este resultado. As constantes de velocidade obtidas foram próximas, sendo de 0,006 $minutos^{-1}$ para pH 3 e de 0,004 $minutos^{-1}$ para pH 7 e 11.

Tabela 20. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e tempo de meia vida para a mineralização da 4-MAA em diferentes valores de pH pelo processo de fotólise.

Parâmetros cinéticos	pH = 3	pH = 7	pH = 11
k_{obs} (minutos $^{-1}$)	0,006	0,004	0,004
$t_{1/2}$ (minutos)	125	165	162

Apesar de não ser significativa, a diferença observada em pH 3 pode ter ocorrido em função da absortividade molar do composto. Conforme Figura 56, em comprimentos de onda próximo à região de 230 a 260 nm, a absortividade molar da molécula é superior em pH 3, sendo similar para pH 7 e 11.

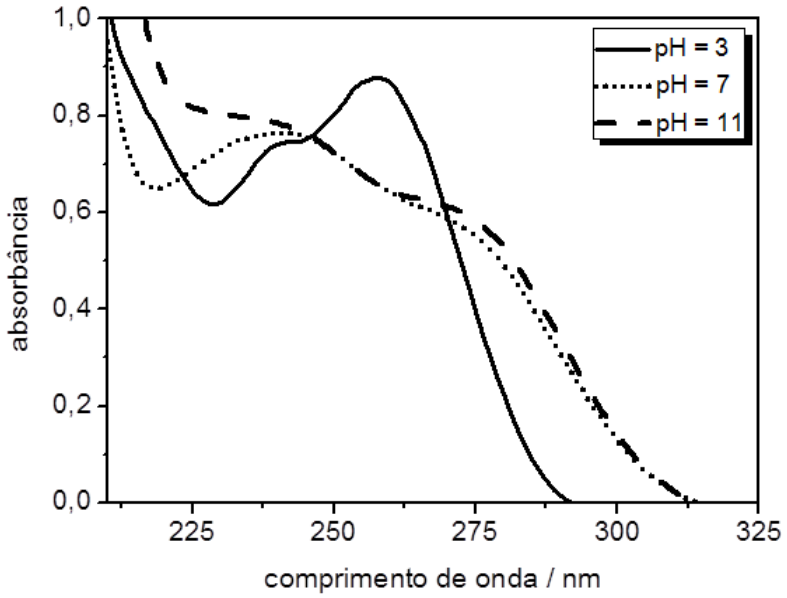

Figura 56. Espectro de absorção da 4-MAA em diferentes valores de pH; [4-MAA] = 1,0x10^{-4} mol L^{-1}.

Nos ensaios de degradação nos quais as soluções de paracetamol com o pH controlado nos valores 3, 7 e 11 foram submetidas à radiação UV, quase 95% do paracetamol contido inicialmente nas soluções foi degradado após pouco mais de 1 hora de tratamento, conforme pode ser verificado na Figura 57.

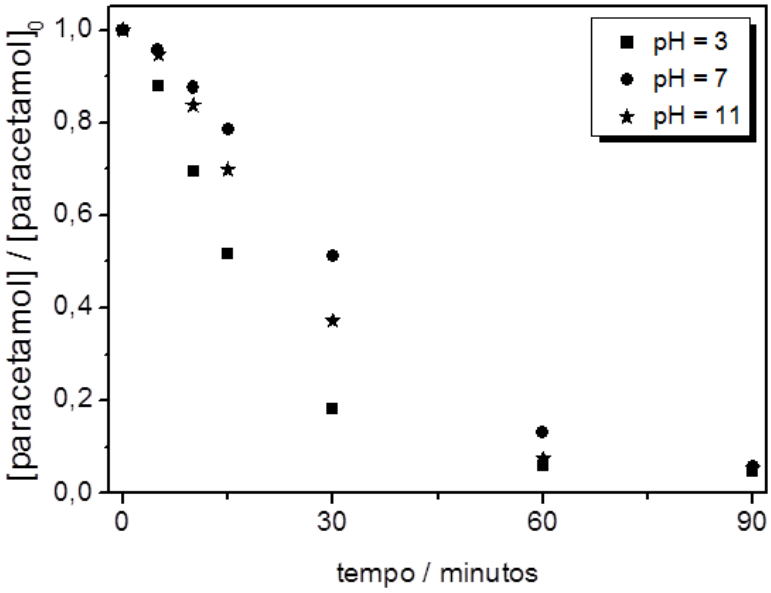

Figura 57. Degradação do paracetamol em diferentes valores de pH para o processo de fotólise. Condições experimentais: $[paracetamol]_0$ = 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}.

Assim como observado para a degradação, o perfil de mineralização do paracetamol foi semelhante para os três valores de pH, Figura 58. Ao final de 90 minutos de tratamento obteve-se 64; 56 e 50% de mineralização para pH 3, 7 e 11, respectivamente.

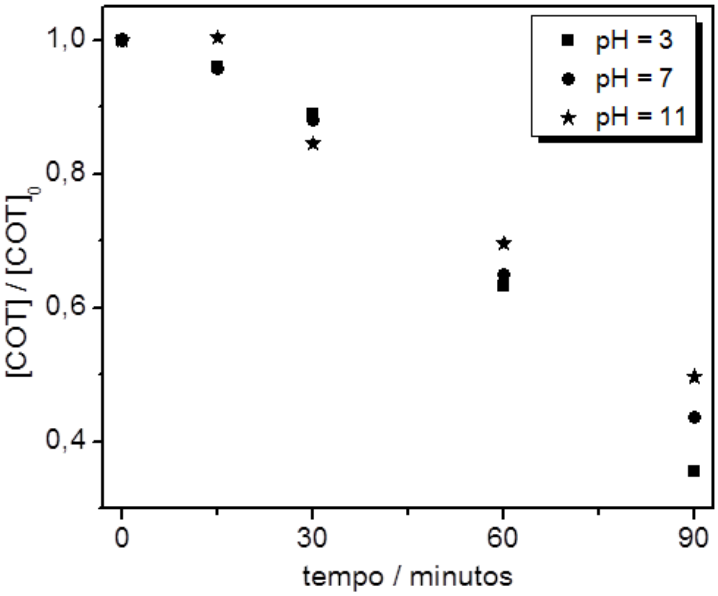

Figura 58. Mineralização do paracetamol em diferentes valores de pH para o processo de fotólise; $[paracetamol]_0$ = 3,0x10^{-4} mol L^{-1}; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}.

Apesar da diferença de mineralização obtida entre pH 3 e 11, as constantes de velocidade e os tempos de meia vida, Tabela 21, foram próximos. Além disso, os parâmetros obtidos demonstram claramente que apesar da remoção do paracetamol ocorrer rapidamente, sua conversão em gás carbônico e água ocorre mais lentamente, sendo que para pH 3 o K_{obs} obtido foi de 0,05 min^{-1} para a degradação e 0,008 min^{-1} para a mineralização.

Tabela 21. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e tempo de meia vida para a degradação e mineralização do paracetamol em diferentes valores de pH, pelo processo de fotólise.

Degradação			
Parâmetros cinéticos	**pH = 3**	**pH = 7**	**pH = 11**
k_{obs}(minutos^{-1})	0,05	0,03	0,04
$t_{1/2}$ (minutos)	14	20	16
Mineralização			
k_{obs}(minutos^{-1})	0,008	0,006	0,006
$t_{1/2}$ (minutos)	88	117	117

A diferença observada entre pH 3 e 11 coincide com a diferença de absortividade molar obtida para o paracetamol nos diferentes valores de pH na região de 250 nm. Como pode-se observar na Figura 59, em pH 11 ocorre uma diminuição da absortividade molar, ainda, há um deslocamento da banda para regiões menos energéticas, região do visível. Este deslocamento pode ter ocorrido em função da desprotonação do grupo hidroxila, beneficiando a ressonância da molécula, tornando-a mais estável. A estabilidade da molécula é responsável por deslocar a banda para uma região menos energética, ou seja, maiores comprimento de onda. Esta alteração no espectro de absorção e, consequentemente da absortividade molar, pode justificar a diferença de mineralização observada.

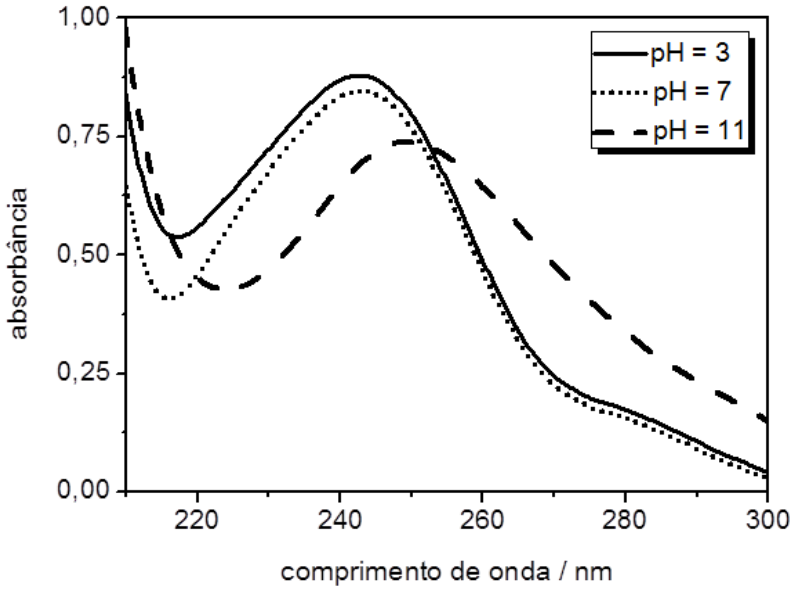

Figura 59. Espectro de absorção do paracetamol em diferentes valores de pH; [paracetamol] = 7,3 10^{-5} mol L^{-1}.

Para o 17α-etinilestradiol e ibuprofeno, verificou-se uma remoção superior a 99% nos primeiros 5 minutos de tratamento pelo processo de fotólise. Já para o 17β-estradiol esta remoção ocorreu em 30 minutos. Os valores de constante de velocidade e os tempos de meia vida observados para estes compostos encontram-se sistematizados na Tabela 22.

Tabela 22. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e tempo de meia vida para a degradação do ibuprofeno, 17α-etinilestradiol e 17β-estradiol em diferentes valores de pH pelo processo de fotólise.

Parâmetros cinéticos	pH = 3	pH = 7	pH = 11
Ibuprofeno			
k_{obs} (minutos $^{-1}$)	1,0	0,9	1,4
$t_{1/2}$ (minutos)	0,7	0,8	0,5
17α-etinilestradiol			
k_{obs} (minutos $^{-1}$)	1,0	0,8	1,0
$t_{1/2}$ (minutos)	0,7	0,9	0,7
17β-estradiol			
k_{obs} (minutos $^{-1}$)	0,06	0,05	0,08
$t_{1/2}$ (minutos)	11	15	9

Condições experimentais: $[composto]_0$= 1,5x10^{-5} mol L^{-1}, $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}.

Ao observar a Tabela 22, verificou-se que os parâmetros cinéticos obtidos foram semelhantes, apesar da variação do pH. Além disso, a constante de velocidade foi semelhante para o ibuprofeno e o 17α-etinilestradiol, sendo superior à constante do 17β-estradiol. O que justifica uma remoção mais lenta do 17β-estradiol em relação aos outros dois compostos.

A avaliação do processo de fotólise para os poluentes utilizados neste trabalho, nos diferentes valores de pH empregados não é reportada na literatura. De maneira geral, o processo de fotólise mostrou-se eficiente para a degradação dos poluentes, entretanto, o mesmo não foi observado em relação a mineralização dos compostos. Desta maneira, o emprego dos catalisadores magnéticos no processo de degradação fotoquímica pode contribuir com o incremento da remoção de carbono orgânico total. Ainda, a avaliação do pH para o processo de fotólise pode contribuir com o entendimento da fotocatálise heterogênea para estes diferentes valores de pH.

Realizou-se também um estudo do efeito da concentração inicial da solução de poluente para o processo de fotólise. Assim como observado em outros trabalhos da literatura, a concentração da solução exerceu uma influência significativa para o processo de fotólise (Beltrán, *et al*, 1993; Gogate e Pandit, 2004; Peixoto e Teixeira, 2014). Observou-se que quanto maior a concentração, menor a constante de velocidade e consequentemente menor a velocidade das reações que envolvem o processo de degradação. Apenas variando a concentração da solução de fenol de $3x10^{-4}$ para $24x10^{-4}$ mol L^{-1}, obteve-se um decréscimo em relação a mineralização em mais de 80%. Ainda, a K_{obs} diminuiu de 0,032 para 0,002 minutos^{-1}, com o tempo de meia vida aumentando de 22 para 375 minutos. O mesmo efeito foi obtido por Peixoto e Teixeira na degradação do herbicida amicarbazone utilizando radiação

UV. Os autores verificaram que independente do fluxo de fótons inserido no sistema, o tempo de meia vida do composto aumentou com o aumento da sua concentração inicial (Peixoto e Teixeira, 2014).

5.2.3.2. Fotocatálise heterogênea

Uma vez conhecido o comportamento dos poluentes no processo de fotólise, partiu-se para avaliar a atividade dos materiais preparados neste trabalho no processo de fotocatálise heterogênea.

Como discutido anteriormente, a radiação UV promoveu a remoção dos hormônios e do ibuprofeno nos minutos iniciais de degradação. Sendo assim, decidiu-se pela não aplicação do processo heterogêneo para estes compostos, uma vez que a avaliação da atividade do material frente a degradação seria inviável.

O processo de fotocatálise heterogênea foi então avaliado para 4-MAA, paracetamol e fenol. Diferentes ensaios de degradação catalítica foram realizados. Apesar dos números absolutos serem diferentes, o efeito obtido nas diferentes avaliações foi semelhante para os três poluentes. Dessa forma, será apresentado apenas os resultados referentes a 4-MAA.

Privilegiou-se os resultados referentes a 4-MAA, por se tratar de um composto que possui poucos artigos publicados no universo de processos oxidativos avançados, sendo que não há publicação em relação a fotocatálise heterogênea empregando catalisador híbrido Fe_3O_4@TiO_2. Desta maneira, os resultados apresentados neste trabalho para este composto torna-se ainda mais relevante.

Devido a importância do fenômeno de adsorção para o processo catalítico, primeiramente será apresentado os resultados de adsorção para os diferentes materiais.

5.2.3.2.1. Adsorção

A análise de adsorção dos compostos no catalisador é de fundamental importância para o entendimento do processo catalítico. Assim, avaliou-se a adsorção dos compostos frente aos catalisadores empregados. A massa de material empregada nos ensaios de adsorção foram as mesmas das utilizadas nos ensaios catalíticos

Observou-se para a 4-MAA diferentes porcentagens de adsorção com variação do pH e do material, conforme pode ser visualizado na Figura 60, que mostra a variação da concentração de 4-MAA em função do tempo de contato com os diferentes materiais.

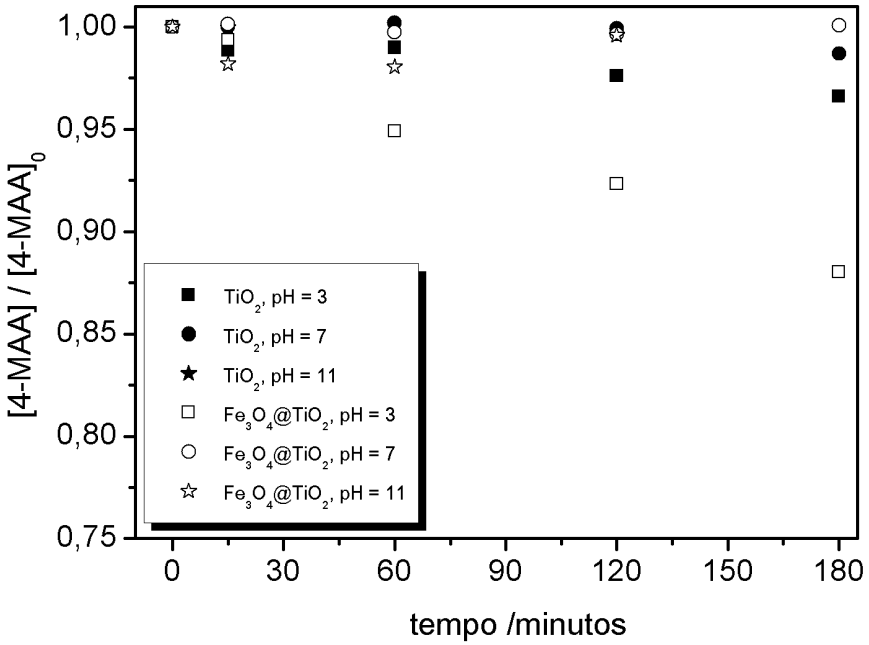

Figura 60. Variação da concentração de 4-MAA em função do tempo de contato com TiO_2 e $Fe_3O_4@TiO_2$ em diferentes valores de pH. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$= 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; 0,66 mg mL^{-1} TiO_2; 1,00 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}.

Observa-se que a adsorção do composto foi mais significativa em pH 3 para o catalisador $Fe_3O_4@TiO_2$, com uma taxa de adsorção de $3{,}6\text{x}10^{-8}$ $mol_{4\text{-MAA}}$ $mg^{-1}_{material}$. Para os outros valores de pH e para o TiO_2 a taxa de adsorção foi menor, próxima a

$1x10^{-8}$ $mol_{4\text{-}MAA}$ $mg^{-1}_{material}$. A diferença de adsorção observada em pH 3 para o catalisador magnético, pode ocorrer em função de diferentes fenômenos superficiais. Em pH 3, o catalisador possivelmente encontra-se protonado, o que pode levar a repulsão de espécies carregadas positivamente (Chen e Ray, 1998; Parks, 1965). Por outro lado, em pH 3 o composto apresenta o hidrogênio da amina protonado e em função da presença de um anel em sua estrutura, ocorre uma ressonância de elétrons, o que contribui para a formação de uma estrutura de ressonância, gerando assim uma carga negativa. Esta carga negativa favorece a interação com o catalisador protonado, por meio de interações íon-dipolo permanente, o que pode justificar sua adsorção em meio ácido. Já em meio básico, a molécula está neutra, o que dificulta a interação com a carga negativa do catalisador. A diferença observada entre o material $Fe_3O_4@TiO_2$ e o TiO_2 pode ter ocorrido em função de outros fatores não avaliados neste trabalho, como a presença de sítios ativos na superfície do material.

Avaliou-se também para a 4-MAA, a adsorção em pH 3 frente ao catalisador $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ e a magnetita isolada, não obtendo valores significativos de adsorção. A taxa de adsorção para $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ foi de $0,7x10^{-8}$ $mol_{4\text{-}MAA}$ $mg^{-1}_{material}$. Comparando-se as taxas de adsorção obtidas com a área superficial específica obtida para cada material (descritas no item 5.1.), verificou-se que não há uma relação. Para o material $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, que possui uma maior área superficial, de 277 m^2 g^{-1}, observou-se uma menor taxa de adsorção.

Para o paracetamol não observou-se porcentagens significativas de adsorção em nenhum pH avaliado, já o fenol apresentou taxas de adsorção próximas a $3,0x10^{-8}$ mol_{fenol} $mg^{-1}_{material}$ para $Fe_3O_4@TiO_2$ e TiO_2.

Os materiais foram então utilizados em ensaios de fotocatálise heterogênea empregando-se radiação UV e radiação solar. Para uma melhor organização e entendimento, os resultados serão divididos em dois itens: radiação UV e radiação solar.

5.2.3.2.2. Radiação UV

Assim como realizado para o processo de fotólise, avaliou-se o efeito do pH da solução para o processo catalítico. Para tanto, empregou-se Fe_3O_4@TiO_2 nos processos de degradação fotoquímica nos diferentes valores de pH. Os resultados de remoção de carbono orgânico total em função do tempo de tratamento encontram-se na Figura 61.

Ao analisar os resultados, verificou-se que o processo de fotocatálise empregando Fe_3O_4@TiO_2 foi mais eficiente em pH 3. O catalisador hibrido incrementou em mais de 100% a mineralização do compostos neste pH. Obteve-se em 60 minutos, 64; 30 e 20% de mineralização para pH 3, 7 e 11, respectivamente. Os dados de K_{obs} e o tempo de meia vida, Tabela 23, confirmam a maior atividade do catalisador em pH 3.

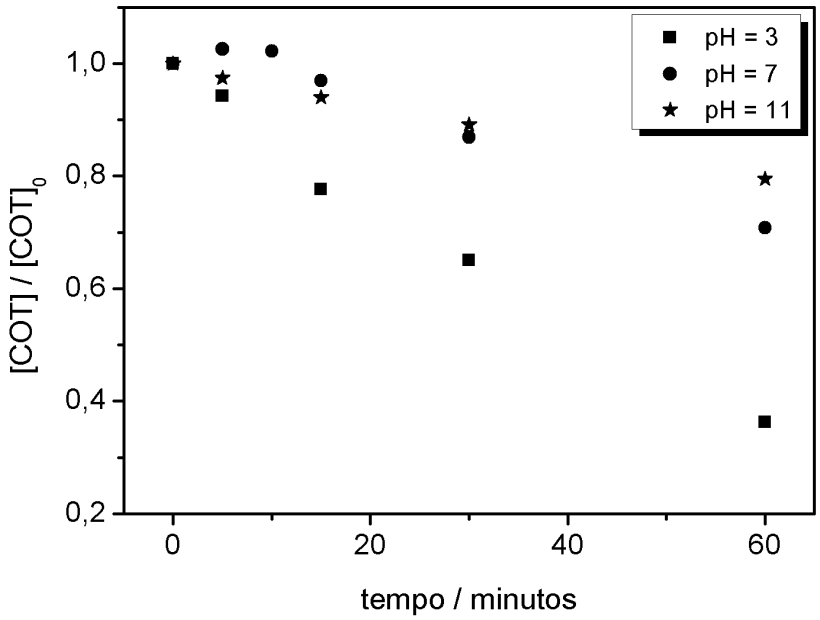

Figura 61. Mineralização da 4-MAA em diferentes valores de pH para o processo de fotocatálise heterogênea empregando $Fe_3O_4@TiO_2$. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$ = 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; 1,00 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}.

Tabela 23. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e tempo de meia vida para a mineralização da 4-MAA em diferentes valores de pH para o processo de fotocatálise heterogênea empregando $Fe_3O_4@TiO_2$.

Parâmetros cinéticos	pH = 3	pH = 7	pH = 11
k_{obs} (minutos $^{-1}$)	0,017	0,006	0,004
$t_{1/2}$ (minutos)	41	108	184

Além da melhor eficiência do material em pH 3, comparando-se os resultados de fotocatálise, com os de fotólise, apresentados anteriormente, verificou-se que os resultados obtidos em pH 7 e 11 foram semelhantes para o processo na presença e na ausência do catalisador. Já em pH 3, o processo catalítico foi mais de 100% superior em relação à mineralização e à constante de velocidade do que o processo não catalítico.

Analisando os resultados obtidos, pôde-se concluir que o pH do meio exerceu uma importância significativa para o processo de fotocatálise heterogênea utilizando

Fe_3O_4@TiO_2. A diferença de atividade observada nos diferentes valores de pH pode estar associada a diferentes fatores. Em relação a 4-MAA, deve-se considerar que a taxa de adsorção foi maior em pH 3, o que pode ter influenciado positivamente o processo. Ainda, deve-se considerar que a fotólise foi também mais pronunciada em pH 3, o que pode indicar a importância do processo de fotólise para o processo fotocatalítico.

Ainda, para avaliar se o efeito do pH para o processo fotocatalítico empregando Fe_3O_4@TiO_2 tinha alguma relação com a atividade do TiO_2, realizou-se ensaios de degradação empregando-se o TiO_2 nos diferentes valores de pH. Os resultado obtidos encontram-se na Figura 62.

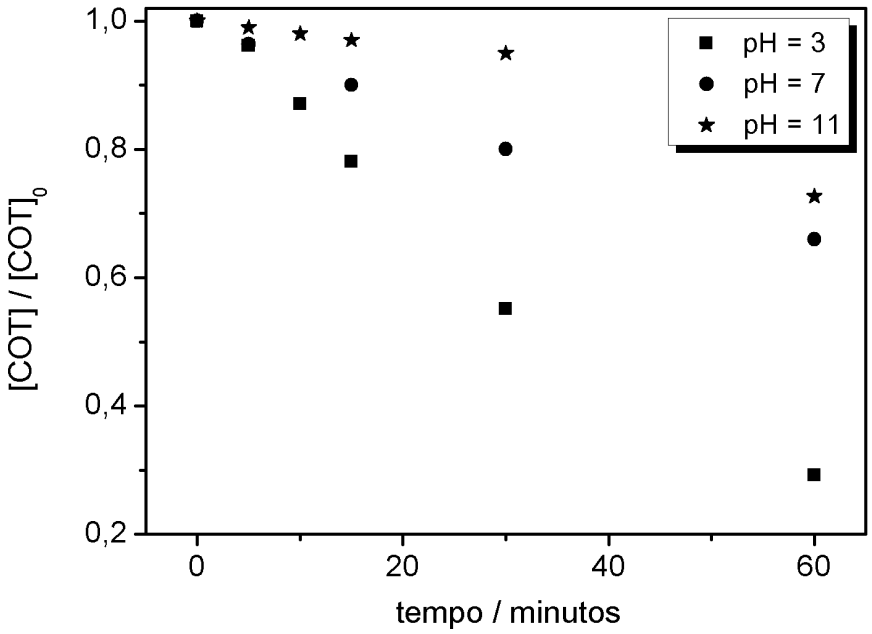

Figura 62. Mineralização da 4-MAA em pH 3, 7 e 11 para o processo de fotocatálise heterogênea empregando TiO_2 . Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$= 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; 0,66 mg mL^{-1} TiO_2; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}.

Verificou-se que o comportamento da remoção de carbono orgânico do meio para a amostra de TiO_2 foi semelhante ao demonstrado anteriormente para a Fe_3O_4@TiO_2 nos diferentes valores de pH. Em pH 3 os dois materiais aumentaram a

eficiência da mineralização em mais de 100% em relação ao processo de fotólise. Já em pH 7 e 11, tanto o TiO_2, quanto o catalisador magnético, apresentaram resultados de mineralização semelhantes ao processo de fotólise. Estes resultados indicam que o catalisador híbrido Fe_3O_4@TiO_2 apresentou o mesmo comportamento do TiO_2, o que sugere que o núcleo magnético não influenciou a atividade do material.

Realizou-se também, apenas em pH 3, o processo catalítico empregando Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2, a fim de avaliar se a presença de uma camada intermediária entre o núcleo magnético e o catalisador influenciou na atividade do material. Escolheu-se o pH 3 para proceder este estudo em função dos melhores resultados de mineralização obtidos para o catalisador Fe_3O_4@TiO_2 e TiO_2. Ainda, empregou-se também a magnetita, com o intuito de se verificar qualquer contribuição positiva para o processo de alguma eventual superfície não recoberta. Para facilitar a visualização dos resultados obtidos, a Figura 63 apresenta os resultados de mineralização obtidos em 60 minutos de tratamento para o processo e fotólise e de fotocatálise heterogênea empregando os diferentes materiais avaliados.

Ao analisar os resultados, verifica-se que em 60 minutos de tratamento o emprego da magnetita não acarretou em um aumento de eficiência em relação à fotólise. Já o comportamento da remoção de carbono orgânico do meio para o processo empregando o catalisador Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 foi superior ao processo de fotólise, entretanto, foi significadamente inferior ao processo empregando TiO_2 e Fe_3O_4@TiO_2. Os parâmetros cinéticos obtidos, Tabela 24, confirmam estes resultados. Verifica-se que a k_{obs} do processo utilizando Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 foi inferior às obtidas para o TiO_2 e a Fe_3O_4@TiO_2. Os valores obtidos foram 0,019;

0,017 e 0,010 min^{-1} para o TiO_2, a $Fe_3O_4@TiO_2$ e a $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, respectivamente.

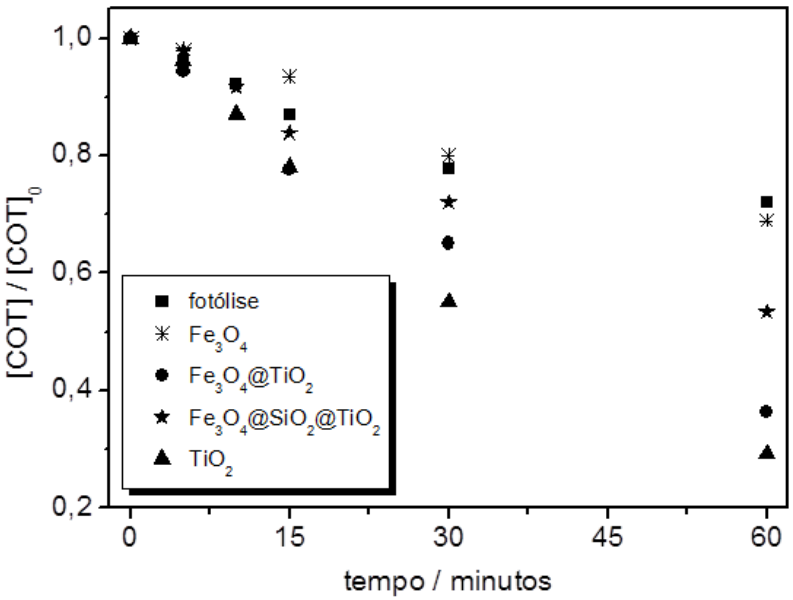

Figura 63. Mineralização da 4-MAA em diferentes valores de pH para o processo de fotólise e Fotocatálise heterogênea empregando Fe_3O_4, TiO_2, $Fe_3O_4@TiO_2$ e $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$= 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; pH = 3; 0,33 mL^{-1} Fe_3O_4; 0,66 mg mL^{-1} TiO_2; 1,00 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$; 1,04 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}.

Tabela 24. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e tempo de meia vida para a mineralização da 4-MAA em pH 3 para diferentes materiais.

Parâmetros cinéticos	Fotólise	Fe_3O_4	$Fe_3O_4@TiO_2$	$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$	TiO_2
k_{obs} (minutos^{-1})	0,006	0,007	0,017	0,010	0,019
$t_{1/2}$ (minutos)	125	107	41	64	35

Como dito anteriormente, os resultados aqui reportados referem-se a 4-MAA, mas foram semelhantes para os outros compostos avaliados. Assim, pode-se afirmar com segurança que o catalisador magnético $Fe_3O_4@TiO_2$ apresentou atividade similar ao TiO_2, enquanto que o catalisador $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ apresentou atividade inferior. Estes resultados apontam para uma direção diferente do que tem sido reportado na literatura. Diferentes trabalhos consideram uma diminuição da atividade

do catalisador magnético em função de uma interação eletrônica desfavorável entre o núcleo magnético e o TiO_2. Além disso, apontam a importância de uma camada intermediária entre a magnetita e o TiO_2, como a sílica, para diminuir a interação desfavorável entre eles (Abramson, *et al*., 2009; Álvarez, *et al*., 2010; Chen, *et. al*.; 2001; Wang, *et al*.,2009). Apesar de se reconhecer a existência e importância deste efeito, os resultados obtidos neste trabalho demonstram que é simplista considerá-lo como fator principal para a atividade do catalisador magnético. Outros efeitos podem ser mais importantes para o processo de degradação do que efetivamente esta interação.

Um fator que deve ser levado em consideração refere-se a taxa de adsorção. No caso dos catalisadores magnéticos, observou-se que Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 teve uma taxa de adsorção inferior ao catalisador Fe_3O_4@TiO_2. Outros fatores devem também ser considerados. Como discutido anteriormente, apesar dos dois materiais apresentaram os mesmos polimorfos do TiO_2, observou-se no material Fe_3O_4@TiO_2, picos de difração que não ocorreram no material Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2. Como dito, acredita-se que trata-se de Fe(II)-Fe(III) hidroxicloreto. Apesar de não ter sido provado, uma das possíveis causas da diferença de atividade entre estes dois catalisadores pode ser atribuída a este composto. No caso da área superficial, para este trabalho não observou-se uma relação linear com a atividade do material, no entanto, é um fator importante a ser avaliado.

Ainda, deve-se considerar fatores que não abordados neste trabalho, como número de sítios ativos na superfície do material, ou ainda faces ativas preferencialmente expostas (Alivov e Fan, 2009; Selloni, 2008, Yang, *et al*., 2009).

Para verificar se os efeitos obtidos para os diferentes catalisadores se mantinham com a variação da concentração do poluente, realizou-se ensaios em

diferentes concentrações. Observou-se, que independente da concentração, os catalisadores $Fe_3O_4@TiO_2$ e TiO_2, apresentaram atividade superior ao $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$. Devido a similaridade dos resultados com os resultados já apresentados para a concentração de $3{,}0x10^{-4}$ mol L^{-1}, os gráficos de mineralização e dados dos parâmetros cinéticos não serão reportados. No entanto, deve-se ressaltar que apesar do efeito ser o mesmo, em concentrações de poluente mais elevadas, o material pode apresentar, proporcionalmente, um menor incremento de mineralização. Isto porque a quantidade de sítios oxidativos e redutivos produzidos na fotoexcitação do catalisador é constante. Assim, para menores concentrações de poluente haverá, proporcionalmente, uma maior quantidade de sítios catalíticos disponíveis para as etapas de oxidação que levam à mineralização do poluente (Ahmed, *et al*., 2011; Chen e Ray, 1998; Gogate e Pandit, 2004).

Para finalizar os resultados obtidos para o processo de degradação fotocatalítica utilizando-se radiação UV, será reportado os resultados da atividade do catalisador magnético em diferentes ciclos catalíticos. O catalisador avaliado foi o $Fe_3O_4@TiO_2$, devido sua maior atividade em comparação ao $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$. Ainda, como o processo fotocatalítico mostrou-se mais eficiente em pH 3, optou-se avaliar a recuperação do material apenas neste valor de pH.

O catalisador, após utilização nos processos de degradação, foi recuperado por meio de separação magnética da solução do poluente, lavado com água Milli-Q e calcinado a 300 ºC. A calcinação foi empregada para remover eventuais subprodutos de degradação que estivesse adsorvido no material. Optou-se manter a mesma temperatura de calcinação utilizada no preparo do material para evitar alterações na estrutura cristalina, o que impossibilitaria uma comparação entre os

resultados obtidos. A Figura 64 apresenta a atividade do material em relação ao resultado obtido no primeiro ciclo de degradação.

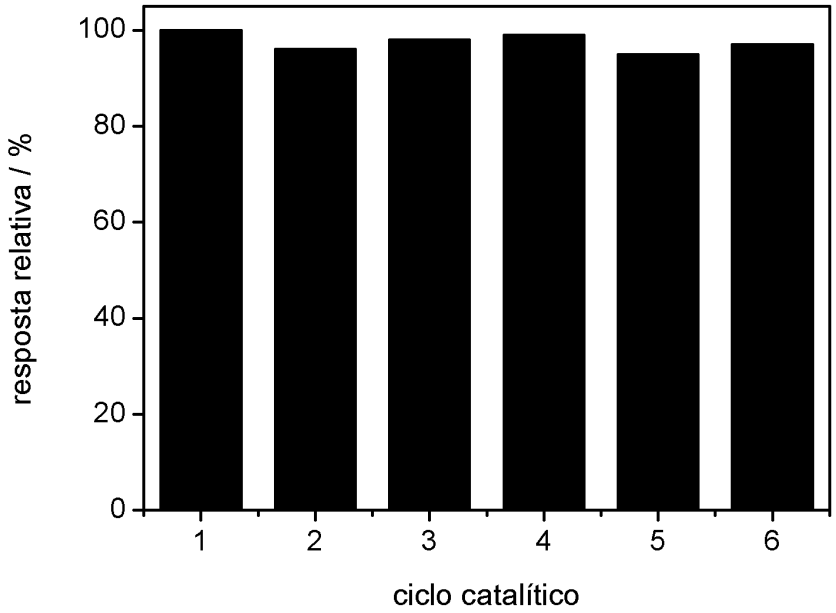

Figura 64. Comparação da eficiência catalítica do $Fe_3O_4@TiO_2$ em 6 ciclos catalíticos, resposta relativa a eficiência obtida no primeiro emprego do material. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$ = 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; pH = 3; 1,0 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$, $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}; tempo de tratamento: 180 minutos.

Verifica-se que a atividade catalítica manteve-se com a o emprego do catalisador em 5 ciclos de reciclagem, o que demonstra a possibilidade de reutilização do material. Ainda, em relação a atividade, o material mostrou-se mais estável do que outros similares reportados da literatura (Álvarez, *et al*. 2011; Dong, *et al*., 2013). Entretanto, este parâmetro precisa ser melhor avaliado, devendo-se acompanhar a atividade do material por um número maior de ciclos catalíticos.

5.2.3.2.3. Radiação solar

Os experimentos de refletância difusa demonstraram que o núcleo magnético diminuiu o *band gap* do material. Como base neste resultado, resolveu-se aplicar o catalisador $Fe_3O_4@TiO_2$ utilizando radiação que simulasse a radiação solar. Para

efeito comparativo, empregou-se também o TiO_2. Os ensaios de degradação foram realizados utilizando-se lâmpada de xenônio e a 4-MAA como composto alvo. Para tanto, fixou-se o pH da solução em 3, uma vez que o material mostrou-se mais ativo neste valor de pH.

Para facilitar a comparação dos resultados, a Figura 65 apresenta os resultados de degradação da fotólise (radiação solar), da fotocatálise heterogênea empregando TiO_2 e Fe_3O_4@TiO_2, e ainda os da adsorção.

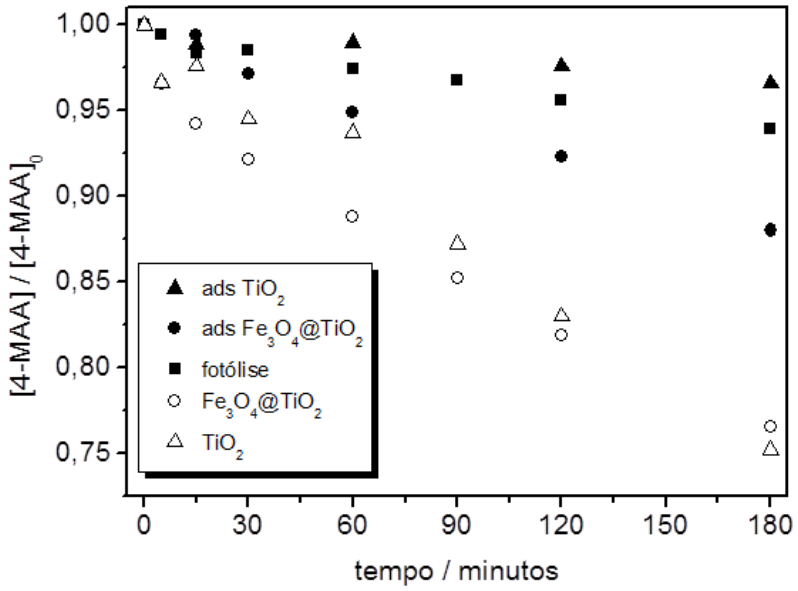

Figura 65. Degradação da 4-MAA para o processo de fotocatálise heterogênea utilizando lâmpada de xenônio. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$= 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; pH = 3; 0,66 mg mL^{-1} TiO_2; 1,00 mg mL^{-1} Fe_3O_4@TiO_2; $[O_2]$ = 30 mg L^{-1}.

Em 3 horas de tratamento, na ausência de material, a remoção do composto não foi significativa, já para o processo catalítico empregando Fe_3O_4@TiO_2 a degradação do composto foi de 26%, sendo que nas mesmas 3 horas a adsorção do composto no catalisador foi de 10%, Figura 67. Em relação a mineralização, o resultado obtido foi inferior a 4% em 3 horas de tratamento, sendo assim não foi

apresentado graficamente. Na Tabela 25 verifica-se que a K_{obs} para a degradação do processo fotocatalítico foi superior à do processo de fotólise.

Verifica-se ainda, que o dióxido de titânio puro apresentou o mesmo perfil de degradação do catalisador magnético e K_{obs} e $t_{1/2}$ similares. Assim, apesar do núcleo magnético ter contribuído com a diminuição do *band gap,* esta diminuição não acarretou um aumento da atividade do material em relação ao TiO_2.

Tabela 25. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e tempo de meia vida para a degradação da 4-MAA em pH 3 empregando Fe_3O_4@TiO_2 e TiO_2 na presença de radiação visível.

Parâmetros cinéticos	Fotólise	Fe_3O_4@TiO_2	TiO_2
K_{obs}(minutos^{-1})	0,0003	0,0014	0,0015
$T_{1/2}$ (minutos)	2137	499	459

Apesar do catalisador não ter apresentado uma boa atividade no visível, este material pode ser modificado com intuito de aumentar sua atividade. Pode-se, por exemplo, modificar a superfície do TiO_2 com metais de transição ou dopá-lo com elementos lantanóides (Hewer, *et al*., 2011; Venieri, *et al*., 2014).

5.2.4. Ozonização

Os ensaios de ozonização reportados neste trabalho seguirão a mesma linha descritiva dos ensaios de degradação fotoquímica. Primeiramente será apresentado alguns resultados referentes a ozonização e posteriormente será apresentado os resultados empregando os catalisadores preparados neste trabalho.

Diferentemente do que ocorre para o processo de fotólise, a ozonização apresenta uma relação com a variação do pH mais definida e consolidada na

literatura (Gottschalk, *et al*., 2000; Mahmoud e Freire, 2007; Staehell e Hoigné, 1985). Assim, os resultados obtidos serão apenas discutidos em linhas gerais.

Os valores de pH avaliados neste estudo foram os mesmos dos avaliados para o processo fotoquímico, pH 3; 7 e 11. De maneira geral, o processo de ozonização foi eficiente para a remoção dos poluentes do meio de tratamento, tendo-se obtido, por exemplo para a 4-MAA, mais de 99% de remoção em menos de 5 minutos de tratamento. É importante destacar que foram realizados ensaios apenas na presença de oxigênio para verificar se a dispersão de gás no sistema era suficiente para transferir o composto da fase líquida para a gasosa. Verificou-se que não ocorreu perda de nenhum dos poluentes para por transferência de fase.

A mesma eficiência obtida para a degradação dos compostos não foi verificada em relação a remoção do carbono orgânico total. Resultados semelhantes foram obtidos por Andreozzi e colaboradores. Os autores demonstraram que a ozonização em pH 2 se mostrou eficiente para a completa remoção de paracetamol do meio, com remoção de 30% de carbono orgânico total em 120 minutos de tratamento (Andreozzi *et al*., 2003).

Ainda, para os diferentes compostos avaliados, obteve-se maiores porcentagens de mineralização em pH 11, com aumentos significativos em relação a constante de velocidade.

Os resultados obtidos refletiram a importância do pH para o processo de ozonização. Como já mencionado anteriormente, em meio ácido predomina o mecanismo direto, ozonólise, já em meio básico predomina o mecanismo indireto, via radical hidroxila. No entanto, é importante destacar que em pH 11 o consumo de ozônio foi superior ao consumo em pH 3 e 7. O maior consumo de ozônio em pH 11

ocorreu em função da presença de ânions hidroxila, que juntamente com o ozônio, formou radicais, como o radical hidroxila.

Assim como foi feito para o processo de fotólise, analisou-se influência da concentração inicial do composto para o processo de ozonização. O efeito obtido com a variação da concentração foi o mesmo obtido para o processo de fotólise. A concentração inicial da solução influenciou a eficiência do processo. Em valores mais baixos de concentração do poluente obteve-se maiores porcentagens de mineralização e maiores constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem.

O efeito da concentração para o processo de ozonização foi ainda verificado avaliando-se o consumo de ozônio em função do tempo de tratamento e da mineralização. Verificou-se que o consumo de ozônio diminui significativamente com a diminuição da concentração. Apenas variando a concentração de $3{,}0 \times 10^{-4}$ para 24×10^{-4} mol L^{-1}, o consumo de ozônio aumentou em mais de dez vezes.

5.2.4.1. Ozonização catalítica heterogênea

Os ensaios de ozonização catalítica heterogênea serão apresentados, para efeito comparativo, juntamente com os resultados de ozonização não catalítica.

A carga de material utilizada nos processos de ozonização catalítica heterogênea corresponderam à 10% da carga empregada no processo fotocatalítico. Assim, a quantidade de material empregada em cada ensaio e a porcentagem de adsorção para cada material, ao final do tratamento, é extremamente baixa. Deste modo os resultados de adsorção não serão apresentados. Em função desta baixa quantidade de material empregado nos ensaios, o que dificultou a recuperação do material, a reutilização do catalisador em diferentes ciclos catalíticos não foi avaliada.

A discussão dos resultados se concentrará nos ensaios realizados em pH 3, uma vez que neste valor de pH o efeito catalítico é mais pronunciado. Em pH 3 se inibe a geração de radicais pela presença de ânions hidroxila, o que permite uma melhor avaliação do material empregado no processo (Gottschalk, *et al*., 2000; Mahmoud e Freire, 2007).

Para uma melhor organização, os resultados serão apresentados em dois grupos. Primeiramente se discutirá os resultados referentes aos hormônios e ao ibuprofeno. Posteriormente serão apresentados os resultados referentes à 4-MAA, paracetamol e fenol.

Avaliou-se a degradação do Ibuprofeno, do 17α-etinilestradiol e do 17β-estradiol, em pH 3, frente a ozonização e a ozonização catalítica heterogênea, empregando-se Fe_3O_4@TiO_2.

O processo não catalítico mostrou-se muito eficiente para a degradação dos três compostos. Em menos de um minuto de tratamento não se detectou mais nenhum dos compostos em solução. Devido a rápida remoção dos compostos na presença de ozônio, a avaliação do catalisador por meio da degradação do composto tornou-se inviável. Assim, optou-se, para estes compostos, por avaliar o efeito do material Fe_3O_4@TiO_2 frente ao processo de ozonização, apenas por meio do acompanhamento do consumo de ozônio em função do tempo de tratamento. O resultados de consumo de ozônio para o processo de ozonização e ozonização catalítica heterogênea para 17α-etinilestradiol, 17β-estradiol e ibuprofeno encontram-se na Figura 66.

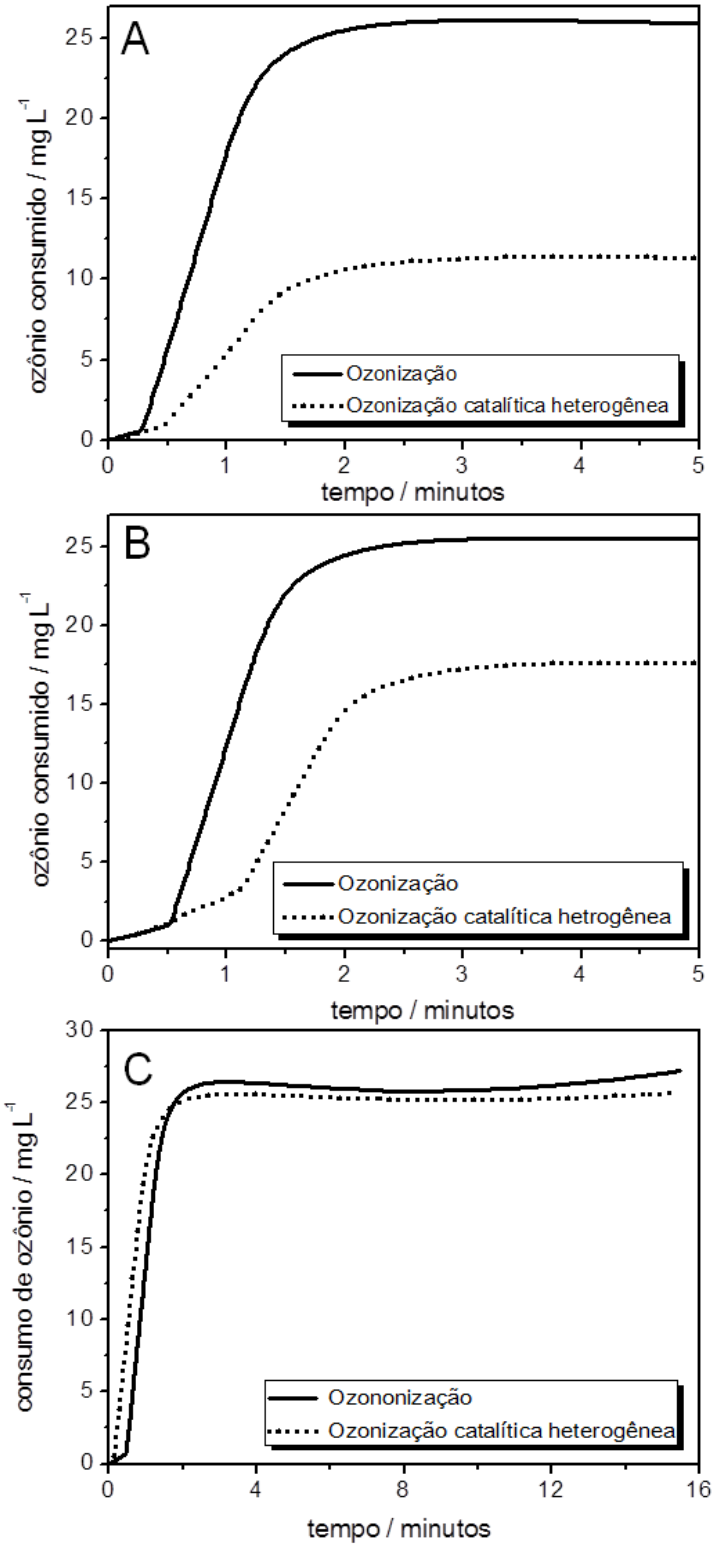

Figura 66. Consumo de ozônio em função do tempo de tratamento para o processo de ozonização e ozonização catalítica heterogênea empregando $Fe_3O_4@TiO_2$. A) 17α-etinilestradiol; B) 17βestradiol; C) ibuprofeno. Condições experimentais: $[composto]_0$= 1,5 10^{-5} mol L^{-1}; pH = 3; $[O_3]_{solução}$ = 7 mg L^{-1}; 0,10 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$.

Verifica-se que, para os três compostos, ocorre estabilização do consumo de ozônio em menos de 4 minutos de tratamento. Observa-se ainda, que o uso do catalisador contribuiu para diminuir consideravelmente o consumo de ozônio do meio para o processo de degradação do 17α-etinilestradiol e do 17β-estradiol. Já para o ibuprofeno o consumo foi semelhante para os dois processos.

Assim, pode-se dizer que em relação ao consumo de ozônio o emprego do catalisador beneficiou o processo de tratamento do 17α-etinilestradiol e do 17β-estradiol, sendo indiferente para o tratamento do ibuprofeno. Entretanto, para uma avaliação mais completa do processo outros estudos são necessários, não apenas o consumo de ozônio.

Maniero e colaboradores avaliaram o processo de ozonização e de O_3/H_2O_2 para a remoção de 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol. Eles observaram que o ozônio foi efetivo na remoção dos dois compostos em diferentes valores de pH e que a adição de peróxido não acarretou em uma melhoria do processo. Verificaram ainda, que a remoção da atividade estrogênica do meio aumentou com a dosagem de ozônio empregada (Maniero, 2008).

Para 4-MAA, fenol e paracetamol, a eficiência do processo catalítico foi avaliada considerando a porcentagem de mineralização e o consumo de ozônio. De maneira geral a atividade dos catalisadores foi semelhante para os diferentes poluentes. Sendo assim, será apresentado apenas os resultados referentes a 4-MAA. Destaca-se, que não há trabalhos na literatura que abordem a degradação da 4-MAA pelo processo de ozonização.

Apesar dos números absolutos dos resultados serem diferentes, a discussão que será apresentada é válida para o paracetamol e para o fenol. Os resultados de

mineralização obtidos para a 4-MAA empregando-se diferentes materiais encontram-se na Figura 67.

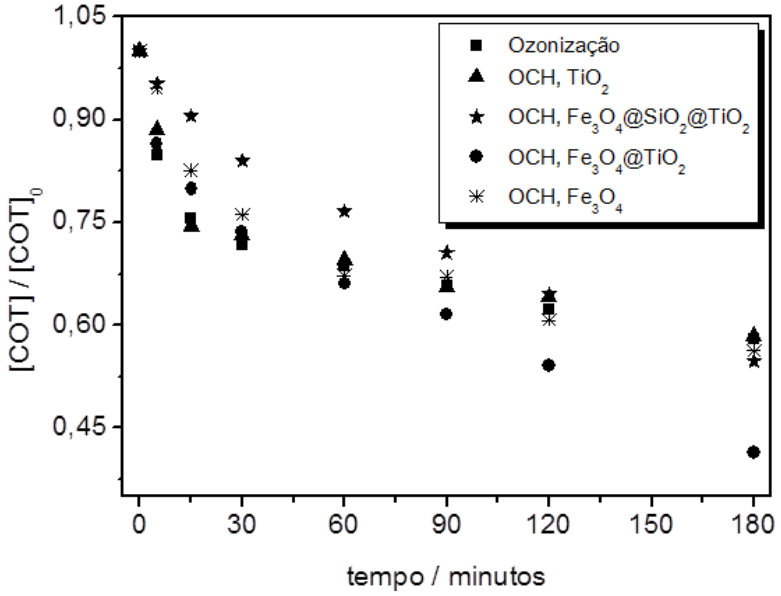

Figura 67. Mineralização da 4-MAA para o processo de ozonização e ozonização catalítica heterogênea (OCH) empregando TiO_2, $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, $Fe_3O_4@TiO_2$ e Fe_3O_4. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$ = 3,0x10^{-4} mol L^{-1}; $[O_3]_{solução}$ = 7,0 mg L^{-1}; 0,033 mL^{-1} Fe_3O_4; 0,066 mg mL^{-1} TiO_2; 0,100 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$; 0,104 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$.

Ao analisar o gráfico, verifica-se que, com exceção do processo empregando-se $Fe_3O_4@TiO_2$, todos os resultados dos processos catalíticos foram semelhantes ao resultado do processo de ozonização. Em 3 horas de tratamento a presença do catalisador $Fe_3O_4@TiO_2$ acarretou um incremento de mais de 50% na mineralização da 4-MAA. Calculou-se também a constante de pseudo-primeira ordem e o tempo de meia vida para todos os processos. Os resultados obtidos estão na Tabela 26.

Tabela 26. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e tempo de meia vida para a mineralização da 4-MAA em pH 3 para o processo de ozonização e ozonização catalítica heterogênea empregando-se diferentes materiais.

Parâmetros cinéticos	Ozonólise	Fe_3O_4	$Fe_3O_4@TiO_2$	$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$	TiO_2
k_{obs} (minutos^{-1})	0,001	0,002	0,005	0,002	0,001
$t_{1/2}$ (minutos)	485	231	138	240	475

Apesar da similaridade global das constantes obtidas, verificou-se que o processo não catalítico e o processo catalítico utilizando-se TiO_2 possuem um perfil cinético semelhante, sendo a K_{obs} de 0,001 minutos^{-1}. O emprego de todos os outros materiais representaram um ganho cinético para o processo, sendo que para a o processo empregando-se $Fe_3O_4@TiO_2$, a constante obtida foi cinco vezes superior à constante obtida para ozonólise, o que demonstra que o núcleo magnético contribuiu positivamente para o processo. Para verificar melhor o efeito da presença do catalisador $Fe_3O_4@TiO_2$ em relação ao processo de ozonólise, também avaliou-se o consumo de ozônio em função do tempo de tratamento, Figura 68. Para efeito comparativo, verificou-se também o consumo de ozônio para o processo não catalítico e o processo catalítico empregando a magnetita e o dióxido de titânio.

Ao analisar o consumo de ozônio em função do tempo de tratamento, observa-se que o consumo de ozônio foi semelhante para a ozonólise e o processo empregando-se $Fe_3O_4@TiO_2$. Já para o processo na presença de TiO_2 e Fe_3O_4 observou-se um menor consumo de ozônio. Para facilitar a análise dos resultados, também avaliou-se o consumo de ozônio em relação à porcentagem de mineralização. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 69.

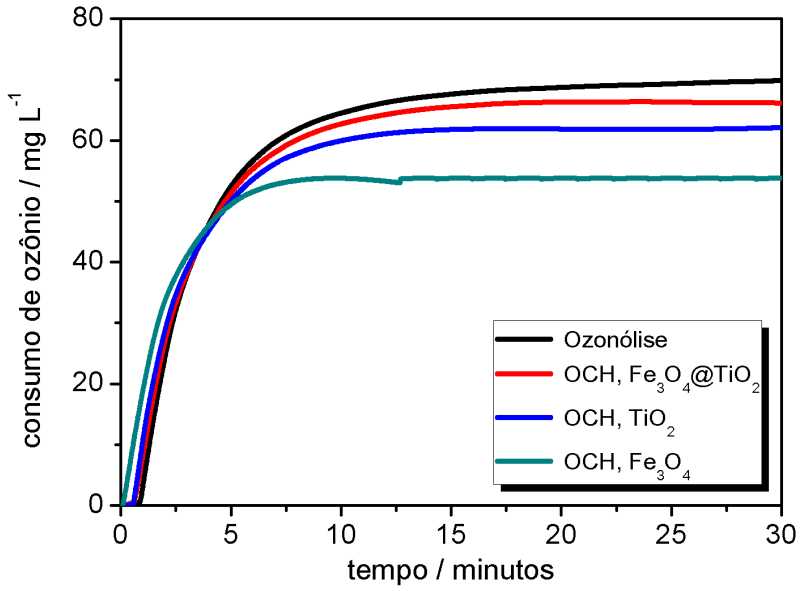

Figura 68. Consumo de ozônio em função do tempo de tratamento para o processo de ozonização e ozonização catalítica heterogênea (OCH) empregando $Fe_3O_4@TiO_2$, TiO_2 e Fe_3O_4. Condições experimentais: $[4\text{-MAA}]_0$= 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; pH = 3; $[O_3]_{solução}$ = 7 mg L^{-1}; 0,033 mL^{-1} Fe_3O_4; 0,066 mg mL^{-1} TiO_2; 0,100 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$.

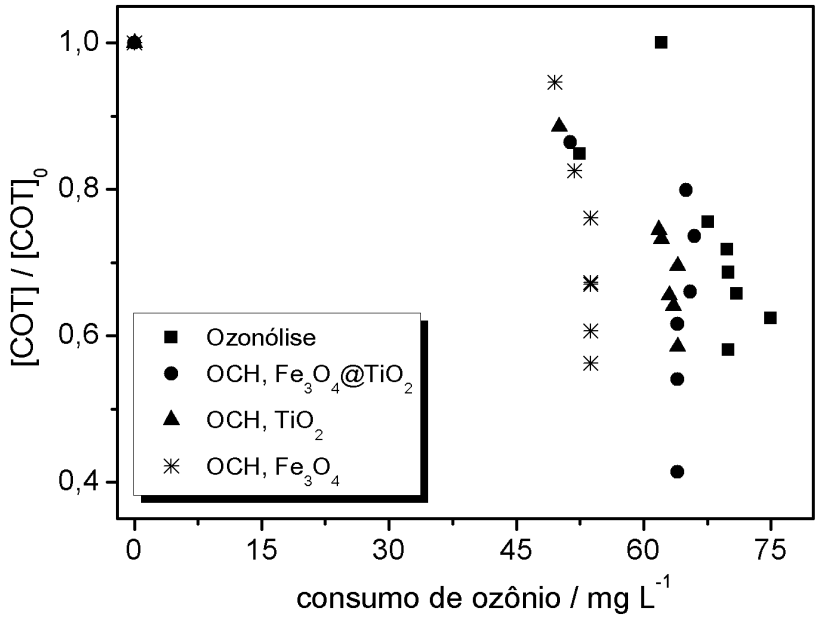

Figura 69. Mineralização da 4-MAA em função do consumo de ozônio para os processos de ozonização e ozonização catalítica heterogênea (OCH) empregando $Fe_3O_4@TiO_2$, TiO_2 e Fe_3O_4. $[4\text{-MAA}]_0$ = 3,0 10^{-4} mol L^{-1}; $[O_3]_{solução}$ = 7,0 mg L^{-1}; 0,033 mL^{-1} Fe_3O_4; 0,066 mg mL^{-1} TiO_2; 0,100 mg mL^{-1} $Fe_3O_4@TiO_2$.

Para o processo empregando-se TiO_2 e Fe_3O_4, verificou-se que a remoção de carbono orgânico total foi semelhante à remoção do processo de ozonólise, entretanto o consumo de ozônio foi inferior. Para o processo utilizando-se

Fe_3O_4@TiO_2, observou-se, em relação ao processo não catalítico, maiores porcentagens de mineralização com um menor consumo de ozônio. Assim, pode-se afirmar que em 180 minutos de tratamento o emprego de Fe_3O_4@TiO_2 não apenas aumentou a eficiência da mineralização, mas a fez sem aumento do consumo de ozônio.

No caso do fenol, a diferença entre o consumo de ozônio para o processo catalítico empregando Fe_3O_4@TiO_2 e o processo não catalítico foi ainda mais pronunciada, sendo o consumo de ozônio com o emprego do material Fe_3O_4@TiO_2 inferior inclusive ao processo empregando-se TiO_2.

Nota-se ainda, que o consumo de ozônio manteve-se constante mesmo com o aumento da remoção de carbono orgânico do meio. Este mesmo efeito foi observado para o processo de tratamento do paracetamol e do fenol. A continuidade dos processos de mineralização na ausência de consumo de ozônio pode ter ocorrido em função de diferentes fatores. Possivelmente, o consumo de ozônio ocorreu principalmente para remover o composto original de degradação, o que gerou intermediários de reações. A variação de ozônio consumido na oxidação dos subprodutos de degradação pode ter sido pequena, podendo estar dentro da faixa de variação do aparelho. Além disso, pode ter ocorrido adsorção de subprodutos de degradação do poluente na superfície do catalisador ou ainda transferência da fase líquida para a gasosa de alguns destes subprodutos em função da dispersão de gás no sistema, sendo que não observou-se perda de nenhum dos poluentes para a fase gasosa.

Como dito anteriormente, os resultados de degradação variando-se o pH da solução não foram apresentados. No entanto, é importante fazer algumas considerações. Analisando todos os resultados obtidos, pode-se dizer, que de

maneira geral, o processo catalítico em pH 3 foi mais eficiente, mesmo tendo-se obtido, em alguns casos, porcentagem de mineralização um pouco inferior ao processo não catalítico em pH 11. O processo de ozonização em meio básico (O_3/OH^-) é a maneira clássica de gerar radicais pelo processo de ozonização e aumentar a mineralização dos poluentes. No entanto, destaca-se, que apesar deste processo ter apresentado eficiência semelhante ao processo catalítico em pH 3, em relação a mineralização dos poluentes, o mesmo não ocorreu em relação ao consumo de ozônio. Para as mesmas taxas de degradação e mineralização obtidas, o processo catalítico em pH 3 apresentou um consumo de ozônio significadamente inferior ao consumo para o processo em pH 11 (O_3/OH^-).

Também analisou-se a influência da concentração inicial do composto para o processo de ozonização catalítica heterogênea. Independente da concentração do poluente, o TiO_2 e o $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ apresentaram atividade inferior ao material $Fe_3O_4@TiO_2$.

De maneira geral, pode-se afirmar que o processo catalítico contribuiu para a eficiência do processo, seja em termos de diminuição do consumo de ozônio ou em relação à mineralização do composto. Verificou-se ainda, que o catalisador $Fe_3O_4@TiO_2$ apresentou melhores resultados do que o dióxido de titânio puro. Primeiramente, poderia-se associar a eficiência do processo catalítico com a área superficial do material. No entanto, como verificado para o processo de fotocatálise, a área superficial não apresentou uma relação linear com a mineralização do composto. O que verificou-se é que a taxa de adsorção do composto no material pode apresentar alguma influência. Para a 4-MAA o material que apresentou uma maior taxa de adsorção foi a $Fe_3O_4@TiO_2$, o mesmo que apresentou os melhores resultados catalíticos para o processo de ozonização. No entanto, isto não pode ser

generalizado. Apesar da importância da adsorção do composto orgânico no catalisador, alta capacidade adsortiva não significa necessariamente elevada eficiência catalítica (Kasprzyk-Hordern, 2003). Ainda, deve se levar em consideração outros mecanismos de reação, como a quimissorção do ozônio molecular na superfície do catalisador.

Para finalizar, é importante dizer que o emprego do material Fe_3O_4@TiO_2 e Fe_3O4@SiO_2@TiO_2 para o processo de ozonização não é reportado na literatura. Sendo reportado apenas para processos que envolvem degradação fotoquímica. Assim, este trabalho demonstra que a utilização destes materiais em processos de ozonização é viável, podendo abrir caminhos para novos estudos no campo da ozonização catalítica.

6. Considerações Finais

O presente trabalho descreveu a preparação de catalisadores magnéticos de TiO_2 e a aplicação dos mesmos nos processos de degradação fotoquímica e de ozonização, utilizando-se como compostos alvos, poluentes emergentes e o fenol.

Em relação aos materiais, primeiramente buscou-se obter nanopartículas magnéticas para posterior aplicação no preparo de catalisadores. A metodologia empregada para a preparação das nanopartículas magnéticas baseou-se na coprecipitação em meio básico, sendo que neste estudo priorizou-se um procedimento simples e rápido. Ainda, foi realizado um planejamento estatístico, a fim de obter o efeito de diferentes variáveis para o tamanho de partícula e sua distribuição. Dentre as variáveis avaliadas, as que tiveram um maior efeito para o tamanho de partícula foram temperatura, tempo de sonicação, velocidade de agitação e velocidade de adição da base. Já para a distribuição de tamanho foram temperatura, tempo de agitação, tempo de sonicação e concentração da base. Com este estudo, obteve-se uma metodologia otimizada de preparação de nanopartículas magnéticas, obtendo-se partículas de tamanho médio pela técnica de espalhamento de luz dinâmico de 18 nm e 21% de distribuição.

Não é reportado na literatura estudos sistemáticos envolvendo diversas variáveis para a preparação de nanopartículas magnéticas, deste modo, este estudo pode ser utilizado com um guia para preparação de partículas magnéticas de tamanho controlado, podendo ainda ser estendida para outros materiais.

As nanopartículas magnéticas preparadas foram utilizadas com sucesso na preparação de catalisadores magnéticos de configuração $Fe_3O_4@TiO_2$ e $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$. De maneira geral, o emprego do material $Fe_3O_4@TiO_2$

acarretou em melhorias para o processo de degradação fotoquímica e de ozonização, enquanto que o emprego do material $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ não.

Em relação a degradação fotoquímica, o catalisador $Fe_3O_4@TiO_2$ apresentou atividade similar ao TiO_2, sendo que o material $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ não mostrou-se ativo. Sendo assim, este trabalho demonstra que a visão comumente reportada na literatura, de que o núcleo magnético possui uma interação desfavorável com o TiO_2, sendo importante a presença de uma camada intermediária entre os dois materiais, é simplista. Outros fenômenos devem ser considerados, como adsorção, sítios ativos presentes na superfície do material, entre outros.

O catalisador magnético $Fe_3O_4@TiO_2$ apresentou praticidade para separação e recuperação do material, sendo que, para a degradação fotoquímica, a atividade catalítica manteve-se com a reutilização do catalisador em 6 ciclos catalíticos.

Ainda, em relação à degradação fotoquímica, verificou-se que o ganho da diminuição do *band gap* do material $Fe_3O_4@TiO_2$ em relação ao TiO_2 não acarretou um aumento da atividade em relação a radiação solar.

Em relação à ozonização, pôde-se concluir que o processo catalítico em pH 3 foi mais eficiente do que o processo de ozonização e ainda do que o processo O_3/OH^-, apresentando um menor consumo de O_3 em relação às taxas de degradação e mineralização obtidas. De maneira geral, pode-se afirmar, que o processo catalítico contribuiu para a eficiência do processo de ozonização, seja em termos da diminuição do consumo de O_3 ou do aumento das porcentagens de mineralização do composto. Verificou-se também, que o catalisador com núcleo magnético apresentou melhores resultados do que o TiO_2 puro, sendo ainda, o material $Fe_3O_4@TiO_2$ mais ativo do que o $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$.

Deve-se se destacar que a aplicação de catalisadores do tipo Fe_3O_4@TiO_2 e Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 no processo de ozonização catalítica é inédita na literatura, assim, este trabalho pode guiar novos estudos referentes a aplicação destes materiais para o processo de ozonização.

Em relação aos catalisadores, deve-se destacar a crescente busca por materiais magnéticos. O estudo de catalisadores magnéticos de configuração *core-shell*, sendo o núcleo magnético formado por um material magnético, e a superfície pelo material catalítico de interesse, apresenta-se ainda como um campo crescente de estudo. Entretanto, deve-se destacar uma nova família de materiais magnéticos, os óxidos do tipo perovskita. Estes compostos são geralmente materiais multifuncionais, nos quais algumas propriedades como magnetismo, condutividade, ferroeletricidade e fotoatividade coexistem em um mesmo material. No campo dos processos de tratamento, estes materiais vem sendo utilizados com maior frequência em processos de fotocatálise heterogênea, uma vez que suas propriedades fotocatalíticas podem ser moduladas para aumentar a atividade do material frente a radiação solar. No entanto, deve-se atentar para a importância destes materiais para o processo de ozonização. Ensaios realizados em paralelo aos estudos apresentados neste trabalho, mostraram que os óxidos do tipo perovskita apresentam uma perspectiva importante no campo da ozonização catalítica. Assim, seu emprego em processos de ozonização não deve ser ignorado.

Em relação á degradação e mineralização dos poluentes emergentes, pôde-se concluir, que tanto o processo fotoquímico, quanto o processo de ozonização, mostraram-se eficientes para a remoção dos compostos do meio, no entanto, esta eficiência de degradação não reflete necessariamente eficiência de mineralização, o que demanda mais estudos. A obtenção de um processo de tratamento eficiente

para a degradação e mineralização dos poluentes emergentes se faz ainda mais importante em função da sua entrada contínua em águas receptoras, como o caso de fármacos e hormônios que são liberados diariamente pela excreção humana e de animais.

Apesar dos resultados alcançados, é importante levar em consideração que a implementação destes processos em uma escala municipal apresenta inúmeros desafios. A vazão de água ou esgoto a serem tratados são volumosas, o que gera um déficit ambiental, como geração de poluentes oriundos do próprio processo de tratamento, e consumo de O_3 e de energia significativos. Em relação ao processo de degradação fotoquímica, a utilização de radiação ultravioleta artificial encarece o processo e consome energia. Mesmo que se consiga construir grandes estações de tratamento que utilizem radiação solar, há ainda a questão de se obter materiais em larga escala e que aproveitem de maneira mais eficiente a radiação solar. Ainda assim, haveria o problema de remoção destes materiais ao final do tratamento, a fim de impedir a chegada destes materiais no corpo d'água utilizado como descarte do efluente tratado, ou ainda impedir sua presença na água tratada.

Deste modo, a avaliação de um processo de tratamento demanda diversos estudos, alguns realizados neste trabalho, como eficiência de degradação, mineralização, velocidade de reação, consumo de O_3 e ainda alguns estudos não presentes no escopo deste trabalho, como toxicidade, atividade estrogênica, análise do ciclo de vida, consumo energético, liberação de gases poluentes, custo, entre outros. Ainda, todos estes fatores devem ser realizados não apenas no processo de tratamento em si, mas também no processo de preparação de catalisadores e na construção de uma estação de tratamento.

Pode-se ainda dizer, que a complexidade da solução a ser tratada e a diversidade de compostos presentes em um efluente ou em um manancial, dificulta a adoção de uma técnica que seja essencialmente efetiva. Assim, abre-se caminho para a utilização de processos combinados, sejam biológicos ou físico-químicos, para a obtenção de um sistema de tratamento que possibilite uma completa mineralização dos compostos presentes com inativação da toxicidade e atividade estrogênica. E que ainda consiga alcançar estes resultados dentro de um ciclo de vida com parâmetros ambientais aceitáveis. Cabe assim à sociedade definir o que seria aceitável quando se trata de "poluir" para "tratar".

Referências

ABRANSON, S.; SRITHAMMAVANH, L.; SIAUGUE, J.; HOMER, O.; XU, X.; CABUIL, V.; Nanometric core-shell-shell *c*-$Fe_2O_3/SiO_2/TiO_2$ particles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 11, p. 459–465, 2009.

AGUINACO, A.; BELTRÁN, F. J.; SAGASTI, J. J. P.; GIMENO, O.; In situ generation of hydrogen peroxide from pharmaceuticals single ozonation: A comparative study of its application on Fenton like systems**.** **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 46–51, 2014.

AHMED, A.; RASUL, M. G.; BROWN, M. A.; HASHIB, M. A.; Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 311-330, 2011.

ALIVOV, Y.; FAN, Z, Y.; A Method for Fabrication of Pyramid-Shaped TiO_2 Nanoparticles with a High {001} Facet Percentage. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 12954-12957, 2009.

ÁLVAREZ, P. M.; JARAMILLO, J.; LÓPEZ-PIÑERO, F.; PLUCINSKI, P. K.; Preparation and characterization of magnetic TiO_2 nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water**. Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, p. 338–345, 2010.

ANASTAS, P.; EGHBALI, N.; Green Chemistry: Principles and Practice. **Chemical Society Reviews,** v. 39, p. 301–312, 2010.

ANASTAS, P.; KIRCHHOFF, M. M.; Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p. 686-694, 2002.

ANDRADE, A. L.; VALENTE, M. A.; FERREIRA, J. M. F.; FABRIS, J. D.; Preparation of size-controlled nanoparticles of magnetite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 1753–1757, 2012.

ANDREOZZI, R.; CAPRI, V.; MAROTTA, R.; VOGNA, D.; Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H_2O_2/UV system. **Water Research**, v. 37, p. 993-100, 2003.

ANTONOPOULOU, M.; EVGENIDOU, E.; LAMBROPOULOU, D.; KONSTANTINOU, I.; A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water Research**, 53, p. 215-234, 2014.

ARAÑA, J.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M.; PORTILLO-CARRIZO, D.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.; PÉREZ-PEÑA, J.; GONZÁLEZ DÍAZ, O.; NAVÍO, J. A.; MACÍAS, M.; Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO_2 catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, p. 346–354, 2010.

ARP, H. P. H.; Emerging Decontaminants. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 4259−4260, 2012.

ATKINS, P..; PAULA, J.; **Físico-Química**, v. 2, 8º ed., Rio de Janeiro: LTC , 2008.

BABES, L.; DENIZOT, B.; TANGUY, G.; JEUNE, J. J.; JALLET, P.; Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Used as MRI Contrast Agents: A Parametric Study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 212, p. 474–482, 1999.

BACKLUND, P.; Degradation of Aquatic Humic Material Ultraviolet Light. **Chemosphere**, v. 25, p. 1869-1878, 1992 .

BAIJU, K. V.; SHUKLA, S.; SANDHYA, K. S.; JAMES, J.; WARRIER, K. G. K.; Photocatalytic Activity of Sol-Gel-Derived Nanocrystalline Titania. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111,p. 7612-7622, 2007.

BAIRD, C.; CANN, M.; **Química Ambiental**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BALL, D. W.; **Físico-Química**, v. 2, São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

BARAN, W.; MAKOWSKI, A.; WARDAS, W.; The separation of catalyst after photocatalytic reactions conducted in the presence of TiO2/FeCl3/UV. **Chemosphere**, v. 59, p. 853–859, 2005.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. C.; HALENDA, P. P.; The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BECK, I.; BRUHN, R.; GANDRASS, J.; Analysis of estrogenic activity in coastal surface waters of the Baltic Sea using the yeast estrogen screen. **Chemosphere**, v. 63, p. 1870-1879, 2006.

BEEL, K. Y.; WELLS, M. J. M.; TRAEXLER, K. A.; PELLEGRIN M.; MORSE A.; BANDY, J.; Emerging Pollutants. **Water Environment Research**, v. 83, p. 1906-1984, 2011.

BELL, K. Y.; BANDY, J.; FINNEGAN, B. J.; KEEN, O.; MAUTER M. S.; PARKER, A. M.; SIMA, L. C.; STRETZ, H. A.; Emerging Pollutants–Part II: Treatment. **Water Environment Research,** v. 85, p. 2022-2071, 2013.

BELTRÁN, F. J.; OVEJERO, G.; ACEDO, B.; Oxidation of Atrazine in Water by Ultraviolet Radiation Combined with hydrogen Peroxide. **Water Research**, v, 27, p. 1013-1021, 1993.

BELTRÁN, F.; RIVAS, F. J.; MONTERO-DE-ESPINOSA, R.; Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO_2 slurry reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 221–231, 2002.

BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L.; REAL, F. J.; ROLDAN, G.; RODRIGUEZ, E.; Photolysis of model emerging contaminants in ultra-pure water: Kinetics, by-products formation and degradation pathways. **water Research**, v. 47, p. 870-880, 2013.

BENSEÑOR, I. M. To use or not to use dipyrone? Or maybe, Central Station versus ER? That is the question… **São Paulo Medical Journal - Revista Paulista de Medicina**, v. 119, p. 190-191, 2001.

BERANEK, R.; KISCH, H.; Tuning the optical and photoelectrochemical properties of surface-modified TiO_2-Supplementary Information. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 7, p. 40-8, 2008.

BERGER, P.; ADELMAN, N. B.; BECKMAN, K. J.; CAMPBELL, D. J.; ELLIS, A. B.; LISENSKY, G. C.; Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n. 7, p. 943-948, 1999.

BERNARDO, L.; DANTAS, A. B.; **Métodos e técnicas de tratamento de água.** São Carlos: Rima, v.2, 2005.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M.; Pharmaceutical Drugs in the Environment. **Química Nova**, v. 26, p. 523-530, 2003.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M.; Endocrine Disrupters in the Environment: Part 1 - Effects and Consequences. **Química Nova**, v. 30, p. 651-666, 2007.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CARLOS, L.; MÁRTIRE, D. O.; GONZALEZ, M. C.; GOMIS, J.; BERNABEU, A.; AMAT, A. M.; ARQUES, A.; Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances. **Water Research**, v. 4 6, p. 4732-4740, 2012.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A.; Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33–177, 2004.

CHEN, C.; CHEN, Y.; Fe_3O_4/TiO_2 Core/Shell Nanoparticles as Affinity Probes for the Analysis of Phosphopeptides Using TiO_2 Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**. v, 77, n. 18, p. 5912-5919, 2005.

CHEN, D.; RAY, A. K.; Photodegradation Kinetics if 4-nitrophenol in TiO_2 Suspension. **Water Research**, v. 32, p. 3223-3234, 1998.

CHEN, F.; XIE, Y.; ZHAO, J.; LU, G.; Photocatalytic degradation of dyes on magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation. **Chemosphere**, v. 44, p. 1159-1168, 2001.

CHEN, Z.; PAVELIC, P.; DILLON, P.; NAIDU, R.; Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection. **Water Research**, v. 36, p. 4830-4838, 2002.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C.; Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

COELHO, A. D.; SANS, C.; AGÜERA, A.; GÓMEZ, M. J.; ESPUGLAS, S.; DEZOTTI, M.; Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 3572–3578, 2009.

CORNELL, R. W.; SCHUWERTMANN, U.; 2003. **The Iron Oxides**. Weinheim: VCH, 2003.

CORONADO, J. M.; MAIRA, A. J.; MARTÍNEZ-ARIAS, CONESA, J. C.; SORIA, J.; EPR study of the radicals formed upon UV irradiation of ceria-based photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 150, p. 213–221, 2002.

DASTON, G. P.; COOK, J. C.; KAVLOCK, R. J.; Uncertainties for Endocrine Disrupters: Our View on Progress. **Toxicological Sciences**, v. 74, p. 245–252, 2003.

DE LA CRUZ, N.; ESQUIUS, L.; GRANDJEAN, D.; MAGNET, A.; TUNGLER, A.; ALENCASTRO, L. F.; PULGARÍN, C.; Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H_2O_2 and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant. **Water Research**, v. 47, p. 5836-5845, 2013.

DERRINGER, G.; SUICH, R.; Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v.12, n. 4, p. 214-219, 1980.

DING, Z.; AKI, S. N. V. K.; ABRAHAM, M. A.; Catatytic Supercritical Water Oxidation: Phenol Conversion and Product Selectivity. **Environmental Science and Technology**, v. 29, 2748-2753, 1995.

DONG, X.; MOU, X.; MA, H.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; SUN, W.; MA, C.; XUE, M.; Preparation of CdS–TiO2/Fe3O4 photocatalyst and its photocatalytic properties. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 66, p. 231–237, 2013.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradation of Emergent Pollutants by Fenton and Photo-Fenton Processes. **Química Nova**, v. 35, p. 1381-1387, 2012.

ELLIS, J. B.; Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. **Environmental Pollution**, v. 144, p. 184-189, 2006.

EPA - United States Environmental Protection Agency. **Contaminant Candidate List 3 - CCL**. Disponível em: <http://water.epa.gov/scitech/drinkingwater/dws/ccl/ccl3.cfm.> Acesso em 09 de abril de 2014.

ERGÜN, H.; FRATTARELLI, D. A. C.; ARANDA, J. V.; Characterization of the role of physicochemical factors on the hydrolysis of dipyrone. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 35, p. 479–487, 2004.

ESCHER, B.I.; FENNER, K.; Recent Advances in Environmental Risk Assessment of Transformation Products. **Environmental Science & Technology***,* v. 45, p. 3835–3847, 2011.

ESPUGLAS, S.; BILA, D. M.; KRAUSE, L. G. T.; DEZOTTI, M.; Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 631–642, 2007.

FAN, X.; TAO, Y.; WANG, L.; ZHANG, X.; LEI, Y.; WANG, Z.; NOGUCHI, H.; Performance of an integrated process combining ozonation with ceramic membrane ultra-filtration for advanced treatment of drinking water**. Desalination**, v. 335, p. 47–54, 2014.

FANG, K. T.; The uniform design: application of number-theoretic methods in experimental design. **Acta Mathematicae Applicatae Sinica**, v. 3, p. 363–372, 1980.

FANG, K.; LIN, K. J.; Uniform Experimental Designs and their Applications in Industry, **Handbook of Statistics**, v. 22, p. 131-170 ,2003.

FELDMANN, D. F.; ZUEHLKE, S.; HEBERER, T.; Occurrence, fate and assessment of polar metamizole (dipyrone) residues in hospital and municipal wastewater. **Chemosphere**, v. 71, p. 1754–1764, 2008.

FERNANDEZ, M. A., LIMAVERDE, A. M., CASTRO, I. B.; ALMEIDA, A. C. M.; WAGENE, A. L. R.; Ocorrência de Imposex em *Thais Haemastoma*: Possíveis Evidências e Contaminação Ambiental Por Compostos Organotínicos no Rio De Janeiro e em Fortaleza, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, v.18, n. 2, p.463-476, 2002.

FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; BLANCO, S.; MALATO, S.; NIEVES, F. J.; Application of the colloidal stability of TiO_2 particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. **Water Research**, v. 37, p. 3180–3188, 2003.

FIELD, J. A.; JOHNSON, C. A.; ROSE, J. B.; Special Issue on Emerging Contaminants. **Environmental Science & Technology**, v. 40**,** p. 7122–7450, 2006.

FIELD, J. A.; JOHNSON, C. A.; ROSE, J. B.; What is ″emerging″? **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 7105−7105, 2006.

FILHO, R. W. R.; ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M.; Sexual estrogenic hormones: bioactive contaminants. **Química Nova**, v. 29, p. 817-822, 2006.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P.; New Trends for Treatment of Industrial Effluents Containing Organochloride Species. **Química Nova**, v. 23, p. 504-511, 2000.

FOX, M. A.; DULAY, M. T.; Heterogeneous Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 341-357, 1993.

GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.; FAVA, F.; Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, in press, 2014.

GEBHARDT, W.; SCHRÖDER, H. F.; Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. **Journal of Chromatography A**, v. 1160, p. 34–43, 2007.

GHISELLI, G. Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas: Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal (PFHP). (Tese de Doutorado em Química Analítica) – Universidade de Campinas, 2006.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F.; Endocrine Disruptors in the Environment**. Química Nova**, v. 30, p. 695-706, 2007.

GIRI, A. S.; GOLDER, A. K.; Fenton, Photo-Fenton, H2O2 Photolysis, and TiO2 Photocatalysis for Dipyrone Oxidation: Drug Removal, Mineralization, Biodegradability, and Degradation Mechanism. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 1351−1358, 2014.

GLASSMEYER, S. T.; KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; Occurrence and Analysis of Pharmaceuticals in the Environment. In: AGA, D. S. (Ed.). **Fate of Pharmaceuticals in the Environment and in Water Treatment Systems**. Boca Raton: CRS Press. Cap. 1, p. 3-51, 2008.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B.; A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501–551, 2004.

GÓMEZ, M. J.; BUENO, M. J. M; LACORTE, S.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A.; Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. **Chemosphere**, v. 66, p. 993–1002, 2007.

GÓMEZ, M.; SIRTORI, C.; MEZCUA, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A.; Photodegradation study of three dipyrone metabolites in various water systems: Identification and toxicity of their photodegradation products. **Water Research**, v. 42, p. 2698 – 2706, 2008.

GONÇALVES, E. S.; Ocorrência e distribuição de fármacos, cafeína e bisfenol-A em alguns corpos hídricos no Estado do Rio de Janeiro. (Tese de Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Universidade Federal Fluminense, 2012.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A.; **Ozonation of water and waste water.** Weinheim: Wiley-vch, 2000.

GRACIA, R.; CORTES, S.; SARASA, J.; ORMAD, P.; OVELLEIRO, J. L.; TiO_2-catalysed Ozonation of Raw Ebro River Water. **Water. Research**, v. 34, p. 1525-1532, 2000.

GRIEKEN, R. E. V.; MARKOWICZ, A. A.; **Handbook of X-Ray Spectrometry**. New York: Marcel Dekker, Inc. 2 ed., v. 29, 2002.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M.; Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, p. 3995–4021, 2005.

GYENGE-SZABÓ, Z.; SZOBOSZLAI, N.; FRIGYES, D.; ZÁRAY, G.; MIHUCZ, V. G. Monitoring of four dipyrone metabolites in communal wastewater by solid phase extraction liquid chromatography electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 90, p. 58– 63, 2014.

HAGMAN, M.; HEANDER, E.; JANSEN, J. L. C.; Advanced Oxidation of Refractory Organics in Leachate - Potential Methods and Evaluation of Biodegradability of the Remaining Substrate. **Environmental Technology***,* v. 29, p. 941-946, 2008.

HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. M.C.; **Free Radicals in Biology and Medicine**, 4ª ed., Oxford University Press Inc., New York, 2007.

HARDING, A. K.; DASTON, G. P.; BOYD, G. R.; LUCIER, G. W.; SAFE, S. H.; STEWART, J.; TILLIT, D. E.; KRAAK, G. V. D.; Endocrine Disrupting Chemicals Research Program of the U.S. Environmental Protection Agency: Summary of a Peer-Review Report. **Environmental Health Perspectives**, v. 114, p. 1276-1282, 2006.

HE, Q.; ZHANG, Z.; XIONG, J.; XIONG, Y. XIAO, H.; A novel biomaterial—Fe_3O_4:TiO_2 core-shell nano particle with magnetic performance and high visible light photocatalytic activity. **Optical Materials**, v. 31, p. 380–384, 2008.

Heberer, T.; Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, p. 5–17, 2002.

HENSCHEL, K. -P.; WENZEL, A.; DIEDRICH, M.; FLIEDNER, A.; Environmental Hazard Assessment of Pharmaceuticals. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 25, p. 220–225, 1997.

HEWER, T.; L.; R.; SOUZA, E. C. C.; MARTINS, T. S.; MUCCILLO, E. N. S.; FREIRE, R. S.; Influence of neodymium ions on photocatalytic activity of TiO_2 synthesized by sol–gel and precipitation methods. Journal **of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.336, p.58-63, 2011.

HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANNT, D. W.; Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.

HOMEM, V.; SANTOS, L.; Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 2304-2347, 2011.

IARC, INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**. vol. 21, 2007.

IKEHATA, K.; NAGHASKAR, N. J.; EL-DIN, M. G.; Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. **Ozone: Science and Engineering**, v. 28, p. 353-414, 2006.

IKHLAQ, A.; BROWN, D. R.; KASPRZYK-HORDERN, B.; Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 154–155, p. 110–122, 2014.

JARDIM, W.; Água de 20 capitais tem 'contaminantes emergentes'. **Jornal da Unicamp**, n. 576, 2013. Entrevista concedida a Carlos Orsi.

JEONG, U.; TENG, X.; WANG, Y.; YANG, H.; XIA, Y.; Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications. **Advanced Materials**, v. 19, p. 33–60, 2007.

JING, J.; LI, J.; FENG, J.; LI, W.; YU, W. W.; Photodegradation of quinoline in water over magnetically separable Fe_3O_4/TiO_2 composite photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 355–360, 2013.

JOLIVET, J.; CHANÉAC, C.; TRONC, E.; Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. **Chemical Communication**, p. 481–487, 2004.

JONES, O. A. H.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J. N.; The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilising activated sludge treatment. **Environmental Pollution**, v. 145, 738-744, 2007.

JORGENSEN, S. E.; HALLING-SORENSEN, B.; Drugs in the environment; **Chemosphere**, v. 40, 691-699, 2000.

JOSS, A.; ZABCZYNSKI, S.; GÖBEL, A.; HOFFMANN, B.; LÖFFLER, D.; MCARDELL, C, S.; TERNES, T. A.; THOMSEN, A.; SIEGRIST, H.; Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. **Water Research**, v. 40, p. 1686–1696, 2006.

JÚNIOR, A. P. **Saneamento, Saúde e Ambiente** (Coleção Ambiental). Barueri: Manole, 2005.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M.; Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 12, p. 27–47, 2014.

KANG, Y. S.; RISBUD, S.; RABOLT, J. F.; STROEVE, P.; Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe_3O_4 and γ-Fe_2O_3 Particles. **Chemistry of Materials**, v. *8*, p. 2209-2211, 1996.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓLEK, M.; NAWROCKI, J.; Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 639–669, 2003.

KIM, D. K.; ZHANG, Y.; VOIT, W.; RAO, K. V.; MUHAMMED, M.; Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, p. 30-36, 2001,

KOSJEK, T.; HEATH, E.; Applications of mass spectrometry to identifying pharmaceutical transformation products in water treatment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, p. 807-820; 10, 2008

KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. R.; DURAN, N.; Construção e Otimização de um Sistema para Produção e Aplicação de Ozônio em Escala de Laboratório. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 425-428, 1999.

KUSTER, M.; AZEVEDO, D. A.; LÓPEZ DE ALDA, M. J.; AQUINO NETO, F. R.; BARCELÓ, D.; Analysis of phytoestrogens, progestogens and estrogens in environmental waters from Rio de Janeiro (Brazil). **Environment International**, v. 35, p. 997–1003, 2009.

KWON, S.; SHINODA, K.; SUZUKI, S.; WASEDA, Y.; Influence of silicon on local structure and morphology of γ-FeOOH and α-FeOOH particles. **Corrosion Science**, v. 49, p. 1513–1526, 2007.

LAAT, J. D.; LE, G. T.; LEGUBE, B.; A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H2O2 and organic compounds by Fe(II)/H_2O_2 and Fe(III)/H_2O_2. **Chemosphere**, v. 55, p. 715–723, 2004.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M.; Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, *v.* 93, p 671-698, 1993.

LI, W. C.; Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. **Environmental Pollution**, v. 187, p. 193-201, 2014.

LI, W. C.; YE, Q.; GAN, J.; Degradation and transformation products of acetaminophen in soil. **Water Research**, v. 49, p. 44-52, 2014.

LIANG, Y.; FANG, K.; XU, Q.; Uniform design and its applications in chemistry and chemical engineering. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 58, p. 43-57, 2001.

LINDSEY, M. E.; TARR, M. A.; Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. **Chemosphere**, v. 41, p. 409-417, 2000.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. J.; Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 1995, p. 735-758, 1995.

LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; SHORE, L.; WENZEL, A.; Endocrine Disruptors in the Environment. **Pure and Applied Chemistry**, v. 75, p. 631–681, 2003.

LIOTAA, L. F.; GRUTTADAURI, M.; CARLO, D.; PERRINI, G.; LIBRANDO, V.; Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, 588–606, 2009.

LIRIANO-JORGE, C. F.; SOHMEN, U.; ÖZKAN, A.; GULYAS, H.; OTTERPOHL, R.; TiO2 Photocatalyst Nanoparticle Separation: Flocculation in Different Matrices and Use of Powdered Activated Carbon as a Precoat in Low-Cost Fabric Filtration. **Advanced Materials Science and Engineering**, v. 2014, 12 p., 2014.

LODDO, V.; MARCI, G.; PALMISANO, L.; SCLAFANI, A.; Preparation and characterization of A1203 supported TiO_2 catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium**. Materials Chemistry and Physics**, v. 53, p. 217-224, 1998.

LOU, X. W.; ARCHER, L. A.; A General Route to Nonspherical Anatase TiO_2 Hollow Colloids and Magnetic Multifunctional Particles. **Advanced. Materials**, v. 20, p. 1853–1858, 2008.

LU, A.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F.; Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. Angewandte Chemie International Edition**, v.** 46, **p.** 1222–1244**,** 2007**.**

LU, Z.; WANG, G.; ZHUANG, J.; YANG, W.; Effects of the concentration of tetramethylammonium hydroxide peptizer on the synthesis of Fe_3O_4/SiO_2 core/shell nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 278, p. 140–143, 2006.

MAGDEBURG, A.; STALTER, D.; SCHLÜSENER, M.; Evaluating the efficiency of advanced wastewater treatment: Target analysis of organic contaminants and (geno-)toxicity assessment tell a different story. **Water Research**, v. 50, p. 35-47, 2014.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S.; Métodos Emergentes para Aumentar a Eficiência do Ozônio no Tratamento de Águas Contaminadas. **Química Nova**, v.30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MAJEWSKI, P.; THIERRY, B.; Functionalized Magnetite Nanoparticles—Synthesis, Properties, and Bio-Applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 32, p. 203–215, 2007.

MALATO, S.; Removal of Emerging Contaminants in Waste-water Treatment: Removal by Photo-catalytic Processes. **The Handbook of Environmental Chemistry**, v. 5S/2, p. 177-197, 2008.

MANAHAN, S.E.; **Enviromental Chemistry**, 8a ed., CRC Press: Boca Raton, 2005.

MANIERO, M. G.; BILA, D. M.; DEZOTTI, M.; Degradation and estrogenic activity removal of 17β-estradiol and 17α-ethinylestradiol by ozonation and O_3/H_2O_2. **Science of total environmental**, v. 407, p. 105-115, 2008.

MANSOURI, L.; SABELFELD, M.; GEISSEN, S.; BOUSSELMI, L.; Catalytic ozonation of model organic compounds in aqueous solution promoted by metallic oxides. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-12, 2013.

MAROTTA, R.; SPASIANO, D.; SOMMA, I. D.; ANDREOZZI, R.; Photodegradation of naproxen and its photoproducts in aqueous solution at 254 nm: A kinetic investigation. **Water Research**, v. 47, p. 373-383, 2013.

MARQUES, R. R. N.; SAMPAIO, M. J.; CARRAPIÇO, P. M.; SILVA, C. G.; MORALES-TORRES, S.; DRAZIC G.; FARIA, J. L.; SILVA, A. M. T.; Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants. **Catalysis Today**, v. 209, p 108– 115, 2013.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T.; Os Nanomateriais e a Descoberta de Novos Mundos na Bancada do Químico. **Química nova**, v. 35, n. 7, p. 1434-1446, 2012.

MATHESWARAN, M.; BALAJI, S.; CHUNG, S. J.; MOON, I. S.; Studies on cerium oxidation in catalytic ozonation process: A novel approach for organic mineralization. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 1497–150, 2007.

MEFFE, R.; BUSTAMANTE, I.; Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. **Science of The Total Environment**, v.481, p. 280–295, 2014.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P.; Degradation of Residual Pharmaceuticals by Advanced Oxidation Processes. **Química Nova**, v. 32, p. 188-197, 2009.

MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPUGLAS, S.; GIMÉNEZ, J.; Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. **Water Research**, v. 44, p. 589–595, 2010.

MERCANTE, L. A.; MELO, W. W. M.; GRANADA, M.; TROIANI, H. E.; MACEDO, W, A, A, W,; ARDISON, J. D.; VAZ, M. G. F.; NOVAK, M. A.; Magnetic properties of nanoscale crystalline maghemite obtained by a new synthetic route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials,** v. 324, p. 3029–3033, 2012.

MILL, T.; Predicting Photoreaction Rates in Surface Waters. **Chemosphere**, v. 38, p. 1379-1390, 1999.

MITAL, G. S.; MANOJ, T.; A review of TiO_2 nanoparticles. **Chinese Science bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639–1657, 2011.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F.; Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of Brazilian Chemistry**, v. 22, p. 1452-1462, 2011.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F.; VON DER OHE, P. C.; UMBUZEIRO, G. A.; Occurrence and potential risk of triclosan in freshwaters of São Paulo, Brazil—the need for regulatory actions. **Environmental Science and Pollution Research,** v. 21, p. 1850–1858, 2014.

MORAES, S. G.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N.; Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, v. 40, p. 369-373, 2000.

MORAIS, P. C; LIMA, E. C. O.; Técnicas de preparação de nanopartículas magnéticas e fluidos magnéticos. In: DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. (Ed.). **Nanotecnologia. Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Carlos: Artliber Editora Ltda. Cap. 4, p. 83-100, 2006.

NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B.; The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 27–42, 2010.

NIETO, E.; BLASCO, J.; GONZÁLEZ-ORTEGÓN, E.; DRAKE, P.; HAMPEL, M.; Is Atyaephyra desmarestii a useful candidate for lethal and sub-lethaltoxicity tests on pharmaceutical compounds? **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 256– 265, 2013.

OPPENLÄNDER, T.; **Photochemical Purification of Water and Air**. Weinheim: WILEY-VCH, 2003.

PARK, J.; JOO, J.; KWON, S. G.; JANG, Y.; HYEON, T.; Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 4630–4660, 2007.

PARKS, G. A.; The isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. **Chemical Reviews**, v. 65, p. 177-198, 1965.

PEDDIS, D.; CANNAS, C.; MUSINU, A.; PICCALUGA, G.; Magnetism in Nanoparticles: Beyond the Effect of Particle Size. **Chemistry – A European Journal**, v. 15, p. 7822-7829, 2009.

PEIXOTO, A. L. C.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; Degradation of amicarbazone herbicide by photochemical processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 275, p. 54– 64, 2014.

PENG, Z.G.; HIDAJAT, K.; UDDIN, M.S.; Adsorption of bovine serum albumin on nanosized magnetic particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271. p. 277-283, 2004.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLIMA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPUGLAS, S.; Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219–256, 2004.

PEREIRA, A. V.; PENCKOWSKI L.; VOSGERAU, M.; SASSÁ, M. F.; Spectrophotometric Determination of Metamizole in Pharmaceutical Formulations by Flow Injection Triiodide Generation. **Química Nova**, v. 25, p. 553-557, 2002.

PEREIRA, R. O.; POSTIGO, C.; ALDA, M. L.; DANIEL, L. A.; BARCELÓ, D.; Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. **Chemosphere**, v. 82, 789–799, 2011.

PÉREZ-ESTRADA, L. A.; MALATO, S.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs Identification of intermediate products and toxicity assessment. **Catalysis Today**, v. 129, 207–214, 2007.

PÉREZ, S.; BARCELÓ, D.; Application of advanced MS techniques to analysis and identification of human and microbial metabolites of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, 6, 2007.

PETROVIC, M.; GONZALES, S.; BARCELÓ, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, p. 685-696, 2003.

PIRKANNIEMI, K.; SILLAMPÄÄ, M.; Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. **Chemosphere**, v. 48, p 1047–1060, 2002.

QUINÕNES, D. H.; REY, A.; ÁLVAREZ, P. M.; BELTRÁN, J. F.; PLUCINSKI, P. K.; Enhanced activity and reusability of TiO_2 loaded magnetic activated carbon for solar photocatalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 96–106, 2014.

RAZAVI, B.; ABDELMELEK, S. B.; SONG, W.; O'SHEA, K.; COOPER, W. J.; Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Water Research**, v. 4 5, p. 625-631, 2011.

REFAIT, PH.; ABDELMOULA, M.; GÉNIN, J. M. R. Mechanisms of Formation and Structure of Green Rust One in Aqueous Corrosion of Iron in the Presence of Chloride Ions. **Corrosion Science**, v. 39, n. 8, p. 1547-1560, 1998.

RICHARDSON, M. L.; BOWRON, J. M.; The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v.37, p. 1-12, 1985.

RIDI, F.; BONINI, M.; BAGLIONI, P.; Magneto-responsive nanocomposites: Preparation and integration of magnetic nanoparticles into films, capsules, and gels. **Advances in Colloid and Interface Science**, in press, 2013.

RIEBEL, A. H.; ERICKSOS, R. E.; ABSHIRE, C. J.; BAILE, P. S.; Ozonation of Carbon-Nitrogen Double Bonds. I. Nucleophilic Attack of Ozone. **Journal of the American Chemical** Society, v. 82, p. 1801-1807, 1960.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCIA, M. Á.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R.; Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, 1268–1287, p. 2013.

RIZZO, L.; MERIC, S.; GUIDA, M.; KASSINOS, D.; BELGIORNO, V.; Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. **Water Research**, v. 43, p. 4070 – 4078, 2009.

ROBLES-MOLINA, J.; GILBERT-LÓPEZ, B.; GARCIA-REYES, J. F.; MOLINA-DÍAZ, A.; Monitoring of selected priority and emerging contaminants in the Guadalquivir River and other related surface waters in the province of Jaén, South East Spain. **Science of the Total Environment**, v. 479–480, p. 247–257, 2014.

RODGER-GRAY, T.P., JOBLING, S., KELLY, C., MORRIS, S.; BRIGHTY, G.; WALDOCK, M. J.; SUMPTER, J.; TYLER, C. R.; Exposure of Juvenile Roach (*Rutilus rutilus*) to Treated Sewage Effluent

Induces Dose-Dependent and Persistent Disruption in Gonadal Duct Development. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 462-470, 2001.

RODRÍGUEZ, A.; MUÑOZ, I.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CARBAJO, J. B.; MARTÍNEZ, M. J.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; GARCÍA-CALVO, E.; ROSAL, R. Environmental optimization of continuous flow ozonation for urban wastewater reclamation. **Science of the Total Environment**, v. 437, p. 68–75, 2012.

ROSSI, L. M.; VONO, L. L. R.; SILVA, F. P.; KIYOHARA, P. K.; DUARTE, E. L.; MATOS, J. R.; A magnetically recoverable scavenger for palladium based on thiol-modified magnetite nanoparticle. **Applied Catalysis A: General**, v. 330, p. 139–144, 2007.

ROUTLEDGE, E.; SUMPTER, J. P.; Estrogenic Activity of Surfactants and Some of Their Degradation Products Assessed Using a Recombinant Yeast Screen. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 15, p. 241–248, 1996.

SAGGIORO, E. M.; OLIVEIRA, A. S.; PAVESI, T.; TOTOTZINTLE, M. J.; MALDONADO, M. I.; CORREIA, F. V.; MOREIRA, J.; Solar CPC pilot plant photocatalytic degradation of bisphenol A in waters and wastewaters using suspended and supported-TiO_2. Influence of photogenerated species. **Environmental Science and Pollution Research**, in press, 2014.

SCHERER, C.; NETO, A. M. F.; Ferrofluids: Properties and Applications. **Brazilian Journal of Physics**, v. 35, n. 3A, p. 718-727, 2005.

SELLONI, A.; Anatase shows its reactive side. **Nature materials**, v. 7, p. 613-615, 2008.

SENA, M. M.; FREITAS, C. B.; SILVA, L. C.; PÉREZ, C. N.; PAULA, Y. O.; Silmultaneous Spectrophotometric Determination of Paracetamol and Ibuprofen in Pharmaceutical Formulations by Multivariate Calibration. **Química Nova**, v. 30, p. 75-79, 2007.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T, L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A**.; Química Inorgânica**, 4º ed., São Paulo: Bookman, 2008.

SING, K. S. W.; (EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.; Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; **Princípios de Análise Instrumental**, 5º ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOAREZ, P. I.; ALVEZ, A. M. R.; PEREIRA, L. C. J.; COUTINHO, J. T.; FERREIRA, I. M. M.; NOVO, C. M. M.; BORGES, J. P. M. R.; Effects of surfactants on the magnetic properties of iron oxide colloids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 419, p. 46–51, 2014.

SOCRATES, G.; **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies**. New York: Copyright, 2001.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F.; Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue. **Water Air Soil Pollut**, v. 206, p. 57–67, 2010.

SODRÉ, F. F.; PESCARA, I. C.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F.; Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 92–98, 2010.

SOEIRA, L. S.; FREIRE, R. S.; Catalytic ozonization: a new approach to the treatment of wastewater. In: **Ozone depletion, chemistry and impacts**. Hauppauge: Nova Science Publishers, Inc., 2009.

SOTO, A. M.; SONNENSCHEIN, C.; CHUNG, K. L.; FERNANDEZ, M. F.; OLEA, N.; SERRANO, F. O.; The E-SCREEN Assay as a Tool to Identify Estrogens: An Update on Estrogenic Environmental Pollutants. **Environmental Health Perspectives**, v. 103, p. 113-122, 1995.

SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; ALPENDURADA, M. F.; Suspended TiO2-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199 , p. 301–309, 2012.

STAEHELLD, J.; HOIGNÉ, J.; Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions **Environmental Science & Technology,** v. 79, p. 1206-1213, 1985.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association (APHA). The American Water Works Association (AWWA). Water Environment Federation (WEF), 2003.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W.; Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v.225, p. 135-141, 1999.

SWADDLE, T. W.; OLTMAN, P.; Kinetics of the magnetite-maghemite-hematite transformation, with special reference to hydrothermal systems. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 58, p. 1763–1772, 1980.

SZABÓ, R. K.; MEGYERI, C.; ILLÉS, E.; GADJA-SCHRANTZ, K.; MAZELLIER, P.; DOMBI, A.; Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 84, p. 1658–1663, 2011.

TEJA, A. S.; KOY, P.; Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 55, p. 22-45, 2009.

TELLES, D. D. **Ciclo Ambiental da Água: da chuva à gestão**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2013.

TERNES, T. A.; Occurrence of Drugs in German Sewage treatment Plants and Rivers. **Water Research**, v. 32, p. 3245–3260, 1998.

TERNES, T. A.; KRECKEL, P.; MUELLER, J.; Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - II. Aerobic batch experiments with activated sludge. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 91-99, 1999.

TERNES, T. A.; STUBER, J. ; HERRMAN, N. ; MCDOWELL, D.; RIED, A.; KAMPMANN, M.; TEISER, B. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? **Water Research,** v. 37, p. 1976-1982, 2003.

The Merck Index An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 12th ed., Merck Research Laboaratories Division of Merck & CO., Inc., 1996.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S.; Contamination of waters by BTXs and processes used in the remediation of contaminated sites. **Química Nova**, v. 27, p. 441.446, 2004.

TUNDISI, J. G. **Água no século XXI: Enfrentando a escassez**. São Carlos: Rima, 2003.

VÉKÁS, L.; BICA, D.; AVDEEV, M.; Magnetic nanoparticles and concentrated magnetic nanofluids: Synthesis, properties and some applications. **China Particuology**, v. 5, p. 43–49, 2007.

VENIERI, D.; FRAGGEDAKI, A.; KOSTADIMA, M.; CHATZISYMEON, E.; BINA, V.; ZACHOPOULOS, A.; KIRIAKIDIS, G.; MANTZAVINOS, D.; Solar light and metal-doped TiO_2 to eliminate water-transmittedbacterial pathogens: Photocatalyst characterization and disinfectionperformance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 154–155, p. 93–101, 2014,

VIENO, N. M.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L.; Seasonal Variation in the Occurrence of Pharmaceuticals in Effluents from a Sewage Treatment Plant and in the Recipient Water**. Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 8220-8226, 2005.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.

WANG, Y.; FANG, K. T. A note on uniform distribution and experimental design, **Chinese Science Bulletin**, v. 26, p. 485–489, 1981.

WANG, C.; YIN, L.; ZHANG, L.; KANG, L.; XIANFEN, W.; GAO, R.; Magnetic (γ-Fe_2O_3@SiO_2)*n*@TiO_2 Functional Hybrid Nanoparticles with Actived Photocatalytic Ability. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 4008–4011, 2009.

WANG, Y.; CHEN, K.; CHE, C; Combined catalytic ozonation and membrane system for trihalomethane control. **Catalysis Today**, v. 216, p. 261– 267, 2013.

WATTS, R. J.; KONG, S.; LEE, W.; Sedimentation and Reuse of Titanium Dioxide: Application to Suspended Photocatalyst Reactors. **Journal of Environmental Engineering**, v.121, p. 730-735, 1995.

WEI, Z.; XIAO, C.; ZENG, W.; LIU, J.; Magnetic properties and photocatalytic activity of $La_{0.8}Ba_{0.2}Fe_{0.9}Mn_{0.1}O_{3-\delta}$ and $LaFe_{0.9}Mn_{0.1}O_{3-\delta}$. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 370, p. 35–43, 2013.

WELLER, M. T.; **Inorganic Materials Chemistry**. New York: Oxford University Press Inc., 1994.

WELLS, M. J. M.; FONO, L. J.; PELLEGRIN, M.; Emerging Pollutants. **Water Environment Research,** v. 79, p. 2192-2209; 2007.

WELLS, M. J. M.; PELLEGRIN, M.; MORSE, A.; BELL, K. Y.; FONO, L. J.; Emerging Pollutants**. Water Environment Research**, v. 80, p.2026-2057 , 2008.

WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E.; Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 6649-6663, 2005.

Wu, S; Zhang, L; Chen, J.; Paracetamol in the environment and its degradation by microorganisms. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 96, p. 875-884, 2012.

XIA, H.; FOO, P.; YI, J.; Water-Dispersible Spherically Hollow Clusters of Magnetic Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 2442–2451, 2009.

XU, Q.; LIANG, Y.; FANG, K. The effects of different experimental designs on parameter estimation in the kinetics of a reversible chemical reaction **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, vol. 52, p. 155-166, 2000.

YANG, H. G.; LIU, G.; QIAO, S. Z.; SUN, C. H.; JIN, Y. G.; SMITH, S. C.; ZOU, J.; CHENG, H. M.; LU, G. Q.; Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO_2 Nanosheets with Dominant {001} Facets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 4078-4083, 2009.

YANHUI, A. JINGJING, X.; DEGANG, F.; LONG, B.; CHUNWEI, Y.; Deposition of anatase titania onto carbon encapsulated magnetite nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 19, 6pp, 2008.

ZENG, L.; REN, W.; XIANG, L.; ZHENG, J.; CHEN, B.; WU, A.; Multifunctional Fe3O4–TiO2 nanocomposites for magnetic resonance imaging and potential photodynamic therapy. **Nanoscale**, v. 5, p. 2107–2113, 2013.

ZEPP, R. G.; SCHIOTZHAUER, P. F.; SLINK, R. M.; Photosensitized Transformations Involving Electronic Energy Transfer in Natural Waters: Role of Humic Substances. **Environmental Science Technology**, v. 19, p. 74-81, 1985.

ZHAO, L.; ZHANG, H.; TANG, J.; SONG, S.; CAO, F.; **Materials Letters**, v. 63, p. 307–309, 2009.

ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; FANELLI, R.; REITANO, G.; BAGNATI, C.; CHIABRANDO, C.; POMATI, F.; ROSETTI, C.; CALAMARI, D.; Pharmaceuticals in the Environment in Italy: Causes, Occurrence, Effects and Control. **Environmental Science and Pollution Research**, v. *1*3, p. 15–21, 2006.