

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM

GÉCICA CARDOSO BELLETTINI

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA
DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA OBTIDAS POR
PRECIPITAÇÃO CONTROLADA

CRICIÚMA, 2021

GÉCICA CARDOSO BELLETTINI

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA
DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA OBTIDAS POR
PRECIPITAÇÃO CONTROLADA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal Bó.

CRICIÚMA, 2021.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

B442s Bellettini, Gécica Cardoso.

Síntese, caracterização e atividade
fotocatalítica de nanopartículas de magnetita
obtidas por precipitação controlada / Gécica
Cardoso Bellettini. - 2021.

[117] p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do
Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma,
2021.

Orientação: Adriano Michael Bernardin.

Coorientação: Alexandre Gonçalves Dal Bó.

1. Nanopartículas. 2. Magnetita. 3. Síntese

Bibliotecária Elisângela Just Steiner - CRB 14/1576

Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Gécica Cardoso Bellettini

Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de nano magnetita obtida por precipitação controlada.

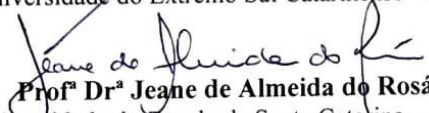
Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 20 de dezembro de 2021.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Kétner Bendo Demétrio
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Michael Peterson
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Jeane de Almeida do Rosário
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC

Dedico este trabalho aos meus pais Aloir e Adelir,
pela educação, ensinamentos, motivação e amor.
Aos meus avós Algemiro e Jandira (in memoriam)
por todo amor, carinho e sabedoria.
Ao meu noivo, Jose Antônio, pelo amor, incentivo
e compreensão.
Eu amo muito vocês!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda a força, saúde, sabedoria e proteção, para seguir com os meus sonhos.

Aos meus pais Aloir Bellettini e Adelir Cardoso Bellettini pelos princípios e educação que me foram passados. Por todo apoio, amor, carinho, compreensão, conselhos e motivação durante todos meus anos de vida e em especial nesta jornada.

Ao meu irmão Lucas Cardoso Bellettini, pelo carinho, conversas e momentos de descontração.

Ao meu noivo José Antônio de Souza Pinto por sempre acreditar em mim, me incentivar e estar sempre ao meu lado me dando ânimo, por todo seu amor, carinho, paciência e compreensão em todos os momentos.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin e Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal Bó, por todo acompanhamento, tempo disponibilizado e contribuições para o desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigada por acreditar nesta pesquisa.

A equipe do GMC, Mariana de Souza Pereira, Renata Benetti, Rafaela Mendes, Fábio Elyseu por todas as conversas, companhia e apoio.

A todos que realizaram as análises estruturais que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

A empresa Centrais Elétricas de Santa Catarina, CELESC, e ao programa UNIEDU/FUMDES pós-graduação pelo apoio financeiro.

RESUMO

A nanotecnologia é um campo em crescente desenvolvimento. Um dos materiais nanoestruturados mais estudados são os óxidos de ferro, possibilitando a obtenção de nanopartículas de magnetita, utilizada em diversas aplicações. Como fotocatalisador, as nanopartículas de magnetita destacam-se devido à sua superfície altamente reativa e sua propriedade superparamagnética, promovendo fácil recuperação e reutilização do catalisador. Desta forma, estão entre os materiais mais utilizados nos Processos Oxidativos Avançados (POAs), em especial no sistema foto-Fenton heterogêneo. Uma das formas de se obter nanopartículas de magnetita é por meio de síntese inorgânica, por métodos distintos. Este trabalho teve por objetivo sintetizar magnetita pelo método de precipitação controlada e utilizá-la como fotocatalisador na degradação dos poluentes azul de metileno, rodamina B, 2,4-D e paracetamol, expostos à radiação ultravioleta e visível pelo sistema foto-Fenton heterogêneo. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por DRX, FTIR, TGA/DSC, BET, Potencial Zeta, VSM, MEV/EDS e TEM. Posteriormente foram realizados testes de atividade fotocatalítica sob radiação UV-A e visível, com o intuito de verificar a eficiência de degradação dos poluentes selecionados. Os resultados mostram que a síntese pelo método de precipitação controlada é eficiente, conseguindo obter partículas com tamanhos inferiores a 20 nm, com morfologia predominantemente esférica. Os resultados dos testes de atividade fotocatalítica sob radiação UV-A comprovam que as amostras sintetizadas possuem eficiência de degradação superior a 95% para o corante azul de metileno, enquanto para o corante rodamina B é observada degradação máxima de 62%. Para o herbicida 2,4-D e para o analgésico a eficiência máxima de degradação foi de 75 e 88%, respectivamente. Os testes realizados sob radiação visível mostram eficiência de degradação para o 2,4-D e para o paracetamol similar aos resultados obtidos em exposição à radiação UV-A. Entretanto, para os corantes a eficiência foi reduzida em comparação com os testes de atividade fotocatalítica radiação UV-A.

Palavras-chave: Nanopartículas; Magnetita; Síntese inorgânica; Foto-Fenton heterogêneo;

ABSTRACT

Nanotechnology is a growing field. One of the most studied nanostructured materials is iron oxides, enabling the production of magnetite nanoparticles that can be used in several applications. As a photocatalyst, magnetite nanoparticles stand out due to their highly reactive surface and their superparamagnetic property, promoting easy recovery and reuse of the catalyst. Therefore, they are among the most used materials in Advanced Oxidative Processes (AOPs), especially in the heterogeneous photo-Fenton system. One way to obtain magnetite nanoparticles is the inorganic synthesis by different methods. This work aimed to synthesize magnetite by the controlled precipitation method and use it as a photocatalyst in the degradation of methylene blue, rhodamine B, 2,4-D and paracetamol under ultraviolet and visible radiation by the heterogeneous photo-Fenton method. The synthesized samples were characterized by XRD, FTIR, TGA/DSC, BET, Zeta Potential, VSM, SEM/EDS and TEM. Subsequently, photocatalytic activity tests were carried out under UV-A and visible radiation, in order to verify the efficiency of degradation of selected pollutants. The results show that the synthesis by the controlled precipitation method was efficient, resulting in particles with sizes smaller than 20 nm, with predominantly spherical morphology. The results of the photocatalytic activity tests under UV-A radiation prove that the synthesized samples have a degradation efficiency greater than 95% for the methylene blue dye, while for the rhodamine B dye a maximum degradation of 62% is observed. For the herbicide 2,4-D and for the analgesic paracetamol, the maximum degradation efficiency was 75 and 88%, respectively. Tests performed under visible radiation show degradation efficiency for 2,4-D and paracetamol similar to the results obtained in exposure to UV-A radiation. However, for the dyes, the efficiency was reduced compared to the tests of photocatalytic activity and UV-A radiation.

Keywords: Nanoparticles; Magnetite; Inorganic synthesis; Photo-Fenton heterogeneous; Methylene blue; Rhodamine B; 2,4-D; Acetaminophen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura do espinélio invertida da magnetita (a) e sítios de coordenação (b)	31
Figura 2: Representação esquemática dos momentos magnéticos para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em Fe_3O_4	33
Figura 3: Comportamento de magnetização de materiais ferrimagnéticos quando sujeitos a um campo magnético externo (H).	34
Figura 4: Variação da coercividade em função do tamanho da partícula	35
Figura 5: Métodos de produção de nanopartículas: “top down” e “bottom up”.	36
Figura 6: Mecanismo fotocatalítico do sistema foto-Fenton heterogêneo	41
Figura 7: Estrutura molecular do corante azul de metileno	43
Figura 8: Estrutura molecular do corante rodamina B	44
Figura 9: Estrutura molecular do herbicida 2,4-D	46
Figura 10: Estrutura molecular do analgésico paracetamol	47
Figura 11: Fluxograma das atividades realizadas	49
Figura 12: Difrátogramas de raios X das amostras sintetizadas	58
Figura 13: Gráficos de TGA/DSC das amostras sintetizadas	61
Figura 14: Espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier para as amostras sintetizadas	63
Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura para as amostras sintetizadas.	66
Figura 16: Região estudada para verificar a composição química em percentual mássico das amostras 4 (1) e 9 (2)	67
Figura 17: Análise por TEM para as amostras 4 (A,B), 5 (C,D) e 9 (E,F)	68
Figura 18: Potencial Zeta das amostras sintetizadas em função do pH	70
Figura 19: Análise de magnetometria das amostras sintetizadas	72
Figura 20: Curva C/C_0 versus tempo para adsorção, fotólise, fotocatalise homogênea e fotocatalise heterogênea (sem o uso de H_2O_2) utilizando o corante Azul de Metileno	76
Figura 21: Curva C/C_0 versus tempo para adsorção, fotólise, fotocatalise homogênea e fotocatalise heterogênea (sem o uso de H_2O_2) utilizando o corante rodamina B	77

Figura 22: Curva C/C_0 versus tempo para adsorção, fotólise, fotocatalise homogênea e fotocatalise heterogênea (sem o uso de H_2O_2) utilizando o agrotóxico 2,4-D	77
Figura 23: Curva C/C_0 versus tempo para adsorção, fotólise, fotocatalise homogênea e fotocatalise heterogênea (sem o uso de H_2O_2) utilizando o analgésico paracetamol	78
Figura 24: Resultados do teste de adsorção e atividade fotocatalítica realizado com o corante azul de metileno sob radiação UV-A. Curva C/C_0 versus tempo para as amostras sintetizadas.....	80
Figura 25: Resultados do teste de adsorção e atividade fotocatalítica realizado com o corante rodamina B sob radiação UV-A. Curva C/C_0 versus tempo para as amostras sintetizadas.....	81
Figura 26: Resultados do teste de adsorção e atividade fotocatalítica realizado com o herbicida 2,4-D sob radiação UV-A. Curva C/C_0 versus tempo para as amostras sintetizadas.....	81
Figura 27: Resultados do teste de adsorção e atividade fotocatalítica realizado com o analgésico paracetamol sob radiação UV-A. Curva C/C_0 versus tempo para as amostras sintetizadas.....	82
Figura 28: Alíquotas retiradas a cada 60 min do processo de degradação para os corantes azul de metileno (A) e rodamina B (B)	84
Figura 29: Resultados do teste de adsorção e atividade fotocatalítica realizado com o corante azul de metileno. Curva C/C_0 versus tempo para as amostras sintetizadas	85
Figura 30: Resultados do teste de adsorção e atividade fotocatalítica realizado com o corante rodamina B. Curva C/C_0 versus tempo para as amostras sintetizadas	85
Figura 31: Resultados do teste de adsorção e atividade fotocatalítica realizado com o 2,4-D. Curva C/C_0 versus tempo para as amostras sintetizadas	86
Figura 32: Resultados do teste de adsorção e atividade fotocatalítica realizado com o paracetamol. Curva C/C_0 versus tempo para as amostras sintetizadas	86
Figura 33: Diagrama de Pareto para a eficiência de degradação de azul de metileno sob radiação UV-A.....	91
Figura 34: Diagrama de Pareto para a eficiência de degradação de rodamina B sob radiação UV-A	91

Figura 35: Diagrama de Pareto para a eficiência de degradação de 2,4-D sob radiação UV-A.....	92
Figura 36: Diagrama de Pareto para a eficiência de degradação de paracetamol sob radiação UV-A	92
Figura 37: Gráficos de superfície de resposta para a degradação do corante azul de metileno sob luz UV-A em função da interação temperatura × razão molar na síntese das NPs.	94
Figura 38: Gráficos de superfície de resposta para degradação de rodamina B em luz UV-A em função das interações temperatura × razão molar e temperatura × agitação na síntese das NPs.....	94
Figura 39: Gráficos de superfície de resposta para degradação de 2,4-D sob luz UV-A em função da interação temperatura × razão molar × agitação na síntese das NPs.....	95
Figura 40: Gráficos de médias para degradação de paracetamol em luz UV-A em função da razão molar na síntese das NPs.....	95
Figura 41: Diagrama de Pareto para a degradação de azul de metileno sob luz visível	101
Figura 42: Gráficos de médias para degradação de azul de metileno sob luz visível em função da velocidade de agitação na síntese das NPs	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Sistemas de processos oxidativos avançados.....	38
Tabela 2: Matriz do planejamento fatorial para a síntese de magnetita com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50
Tabela 3: Valores semiquantitativos para a proporção de fases presentes nas amostras sintetizadas.....	59
Tabela 4: Tamanho médio de cristalito das amostras sintetizadas (nm)	59
Tabela 5: Área superficial aparente das amostras sintetizadas (m^2/g)	64
Tabela 6: Dados de saturação magnética (Ms), campo remanente (Mr) e coercividade (Hc) das amostras sintetizadas	72
Tabela 7: Eficiência na degradação dos poluentes AM e RB em diferentes concentrações de H_2O_2	73
Tabela 8: Eficiência na degradação do herbicida 2,4-D em diferentes concentrações de catalisador e valores de pH.....	74
Tabela 9: Eficiência na degradação do analgésico paracetamol em diferentes concentrações de catalisador e valores de pH	74
Tabela 10: Eficiência na degradação dos poluentes 2,4-D e paracetamol em diferentes concentrações de H_2O_2	75
Tabela 11: Percentual de adsorção para soluções contendo os modelos de poluentes juntamente com o peróxido de hidrogênio, sem ativadores e com o catalisador	78
Tabela 12: Eficiência de degradação para os testes de fotólise, fotocatalise homogênea e fotocatalise heterogênea (sem o uso de H_2O_2)	79
Tabela 13: Percentual de adsorção para soluções contendo os modelos de poluentes juntamente com o peróxido de hidrogênio e catalisador sob radiação UV-A	82
Tabela 14: Eficiência de degradação para as amostras sintetizadas sob radiação UV-A	83
Tabela 15: Eficiência de degradação para as amostras sintetizadas	87
Tabela 16: ANOVA para a síntese das NPs com maior eficiência de degradação de azul de metileno sob radiação UV-A	88
Tabela 17: ANOVA para a síntese das NPs com maior eficiência de degradação de rodamina B sob radiação UV-A.	89

Tabela 18:ANOVA para a síntese das NPs com maior eficiência de degradação de 2,4-D sob radiação UV-A	89
Tabela 19: ANOVA para a síntese das NPs com maior eficiência de degradação de paracetamol sob radiação UV-A	89
Tabela 20: ANOVA para a síntese das NPs com maior eficiência de degradação de azul de metileno sob luz visível.	99
Tabela 21: ANOVA para a síntese das NPs com maior eficiência de degradação de rodamina B sob luz visível.....	99
Tabela 22: ANOVA para a síntese das NPs com maior eficiência de degradação de 2,4-D sob luz visível.....	100
Tabela 23: ANOVA para a síntese das NPs com maior eficiência de degradação de paracetamol sob luz visível.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM = Azul de metileno

BC = Banda de condução

BET = Brunauer-Emmet-Teller

BV = Banda de valência

CEs = Contaminantes emergentes

CELESC = Centrais Elétricas de Santa Catarina

Cl = Cloro

CO₂ = Dióxido carbono

D_c = Diâmetro crítico

DRX = Difração de raios X

DSC = Calorimetria exploratória diferencial

EDS = Espectroscopia de energia dispersiva

E_g = Energia de *band gap* (energia de banda proibida)

FEG = Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

FTIR = Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier

Fe_xO = Óxidos de ferro

FeO = Wüstita

FeO(OH) = Goethita

Fe₂O₃ α = Hematita

Fe₂O₃ γ = Maghemita

Fe₃O₄ = Magnetita

FeSO₄.7H₂O = Sulfato de ferro heptahidratado

FeCl₃.6H₂O = Cloreto de ferro hexahidratado

GMC - Grupo de Materiais Cerâmicos

H₂O₂ = Peróxido de hidrogênio

IGEO = Instituto de Geociências

i-parque - Parque Científico e Tecnológico

LABVALORA = Laboratório de Valorização de Resíduos

LAPPA= Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados

LCME = Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

MNPs = Nanopartículas superparamagnéticas

NH₄OH = Hidróxido de amônia

NPs = Nanopartículas

pH = Potencial hidrogeniônico

POAs = Processos oxidativos avançados

RB = Rodamina B

S = Enxofre

SC = Semicondutor

SENAI = Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

TEM- Microscopia eletrônica de transmissão

TGA = Termogravimetria

UFSC = Universidade Federal de Santa Catarina

UNESC = Universidade do Extremo Sul Catarinense

URGS = Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UV-Vis = Radiação ultravioleta e visível

$h\nu$ = radiação

D_{hkl} = Diâmetro médio dos cristalitos

λ = Comprimento de onda

B = Largura na metade da altura do pico de difração

ζ = Potencial zeta

θ = Ângulo de difração

ξ = Eficiência de degradação

2,4-D = 2,4 diclorofenoxiacético

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS.....	27
2.1 OBJETIVO GERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
3.1 NANOTECNOLOGIA.....	29
3.2 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	29
3.3 NANOPARTÍCULAS DE Fe _x O	30
3.4 MAGNETITA	30
3.5 MAGNETISMO	31
3.6 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DA MAGNETITA	32
3.7 SUPERPARAMAGNETISMO.....	34
3.8 MÉTODOS DE SÍNTESE	35
3.8.1 Método por precipitação controlada.....	37
3.9 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	37
3.10 PROCESSO HETEROGÊNEO	39
3.10.1 Processo foto-Fenton heterogêneo	39
3.11 MODELOS DE POLUENTES.....	42
3.11.1 Corantes	42
3.11.2 Agrotóxicos.....	44
3.11.3 Fármacos	46
4 MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 MATERIAIS	49
4.2 MÉTODOS	49
4.3 CARACTERIZAÇÕES	51
4.3.1 Difração de raios X (DRX)	51
4.3.2 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DSC/TGA)	51
4.3.3 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	52
4.3.4 Determinação da área superficial pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	52

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura MEV e análise por espectroscopia de energia dispersiva EDS.....	52
4.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	52
4.3.7 Potencial Zeta	53
4.3.8 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)	53
4.3.9 Testes de atividade fotocatalítica.....	53
5 RESULTADOS.....	57
5.1 CARACTERIZAÇÕES DAS SÍNTESES	57
5.1.1 Análise de fases por difração de raios X (DRX)	57
5.1.2 Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial (TGA/DSC)	59
5.1.3 Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR):.....	62
5.1.4 Análise de área superficial pelo método de BET:	63
5.1.5 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	64
5.1.6 Análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	66
5.1.7 Análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	67
5.1.8 Potencial Zeta	69
5.1.9 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)	71
5.2 ANÁLISE DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	73
5.2.1 Testes preliminares	73
5.2.2 Atividade fotocatalítica em radiação ultravioleta (UV-A).....	75
5.2.3 Atividade fotocatalítica em radiação visível.....	84
5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	88
5.3.1 Análise de variância – ANOVA (degradação de poluente sob luz UV-A).....	88
5.3.2 Diagrama de Pareto (degradação de poluente sob radiação UV-A)	90
5.3.3 Mapas de contorno (degradação de poluente sob radiação UV-A).....	93
5.3.4 Modelo de regressão (degradação de poluente sob radiação UV-A)	96
5.3.5 Análise de variância – ANOVA (degradação de poluente sob luz visível).....	98
5.3.6 Diagrama de Pareto (degradação de poluente sob luz visível) ...	101
5.3.7 Mapas de contorno (degradação de poluentes sob luz visível) ..	101
5.3.8 Modelo de regressão (degradação de poluente sob luz visível) .	102
CONCLUSÃO	104
SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	106
REFERÊNCIAS.....	108

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma área que tem evoluído ao longo dos anos, com intensa pesquisa devido à sua importância em diversas áreas de aplicação (Maria & Alves, 2012). Uma das áreas de pesquisa de grande relevância atualmente é a produção de nanopartículas de óxidos de ferro (Fe_xO), entre elas a wüstita (FeO), a goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), a hematita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$), a maghemita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$) e a magnetita (Fe_3O_4) (Paula et al., 2012).

Essas partículas podem ser obtidas por meio de sínteses inorgânicas, e cada uma delas possui propriedades físico-químicas únicas, sendo assim óxidos com aplicações distintas (Di Iorio et al., 2019; Khmara et al., 2019). Dentre as nanopartículas (NPs) de Fe_xO , a magnetita é a mais estudada, devido seu enorme potencial para aplicações magnéticas.

A magnetita é um material ferrimagnético e apresenta magnetização espontânea à temperatura ambiente. Além disso, possui estrutura de espinélio invertido, com empacotamento cúbico de face centrada devido aos íons O^{2-} , gerando dois tipos de sítios de coordenação: tetraédrica e octaédrica (Kong et al., 2018; Seabra et al., 2017; Zhang et al., 2017).

Com o aumento de temperatura estes materiais perdem gradualmente a sua magnetização até alcançar a temperatura de Curie, onde a magnetização é eliminada (Preserve & Blaney, 2007). Por outro lado, abaixo da temperatura de Curie, conforme um campo magnético externo (H) é aplicado, os domínios que estão orientados em direções favoráveis em relação ao campo aplicado crescem à custa dos que estão orientados de maneira desfavorável. Assim, ao atingirem a máxima magnetização possível (magnetização de saturação (M_s)), os domínios ficam orientados com o campo de magnetização e, quando o campo magnético (H) for reduzido, é produzido o efeito denominado histerese, devido a uma pequena fração de domínios que permanece orientada quando o campo retorna a zero (Callister, 2016; Preserve & Blaney, 2007).

Quando as nanopartículas de magnetita possuem um diâmetro menor que seu diâmetro crítico, elas deixam de se comportar como materiais ferrimagnéticos e apresentam o fenômeno do superparamagnetismo (Hannickel, 2011; Maria & Alves, 2012).

A obtenção de nanopartículas de magnetita pode ser realizada por sínteses inorgânicas, por meio de métodos distintos. Dentre as opções de sínteses inorgânicas, a precipitação controlada é uma das alternativas mais utilizadas e simples de se obter materiais nanoestruturados, pois consiste basicamente na mistura de sais de ferro em solução aquosa e posterior precipitação com hidróxido (Suppiah & Abd Hamid, 2016). Vale salientar que a síntese inorgânica pelo método de precipitação controlada apresenta dificuldades relacionadas às variáveis como razão do Fe^{2+} e Fe^{3+} , temperatura do processo, tempo de agitação e de envelhecimento, taxa de adição dos reagentes e concentração molar dos mesmos, sendo geralmente realizada sob atmosfera inerte. Qualquer alteração nas variáveis afeta de forma direta na formação dos cristais (Khataee et al., 2018; Mizukoshi et al., 2009; Shahid & Choi, 2020; Suppiah & Abd Hamid, 2016).

Trabalhos relatam a síntese de magnetita por precipitação controlada utilizando atmosfera de nitrogênio (Rahman et al., 2012), onde é possível obter tamanhos de partículas entre 10 a 40 nanômetros (nm) dependendo da temperatura de reação da síntese (Petcharoen & Sirivat, 2012). Segundo o autor, as condições de sínteses utilizando atmosfera inerte são cruciais para inibir a oxidação pelo ar evitando a formação de oxihidróxidos de Fe^{3+} (Asimakidou et al., 2020).

As nanopartículas de magnetita sintetizadas podem ser utilizadas em aplicações na área médica e farmacêutica, como agentes de contraste em imagem por ressonância magnética e como adsorventes e fotocatalisadores para a remoção de poluentes (Barreto et al., 2011; Besenhard et al., 2020; Khmara et al., 2019; Yazdani et al., 2016).

Como fotocatalisador, as nanopartículas de magnetita destacam-se devido à sua superfície altamente reativa e sua propriedade superparamagnética, promovendo fácil recuperação e reutilização do catalisador (Minella et al., 2014). Desta forma, estão entre os materiais mais utilizados nos Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Os POAs são tecnologias desenvolvidas que têm como finalidade destruir contaminantes emergentes (CEs), promovendo eficiência na descontaminação ambiental, muitas vezes não obtida em processos tradicionais (Anchieto & Filho, 2019; Dalpont, 2015; Silva, 2013; Shen, et al., 2021)

Neste processo, os íons ferrosos e férricos presentes na estrutura da magnetita são capazes de gerar radicais de hidroxila ($\bullet\text{OH}$), por meio da combinação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radiação UV, sendo então capazes de degradar contaminantes orgânicos persistentes, como corantes, fármacos e pesticidas (Hassan and Hameed., 2011; Liang et al., 2010; Hassani et al., 2018; Zanchettin et al., 2021; Radón et al., 2019; Zang, et al., 2022).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi sintetizar magnetita nanoestruturada pela rota de precipitação controlada em atmosfera oxidante, e utilizar a mesma para a degradação dos corantes azul de metileno (AM) e rodamina B (RB), do herbicida 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) e do analgésico paracetamol.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar nanopartículas de magnetita pelo método de precipitação controlada em atmosfera oxidante e aplicação na degradação de poluentes orgânicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de Fe_3O_4 pela rota de precipitação controlada em atmosfera oxidante a partir de sais de ferro.
- Caracterizar as estruturas e morfologias das nanopartículas sintetizadas.
- Investigar a atividade fotocatalítica das NPs sintetizadas na degradação dos corantes azul de metileno, rodamina b, herbicida 2,4-D e para o analgésico paracetamol em luz ultravioleta e luz visível.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 NANOTECNOLOGIA

A nanociência e a nanotecnologia estudam os fenômenos que envolvem a manipulação de materiais na escala atômica, molecular e os processos de produção de modo que possam ser reproduzíveis e controlados, assim como as caracterizações e aplicações destes materiais (Paula De Souza Marcone, 2015; Scopel, 2016). São denominados como nanomateriais quando as dimensões de suas partículas são muito pequenas, na ordem de 1 a 100 nm (Maria & Alves, 2012; Silveira & Foladori, 2016).

O início da nanotecnologia ocorreu no ano de 1959, quando Richard Feynman, em uma palestra, mencionou sobre a possibilidade de se conseguir manipular átomos e moléculas, criando materiais com propriedades diferentes das já conhecidas. Duas décadas depois, com o desenvolvimento de técnicas de caracterização que permitiam fazer o mapeamento em nível atômico iniciaram-se as pesquisas nessa área. Desde então os avanços da nanotecnologia são constantes (Carvalho, 2008; Costa, 2013).

Partículas que apresentam tamanho em escala nanométrica possuem grande área superficial e exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas do mesmo material que possuem tamanhos superiores (Andrade et al., 2010; Paula De Souza Marcone, 2015). Desta forma, a nanotecnologia oferece a perspectiva de grandes avanços em diversos setores industriais, como na área biomédica e bioquímica, além da preservação ambiental, com o uso de nanopartículas em fotocatalise para a oxidação de poluentes orgânicos (Silva, 2013). Dentre os diversos materiais nanoestruturados, os materiais magnéticos vêm sendo amplamente estudados para estas aplicações.

3.2 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

As nanopartículas magnéticas são materiais nanoestruturados que direcionam sua movimentação na presença de campo magnético (Alves & Silva, 2017; Maria & Alves, 2012). Esta classe de material pode apresentar uma propriedade exclusiva, denominada como superparamagnetismo (Ferreira, 2009)

As propriedades magnéticas das nanopartículas correspondem à força atrativa ou repulsiva que um material pode exercer sobre outros materiais. Essas propriedades são dadas por meio do método de síntese utilizada, devido ao possível controle do tamanho da partícula, morfologia, composição e estrutura cristalina (Alves & Silva, 2017; Marjô & Schäfer, 2017).

De acordo com a literatura, os materiais magnéticos estão sendo estudados desde o século VI a.C, com o início da mineração da magnetita. Atualmente, a magnetita continua sendo um dos principais materiais magnéticos de interesse de pesquisas, devido apresentar inúmeras aplicações tecnológicas (Alves & Silva, 2017; Scopel, 2016).

3.3 NANOPARTÍCULAS DE Fe_xO

Das nanopartículas magnéticas, atualmente uma das mais pesquisadas é a produção de nanopartículas de óxidos de ferro (Fe_xO), sendo elas a wüstita (FeO), a goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), a hematita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$), a maghemita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$) e a magnetita (Fe_3O_4) (Paula et al., 2012).

Dentre os óxidos de ferro, a magnetita se destaca pelo fato de ser o óxido mais magnético. Ela é amplamente estudada devido suas aplicações em vários setores da indústria e da pesquisa, como na purificação e descontaminação ambiental, sendo utilizada como adsorvente e fotocatalisador para a remoção de poluentes, como ferrofluido, como agente de contraste em ressonância magnética de imagem, entre outros usos (Besenhard et al., 2020; Maria & Alves, 2012; Marjô & Schäfer, 2017; Scopel, 2016).

Como fotocatalisador, as nanopartículas de magnetita estão entre os materiais mais utilizados nos Processos Oxidativos Avançados (POAs). Elas destacam-se devido à sua superfície altamente reativa e sua propriedade superparamagnética, promovendo fácil recuperação do catalisador (Minella et al., 2014).

3.4 MAGNETITA

A magnetita é um material semicondutor, e é o óxido magnético mais abundante em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo rara a sua ocorrência na forma pura. Em temperatura ambiente, é um material ferrimagnético e apresenta magnetização espontânea, porém pode ser

superparamagnética, propriedade atribuída ao material quando a partícula possuir diâmetro inferior ao diâmetro crítico (D_c) (Holland, 2014; Marjô & Schäfer, 2017; Silva, 2015).

Com relação a sua estrutura, a magnetita possui estrutura cristalina do tipo espinélio invertido, com empacotamento cúbico de face centrada devido aos íons O^{2-} , gerando dois tipos de sítios de coordenação: tetraédrica e octaédrica, conforme a Figura 1 (Andrew Zalich et al., 2005; Arantes, 2010; Costa, 2013; Teja & Koh, 2009).

O sítio tetraédrico é composto por quatro íons de oxigênio e em seu interstício posicionam-se os íons de Fe^{3+} . Já o octaédrico é composto por seis íons de oxigênio, e em seu interstício posicionam-se íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} , ambos na mesma quantidade (Andrew Zalich et al., 2005; Costa, 2013).

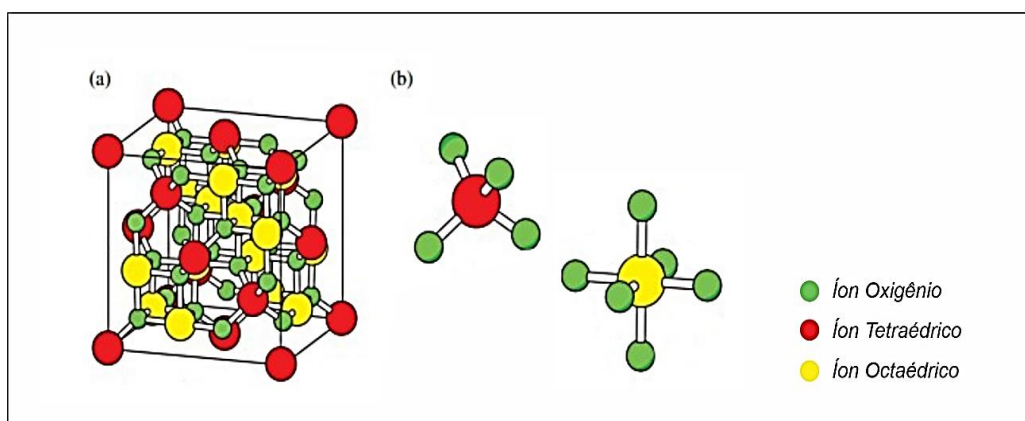


Figura 1: Representação da estrutura do espinélio invertida da magnetita (a) e sítios de coordenação (b)

Fonte: adaptado de (Friák et al., 2007)

3.5 MAGNETISMO

O magnetismo é uma propriedade presente em qualquer substância independente de seu estado físico. Esta propriedade dos materiais está relacionada ao movimento dos elétrons nos átomos, o qual gera um campo magnético (Beck Junior, 2016; Holland, 2014).

Os átomos possuem diversos elétrons, esses por sua vez possuem dois tipos de movimentos possíveis, sendo eles o movimento orbital do elétron ao redor do núcleo e o movimento ao redor do seu próprio eixo, denominado “spin”. Sendo assim, para quantificar as propriedades magnéticas de um material tem-se um parâmetro denominado momento magnético (Beck Junior, 2016; Holland, 2014; Preserve & Blaney, 2007).

O momento magnético do átomo corresponde à soma vetorial dos movimentos do elétron. Como resultado, este somatório pode ser nulo, ou seja, todos os elétrons estão arranados de forma que se cancelem, não formando momento magnético resultante. Ou pode ser parcial. Neste caso, há apenas cancelamento parcial dos momentos magnéticos, havendo momento magnético resultante (Beck Junior, 2016; Preserve & Blaney, 2007; Silva, 2015).

Desta forma, a diferença do tipo de magnetismo apresentado por cada material é devido ao número de elétrons e à maneira como eles estão arranados nos átomos dos materiais (Marjô & Schäfer, 2017).

Os materiais, de acordo com as suas propriedades magnéticas, podem ser caracterizados como paramagnéticos, diamagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos e superparamagnéticos (Andrew Zalich et al., 2005).

3.6 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DA MAGNETITA

A magnetita é um material ferrimagnético, que apresenta magnetização espontânea à temperatura ambiente. Neste caso os átomos possuem momentos magnéticos permanentes com alinhamento paralelo, com sentidos opostos e magnitudes distintas, consequentemente não anulando a resultante.

Este comportamento ocorre devido ao fato que esse material possui em sua estrutura íons de ferro divalentes (Fe^{2+}), todos localizados nas posições octaédricas, enquanto os íons de ferro trivalentes (Fe^{3+}) estão localizados metade nas posições octaédricas e metade nas regiões octaédricas, conforme ilustra a Figura 2.

O posicionamento de forma paralela dos íons de Fe^{3+} , porém no sentido inverso, resulta na anulação de seu momento magnético, restando os momentos magnéticos dos íons de Fe^{2+} , responsáveis pela magnetização resultante.

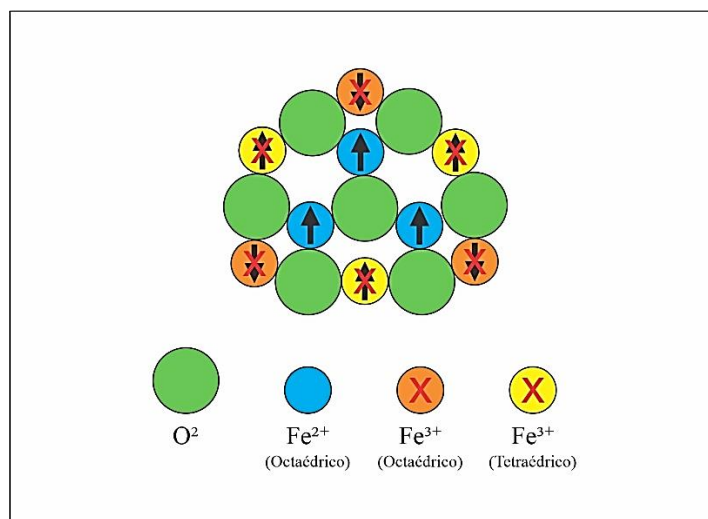


Figura 2: Representação esquemática dos momentos magnéticos para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em Fe_3O_4 .

Fonte: Adaptado de Filho, 2020.

Com o aumento de temperatura estes materiais perdem gradualmente a sua magnetização até alcançar a temperatura de Curie, onde a magnetização é eliminada; para a magnetita esta temperatura é de 858 K (Costa, 2013; Hah, 2016). A queda da magnetização ocorre devido ao aumento da magnitude de vibração térmica dos átomos, consequentemente os momentos magnéticos adquirem energia suficiente para girarem, tendendo a tornar aleatória a direção dos momentos magnéticos que estavam alinhados (Callister, 2016; Hah, 2016).

Abaixo da temperatura de Curie, conforme um campo magnético externo (H) é aplicado em materiais ferrimagnéticos, os domínios magnéticos que estão orientados em direções favoráveis em relação ao campo aplicado crescem à custa dos que estão orientados de maneira desfavorável. Ao atingirem a máxima magnetização possível, denominada como magnetização de saturação (M_s), o domínio fica orientado com o campo de magnetização. Após atingir a saturação e o campo magnético (H) for reduzido, é produzido o efeito denominado histerese, no qual a curva não retorna ao seu estado original, devido a uma pequena fração de domínios que permanece orientada quando o campo retorna a zero. Esses domínios que permanecem orientados são denominados como magnetização remanescente (M_r). Para a retirada deste magnetismo residual é necessário aplicar um campo em direção oposta à original, sendo este denominado com campo coercivo (H_c) (Alves & Silva, 2017; Bini, 2016; Callister, 2016, Costa, 2013; Hah, 2016). Este comportamento é visualizado na Figura 3.

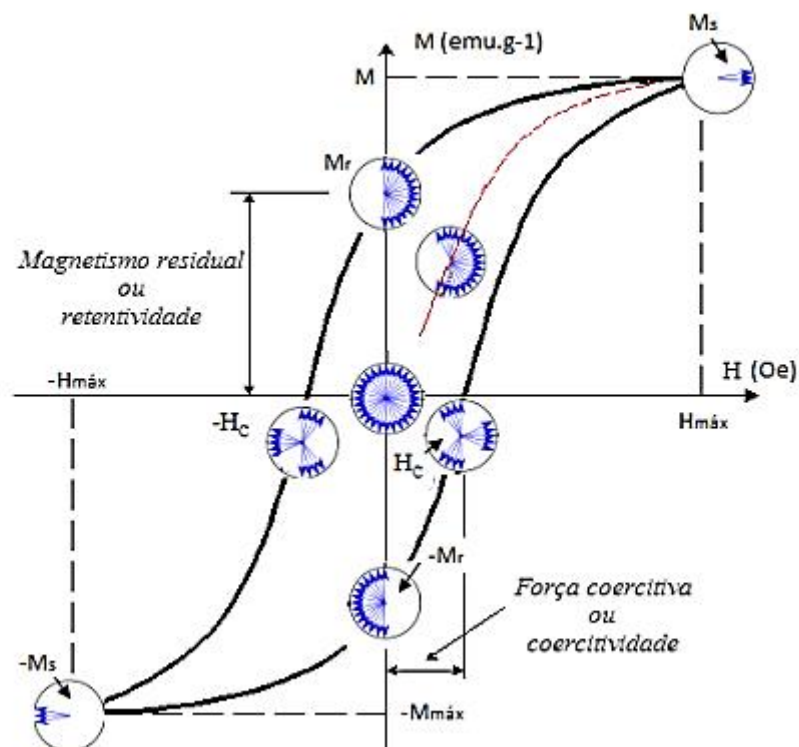


Figura 3: Comportamento de magnetização de materiais ferrimagnéticos quando sujeitos a um campo magnético externo (H).

Fonte: Costa, 2013.

3.7 SUPERPARAMAGNETISMO

O superparamagnetismo é uma propriedade magnética que pode ser exibida abaixo da temperatura de Curie, por materiais que apresentam comportamentos ferromagnético e ferrimagnético, como é o caso da magnetita (Filho, 2020).

O fenômeno ocorre quando a magnetita apresenta partículas com diâmetro inferior ao diâmetro crítico, aproximadamente 20 nm. Neste caso, a energia para suportar vários domínios magnéticos é desfavorável e a partícula comporta-se como um único dipolo magnético, chamada de partícula monodomínio, sendo esta a principal causa para a ocorrência do superparamagnetismo (Filho, 2020; Holland, 2014; Maria & Alves, 2012; Nawaz et al., 2018; Silva, 2015).

Partículas monodomínio quando são submetidas a um campo magnético externo tendem a alinhar-se, de forma similar às partículas ferrimagnéticas (seção 3.6). Entretanto, diferentemente das partículas ferrimagnéticas, as

supermagnéticas não apresentam histerese devido à magnetização remanescente e o campo coercivo serem nulos. Esta característica pode ser observada na Figura 4, que mostra o gráfico da intensidade do campo necessária para que a magnetização seja nula, contra o tamanho das partículas (a), assim como a ausência da curva de histerese para estas partículas (b) (Alves & Silva, 2017; Costa, 2013; Filho, 2020; Nawaz et al., 2018; Silva, 2015).

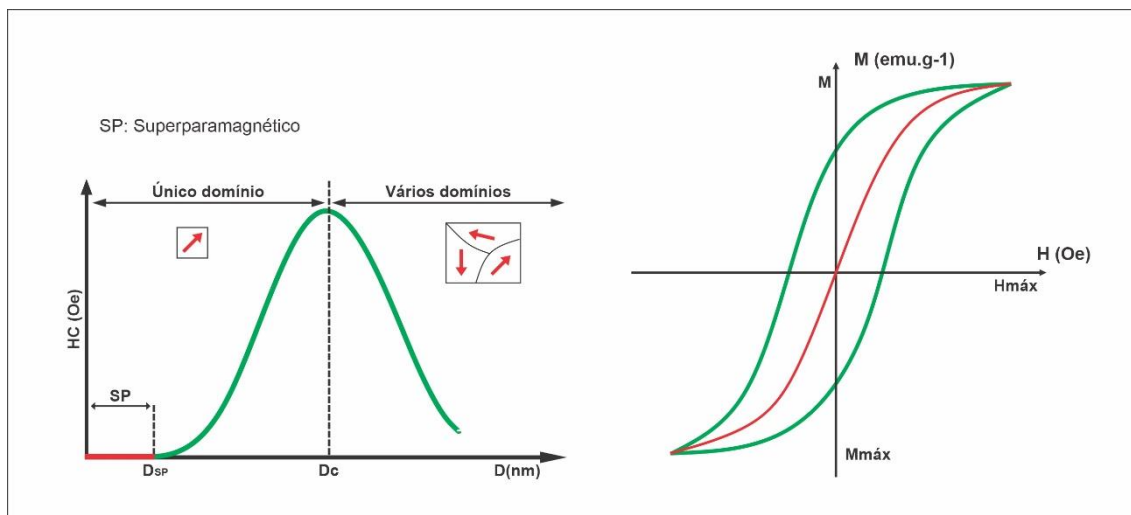


Figura 4: Variação da coercividade em função do tamanho da partícula

Fonte: Adaptado de (Bini, 2016).

Nanopartículas superparamagnéticas (MNPs) são estudadas para aplicação em diversos setores. Na fotocatalise, a atividade fotocatalítica é significativamente melhorada devido ao menor tamanho de partícula e maior área de superfície das MNPs, relatam estudos (Friák et al., 2007).

3.8 MÉTODOS DE SÍNTESE

Atualmente, várias rotas de síntese são utilizadas para a obtenção de nanopartículas magnéticas. Elas podem ser realizadas por métodos mecânicos, denominados “top down” ou métodos químicos, conhecidos como “bottom up” (Costa, 2013; Dias & Alegre, 2015; Marjô & Schäfer, 2017). A Figura 5 é uma representação de ambos os métodos.

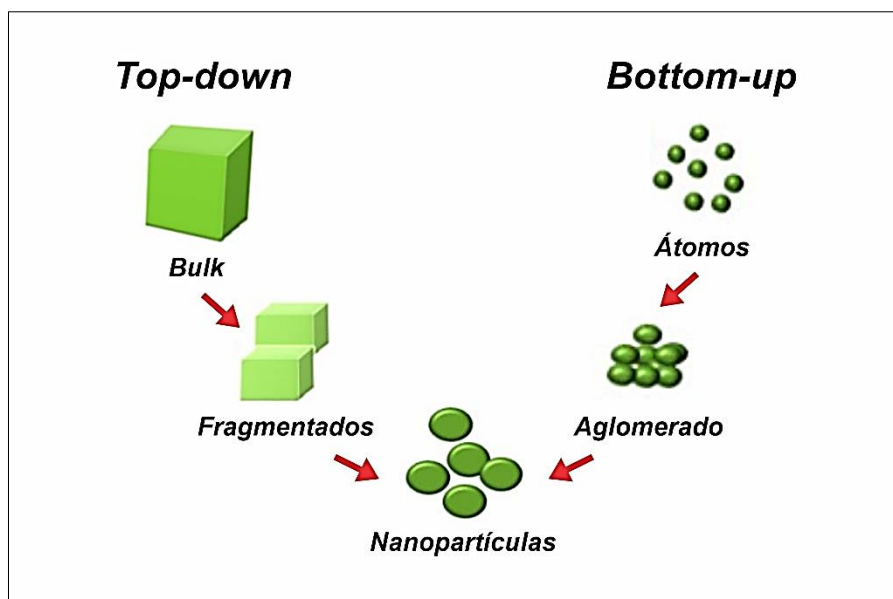


Figura 5: Métodos de produção de nanopartículas: “top down” e “bottom up”.

Fonte: Adaptado de (Dias & Alegre, 2015)

Nos métodos mecânicos, a manipulação é realizada com o material em escala macro, onde o mesmo é fragmentado diminuindo seu tamanho, até alcançar escala nanométrica (Frederico et al., 2008). Estes métodos são utilizados, porém apresentam limitações como necessidade de um longo tempo de processamento para se conseguir reduzir as partículas em tamanhos inferiores a 100 nm (Nunes & Neto, 2016).

Já para os métodos químicos, a obtenção dos materiais em escala nanométrica é dada por meio de reações químicas, utilizando precursores moleculares ou atômicos (Nunes & Neto, 2016). Os processos por métodos químicos fornecem o controle do tamanho das nanopartículas, assim como sua morfologia e distribuição, sendo este método o mais utilizado para obtenção de produtos nanométricos (Costa, 2013; Freire, 2016).

Para a síntese de nanopartículas magnéticas, as rotas mais estudadas são por métodos químicos. Este fato ocorre devido o controle de propriedades como magnetismo, tamanho e morfologia da partícula, magnetização de saturação, entre outras (Costa, 2013; Freire, 2016; Nawaz et al., 2018).

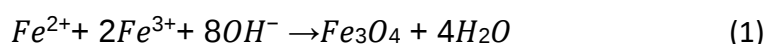
Os métodos químicos comumente utilizados para sintetizar as nanopartículas magnéticas são os métodos de decomposição térmica, microemulsão, sol-gel e precipitação controlada (Nawaz et al., 2018). Dentre

estes, o método utilizado no presente trabalho foi o método de síntese por precipitação controlada.

3.8.1 Método por precipitação controlada

A síntese de nanopartículas de magnetita pelo método de precipitação controlada, de forma simplificada, consiste em uma mistura dos íons metálicos Fe^{2+} e Fe^{3+} , a uma razão molar de 1:2, em solução aquosa e posterior precipitação com hidróxido (Nawaz et al., 2018; Suppiah & Abd Hamid, 2016).

A formação da magnetita (Fe_3O_4) pode ser representada pela equação (1):



Para obter partículas uniformes, com tamanho e com a composição desejada, parâmetros da reação como temperatura, pH, concentração molar dos reagentes, tempo e velocidade de agitação devem ser controlados durante a síntese (Gautam & Chattopadhyaya, 2016; Nawaz et al., 2018; Suppiah & Abd Hamid, 2016).

O pH deve estar entre 8 e 14 para ocorrer a precipitação, já a temperatura deve ser inferior a 100 °C, a agitação deve ser constante e sua velocidade tem influência no tamanho das partículas, a razão molar é determinante para a formação da composição desejada. Além disso, o processo é realizado em atmosfera inerte (Gautam & Chattopadhyaya, 2016; Maria & Alves, n.d.; Nawaz et al., 2018).

Este método de síntese pode ser facilmente transferido para escala industrial, e apesar de diversos parâmetros que possam influenciar na síntese, ele é considerado simples, econômico e rápido. Além disto, ele possui alto rendimento, alta pureza, sem necessidade de tratamentos sob alta pressão ou temperatura (Cruz et al., 2018; Nawaz et al., 2018).

3.9 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias desenvolvidas nos últimos anos baseadas em processos físico-químicos cuja finalidade é a destruição de contaminantes orgânicos ou inorgânicos em meio aquoso, promovendo eficiência na descontaminação ambiental, muitas vezes

não obtida em processos tradicionais (Anchieto & Filho, 2019; Dalpont, 2015; Silva, 2013).

O termo POA foi criado em 1973 no Simpósio Internacional em Ozônio e Tratamento de Efluentes. Entretanto, a primeira publicação referente ao processo foi em 1976 (De et al., 2018).

Diferentemente das técnicas convencionais de tratamentos, os POAs destacam-se por serem uma alternativa eficiente para tratamento de águas residuais e de efluentes industriais com características diversas, como na degradação de poluentes como metais pesados, corantes, agrotóxicos, fármacos entre outros (Anchieto & Filho, 2019; Dalpont, 2015; De et al., 2018, Nascimento, 2020).

Nos processos oxidativos avançados, independente do sistema de reação, ocorre formação de hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), um reagente altamente oxidante no tratamento em meio aquoso, com potencial de oxidação de 2,8 V. Desta forma, estes radicais reagem rapidamente com uma grande gama de compostos orgânicos e inorgânicos promovendo a mineralização para compostos como CO_2 e H_2O , íons inorgânicos e subprodutos menos tóxicos (De et al., 2018; Nogueira, 2007; Rodrigues et al., 2018).

Os POAs podem ser divididos em sistemas heterogêneos e homogêneos, onde há o uso ou não de catalisadores na forma sólida, respectivamente. No processo, os radicais de hidroxilas são gerados com ou sem irradiação ultravioleta, conforme mostrado na tabela 1 (Anchieto & Filho, 2019; Rodrigues et al., 2018; Silva, 2013; Nascimento, 2013).

Tabela 1: Sistemas de processos oxidativos avançados.

	Com irradiação	Sem irradiação
Sistema Homogêneo	O_3/UV	O_3 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ Reação Fenton
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	Foto-Fenton	
Sistema Heterogêneo	Semicondutor/ O_2 / UV	O_3 /Catalisador
	Semicondutor/ H_2O_2 / UV	

Fonte: Adaptado de (Anchieto & Filho, 2019)

Dentre os processos oxidativos avançados utilizados para gerar radicais de hidroxila, o sistema heterogêneo é o que foi utilizado neste trabalho.

3.10 PROCESSO HETEROGÊNEO

Dentre os POAs, o sistema heterogêneo é o que vem despertando maior interesse nos tratamentos de descontaminação ambiental. Ele é considerado uma tecnologia bastante promissora, pois apresenta algumas vantagens em relação aos POAs homogêneos, como a oxidação dos compostos até completa mineralização, reutilização do catalisador, processo de baixo custo e a temperatura ambiente (Da Rocha et al., 2007; De et al., 2018; Germiniano, 2017).

Na fotocatalise heterogênea as reações ocorrem na superfície de um material semicondutor que atua como fotocatalisador. Neste, fótons são excitados e promovem a locomoção de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) quando estes recebem energia igual ou superior a sua energia de band gap (Hanga, et al, 2022)

A eficiência da atividade fotocatalítica é diretamente influenciada pela cristalinidade, tamanho das partículas, bem como a área superficial específica dos semicondutores. Estas propriedades influenciam na capacidade de produção do par elétron/buraco e nas reações dos compostos adsorvidos na superfície (Germiniano, 2017).

3.10.1 Processo foto-Fenton heterogêneo

A reação foto-Fenton heterogênea se tornou de grande importância no tratamento de água, pois ela consegue superar limitações do processo foto-Fenton homogêneo (Gonçalves, et al., 2020; He, et al., 2021). Como exemplo, no processo homogêneo ocorre formação de lodo, que posteriormente deve ser removido, não é possível reutilizar o catalisador e o pH da reação deve ser igual a 3, desta forma aumentando o custo do processo. Enquanto no processo heterogêneo não há formação de lodo, ocorre recuperação do catalisador, a reação ocorre em amplo intervalo de pH e apresenta eficiência superior, além de ser um processo de maior viabilidade econômica (Gonçalves, et al., 2020; Herney et al., 2010; Gou, et al., 2021; Hanga, et al., 2022; He, et al., 2021).

Entretanto, parâmetros do processo foto-Fenton heterogêneo, como concentração de catalisador, quantidade de H_2O_2 aplicado na solução, radiação,

concentração dos poluentes e pH devem ser avaliados a fim de assegurar sua eficácia (Silva, et al., 2021).

Os semicondutores à base de ferro, como a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4) e a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /óxido de grafeno atraem muito interesse como catalisadores para o processo foto-Fenton heterogêneo (He, et al., 2021; Silva, et al., 2021).

Dos semicondutores, a magnetita se destaca por ser um catalisador magnético, podendo ser facilmente recuperando com apenas o auxílio de um campo magnético externo (He, et al., 2021; Hu, et al., 2011). Além disto, o sítio octaédrico da sua estrutura pode facilmente acomodar Fe^{2+} e Fe^{3+} , permitindo que as espécies de Fe sejam reversivelmente oxidadas e reduzidas, mantendo sua estrutura (Costa, et al., 2006; He, et al., 2021; Hu, et al., 2011).

Neste trabalho a magnetita foi escolhida como semicondutor para ser utilizada no sistema foto-Fenton heterogêneo para a degradação de poluentes orgânicos. A magnetita utilizada foi sintetizada pelo método de precipitação controlada.

3.10.1.1 Mecanismo Fotocatalítico

O mecanismo do sistema foto-Fenton heterogêneo para as nanopartículas de magnetita é ilustrado na Figura 6. Ele consiste basicamente na excitação eletrônica do semicondutor (Fe_3O_4), por meio de irradiação solar ou UV juntamente com H_2O_2 criando sítios oxidativos e redutores na superfície (Barbosa & Santos, 2018; De et al., 2018; Yasmina et al., 2014; Bandara, J., Klehm, U., & Kiwi, J., 2007).

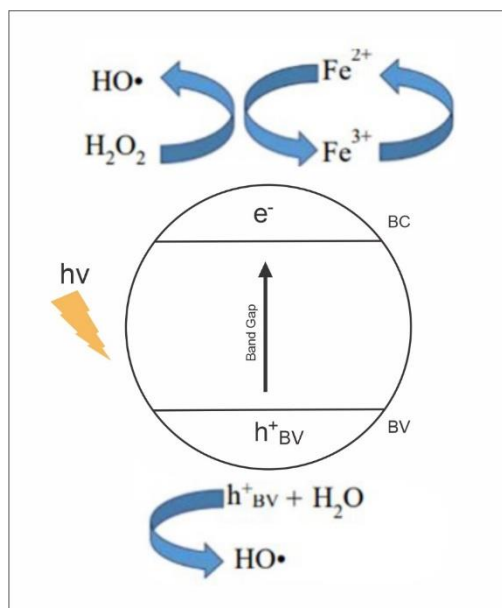


Figura 6: Mecanismo fotocatalítico do sistema foto-Fenton heterogêneo

Fonte: Adaptado de (Sajjadi & Goharshadi, 2017)

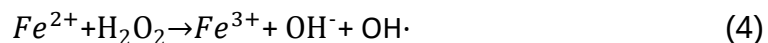
Semicondutores são a classe de materiais que possuem uma banda proibida, denominada *band gap* (E_g), que é a energia mínima necessária para excitar o elétron da banda de menor energia, denominada banda de valência (BV) e promovê-lo para a banda de maior energia, chamada de banda de condução (BC) (De Souza et al., 2018; Gustavo, 2017; Silva, 2018; Yasmina et al., 2014). O valor desta energia de ativação varia entre 2 e 4 eV, de acordo com o semicondutor utilizado no processo. Para a magnetita, esta energia é de aproximadamente 2,51 eV (Taufiq et al., 2018).

Quando a magnetita recebe uma energia de ativação ($h\nu$) igual ou superior ao seu *band gap*, ocorre a transferência do elétron da banda de valência para a banda de condução (equação 2) (De et al., 2018; Nascimento, 2013; Silva, 2013; Bandara et al., 2007)

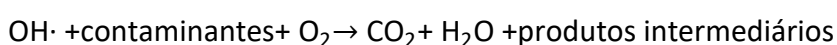


O deslocamento do elétron gera uma lacuna (h^+) na banda de valência e um excesso de elétrons (e^-) na banda de condução, formando um par de elétron/lacuna (e^-h^+) que migra para a superfície do semicondutor, carregada por íons de Fe^{3+} e reduzindo-se a Fe^{2+} (equação 3). Em seguida, ocorre a regeneração para Fe^{3+} por meio da decomposição do peróxido de hidrogênio, gerando os radicais de $\bullet\text{OH}$ (equação 4), ou o mesmo pode agir diretamente com o H_2O_2 , formando os radicais $\bullet\text{OH}$ (equação 5). Entretanto, o uso excessivo de

H₂O₂ diminui a eficiência da degradação (Barbosa & Santos, 2018; Germiniano, 2017; Bandara et al., 2007; Boczkaj & Fernandes, 2017; De Andrade et al., 2020).



Essas espécies geradas são altamente reativas, capazes de degradar uma série de compostos em água (H₂O) e dióxido de carbono (CO₂) e produtos intermediários (Dalpont, 2015; De Souza et al., 2018; Gustavo, 2017; Yasmina et al., 2014). Assim, a reação da fotocatalise pode ser descrita como:



3.11 MODELOS DE POLUENTES

3.11.1 Corantes

Corantes possuem estrutura molecular aromática complexa sendo difícil removê-los da água por tratamentos convencionais (Aparício, et al., 2021).

Deste modo, diversos estudos utilizando POAs têm empregado corantes como modelo de poluentes para comprovarem a sua eficácia na atividade fotocatalítica (Viswanathan., 2018; Baruah et al., 2019). Isto está relacionado ao fato de que os corantes são amplamente utilizados em diversos setores industriais, como por exemplo em tingimentos têxteis, papel, plásticos, borrachas, cosméticos, entre outros. Entretanto, a maioria dos corantes são nocivos à vida aquática, aos animais e aos seres humanos (Aparício et al., 2021; Fayazi, 2021).

Dentre os modelos de poluentes mais utilizados por pesquisadores para os testes de atividade fotocatalítica estão o azul de metileno, rodamina b, rodamina 6G, alaranjado de metila, vermelho do Congo, verde de malaquita e o verde brilhante, entre outros (Baruah et al., 2019; Chiu et al., 2019; Ladole et al., 2020).

Neste estudo, os corantes utilizados como modelo de poluentes foram o azul de metileno (AM) e rodamina b (RB).

3.11.1.1 Azul de metileno

O corante azul de metileno é importante e comumente utilizado nas indústrias têxteis, de plástico e papel. Todavia, este corante é nocivo ao meio ambiente e aos seres humanos, podendo causar lesões oculares, distúrbios respiratórios, confusão mental, entre outros danos adversos (Duman et al., 2016; Aparício et al., 2021; Parlayici, 2019).

Este corante apresenta boa solubilidade em água (Ladole et al., 2020). Possui fórmula química $C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$, e sua estrutura molecular é mostrada pela Figura 7.

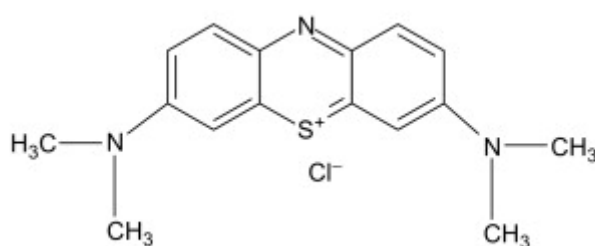


Figura 7: Estrutura molecular do corante azul de metileno

Fonte: Rauf, 2010.

3.11.1.2 Rodamina B

O corante rodamina B está categorizado no grupo dos xantenos, conhecido por apresentar boa estabilidade. Este grupo, juntamente com o grupo de corantes azo, está classificado como o grupo de corantes mais importantes devido sua grande utilidade (Mehrdad et al., 2011; Akinbami et al., 2021; Li et al., 2015).

A RB, assim como o corante AM, é amplamente utilizada no tingimento têxtil, de papeis, em fogos de artifícios, fabricação de rolhas, entre outros setores industriais (Teodoro et al., 2021). Contudo, assim como os demais corantes, a rodamina B quando descartada em recursos hídricos apresenta graves riscos aos animais e aos seres humanos, pois é um corante tóxico e cancerígeno (Teodoro et al., 202; Li et al., 2015; Soylak et al., 2011). Já os sistemas aquáticos são prejudicados devido à limitação da fonte de luz solar, inibindo a fotossíntese de algumas espécies (Soylak et al., 2011).

Este corante é solúvel em água e solventes orgânicos comuns (Soylak et al., 2011). Possui fórmula química $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, sua estrutura molecular é mostrada na Figura 8.

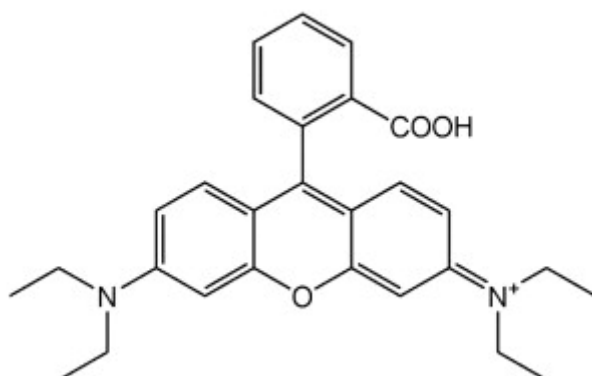


Figura 8: Estrutura molecular do corante rodamina B

Fonte: Farag, A. A. M., & Yahia, I. S. (2010)

3.11.2 Agrotóxicos

No decorrer dos anos, com a grande demanda por grãos, o setor agrícola tem aumentado significativamente o uso de agrotóxicos para aumentar a produção de alimentos (Cai et al., 2018). Contudo, o uso em demasia de pesticidas provoca a contaminação de águas e solos, sendo prejudicial à vida aquática, animais e seres humanos (**Erro! A referência de hiperlink não é válida.** Cai et al., 2018; Sánchez et al., 2020).

A ANVISA classifica os agrotóxicos em 5 categorias de toxicidade, sendo elas produto extremamente tóxico (i), produto altamente tóxico (ii), produto moderadamente tóxico (iii), produto pouco tóxico (iv), produto improvável de causar dano agudo (v) (ANVISA, 2019). Já a classificação dos mesmos quanto ao meio ambiente é dada pelo IBAMA como produto altamente perigoso ao meio ambiente (I), produto muito perigoso ao meio ambiente (II), produto perigoso ao meio ambiente (III) e produto pouco perigoso ao meio ambiente (IV) (IBAMA, 2021)

O glifosato e o 2,4-D estão ranqueados como os dois princípios ativos para formulação de agrotóxicos mais vendidos em 2019 e ambos compartilham da classe III, de acordo com a classificação ambiental. Já quanto à toxicidade, eles pertencem às classes IV e I, respectivamente (INCA, 2021). Sucessivamente na classificação encontram-se o mancozebe, acefato e atrazina que compõem a quinta posição na lista (IBAMA, 2019). Entretanto, cada país

possui sua regulamentação quanto ao uso dos produtos. Enquanto em alguns países certos pesticidas são banidos ou possuem diversas restrições de uso, em outros são de uso livre ou pouco restrito. Como exemplo, dos cinco ingredientes ativos citados como os de maior comercialização no Brasil, dois são proibidos na União Europeia, sendo eles o acefato e a atrazina, porém são de uso autorizado em outros países (Moraes, 2019).

Assim como restrições de uso, cada país também possui normas para a quantidade permitida de ingredientes ativos que podem ser encontrados nas águas. Na União Europeia, por exemplo, o limite é de 0,0001 mg/l para qualquer tipo de ingrediente ativo, em outros países varia conforme o ingrediente. No Brasil, o limite estimado para o glifosato é de 0,50 mg/l, enquanto para o 2,4-D é de 0,03 mg/l (Moraes, 2019).

Neste trabalho foi escolhido o herbicida 2,4-D como poluente para testes de atividade fotocatalítica com as nanopartículas sintetizadas, devido sua grande utilização na agricultura.

3.11.2.1 2,4-D

Um dos herbicidas mais utilizados mundialmente, o 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) foi descrito pela primeira vez em 1942 (Rodríguez et al., 2013; Liang et al., 2021). Ele é amplamente empregado no cultivo de alimentos devido sua eficiência para conter o crescimento de diversas plantas daninhas de folha larga, e a seu baixo custo (Chen et al., 2015; Xi et al., 2010; Rodríguez et al., 2013).

Pertence ao grupo dos agrotóxicos fenoxialcanóicos, sua fórmula química é $C_8H_6Cl_2O$ e sua estrutura molecular é mostrada na Figura 9 (Cruz González et al., 2018).

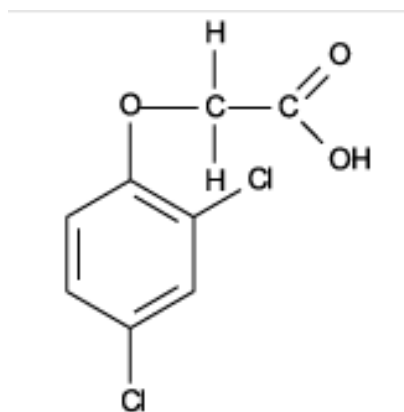


Figura 9: Estrutura molecular do herbicida 2,4-D

Fonte: Adptado de Ma et al., 2018.

O herbicida 2,4-D apresenta boa solubilidade em água e possui resistência à biodegradação, o que o torna estável e suscetível ao acúmulo no ambiente. Consequentemente, ele está sendo detectado em águas superficiais e subterrâneas em nível mundial, originando sérias preocupações (Ma et al., 2018; Cruz González et al. 2018; Rodríguez et al., 2013).

Sua contaminação ambiental pode resultar em diversos danos à vida aquática, aos animais e aos seres humanos devido ao seu potencial cancerígeno e de mutagenicidade (Xi et al., 2010; Ma et al., 2018).

3.11.3 Fármacos

Nos últimos anos, resíduos de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais são relatados no ciclo da água, devido ao uso humano e veterinário de medicamentos em grande escala, tornando estes uma das classes de poluentes emergentes (Uheida et al., 2018; Hamdi et al, 2014; Gagné et al., 2006). As concentrações de resíduos farmacêuticos encontrados em águas superficiais atingem o nível de µg/L (Gagné et al., 2006). Entretanto, apesar dessas concentrações serem baixas no meio ambiente, elas são nocivas aos seres humanos, animais e microrganismos (Ghanbari et al., 2021).

Dentre as classes de medicamentos, os não prescritos, como analgésicos, estimulantes e agentes anti-inflamatórios não esteroides estão entre os que aparecem em maiores concentrações (Gagné et al., 2006; Villota et al., 2018). Fármacos como ibuprofeno, diclofenaco e paracetamol, que não necessitam prescrição, foram detectados em água potável (Villota et al., 2018).

Neste trabalho, o fármaco utilizado nos testes de descontaminação ambiental foi o paracetamol, pois o mesmo é um dos fármacos identificados em maiores concentrações de acordo com a literatura.

3.11.3.1 Paracetamol

O paracetamol é uma das drogas farmacêuticas mais utilizadas mundialmente em humanos e animais (Palanivel et al., 2021; Van et al., 2020). Ele é um analgésico, antipirético e apesar de não possuir um composto anti-inflamatório, ele é classificado como um anti-inflamatório não esteroide (Palanivel et al., 2021; Al-Gharibi et al., 2021). Possui fórmula química $C_8H_9NO_2$ e sua estrutura molecular é mostrada na Figura 10.

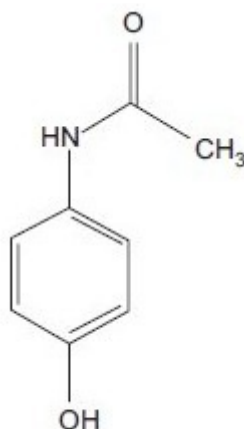


Figura 10: Estrutura molecular do analgésico paracetamol

Fonte: Adaptado de Hamdi et al., 2014

Durante o uso terapêutico, cerca de 3 a 5% do paracetamol é excretado do corpo sem metabolizar, sendo seu destino o meio ambiente (Hamdi et al., 2014; Bavasso et al., 2020).

Apesar da sua alta metabolização e de estar presente em baixas concentrações, os resíduos de paracetamol nas águas podem ocasionar impactos adversos aos seres humanos e animais, como danos reprodutivos, inibição da proliferação celular, mudança comportamental (Tan et al., 2021; Van et al., 2020).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas dos procedimentos que foram realizados estão representadas no fluxograma da Figura 11.

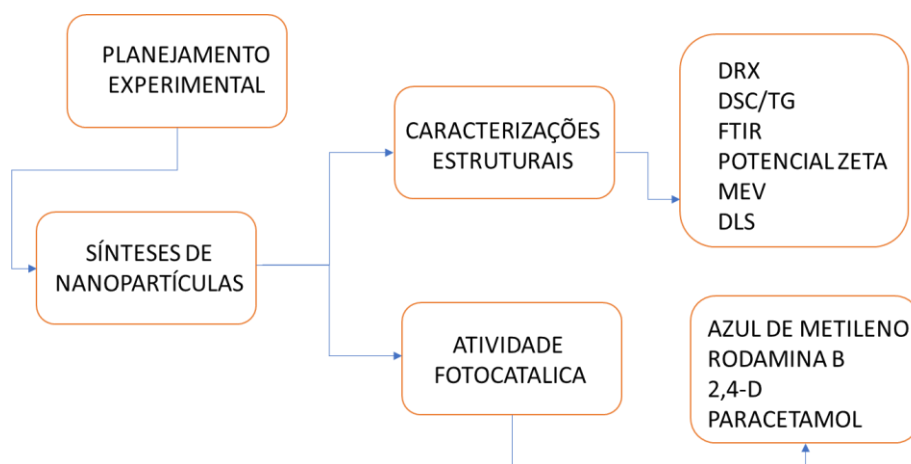


Figura 11: Fluxograma das atividades realizadas

Fonte: Da autora, 2021

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a síntese das nanopartículas de magnetita foram, o sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Synth, 97% de pureza), cloreto de ferro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 99% de pureza), utilizados como precursores do agente precipitante, hidróxido de amônio (NH_4OH , Synth), como o mineralizante da reação, e o ácido oleico como dispersante.

Para os testes de atividade fotocatalítica foram utilizados como modelos de contaminantes os corantes, azul de metileno e rodamina b; o herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e o analgésico paracetamol, ambos comerciais.

4.2 MÉTODOS

As sínteses neste trabalho foram realizadas pelo método de precipitação controlada, sendo avaliados 2 tipos de precursores, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A base utilizada como mineralizante foi o hidróxido de amônio (NH_4OH), sem a utilização de agente dispersante.

As sínteses foram realizadas de acordo com planejamentos experimentais fatoriais 2^3+1 , com três fatores para cada planejamento, sendo dois níveis para

cada fator, nível alto (+1) e nível baixo (-1) e um ponto central (0), conforme a Tabela 2.

Para o planejamento experimental, os fatores foram: Razão molar dos precursores, a temperatura e velocidade de agitação, pois estas variáveis são determinantes para a formação da composição, morfologia e tamanho das partículas de interesse.

A influência das variáveis de processo e as interações entre elas sobre as condições ideais para obtenção de nanopartículas de magnetita foram avaliadas.

Tabela 2: Matriz do planejamento fatorial para a síntese de magnetita com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Ensaio	Níveis			Temperatura (°C)	Razão Molar ($\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$)	Velocidade de agitação (RPM)
1	-1	-1	-1	25	1:3	300
2	+1	-1	-1	75	1:3	300
3	-1	+1	-1	25	2:3	300
4	+1	+1	-1	75	2:3	300
5	-1	-1	+1	25	1:3	700
6	+1	-1	+1	75	1:3	700
7	-1	+1	+1	25	2:3	700
8	+1	+1	+1	75	2:3	700
9	0	0	0	50	1:2	500

Fonte: Da autora, 2022

Durante as reações foi medido o pH das mesmas, sendo adicionado o NH_4OH até se obter pH entre 8 e 14, para que a precipitação pudesse ocorrer. A velocidade do gotejamento foi de aproximadamente 90rpm e o tempo de reação após o gotejamento foi de 30min, para todas as sínteses. Todo o processo foi realizado em atmosfera oxidante.

Após a síntese, os produtos ficaram em descanso por um período de 24h e posteriormente foram lavados com água deionizada e centrifugados. Este processo foi repetido até a remoção de possíveis resíduos de impurezas e em seguida as amostras sintetizadas foram secas em temperatura ambiente, sem necessidade de calcinação posterior. Logo após, foram realizadas as caracterizações e ensaios de atividade fotocatalítica para as amostras sintetizadas.

4.3 CARACTERIZAÇÕES

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada por meio da análise de DRX. Para a realização dos ensaios foi utilizado um difratômetro da PHILIPS, modelo X'Pert MPD, com radiação incidente $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 40 mA, 2θ de 3° a 80° , passo de $2^\circ/\text{min}$, em temperatura ambiente. As análises foram realizadas no Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O tamanho médio de cristalito das amostras sintetizadas foi calculado fazendo o uso da equação de Scherrer (equação 5) utilizando os três picos de maior intensidade para cada fase presente.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5)$$

Onde, D_{hkl} representa o diâmetro médio dos cristalitos, K é a constante que depende da forma das partículas (esfera 0,89), λ corresponde ao comprimento de onda da radiação eletromagnética ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha$)), θ refere-se ao ângulo de difração e β equivale à largura na metade da altura do pico de difração.

A identificação das fases presentes nas amostras foi realizada utilizando o software X'Pert High Plus e a quantificação das mesmas foi obtida pelo método Rietveld.

4.3.2 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DSC/TGA)

O comportamento térmico das amostras sintetizadas foi avaliado por meio da análise de DSC/TGA, com o objetivo de verificar as transições exotérmicas e endotérmicas, variação da massa e temperaturas características. As análises foram realizadas no Laboratório de Valorização de Resíduos (LABVALORA), no Parque Científico e Tecnológico (i-parque) da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC entre 25 e 1.000°C , com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera oxidante, utilizando um analisador simultâneo Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter.

4.3.3 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As ligações químicas possuem frequências com vibrações específicas, que correspondem a níveis de energia da molécula. Desta forma, por meio da análise de FTIR foi possível identificar as ligações presentes nas amostras sintetizadas, complementando as caracterizações de DRX e DSC/TGA. As análises foram realizadas no Laboratório de Valorização de Resíduos (LABVALORA), no Parque Científico e Tecnológico (i-parque) da UNESC. Para a realização da técnica, foi utilizado um equipamento (Bruker, modelo Tensor II) leitura entre 4.000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} , utilizando o modo ATR (reflexão atenuada).

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

A determinação da área específica das amostras sintetizadas foi realizada pela análise de (BET), foi realizada em nitrogênio líquido, com degaas de 300°C por 3h. O equipamento utilizado para a análise é modelo Nova 1200e, da marca Quantachrome. O mesmo encontra-se instalado no LABVALORA, localizado no i-parque/ UNESC.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura MEV e análise por espectroscopia de energia dispersiva EDS

A análise da morfologia das amostras sintetizadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sonda de espectroscopia de dispersão de energia (EDS), fornecendo a composição química elementar qualitativa da amostra. As análises foram realizadas utilizando o equipamento (Jeol, modelo JSM 6390), localizado no Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), unidade de Criciúma.

4.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Os tamanhos e as estruturas das nanopartículas sintetizadas foram determinados por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), localizado na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O equipamento (Jeol, modelo JEM1011-TEM) foi utilizado para as

análises, com tensão aplicada de 100 kV. A capacidade de aumento de imagem de acordo com a configuração do equipamento, pode ser de 800x a 600.000x. As amostras foram preparadas em grids de cobre revestidos com carbono, pela dispersão das NPs em água deionizada e aplicação de gota da dispersão nos grids.

4.3.7 Potencial Zeta

A estabilidade das nanopartículas sintetizadas foi medida por meio do potencial zeta de suspensões em diferentes pHs, que forneceram medidas da magnitude das cargas superficiais entre as partículas. Para a aplicação da técnica, as amostras sintetizadas foram dissolvidas em água deionizada. O equipamento utilizado para a realização da técnica foi o NanoBrook Omni da Brookhaven Instruments Corporation, com controle de temperatura e laser padrão vermelho 640 nm de 40 mW. As análises foram realizadas no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados (LAPPA), no i-parque/ UNESC.

4.3.8 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

As propriedades magnéticas das amostras sintetizadas, como campo coercivo (H_c), magnetização de saturação (M_s) e magnetização remanente (M_r), foram identificadas por meio da determinação da curva de ciclo de histerese utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), da marca MicroSense, modelo EZ9. As análises foram realizadas no Laboratório de Magnetismo (LAM) na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (URGS).

4.3.9 Testes de atividade fotocatalítica

Os contaminantes azul de metileno, rodamina b, 2,4-D e o paracetamol foram utilizados como modelos de poluentes, para os testes de atividade fotocatalítica. Nos testes, foram utilizados 50 ml de solução dos contaminantes, independente do modelo. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

A concentração dos corantes utilizados foi de 5 mg/l para os corantes azul de metileno e rodamina B e a quantidade de catalisador utilizada foi de 5 mg para 50 ml de solução. Estas quantidades foram selecionadas baseando-se em trabalhos anteriores desenvolvidos no laboratório do Grupo de Materiais

Cerâmicos (GMC). Foi utilizado pH 3, conforme trabalhos encontrados em literatura.

Para o herbicida 2,4-diclorofenoxiacético a concentração utilizada foi de 0,03 ml/l, devido este ser o valor máximo permitido em águas no Brasil. O valor do pH e a quantidade de catalisador foram testadas com o objetivo de utilizar a melhor combinação possível sem ocorrer perda de eficiência na degradação.

O mesmo processo foi realizado para o paracetamol, enquanto a sua concentração foi estabelecida em 5 mg/l, de acordo com a literatura, tendo em vista que não há limites normativos para a concentração do analgésico encontrado em águas residuais.

Foram realizados pré-testes para definir a quantidade a ser utilizada de H_2O_2 para todos os modelos de poluentes, para posteriormente fazer os testes com todas as amostras sintetizadas.

Para realização dos testes, foi utilizada câmara de radiação UV, com lâmpadas para a emissão de radiação UV-A da marca Philips, modelo Actinic BL de 11 W e uma câmara de radiação visível, com lâmpadas modelo refletor slim 50 IP65 de 50 W, da marca Avant; em ambas as condições a intensidade de radiação utilizada para a degradação das moléculas dos contaminantes foi de 10 W/m².

Antes da exposição à radiação ultravioleta, as amostras foram mantidas no escuro por 720 minutos (min), para promover a adsorção do corante na superfície do catalisador, com o intuito de evitar sua interferência nos resultados de eficiência na degradação dos corantes. Desta forma é possível assegurar que os resultados de eficiência de degradação sejam originários apenas do processo de atividade fotocatalítica.

As soluções de corantes foram agitadas constantemente em um agitador orbital durante todo o ensaio de atividade fotocatalítica, ou seja, durante o tempo em que as amostras foram mantidas no escuro (720 min) e durante as análises realizadas com a radiação UV-A (180 min).

As amostras foram mantidas à temperatura ambiente. Sob efeito do aquecimento das lâmpadas, o ambiente interno da câmara chegou a uma temperatura de $\approx 40^\circ C$. A cada 60 minutos, uma alíquota da amostra era retirada e centrifugada (centrífuga Daiki 80-2B) com rotação de 4000 rpm.

As análises de absorvância foram feitas em um espectrofotômetro UV-vis (Instrutherm UV-2000A) com resolução de 2 nm. As medidas foram realizadas no comprimento de onda da absorvância máxima dos corantes, 664 nm para azul de metileno, 554 nm para rodamina b, 243 nm para o herbicida 2,4-D e 283 nm para o analgésico paracetamol.

Em todos os ensaios de fotocatalise foi feita a avaliação da fotólise direta dos corantes, ou seja, foram avaliadas as fotodegradações dos corantes sem a presença do fotocatalisador, apenas sob a influência da radiação UV-A. Foram também realizadas avaliações por fotocatalise homogênea, utilizando H₂O₂ com a radiação UV-A, sem a presença do catalisador e por fotocatalise heterogênea utilizando o semicondutor (magnetita) e a fonte de radiação, porém sem o uso do peróxido de hidrogênio.

As análises de atividade fotocatalítica foram realizadas no laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC), na UNESC.

4.3.9.1 Determinação do valor do pH e da concentração do catalisador para os testes de atividade fotocatalítica

O pH e a concentração do semicondutor (fotocatalisador) são parâmetros de importância nos sistemas heterogêneos. O valor do pH provoca modificações na carga superficial do catalisador e conseqüentemente interfere diretamente na eficiência da degradação de poluentes (Romeiro, 2018; Costa et al., 2006). A concentração de catalisador pode ser aumentada até atingir seu ponto ótimo, aumentando a velocidade da reação. Após alcançar este valor, o aumento da concentração de catalisador não proporciona maior remoção dos poluentes (Costa et al., 2006).

Desta forma, foram realizados testes preliminares sob radiação UV-A para a determinação do valor de pH e de concentração de catalisador para assegurar a melhor eficiência de degradação dos contaminantes utilizados neste trabalho.

Os testes foram realizados com os pHs 3, 5, 7 e 9 para soluções contendo o 2,4-D e o paracetamol como contaminantes. Para os corantes foi assumido o pH com valor 3 como o valor com maior eficiência para os processos Fenton, baseando-se em dados de literatura.

Quanto à concentração do catalisador, foram utilizadas as concentrações de 10, 30 e 50 mg em soluções de 50 ml contendo o herbicida e o analgésico

como poluentes. Para os corantes, a concentração utilizada foi de 5 mg, baseando-se em trabalhos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa.

4.3.9.2 Determinação da quantidade de peróxido de hidrogênio para os testes de atividade fotocatalítica

A quantidade utilizada de peróxido de hidrogênio também é um fator determinante no mecanismo fotocatalítico. Geralmente, a eficiência de degradação aumenta com o aumento da concentração de H_2O_2 , pois eles são oxidantes auxiliares na formação dos radicais $\bullet\text{OH}$. Todavia, o excesso de H_2O_2 diminui a eficiência da degradação, conforme mencionado na seção (3.10.1.1) (Barbosa & Santos, 2018; Germiniano, 2017).

Tendo em vista a importância da concentração de H_2O_2 na eficiência da degradação dos poluentes, foram realizados testes com o intuito de determinar a quantidade que seria utilizada.

Os testes foram realizados na degradação dos corantes, do herbicida 2,4-D e do analgésico paracetamol. As quantidades selecionadas foram de 2, 5 e 8 ml de H_2O_2 para 50 ml de solução dos poluentes. Os testes foram realizados utilizando radiação ultravioleta.

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÕES DAS SÍNTESES

5.1.1 Análise de fases por difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas por meio do software X'Pert High Plus, com o intuito de identificar as fases presentes nas amostras sintetizadas. A quantificação foi realizada pelo método Rietveld. Os cálculos de tamanho médio de cristalitos foram efetuados utilizando a equação de Scherrer.

Os picos de difração de (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0) refletem o cristal de magnetita com uma estrutura de espinélio invertido de Fe_3O_4 (Khataee et al., 2018; Petcharoen & Sirivat, 2012). São observados no difratograma nos ângulos de difração 2θ de 18,38, 30,26, 35,65, 43,32, 53,76, 57,25, 62,86. Destes ângulos, no mínimo 4 são observados nas 9 amostras que foram sintetizadas conforme o planejamento experimental.

As amostras 3, 4, 6, 7 e 8 apresentam como única fase constituinte a magnetita, enquanto as demais são constituídas por duas fases: magnetita e goethita. Nas amostras 1, 2 e 5 a magnetita encontra-se como fase dominante e a goethita como fase secundária, na amostra 9 a goethita é a fase majoritária, conforme mostra a Figura 12.

Os picos fortes e agudos no difratograma indicam que os cristais são altamente cristalinos. O alargamento nos picos de reflexão mostra que o tamanho das partículas é pequeno (Alfredo Reyes Villegas et al., 2020; Rahman et al., 2012).

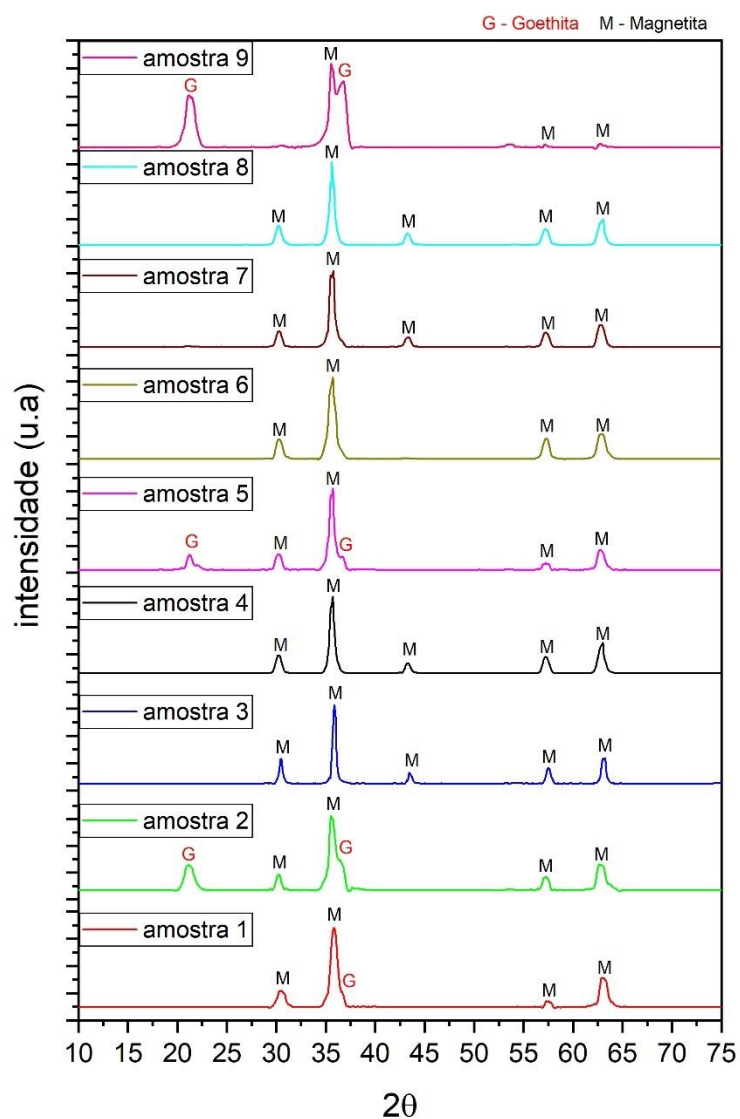


Figura 12: Difratomogramas de raios X das amostras sintetizadas

Fonte: Da autora, 2021.

A identificação das fases presentes nas amostras sintetizadas e suas proporções são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3: Valores semiquantitativos para a proporção de fases presentes nas amostras sintetizadas

Amostra	Magnetita (%)	Cartão ICSD	Goethita (%)	Cartão ICSD
1	87,4	96-101-1033	12,6	96-434-4129
2	50,8	96-722-8111	49,2	96-901-5697
3	100	96-901-0941		
4	100	96-900-5815		
5	69,7	96-900-5840	30,3	96-901-5697
6	100	96-900-5841		
7	100	96-900-5840		
8	100	96-722-8111		
9	21,6	96-900-5841	78,4	96-901-6407

Fonte: Da autora, 2021.

Os tamanhos médios de cristalito das amostras sintetizadas foram determinados pela equação de Scherrer. Eles foram calculados utilizando os picos de maior intensidade para cada fase presente na amostra. A média entre os valores encontrados para cada fase corresponde ao valor apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Tamanho médio de cristalito das amostras sintetizadas (nm)

Amostras sintetizadas	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tamanho médio de cristalito (nm)	10,7	10,2	22,9	14,7	11,9	10,7	13,6	13,6	10,1

Fonte: Da autora, 2021.

5.1.2 Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial (TGA/DSC)

A Figura 13 corresponde aos gráficos TG/DSC para as 9 amostras sintetizadas. As curvas TG ilustram a perda de massa em cada amostra. É possível observar que somente as amostras 8 e 9 tem perda de massa superior a 10%, aproximadamente 20 e 12%, respectivamente. As demais amostras apresentaram perda de massa inferior a 7%, exceto a amostra 4, que apresentou ganho de massa de 2,5%. Este comportamento de ganho de massa da magnetita

sob atmosfera oxidante pode chegar 3,5% no caso de sua oxidação total. Ele ocorre devido reações exotérmicas de oxidação. Na superfície, a oxidação acontece em 275 e 450 °C e entre 480 e 1000 °C ocorre a oxidação total. (Foldvari, 2011).

Os picos exotérmicos, encontrados a aproximadamente 200 °C na curva de DSC possivelmente correspondem à oxidação superficial da magnetita (Foldvari, 2011). A perda de massa das amostras ocorre de forma significativa a aproximadamente 280 °C, que pode estar associada à desidratação da goethita, que ocorre entre 290 a 330 °C (Di Iorio et al., 2019). Em aproximadamente 400 °C ocorre a transformação de magnetita para maghemita, o pico exotérmico presente nas amostras possivelmente se refere a esta transformação (Klencsár et al., 2019). Outro pico exotérmico identificado nas amostras encontra-se em aproximadamente 580 °C, Este é característico da transformação da maghemita em hematita (Mamani et al., 2013). Um pequeno deslocamento dos picos possivelmente está relacionado ao tamanho dos aglomerados presente nas amostras.

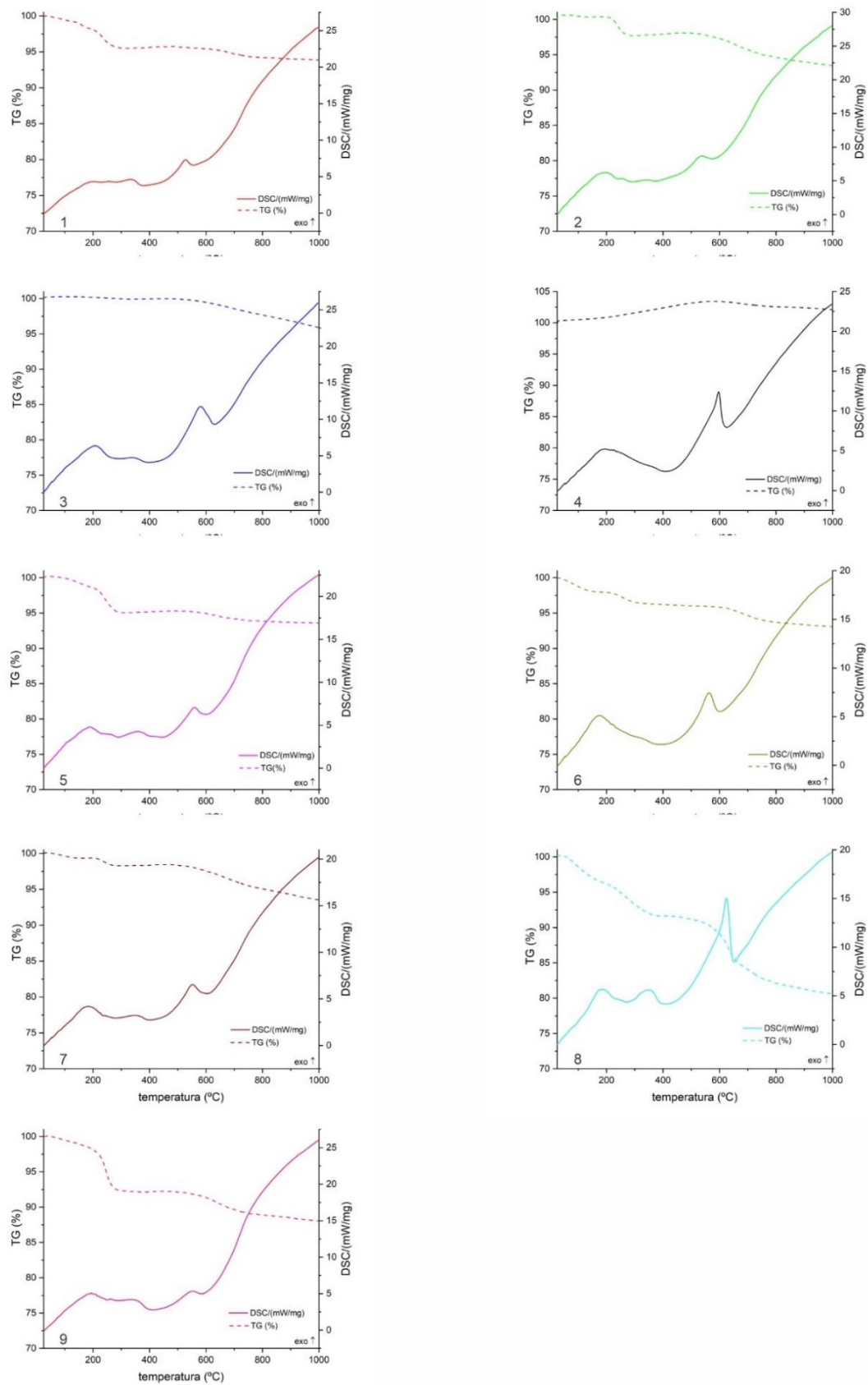


Figura 13: Gráficos de TGA/DSC das amostras sintetizadas

Fonte: Da autora, 2021.

5.1.3 Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR):

De acordo com os gráficos de FTIR apresentados na Figura 14, identificam-se bandas na faixa de $390\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ nas 5 amostras sintetizadas, correspondentes à banda de vibração característica das ligações Fe-O. As vibrações de alongamento correspondentes à magnetita encontram-se em aproximadamente 390 e 570 cm^{-1} (Namduri e Nasrazadani, 2008; Mamani et al., 2013), enquanto as bandas de vibrações entre 620 e 900 cm^{-1} (620 , 795 e 900 cm^{-1}) correspondem às ligações Fe-OH referentes à goethita presente nas amostras sintetizadas (Veneranda et al., 2018; Sajjadi e Goharshadi, 2017).

Em aproximadamente 3400 e 1650 cm^{-1} , as bandas são características de moléculas de água (Besenhard et al., 2020). É possível observar que somente algumas amostras apresentam as bandas em 1650 cm^{-1} . Há deslocamento dos picos para 3000 cm^{-1} nas amostras 7, 8 e 9, as demais amostras não apresentam esta banda de vibração. A banda de vibração em aproximadamente 1400 cm^{-1} pode estar relacionada à deformação do grupo OH (Moreira et al., 2017).

Em 1077 cm^{-1} as bandas de vibração presentes nas amostras possivelmente são características das bandas do íon SO_4^{2-} , originária dos reagentes utilizados (Camenar et al., 2018)

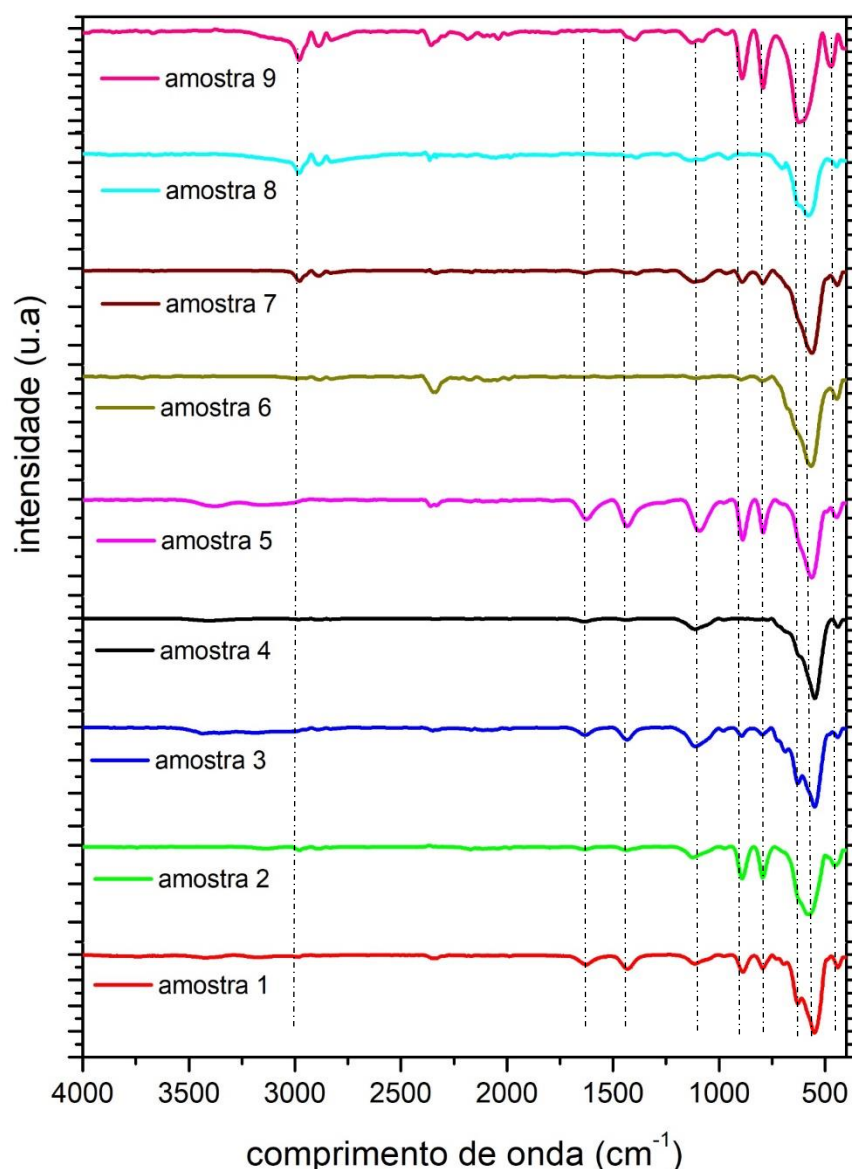


Figura 14: Espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier para as amostras sintetizadas

Fonte: Da autora, 2021.

5.1.4 Análise de área superficial pelo método de BET:

Com a técnica de BET foi medida a área superficial específica das amostras, conforme a Tabela 5. Nela é possível observar que os valores encontrados estão no intervalo de 37 a 62 m²/g.

Alguns trabalhos utilizando diferentes métodos químicos para a síntese de magnetita apontaram área superficial entre 7 a 14 m²/g (Di Iorio et al., 2019), 12 a 34 m²/g (Asimakidou et al., 2020), 41 m²/g (Khataee et al., 2018), e 50,9 m²/g (Rehman et al., 2020).

Desta forma, é possível afirmar que em todas as amostras sintetizadas neste trabalho foram encontrados valores de área superficial específica similares ou maiores que os da literatura para a magnetita pura. Com estes resultados, as nanopartículas sintetizadas são promissoras como fotocatalisadores, uma vez que quanto maior a área de superfície, maior a quantidade de sítios de fixação para a adsorção das moléculas dos poluentes, aumentando assim a eficiência do catalisador utilizado no processo de fotocatalise.

Tabela 5: Área superficial aparente das amostras sintetizadas (m²/g)

Amostras sintetizadas	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Área superficial (m²/g).	60	61	37	49	42	62	60	43	59

Fonte: Da autora, 2021.

5.1.5 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 15 (1 a 9) apresenta as micrografias de MEV, com aumento de 10.000×, para as 9 amostras sintetizadas. Nota-se que as amostras apresentam homogeneidade e que seus aglomerados predominantes são esféricos, conforme encontrado em demais trabalhos (Mabrouk et al., 2020; Shahid & Choi, 2020). Esta morfologia é esperada devido ao fenômeno de dissolução-recristalização (Shahid & Choi, 2020). No entanto, para a amostra 5, algumas partículas mostram a forma de bastonetes. Em todas as amostras é possível observar que os aglomerados podem chegar à ordem de micrometros (µm).

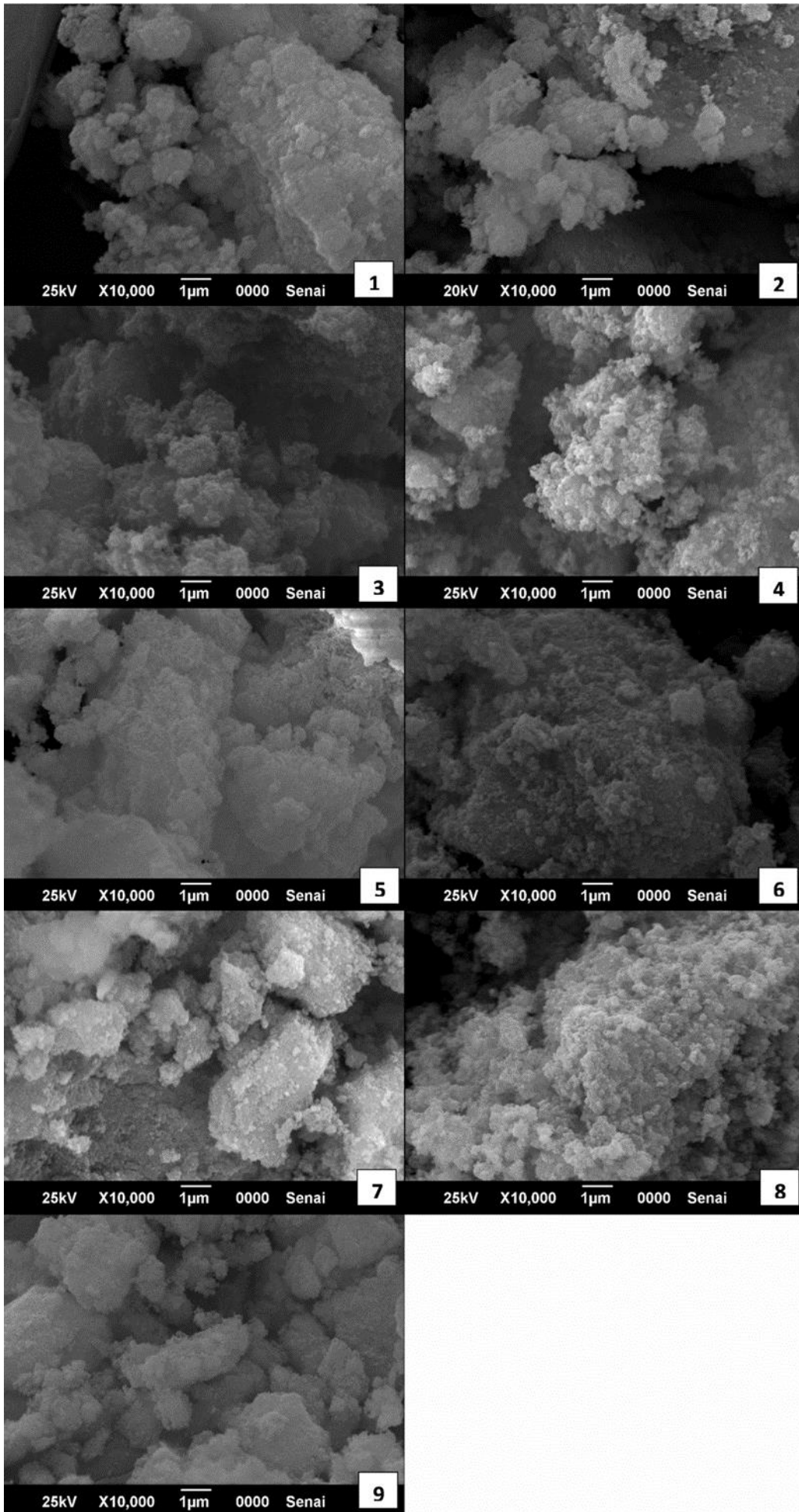


Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura para as amostras sintetizadas.

Fonte: Da autora, 2021.

5.1.6 Análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As amostras sintetizadas apresentaram baixo percentual de contaminantes, sendo eles cloro e enxofre, derivados dos precursores utilizados nas sínteses.

O cloro (Cl) foi identificado em todas as amostras, sendo o percentual máximo detectado de 4,35% para a amostra 9, enquanto o percentual mínimo foi de 0,09% para a amostra 4.

A contaminação com enxofre (S) não foi identificada nas amostras 1, 2, 4, 5 e 6. Para as demais amostras, o maior percentual detectado foi de 2,15% para a amostra 3 e a amostra 7 foi a que apresentou o menor percentual, sendo de 0,12%.

Os contaminantes Cl e S somam ao máximo 6,26% da composição, estando presentes na amostra 9. O valor mínimo é apresentado pela amostra 4, apenas 0,09% da composição.

A Figura 16 mostra a região que foi utilizada para analisar o percentual de elementos presentes na composição química das amostras 4 e 9. Desta forma, pode-se afirmar que os valores detectados correspondem a uma região específica das amostras, podendo ter seus percentuais alterados conforme a região avaliada.

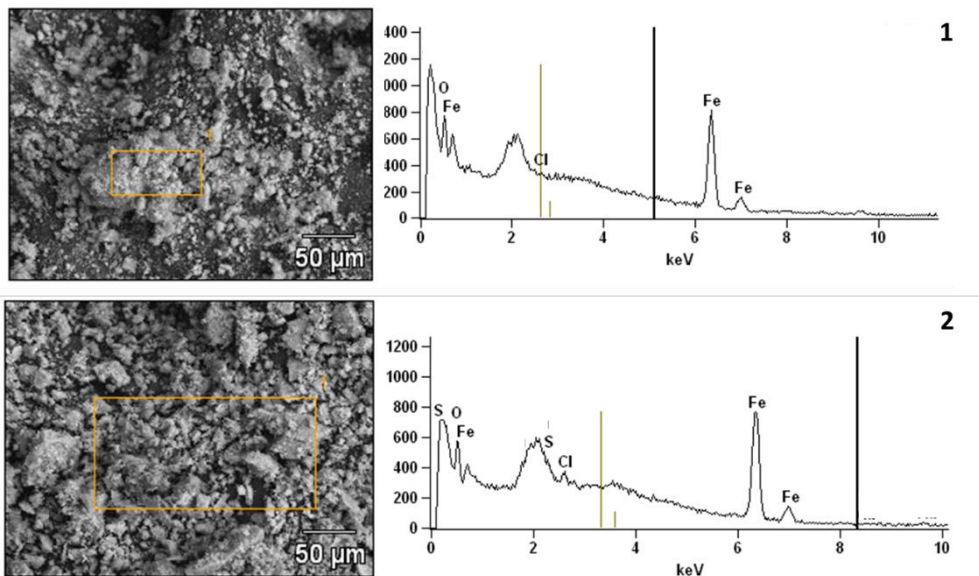


Figura 16: Região estudada para verificar a composição química em percentual mássico das amostras 4 (1) e 9 (2)

Fonte: Da autora, 2021.

5.1.7 Análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A caracterização das amostras realizada por TEM possibilitou identificar o tamanho das partículas e sua morfologia, conforme a Figura 17. Esta análise foi realizada para 3 amostras selecionadas, sendo elas, as amostras 4, 5 e 9.

A amostra 4 foi escolhida pois ela possui a magnetita como sua única fase constituinte, além de apresentar maior percentual de pureza em relação as demais. A amostra 9 foi escolhida por possuir a goethita como fase majoritária e apresentar o maior percentual de impurezas entre as amostras sintetizadas. A amostra 5, pela análise de MEV, aparentava ter morfologia em bastonetes, desta forma foi selecionada para comprovar esta morfologia.

Na Figura 17 as imagens são mostradas em duas escalas distintas para cada amostra selecionada. As imagens A e B, C e D, E e F, correspondem as amostras 4, 5 e 9, respectivamente.

Em relação à morfologia, é evidente o predomínio da forma esférica. No entanto, algumas partículas mostram a forma de bastonetes conforme havia sido observado na caracterização por MEV. De acordo com a literatura, os bastonetes são favorecidos quando há excesso de OH na solução, devido à alta alcalinidade do meio. Portanto, todos os íons Fe^{2+} são nucleados na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Asimakidou et al., 2020; Petcharoen & Sirivat, 2012)

O método de precipitação controlada resulta em partículas com uma forma esférica com tamanhos de partícula abaixo de 25 nm (Petcharoen & Sirivat, 2012). De acordo com a análise TEM, observa-se que os tamanhos de partícula das amostras selecionadas são iguais ou inferiores a 20 nm. Contudo, as partículas em forma de bastonetes possuem tamanhos superiores. Petcharoen e Sirivat (2012) identificaram em seu trabalho nanopartículas com tamanhos semelhantes a este estudo.

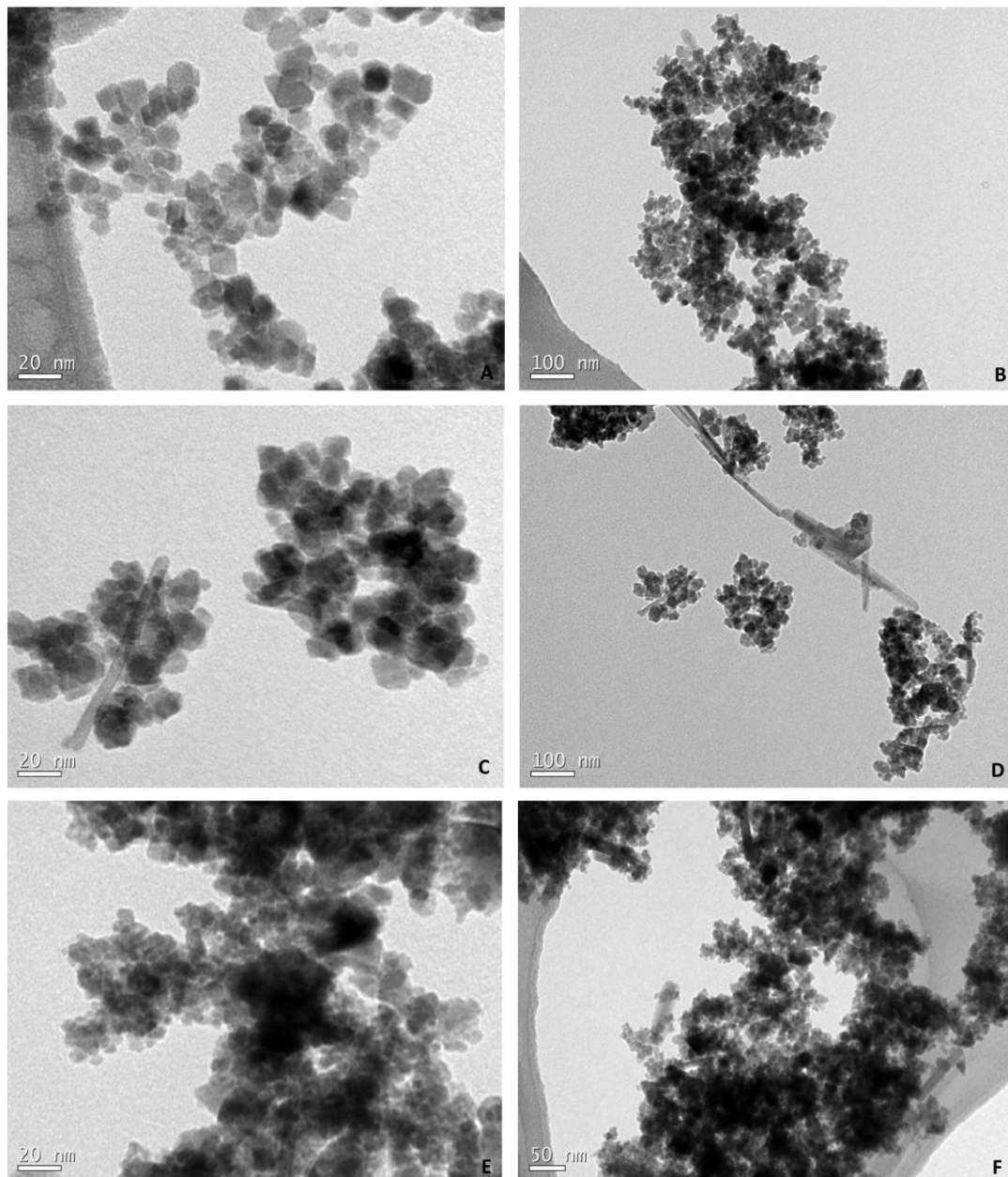


Figura 17: Análise por TEM para as amostras 4 (A,B), 5 (C,D) e 9 (E,F)

Fonte: Da autora, 2021

5.1.8 Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas para as amostras sintetizadas, com o intuito de avaliar a estabilidade das mesmas em diferentes pHs, os resultados são mostrados na Figura 18.

As nanopartículas são consideradas estáveis quando apresentam valores do potencial zeta iguais ou superiores a +30mV ou iguais ou inferiores a -30 mV. Entretanto, quando o valor medido está entre -10 mV e + 10 mV as NPs têm tendência à aglomeração. O pH em que o potencial zeta das nanopartículas é igual a zero é denominado ponto isoelétrico (pI). Para a magnetita este valor está entre 6,4 e 6,85 mV. (Mendenhall et al., 1996; Alfredo et al., 2020). Todavia, em alguns estudos foram relatados valores inferiores para o pI da magnetita, sendo eles na faixa de 4 a 5,7 mV (Tessarolli et al., 2019; Erdemoğlu et al., 2006)

Dentre as amostras sintetizadas, o valor do pI entre 6,4 e 6,85 foi medido para as amostras 3, 6, 7 e 8. As amostras 4 e 5 mostram pI igual a 4,2 e 6,0 respectivamente. Entretanto, as amostras 1 e 9 apresentaram o pI em pH 7,2 e 8,4. Para a amostra 3, o pI encontra-se em pH 3,7.

Em pHs inferiores ao pI, a superfície das nanopartículas encontra-se carregadas positivamente, enquanto acima do pI o potencial zeta é negativo (Alfredo, et al., 2019). A diferença entre o ponto isoelétrico das amostras sintetizadas provavelmente está relacionada à composição e ao percentual de impureza detectado na análise de EDS.

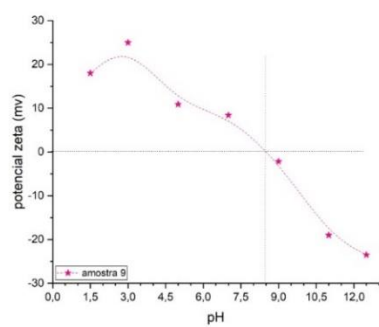
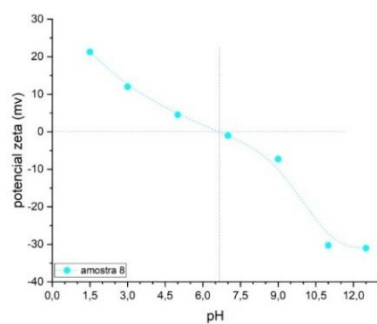
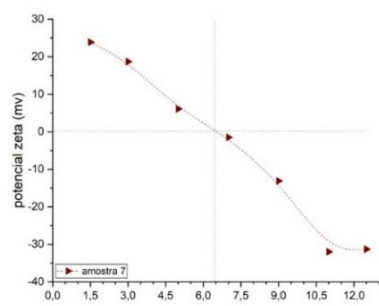
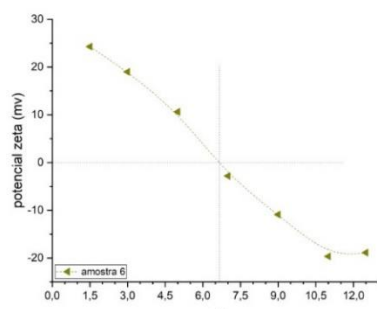
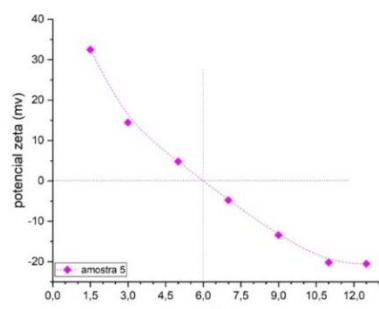
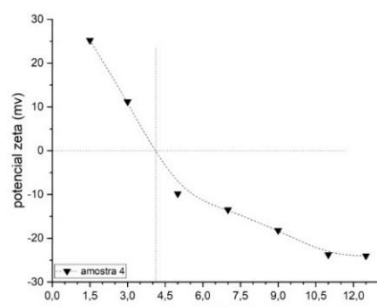
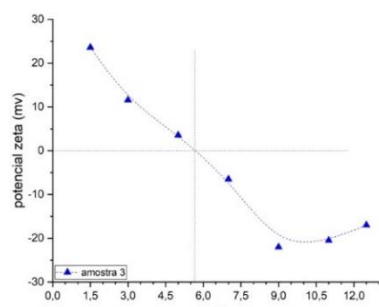
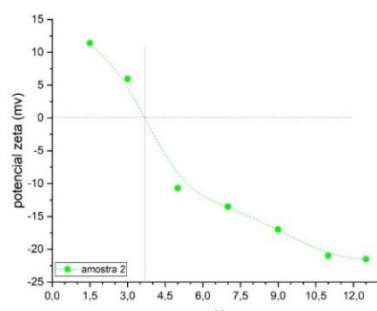
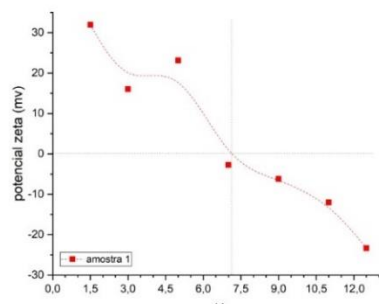


Figura 18: Potencial Zeta das amostras sintetizadas em função do pH

Fonte: Da autora, 2021

5.1.9 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

As curvas de magnetização das amostras sintetizadas são mostradas na Figura 19. Os dados de saturação magnética (M_s), campo remanente (M_r) e coercividade (H_c) encontram-se na Tabela 6.

Nota-se que as amostras 9 e 4 exibem o menor e o maior valor de magnetização de saturação, respectivamente. Estes valores são de 21,2 e 64,1 emu/g. A magnetita, quando não apresenta partículas em escala nano, possui o valor de magnetização de saturação (M_s) de aproximadamente 92 emu/g à temperatura ambiente. Entretanto, quando as partículas são nanométricas, este valor é ligeiramente reduzido. Esta diminuição no valor de M_s pode estar relacionada à cristalinidade e morfologia, ou atribuído aos efeitos de inclinação de rotação (Goya et al., 2003; Alfredo et al., 2019, Perecin et al., 2021). Estudos relatam M_s no intervalo de 56 e 76 emu/g para as nanopartículas de magnetita (Alfredo, et al., 2019, Perecin, et al., 2021).

No entanto, para as nanopartículas serem consideradas superparamagnéticas, elas devem apresentar histerese na curva de magnetização. Sendo assim, a magnetização remanescente (M_s) e o campo coercivo (H_c) devem ser iguais ou próximas a zero (Alfredo et al., 2019, Perecin et al., 2021).

Para as amostras sintetizadas, todas apresentam característica superparamagnética, com exceção das amostras 3 e 4, que apresentam valores de 25,2 e 38 Oe. Entretanto, esses valores podem ser devidos a uma pequena parcela de partículas maiores que 20 nm, contidas nas amostras em questão.

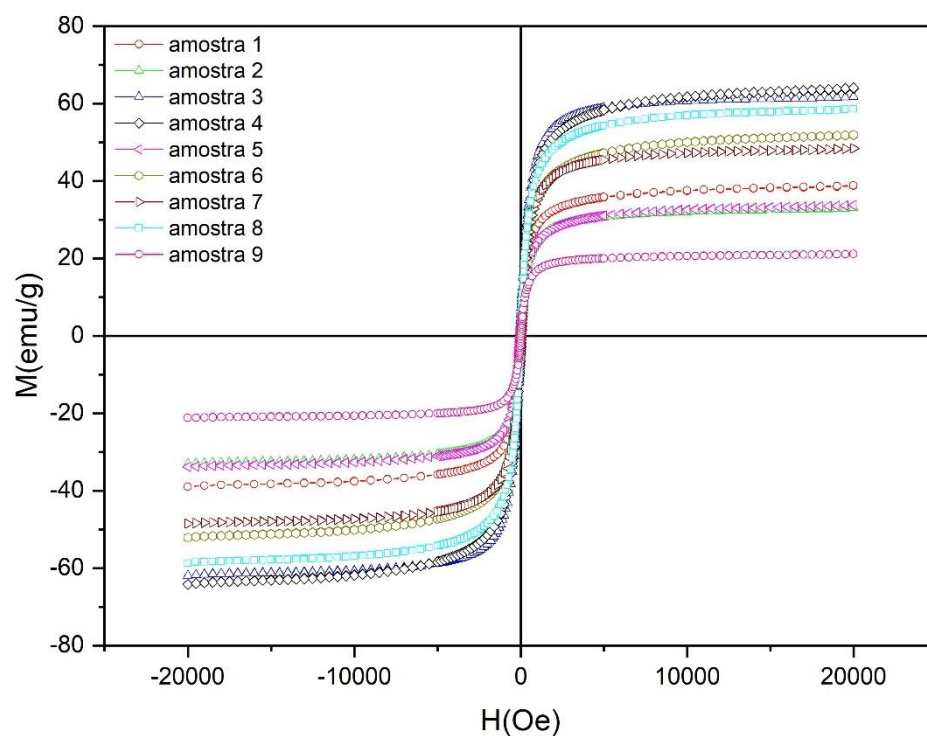


Figura 19: Análise de magnetometria das amostras sintetizadas

Fonte: Da autora, 2021

Tabela 6: Dados de saturação magnética (M_s), campo remanente (M_r) e coercividade (H_c) das amostras sintetizadas

Amostras	1	2	3	4	5	6	7	8	9
M_s (emu/g)	38,9	33,1	61,8	64,1	33,8	52,0	48,4	58,6	21,2
H_c (Oe)	6,6	12,5	38	25,2	15,5	8,5	10,8	16,6	11,2

Fonte: Da autora, 2021.

5.2 ANÁLISE DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

5.2.1 Testes preliminares

As concentrações de catalisador, quantidade de H_2O_2 e valor de pH para posterior realização dos testes de atividade fotocatalítica de todas as amostras sintetizadas foram determinadas por testes preliminares de atividade fotocatalítica sob radiação ultravioleta, utilizando a amostra 4 como fotocatalisador, uma vez que ela apresentou apenas magnetita em sua composição e menor percentual de contaminação.

Para os corantes azul de metileno e rodamina B, os testes foram realizados somente para estabelecer a quantidade de H_2O_2 necessária para garantir eficiência na degradação, sendo selecionadas as quantidades de 2, 5 e 8 ml de H_2O_2 para 50 ml de solução dos poluentes em pH 3, juntamente com 5 mg de catalisador. O resultado dos testes encontra-se na Tabela 7.

Tabela 7: Eficiência na degradação dos poluentes AM e RB em diferentes concentrações de H_2O_2

Quantidade de H_2O_2	Eficiência de degradação ξ (%)	
	Azul de metileno	Rodamina B
2 ml	97	40
5 ml	98	40
8 ml	96	38

Fonte: Da autora, 2021.

Pelos resultados obtidos na Tabela 7, pode-se notar que as quantidades de H_2O_2 selecionadas para os testes não alteram o valor da eficiência de degradação dos corantes.

Para os contaminantes 2,4-D e paracetamol, os testes preliminares foram realizados para estabelecer as concentrações do semicondutor e de H_2O_2 , além do valor de pH. Assim como para os corantes, para estes contaminantes também foram utilizadas soluções de 50 ml. Os resultados dos testes com herbicida 2,4-D e com o analgésico paracetamol, com o objetivo de determinar a concentração do catalisador e valor de pH são mostrados nas Tabelas 8 e 9, respectivamente. Para estes testes foram utilizados 5 ml de H_2O_2 na solução.

Posteriormente, para definir a quantidade de H_2O_2 para realização dos demais testes de atividade fotocatalítica, foram utilizadas soluções dos poluentes

com a concentração de Fe_3O_4 e o pH com os melhores resultados nos testes anteriores. Os resultados dos testes para estabelecer a quantidade de H_2O_2 encontram-se na Tabela 10, para ambos os poluentes.

Tabela 8: Eficiência na degradação do herbicida 2,4-D em diferentes concentrações de catalisador e valores de pH

Concentração de catalisador	Eficiência de degradação ξ (%)			
	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
10 mg	82,12	77,77	47,26	45,36
30 mg	62,53	57,91	46,88	44,68
50 mg	54,11	47,38	46,91	44,09

Fonte: Da autora, 2021.

Tabela 9: Eficiência na degradação do analgésico paracetamol em diferentes concentrações de catalisador e valores de pH

Concentração de catalisador	Eficiência de degradação ξ (%)			
	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
10 mg	83,86	66,52	37,97	4,91
30 mg	75,26	50,54	35,86	2,13
50 mg	71,32	49,88	33,94	2,79

Fonte: Da autora, 2021.

De acordo com a Tabela 8, a eficiência de degradação do herbicida 2,4-D é praticamente inalterada em pH 7 (neutro) e em pH 9 (básico), independentemente da quantidade de catalisador utilizada. Em meio ácido (pH 3 e pH 5), nota-se que há melhor eficiência de degradação quando utilizados 10 mg de Fe_3O_4 .

Para o analgésico paracetamol, os resultados encontrados na Tabela 9 indicam que a eficiência de degradação diminui de forma brusca, sendo praticamente nula quando o pH é básico, independentemente da quantidade de catalisador utilizado. Para este contaminante, assim como para o herbicida 2,4-D, notou-se melhor eficiência de degradação em meios ácidos. O melhor resultado obtido foi quando se utilizou a solução contendo 10 mg de catalisador em pH 3.

Desta forma, de acordo com os resultados mencionados anteriormente, é possível observar que a maior eficiência de degradação para ambos os poluentes foi encontrada utilizando soluções com pH 3 e concentração de 10 mg de Fe_3O_4 .

Tabela 10: Eficiência na degradação dos poluentes 2,4-D e paracetamol em diferentes concentrações de H_2O_2

Quantidade de H_2O_2	Eficiência de degradação ξ (%)	
	2,4-D	Paracetamol
2 ml	78,41	80,54
5 ml	78,66	79,63
8 ml	75,82	80,16

Fonte: Da autora, 2021.

A quantidade de H_2O_2 foi determinada em testes de atividade fotocatalítica realizados com soluções de 50 ml dos contaminantes em meio ácido (pH 3) contendo 10 mg de catalisador.

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 10, pode-se notar que as quantidades de 2, 5 e 8 ml de H_2O_2 não alteram o valor da eficiência de degradação dos poluentes em questão, assim como não alteraram para os corantes.

Desta forma, para todos os modelos de poluentes deste estudo, foi selecionada a quantidade de 2 ml de H_2O_2 para realização dos demais testes de atividade fotocatalítica.

5.2.2 Atividade fotocatalítica em radiação ultravioleta (UV-A)

A atividade fotocatalítica das NPs sintetizadas foi avaliada frente à degradação dos corantes azul de metileno e rodamina b, do herbicida 2,4-D e do analgésico paracetamol.

Para todos os ensaios fotocatalíticos, foram realizadas avaliações da fotólise direta dos corantes, fotocátalise homogênea e por fotocátalise heterogênea sem o uso do peróxido de hidrogênio.

5.2.2.1 Adsorção e testes de fotólise, fotocatálise homogênea e fotocatálise heterogênea (sem o uso de H_2O_2)

Para os contaminantes em estudo, as Figuras 20, 21, 22 e 23 mostram os resultados da adsorção e dos testes de fotólise, fotocatálise homogênea e fotocatálise heterogênea sem o uso de H_2O_2 , utilizando a amostra 4 como semicondutor. Neles são apresentadas as curvas C/C_0 versus tempo para o corante azul de metileno, rodamina b, herbicida 2,4-D e o analgésico paracetamol, respectivamente. As Tabelas 11 e 12 mostram os valores de adsorção e de eficiência de degradação para os testes realizados.

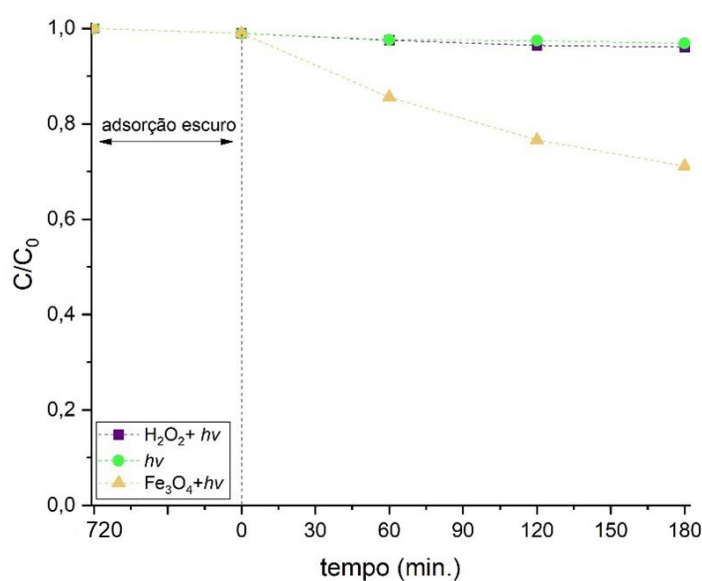


Figura 20: Curva C/C_0 versus tempo para adsorção, fotólise, fotocatálise homogênea e fotocatálise heterogênea (sem o uso de H_2O_2) utilizando o corante Azul de Metileno

Fonte: Da autora, 2021

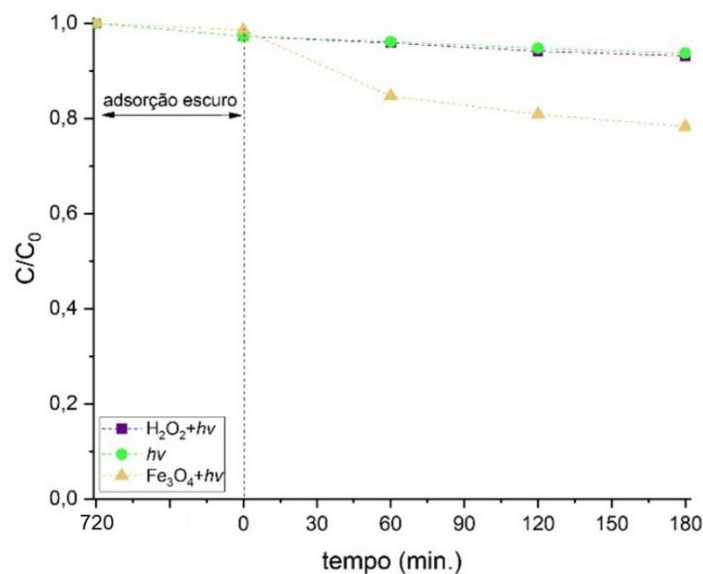


Figura 21: Curva C/C_0 versus tempo para adsorção, fotólise, fotocatalise homogênea e fotocatalise heterogênea (sem o uso de H_2O_2) utilizando o corante rodamina B

Fonte: Da autora, 2021

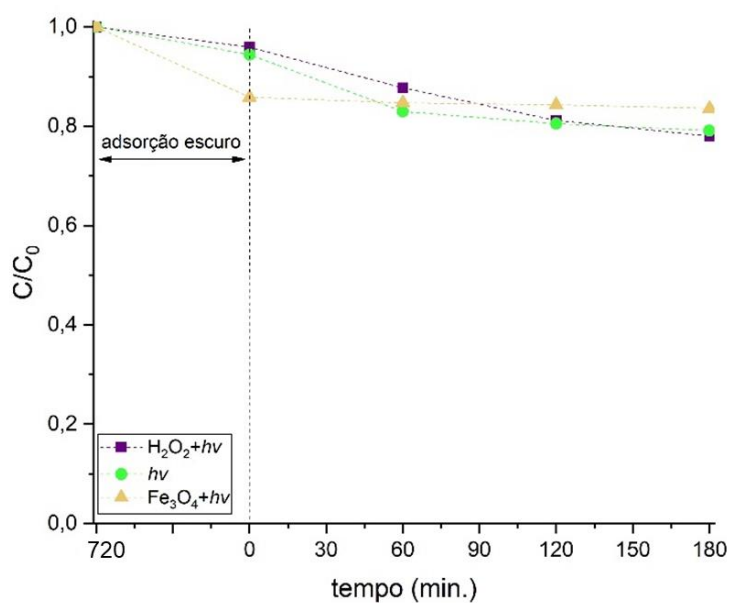


Figura 22: Curva C/C_0 versus tempo para adsorção, fotólise, fotocatalise homogênea e fotocatalise heterogênea (sem o uso de H_2O_2) utilizando o agrotóxico 2,4-D

Fonte: Da autora, 2021.

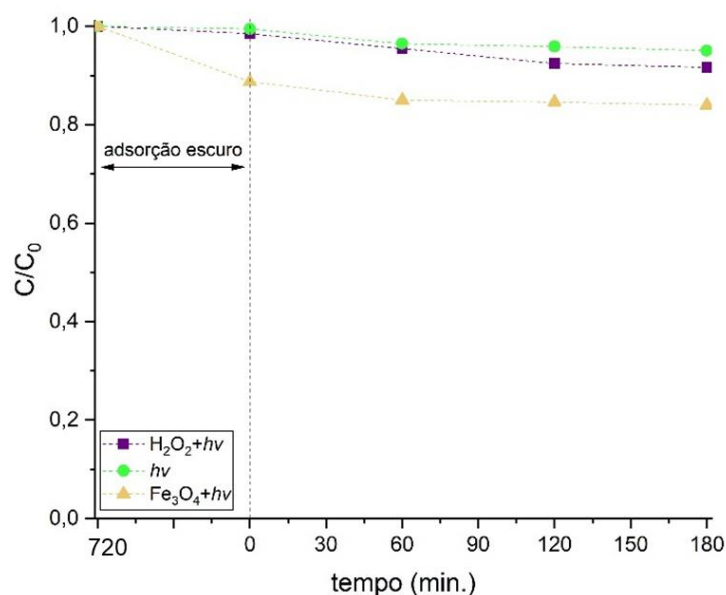


Figura 23: Curva C/C_0 versus tempo para adsorção, fotólise, fotocatalise homogênea e fotocatalise heterogênea (sem o uso de H_2O_2) utilizando o analgésico paracetamol

Fonte: Da autora, 2021.

Tabela 11: Percentual de adsorção para soluções contendo os modelos de poluentes juntamente com o peróxido de hidrogênio, sem ativadores e com o catalisador

Percentual de adsorção (%)			
Poluentes	H_2O_2	Apenas o poluente	Magnetita
Azul de Metileno	1	1	1
Rodamina B	3	3	1
2,4-D	4	6	14
Paracetamol	2	1	11

Fonte: Da autora, 2021.

Os resultados dos testes de adsorção mostram que para os corantes azul de metileno e rodamina B a adsorção é praticamente nula independente se há algum ativador adicionado à solução dos poluentes. Entretanto, para o 2,4- D e para o paracetamol é observado que ocorre adsorção quando é adicionado o semicondutor às soluções.

Tabela 12: Eficiência de degradação para os testes de fotólise, fotocatalise homogênea e fotocatalise heterogênea (sem o uso de H₂O₂)

Eficiência de degradação ξ (%)			
Processo	Fotólise	Fotocatalise Homogênea	Fotocatalise Heterogênea
Degradação (%)			
Azul de Metileno	3,3	2,5	28,2
Rodamina B	4,2	3,7	20,6
2,4 – D	19,1	16,5	2,6
Paracetamol	7,8	5,6	5,33

Fonte: Da autora, 2021.

Os resultados de eficiência de degradação mostram que os processos de fotólise e de fotocatalise homogênea utilizando corantes AM e RB como modelos de poluente não apresentam degradação significativa. Entretanto, a atividade fotocatalítica pelo sistema heterogêneo apresentou eficiência de 28,2% e 20,6% para o corante AM e RB, respectivamente.

Desta forma, a fotocatalise heterogênea sem o uso de H₂O₂ mostra-se promissora para degradação destes poluentes utilizando magnetita como semicondutor. Entretanto, é necessário avaliar a quantidade de catalisador necessária para melhor eficiência do processo e se tal quantidade o torna economicamente viável.

O herbicida 2,4-D e o analgésico paracetamol apresentaram comportamento distinto aos corantes, nos testes de degradação. Quando submetido ao processo de fotólise e fotocatalise homogênea, o 2,4-D apresenta degradação de 19,5% e 16,5%, respectivamente. Todavia, quando sujeito ao sistema de fotocatalise heterogênea sua degradação foi insignificante. Já o paracetamol não apresentou degradação significativa em nenhum dos sistemas investigados, sendo sua degradação máxima inferior a 10% para o processo de fotólise.

5.2.2.2 Adsorção e degradação pelo sistema foto-Fenton heterogêneo sob radiação UV-A

As Figuras 24, 25, 26 e 27 mostram os resultados de adsorção e dos testes de atividade fotocatalítica com as curvas C/C_0 versus tempo para o corante azul de metileno, rodamina b, herbicida 2,4-d e o analgésico paracetamol, respectivamente. As Tabelas 13 e 14 mostram os valores adsorção e de eficiência de degradação para as amostras sintetizadas para os testes de atividade fotocatalítica realizados.

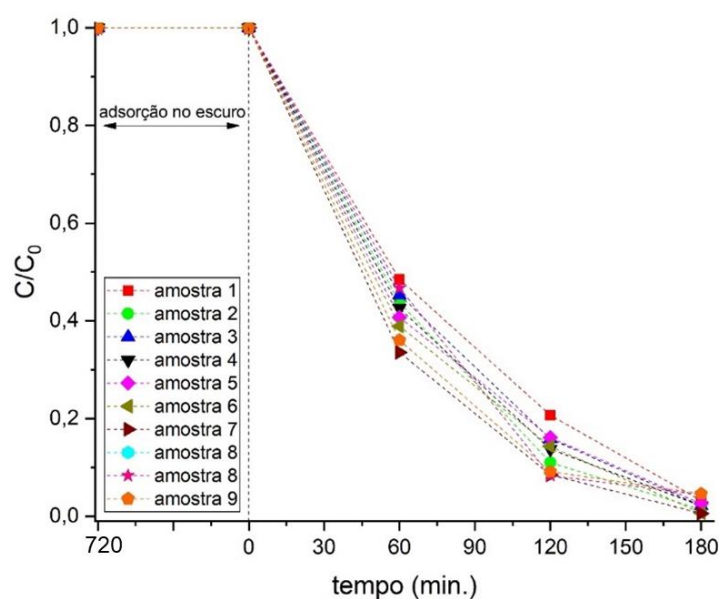


Figura 24: Resultados do teste de adsorção e atividade fotocatalítica realizado com o corante azul de metileno sob radiação UV-A. Curva C/C_0 versus tempo para as amostras sintetizadas

Fonte: Da autora, 2021.

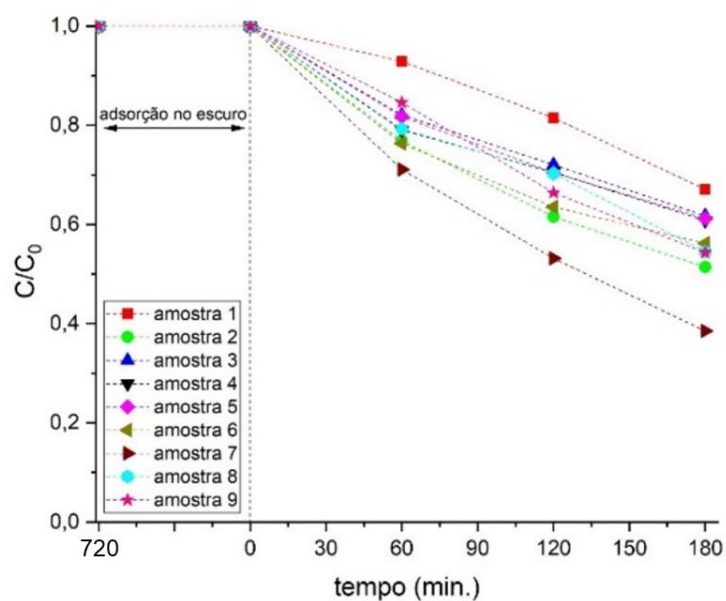


Figura 25: Resultados do teste de adsorção e atividade fotocatalítica realizado com o corante rodamina B sob radiação UV-A. Curva C/C_0 versus tempo para as amostras sintetizadas

Fonte: Da autora, 2021.

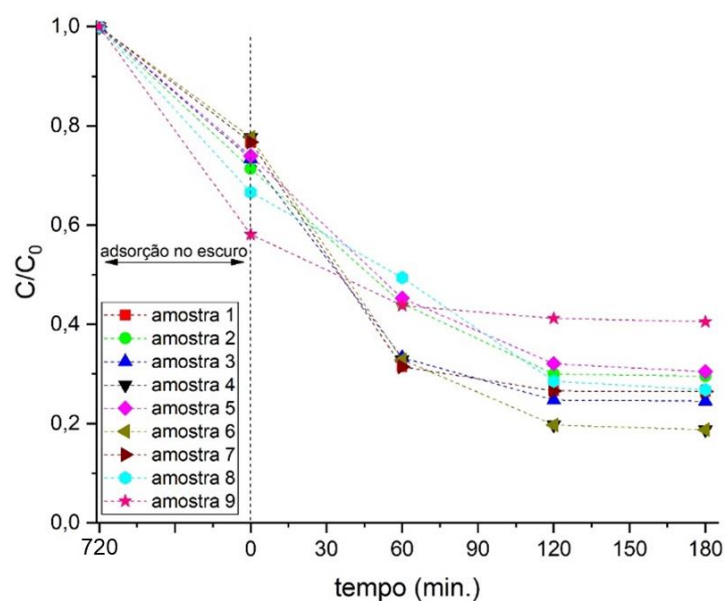


Figura 26: Resultados do teste de adsorção e atividade fotocatalítica realizado com o herbicida 2,4-D sob radiação UV-A. Curva C/C_0 versus tempo para as amostras sintetizadas

Fonte: Da autora, 2021.

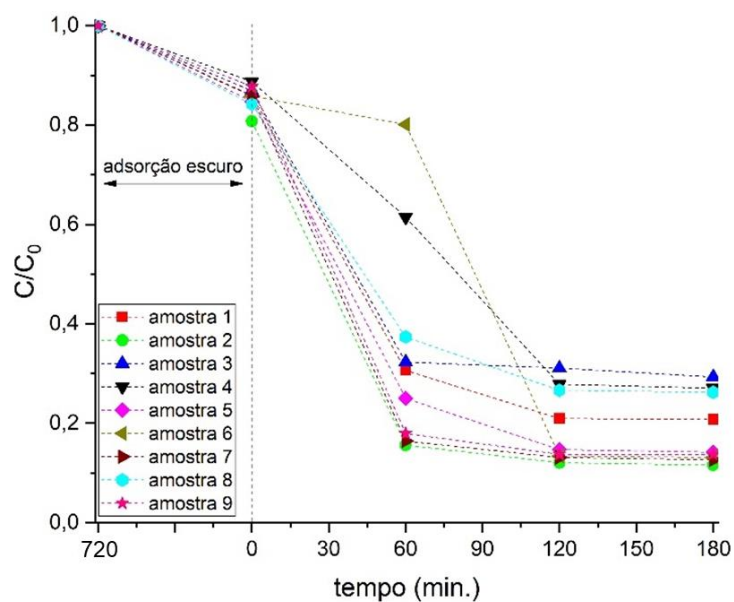


Figura 27: Resultados do teste de adsorção e atividade fotocatalítica realizado com o analgésico paracetamol sob radiação UV-A. Curva C/C_0 versus tempo para as amostras sintetizadas

Fonte: Da autora, 2021.

Tabela 13: Percentual de adsorção para soluções contendo os modelos de poluentes juntamente com o peróxido de hidrogênio e catalisador sob radiação UV-A

Percentual de adsorção (%)									
Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Degradação (%)									
Azul de Metileno	1	1	1	0	1	0	1	1	1
Rodamina B	2	2	1	1	2	1	1	1	2
2,4 – D	25	26	27	28	26	27	25	32	38
Paracetamol	14	19	13	11	15	14	14	16	12

Fonte: Da autora, 2021.

Os resultados apontam que ocorre adsorção somente para o agrotóxico e para o analgésico quando é adicionado o catalisador juntamente com o H_2O_2 às soluções.

Tabela 14: Eficiência de degradação para as amostras sintetizadas sob radiação UV-A

Eficiência de degradação ξ (%)									
Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Degradação (%)									
Azul de Metileno	96,9	98,5	97,7	97,8	97,2	99,3	99,4	95,8	95,6
Rodamina B	30,1	48,4	38,5	38,0	39,8	43,2	61,8	35,7	50,6
2,4 – D	72,8	72,7	67,8	74,9	70,6	73,4	74,6	65,8	69,3
Paracetamol	79,2	88,4	70,6	72,9	85,8	86,9	87,4	73,7	86,1

Fonte: Da autora, 2021.

De acordo com as curvas de degradação e os valores de eficiência de degradação para o corante azul de metileno, observa-se degradação superior a 95 % do corante no período de 180 minutos de exposição à radiação UV-A, para todas as amostras sintetizadas. Dentre elas, as amostras 6 e 7 apresentaram eficiência superior a 99 % de degradação.

As curvas de degradação e os valores de eficiência de degradação para o corante rodamina b mostram degradação do corante entre 30,1 e 61,8% para as amostras sintetizadas. Dentre elas, a amostra 1 foi a que apresentou menor eficácia, enquanto a amostra 7 foi a mais eficiente no teste de atividade fotocatalítica.

Para o herbicida 2,4-D os resultados apresentados nas curvas de degradação e os valores de eficiência de degradação apontam eficiência entre 65,8 e 74,9 % de degradação do poluente.

As curvas de degradação e os valores de eficiência de degradação para o analgésico paracetamol indicam degradação entre 70,6 e 88,4 % do contaminante utilizando as amostras sintetizadas.

A Figura 28 representa as alíquotas desde a inserção dos corantes na câmara de radiação e a cada 60 minutos, quando retiradas para as análises de absorbância dos corantes azul de metileno (A) e rodamina B (B).

De acordo com as curvas de degradação e os valores de eficiência de degradação para os poluentes em estudo, pode-se afirmar que a atividade

fotocatalítica pelo sistema foto-Fenton heterogêneo com radiação ultravioleta se mostrou eficaz.

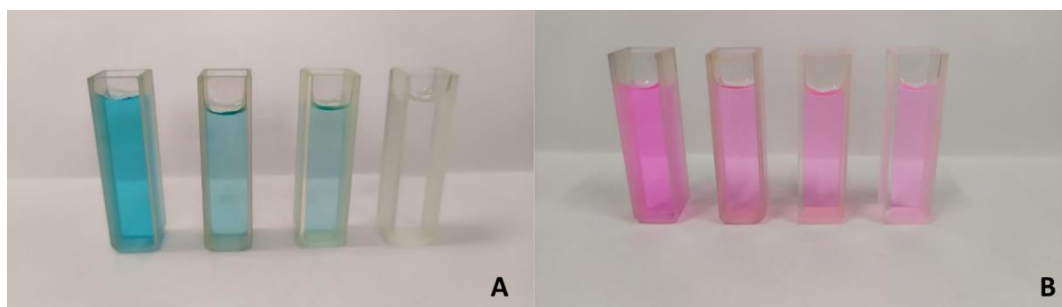


Figura 28: Alíquotas retiradas a cada 60 min do processo de degradação para os corantes azul de metileno (A) e rodamina B (B)

Fonte: Da autora, 2021.

5.2.3 Atividade fotocatalítica em radiação visível

O procedimento descrito anteriormente para os testes de atividade fotocatalítica em radiação ultravioleta foi o mesmo utilizado para as amostras sob a radiação de luz visível, exceto as lâmpadas, neste caso utilizou-se lâmpadas de um refletor slim 50 IP65 de 50 W, da marca Avant. Assim como nos ensaios com radiação ultravioleta, o ambiente interno da câmara chegou a uma temperatura de $\approx 40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As Figuras 29, 30, 31 e 32 mostram os resultados do teste de atividade fotocatalítica com as curvas C/C_0 versus tempo para o corante azul de metileno, rodamina b, herbicida 2,4-d e o analgésico paracetamol, respectivamente. A Tabela 15 mostra os valores de eficiência de degradação para as amostras sintetizadas para os testes de atividade fotocatalítica realizados.

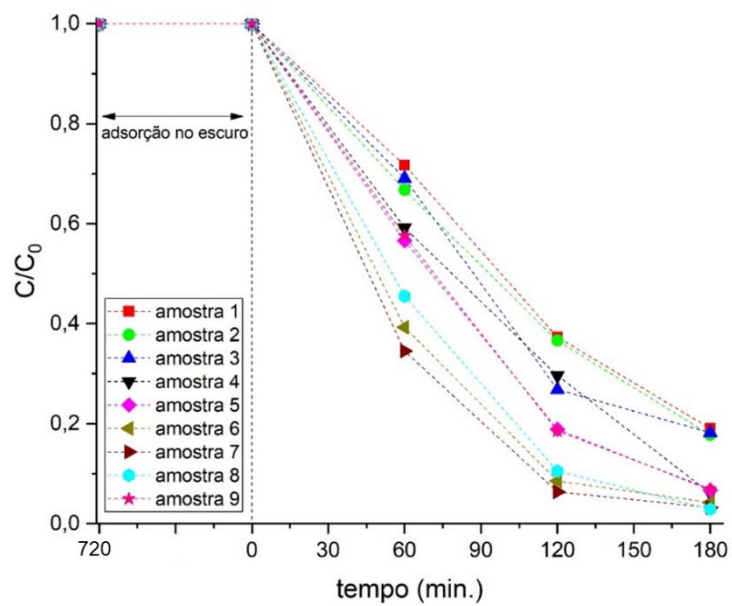


Figura 29: Resultados do teste de adsorção e atividade fotocatalítica realizado com o corante azul de metileno. Curva C/C_0 versus tempo para as amostras sintetizadas

Fonte: Da autora, 2021.

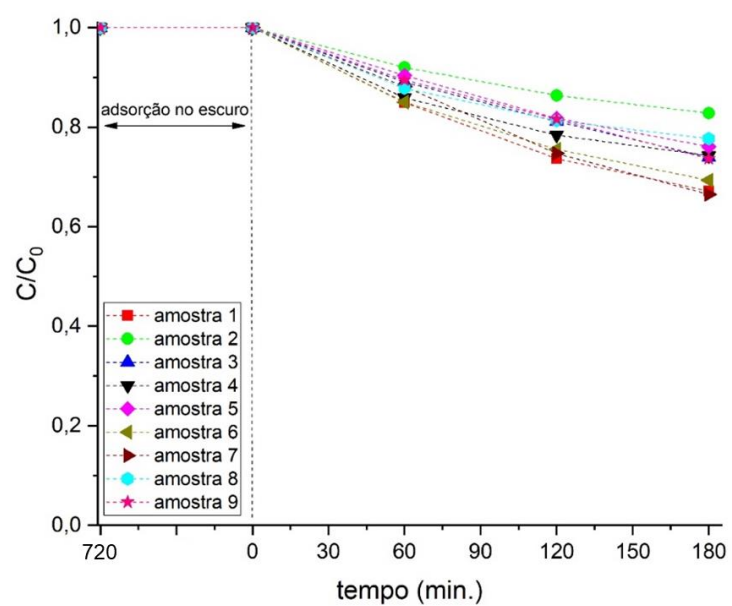


Figura 30: Resultados do teste de adsorção e atividade fotocatalítica realizado com o corante rodamina B. Curva C/C_0 versus tempo para as amostras sintetizadas

Fonte: Da autora, 2021.

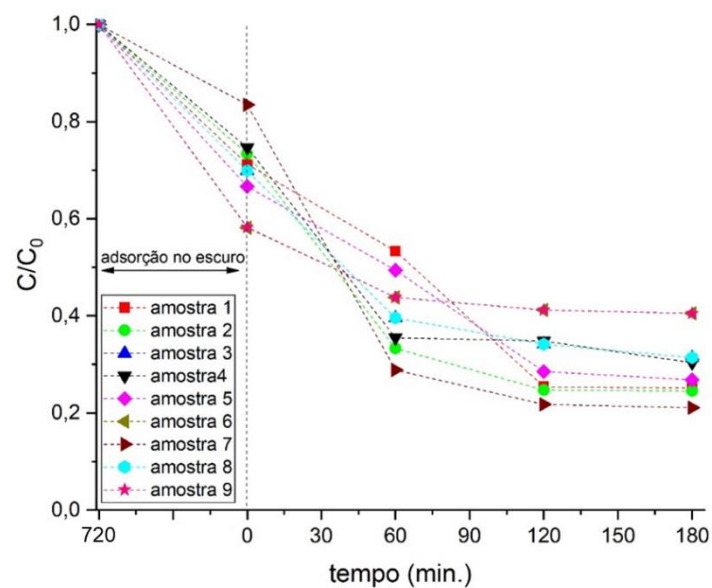


Figura 31: Resultados do teste de adsorção e atividade fotocatalítica realizado com o 2,4-D. Curva C/C_0 versus tempo para as amostras sintetizadas

Fonte: Da autora, 2021.

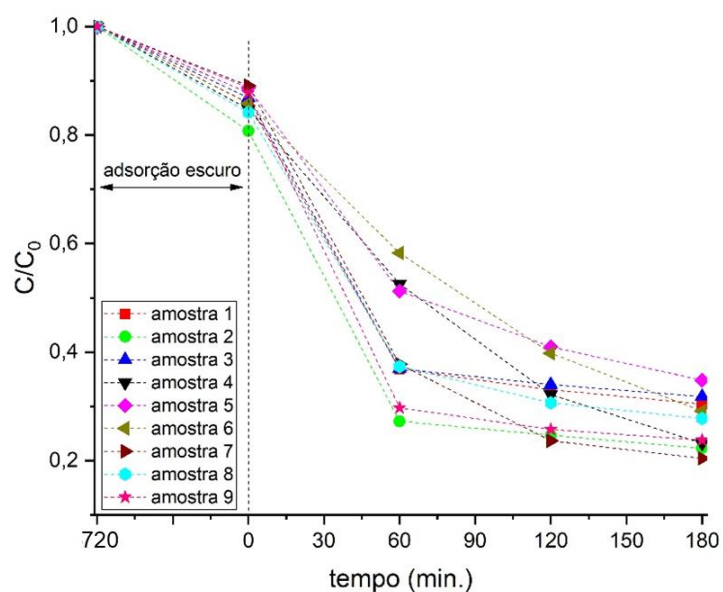


Figura 32: Resultados do teste de adsorção e atividade fotocatalítica realizado com o paracetamol. Curva C/C_0 versus tempo para as amostras sintetizadas

Fonte: Da autora, 2021.

Tabela 15: Eficiência de degradação para as amostras sintetizadas

Eficiência de degradação ξ (%)									
Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Degradação (%)									
Azul de Metileno	81,0	82,1	80,9	93,7	93,0	95,6	96,8	97,1	93,0
Rodamina B	32,3	17,4	26,4	26,0	23,8	31,0	25,6	22,9	34,2
2,4 – D	74,4	73,9	68,4	72,4	74,1	70,4	74,5	61,8	62,2
Paracetamol	69,4	77,7	68,2	76,6	65,1	70,9	79,6	72,2	76,2

Fonte: Da autora, 2021.

As curvas de degradação e os valores de eficiência de degradação para o corante azul de metileno mostram degradação entre 80,9 e 97,1 % do corante no período de 180 minutos de exposição à radiação visível. Dentre as amostras sintetizadas, a amostra 3 apresentou a menor eficiência de degradação do corante, enquanto a amostra 8 exibiu eficiência mais elevada.

Para o corante rodamina b, as curvas de degradação e os valores de eficiência de degradação mostram que a degradação do corante após o período de exposição à radiação ficou entre 17,4 e 34,2 % para as amostras 2 e amostra 9, respectivamente.

Para o 2,4-D a eficiência de degradação do poluente apresenta variação entre 61,8 e 74,5 %, conforme os resultados apresentados nas curvas de degradação e os valores de eficiência de degradação.

As curvas de degradação e os valores de eficiência de degradação para o paracetamol indicam degradação entre 69,4 e 79,6 % do poluente.

A eficiência de degradação apresentada para o herbicida e para o analgésico são similares aos resultados obtidos por estes poluentes quando submetidos à radiação ultravioleta. Entretanto, para o corante rodamina B, quando exposto à radiação visível, a eficiência foi reduzida em aproximadamente 50 %. O corante azul de metileno apresentou baixa redução de eficiência em comparação com os testes de atividade fotocatalítica com radiação UV-A.

5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

5.3.1 Análise de variância – ANOVA (degradação de poluente sob luz UV-A)

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para avaliar a influência dos fatores temperatura (25 e 75 °C), velocidade de agitação (300 e 700 rpm), e da razão molar entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (1:3 e 2:3) utilizados para sintetizar as nanopartículas, de forma individual e suas interações, em relação à resposta de degradação dos corantes azul de metileno e rodamina b, do agrotóxico 2,4-D e do analgésico paracetamol, pelo sistema Foto-Fenton heterogêneo sob radiação UV-A e visível. As análises estatísticas foram realizadas com o software Statistica® versão 12. Para todos os testes, $p < 0,05$ foi considerado significativo, e está destacado em azul nas tabelas.

As tabelas 16, 17, 18 e 19, mostram os resultados da ANOVA para os corantes azul de metileno e rodamina b, para o agrotóxico e para o analgésico, respectivamente, quando submetidos a radiação UV-A pelo sistema Foto-Fenton heterogêneo. As análises de variância foram realizadas para as sínteses das NPs que apresentaram maior eficiência de degradação dos contaminantes selecionados.

Onde: SS = soma dos quadrados; df = graus de liberdade; MS = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade.

Tabela 16: ANOVA para a síntese das NPs com maior eficiência de degradação de azul de metileno sob radiação UV-

Fator	SS	df	MS	F	p
Temperatura × Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	6,48	1	6,48	4,71	0,081
Temperatura × Agitação	1,28	1	1,28	0,93	0,378
Agitação × Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0,24	1	0,24	0,17	0,690
Erro	6,87	5	1,37		
Total SS	14,87	8			
$R^2 = 0,53$					

Fonte: Da autora, 2021.

Tabela 17: ANOVA para a síntese das NPs com maior eficiência de degradação de rodamina B sob radiação UV-A.

Fator	SS	df	MS	F	p
(3) Agitação	81,2	1	81,2	3,1	0,151
Temperatura × Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	291,6	1	291,6	11,2	0,028
Temperatura × Agitação	205,0	1	205,0	7,9	0,048
Agitação × Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	34,0	1	34,0	1,3	0,315
Erro	103,5	4	25,8		
Total SS	715,5	8			
$R^2 = 0,85$					

Fonte: Da autora, 2021.

Tabela 18: ANOVA para a síntese das NPs com maior eficiência de degradação de 2,4-D sob radiação UV-A

Fator	SS	df	MS	F	p
(2) Razão molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)	5,12	1	5,12	2,16	0,278
(3) Agitação	1,80	1	1,80	0,76	0,474
Temperatura × Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	2,42	1	2,42	1,02	0,418
Temperatura × Agitação	21,12	1	21,12	8,94	0,096
Agitação × Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0,08	1	0,08	0,03	0,870
Temperatura × Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ × Agitação	44,18	1	44,18	18,69	0,049
Erro	4,72	2	2,36		
Total SS	715,5	8			
$R^2 = 0,94$					

Fonte: Da autora, 2021.

Tabela 19: ANOVA para a síntese das NPs com maior eficiência de degradação de paracetamol sob radiação UV-A

Fator	SS	df	MS	F	p
(2) Razão molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)	160,2	1	160,2	13,7	0,034
(3) Agitação	63,8	1	63,8	5,4	0,101
Temperatura × Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	59,4	1	59,4	5,0	0,109
Temperatura × Agitação	73,2	1	73,2	6,2	0,087
Agitação × Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	19,2	1	19,2	1,6	0,289
Erro	35,0	3	11,6		
Total SS	410,9	8			
$R^2 = 0,91$					

Fonte: Da autora, 2021.

Para o corante azul de metileno, a interação entre os fatores temperatura e razão molar, foi o único fator com significância estatística, dada pelo valor de p . entretanto, com confiabilidade de 92%. Os demais fatores e suas interações não apresentaram significância estatística. O efeito dos fatores individuais, foram desconsiderados devido à sua baixa significância ($p \gg 0,05$) para a síntese das NPs que apresentam maior eficiência para descoloração do azul de metileno sob luz UV-A, conforme Tabela 16.

Para o corante rodamina b, Tabela 17, a interação entre os fatores temperatura e razão molar, assim como a interação entre os fatores temperatura e agitação apresentaram confiabilidade nos valores de resposta analisados. Neste caso, foram desconsiderados os efeitos individuais da temperatura e da razão molar, ambas sem significância ($p \gg 0,05$) para a síntese das NPs com maior eficiência para degradação do corante rodamina B sob luz UV-A.

Nas análises de atividade fotocatalítica, quando utilizado o agrotóxico 2,4-D, apenas a interação entre os fatores temperatura, razão molar e agitação apresentou confiabilidade, enquanto os fatores de forma individual e as demais interações não apresentaram significância estatística. Neste caso, foi desconsiderado o efeito individual da temperatura, pois não apresenta significância ($p \gg 0,05$) para a síntese das NPs que possuem maior eficiência para degradação do agrotóxico sob luz UV-A, conforme Tabela 18.

Perante os valores da Tabela 19, observa-se que, para o analgésico paracetamol, o fator razão molar de maneira isolada influenciou de forma significativa nos resultados observados, sendo que a interação entre fatores não revelou significância estatística. Assim como para o agrotóxico, neste caso, também foi desconsiderado o efeito individual da temperatura, sem significância ($p \gg 0,05$) para a síntese de NPs eficientes para degradação do analgésico sob luz UV-A.

5.3.2 Diagrama de Pareto (degradação de poluente sob radiação UV-A)

O diagrama de Pareto apresenta uma linha de referência, conforme o nível de significância requerido, no caso 95%. Os valores que ultrapassam esta linha são considerados potencialmente relevantes diante das respostas analisadas.

As figuras 33, 34, 35 e 36 mostram os diagramas de Pareto para a degradação dos corantes azul de metileno, rodamina, do agrotóxico 2,4-D e do

analgésico paracetamol, respectivamente, em relação aos fatores do planejamento experimental.

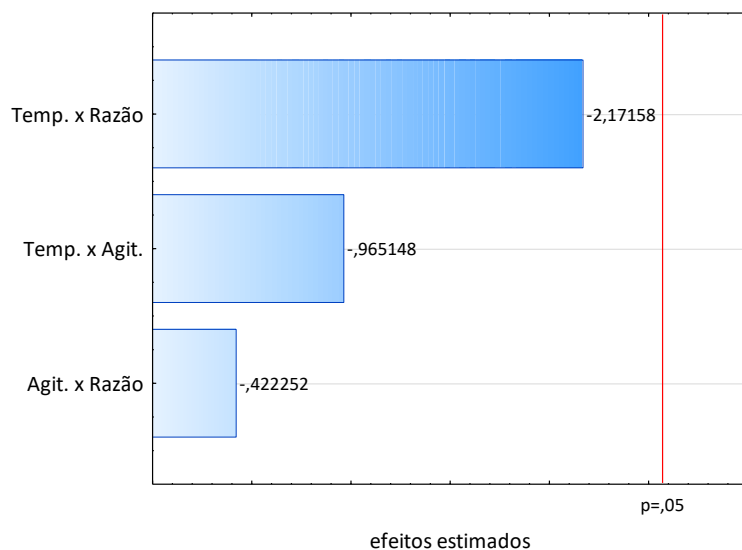


Figura 33: Diagrama de Pareto para a eficiência de degradação de azul de metileno sob radiação UV-A

Fonte: Da autora, 2021.

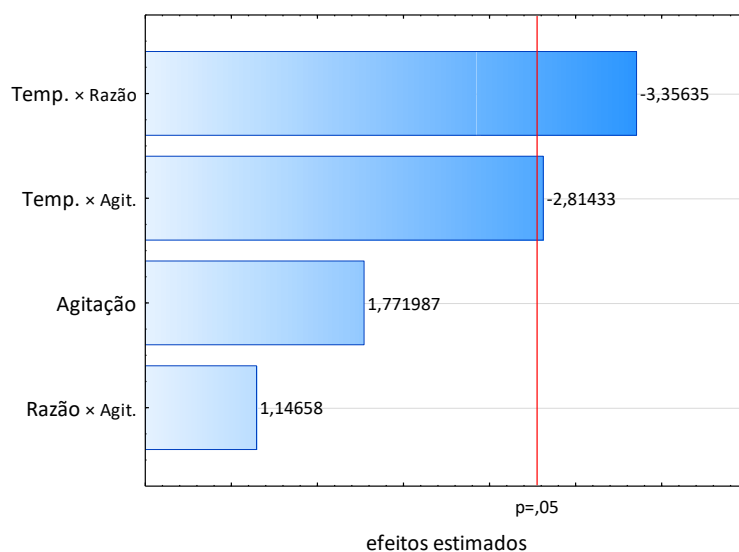


Figura 34: Diagrama de Pareto para a eficiência de degradação de rodamina B sob radiação UV-A

Fonte: Da autora, 2021.

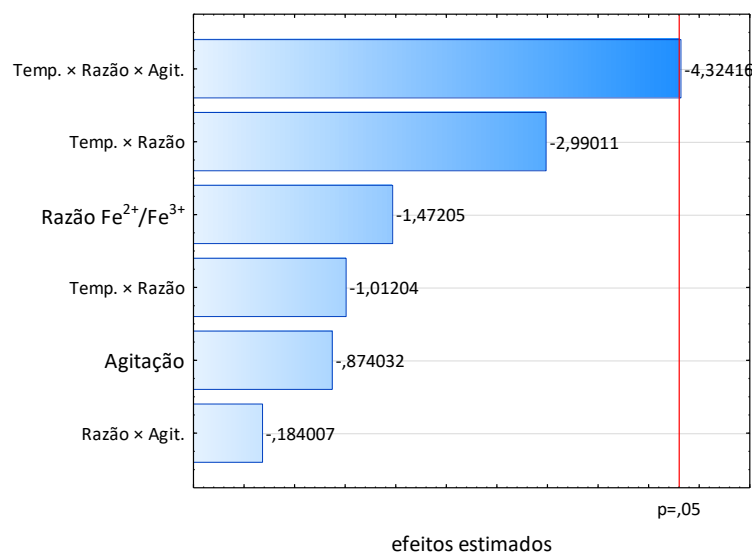


Figura 35: Diagrama de Pareto para a eficiência de degradação de 2,4-D sob radiação UV-A

Fonte: Da autora, 2021.

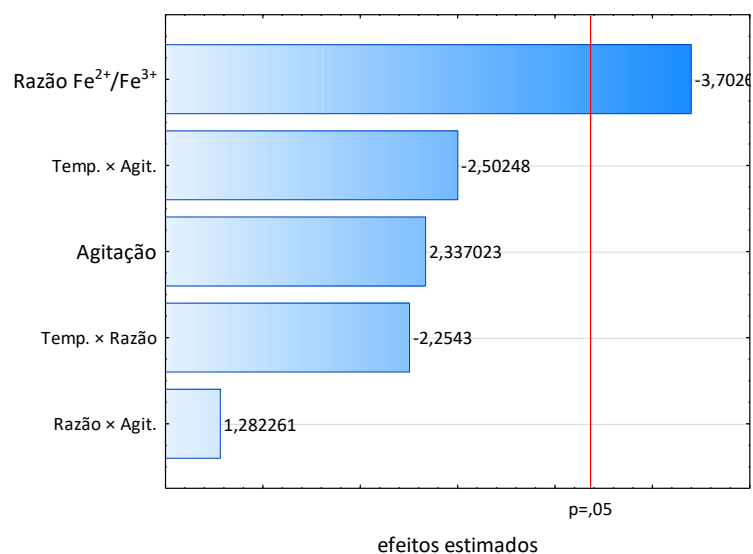


Figura 36: Diagrama de Pareto para a eficiência de degradação de paracetamol sob radiação UV-A

Fonte: Da autora, 2021.

A Figura 33 corresponde a análise do diagrama de Pareto para a eficiência de degradação do corante azul de metilo. Nela pode-se observar que a interação entre temperatura de síntese e razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ possui significância marginalmente inferior a 95% para os resultados obtidos. O coeficiente de determinação (R^2) para esta análise é de 0,53.

Enquanto para a eficiência de degradação do corante rodamina B, nota-se que, tanto a interação entre temperatura de síntese e razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, como a interação entre a temperatura de síntese e agitação durante o processo possuem significância superior a 95% para os resultados obtidos, conforme Figura 34, com coeficiente de determinação (R^2) para esta análise de 0,53.

A análise do diagrama de Pareto para a eficiência de degradação do agrotóxico mostra que a interação entre temperatura de síntese, razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e agitação apresenta significância de 95% para os resultados obtidos, conforme Figura 35. O coeficiente de determinação (R^2) para esta análise é de 0,94.

A análise do diagrama de Pareto para a eficiência de degradação do paracetamol é ilustrada na Figura 36. Nela nota-se que o fator razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de forma individual possui significância superior a 95% para os resultados obtidos. O coeficiente de determinação (R^2) para esta análise é de 0,91.

5.3.3 Mapas de contorno (degradação de poluente sob radiação UV-A)

As Figuras 37 a 40 mostram os mapas de contorno, os quais foram plotados com os fatores de maior significância estatística em relação à resposta de degradação dos contaminantes por meio dos testes de atividade fotocatalítica.

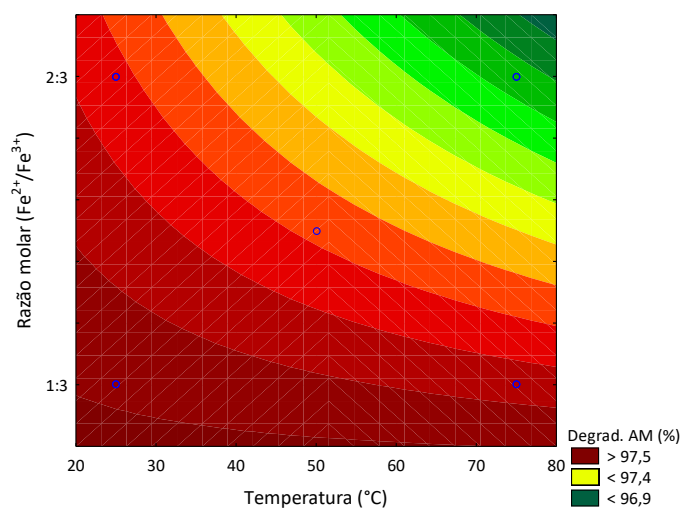


Figura 37: Gráficos de superfície de resposta para a degradação do corante azul de metileno sob luz UV-A em função da interação temperatura × razão molar na síntese das NPs.

Fonte: Da autora, 2021.

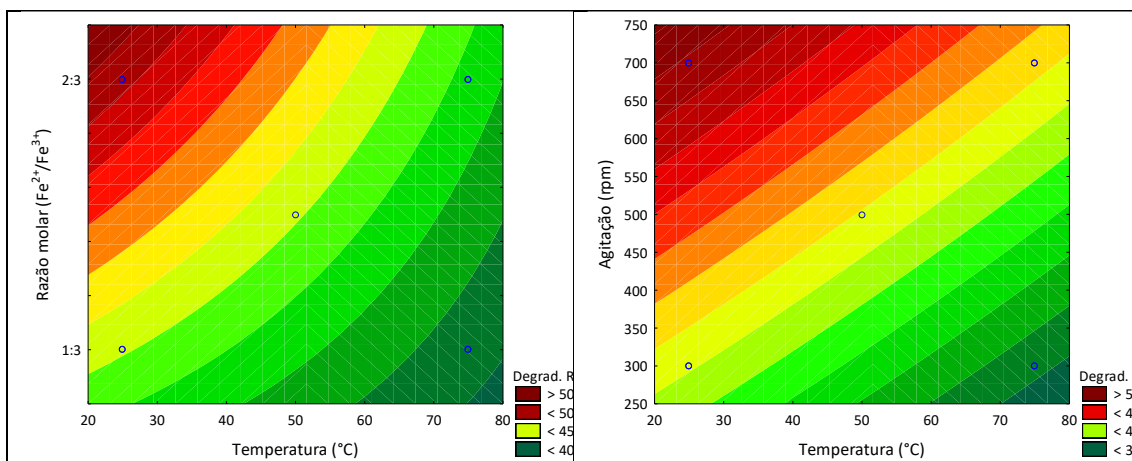


Figura 38: Gráficos de superfície de resposta para degradação de rodamina B em luz UV-A em função das interações temperatura × razão molar e temperatura × agitação na síntese das NPs.

Fonte: Da autora, 2021.

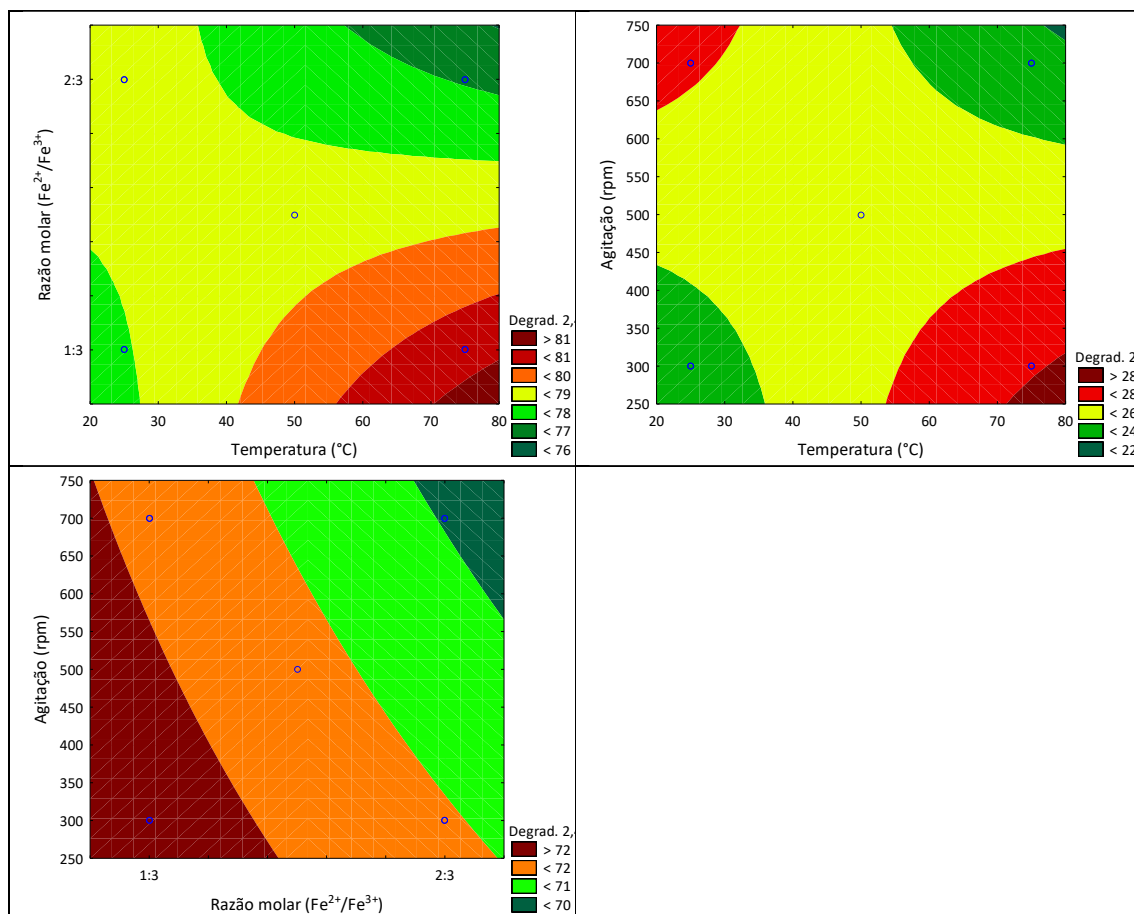


Figura 39: Gráficos de superfície de resposta para degradação de 2,4-D sob luz UV-A em função da interação temperatura $\times$ razão molar $\times$ agitação na síntese das NPs.

Fonte: Da autora, 2021.

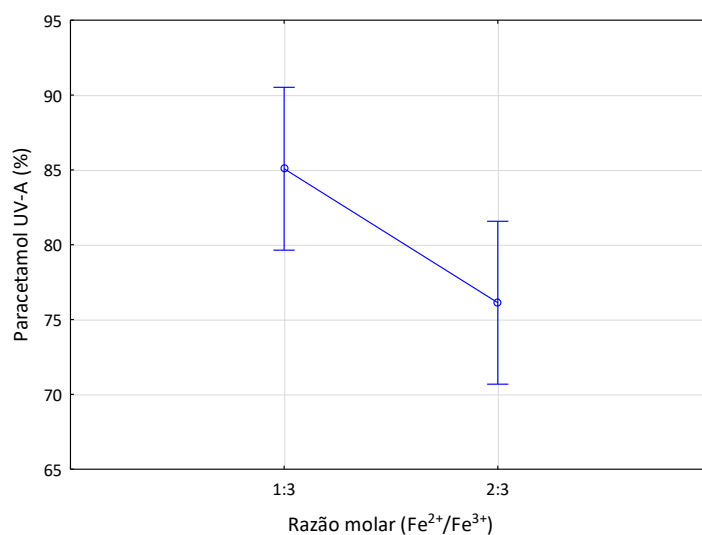


Figura 40: Gráficos de médias para degradação de paracetamol em luz UV-A em função da razão molar na síntese das NPs.

Fonte: Da autora, 2021.

O fator significativo para a degradação do AM sob UV-A foi a interação entre a temperatura de síntese e a razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, este efeito é mostrado como uma superfície de resposta, conforme Figura 37. Nela, observa-se que a eficiência de descoloração para o corante azul de metileno em processo foto-Fenton sob luz UV-A, foi maior quando aplicado o nível mínimo (- 1) do fator temperatura de síntese (25 °C), como também, o valor mínimo (-1) para o fator razão molar entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (1:3).

Para a descoloração do corante rodamina B, os fatores significativos apresentados como uma superfície de resposta foram, a interação entre a temperatura de síntese e a razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e a interação entre a temperatura de síntese e agitação, conforme Figura 38. Neste caso, é possível observar que a maior eficiência na descoloração da rodamina B ocorre quando aplicado o nível mínimo (- 1) do fator temperatura de síntese (25 °C), nível máximo (+1) para a razão molar entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (2:3) e o nível mínimo (- 1) para a velocidade de agitação durante a síntese (300rpm).

Na Figura 39, utilizando-se o agrotóxico como contaminante, percebe-se que a eficiência de degradação foi maior quando foi utilizado nanopartículas sintetizadas aplicando o nível máximo (+ 1) do fator temperatura de síntese (75 °C), o valor mínimo (-1) para o fator razão molar entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (1:3) e o nível mínimo (- 1) para a velocidade de agitação durante a síntese (300rpm).

Quando é utilizando o analgésico como contaminante, o único fator com significância é a razão molar entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de forma isolada, apresentada no gráfico de medidas, por meio da Figura 40. Neste caso, a maior eficiência de degradação do paracetamol ocorre para NPs sintetizadas utilizando o valor mínimo (-1) para o fator razão molar entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (1:3).

5.3.4 Modelo de regressão (degradação de poluente sob radiação UV-A)

Com a análise estatística pode ser obtido o modelo de regressão para a variável de resposta em questão, permitindo estimar um valor esperado para esta em função do comportamento dos fatores analisados que apresentam significância superior a 95%.

O modelo geral da equação de regressão esta apresentado na equação 6.

$$\alpha = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \varepsilon \quad (6)$$

onde:

α é a variável de resposta; β_0 é o valor médio; β_1 , β_2 são os coeficientes de regressão para cada fator; x_1 , x_2 são os fatores em estudo; ε é o erro experimental.

As equações 7, 8, 9 e 10 correspondem aos modelos de regressão para a degradação dos corantes azul de metileno e rodamina B, para o 2,4-D e para o paracetamol, respectivamente, quando submetidos a radiação UV-A por meio do sistema Foto-Fenton heterogêneo.

Desta forma:

O modelo de regressão para degradação de azul de metileno, utilizando a interação entre os fatores temperatura e razão molar, qual apresentam significância, é dada pela equação 7:

$$\text{AM UV-A (\%)} = 97,5 - 0,9 \cdot x_{\text{temperatura}} \cdot x_{\text{razão molar}} + 0,39 \quad (7)$$

As NPs apresentam uma eficiência média de degradação de azul de metileno sob radiação UV-A de 97,5%, que é reduzida pelo efeito conjunto da temperatura de síntese e da razão molar entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, com um erro experimental de 0,39%.

Para a degradação do corante rodamina B, o modelo de regressão é dado utilizando a interação entre a temperatura e razão molar e a interação entre a temperatura e agitação, por meio da equação 8.

$$\text{Rod. UV-A (\%)} = 42,9 - 6,0 \cdot x_{\text{temperatura}} \cdot x_{\text{razão molar}} - 5,1 \cdot x_{\text{temperatura}} \cdot x_{\text{agitação}} + 1,7 \quad (8)$$

As NPs apresentam uma eficiência média de degradação do corante rodamina B sob radiação UV-A de 42,9%, que é reduzida pelo efeito de dois conjuntos de fatores, sendo eles, temperatura de síntese e razão molar entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e do conjunto temperatura e velocidade de agitação durante o processo de síntese, com um erro experimental de 1,7%.

O modelo de regressão para degradação do 2,4-D, é dado interação entre os fatores temperatura, razão molar e agitação, conforme a equação 9:

$$2,4\text{-D UV-A (\%)} = 71,3 - 2,4 \cdot x_{\text{temperatura}} \cdot x_{\text{razão molar}} \cdot x_{\text{agitação}} + 0,5 \quad (9)$$

As NPs apresentam uma eficiência média de degradação do agrotóxico 2,4-D sob radiação UV-A de 71,3, que é reduzida pelo efeito conjunto da temperatura, razão molar entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e velocidade de agitação durante o processo de síntese, com um erro experimental de 0,5%.

Já o modelo de regressão para a degradação do paracetamol, é expresso pela equação 10, dado pelo fator razão molar, de forma individual, qual apresenta significância.

$$\text{Paracet. UVA (\%)} = 81,2 - 4,5 \cdot x_{\text{razão molar}} + 1,1 \quad (10)$$

As NPs apresentam uma eficiência média de degradação do analgésico sob radiação UV-A de 81,2%, que é reduzida pelo efeito individual da razão molar entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, com um erro experimental de 1,1%.

5.3.5 Análise de variância – ANOVA (degradação de poluente sob luz visível)

As tabelas 20, 21, 22 e 23, mostram os resultados da ANOVA para os corantes azul de metileno e rodamina b, para o agrotóxico e para o analgésico, respectivamente, quando submetidos a radiação visível pelo sistema Foto-Fenton heterogêneo. As análises de variância foram realizadas para as sínteses das NPs que apresentaram maior eficiência de degradação dos contaminantes selecionados. Para todos os testes, $p < 0,05$ foi considerado significativo, e está destacado em azul nas tabelas.

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade.

Tabela 20: ANOVA para a síntese das NPs com maior eficiência de degradação de azul de metileno sob luz visível.

Fator	SS	df	MS	F	p
(1) Temperatura	35,2	1	35,2	2,84	0,190
(2) Razão molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)	35,2	1	35,2	2,84	0,190
(3) Agitação	250,8	1	250,8	20,24	0,020
Temperatura $\times$ Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	11,0	1	11,0	0,89	0,414
Temperatura $\times$ Agitação	15,1	1	15,1	1,22	0,349
Erro	37,1	3	12,3		
Total SS	384,7	8			
$R^2 = 0,90$					

Fonte: Da autora, 2021.

Tabela 21: ANOVA para a síntese das NPs com maior eficiência de degradação de rodamina B sob luz visível

Fator	SS	df	MS	F	p
(1) Temperatura	14,58	1	14,58	0,225	0,717
(2) Razão molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)	1,62	1	1,62	0,025	0,900
(3) Agitação	0,18	1	0,18	0,002	0,966
Temperatura $\times$ Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	2,64	1	2,64	0,040	0,872
Temperatura $\times$ Agitação	49,00	1	49,00	0,758	0,543
Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \times$ Agitação	10,12	1	10,12	0,156	0,760
Temperatura $\times$ Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \times$ Agitação	74,42	1	74,42	1,152	0,477
Erro	64,60	1	64,60		
Total SS	217,17	8			
$R^2 = 0,70$					

Fonte: Da autora, 2021.

Tabela 22: ANOVA para a síntese das NPs com maior eficiência de degradação de 2,4-D sob luz visível.

Fator	SS	df	MS	F	p
(1) Temperatura	20,8	1	20,8	0,28	0,687
(2) Razão molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)	30,8	1	30,8	0,42	0,632
(3) Agitação	8,6	1	8,6	0,11	0,788
Temperatura $\times$ Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	2,5	1	2,5	0,034	0,882
Temperatura $\times$ Agitação	49,5	1	49,5	0,68	0,560
Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \times$ Agitação	0,06	1	0,06	0,00084	0,981
Temperatura $\times$ Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \times$ Agitação	22,7	1	22,7	0,31	0,674
Erro	72,6	1	72,6		
Total SS	207,7	8			
$R^2 = 0,65$					

Fonte: Da autora, 2021.

Tabela 23: ANOVA para a síntese das NPs com maior eficiência de degradação de paracetamol sob luz visível.

Fator	SS	df	MS	F	p
(1) Temperatura	28,5	1	28,5	2,29	0,371
(2) Razão molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)	22,7	1	22,7	1,83	0,404
(3) Agitação	2,1	1	2,1	0,16	0,751
Temperatura $\times$ Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	21,4	1	21,4	1,72	0,414
Temperatura $\times$ Agitação	41,8	1	41,8	3,37	0,317
Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \times$ Agitação	40,9	1	40,9	3,29	0,320
Temperatura $\times$ Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \times$ Agitação	22,1	1	22,1	1,78	0,409
Erro	12,4	1	12,4		
Total SS	192,1	8			
$R^2 = 0,94$					

Fonte: Da autora, 2021.

Para a degradação do corante azul de metileno, o fator razão molar de maneira isolada influenciou de forma significativa nos resultados, dado pelo valor de p. Entretanto, os demais fatores e a interação entre eles não revelaram significância estatística. O efeito da interação dos fatores razão molar e agitação, foi desconsiderado devido à sua baixa significância ($p \gg 0,05$) para a síntese das NPs que apresentam maior eficiência para descoloração do azul de metileno sob luz visível, conforme Tabela 20.

Para a degradação dos demais contaminantes (corante rodamina B, 2,4-D e paracetamol) sob luz visível, as NPs não apresentaram significância estatística, conforme as tabelas 21, 22 e 23.

5.3.6 Diagrama de Pareto (degradação de poluente sob luz visível)

A Figura 41 mostra o diagrama de Pareto para a degradação do corante azul de metileno em relação aos fatores do planejamento experimental.

Para o corante rodamina B, o agrotóxico 2,4-D e para o analgésico paracetamol, não foi possível realizar os gráficos de Pareto devido à baixa significância estatística para os fatores de síntese das NPs em relação a degradação dos poluentes expostos a radiação visível.

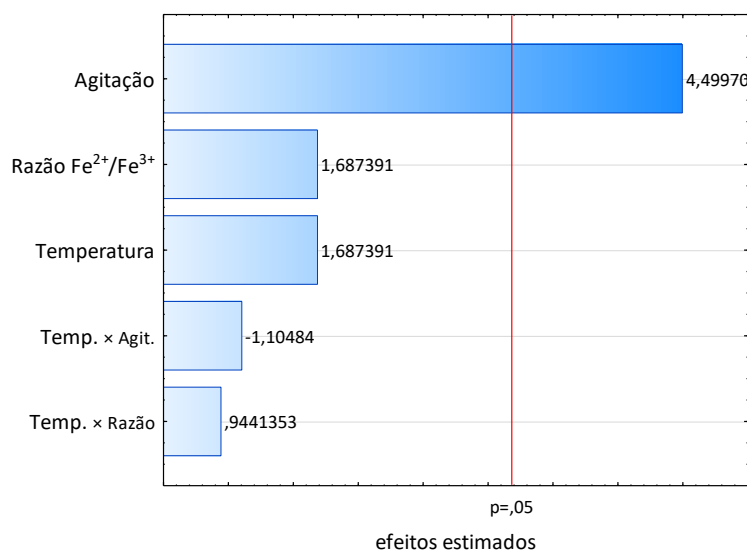


Figura 41: Diagrama de Pareto para a degradação de azul de metileno sob luz visível

Fonte: Da autora, 2021.

A análise do diagrama de Pareto para a eficiência de degradação do azul de metileno é ilustrada na Figura 41. Nela nota-se que o fator agitação de forma individual possui significância superior a 95% para os resultados obtidos. O coeficiente de determinação (R^2) para esta análise é de 0,90.

5.3.7 Mapas de contorno (degradação de poluentes sob luz visível)

Para o corante azul de metileno, foi obtido gráfico de médias (Figura 42), uma vez que apenas um fator de forma individual apresentou significância estatística.

Mapas de contorno não foram obtidos para a degradação do corante rodamina B, o agrotóxico 2,4-D e para o analgésico paracetamol, devido à baixa significância estatística para os fatores de síntese das NPs em relação a degradação dos poluentes expostos a radiação visível.

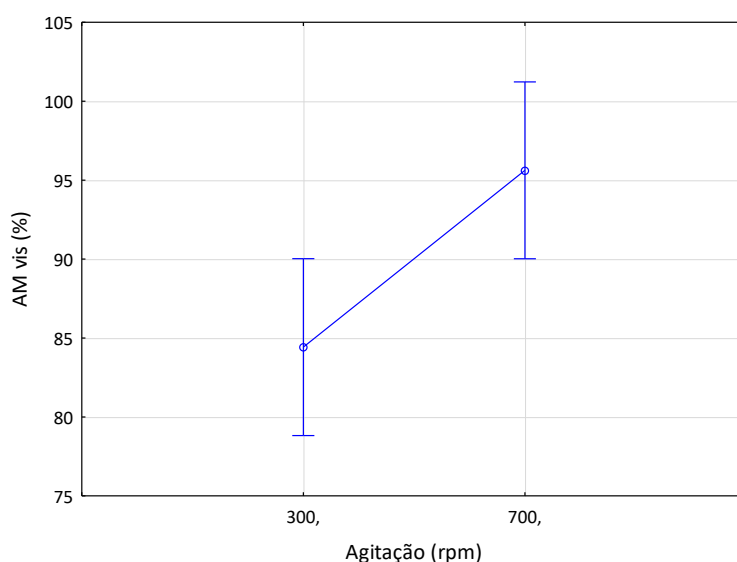


Figura 42: Gráficos de médias para degradação de azul de metileno sob luz visível em função da velocidade de agitação na síntese das NPs

Fonte: Da autora, 2021.

Para a eficiência de degradação do corante azul de metileno, o único fator com significância é a velocidade de agitação de forma isolada, apresentada no gráfico de medidas, por meio da Figura 42. Neste caso, a maior eficiência de degradação do corante ocorre para NPs sintetizadas utilizando o valor máximo (+1) para o fator velocidade de agitação durante o processo de síntese (700 rpm).

5.3.8 Modelo de regressão (degradação de poluente sob luz visível)

O modelo de regressão foi possível somente para a degradação do corante azul de metileno. Para os demais contaminantes não foi possível realizá-lo devido à baixa significância estatística.

A equação 11 corresponde ao modelo de regressão para a degradação do corante azul de metileno quando submetidos a radiação UV-A por meio do sistema Foto-Fenton heterogêneo.

Desta forma:

O modelo de regressão para degradação de azul de metileno, utilizando o fator agitação, qual apresentam significância, é dado pela equação 11:

$$AM \text{ vis (\%)} = 90,4 + 5,6 \cdot x_{\text{agitação}} + 1,1 \quad (11)$$

As NPs apresentam uma eficiência média de degradação do corante AM sob radiação visível de 90,4%, que é reduzida pelo efeito individual da agitação, com um erro experimental de 1,1%.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos conclui-se que a obtenção de nanopartículas de magnetita realizada por síntese inorgânica pelo método de precipitação controlada é viável e eficiente, com baixa contaminação dos precursores, sem a necessidade de tratamento térmico.

Pela análise de DRX verificou-se que as amostras 3, 4, 6, 7 e 8 apresentaram somente a fase magnetita como constituinte. As demais amostras apresentaram goethita como fase constituinte. Pelo método Rietveld foi possível quantificá-las.

Os tamanhos de cristalitos foram calculados pela equação de Scherrer. Todas as amostras exibiram tamanho médio de cristalito entre 10 e 15 nm, com exceção da amostra 3, que apresentou tamanho médio de 23 nm.

As análises térmicas permitiram determinar o comportamento das amostras em diferentes temperaturas, observando-se assim picos característicos da transformação da fase magnetita para maghemita e da maghemita para hematita com a elevação da temperatura.

A presença das ligações Fe-O foram confirmadas por meio de FTIR.

Com relação à perda de massa, foi possível verificar que somente as amostras 8 e 9 possuem perda de massa superior a 10 %. As demais amostras apresentaram perda de massa inferior a 7 %, exceto a amostra 4, que apresentou ganho de massa de 2,5 %.

Segundo as análises de MEV, EDS e TEM, foi evidenciado que as partículas apresentam tamanhos próximos a 20 nm, com morfologia predominantemente esférica e uniforme. Entretanto, encontram-se aglomeradas em tamanhos micrométricos. Em sua composição, observa-se contaminação por cloro e enxofre, derivados dos precursores das sínteses. A contaminação máxima é de 4,35 %.

Os resultados de área superficial específica, segundo a análise por BET, e de potencial isoelétrico, determinado por meio do potencial Zeta, são condizentes aos encontrados em literatura.

A análise de VSM confirma que as nanopartículas possuem propriedades superparamagnéticas, facilitando sua recuperação na aplicação como fotocatalisador.

As nanopartículas sintetizadas se mostraram eficientes na degradação dos corantes azul de metileno, rodamina B, para o agrotóxico 2,4-D e para o analgésico paracetamol, tanto para os testes submetidos à radiação ultravioleta, quanto para os expostos à radiação visível.

Com os resultados obtidos neste trabalho realizado comprovou-se que o método de síntese por precipitação controlada em atmosfera oxidante, e sem necessidade de calcinação, é eficaz para obtenção de partículas de magnetita uniformes e superparamagnéticas. Além disto, foi constatado que as amostras sintetizadas possuem eficiência fotocatalítica para a degradação de poluentes emergentes e corantes de uso industrial.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar métodos eficazes para desaglomerar as nanopartículas sintetizadas.
- Realizar os cálculos de rendimentos das amostras sintetizadas.
- Inserir os ensaios de TEM com distribuição de tamanho de partículas, por meio de histogramas.
- Sintetizar óxidos mistos com o intuito de verificar eficiência fotocatalítica e fazer comparações com a magnetita.
- Utilizar técnicas mais sofisticadas para os testes de atividade fotocatalítica, para comprovação da completa mineralização e identificação de compostos intermediários, como o HPLC.
- Realizar o estudo cinético de degradação fotocatalítica dos contaminantes.
- Analisar a eficiência da reutilização das nanopartículas sintetizadas para a degradação de poluentes, em especial com radiação visível.
- Verificar se a amostra que contém magnetita como fase secundária pode ser recuperada de forma eficiente por separação magnética, a fim de se reutilizada como fotocatalisador.

REFERÊNCIAS

- Akinbami, O., Moepya, R., Ngubeni, G. N., Tetyana, P., Mubiayi, K. P., Moloto, M. J., & Moloto, N. (2021). Lead-free Rudorffite-type Cs₃Bi₂Br₉ nanoparticles for photocatalytic degradation of rhodamine B and methylene blue. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 419, 113460. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113460>
- Alfredo Reyes Villegas, V., Isaías De León Ramírez, J., Hernandez Guevara, E., Perez Sicairos, S., Angelica Hurtado Ayala, L., & Landeros Sanchez, B. (2020). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles for photocatalysis of nitrobenzene. *Journal of Saudi Chemical Society*, 24(2), 223–235. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.12.004>
- Alves, M., & Silva, E. (n.d.). *CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS Dissertação de Mestrado*.
- Al-Gharibi, M. A., Kyaw, H. H., Al-Sabahi, J. N., Zar Myint, M. T., Al-Sharji, Z. A., & Al-Abri, M. Z. (2021). Silver nanoparticles decorated zinc oxide nanorods supported catalyst for photocatalytic degradation of paracetamol. *Materials Science in Semiconductor Processing*. Vol. 134, 105994. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105994>
- Anchieta, J., & Filho, S. (2019). *UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA*.
- Andrade, Â. L., Souza, D. M., Pereira, M. C., Fabris, J. D., & Domingues, R. Z. (2010). pH EFFECT ON THE SYNTHESIS OF MAGNETITE NANOPARTICLES BY THE CHEMICAL REDUCTION-PRECIPITATION METHOD. In *Quim. Nova* (Vol. 33, Issue 3).
- Andrew Zalich, M., Riffle, J. S., Timothy St Pierre, C.-C. G., & James McGrath Richey M Davis Timothy E Long, C.-C. E. (2005). *PHYSICAL PROPERTIES OF MAGNETIC MACROMOLECULE-METAL AND MACROMOLECULE-METAL OXIDE NANOPARTICLE COMPLEXES*.
- ANVISA. Reclassificação toxicológica de agrotóxicos <https://www.gov.br/anvisa/pt-br>
- Aparicio, J. R., Benítez, J. E. S., Tovar, M. A. M., ... María Betancourt, M. L. G. (2021). Removal and surface photocatalytic degradation of methylene blue on carbon nanostructures. *Diamond and Related Materials*. Vol. 119, 108544. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108544>
- Asimakidou, T., Makridis, A., Veintemillas-Verdaguer, S., Morales, M. P., Kellartzis, I., Mitrakas, M., Vourlias, G., Angelakeris, M., & Simeonidis, K. (2020). Continuous production of magnetic iron oxide nanocrystals by oxidative precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 393, 124593. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124593>
- Bandara, J., Klehm, U., & Kiwi, J. (2007). Raschig rings-Fe₂O₃ composite photocatalyst activate in the degradation of 4-chlorophenol and Orange II

- under daylight irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol.76, pg.73–81. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.05.007>
- Barbosa, M. G., & Santos, D. (2018). *UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA*.
- BARUAH, Arabinda et al. Nanotechnology based solutions for wastewater treatment. In: *Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment*. Elsevier, 2019. p. 337-368.
- Barreto, J. A., O'Malley, W., Kubeil, M., Graham, B., Stephan, H., & Spiccia, L. (2011). Nanomaterials: Applications in cancer imaging and therapy. *Advanced Materials*, 23(12). <https://doi.org/10.1002/adma.201100140>
- BARUAH, Arabinda et al. Nanotechnology based solutions for wastewater treatment. In: *Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment*. Elsevier, 2019. p. 337-368.
- Bavasso, I., Poggi, C., & Petrucci, E. (2020). Enhanced degradation of paracetamol by combining UV with electrogenerated hydrogen peroxide and ozone. *Journal of Water Process Engineering*. Vol. 34, 101102. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101102>
- Beck Junior, W. (n.d.). *U N N I V E R S I D A D E D E S Ã O O P P A U L O O--U S S P P I I N N S T T I I T T U U T T O O D D E E Q Q U U Í Í M M I I C C A A D D E E S S Ã Ã O O C C A A R R L L O O S S--I I Q Q S S C C S Í N T E S E E C A R A C T E R I Z A Ç Ã O D E N A N O M A T E R I A I S S U P E R P A R A M A G N É T I C O S D O T I P O C O R E - S H E L L P A R A A P L I C A Ç Ã O E M C A T Á L I S E E B I O M E D I C I N A*.
- Besenhard, M. O., LaGrow, A. P., Hodzic, A., Kriechbaum, M., Panariello, L., Bais, G., Loizou, K., Damilos, S., Margarida Cruz, M., Thanh, N. T. K., & Gavrilidis, A. (2020). Co-precipitation synthesis of stable iron oxide nanoparticles with NaOH: New insights and continuous production via flow chemistry. *Chemical Engineering Journal*, 399, 125740. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125740>
- Bini, R. D. (2016). *UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DEPARTAMENTO DE FÍSICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA PARA APLICAÇÕES BIOLÓGICAS: PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MICROESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS*.
- Boczkaj, G., & Fernandes, A. (2017). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal*, 320, 608–633. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>
- Cai, J., Zhou, M., Yang, W., Pan, Y., Lu, X., & Serrano, K. G. (2018). Degradation and mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere*. Vol. 212, Pg.784-793. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.127>

- Chen, H., Zhang, Z., Yang, Z., Yang, Q., Li, B., & Bai, Z. (2015). Heterogeneous fenton-like catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 273, pg. 481–489. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.079>
- CHIU, Yi-Hsuan et al. Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts. *Catalysts*, v. 9, n. 5, p. 430, 2019.
- COSTA, R., LELIS, M., OLIVEIRA, L., FABRIS, J., ARDISSON, J., RIOS, R., ... LAGO, R. (2006). Novel active heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_3\text{-xMxO}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3), 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.028>
- Cruz González, G., Julcour, C., Chaumat, H., Jáuregui-Haza, U., & Delmas, H. (2018). Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by photolysis and photo-Fenton oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 874–882. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.049>
- Cruz, I. F., Freire, C., Araújo, J. P., Pereira, C., & Pereira, A. M. (2018). Multifunctional Ferrite Nanoparticles: From Current Trends Toward the Future. In *Magnetic Nanostructured Materials: From Lab to Fab* (pp. 59–116). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813904-2.00003-6>
- Da Rocha, O. R. S., Da Silva, R. F., Sobrinho, M. A. M., Duarte, M. M. L., & Da Silva, V. L. (2007). *AVALIAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NO TRATAMENTO DE BORRA DE PETRÓLEO*.
- De, A. E., Luiz, C., Brisola, H., & Silva, O. (n.d.). *UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA CURSO BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Fe/TiO₂ MAGNÉTICOS OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO JSBDKJSBJDBSJDBJSBDSJBSJDBJSBDJSBDJBSJDBSJDBJSBDJSBDB B PONTA GROSSA 2018*.
- De Andrade, P. M., Dufrayer, C. R., Ionashiro, E. Y., & de Brito, N. N. (2020). The use of metallurgical waste for heterogeneous photo Fenton-Like treatment of cosmetic effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 104148. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104148>
- De Souza, E. F., Porto, M. B., Pompermayer, N. B., & Bergamo, M. H. da S. (2018). A comparison of synthesis processes and the performance of photocatalysts for the degradation of rhodamine b dye. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 23(4), 791–799. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522018149826>
- Di Iorio, E., Colombo, C., Cheng, Z., Capitani, G., Mele, D., Ventruti, G., & Angelico, R. (2019). Characterization of magnetite nanoparticles synthesized from Fe(II) /nitrate solutions for arsenic removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 102986. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102986>

- Dias, J. H., & Alegre, P. (2015). *UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE FÍSICA Síntese e caracterização de nanopartículas de carbono*.
- Duman, O., Tunç, S., Polat, T. G., & Bozoğlan, B. K. (2016). Synthesis of magnetic oxidized multiwalled carbon nanotube- κ -carrageenan-Fe₃O₄ nanocomposite adsorbent and its application in cationic Methylene Blue dye adsorption. *Carbohydrate Polymers*. Vol.147, pg.79–88. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.099>
- Erdemoğlu, M., & Sarıkaya, M. (2006). Effects of heavy metals and oxalate on the zeta potential of magnetite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300(2), 795–804. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.004>.
- E. L. Camenar, M. A. Bach, R. M. de Carvalho Jr., R. Marangoni, L. Zatta. (2018). Síntese e caracterização de hidróxidos e óxidos mistos Fe(III):Al com potencial aplicação como pigmentos obtidos a partir da mistura dos géis de goethita e boehmita. <https://www.scielo.br/j/ce/a/zYk8rf7ps9SBKyf5SFbQ6qH/?lang=pt&format=pdf>
- Farag, A. A. M., & Yahia, I. S. (2010). Structural, absorption and optical dispersion characteristics of rhodamine B thin films prepared by drop casting technique. *Optics Communications*. Vol. 283, pg.4310–4317. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.06.081>
- Fayazi, M. (2021). Preparation and characterization of carbon nanotubes/pyrite nanocomposite for degradation of methylene blue by a heterogeneous Fenton reaction. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Vol. 120, pg.229–235. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.03.033>
- FÖLDEVÁRI, M. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Budapest: Geological Institute of Hungary, 2011. <https://mek.oszk.hu/18000/18031/18031.pdf>
- Frederico, G., Lenz, B., & Silva, E. (2008). *UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS-UFMG ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO NANOTECNOLOGIA: AVALIAÇÃO E ANÁLISE DOS POSSÍVEIS IMPACTOS À SAÚDE OCUPACIONAL E SEGURANÇA DO TRABALHADOR NO MANUSEIO, SÍNTESE E INCORPORAÇÃO DE NANOMATERIAIS EM COMPÓSITOS REFRAATÓRIOS DE MATRIZ CERÂMICA*. <http://www.livrosgratis.com.br>
- Friák, M., Schindlmayr, A., & Scheffler, M. (2007). Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. *New Journal of Physics*, 9(1), 5–5. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/9/1/005>
- Gagné, F., Blaise, C., & André, C. (2006). Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 64(3), pg. 329–336. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.04.004>

- Gautam, R. K., & Chattopadhyaya, M. C. (2016). Functionalized Magnetic Nanoparticles: Adsorbents and Applications. In *Nanomaterials for Wastewater Remediation* (pp. 139–159). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804609-8.00007-8>
- Ghanbari, F., Hassani, A., Wacławek, S., Wang, Z., Matyszczyk, G., Lin, K.-Y. A., & Dolatabadi, M. (2021). Insights into paracetamol degradation in aqueous solutions by ultrasound-assisted heterogeneous electro-Fenton process: Key operating parameters, mineralization and toxicity assessment. *Separation and Purification Technology*, 266, 118533. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118533>
- Gonçalves, N. P. F., Minella, M., Fabbri, D., Calza, P., Malitesta, C., Mazzotta, E., & Bianco Prevot, A. (2020). Humic Acid Coated Magnetic Particles as Highly Efficient Heterogeneous Photo-Fenton Materials for Wastewater Treatments. *Chemical Engineering Journal*, 124619. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124619>
- Gou, Y., Chen, P., Yang, L., Li, S., Peng, L., Song, S., & Xu, Y. (2021). Degradation of fluoroquinolones in homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes: A review. *Chemosphere*. Vol. 270, 129481. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129481>
- GOYA, G. F.; BERQUÓ, T. S.; FONSECA, F. C.; MORALES, M. P. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 94, p. 3520-3528, 2003.
- Gustavo. (2017). *UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO TECNOLÓGICO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA GUSTAVO LOPES COLPANI DOPAGEM DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ COM TERRAS RARAS VIA ULTRASSOM E FUNCIONALIZAÇÃO COM CARBOXIMETIL-β-CICLODEXTRINA PARA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.*
- Hah, H.-Y. (2016). *Magnetism of Magnetite nanoparticles as determined by Mössbauer Spectroscopy*. https://trace.tennessee.edu/utk_gradthes
- Hamdi El Najjar, N., Touffet, A., Deborde, M., Journel, R., & Karpel Vel Leitner, N. (2014). Kinetics of paracetamol oxidation by ozone and hydroxyl radicals, formation of transformation products and toxicity. *Separation and Purification Technology*, 136, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.004>
- Hanga, Jing., Yi, Xiao-Hong., Wang, Chong-Chen., Fu, Huifen., Wang, Peng., Zhaob, Yijiang. Heterogeneous photo-Fenton degradation toward sulfonamide matrix over magnetic Fe₃S₄ derived from MIL-100(Fe) (2022). *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 424, Part B, 127415. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127415>

- He, W., Li, Z., Lv, S., Niu, M., Zhou, W., Li, J., ... Zhang, S. (2021). Facile synthesis of Fe₃O₄@MIL-100(Fe) towards enhancing photo-Fenton like degradation of levofloxacin via a synergistic effect between Fe₃O₄ and MIL-100(Fe). *Chemical Engineering Journal*. Vol. 409, 128274. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128274>
- Herney-Ramirez, J., Vicente, M. A., & Madeira, L. M. (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 98, pg.10–26. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.004>
- Holland, H. (n.d.). *INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES Autarquia associada à Universidade de São Paulo SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA E APLICAÇÃO NA OBTENÇÃO DO 99Mo DE FISSÃO Versão Corrigida Versão Original disponível no IPEN*.
- Hu, X., Liu, B., Deng, Y., Chen, H., Luo, S., Sun, C., ... Yang, S. (2011). Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 α -methyltestosterone on nano Fe₃O₄/MWCNTs in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol.107, pg.274–283. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.025>
- IBAMA. Avaliação ambiental para registro de agrotóxicos, seus componentes e afins de uso agrícola <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/avaliacao-ambiental/avaliacao-ambiental-para-registro-de-agrotoxicos-seus-componentes-e-afins-de-uso-agricola>.
- INCA.<https://www.inca.gov.br/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxicos>
- Khataee, A., Hassandoost, R., & Rahim Pouran, S. (2018). Cerium-substituted magnetite: Fabrication, characterization and sonocatalytic activity assessment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 41, 626–640. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.10.028>
- Khmara, I., Strbak, O., Zavisova, V., Koneracka, M., Kubovcikova, M., Antal, I., Kavecansky, V., Lucanska, D., Dobrota, D., & Kopcansky, P. (2019). Chitosan-stabilized iron oxide nanoparticles for magnetic resonance imaging. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 474, 319–325. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.026>
- Klencsár, Z., Ábrahám, A., Szabó, L., Szabó, E. G., Stichleutner, S., Kuzmann, E., Homonnay, Z., & Tolnai, G. (2019). The effect of preparation conditions on magnetite nanoparticles obtained via chemical co-precipitation. *Materials Chemistry and Physics*, 223, 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.049>
- Kong, L. B., Liu, L., Yang, Z., Li, S., Zhang, T., & Wang, C. (2018). Theory of ferrimagnetism and ferrimagnetic metal oxides. In *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides* (pp. 287–311). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811180-2.00015-3>
- Ladole, M. R., Pokale, P. B., Patil, S. S., Belokar, P. G., & Pandit, A. B. (2020).

- Laccase immobilized peroxidase mimicking magnetic metal organic frameworks for industrial dye degradation. *Bioresource Technology*, 124035. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124035>
- Li, Q., Tang, X., Sun, Y., Wang, Y., Long, Y., Jiang, J., & Xu, H. (2015). Removal of Rhodamine B from wastewater by modified *Volvariella volvacea*: batch and column study. *RSC Advances*. Vol.5, pg.25337–25347. doi:10.1039/c4ra17319h
- Liang, X., Zhao, Y., Guo, n., Yang, Q. (2021). Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Co₃O₄ loaded biochar for efficient degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 627, 127152. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127152>
- Ma, Y., Meng, F., Wang, Y., Lv, X., & Yang, Q. (2018). Enhanced heterogeneous catalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution by nanoscale zero-valent iron particle@supercapacitor/nitrogen dual-doped r-GO (nZVIFs@SN-G) composites. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 566, pg. 60–73. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.08.013>
- Mabrouk, M., Abd El-Wahab, R. M., Beherei, H. H., Selim, M. M., & Das, D. B. (2020). Multifunctional magnetite nanoparticles for drug delivery: Preparation, characterisation, antibacterial properties and drug release kinetics. *International Journal of Pharmaceutics*, 587, 119658. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119658>
- Mamani, J. B., Costa-Filho, A. J., Cornejo, D. R., Vieira, E. D., & Gamarra, L. F. (2013). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles coated with lauric acid. *Materials Characterization*, 81, 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.04.001>
- Maria, A., & Alves, R. (n.d.). *Tese_versoFINAL*.
- Marjô, T., & Schäfer, Z. (2017). *UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ-Unioeste PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS-PPGCA SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO (Fe₃O₄)*.
- Mehrdad, A., Massoumi, B., & Hashemzadeh, R. (2011). Kinetic study of degradation of Rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide. *Chemical Engineering Journal*. Vol.168, pg.1073–1078. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.087>.
- MENDENHALL, G. D.; GENG, Y.; HWANG, J. Optimization of longterm stability of magnetic fluids from magnetite and synthetic polyelectrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 184, p.519-526, 1996.
- Minella, M., Marchetti, G., De Laurentiis, E., Malandrino, M., Maurino, V., Minero, C., ... Hanna, K. (2014). Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 154-155, pg.102–109. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.006>

- Mizukoshi, Y., Shuto, T., Masahashi, N., & Tanabe, S. (2009). Preparation of superparamagnetic magnetite nanoparticles by reverse precipitation method: Contribution of sonochemically generated oxidants. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(4), 525–531. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.12.017>
- Moraes, Rodrigo Fracalossi de. (2019). Agrotóxicos no brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória. Ipea. 84pg. Http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/9371/1/td_2506.pdf
- Moreira, G. F., Peçanha, E. R., Monte, M. B. M., Leal Filho, L. S., Stavale, F. Estudo do mecanismo de interação amido-hematita por Espectroscopia de refletância difusa no Infravermelho. XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Belém-PA, 2017. <https://www.artigos.entmme.org/download/2017/MOREIRA%20G%20F,%20PE%20C%27%20ANHA%20E%20R,%20MONTE%20M%20B%20M,%20LEAL%20FILHO%20L%20S,%20STAVALE%20F%20-%20ESTUDO%20DO%20MECANISMO%20DE%20INTERA%27%27%20%20AMIDO-HEMATITA%20POR%20ESPECTROSCOPIA%20DE%20REFLET%27%27%20NCIA%20DIFUSA%20NO%20INFRAVERMELHO.pdf>
- Namduri, H., & Nasrazadani, S. (2008). Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. *Corrosion Science*. Vol. 50, pg. 2493–2497. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.034>
- Nawaz, M., Sliman, Y., Ercan, I., Lima-Tenório, M. K., Tenório-Neto, E. T., Kaewsaneha, C., & Elaissari, A. (2018). Magnetic and pH-responsive magnetic nanocarriers. In *Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications: Volume 2: Advanced Nanocarriers for Therapeutics* (pp. 37–85). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101995-5.00002-7>
- Nunes, F., & Neto, S. (2016). *UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS “EFEITO DA INSERÇÃO DE NANOPARTÍCULAS SINTÉTICAS PREPARADAS POR ROTA COLOIDAL EM MATRIZ ACRÍLICA COMERCIAL DE USO ODONTOLÓGICO.*
- Palanivel, B., Hu, C., Shkir, M., AlFaify, S., Ibrahim, F. A., Hamdy, M. S., & Mani, A. (2021). Fluorine doped g-C₃N₄ coupled NiFe₂O₄ heterojunction: Consumption of H₂O₂ for production of hydroxyl radicals towards paracetamol degradation. *Colloid and Interface Science Communications*, Vol. 42, 100410. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100410>
- Parlayici, Ş. (2019). Alginate-coated perlite beads for the efficient removal of methylene blue, malachite green, and methyl violet from aqueous solutions: kinetic, thermodynamic, and equilibrium studies. *Journal of Analytical Science and Technology*. Vol 10. <https://doi.org/10.1186/s40543-019-0165-5>
- Paula, A., Teixeira, C., Tristão, J. C., Araujo, M. H., Oliveira, L. C. A., Moura, F. C. C., Ardisson, J. D., Amorim, C. C., & Lago, R. M. (2012). Iron: a Versatile

Element to Produce Materials for Environmental Applications. In *J. Braz. Chem. Soc* (Vol. 23, Issue 9).

- Paula De Souza Marcone, G. (2015). *NANOTECNOLOGIA E NANOCIÊNCIA: ASPECTOS GERAIS, APLICAÇÕES E PERSPECTIVAS NO CONTEXTO DO BRASIL* Nanotechnology and nanoscience: general aspects, applications and perspectives in the context of Brazil (Issue 2). <http://munlait.wordpress.com/category/biotecnologia/page/3/>.
- Perecin, C. J., Tirich, B. M., Nagamine, L. C. C. M., Porto, G., Rocha, F. V., Cerize, N. N. P., & Varanda, L. C. (2021). Aqueous synthesis of magnetite nanoparticles for magnetic hyperthermia: Formation mechanism approach, high water-dispersity and stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 627, 127169. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127169>
- Petcharoen, K., & Sirivat, A. (2012). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 177(5), 421–427. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.003>
- Preserve, L., & Blaney, L. (n.d.). *Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications*. <http://preserve.lehigh.edu/cas-lehighreview-vol-15>
<http://preserve.lehigh.edu/cas-lehighreview-vol-15/5>
- Rahman, O. U., Mohapatra, S. C., & Ahmad, S. (2012). Fe₃O₄ inverse spinal super paramagnetic nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 132(1), 196–202. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.032>
- Rauf, M. A., Meetani, M. A., Khaleel, A., & Ahmed, A. (2010). Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. *Chemical Engineering Journal*. Vol 157, pg.373–378. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.017>
- Rehman, A., Daud, A., Warsi, M. F., Shakir, I., Agboola, P. O., Sarwar, M. I., & Zulfiqar, S. (2020). Nanostructured maghemite and magnetite and their nanocomposites with graphene oxide for photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials Chemistry and Physics*, 123752. doi:10.1016/j.matchemphys.2020.1
- Rodrigues, F., Da, T., Síntese, C., Caracterização, E., Compósito, D. E., & De, C. (2018). *UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA*.
- Rodríguez, J. L., Poznyak, T., Valenzuela, M. A., Tiznado, H., & Chairez, I. (2013). Surface interactions and mechanistic studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalytic ozonation in presence of Ni/TiO₂. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 222, pg. 426–434. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.086>
- Romeiro, A. I. C. (2018). Fotocatálise com óxidos metálicos semicondutores na degradação de fármacos e pesticidas em água. Tese de doutorado em

Química. Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

- Sajjadi, S. H., & Goharshadi, E. K. (2017). Highly monodispersed hematite cubes for removal of ionic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol.5, pg.1096–1106. doi:10.1016/j.jece.2017.01.035.
- Sánchez, O. A., Rodríguez, J. L., Barrera-Andrade, J. M., Borja-Urby, R., & Valenzuela, M. A. (2020). High Performance of Ag/BiVO₄ photocatalyst for 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation under visible light. *Applied Catalysis A: General*, 117625. Vol. 600. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117625>.
- Scopel, E. (2016). *UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS NATURAIS Síntese de nanopartículas de magnetita e incorporação em matriz de acetato de celulose para preparação de nanocompósitos poliméricos*.
- Seabra, A. B., Pelegrino, M. T., & Haddad, P. S. (2017). Antimicrobial Applications of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles: Perspectives and Challenges. In *Nanostructures for Antimicrobial Therapy: Nanostructures in Therapeutic Medicine Series* (pp. 531–550). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46152-8.00024-X>
- Shahid, M. K., & Choi, Y. (2020). Characterization and application of magnetite Particles, synthesized by reverse coprecipitation method in open air from mill scale. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 495, 165823. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165823>
- Shen, Yu., Vidales, María J. Martín de., Espíndola, Jonathan C., Herrero, Adrián Gómez, García, Antonio J. dos Santos. Paracetamol degradation by photo-assisted activation of peroxymonosulfate over Zn_xNi_{1-x}Fe₂O₄@BiOBr heterojunctions (2021). *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol 9, 106797. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106797>.
- Silva, M., Baltrus, J., Williams, C., Knopf, A., Zhang, L., & Baltrusaitis, J. (2021). Mesoporous Fe-doped MgO nanoparticles as a heterogeneous photo-Fenton-like catalyst for degradation of salicylic acid in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol.9, 105589. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105589>
- Silveira, S. M. B., & Foladori, G. (2016). Nanotecnologia e água no Brasil. *Acta Scientiarum. Human and Social Sciences*, 38(2), 153. <https://doi.org/10.4025/actascihumansoc.v38i2.32668>
- Soylak, M., Unsal, Y. E., Yilmaz, E., & Tuzen, M. (2011). Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction. *Food and Chemical Toxicology*. Vol.49, pg.1796–1799. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.04.030>
- Suppiah, D. D., & Abd Hamid, S. B. (2016). One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic*

Materials, 414, 204–208. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.04.072>

- Tan, C., Sheng, T., Xu, Q., Xu, T., Sun, K., Deng, L., & Xu, W. (2021). Cobalt doped iron oxychloride as efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of paracetamol and phenacetin. *Chemosphere*. Vol. 263, 127989. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127989>,
- Taufiq, A., Yuliantika, D., Amalia Hariyanto, Y., Hidayat, A., Bahtiar, S., Mufti, N., Hidayat, N., Pesantren Nurul Jadid, P., & Zaini Mun, J. K. (2018). To cite this article: Muzammil et al. *J. Phys*, 12020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1093/1/012020>
- Teja, A. S., & Koh, P. Y. (2009). Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. In *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* (Vol. 55, Issues 1–2, pp. 22–45). Pergamon. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003>
- Teodoro, V., Trench, A. B., Trindade, L. G., Jacomaci, n., ...Longo, E. (2021). Behavior of Bi2S3 under ultrasound irradiation for Rhodamine B dye degradation. *Chemical Physics Letters*. Vol. 785, 139123. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.139123>
- TESSAROLLI, B. O.; SILVA, P. V.; GALLARDO, E. C.;MAGDALENA, A. G.(2019). Síntese e caracterização de nanopartículas de Fe3O4@SiO2. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 24, n. 4, 2019.
- Uheida, A., Mohamed, A., Belaqziz, M., & Nasser, W. S. (2019). Photocatalytic degradation of Ibuprofen, Naproxen, and Cetirizine using PAN-MWCNT nanofibers crosslinked TiO2-NH2 nanoparticles under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology*. Vol. 212, pg. 110-118. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.030>
- Van, H. T., Nguyen, L. H., Hoang, T. K., Nguyen, T. T., Tran, T. N. H., Nguyen, T. B. H., ... Nguyen, X. C. (2020). Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol in aqueous solution using iron slag as a catalyst: Degradation mechanisms and kinetics. *Environmental Technology & Innovation*, 100670. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100670>
- Veneranda, M., Aramendia, J., Bellot-Gurlet, L., Colombar, P., Castro, K., & Madariaga, J. M. (2018). FTIR spectroscopic semi-quantification of iron phases: A new method to evaluate the protection ability index (PAI) of archaeological artefacts corrosion systems. *Corrosion Science*. Vol. 133, pg. 68–77. doi:10.1016/j.corsci.2018.01.016
- Villota, N., Lomas, J. M., & Camarero, L. M. (2018). Kinetic modelling of water-color changes in a photo-Fenton system applied to oxidate paracetamol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 356, pg. 573–579. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.01.040>
- VISWANATHAN, B. Photocatalytic Degradation of Dyes: An Overview. *Current Catalysis*, v. 7, n. 2, p. 99-121, 2018.
- Xi, Y., Mallavarapu, M., & Naidu, R. (2010). Adsorption of the herbicide 2,4-D on

organo-palygorskite. *Applied Clay Science*. Vol. 49, pg. 255–261.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.05.015>

Yasmina, M., Mourad, K., Mohammed, S. H., & Khaoula, C. (2014). Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. *Energy Procedia*, 50, 559–566.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.068>

Yazdani, F., Fattahi, B., & Azizi, N. (2016). Synthesis of functionalized magnetite nanoparticles to use as liver targeting MRI contrast agent. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 406, 207–211.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.01.026>

Zhang, H., Malik, V., Mallapragada, S., & Akinc, M. (2017). Synthesis and characterization of Gd-doped magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 423, 386–394.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.005>

Zhang, Q., Yang, Y.-L., Zhou, Y., & Hong, J. (2022). Paracetamol degradation via electrocatalysis with B and N co-doped reduced graphene oxide: Insight into the mechanism on catalyst surface and in solution. *Chemosphere*. Vol. 287, 132070. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132070>