



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANA ELIZABETH RODRIGUES DE FREITAS

**SÍNTESE DE ÓXIDOS MISTOS DE $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ PARA DEGRADAÇÃO DE
CEFAZOLINA SÓDICA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Recife

2020

ANA ELIZABETH RODRIGUES DE FREITAS

**SÍNTESE DE ÓXIDOS MISTOS DE $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ PARA DEGRADAÇÃO DE
CEFAZOLINA SÓDICA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Vivian Stumpf Madeira.

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

F866s

Freitas, Ana Elizabeth Rodrigues de.

Síntese de óxidos mistos de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ para degradação de cefazolina sódica por fotocatalise heterogênea / Ana Elizabeth Rodrigues de Freitas – Recife, 2020.

87 f.: figs., tabs., abrev. e siglas, símbolos.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

Coorientadora: Profa. Dra. Vivian Stumpf Madeira.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2020.

Inclui referências e apêndices e anexo.

1. Engenharia Química. 2. Fotocatálise. 3. Óxidos mistos de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. 4. Cefazolina. I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade (Orientador). II. Madeira, Vivian Stumpf (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG / 2020-262

ANA ELIZABETH RODRIGUES DE FREITAS

**SÍNTESE DE ÓXIDOS MISTOS DE $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ PARA DEGRADAÇÃO DE
CEFAZOLINA SÓDICA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 20/02/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a Vivian Stumpf Madeira (Coorientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a Otidene Rossiter Sá da Rocha (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a Ivoneide de Carvalho Lopes Barros (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico este trabalho a Deus, que é o meu sustento.

Aos meus pais, Ivana e Francisco, que sempre me incentivaram a persistir na realização dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela dádiva da vida e pela conclusão de mais uma etapa.

Aos meus pais, Ivana e Francisco, por todo amor, dedicação, conselhos, orações, por me mostrarem que a família é a nossa base, na qual adquirimos ensinamentos para toda a vida e, principalmente, pela certeza que sempre posso contar com eles, meus melhores amigos.

Aos meus queridos avós maternos, Elizabete e Ismael.

À minha amada avó paterna, Josefa, meu grande exemplo de determinação.

À minha irmã Laís, por todo o apoio, união e carinho. Obrigada por ser responsável pelos meus mais leves sorrisos.

Ao meu namorado, Hebervert, por todo amor e companheirismo.

Ao professor José Geraldo pela orientação e por todo aprendizado.

À Professora Vivian Stumpf Madeira, um grande exemplo de profissional, pela qual tenho um enorme carinho e admiração. Obrigada pelos ensinamentos transmitidos durante todos esses anos, desde a minha graduação.

A todos os meus amigos do mestrado, do Laboratório de Refino e Tecnologia limpas (LabRefino-Lateclim-UFPE) e do Laboratório de Cromatografia e Quimiometria Aplicada (LACQUA-UFPB), por todos os conhecimentos compartilhados e pela amizade.

Aos laboratórios parceiros: Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ-UFPB), Laboratório de Caracterização Estrutural dos Materiais (UFRN), Laboratório de Combustíveis (LACOM-UFPB) e Laboratório de Filmes Finos (LaBFilm-UFPB) pela ajuda na caracterização das amostras.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo incentivo financeiro à pesquisa e à Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

*“Não fui eu que lhe ordenei? Seja forte e corajoso!
Não se apavore, nem se desanime, pois o Senhor, o
seu Deus, estará com você por onde você andar”
(Josué 1:9).*

RESUMO

A presença de fármacos residuais nos efluentes pode causar danos ao meio ambiente e contaminar as fontes de abastecimento de água. Os processos biológicos e físico-químicos convencionais para o tratamento de água e efluentes, geralmente, não são capazes de remover completamente esses poluentes. Faz-se necessária a utilização de tecnologias que sejam mais eficientes para a degradação de fármacos em água, tais como os processos oxidativos avançados (POA). Um exemplo é a fotocatalise heterogênea, que ocorre na presença de um catalisador sólido, o qual pode ser ativado por radiação UV e/ou visível, formando o par elétron/lacuna e, conseqüentemente, levando à produção de radicais oxidantes que degradam compostos orgânicos. A junção de dois semicondutores de *band gap* diferentes pode reduzir a recombinação do par elétron/lacuna, favorecendo uma maior formação de radicais oxidantes. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar óxidos mistos de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, com diferentes proporções mássicas de CuFe_2O_4 (40, 50 e 60%), utilizando os métodos da coprecipitação e Pechini modificado para degradação do fármaco cefazolina sódica (CFZ), sob luz solar simulada. A caracterização das amostras preparadas foi realizada por análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise textural por adsorção/dessorção de N_2 , espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) e espectroscopia de reflectância difusa UV-vis (ERD). Os resultados mostraram que os óxidos mistos foram formados e possuem em suas estruturas as seguintes fases: espinélio da CuFe_2O_4 , tenorita do CuO e wurtzita do ZnO . As proporções mássicas de CuFe_2O_4 e ZnO teóricas foram próximas àquelas obtidas experimentalmente. Os óxidos mistos preparados exibiram absorção tanto na região UV como no visível. Dentre os materiais sintetizados, a amostra com 60% em massa de CuFe_2O_4 (0,6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$) foi selecionada como a de melhor desempenho, uma vez que demonstrou fácil recuperação pela aplicação de um campo magnético. A fotodegradação da CFZ em pH 6 com concentrações de [catalisador]= 0,25 g.L⁻¹ e [CFZ]= 5 mg.L⁻¹ levou à 75% de degradação do fármaco. A cinética da reação de degradação da CFZ foi avaliada utilizando o modelo de lei de potência, cuja ordem de reação foi de 2,22, em relação à concentração de CFZ. O catalisador 0,6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ teve sua estabilidade química avaliada por meio de testes de reuso e após 4 ciclos consecutivos, diminuiu sua eficiência em 12%.

Palavras-chave: Fotocatalise. Óxidos mistos de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. Cefazolina.

ABSTRACT

The presence of residual pharmaceuticals in effluents can cause damage to the environment and contaminate water supply sources. Conventional biological and physicochemical processes for water and effluent treatment are generally not able to completely remove these pollutants. It is necessary to use more efficient technologies for the degradation of drugs in water, such as advanced oxidative processes (AOP). For instance, the heterogeneous photocatalysis process, which occurs in the presence of a solid catalyst, can be activated by UV and/or visible radiation, generating an electron/hole pair, leading to the production of oxidizing radicals that degrade organic compounds. The junction of two different *band gap* semiconductors can reduce the recombination of the electron/hole pair, favoring a greater formation of oxidizing radicals. This work aimed to synthesize and characterize mixed oxides of copper ferrite and zinc oxide ($\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$), with different mass proportions of CuFe_2O_4 (40, 50 and 60%), using the combination of the methods of coprecipitation and modified Pechini for degradation of the drug sodium cefazolin (CFZ) under simulated sunlight. The characterization of the prepared samples was performed by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), textural analysis by N_2 adsorption/desorption, energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) and diffuse reflectance spectroscopy UV-vis (ERD). The results showed that the mixed oxides were formed and have in their structure the following phases: spinel phases of related to CuFe_2O_4 , tenorite from related to CuO , and wurtzite from related to ZnO . The theoretical proportions of CuFe_2O_4 and ZnO were similar to those obtained experimentally. The prepared mixed oxides exhibited absorption both in the UV and in the visible region. Among the synthesized materials, the sample with 60% by mass of CuFe_2O_4 (0.6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$) was selected as the one with the best performance, as it demonstrated easy recovery by applying a magnetic field. The photodegradation of CFZ at pH 6 with concentrations of $[\text{catalyst}] = 0.25 \text{ g.L}^{-1}$ and $[\text{CFZ}] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$ led to 75% drug degradation. The kinetics of the CFZ degradation reaction was evaluated using the power-law model, whose reaction order was 2.22, concerning CFZ concentration. The 0.6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ catalyst had its chemical stability evaluated through reuse tests and after 4 consecutive cycles, its efficiency decreased by 12%.

Keywords: Photocatalysis. Mixed oxides of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. Sodium cefazolin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura molecular da CFZ.....	21
Figura 2 –	Fotoativação de um semiconductor.....	24
Figura 3 –	Estrutura espinélio da ferrita com sítios tetraédricos e octaédricos.....	26
Figura 4 –	Estrutura hexagonal da fase wurtzita do ZnO.....	30
Figura 5 –	Reações do método Pechini.....	31
Figura 6 –	Esquema para a síntese dos óxidos mistos CuFe ₂ O ₄ /ZnO.....	37
Figura 7 –	Sistema desenvolvido para os ensaios de fotocatalise heterogênea.....	42
Figura 8 –	Curvas das análises termogravimétricas da CuFe ₂ O ₄ , em presença de N ₂	45
Figura 9 –	Curvas das análises termogravimétricas da amostra 0,4-CuFe ₂ O ₄ /ZnO, em presença de N ₂	47
Figura 10 –	Difratograma dos óxidos puros, CuFe ₂ O ₄ e ZnO.....	48
Figura 11 –	Difratogramas dos óxidos mistos, 0,4-CuFe ₂ O ₄ /ZnO, 0,5-CuFe ₂ O ₄ /ZnO e 0,6-CuFe ₂ O ₄ /ZnO.....	49
Figura 12 –	Espectros de infravermelho das amostras: (a) CuFe ₂ O ₄ , (b) ZnO, (c) 0,4-CuFe ₂ O ₄ /ZnO, (d) 0,5-CuFe ₂ O ₄ /ZnO e 0,6-CuFe ₂ O ₄ /ZnO.....	51
Figura 13 –	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ : (a) ZnO, (b) 0,4-CuFe ₂ O ₄ /ZnO, (c) 0,5-CuFe ₂ O ₄ /ZnO, (d) 0,6-CuFe ₂ O ₄ /ZnO, (e) CuFe ₂ O ₄	52
Figura 14 –	Espectros de reflectância difusa na região do UV-vis dos óxidos puros e mistos.....	55
Figura 15 –	<i>Band gap</i> dos catalisadores sintetizados, obtidos pelo gráfico de Tauc.....	56
Figura 16-	Cinética de degradação da CFZ. (Condições: [CFZ]= 10 mg.L ⁻¹ , pH= 7,0 e [catalisador]= 0,5g.L ⁻¹).....	58
Figura 17 –	Separação magnética do catalisador 0,6-CuFe ₂ O ₄ /ZnO: (a) catalisador disperso na solução e (b) catalisador separado da solução devido a presença de um campo magnético.....	59
Figura 18 –	Cinética de degradação da CFZ. (Condições: [CFZ] = 10 mg.L ⁻¹ , pH= 7,0 e [catalisador]= 0,5 g.L ⁻¹).....	60

Figura 19 – Cinética de degradação da CFZ. Variação da concentração inicial de CFZ (condições: [catalisador]= 0,25 g.L ⁻¹ e pH= 6).....	61
Figura 20 – Relação entre a constante cinética (modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$) e a concentração inicial de CFZ.....	63
Figura 21 – Cinética de degradação da CFZ. Variação do pH da solução inicial (Condições: [CFZ] = 5 mg.L ⁻¹ e [catalisador] = 0,25g.L ⁻¹).....	65
Figura 22 – Relação entre a constante cinética (modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$) e o pH inicial da solução.....	67
Figura 23 – Cinética de degradação da CFZ. Variação da concentração de catalisador (condições: [CFZ]= 5 mg.L ⁻¹ e pH= 6).....	68
Figura 24 – Relação entre a constante cinética (modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$) e a concentração inicial de catalisador.....	70
Figura 25 – Cinética de degradação da CFZ. Condições experimentais: [CFZ]= 5 mg.L ⁻¹ , [catalisador]= 0,25 g.L ⁻¹ e pH= 6.....	71
Figura 26 – Cinética de degradação da CFZ durante quatro ciclos de uso (a) e porcentagem de degradação da CFZ em cada ciclo (b). Condições experimentais:[catalisador]= 0,25 g.L ⁻¹ , [CFZ]= 5 mg.L ⁻¹ e pH= 6,0.....	72
Figura 27 – Mecanismo de fotocatalise para o óxido misto CuFe ₂ O ₄ /ZnO.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Propriedades físico-químicas da CFZ.....	21
Tabela 2 –	Nomenclatura dos óxidos mistos produzidos e suas proporções mássicas teóricas.....	37
Tabela 3 –	Resultado das propriedades texturais das amostras preparadas.....	51
Tabela 4 –	Porcentagem em massa dos óxidos presentes nas amostras sintetizadas.....	54
Tabela 5 –	<i>Band gap</i> das amostras preparadas.....	56
Tabela 6 –	Constante cinética (modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$), constante cinética aparente (modelo de pseudoprimeira ordem) e coeficientes de correlação para diferentes concentrações iniciais de CFZ. Condições: [catalisador]= 0,25 g.L ⁻¹ e pH= 6.....	63
Tabela 7 –	Constante cinética (modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$), constante cinética aparente (modelo de pseudoprimeira ordem) e coeficientes de correlação para diferentes valores de pH inicial. Condições: [CFZ]= 5 mg.L ⁻¹ e [catalisador]= 0,25 g.L ⁻¹	66
Tabela 8 –	Constante cinética (modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$), constante cinética aparente (modelo de pseudoprimeira ordem) e coeficientes de correlação para diferentes concentrações iniciais de catalisador. Condições: [CFZ]= 5 mg.L ⁻¹ e pH= 6.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de Condução
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
BV	Banda de Valência
CFZ	Cefazolina sódica
DRX	Difração de Raios-X
ATG	Análise Termogravimétrica
DTG	Termogravimetria Diferencial
EDXRF	Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva
FRX	Fluorescência de Raios-X
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
L-H	Langmuir-Hinshelwood
PMS	Peroximonossulfato
POA	Processo Oxidativo Avançado
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Velocidade da luz	$m^2.s^{-1}$
C_A	Concentração mássica de um reagente A	$mg.L^{-1}$
D_p	Diâmetro de poro	nm
E	Energia de um fóton	J
e_{BC}^-	Elétron fotogerado na Banda de Condução	-
h	Constante de Planck	J.s
h_{BV}^+	Lacuna fotogerada na Banda de Valência	-
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio	-
k	Constante cinética da reação de ordem α	$mg.L^{-1}.min^{-1}$
k_{ap}	Constante cinética aparente da reação de pseudoprimeira ordem	min^{-1}
K_A	Constante de equilíbrio	$L.g^{-1}$
$\bullet OH$	Radical hidroxila	-
$-r_A$	Velocidade de reação do reagente A	$mg.L^{-1}.min^{-1}$
S_{BET}	Área superficial específica	$m^2.g^{-1}$
$SO_4^{\bullet -}$	Radical sulfato	-
V_p	Volume de poro	$cm^3.g^{-1}$
A	Coeficiente de absorção	-
ν	Frequência	s^{-1}
λ	Comprimento de onda	nm

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1	FÁRMACOS E MEIO AMBIENTE.....	19
2.1.1	Cefazolina sódica.....	20
2.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	22
2.2.1	Fotocatálise heterogênea.....	23
2.3	A FERRITA DE COBRE E O ÓXIDO DE ZINCO	25
2.3.1	Ferrita de cobre.....	25
2.3.1.1	<i>Síntese da ferrita de cobre por coprecipitação.....</i>	28
2.3.2	Óxido de zinco.....	29
2.3.2.1	<i>Síntese do óxido de zinco pelo método Pechini</i>	31
2.3.3	Óxidos mistos de ferrita de cobre e óxido de zinco.....	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1	SÍNTESE DOS ÓXIDOS PUROS E MISTOS.....	35
3.1.1	Síntese da ferrita de cobre por coprecipitação.....	35
3.1.2	Síntese dos óxidos mistos pela combinação dos métodos da coprecipitação e Pechini modificado	36
3.1.3	Síntese do óxido de zinco pelo método Pechini modificado.....	37
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS PUROS E MISTOS.....	38
3.2.1.	Análise termogravimétrica e térmica diferencial.....	38
3.2.2	Difração de raios-X.....	38
3.2.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	39
3.2.4	Análise textural- adsorção/dessorção de N₂.....	39
3.2.5	Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia.....	39
3.2.6	Espectroscopia de reflectância difusa UV-vis.....	40
3.3	TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO DA CFZ.....	41
3.4	MODELAGEM CINÉTICA.....	42
3.5	AVALIAÇÃO DO REUSO.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS PUROS E MISTOS.....	45
4.1.1	Análise termogravimétrica e térmica diferencial.....	45

4.1.2	Difração de raios-X.....	47
4.1.3	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	50
4.1.4	Análise textural- adsorção/dessorção de N ₂	51
4.1.5	Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva.....	54
4.1.6	Espectroscopia de reflectância difusa Uv-vis.....	54
4. 2	TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	57
4.2.1	Atividade catalítica dos óxidos mistos sintetizados.....	57
4.2.2	Efeito da combinação dos óxidos.....	59
4.3	ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO.....	60
4.3.1	Efeito da concentração da concentração do fármaco.....	61
4.3.2	Efeito do pH.....	64
4.3.3	Efeito da concentração de catalisador.....	68
4.3.4	Estudo da influência da luz.....	71
4.4	REUSO DO CATALISADOR.....	72
4.5	MECANISMO DE FOTOATIVAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS DE FERRITA DE COBRE E ÓXIDO DE ZINCO.....	72
5	CONCLUSÕES.....	75
	REFERÊNCIAS.....	76
	APÊNDICE A- DADOS DO FÁRMACO CEFAZOLINA SÓDICA...	84
	APÊNDICE B- VARREDURA DE ABSORÇÃO DO FÁRMACO CEFAZOLINA SÓDICA	85
	ANEXO A- PADRÕES ICSD.....	86

1 INTRODUÇÃO

A presença de produtos farmacêuticos em sua forma original ou metabolizada representa grande risco para ambientes aquáticos e para o consumo humano. Entre os compostos farmacêuticos de maior interesse estão os antibióticos, devido ao recorrente uso destes no tratamento de infecções bacterianas. Por meio de reações metabólicas, grupos funcionais ligados às moléculas de antibióticos são introduzidos no organismo produzindo moléculas polares e hidrofílicas, que podem ser facilmente excretadas pela urina ou fezes, permitindo que efluentes contendo antibióticos estejam presentes em estações de tratamento de esgoto, bem como em águas superficiais e subterrâneas (GURKAN *et al.* 2012).

O alto consumo dos antibióticos aliado à ineficiência dos métodos convencionais utilizados nas estações de tratamentos municipais, ou até mesmo, a ausência destas estações, são responsáveis pela onipresença destes compostos em diversos ambientes aquáticos. Dentre as classes de antibióticos destacam-se as penicilinas, fluoroquinolonas e cefalosporinas que possuem ampla utilização. A presença de antibióticos nos corpos hídricos pode causar o aumento da toxicidade e a proliferação de bactérias resistentes nestes ambientes. Diante disso, faz-se necessária a adoção de processos eficientes que permitam degradar estes compostos, minimizando ou erradicando o descarte no meio ambiente (SERNA-GALVIS *et al.* 2017). A cefazolina sódica (CFZ) é um antibiótico que pertence à classe das cefalosporinas, usado para o tratamento de infecções bacterianas graves, sendo um dos mais utilizados dessa classe (RECHELO; KOGAWA; SALGADO, 2018). Devido ao uso recorrente da CFZ e a dificuldade de tratamento desta por métodos convencionais como o tratamento na presença de cloro livre, é indispensável a adoção de tecnologias eficientes para degradar este composto (LI *et al.* 2013).

Como alternativa aos tratamentos convencionais, têm-se os processos oxidativos avançados (POA) que se baseiam na geração e uso de radicais livres, como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), o radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) e o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) que são altamente reativos e capazes de reagir com compostos orgânicos (SAMARGHANDI *et al.* 2017) (e inorgânicos), podendo levar à completa mineralização destes em H_2O , CO_2 e sais minerais. Entre os processos oxidativos avançados, destaca-se a fotocatalise heterogênea.

Na fotocatalise heterogênea, um semicondutor é ativado por luz solar ou artificial, quando neste incidem fótons de energia igual ou superior a sua energia de *band gap*, promovendo um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando o par

elétron/lacuna e assim, criando sítios oxidantes e redutores (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor bastante utilizado em reações fotocatalíticas devido à alta fotossensibilidade e baixa toxicidade (ATLA *et al.* 2018). Contudo, alternativas de semicondutores de baixo custo contendo óxido de zinco (ZnO) estão sendo estudadas em trabalhos recentes como os de Achouri *et al.* (2018) e Hu *et al.* (2018). O ZnO possui *band gap* de 3,2 eV, similar ao TiO_2 e demonstra eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos (ATLA *et al.* 2018). A alta energia de *band gap* apresentada pelo ZnO justifica a baixa atividade fotocatalítica deste quando irradiado pela luz visível.

A ferrita de cobre (CuFe_2O_4), por outro lado, é um dos catalisadores heterogêneos que se destaca por apresentar estabilidade química e térmica, sendo um material pouco tóxico, magneticamente separável, e por possuir *band gap* estreita (GOLSHAN *et al.* 2018) de aproximadamente 2,0 eV (KÖFERSTEIN *et al.* 2014). No entanto, apresenta alta taxa de recombinação do par elétron/lacuna, justamente devido a esse baixo valor do *band gap* (GAO *et al.* 2018; SHARMA; BANSAL; SONALSINGHAL, 2015). A combinação de dois semicondutores, com diferentes valores de *band gap*, tem sido estudada por diversos autores, como Gholami *et al.* (2019), Atla *et al.* (2018) e Soto-Arreola *et al.* (2018). Essa combinação pode melhorar significativamente a atividade fotocatalítica do composto obtido.

Neste trabalho foi proposta a síntese de óxidos mistos, compostos por CuFe_2O_4 , semicondutor de *band gap* estreita, com o ZnO , que apresenta larga *band gap*. Com a síntese dos óxidos mistos $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, pretende-se ampliar a faixa de ativação para a luz visível e ultravioleta (UV), aumentar a eficiência na separação das cargas fotogeradas, reduzindo a taxa de recombinação do par elétron/lacuna e utilizar as propriedades magnéticas da CuFe_2O_4 para a recuperação do catalisador após o uso. Materiais contendo CuFe_2O_4 e ZnO , foram sintetizados e aplicados também, em reações fotocatalíticas nos trabalhos de Kamel Attar Kar *et al.* (2019), Karunakaran, Vinayagamoorthy e Jayabharathi (2017) e Lu *et al.* (2016), nos quais resultados promissores foram obtidos.

O objetivo geral deste trabalho foi de produzir óxidos mistos de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ (em diferentes proporções mássicas de CuFe_2O_4 , 40, 50 e 60%) e utilizá-los na degradação da cefazolina sódica por fotocatalise heterogênea. Os objetivos específicos foram:

- Sintetizar catalisadores de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ usando três proporções de CuFe_2O_4 , 40%, 50% e 60% (% em massa);

- Caracterizar os catalisadores obtidos pelos métodos de análise termogravimétrica e térmica diferencial (ATG/DTG), difração de raios-x (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise textural por adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂), espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDXRF) e espectroscopia de reflectância difusa UV-vis (ERD);
- Avaliar o uso dos catalisadores na degradação do antibiótico cefazolina sódica, por fotocatalise heterogênea, selecionando o catalisador de melhor desempenho;
- Ajustar um modelo cinético para a reação de fotodegradação do fármaco, avaliando parâmetros operacionais como concentração de fármaco, pH e concentração do catalisador;
- Avaliar o reuso do catalisador na degradação do antibiótico.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados aspectos teóricos associados ao risco do descarte de fármacos no meio ambiente sem tratamento prévio adequado e informações a respeito do antibiótico cefazolina sódica. Também são abordados conceitos sobre a fotocatalise heterogênea, processo utilizado para a degradação da CFZ, bem como, dados da literatura sobre síntese e aplicação dos óxidos puros, CuFe_2O_4 e ZnO , e dos óxidos mistos $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$.

2.1 FÁRMACOS E MEIO AMBIENTE

Os resíduos farmacêuticos, embora presentes em baixas concentrações no meio ambiente, apresentam bioatividade que pode resultar no aumento da ecotoxicidade em espécies silvestres. A presença de fármacos em águas residuais, superficiais, subterrâneas, solos e até mesmo em águas destinadas ao abastecimento público, pode prejudicar os seres humanos devido ao consumo involuntário desses produtos (WANG *et al.* 2017).

As principais formas pelas quais os produtos farmacêuticos entram em contato com corpos hídricos incluem a excreção após uso veterinário ou humano, o descarte de medicamentos não utilizados e a liberação de efluentes hospitalares contendo resíduos farmacêuticos ou da própria indústria farmacêutica (KLEYWEGT *et al.* 2019).

Entre os produtos farmacêuticos de maior consumo estão os antibióticos, considerados poluentes emergentes. Para ser classificado como emergente, o contaminante não precisa ser necessariamente persistente no ambiente, pois sua transformação ou remoção é compensada pela sua introdução contínua no meio (QUESADA *et al.* 2019).

De acordo com pesquisas da Organização das Nações Unidas (ONU), até 2050, pode haver 10 milhões de mortes por ano devido a doenças resistentes a medicamentos (NAÇÕES UNIDAS, 2019). Segundo este órgão até 80% dos antibióticos são excretados sem serem metabolizados, juntamente com bactérias resistentes (NAÇÕES UNIDAS, 2017).

Após excretados pela urina ou fezes de animais e humanos, os antibióticos são coletados por estações de tratamentos de efluentes em áreas urbanas. Nessas estações, esses compostos são parcialmente eliminados, devido a ineficiência dos métodos convencionais de tratamento de efluentes utilizados que não conseguem degradá-los totalmente, permitindo desse modo, que a maior parte dos antibióticos seja descartada em ambientes aquáticos. Quando despejados nos rios, atuam como compostos ativos na água e nos sedimentos, reduzindo a capacidade de decomposição dos resíduos (GUO *et al.* 2017).

Uma vez presentes no microbioma humano, os antibióticos podem permitir a sobrevivência, proliferação e mutação gênica de bactérias, tornando-as resistentes. Conseqüentemente, as doenças causadas por essas bactérias poderão levar os indivíduos à morte, devido a incurabilidade (BEN *et al.* 2019).

Os antibióticos estão presentes na água em baixas concentrações. As maiores concentrações desses compostos estão associadas ao descarte pelas indústrias farmacêuticas, variando de 20 a 800 mg.L⁻¹. Quando despejados no meio ambiente sem qualquer tratamento prévio, podem acarretar uma série de prejuízos como anormalidades na morfologia de plantas e interferência na fotossíntese (SAMARGHANDI *et al.* 2017) a exemplo das algas. Os efeitos tóxicos dos antibióticos para essas, consistem na inibição do metabolismo do cloroplasto, como a fotossíntese e a síntese de proteínas, prejudicando o crescimento celular. Uma vez que as algas e cianobactérias são a base da cadeia alimentar em ecossistemas aquáticos, além de serem responsáveis pela produção do oxigênio e fixação do nitrogênio, qualquer alteração nesta comunidade pode implicar em prejuízos aos níveis tróficos mais altos (KOVALAKOVA *et al.* 2020).

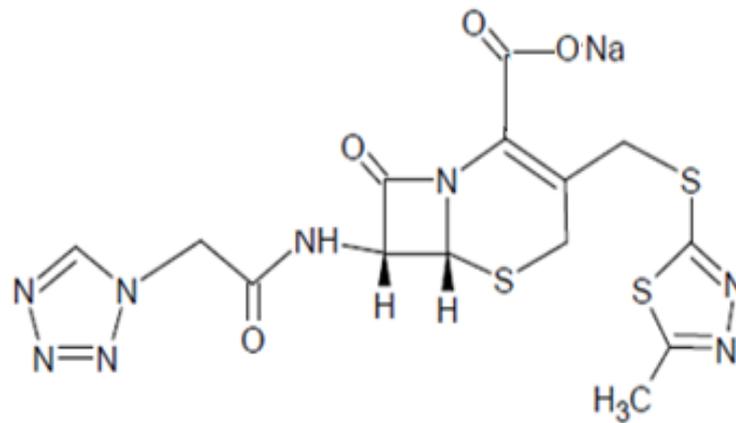
2.1.1 Cefazolina sódica

O sal de sódio da cefazolina, nomeado de cefazolina sódica (CFZ) é um antibiótico β -lactâmico que pertence ao grupo das cefalosporinas as quais juntamente com a penicilina, representam a maior parcela de antibióticos disponíveis (RECHELO; KOGAWA; SALGADO, 2018).

A CFZ atua inibindo a biossíntese da proteína que confere rigidez e força à parede celular da bactéria. É um fármaco semissintético usado para o tratamento de infecções bacterianas graves, envolvendo pulmão, ossos, estômago, válvula cardíaca e trato urinário (GURKAN *et al.* 2012), como também, combate a septicemia causada por microrganismos resistentes. A CFZ se destaca por apresentar atividade contra estafilococos, pneumococos, *Escherichia coli* e atuar como agente terapêutico, sendo a cefalosporina de primeira geração mais procurada (RECHELO; KOGAWA; SALGADO, 2018).

A estrutura molecular da CFZ é apresentada na Figura 1 e suas propriedades físico-químicas estão descritas na Tabela 1.

Figura 1- Estrutura molecular da CFZ.



Fonte: Adaptado de Gholami *et al.* (2019).

Tabela 1- Propriedades físico-químicas da CFZ.

Propriedades físico-químicas da CFZ	
Fórmula molecular	$C_{14}H_{13}N_8NaO_4S_3$
Massa molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	476,48
Solubilidade em água ($mg \cdot mL^{-1}$)	50
Comprimento de onda de máxima absorção (nm)	272
pH natural	6,0-6,5
pKa	2,5
Grupo terapêutico	Antibiótico

Fonte: Adaptado de Gholami *et al.* (2019).

A presença da CFZ no meio ambiente representa uma ameaça aos peixes-zebras. Zhang *et al.* (2010) estudaram a influência do antibiótico para embriões dessa espécie. Foi verificado que a CFZ pode interferir no desenvolvimento de tecidos e órgãos derivados do ectoderma embrionário e mesoderma. Quando na presença de 100 mg.L de CFZ a taxa teratogênica constatada foi acima de 97%.

2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os métodos convencionais para o tratamento de efluentes, em sua maioria, não são capazes de remover completamente produtos farmacêuticos encontrados nas águas residuais. As técnicas de adsorção utilizando carvão ativado ou a osmose reversa, muitas vezes, transferem esses poluentes de uma fase para outra sem, portanto, destruí-los (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010).

Com relação aos tratamentos biológicos de efluentes, estes mostram-se pouco eficazes na degradação de fármacos. Essa baixa eficiência está associada à limitação dos métodos biológicos a águas residuais nas quais estão presentes substâncias biodegradáveis não tóxicas para a cultura biológica (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010).

A degradação de cefalosporinas a partir do tratamento na presença de cloro livre, incluindo espécies como o ácido hipocloroso (HOCl) e ânion hipoclorito (OCl⁻), é muito utilizada devido ao seu baixo custo e sua eficiência em relação à degradação de alguns antibióticos como fluoroquinolonas, tetraciclina e macrolídeos (WANG, HE e HUANG, 2011). Porém, esse mesmo tratamento não se mostra eficiente para a degradação da CFZ, uma vez que, o mecanismo de transformação deste fármaco pelo processo de cloração leva à formação de produtos clorados e de sulfóxidos que causam o aumento da genotoxicidade do sistema assim como observado por Li *et al.* (2013).

Os processos oxidativos avançados (POA) são considerados como um dos métodos mais eficazes para a degradação de antibióticos em ambientes aquáticos e têm se destacado devido a sua rápida taxa de reação e alta capacidade de oxidação. Esses processos incluem a fotocatalise heterogênea, as reações do tipo Fenton e foto-Fenton, a ozonização, a oxidação eletroquímica, entre outros (WANG; ZHUAN, 2020).

Os POA se caracterizam pela geração e uso de radicais oxidantes com alto potencial de redução, tais como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) e o radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), que degradam compostos orgânicos (SAMARGHANDI *et al.* 2017), podendo até levá-los à mineralização completa à CO_2 , H_2O e sais minerais. A reação entre o contaminante e estes radicais pode ocorrer por transferência de elétrons, abstração de átomos de hidrogênio ou adição eletrofílica (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Diversos trabalhos na literatura relatam a degradação da CFZ por meio de POA. Gholami *et al.* (2019) degradaram CFZ via processo sonocatalítico heterogêneo utilizando como catalisador nanocompósitos de hidróxido duplo lamelar de ferro-cobre (Fe-Cu-HDL)/biocarvão (BC). Foi obtida uma eficiência de 97,6% de degradação, utilizando 1,0 g.L

de catalisador, 0,1 mM de CFZ, potência ultrassônica de 300W e pH 6,5 (natural da CFZ), em 80 min de reação.

Samarghandi *et al.* (2017) avaliaram a eficiência do ZnO em carvão ativado sintético para degradação da CFZ por fotocatalise heterogênea. Os resultados mostraram que 96% do antibiótico foi degradado em 60 min de reação. Foi utilizada uma solução aquosa do antibiótico de 100 mg.L⁻¹ a pH 3, 0,1 mg.L⁻¹ do catalisador e lâmpada de mercúrio de baixa pressão com potência de 55 W.

Xiao *et al.* (2016) obtiveram 100% de degradação de uma solução de 15 mg.L⁻¹ de CFZ, a pH 6,25, contendo 0,75 g.L⁻¹ de catalisador de fosfato de prata (Ag₃PO₄)/oxibrometo de bismuto (BiOBr) em 30 min de reação fotocatalítica, sob luz visível.

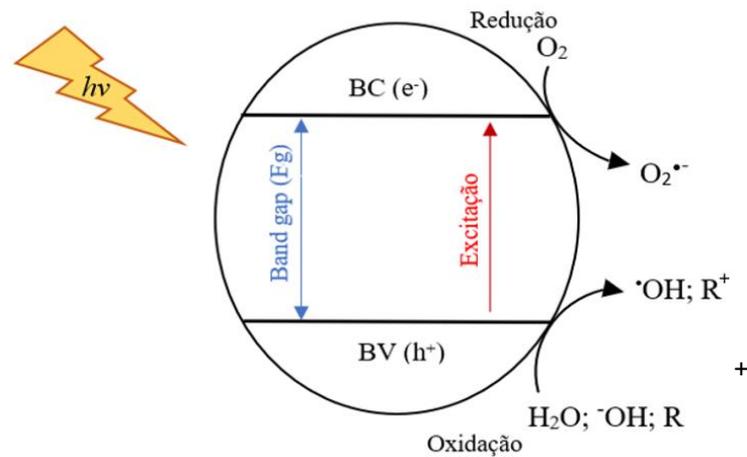
Gurkan *et al.* (2012) degradaram 0,01 g.L⁻¹ de CFZ, utilizando catalisador de TiO₂ dopado com nitrogênio (N) por meio de fotocatalise heterogênea. Foi obtida uma eficiência de de 80% em 30 min de reação, sob irradiação da luz solar.

Entre os POA, a fotocatalise heterogênea tem se destacado como método eficaz para degradar antibióticos. Este processo opera em condições brandas, utilizando a espécie química oxigênio (O₂) (GURKAN *et al.* 2012), na presença de um catalisador. Além disso, a depender do catalisador utilizado, o mesmo pode ser ativado por luz solar e/ou artificial.

2.2.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea possui como princípio a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Os semicondutores utilizados como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas, uma de mais baixa energia (banda de valência- BV) e uma região de mais alta energia (banda de condução- BC). A diferença de energia entre a BC e a BV representa o “*band gap*”. Quando a espécie semicondutora é excitada pela absorção de fótons de energia igual ou superior à sua energia de *band gap*, há a promoção de um elétron da BV para a BC e a geração do par elétron/lacuna (e_{BC}⁻/h_{BV}⁺), criando sítios oxidantes e redutores (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Na Figura 2 é apresentada a fotoativação de um semicondutor.

Figura 2- Fotoativação de um semicondutor.



Fonte: Adaptado de MASUNGA *et al.* 2019.

Com a fotoativação do semicondutor há a formação do par e_{BC}^-/h_{BV}^+ (Equação 1):

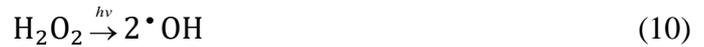


O par e_{BC}^-/h_{BV}^+ gerado pode se recombinar internamente, se deslocar para superfície externa sofrendo recombinação ou participando de reações redox. A lacuna gerada (h_{BV}^+) pode reagir com moléculas de água que se encontram adsorvidas na superfície do catalisador ou com hidroxilas superficiais (OH^-) formando radicais hidroxila ($\cdot OH$) e com o próprio contaminante (representado como substrato- R) (Equações 2, 3 e 4) (AHMED *et. al.* 2010; FRANÇA, 2011).



O O_2 e o H_2O_2 (se este estiver presente ou for gerado no meio) podem atuar como aceptores do elétron fotografado. O O_2 possui uma tarefa essencial na fotocatalise, uma vez que, aprisiona o elétron da banda de condução para formar o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), diminuindo a recombinação do par e_{BC}^-/h_{BV}^+ e desencadeando uma sequência de reações que permitirão a formação e posterior decomposição do H_2O_2 sob luz UV, gerando mais radicais $\cdot OH$ (Equações 5 a 10) (FRANÇA, 2011).





A combinação de dois semicondutores de *band gap* diferentes, sendo um deles de baixa energia e outro de alta energia, pode proporcionar um acoplamento adequado das bandas, contribuindo para uma maior transferência de cargas na interface entre eles e diminuindo a recombinação do par $e_{\text{BC}}^-/h_{\text{BV}}^+$ (SHAO *et al.* 2014; YANG *et al.* 2013). Além disso, pode melhorar o aproveitamento da luz pelo catalisador, permitindo que seja fotoativado tanto por luz UV quanto visível. Para que ocorra a reação fotocatalítica, o potencial redox da BV do semicondutor deve ser suficientemente positivo para gerar radicais $\cdot\text{OH}$ e a BC deve apresentar-se suficientemente negativa para gerar radicais superóxido (WU *et al.* 2012).

2.3 A FERRITA DE COBRE E O ÓXIDO DE ZINCO

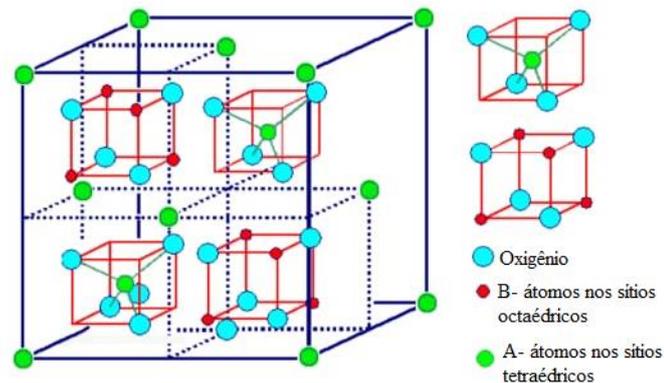
Nesta seção é realizada uma breve discussão sobre características, estruturas cristalinas, aplicações e métodos de preparação da ferrita de cobre e do óxido de zinco.

2.3.1 Ferrita de cobre

As ferritas do tipo espinélio são representadas pela fórmula AB_2O_4 , em que A e B representam os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. A célula unitária da estrutura espinélio da ferrita apresenta 96 possíveis posições para cátions, sendo 64 posições tetraédricas e 32 octaédricas ((MASUNGA *et al.* 2019; ISSA *et al.* 2013). Os cátions divalentes, geralmente, ocupam os sítios tetraédricos originando uma estrutura de espinélio normal, no entanto, se esses cátions ocuparem sítios octaédricos, haverá a formação de uma estrutura de espinélio inverso (RIBEIRO *et al.* 2016). A CuFe_2O_4 apresenta uma estrutura de espinélio inverso, na qual a distribuição dos cátions Cu^{2+} nos sítios octaédricos e tetraédricos possui dependência com o tratamento térmico utilizado (GAO *et al.* 2018; KÖFERSTEIN *et al.* 2014). Para que um composto seja denominado ferrita, o mesmo deve possuir Fe^{3+} na sua fórmula química. Estes óxidos metálicos se destacam devido as suas propriedades magnéticas e alta estabilidade. Como

exemplos comuns de ferritas, têm-se a ferrita de cobre (CuFe_2O_4), a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), a magnetita (Fe_3O_4), a ferrita de manganês (MnFe_2O_4), a ferrita de níquel (NiFe_2O_4) e a ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) (MASUNGA *et al.* 2019). A estrutura espinélio da ferrita é apresentada na Figura 3.

Figura 3- Estrutura espinélio da ferrita com sítios tetraédricos e octaédricos.



Fonte: ISSA *et al.* 2013.

Podem ser obtidas duas estruturas cristalinas para a CuFe_2O_4 , cúbica ou tetragonal, que dependem do método de preparação e do tratamento térmico utilizado. A estrutura tetragonal é estável a temperatura ambiente e se transforma em cúbica em temperaturas iguais ou superiores a $350\text{ }^\circ\text{C}$. A estrutura cúbica apresenta maior momento magnético, uma vez que possui mais íons cúpricos (Cu^{2+}) nos sítios tetraédricos (PONHAN; MAENSIRI, 2009).

Ghumare *et al.* (2018) preparam nanopartículas de CuFe_2O_4 por meio do método de auto combustão sol-gel, a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), utilizando proporção estequiométrica dos metais e razão molar metal: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ de 1:3. Os autores avaliaram o papel do pH e da temperatura nas propriedades das fases tetragonais e cúbicas de nanopartículas de CuFe_2O_4 . As amostras foram preparadas pelo método de auto combustão sol-gel, mantendo um pH constante em 4,0 ou 8,0 e calcinadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. Os resultados obtidos mostraram a importância do pH como agente quelante na formação das nanopartículas. As amostras com pH mantido em 4,0 e 8,0 apresentaram estrutura tetragonal e foi constatado que a elevação do pH contribuiu para o aumento no tamanho de partículas. A influência da temperatura foi avaliada a partir da amostra sintetizada em pH 8,0, que demonstrou estrutura tetragonal a uma temperatura de calcinação de $600\text{ }^\circ\text{C}$. Com o aumento

desta temperatura para 1000 °C, foi observada a presença das fases cúbica e tetragonal na amostra.

Agouriane *et al.* (2016) sintetizaram nanopartículas de CuFe_2O_4 pelo método da coprecipitação utilizando nitrato de cobre hexahidratado $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em proporção estequiométrica. A mistura foi dissolvida em 100 mL de água destilada e aquecida a 40 °C. A precipitação foi feita utilizando NaOH (1M) até pH 12. O material obtido foi lavado e seco a 80 °C por 24 h e em seguida calcinado a 600, 800 e 1000 °C por 2 h. Todas amostras apresentaram a estrutura cúbica do espinélio da CuFe_2O_4 .

A CuFe_2O_4 , é um semicondutor com *band gap* estreito, de aproximadamente 2,0 eV (KÖFERSTEIN *et al.* 2014), sendo, portanto, fotoativada quando irradiada pela luz visível e também por luz solar, uma vez que esta é constituída por 43% de luz visível (HAFEEZ *et al.* 2018, ZHAO *et al.* 2017). Contudo, o estreito valor de *band gap* permite que haja recombinação do par $e_{\text{BC}}^-/h_{\text{BV}}^+$, diminuindo a eficiência deste óxido para fotocatalise (GAO *et al.* 2018, SHARMA; BANSAL; SONALSINGHAL, 2015). A CuFe_2O_4 apresenta estabilidade química, propriedades magnéticas e elevada reatividade na presença da luz e de agentes oxidantes (SELIMA; KHAIRY; MOUSA, 2019). Devido a essas características novos catalisadores contendo em sua estrutura CuFe_2O_4 têm sido propostos e sintetizados por diversos métodos tais como a coprecipitação química nos trabalhos de Hoa *et al.* (2019) e Jiao, Jiao e Wang (2013); o sol-gel avaliado por Sharma, Bansal e SonalSinghal (2015) e Ding *et al.* (2013); o hidrotérmico conforme a pesquisa de Sezgin *et al.* (2013) e a combustão estudada por Anandan *et al.* (2019).

Dentre os principais objetivos na síntese da CuFe_2O_4 , destacam-se aumentar a velocidade das reações de fotodegradação, elevar a estabilidade dos catalisadores sintetizados (reuso por vários ciclos consecutivos sem perda de atividade), ampliar a faixa de pH para a reação e utilizar as propriedades magnéticas da ferrita para a recuperação do catalisador após o uso.

Ding *et al.* (2013) sintetizaram nanopartículas magnéticas de CuFe_2O_4 pelo método de combustão sol gel para degradação de tetrabromobisfenol. Os autores observaram que a CuFe_2O_4 pode reagir efetivamente com o PMS para gerar radicais $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Foi alcançada 99% de degradação em 30 min de reação, utilizando 10 mg.L^{-1} de tetrabromobisfenol, 0,1 g.L^{-1} de CuFe_2O_4 e 0,2 mmol.L^{-1} de PMS. Segundo os autores, a atividade das nanopartículas possivelmente envolveu a ativação de PMS por Cu^{2+} e Fe^{3+} .

Sharma, Bansal e SonalSinghal (2015) produziram nanopartículas de ferritas, CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 via método sol gel para degradação de solução aquosa de azul de

metileno sob luz visível. Os materiais obtidos apresentaram características magnéticas, elevada área superficial (aproximadamente 151 m²/g) e faixa estreita de *band gap*, estando entre 1,26 e 2,08 eV. Essa faixa demonstrou que as ferritas poderiam atuar como catalisadores fotoativados pela luz visível em reações do tipo Fenton. Os catalisadores obtidos se mostraram estáveis, sendo utilizados em até 4 ciclos consecutivos. A partir das condições ótimas de reação: 0,5 g.L⁻¹ de ferrita, 10 mg.L⁻¹ de azul de metileno, pH 2,5 e 8 mM de H₂O₂, os autores observaram que a taxa de reação foi influenciada pelo cátion presente na estrutura do espinélio, sendo maior para a CuFe₂O₄.

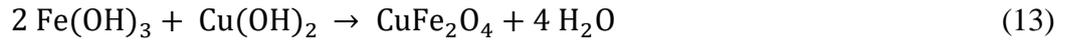
A CuFe₂O₄ pode ser combinada com outros semicondutores melhorando a eficiência de separação da carga fotogerada, uma vez que quando utilizada sozinha e sem a adição de agentes oxidantes tais como o H₂O₂, PS ou PMS, por exemplo, apresenta baixa atividade fotocatalítica (HAFEEZ *et al.* 2018; ZHAO *et al.* 2017). Desse modo, sistemas heterogêneos à base de CuFe₂O₄ têm sido investigados, como CuFe₂O₄/TiO₂, CuFe₂O₄/CuO, CuFe₂O₄/CeO₂, buscando minimizar a taxa de recombinação do par elétron/lacuna e, assim, melhorar as propriedades fotocatalíticas da CuFe₂O₄ (ZHAO *et al.* 2017).

2.3.1.1 Síntese da ferrita de cobre por coprecipitação

Dentre os métodos de síntese, a coprecipitação se destaca por ser uma metodologia fácil, barata e adequada para ser desenvolvida em laboratório (MANIKANDAN *et al.* 2017). Na coprecipitação ocorre a precipitação dos metais necessários na proporção desejada, os quais são geralmente solúveis em soluções básicas ou ácidas e o aquecimento favorece a formação dos óxidos. Como exemplo de agentes precipitantes, têm-se o hidróxido de amônio (NH₄OH), ácido oxálico (C₂H₂O₄) e o hidróxido de sódio (NaOH). Para uma produção eficiente a partir desse método, é necessária a precipitação simultânea dos hidróxidos (HAJALILOU; MAZLAN, 2016).

Na formação de CuFe₂O₄ por coprecipitação em meio básico, primeiramente, ocorre uma reação entre os íons de Fe³⁺ e Cu²⁺ com o ânion OH⁻, sendo obtidos os hidróxidos de ferro (Fe(OH)₃) e cobre (Cu(OH)₂) conforme Equações 11 e 12. A CuFe₂O₄ será formada posteriormente, a partir da reação entre os hidróxidos, de acordo com a Equação 13 (JIAO; JIAO; WANG, 2013).





Na literatura são encontrados trabalhos que utilizam a coprecipitação como método para a obtenção de CuFe_2O_4 , tais como Jiao, Jiao e Wang (2013) e Hoa *et al.* (2019). Jiao, Jiao e Wang (2013) sintetizaram nanopartículas de CuFe_2O_4 por coprecipitação em condições alcalinas, utilizando NaOH e uma proporção em mol de 2:1-Fe:Cu. Antes de ser adicionado o NaOH , os precursores foram dissolvidos em etanol anidro a fim de se aumentar a velocidade de formação do $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Os precipitados foram mantidos a 70 °C por 1 h e resfriados a temperatura ambiente (25 °C).

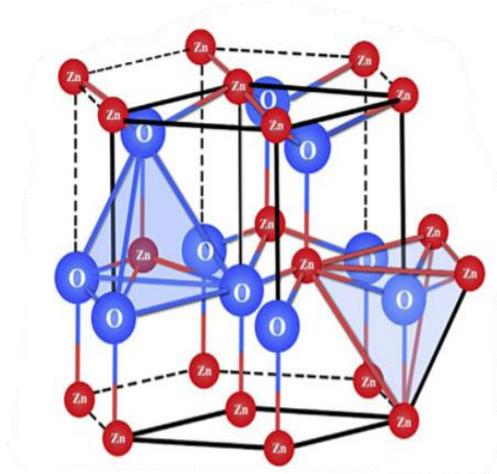
Hoa *et al.* (2019) produziram nanopartículas de CuFe_2O_4 utilizando o método da coprecipitação, a partir de uma solução contendo $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. O NaOH foi o agente precipitante usado na reação e o material obtido demonstrou coloração marrom-avermelhado.

2.3.2 Óxido de zinco

O ZnO é um dos principais semicondutores utilizados como fotocatalisadores, com *band gap* de 3,2 eV. Apresenta alta sensibilidade óptica, estabilidade química e eficiência na geração do par $e_{\text{BC}}^-/h_{\text{BV}}^+$ quando submetido à radiação UV (DAVARI *et al.* 2017; LIU *et al.* 2012). Pelo fato de absorver luz na região UV, em comprimentos de onda menores que 420 nm, a atividade do ZnO sob radiação solar é limitada, visto que, esta é constituída por aproximadamente 4% de luz UV (LU *et al.* 2016).

As estruturas cristalinas do ZnO podem ser: wurtizita, blenda de zinco e sal rocha. Dentre elas, apenas a estrutura wurtizita é termodinamicamente estável a temperatura ambiente. A fase wurtizita do ZnO apresenta uma estrutura hexagonal e, na célula unitária, cada átomo de zinco ocupa o centro de um tetraedro, coordenado por quatro átomos de oxigênio (OZGUR *et al.* 2005). A estrutura hexagonal da fase wurtizita do ZnO é apresentada na Figura 4.

Figura 4- Estrutura hexagonal da fase wurtizita do ZnO.



Fonte: Kamble *et al.* (2014).

A síntese de catalisadores contendo óxidos de ferro e/ou ferritas combinados com o ZnO, pode melhorar a atividade fotocatalítica deste como observado por DAVARI *et al.* (2017), além de levar à obtenção de fotocatalisadores magneticamente separáveis, superando os problemas quanto à recuperação do catalisador após o uso em suspensão como relatado por de Liu *et al.* 2012.

DAVARI *et al.* (2017) sintetizaram catalisadores de hematita (Fe_2O_3) em ZnO ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$) e Fe_2O_3 em TiO_2 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) suportados em zeólitas. Os autores justificaram que a utilização de nanopartículas de Fe_2O_3 como componente desses catalisadores se deve ao fato desse óxido de ferro melhorar a atividade fotocatalítica do ZnO. A amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{zeólita}$ apresentou melhor desempenho para a degradação do fármaco Difenidramina (DPH), alcançando 95% de degradação sob condições ótimas: 50 mg.L^{-1} de DPH, 50 mg.L^{-1} de H_2O_2 , 0,5 g.L^{-1} de catalisador, tempo de irradiação de 100 min e pH 10. O catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{zeólita}$ apresentou tamanho de partícula de 34 nm e volume de poros de 0,2572 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, enquanto que $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{zeólita}$ o tamanho de partícula foi de 47 nm e o volume de poros, 0,1043 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, estes resultados, segundo os autores, podem ter contribuído para uma melhor eficiência do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{zeólita}$ em relação ao $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{zeólita}$.

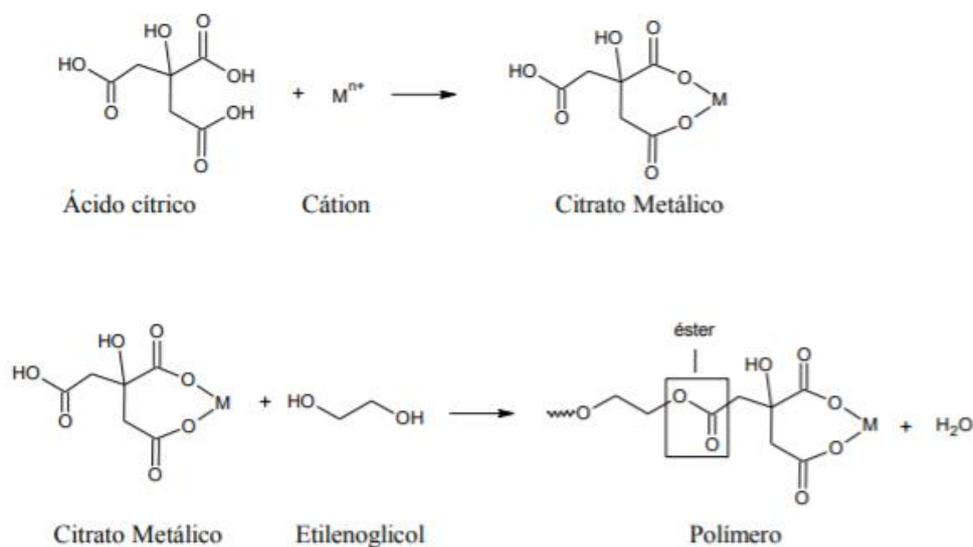
Liu *et al.* (2019) estudaram o efeito do teor de magnetita (Fe_3O_4) e do tempo de reação em forno micro-ondas nas propriedades das nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, além da eficiência destas na degradação do 4-nitrofenol por fotocatalise heterogênea utilizando como fonte de luz uma lâmpada de mercúrio (300 W). A proporção de Fe_3O_4 nas amostras variou em 10, 20 e 30%. As nanopartículas com 20% de Fe_3O_4 exibiram alta atividade fotocatalítica,

comportamento magnético e maior área superficial ($27,52 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), enquanto que para as nanopartículas com 10% e 30% a área superficial foi de $22,30$ e $20,10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivamente. O composto contendo 20% de magnetita apresentou alta atividade fotocatalítica. Utilizando $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador foi degradada 99% de uma solução de 30 mg.L^{-1} de 4-nitrofenol em 120 min.

2.3.2.1 Síntese do óxido de zinco pelo método Pechini

O método Pechini (PECHINI, 1967) consiste na formação de resinas poliméricas por meio de reações entre um ácido hidroxicarboxílico, como o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e cátions dissolvidos em solução aquosa. Posteriormente ocorre a formação de um poliéster, resultante da mistura entre o complexo formado e um poliálcool, geralmente o etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). O poliéster formado é aquecido a uma temperatura entre 80 e $100 \text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação constante, originando uma rede rígida com cátions uniformemente distribuídos (COSTA, 2019; OLIVEIRA, 2013). Com a elevação da temperatura para 110 - $220 \text{ }^\circ\text{C}$ ocorre a reação de condensação com o surgimento de uma molécula de H_2O . A continuidade do aquecimento favorecerá a poliesterificação e uma maior eliminação de H_2O , levando à formação de uma resina polimérica sólida (OLIVEIRA, 2013). As reações que ocorrem no método Pechini são apresentadas na Figura 5.

Figura 5- Reações do método Pechini.



Fonte: Oliveira (2013).

A razão $C_6H_8O_7$: cátion metálico geralmente utilizada é de 2:1 ou 3:1. A diminuição deste ácido contribui para uma menor quantidade de matéria orgânica a ser eliminada no tratamento térmico. Porém, quanto menos $C_6H_8O_7$ mais difícil será a complexação dos cátions, podendo ocasionar a precipitação, além disso, essa diminuição pode contribuir para a formação de uma resina não homogênea. Portanto, para garantir a complexação dos cátions de forma eficiente, a razão entre $C_6H_8O_7$ e cátion metálico de (3:1) é recomendada (OLIVEIRA, 2013).

O método Pechini apresenta como vantagens: controle estequiométrico, temperaturas baixas para o tratamento térmico, fácil execução, pós finos e homogeneidade química (COSTA, 2019; ARAÚJO *et al.* 2018). Como desvantagens desse método, têm-se a elevada perda de massa e obtenção de aglomerados (COSTA, 2019). O método Pechini é utilizado tanto para a produção de ZnO quanto para a produção de óxidos mistos contendo ZnO.

Sánchez *et al.* (2010) preparam filmes de ZnO pelo método dos precursores poliméricos (Pechini). Os resultados obtidos mostraram que a fase wurtzita com estrutura hexagonal foi obtida, sem qualquer adição de fases de impurezas, além de cristalitos uniformes (20-30 nm).

He, Cai e Ni (2008) prepararam filmes de ZnO por método Pechini modificado. Na síntese, o $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $C_6H_8O_7$ foram solubilizados em 100 mL de água destilada e colocados em balão, sob agitação magnética a 80°C. Após 1 h, o $C_2H_6O_2$ foi adicionado ao balão e esperou-se até que o volume inicial reduzisse a 25 mL. Após o resfriamento da mistura, o etanol foi adicionado numa razão 1,2 (etanol/água) e a reação foi colocada para aquecimento a 80 °C por 2 h. Depois de 3 dias, a solução precursora foi gotejada em vidro de quartzo e o sistema foi agitado a 2500 rpm por 60 s. As películas úmidas foram aquecidas a 400 °C por 15 min para remover solventes e compostos orgânicos. Esse processo foi repetido por diversas vezes. Por fim, os filmes foram calcinados em diferentes temperaturas 400, 500, 600, 700 e 800 °C. Todos os filmes apresentaram a fase wurtzita do ZnO. A adição de etanol à reação proporcionou uma diminuição no tempo necessário para atingir a viscosidade apropriada dos filmes.

Cahino *et al.* (2019) sintetizaram óxidos mistos de ZnO/CuO na proporção 80/20%, em massa, pelo método Pechini para a fotodegradação do corante azul de metileno sob luz solar. Na produção dos materiais, a proporção $C_6H_8O_7$: cátion metálico empregada foi de 3:1. O material obtido foi pirolisado a 400 °C por 1h, peneirado e calcinado em diferentes temperaturas: 500, 600 e 700 °C. O método Pechini foi eficiente para a síntese dos óxidos mistos, uma vez que, as amostras exibiram potencial atividade fotocatalítica. O aumento da temperatura de calcinação, ocasionou a aglomeração das partículas. A amostra calcinada a 500

°C apresentou maior porosidade e maior área superficial, degradando 93% de uma solução aquosa de 20 mg.L⁻¹ do corante na presença de 30 mg.L⁻¹ de H₂O₂ em 120 min de reação.

2.3.3 Óxidos mistos de ferrita de cobre e óxido de zinco

Materiais combinados de CuFe₂O₄ e ZnO constituem uma alternativa promissora de fotocatalisadores, por demonstrarem fácil recuperação por separação magnética e eficiência satisfatória em reações fotocatalíticas. Esses catalisadores tiveram seus desempenhos avaliados para reações de fotodegradação em alguns trabalhos na literatura, tais como os de SOTO-ARREOLA *et al.* 2018, Karunakaran, Vinayagamoorthy e Jayabharathi (2017) e Lu *et al.* (2016).

Soto-Arreola *et al.* (2018) sintetizaram heteroestruturas de CuFe₂O₄/ZnO visando a aplicação destas para a geração fotocatalítica de hidrogênio (H₂) a partir da reação de separação da molécula de água. A CuFe₂O₄ foi produzida por reação em estado sólido utilizando uma proporção molar 2:1 dos precursores de ferro e cobre, respectivamente. Os precursores da CuFe₂O₄ foram colocados em contato com o agente dispersante, acetona, e calcinados a 900° C por 24 h em atmosfera de ar. Na síntese do ZnO, o precursor foi dissolvido em água, em seguida o pH foi ajustado para 8,0 com NH₄OH. O material foi misturado a polivinilpirrolidona, colocado em uma autoclave a 120 °C por 14 h, lavado e seco por 2 h a 80 °C. Para a obtenção da heteroestrutura, o ZnO foi adicionado em diferentes proporções (1, 3 e 5, % em massa) à CuFe₂O₄, utilizando o método de composição de partículas, que consiste na mistura física dos materiais em pó, usando acetona (C₃H₆O) como lubrificante para obter uma mistura uniforme. Os autores constataram que a adição do ZnO foi importante para o aumento da atividade catalítica, uma vez que, a heteroestrutura contendo 3% de ZnO, melhor amostra obtida, foi 1,3 vezes mais eficiente que a CuFe₂O₄ pura. Essa melhoria foi atribuída a um acoplamento adequado das bandas dos semicondutores, contribuindo para uma maior transferência de cargas na interface e diminuição da recombinação do par e_{BC}⁻/h_{BV}⁺.

Karunakaran, Vinayagamoorthy e Jayabharathi (2017) sintetizaram materiais combinados de CuFe₂O₄/ZnO por método hidrotérmico, com implantação de um núcleo de CuFe₂O₄. As amostras foram utilizadas em testes fotocatalíticos de degradação do corante azul de metileno e também atuaram como bactericidas, inativando efetivamente a bactéria *Escherichia coli*, mesmo na ausência de luz direta. A atividade fotocatalítica dos materiais combinados não se mostrou superior à do ZnO, obtendo-se praticamente a mesma eficiência.

No entanto, o encapsulamento de CuFe_2O_4 , recoberto com o ZnO permitiu a formação de um composto de fácil recuperação pela aplicação de um campo magnético.

Lu *et al.* (2016) sintetizaram catalisadores de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ combinando os métodos de eletrofição e coprecipitação. As nanopartículas de CuFe_2O_4 foram recobertas com ZnO . A atividade fotocatalítica das amostras foi avaliada na degradação do corante Rhodamina B (RhB) sob irradiação de luz visível ($\lambda > 420 \text{ nm}$) de uma lâmpada de xenônio de 500 W de potência. Nos testes fotocatalíticos foram utilizados um reator contendo 100 mL de uma solução de RhB (10 mg L^{-1}), $0,3 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador e tempo de reação de 6 h. As porcentagens de degradação do corante quando utilizados os óxidos puros ZnO e CuFe_2O_4 foram de 6,71% e 30,52%, respectivamente, contra 86,92% com a amostra de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. De acordo com os autores, a introdução do ZnO foi benéfica para a diminuição da recombinação de pares $e_{\text{BC}}^-/h_{\text{BV}}^+$ da CuFe_2O_4 , além disso, a amostra apresentou propriedades magnéticas, facilitando sua recuperação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são abordados materiais, métodos e equipamentos utilizados na síntese e caracterização dos óxidos, puros e mistos, bem como na avaliação da eficiência destas amostras para degradação do fármaco cefazolina sódica por fotocatalise heterogênea.

3.1 SÍNTESE DOS ÓXIDOS PUROS E MISTOS

Nesta seção, serão descritos os procedimentos para as sínteses dos óxidos puros, CuFe_2O_4 e ZnO , e dos óxidos mistos de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ nas proporções 40, 50 e 60 %, em massa de CuFe_2O_4 , utilizando os métodos da coprecipitação e Pechini modificado.

3.1.1 Síntese da ferrita de cobre por coprecipitação

A síntese da CuFe_2O_4 foi realizada pelo método da coprecipitação seguindo a metodologia usada por Baptistela *et al.* (2019) para a produção de óxidos de ferro. Para sintetizar a CuFe_2O_4 foram utilizados nitrato férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Dinâmica) como fonte de cátions de ferro (Fe^{3+}), nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Vetec) como fonte de cátions de cobre (Cu^{2+}) e NaOH em pérolas (Química Moderna) como agente precipitante.

Nesta etapa foi preparada uma solução de volume igual a 1L contendo 65,1 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 19,5 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que foi aquecida a 70 °C e, em seguida, adicionada lentamente a uma solução de 0,5 L contendo 160 g de NaOH a 90 °C. A reação permaneceu entre 90 e 95 °C, sob agitação vigorosa (700 rpm) durante 6 h. O material obtido foi colocado em uma proveta para decantar, por aproximadamente 12 h. Após esse tempo, o sobrenadante foi descartado e o sólido foi lavado, filtrado, sendo posteriormente colocado para secar em estufa a 110 °C por 6 h. O material seco foi desaglomerado em almofariz de ágata e peneirado em malha ABNT n° 200 (74 μm), em seguida, calcinado a 600 °C por 2 h em forno mufla sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. O pó obtido após a etapa de calcinação foi lavado até pH 7,0 e seco em estufa a 110 °C por 24 h.

3.1.2 Síntese dos óxidos mistos pela combinação dos métodos da coprecipitação e Pechini modificado

A síntese dos óxidos mistos $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ foi realizada utilizando três proporções diferentes de CuFe_2O_4 : 40, 50 e 60 (% em massa). O método escolhido para a síntese foi o Pechini modificado, com uma razão molar ácido cítrico/cátion metálico de 3:1, de forma similar à metodologia presente no trabalho de Cahino *et al.* (2019). Os reagentes utilizados nesta etapa foram: nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich), ácido cítrico anidro P.A. ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (Neon) e etilenoglicol P.A. ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (Química Moderna).

Em um béquer de 250 mL, foram adicionados 100 mL de água destilada, sob aquecimento a uma temperatura de 80 °C. O $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (42,5, 35,4, 28,3 g para 40, 50, 60% de CuFe_2O_4 , respectivamente) foi adicionado ao béquer, sob agitação vigorosa, até completa dissolução, seguido do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (21,9, 18,3 e 14,6 g para 40, 50 e 60% de CuFe_2O_4 , respectivamente). A adição de cada reagente foi realizada de forma lenta, com controle de temperatura entre 70 e 80 °C. A reação foi deixada sob aquecimento e agitação por 1,5 h, tempo necessário para a formação do citrato de zinco. Em seguida, foi adicionada a CuFe_2O_4 (4, 5 e 6 g para 40, 50 e 60 % de CuFe_2O_4 , respectivamente) previamente sintetizada pelo método da coprecipitação. Após 1,5 h da adição da CuFe_2O_4 , o $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (26,0, 21,5 e 17,2 mL para 40, 50 e 60% de CuFe_2O_4 , respectivamente) foi adicionado lentamente para a formação da resina polimérica, sob intensa agitação na proporção de 40/60 (% em massa) de etilenoglicol/ácido cítrico e a temperatura da reação foi elevada para 115 °C, evaporando-se a água contida no meio reacional. Atingindo-se um ponto de viscosidade elevada, no qual houve a formação da resina polimérica, a reação foi cessada e o material foi pirolisado em forno mufla a uma temperatura de 400 °C por 1 h.

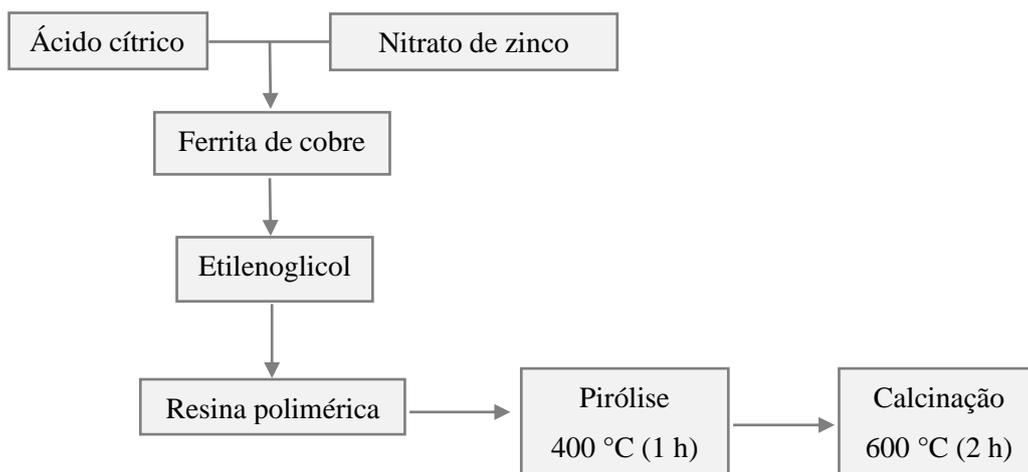
O pó obtido foi desaglomerado em almofariz de ágata e peneirado em malha ABNT n° 200 (74 μm) e, em seguida, calcinado em forno mufla a 600 °C por 2 h, sob taxa de aquecimento de 10 °C/ min. Por fim, o material foi lavado até pH 7 para remover substâncias não aderidas a estrutura do óxido e seco em estufa a 110 °C por 24 h. Os óxidos mistos foram nomeados como 0,4- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, 0,5- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ e 0,6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, que apresentam 40, 50 e 60% de CuFe_2O_4 , respectivamente.

3.1.3. Síntese do óxido de zinco pelo método Pechini modificado

A síntese do ZnO foi realizada pelo método Pechini modificado, assim como descrito na metodologia de preparação dos óxidos mistos, sem a etapa de adição da CuFe_2O_4 . Foram utilizados 36,5 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 70,8 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ e 42,9 mL de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. O material obtido após a reação, foi submetido à combustão por 1 h, em atmosfera de oxigênio com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Em seguida, a amostra foi desaglomerada em peneira malha ABNT n° 200 e calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h (atmosfera de oxigênio, $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), em forno mufla. Por fim, o pó obtido foi lavado até pH 7,0 e seco a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

Na Figura 6 é apresentado um esquema para a síntese dos óxidos mistos e na Tabela 2, são demonstradas a nomenclatura e as proporções mássicas teóricas de CuFe_2O_4 e ZnO para cada amostra preparada.

Figura 6- Esquema para a síntese dos óxidos mistos $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$.



Fonte: A Autora (2019).

Tabela 2- Nomenclatura dos óxidos mistos produzidos e suas proporções mássicas teóricas.

Amostra	Porcentagem de CuFe_2O_4 (%)	Porcentagem de ZnO (%)
0,4- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	40	60
0,5- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	50	50
0,6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	60	40

Fonte: A Autora (2019).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS PUROS E MISTOS

Os óxidos puros e mistos preparados foram caracterizados para estudo de suas propriedades químicas, estruturais e texturais. As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho foram: análise termogravimétrica e térmica diferencial (ATG/DTG), difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise textural por adsorção/dessorção de nitrogênio, espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) e espectroscopia de reflectância difusa UV-vis (ERD).

3.2.1. Análise termogravimétrica e térmica diferencial

A análise termogravimétrica (ATG) e térmica diferencial (DTG) das amostras precursoras (CuFe_2O_4 sem calcinação e a resina polimérica após pirólise a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h) foi realizada em equipamento SDT 650 (TA Instruments), sob fluxo de nitrogênio. Uma massa de aproximadamente 10 mg de cada amostra foi aquecida até $900\text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A ATG permitiu observar a estabilidade térmica dos materiais, enquanto que, a partir da DTG foi possível avaliar as taxas de perdas destes em função da temperatura, além disso, observou-se também, em quantas etapas se deu a decomposição térmica dos materiais. Com o auxílio da ATG e DTG foi encontrada a temperatura ideal de calcinação das amostras. Esta análise foi realizada no Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ) da Universidade Federal da Paraíba.

3.2.2 Difração de raios-X

A fim de identificar as fases cristalinas presentes nos óxidos sintetizados, foram realizadas análises de difração de raios-x (DRX) por meio de um difratômetro de raios-X, modelo XRD 700 (Shimadzu) utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54\text{ \AA}$), com passo angular de $0,02^\circ$, velocidade de varredura de $5\text{ }^\circ\text{ min}^{-1}$, faixa de varredura de 10° a 80° (2θ), corrente de 10 mA e voltagem de 30 kV. Com os difratogramas gerados, foram identificadas as fases cristalinas presentes em cada amostra, por meio de comparações com os padrões da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). As análises foram feitas no Laboratório de Caracterização Estrutural dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

3.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Para identificar os grupos funcionais presentes nas amostras produzidas foi realizada a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As análises foram feitas em um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, sob as seguintes condições: região de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , 20 acumulações e modo transmitância. Os ensaios de FTIR foram realizados no Laboratório de Combustíveis (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba.

3.2.4 Análise textural- adsorção/dessorção de N_2

A análise textural foi realizada com o intuito de investigar as propriedades texturais das amostras (área superficial, volume de poros e diâmetro de poros). Essa técnica consiste na determinação do volume de nitrogênio (N_2) adsorvido num intervalo de pressão relativa (P/P_0).

Na etapa de preparação dos materiais para posterior análise, uma massa de 200 mg de cada amostra foi submetida a uma etapa de pré-tratamento a 400 °C e degaseificação a vácuo por aproximadamente 12 h, buscando-se eliminar possíveis impurezas adsorvidas na superfície dos catalisadores. As isotermas de adsorção/dessorção foram determinadas utilizando N_2 a uma temperatura de -196 °C, em uma faixa de pressão relativa (P/P_0) de aproximadamente 0,001 a 0,99 para a adsorção e de 0,99 a 0,1 para a dessorção. O método utilizado para a determinação da área superficial foi BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e as medidas de diâmetro e volume de poros foram realizadas pelo método BJH (BARRET; JOYNER; HALENDA, 1951). As análises foram feitas no Laboratório de Refino-Laboratório de Tecnologias Limpas (LabRefino-Lateclim), localizado no LITPEG-UFPE. O equipamento utilizado na análise consistiu em um analisador de área superficial, modelo ASAP 2020 (Micrometrics).

3.2.5 Espectrometria de raios-X por energia dispersiva

A análise de espectrometria de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) foi realizada com o intuito encontrar as porcentagens mássicas de cada óxido presente nas amostras preparadas a fim de compará-las com os valores teóricos. O modelo do equipamento utilizado na análise foi NEX DE VS 60 kV (Rigaku). A análise foi feita no LabRefino-Lateclim, LITPEG-UFPE.

3.2.6 Espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis

A espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis (ERD), com comprimento de onda avaliado numa faixa de 200 a 800 nm, foi feita por meio do espectrofotômetro Shimadzu UV-2600. As análises foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos (LaBFilm), localizado no Centro de Energias Alternativas e Renováveis da Universidade Federal da Paraíba.

Para a obtenção do *band gap* do semicondutor foi considerado que a energia de um fóton (E) pode ser calculada a partir da teoria da quantização de Planck de acordo com a Equação 14:

$$E = h\nu \quad (14)$$

Sendo h a constante de Planck, cujo valor é $4,14 \cdot 10^{-15}$ eV.s e ν a frequência em s^{-1} . A frequência pode ser calculada pela relação entre a velocidade da luz, c , ($3 \cdot 10^{17}$ nm.s $^{-1}$) e o comprimento de onda associado a banda de absorção no material, λ , logo, a Equação 14 é transformada na Equação 15:

$$E(eV) = h \frac{c}{\lambda} = \frac{1240 (eV \cdot nm)}{\lambda (nm)} \quad (15)$$

Por meio dos espectros de absorção na região do UV-visível, foi determinado o coeficiente de absorção do material (α), o qual é diretamente proporcional a reflectância difusa ($F(R)$) obtida pela função de Kubelka-Munk (KAMEL ATTAR KAR *et al.* 2019), como demonstrado pela Equação 16:

$$F(R) = \alpha = \frac{1-R^2}{2R} \quad (16)$$

Aplicando o método de Wood e Tauc (1972), foi calculada a energia de *band gap* do semicondutor, pela relação da energia de um fóton (E) com o coeficiente de absorção (α), de acordo com a Equação 17.

$$\alpha(h\nu) = B \cdot (h\nu - E)^n \quad (17)$$

Em que B é a constante de absorção e n pode assumir valores de $1/2$, 2, $3/2$ e 3. Para a $CuFe_2O_4$ e o ZnO , o parâmetro n equivale a $1/2$, representando semicondutores de transição

permitida direta (LÓPEZ; GÓMEZ, 2011), assim como considerado nos trabalhos de Das, Wary e Nair (2020), Liu *et al.* (2020) e Soto-Arreola *et al.* (2018).

O *band gap* óptico das amostras foi determinado plotando $((F(R))h\nu)^2$ versus $h\nu$ (energia do fóton). O valor do *band gap* foi obtido pela extrapolação da região linear da curva no eixo das abcissas.

3.3 TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO DA CFZ

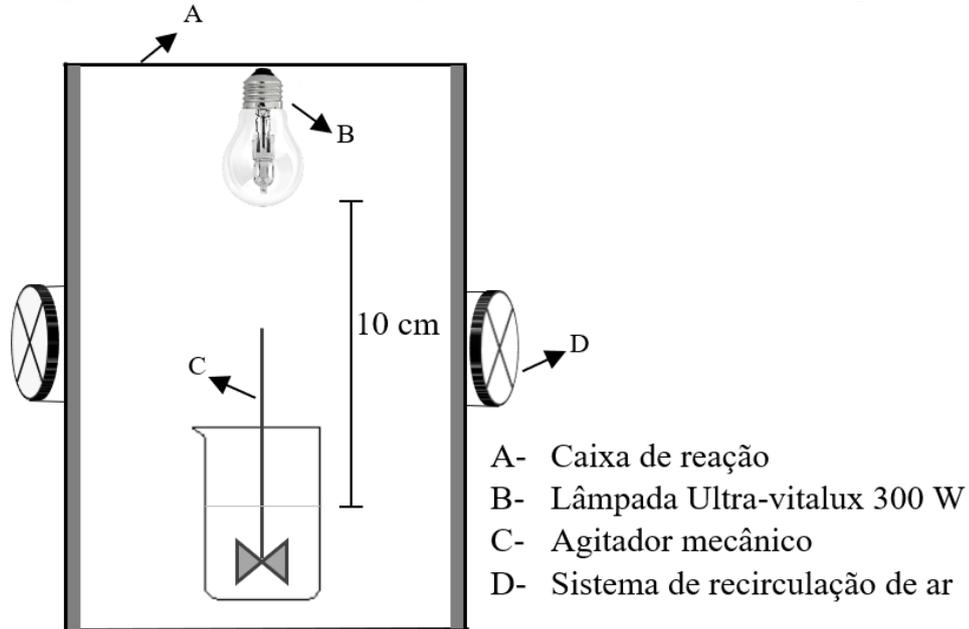
As amostras preparadas foram submetidas a ensaios preliminares de fotodegradação, buscando-se avaliar a eficiência catalítica destas na degradação da CFZ por fotocatalise heterogênea. Os ensaios foram feitos no Laboratório de Cromatografia e Quimiometria Aplicada (LACQUA) da Universidade Federal da Paraíba.

Os testes foram realizados em batelada, utilizando-se um béquer de 600 mL, contendo um volume de solução de 300 mL sob agitação mecânica. Os parâmetros utilizados nos ensaios foram: 0,5 g.L⁻¹ de catalisador, solução aquosa de CFZ a uma concentração de 10 mg.L⁻¹, pH 7,0 e agitação constante de 700 rpm. Antes da reação fotocatalítica, a solução contendo o catalisador foi deixada por 30 min no escuro, sob agitação, para medir a adsorção do fármaco na superfície do catalisador. Em seguida, a solução foi colocada na presença da luz e a reação fotocatalítica permaneceu por 150 min. Durante este período, alíquotas de 3,5 mL de solução foram coletadas em tempos pré-determinados, filtradas, utilizando membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF), com diâmetro do filtro de 13 mm e diâmetro do poro de 0,22 µm (Analítica). Após filtrada, a absorvância de cada alíquota foi monitorada em espectrofotômetro UV-Vis (UV-1280, Shimadzu), em comprimento de onda de 272 nm. Em cada experimento, foi retirado um volume total de 28 mL, o que corresponde a 9,3 % do volume inicial.

Uma caixa fotocatalítica foi projetada e construída para a realização dos testes, de madeira e com dimensões: 100 cm de altura, 60 cm de largura e 60 cm de profundidade. O interior da caixa foi pintado com tinta preta, garantindo que somente a radiação emitida pela lâmpada chegasse até a solução. Como fonte de luz, foi utilizada uma lâmpada artificial UV-vis de tungstênio de alta pressão (Ultra-Vitalux, Osram) com potência de 300W, que emite radiações UV-A (315 nm ≤ λ ≤ 400 nm), UV-B (280 nm ≤ λ ≤ 315 nm) e visível (280 nm ≤ λ ≤ 780 nm), semelhante ao espectro solar. A distância da lâmpada até a superfície da solução do contaminante (CFZ) foi fixada em 10 cm, o que corresponde a uma intensidade de 2692,8 kJ/m². Um sistema de ventiladores foi acoplado à caixa fotocatalítica de modo a manter a

temperatura no interior próxima de 30 °C. Na Figura 7 é apresentado o sistema de reação (caixa fotocatalítica contendo reator batelada e lâmpada artificial UV-vis).

Figura 7- Sistema desenvolvido para os ensaios de fotocatalise heterogênea.



Fonte: A Autora (2019).

A eficiência da degradação da CFZ foi calculada pela Equação 18, em que C_0 e $C(t)$ representam a concentração inicial e a concentração em um determinado tempo (t) de CFZ, respectivamente, em mg.L^{-1} .

$$\text{Eficiência de degradação (\%)} = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \times 100 \quad (18)$$

3.4 MODELAGEM CINÉTICA

O modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) é amplamente utilizado para reações catalíticas heterogêneas e parte da premissa de que a reação na superfície do catalisador ocorre com ao menos uma espécie adsorvida nos seus sítios ativos. A outra espécie pode ser encontrada tanto na fase sólida quanto na líquida (FOGLER, 2009). Muitos estudos utilizam o modelo cinético de L-H para descrever a fotodegradação de compostos orgânicos com equilíbrio de adsorção/dessorção (DIAS *et al.* 2016). A Equação 19 descreve o modelo de L-H:

$$-r_A = \frac{kK_A C_A}{1+K_A C_A} \quad (19)$$

Sendo $-r_A$ (em $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) a velocidade da reação, k (em $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) a constante cinética de reação, K_A (em L.mg^{-1}) a constante de equilíbrio para a adsorção/dessorção e C_A (em mg.L^{-1}) a concentração do composto que adsorve na superfície do catalisador.

Usando o método da velocidade inicial, para avaliar a influência de um parâmetro qualquer na lei de velocidade da reação e com isso, determinar um modelo cinético para a reação, os parâmetros do modelo proposto poderiam então ser obtidos. Se, por exemplo, for utilizado o modelo de L-H e o método da velocidade inicial (Equação 20), poder-se-ia, após a linearização da equação de L-H (Equação 21), obter-se os valores de k e K_A (FOGLER, 2009).

$$-r_{A0} = \frac{kK_A C_{A0}}{1+K_A C_{A0}} \quad (20)$$

$$\frac{1}{-r_{A0}} = \frac{1}{k} \frac{1}{K_A C_{A0}} + \frac{1}{k} \quad (21)$$

Se no entanto, o valor de K_A é pequeno, é possível ajustar um modelo cinético pseudo homogêneo, como por exemplo, um modelo de pseudoprimeira ordem em relação aquele composto, como apresentado na Equação 22, em que $-r_A$ é a velocidade de reação (em $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$), k_{ap} , a constante cinética aparente da reação de pseudoprimeira ordem (em min^{-1}) e C_A a concentração do reagente (em mg.L^{-1}). Integrando a velocidade de reação, obtém-se a Equação 23, uma relação linear, através da qual, é possível determinar o valor k_{ap} e a dependência deste com os parâmetros que influenciam a cinética da reação fotocatalítica (como pH, temperatura e taxa da radiação incidente, por exemplo).

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = k_{ap} C_A \quad (22)$$

$$\ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right) = k_{ap} t \quad (23)$$

A dependência da velocidade inicial de reação com as concentrações dos reagentes presentes pode ser determinada a partir de observações experimentais, confirmando, desse modo, o modelo proposto. Uma das maneiras de avaliar essa dependência é utilizando o modelo de lei de potência. Nesse caso, a lei de velocidade será obtida pelo produto das concentrações das espécies reagentes, cada uma delas será elevada a uma potência (FOGLER, 2009). Se a

reação é composta apenas por uma espécie reagente, a lei de velocidade será representada pela Equação 24, em que α representa a ordem da reação em relação a esse reagente.

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = kC_A^\alpha \quad (24)$$

Separando as variáveis e integrando a equação anterior, obtém-se a Equação 25:

$$\frac{C_A^{-\alpha+1}}{-\alpha+1} - \frac{C_{A0}^{-\alpha+1}}{-\alpha+1} = -kt \quad (25)$$

A Equação 25 pode ser resolvida por meio de um ajuste linear, obtendo-se a ordem da reação (α) e a constante cinética da reação (k), sendo possível avaliar a dependência de k com os parâmetros que influenciam a cinética da reação.

3.5 AVALIAÇÃO DO REUSO

A estabilidade química do catalisador foi avaliada por meio de testes de reuso nas melhores condições de reação. Ao final do primeiro ciclo de reação o catalisador foi filtrado, lavado com água destilada para a remoção de matéria orgânica remanescente e seco a uma temperatura de 25 °C. Os ciclos seguintes foram realizados sob as mesmas condições do primeiro ciclo. A massa de catalisador obtida ao final de cada teste de reuso foi pesada e os demais parâmetros foram ajustados em função dessa nova massa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são abordados os resultados referentes à caracterização das amostras sintetizadas e suas aplicações em reações fotocatalíticas. Após a seleção do melhor catalisador, foram realizados: o estudo cinético variando parâmetros da reação, a avaliação do reuso da amostra e a proposição de um mecanismo para a atividade do catalisador na degradação da CFZ.

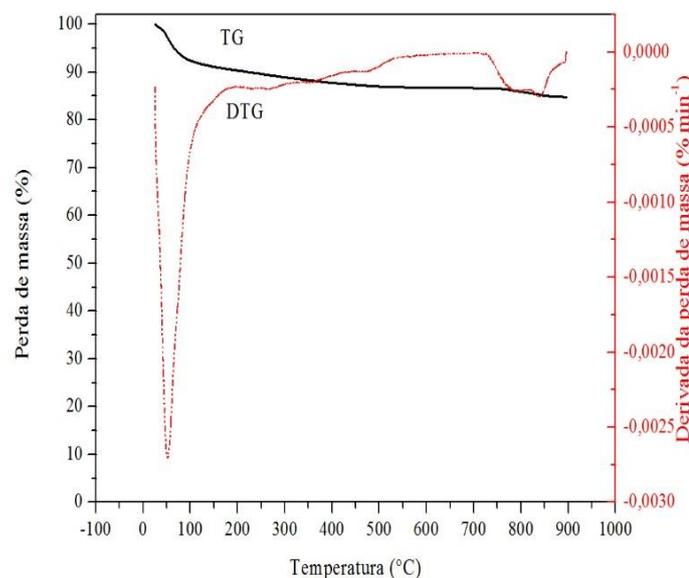
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS PUROS E MISTOS

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos a partir da caracterização dos materiais preparados.

4.1.1 Análise termogravimétrica e térmica diferencial

Na Figura 8 são apresentadas as curvas da análise termogravimétrica e térmica diferencial em atmosfera de N_2 da $CuFe_2O_4$, material obtido após a etapa de coprecipitação e sem calcinação.

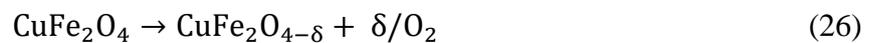
Figura 8- Curvas das análises termogravimétricas da $CuFe_2O_4$, em presença de N_2 .



Fonte: A Autora (2019).

Nas curvas termogravimétricas da CuFe_2O_4 , podem ser observados dois estágios principais de perda de massa. O primeiro estágio (25°C a 190°C) é referente à perda de água no material, correspondendo a 9,5% da massa. Esse estágio de perda, foi relatado na literatura nos trabalhos de Bonyazi *et al.* (2018) e Pavithradevi, Suriyanarayanan e Boobalan (2017).

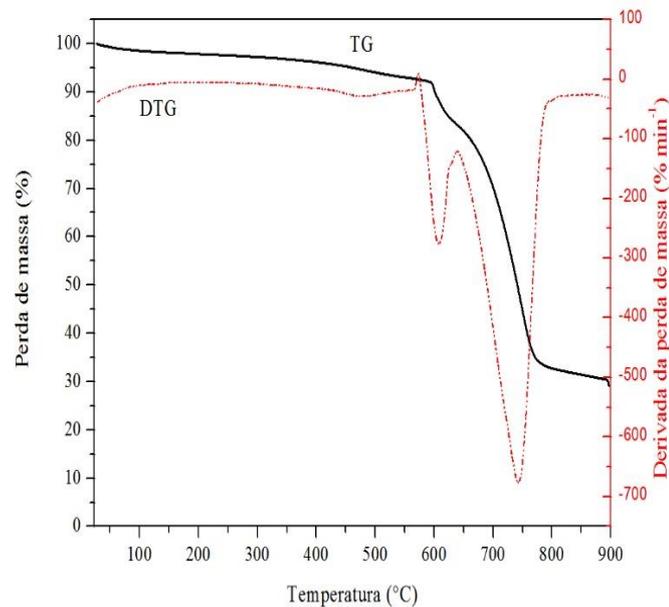
O segundo estágio (730°C a 890°C) com aproximadamente 2,0% de perda de massa, pode estar relacionado à liberação de oxigênio da rede cristalina da CuFe_2O_4 , proveniente da redução do óxido cúprico (Cu^{2+}) a óxido cuproso (Cu^+) como observado por Zhang, Yu e Zhang (2009). A elevação da temperatura de calcinação das ferritas pode favorecer a liberação de O_2 da sua rede cristalina, conforme a Equação (26):



Zhang, Yu e Zhang (2009) avaliaram as curvas termogravimétricas da CuFe_2O_4 em atmosfera de N_2 e, em uma faixa de temperatura entre 800 e 1000°C verificaram uma perda de massa de 2,34%. Sabendo que a CuFe_2O_4 é formada por CuO e Fe_2O_3 , foram realizadas análises termogravimétricas do CuO e da Fe_2O_3 nas mesmas condições da CuFe_2O_4 . Observou-se que o CuO diminuiu 10% da sua massa, enquanto que para a Fe_2O_3 essa redução foi de apenas 0,36%, desse modo, o CuO demonstrou maior facilidade de liberar o oxigênio da rede cristalina. Portanto, a perda de massa da CuFe_2O_4 nessa faixa de temperatura pode ser atribuída à redução de Cu^{2+} para Cu^+ , resultando na liberação de oxigênio.

Na Figura 9 são apresentadas as curvas da análise termogravimétrica e térmica diferencial da amostra 0,4- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, resina polimérica que foi submetida a etapa de combustão a 400°C por 1 h e sem calcinação.

Figura 9- Curvas das análises termogravimétricas da amostra 0,4-CuFe₂O₄/ZnO, em presença de N₂.

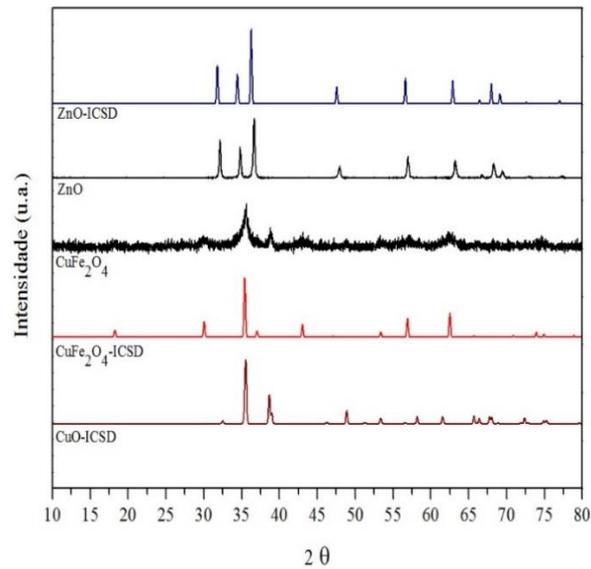


Fonte: A Autora (2019).

Observam-se dois eventos bem definidos de perda de massa na figura acima, um deles entre 575 e 640 °C, com uma diminuição de 9,5 % da massa da amostra e outra perda entre 640 e 795 °C com 50,1% de redução da massa. Essas perdas podem ser atribuídas à degradação dos compostos orgânicos utilizados na síntese dos óxidos mistos, ácido cítrico e etilenoglicol, que foram parcialmente decompostos no processo de combustão, como relatado nos trabalhos de de Nassar, Ali e Amin (2017) e Pavithradevi, Suriyanarayanan, Boobalan (2017).

4.1.2 Difração de raios-X

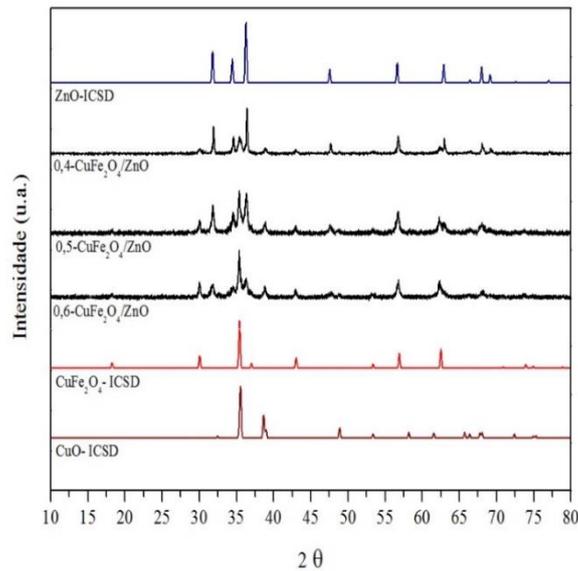
Os difratogramas referentes às análises de DRX dos óxidos puros sintetizados (CuFe₂O₄ e ZnO) e dos óxidos mistos (0,4-CuFe₂O₄/ZnO, 0,5-CuFe₂O₄/ZnO e 0,6-CuFe₂O₄/ZnO) são apresentados nas Figuras 10 e 11, respectivamente. A identificação das reflexões presentes nos difratogramas foi realizada a partir de comparações com padrões de estruturas cristalinas inorgânicas do banco de dados do ICSD.

Figura 10- Difratomogramas dos óxidos puros, CuFe_2O_4 e ZnO .

Fonte: A Autora, 2019.

Comparando o difratograma da amostra CuFe_2O_4 sintetizada e os padrões do ICSD foi encontrada a fase espinélio da CuFe_2O_4 , com baixa cristalinidade e estrutura cúbica (Código ICSD 184951). Observou-se também, segregação da fase tenorita de CuO com estrutura monoclinica (Código ICSD n° 67850) na estrutura da CuFe_2O_4 . O ZnO sintetizado foi obtido em sua fase wurtzita com estrutura cristalina hexagonal (Código ICSD 26170).

Figura 11- Difratomogramas dos óxidos mistos, 0,4-CuFe₂O₄/ZnO, 0,5-CuFe₂O₄/ZnO e 0,6-CuFe₂O₄/ZnO.



Fonte: A Autora (2019).

Nos difratogramas dos óxidos mistos, apresentados na Figura 11, foram encontradas as mesmas fases presentes nos óxidos puros CuFe₂O₄ e ZnO. As reflexões referentes à fase espinélio da CuFe₂O₄ com estrutura cúbica (Código ICSD n° 184951) foram encontrados em 2 θ = 30,15°; 35,4°; 43,0°; 62,7°. A fase tenorita do CuO com estrutura monoclinica (Código ICSD n° 67850) foi observada em 2 θ = 35,4° e 38,5°. A fase wurtizita do ZnO com estrutura hexagonal (código ICSD n° 26170) apresentou reflexões características em 2 θ = 31,8°; 34,5°; 36,4°; 47,7°; 56,7°; 62,9°; 68,9° e 69,2°.

Observou-se que os óxidos mistos sintetizados exibiram estrutura cristalina e reflexões intensas. À medida que se aumentou a proporção de CuFe₂O₄ nestes materiais, as reflexões características do ZnO mostraram-se mais largas e menores, enquanto que as reflexões da CuFe₂O₄ tornaram-se mais estreitas e maiores.

Relacionando as fases presentes nos óxidos mistos CuFe₂O₄/ZnO com dados da literatura para o mesmo catalisador, no trabalho de Ali *et al.* (2017) a fase wurtizita do ZnO com estrutura cristalina hexagonal foi encontrada. Lu *et al.* (2016) observaram a presença da fase espinélio da CuFe₂O₄ com estrutura cristalina cúbica e a fase tenorita do CuO com estrutura cristalina monoclinica.

Najmoddin *et al.* (2014) sintetizaram ferritas de cobre dopadas com zinco. Os materiais foram calcinados a 600 °C por 6 h e não foram encontradas fases referentes ao CuO. A presença

de uma fase secundária tenorita do CuO nos difratogramas dos óxidos mistos sintetizados neste trabalho pode estar associada ao curto tempo de calcinação (2 h), menor do que o utilizado naquele trabalho.

4.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

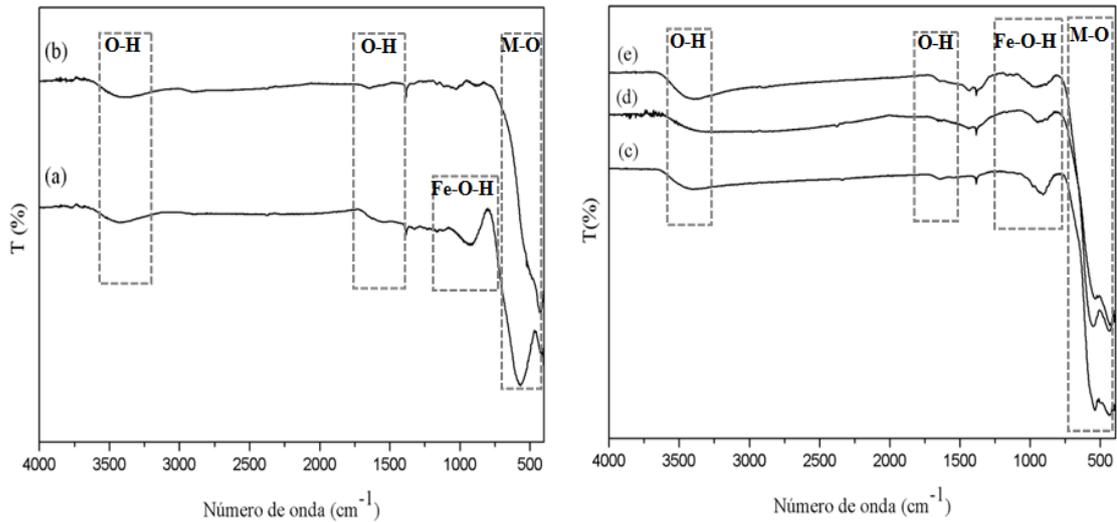
Os espectros de infravermelho das amostras sintetizadas, CuFe₂O₄, ZnO e CuFe₂O₄/ZnO (40, 50 e 60 %, em massa de CuFe₂O₄) são apresentados na Figura 12. Observou-se a presença de bandas de absorção em 3400 cm⁻¹, características do modo de vibração flexional ν O–H, associada à existência de grupos hidroxilas (OH⁻) na superfície dos materiais. Outra banda relacionada à presença de água ocorre em aproximadamente 1620 cm⁻¹, característica do modo de vibração tensional da água (δ O–H) como observado por MIRANDA *et al.* 2014.

No espectro de infravermelho da amostra CuFe₂O₄ (Figura 12-a) observa-se uma banda de absorção em torno de 890 cm⁻¹ que pode estar associada à ligação Fe–O–H, também presente no espectro de infravermelho da CuFe₂O₄ obtida por Parmekar e Salker (2019). As bandas localizadas em 580 e 407 cm⁻¹ estão relacionadas à presença dos complexos Fe³⁺-O²⁻ e Cu²⁺-O²⁻ nos sítios tetraédricos e octaédricos da ferrita de cobre, conforme verificado por Ali *et al.* (2017).

O alongamento encontrado no espectro de infravermelho do ZnO em aproximadamente 428 cm⁻¹, indica a presença da ligação Zn–O (Figura 12-b), uma vez que as bandas que aparecem em aproximadamente 400 cm⁻¹ no infravermelho deste óxido são atribuídas a ligação metal-oxigênio (M–O), como observado por Harish *et al.* (2017) e Saravan *et al.* (2013).

As bandas de absorção da CuFe₂O₄ e do ZnO acima mencionadas, foram também observadas nos óxidos mistos sintetizados (Figura 12- c, d, e), confirmando a presença de grupos funcionais referentes a estes óxidos. A banda associada à ligação Fe–O–H em aproximadamente 890 cm⁻¹, teve sua intensidade acentuada com o aumento da concentração do espinélio da CuFe₂O₄ nos óxidos mistos.

Figura 12- Espectros de infravermelho das amostras: (a) CuFe_2O_4 , (b) ZnO , (c) 0,4- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, (d) 0,5- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, (e) 0,6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$.



Fonte: A Autora (2019).

4.1.4 Análise textural - adsorção/dessorção de N_2

As propriedades texturais dos catalisadores foram avaliadas por meio da técnica de adsorção/dessorção de N_2 , que foi utilizada para determinar a área superficial específica (S_{BET}) pelo método BET, o diâmetro médio de poros (D_p) e o volume de poros (V_p), ambos obtidos pelo método BJH. Os parâmetros citados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Tabela – Resultados das propriedades texturais das amostras preparadas.

Catalisador	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
ZnO	4,7	0,02	15,4
0,4- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	8,5	0,12	28,6
0,5- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	11,9	0,11	33,2
0,6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	17,1	0,06	14,0
CuFe_2O_4	34,7	0,14	12,8

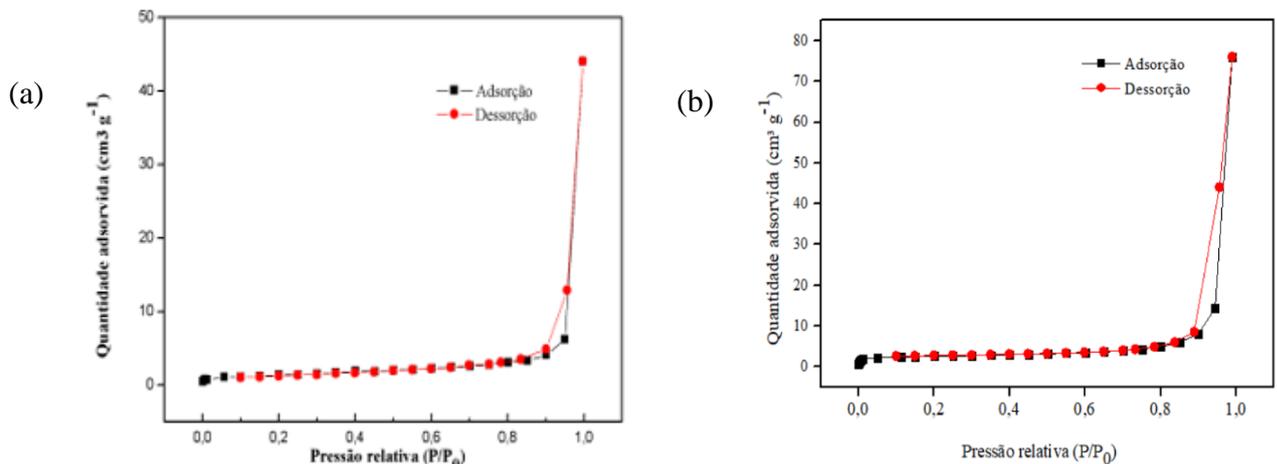
Fonte: A Autora (2019).

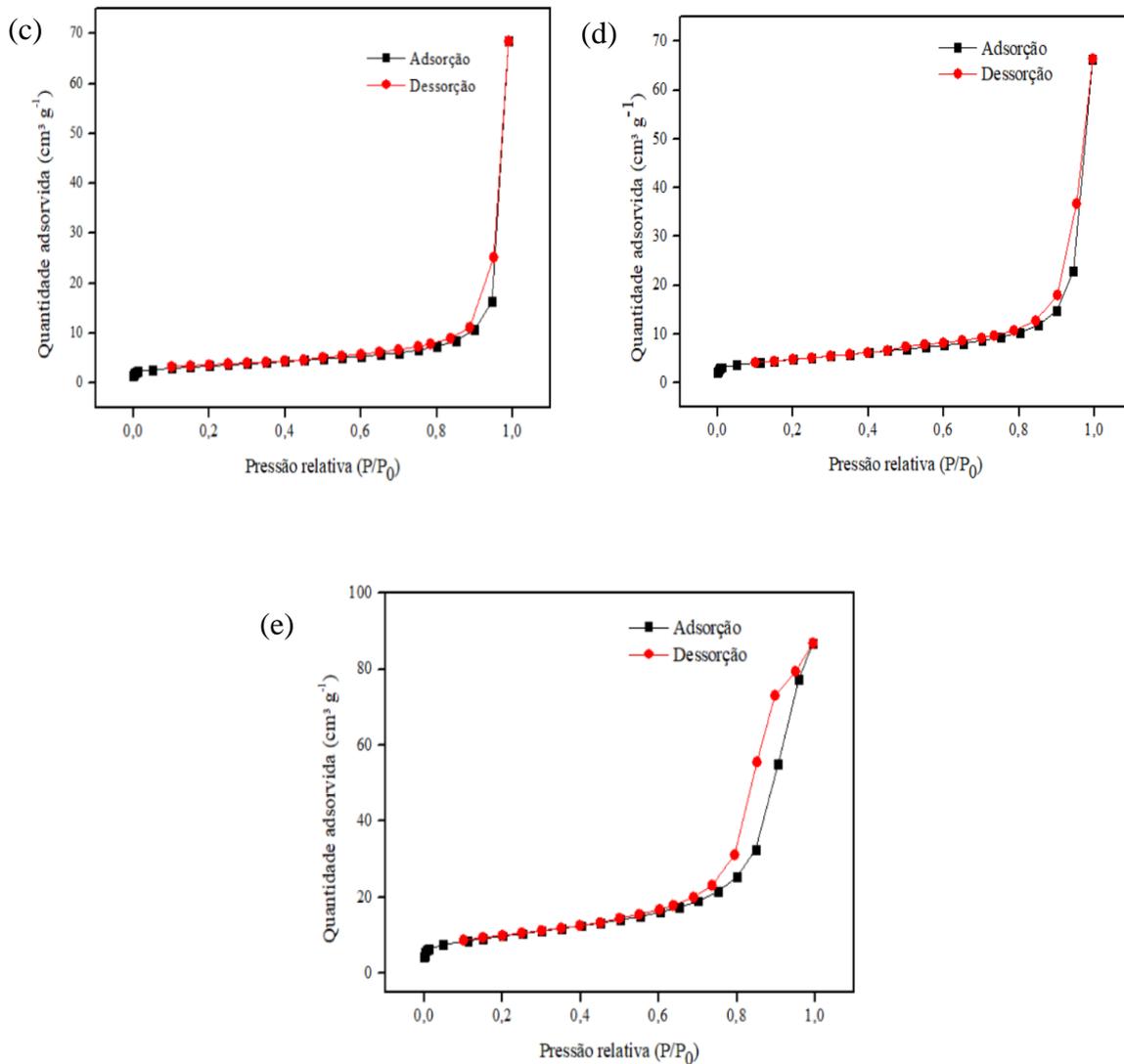
De acordo com os resultados obtidos, a CuFe_2O_4 exibiu área superficial de $34,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de poro $0,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Estes resultados são superiores aos obtidos no trabalho de Ye *et al.* (2018), no qual os autores sintetizaram CuFe_2O_4 por método de combustão de citrato, obtendo uma área superficial de $7,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e um volume de poros de $0,0073 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Li *et al.* (2019) produziram o catalisador CuFe_2O_4 com área superficial de $24,82 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Observou-se que com o aumento da proporção de CuFe_2O_4 nos óxidos mistos, houve uma elevação da área superficial. Soto-Arreola *et al.* (2018) sintetizaram heteroestruturas de ferritas espinélio de cobre e níquel com ZnO via método de impregnação, com uma porcentagem em massa de ZnO de 1, 2 e 3%. Todas as amostras obtidas (CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnO , $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$) apresentaram áreas superficiais menores do que $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ainda assim, os materiais exibiram boa atividade fotocatalítica, demonstrando que a área, de maneira isolada, não se mostrou um parâmetro determinante para a eficiência destes. Provavelmente, naquele trabalho, a temperatura de calcinação das ferritas de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ contribuiu para a sinterização, formando aglomerados e, assim, reduzindo a área superficial.

Na Figura 13 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores preparados.

Figura 13- Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (a) ZnO , (b) $0,4\text{-CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, (c) $0,5\text{-CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, (d) $0,6\text{-CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, (e) CuFe_2O_4 .





Fonte: A Autora (2019).

Todas as amostras apresentaram isothermas de adsorção/dessorção do tipo IV (Figura 13), de acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), típica de estrutura mesoporosa (2-50 nm), estando de acordo com os dados de diâmetro de poros presentes na Tabela 4 que variam de 12,8 a 33,2 nm. Todas as isothermas demonstraram laço de histerese do tipo H3, característico de agregados não rígidos, nos quais as partículas apresentam formato de placa (THOMMES *et al.* 2015). Maleki, Hajizadeh e Salehi (2019) também observaram isothermas do tipo IV com laço de histerese do tipo H3 para a CuFe_2O_4 . Correlacionando os resultados da Tabela 4 com a Figura 13, observou-se que o laço de histerese nas amostras se torna mais largo com o aumento da área superficial.

4.1.5 Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva

Os resultados obtidos por espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) são apresentados na Tabela 4. Esses resultados referem-se à análise química dos catalisadores, pela qual foram determinadas as porcentagens, em massa, de cada óxido presente nas amostras.

Tabela 4- Porcentagem em massa dos óxidos presentes nas amostras sintetizadas.

Amostra	Porcentagem em massa dos óxidos	
	CuFe ₂ O ₄	ZnO
ZnO	-	100
0,4-CuFe ₂ O ₄ /ZnO	39,29	60,71
0,5-CuFe ₂ O ₄ /ZnO	45,53	54,47
0,6-CuFe ₂ O ₄ /ZnO	55,91	44,09
CuFe ₂ O ₄	100	-
ZnO	-	100

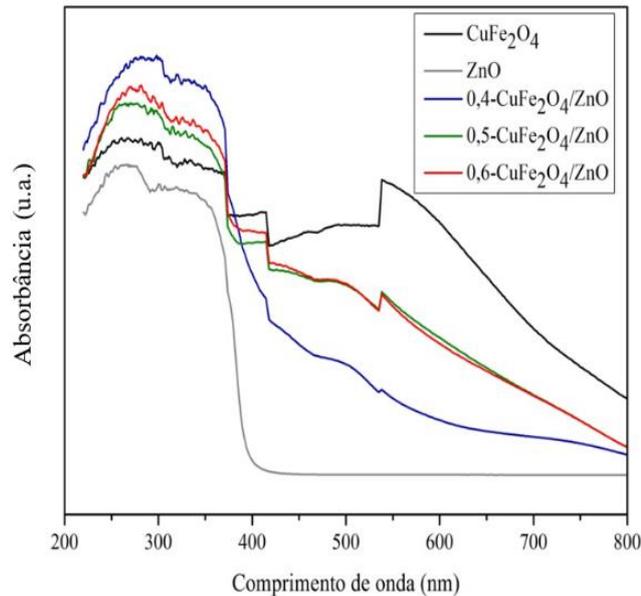
Fonte: A Autora (2019).

Comparando as porcentagens mássicas obtidas de CuFe₂O₄ e de ZnO nos óxidos mistos com as porcentagens teóricas, observou-se que as sínteses destes materiais foram bem sucedidas e que a metodologia utilizada foi eficaz, uma vez que, os valores obtidos experimentalmente são próximos dos valores teóricos.

4.1.6 Espectroscopia de reflectância difusa UV-vis

Os espectros de reflectância difusa UV-vis dos óxidos puros, CuFe₂O₄ e ZnO, e dos óxidos mistos CuFe₂O₄/ZnO com diferentes porcentagens em massa de CuFe₂O₄ são apresentados na Figura 14.

Figura 14- Espectros de reflectância difusa UV-vis dos óxidos puros e mistos.



Fonte: A Autora (2019).

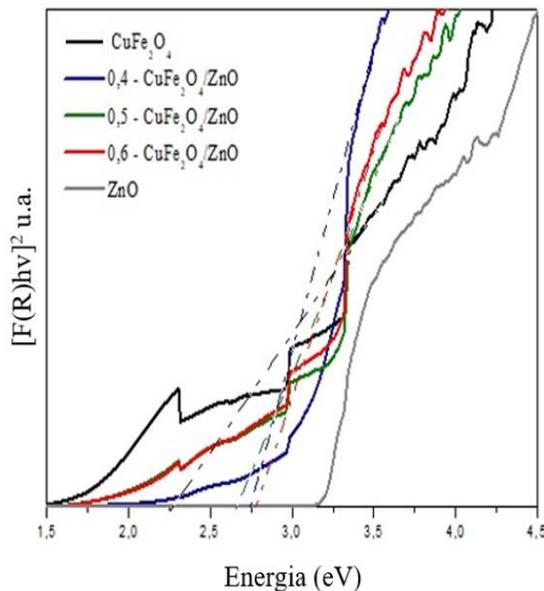
O ZnO apresentou uma intensa banda de absorção na faixa do espectro UV ($\lambda < 400\text{ nm}$) que corresponde à banda de transição do semiconductor, conforme observado nos estudos de Soto-Arreola *et al.* (2018) e Sampaio *et al.* (2017).

A amostra CuFe_2O_4 demonstrou absorção tanto na região do visível quanto no UV, porém a banda de absorção no espectro visível mostrou-se mais alargada. Bandas de absorção em 550 e 420 nm aparecem tanto na CuFe_2O_4 quanto nos óxidos mistos e podem estar relacionadas a presença de CuO nesses materiais assim como encontrado nos trabalhos de Apriandanu e Yulizar (2019) e Cahino (2019). Os óxidos mistos exibiram absorção tanto no UV quanto no visível, e, portanto, demonstraram potencial aplicação como fotocatalisadores que podem ser ativados em ambas as regiões.

As ferritas são capazes de absorver de forma efetiva a luz visível, devido à excitação eletrônica do nível O-2p da banda de valência para o nível Fe-3d da banda de condução (SHARMA; BANSAL; SONALSINGHAL, 2015).

Os espectros de reflectância $(F(R)h\nu)^2$ em função da energia do fóton que incide sobre as amostras ($h\nu$), são apresentados na Figura 15. Na Tabela 5 estão os valores de *band gap* encontrados para todos os catalisadores estudados.

Figura 15- Band gap dos catalisadores sintetizados obtidos pelo gráfico de Tauc



Fonte: A Autora (2019).

Tabela 5- Band gap das amostras preparadas.

Amostra	Band gap (eV)
CuFe ₂ O ₄	2,27
ZnO	3,16
0,4- CuFe ₂ O ₄ /ZnO	2,75
0,5- CuFe ₂ O ₄ /ZnO	2,72
0,6- CuFe ₂ O ₄ /ZnO	2,77

Fonte: A Autora (2019).

Variando-se a concentração mássica de CuFe₂O₄ em 40, 50 e 60% nos óxidos mistos, foi observado que os valores de *band gap* obtidos foram próximos a 2,7 eV.

Soto-Arreola *et al.* (2018) prepararam heteroestruturas de CuFe₂O₄ dopadas com 1, 3 e 5% em massa de ZnO e todas apresentaram o mesmo valor de *band gap*, 1,1 eV, enquanto que para a CuFe₂O₄ e o ZnO puros os valores de *band gap* calculados foram de 1,2 e 3,0 eV, respectivamente.

No trabalho de Kombaiah *et al.* (2017) é demonstrada a dependência do valor de *band gap* com a temperatura do tratamento térmico utilizado nas amostras. Os autores sintetizaram nanopartículas de CuFe₂O₄ por duas rotas distintas de síntese: método convencional de combustão (CCM), com tratamento térmico de 1100 °C por 4 h e método de combustão em forno micro-ondas (MCM), com secagem a 100 °C por 1 h. Ambas amostras absorveram luz tanto na região UV quanto no visível e apresentaram *band gap* de 2,34 e 2,22 para CCM e MCM, respectivamente. Essa diferença de *band gap* foi associada a uma maior temperatura de calcinação utilizada na amostra CCM, que teve como consequência a diminuição da concentração de oxigênio na lacuna, resultando em um deslocamento da banda de absorção para um menor comprimento de onda. Desse modo, a energia requerida para excitar o elétron da BV O-2p para a BC Fe-3d aumentou, elevando o valor do *band gap*. Na amostra MCM, devido a uma maior concentração de oxigênio na lacuna, a banda de absorção foi deslocada para um comprimento de onda maior, diminuindo assim, o *band gap*.

Sharma, Bansal e SonalSinghal (2015) produziram nanoespinélios bimetálicos magnéticos de ferritas (MFe_2O_4 , sendo $M = Cu, Zn, Ni$ e Co) via método sol-gel. Os materiais obtidos apresentaram *band gap* entre 1,26 e 2,08 eV, próximos ao calculado para a $CuFe_2O_4$ neste trabalho, que foi de 2,27 eV. Segundo os autores, esses estreitos valores de *band gap*, indicam que todas as ferritas sintetizadas poderiam atuar como fotocatalisadores ativados por luz visível.

Sampaio *et al.* (2017) sintetizaram materiais de ZnO por dois métodos diferentes: hidrotérmico (ZnO-n) e térmico em estado sólido (ZnO-t). Os *band gap* obtidos para estas amostras foram respectivamente, 3,20 e 3,22 eV, valores próximos ao obtido para o ZnO preparado neste trabalho, 3,16 eV.

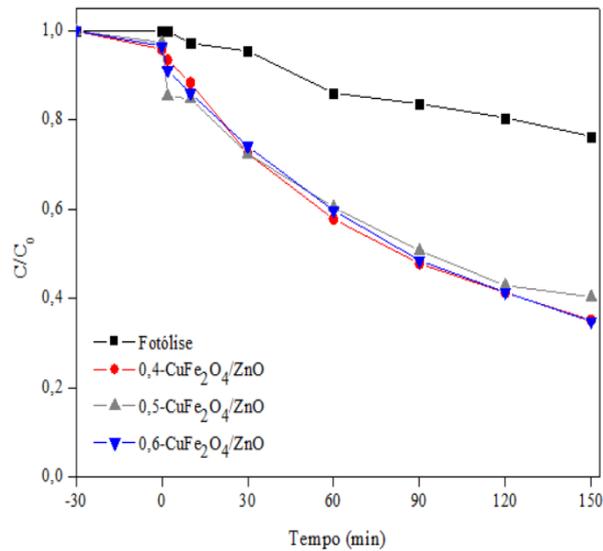
4. 2 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos a partir dos testes de fotocatalise heterogênea por meio dos quais foi realizada a avaliação das amostras sintetizadas na degradação da CFZ.

4.2.1 Atividade catalítica dos óxidos mistos sintetizados

A fim de avaliar a eficiência dos óxidos mistos sintetizados na degradação da CFZ por fotocatalise heterogênea, foram realizados testes preliminares utilizando uma solução aquosa do fármaco a uma concentração de 10 mg.L^{-1} e $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador. O pH inicial da solução de CFZ foi ajustado para 7,0. A Figura 16 apresenta as curvas cinéticas obtidas na degradação do fármaco.

Figura 16- Cinética de degradação da CFZ por fotocatalise heterogênea (Condições: [CFZ]= 10 mg.L⁻¹, pH= 7,0 e [catalisador]= 0,5g.L⁻¹).



Fonte: A Autora (2019).

Durante a etapa de adsorção, 30 min antes de submeter a amostra à radiação (do tempo -30 a 0 min), a porcentagem de contaminante removida foi pequena, em torno de 4%, associada à baixa área superficial apresentada pelas amostras ($S_{BET} \leq 17 \text{ m}^2/\text{g}$). Entretanto, observou-se que estas amostras degradaram aproximadamente 60% do fármaco em 150 min de reação. A degradação do fármaco por fotólise (na presença da luz e sem catalisador) foi de 23,7%, demonstrando que o contaminante é sensível à luz e que esta exerce contribuição para o processo. A introdução do catalisador na reação melhorou significativamente a degradação da CFZ, portanto, a junção luz/catalisador apresentou efeito sinérgico para o processo.

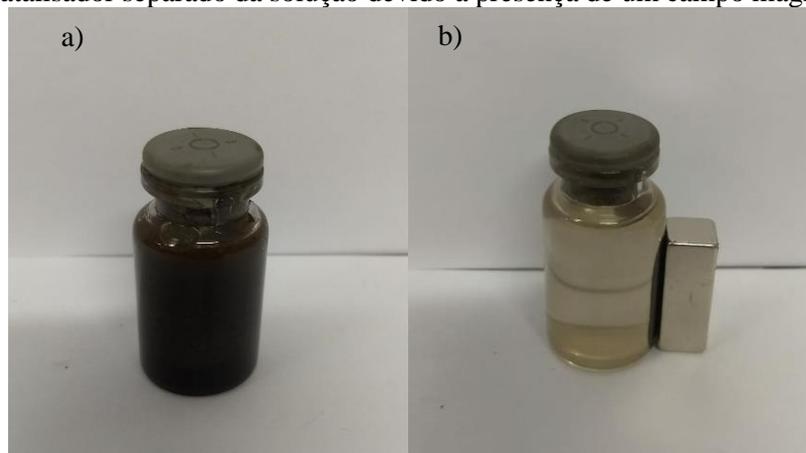
O desempenho das amostras para a fotocatalise heterogênea demonstra a fotoativação do catalisador e, além disto, que o movimento das cargas superficiais fotogeradas foram efetivos, possivelmente impedindo a recombinação do par e_{BC}^-/h_{BV}^+ . É provável que o oxigênio, se presente no meio, estava capturando o elétron fotogerado na banda de condução, também contribuindo para que não houvesse recombinação.

Os catalisadores apresentaram eficiência de degradação do fármaco muito similares. A amostra 0,5- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ demonstrou uma porcentagem de degradação um pouco menor dentre as demais, 59,7%, enquanto as amostras 0,4- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ e 0,6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ exibiram valores muito próximos de degradação, de 64,9 e 65,1 %, respectivamente.

Os materiais sintetizados mostraram caráter magnético, sendo a amostra 0,6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ a mais fácil de ser recuperada, após o uso, por separação magnética. A recuperação do catalisador, seja por decantação, filtração ou aplicação de um campo magnético,

para posterior reuso, é fundamental nos processos catalíticos realizados em suspensão. Levando em consideração a facilidade em recuperar o catalisador pela aplicação de um campo magnético, a amostra 0,6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ foi selecionada para a realização dos demais testes. Além disso, esta amostra apresentou maior área superficial específica dentre os óxidos mistos produzidos. Na Figura 17 pode ser observada a separação do catalisador 0,6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ da solução por aplicação de um campo magnético.

Figura 17- Separação magnética do catalisador 0,6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$: (a) catalisador disperso na solução e (b) catalisador separado da solução devido a presença de um campo magnético.

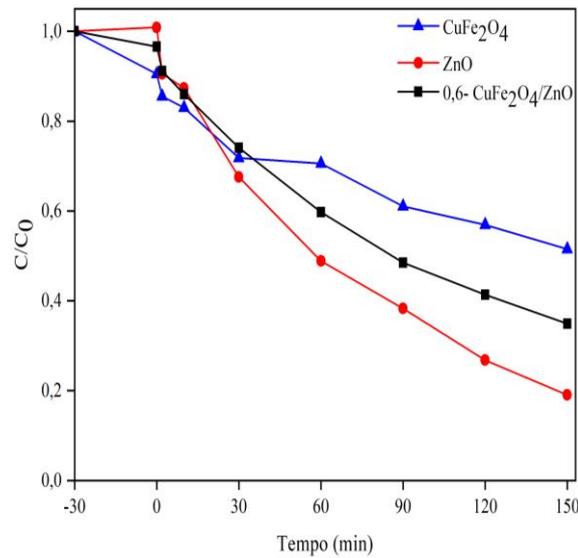


Fonte: A Autora (2019).

4.2.2 Efeito da combinação dos óxidos

Os óxidos puros, CuFe_2O_4 e ZnO , foram sintetizados pelos métodos da coprecipitação e Pechini modificado, respectivamente e, calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. As amostras puras foram submetidas a testes fotocatalíticos sob as mesmas condições do ensaio preliminar realizado com o óxido misto selecionado (0,6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$), a fim de comparar e avaliar a viabilidade do uso do catalisador 0,6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, em relação a utilização da CuFe_2O_4 ou ZnO separadamente. Na Figura 18 são apresentadas as curvas de degradação da CFZ quando utilizadas as amostras CuFe_2O_4 , ZnO e 0,6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$.

Figura 18- Cinética de degradação da CFZ. (Condições: [CFZ] = 10 mg.L⁻¹, pH= 7,0 e [catalisador]= 0,5 g.L⁻¹).



Fonte: A Autora (2019).

A porcentagem de degradação da CFZ quando utilizada apenas CuFe₂O₄ foi de 48,5%, e com o uso do catalisador 0,6-CuFe₂O₄/ZnO foi elevada para 65,1%. Houve, portanto, um aumento de 16,6% na degradação da CFZ, comprovando desse modo, que o óxido misto melhorou o desempenho fotocatalítico da CuFe₂O₄. Porém, quando comparada a eficiência do catalisador 0,6-CuFe₂O₄/ZnO com o ZnO, observou-se que este último apresentou uma eficiência maior de degradação da CFZ, 81%. Ainda assim, foi viável utilizar o catalisador 0,6-CuFe₂O₄/ZnO, uma vez que a recuperação deste, tanto por filtração, como por separação magnética mostrou-se eficiente, facilitando o reuso da amostra.

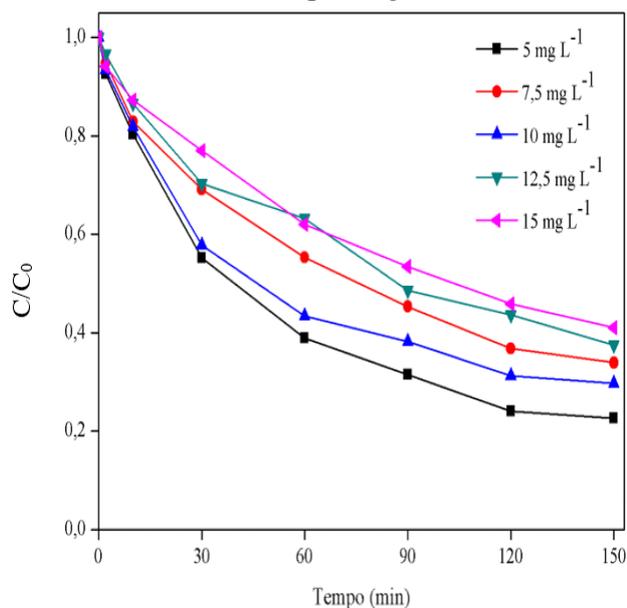
4.3 ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO

A cinética de degradação fotocatalítica de um contaminante pode ser influenciada por vários parâmetros como: pH, concentração do contaminante, concentração de catalisador, temperatura, luz, dentre outros. Sabendo-se disso, foram estudados os efeitos do pH, concentração da CFZ e da concentração de catalisador na cinética de degradação do fármaco. O parâmetro avaliado foi variado em uma determinada faixa e os demais permaneceram constantes. Também foi analisada a influência da luz na degradação da CFZ.

4.3.1. Efeito da concentração do fármaco

O efeito da concentração inicial de CFZ variando este parâmetro em 5; 7,5; 10; 12,5 e 15 mg.L⁻¹, mantendo os demais fixos, pode ser observado na Figura 19.

Figura 19- Cinética de degradação da CFZ. Variação da concentração inicial de CFZ (condições: [catalisador]= 0,25 g.L⁻¹ e pH= 6).



Fonte: A Autora (2019).

O aumento da concentração de CFZ teve efeito negativo na porcentagem de degradação deste composto. A eficiência da reação utilizando uma concentração de 15 mg.L⁻¹ foi de 59%, contra 75%, quando utilizada 5 mg.L⁻¹, em 150 min de reação.

A diminuição da eficiência do processo com o aumento da concentração de CFZ pode estar relacionada à proximidade dos comprimentos de onda de máxima absorção da CFZ, 272 nm, e do próprio catalisador sintetizado (duas bandas de absorção, uma na região da luz visível e outra na região UV, esta última com $\lambda < 400$ nm). Resultados similares, relacionados à baixa eficiência da reação com o aumento da concentração de CFZ, foram encontrados no trabalho de Samarghandi *et al.* (2018).

Samarghandi *et al.* (2018) testaram a eficiência de um catalisador, constituído por carvão ativado obtido a partir de sementes de manga e ZnO, sob irradiação UV para a degradação da CFZ. Os resultados obtidos pelos autores demonstraram que com uma concentração de 20 mg.L⁻¹ de CFZ, a porcentagem de degradação foi de 100%, porém, aumentando essa concentração para 200 mg.L⁻¹, a degradação foi de 77%. Nesse caso, porém,

a explicação foi baseada na capacidade de adsorção do catalisador sintetizado. Com uma maior concentração de CFZ, mais moléculas do fármaco adsorvem na superfície do catalisador, impedindo a reação direta entre as moléculas de CFZ e as lacunas fotogeradas. Estas lacunas não conseguem ter contato direto com as moléculas do contaminante para então degradá-las. Além disso, a alta concentração de fármaco no meio reacional leva a um maior consumo de espécies oxidantes, aumentando o tempo de degradação.

A dependência da velocidade da reação com a concentração de fármaco foi determinada experimentalmente utilizando um modelo de lei de potência, como mostrado na Equação 27.

$$-r_{CFZ} = k C_{CFZ}^{\alpha} \quad (27)$$

A otimização dos parâmetros da reação anteriormente descrita foi realizada por meio de um ajuste linear. Desse modo, a ordem da reação (α) e os valores da constante cinética da reação (k) para diferentes concentrações de fármaco foram determinados. A reação é de ordem $\alpha=2,22$ em relação a cefazolina e pode ser descrita pela Equação 28.

$$-r_{CFZ} = k C_{CFZ}^{2,22} \quad (28)$$

O modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$ apresentou coeficientes de correlação maiores que os modelos de L-H e de pseudoprimeira ordem, sendo escolhido para representar a cinética de degradação da CFZ.

Foi realizado também, um ajuste dos dados ao modelo cinético de pseudoprimeira ordem, a fim de comparar resultados encontrados na literatura relacionados à fotodegradação da CFZ que utilizam esse modelo com os valores obtidos neste trabalho.

A constante cinética (k) do modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$, a constante cinética aparente (k_{ap}) do modelo de pseudoprimeira ordem e os coeficientes de correlação obtidos em ambos os modelos para diferentes concentrações iniciais de CFZ são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Constante cinética (modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$), constante cinética aparente (modelo de pseudoprimeira ordem) e coeficientes de correlação para diferentes concentrações iniciais de CFZ. Condições: [catalisador]= 0,25 g.L⁻¹ e pH= 6.

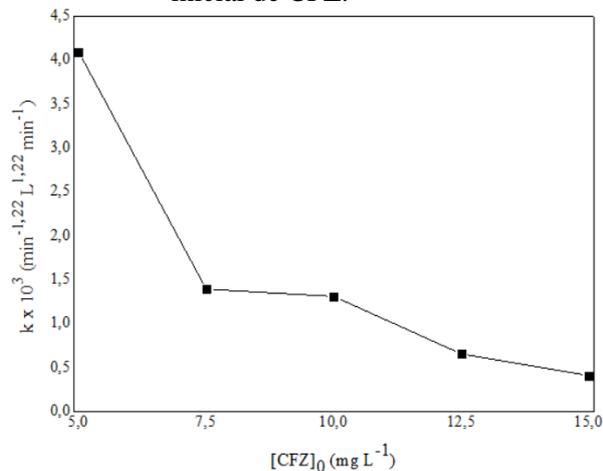
[CFZ] ₀ (mg.L ⁻¹)	Modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$		Modelo de pseudoprimeira ordem	
	k x 10 ³ (mg ^{-1,22} . L ^{1,22} . min ⁻¹)	R ²	k _{ap} x10 ² (min ⁻¹)	R ²
5,0	4,10	0,99	1,42	0,95
7,5	1,40	0,99	0,94	0,96
10,0	1,30	0,98	1,22	0,91
12,5	0,70	0,99	0,82	0,96
15,0	0,40	0,98	0,74	0,97

Fonte: A Autora (2019).

A constante cinética para diferentes valores de concentração inicial do fármaco deveria apresentar valores iguais ou muito similares. No entanto, foi observada que ela diminui com o aumento da concentração do contaminante. Isto pode estar relacionado como já mencionado, ao fato que a CFZ apresenta um espectro de máxima absorção próximo ao do catalisador preparado, apresentando um efeito competitivo pela radiação incidente na solução.

Na Figura 20 é demonstrada a relação entre a constante cinética do modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$ e a concentração inicial da CFZ.

Figura 20- Relação entre a constante cinética (modelo de reação de ordem $\alpha= 2,22$) e a concentração inicial de CFZ.



Fonte: A Autora (2019).

De acordo com a Tabela 7 observou-se que o valor da constante cinética (k) da reação de ordem $\alpha=2,22$ é de $4,1 \times 10^{-3} \text{ mg}^{-1,22} \text{ L}^{1,22} \text{ min}^{-1}$ para uma concentração de fármaco de 5 mg.L^{-1} e que o aumento desta variável afeta negativamente o valor de k , sendo este de $0,4 \times 10^{-3} \text{ mg}^{-1,22} \text{ L}^{1,22} \text{ min}^{-1}$ quando utilizada uma concentração de CFZ de 15 mg.L^{-1} .

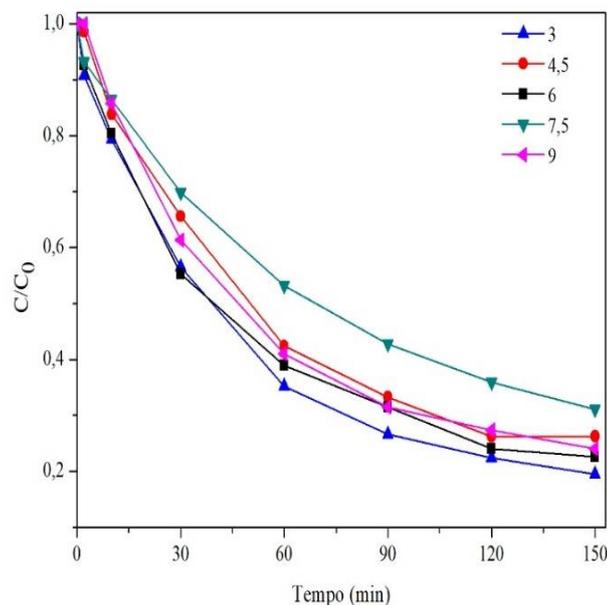
No caso da suposição de um modelo de pseudoprimeira ordem, para fins de comparação com a literatura, também observa-se a tendência de diminuição do valor da constante aparente de reação (k_{ap}) com o aumento da concentração inicial de CFZ (Tabela 6), sendo esta de $1,42 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para uma concentração inicial de 5 mg.L^{-1} de CFZ e $0,74 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para uma concentração inicial de 15 mg.L^{-1} .

Xiao *et al.* (2016) realizaram experimentos variando a concentração de CFZ em 5, 10, 15, 20 e 30 mg.L^{-1} a pH 5, obtendo-se ajuste para uma cinética de pseudoprimeira ordem. Foi observado que a constante cinética aparente da reação diminuiu com aumento da concentração de fármaco. Para uma concentração de CFZ de 5 mg.L^{-1} a constante de reação foi da ordem $12,61 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, enquanto que quando utilizada 15 mg.L^{-1} de CFZ o valor da constante diminuiu para $6,24 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. No entanto, naquele trabalho, a explicação para tal diminuição foi dada em relação a adsorção do fármaco na superfície do catalisador, com o aumento da concentração de CFZ mais moléculas seriam adsorvidas na superfície do catalisador e menos fótons alcançariam a superfície do semicondutor.

4.3.2 Efeito do pH

O pH da solução inicial de CFZ foi variado em 3; 4,5; 6; 7,5 e 9, a fim de avaliar o efeito deste parâmetro na cinética da reação, bem como encontrar a condição ideal, com a mais elevada porcentagem de degradação do fármaco. Na Figura 21 é apresentada a cinética de degradação da CFZ para diferentes valores de pH.

Figura 21- Cinética de degradação da CFZ. Variação do pH da solução inicial. (Condições: [CFZ] = 5 mg.L⁻¹ e [catalisador] = 0,25g.L⁻¹).



Fonte: A Autora (2019).

Foi possível observar que as porcentagens de degradação da CFZ ajustando-se o pH inicial da solução para 3 ou 6 diferem pouco, sendo estes valores de 81 e 75%, respectivamente. À medida que se diminuiu a acidez da solução do fármaco, a eficiência da degradação decresce. Esse fato pode estar relacionado com o ponto de carga zero do catalisador (PCZ), como também com a carga da CFZ. O valor do pKa da CFZ é 2,5, portanto, é provável que as moléculas do fármaco apresentem carga negativa em $\text{pH} < 2,5$, permitindo que haja uma atração eletrostática entre as moléculas de CFZ carregadas negativamente e a superfície do catalisador, se esta estiver carregada positivamente como observado no trabalho de Gholami *et al.* (2019) e/ou uma maior reatividade da CFZ uma vez presente como ânion na solução.

Gholami *et al.* (2019), produziram nanocompósitos de hidróxidos duplos lamelares de Fe-Cu (Fe-Cu-HDL)/biocarvão (BC) por um método hidrotérmico para degradação da CFZ. Os autores realizaram o experimento de PCZ no catalisador com base no método de adição de sal e constataram o valor de 6,7 para este ponto. De posse desse valor, foram feitos testes variando o pH da solução de CFZ de 2,5 a 6,5. Eles observaram que a eficiência máxima do processo foi alcançada em $\text{pH} = 2,5$.

Shokri *et al.* (2016) aplicaram TiO_2 em dois estados, em suspensão e imobilizado em placa de vidro, para degradação da CFZ (solução aquosa a 20 mg.L⁻¹) por fotocatalise

heterogênea, utilizando luz UV e 400 mg.L⁻¹ de TiO₂ (em suspensão). Variando-se o pH da solução do fármaco em 5, 7 e 9 foi observado que o parâmetro em estudo mostrou grande efeito na degradação da CFZ. A maior eficiência de degradação do fármaco foi obtida utilizando pH 5, sendo esta de 96,47% para o TiO₂ em suspensão e 46,17% para o TiO₂ imobilizado durante 60 min de reação. Segundo os autores, a estrutura da CFZ, composta por anéis aromáticos ricos em elétrons facilitaram a adsorção desta na superfície das nanopartículas de TiO₂, cobertas por cargas positivas.

A constante cinética (k) do modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$, a constante cinética aparente (k_{ap}) do modelo de pseudoprimeira ordem e os coeficientes de correlação obtidos em ambos os modelos para diferentes valores de pH inicial são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Constante cinética (modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$), constante cinética aparente (modelo de pseudoprimeira ordem) e coeficientes de correlação para diferentes valores de pH inicial. Condições: [CFZ]= 5 mg.L⁻¹ e [catalisador]= 0,25 g.L⁻¹.

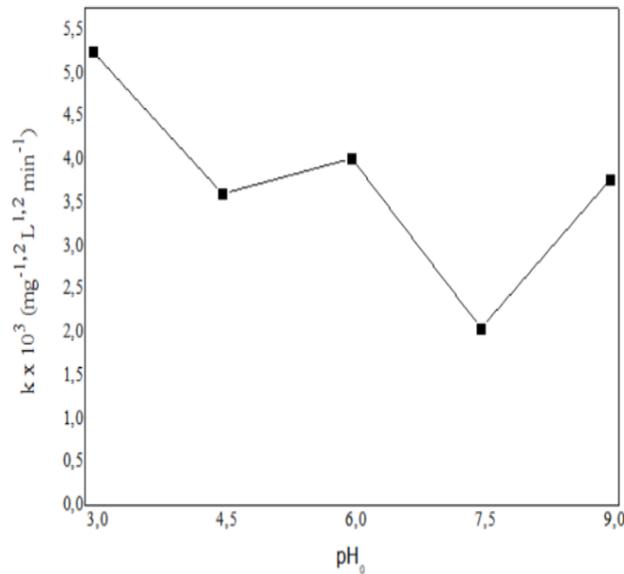
pH ₀	Modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$		Modelo de pseudoprimeira ordem	
	k x 10 ³ (mg ^{-1,22} .L ^{1,22} .min ⁻¹)	R ²	k_{ap} x10 ² (min ⁻¹)	R ²
3,0	5,24	0,99	1,59	0,97
4,5	3,61	0,99	1,30	0,99
6,0	4,02	0,99	1,42	0,95
7,5	2,05	0,99	1,00	0,98
9,0	3,77	0,99	1,37	0,98

Fonte: A Autora (2019).

Observa-se que o ajuste ao modelo cinético de reação de ordem $\alpha=2,22$ em relação a CFZ é adequado, uma vez que os coeficientes de correlação obtidos foram iguais a 0,99. A constante cinética de maior valor, foi obtida em pH 3, sendo da ordem de 5,24 mg^{-1,22} L^{1,22} min⁻¹.

Na Figura 22 é apresentada a relação entre a constante cinética do modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$ e o valor do pH inicial da solução de fármaco. Observou-se uma leve tendência de redução na constante cinética da reação com o aumento do pH.

Figura 22- Relação entre a constante cinética (modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$) e o pH inicial da solução.



Fonte: A Autora (2019)

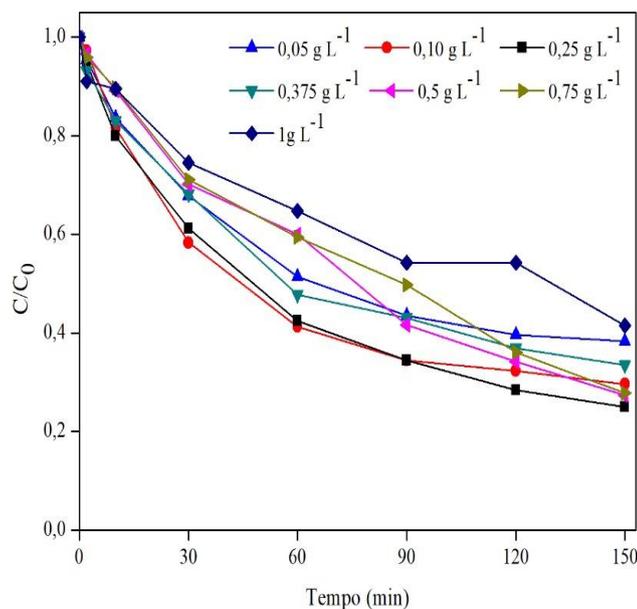
Gholami *et al.* (2019) degradaram 47,65 mg.L⁻¹ de CFZ a pH 6,5 por fotocatalise heterogênea. Os dados obtidos pelos autores foram ajustados a um modelo cinético de pseudoprimeira ordem com o valor da constante cinética aparente de 3,32 x 10⁻² min⁻¹. Esse valor é superior ao da constante cinética de pseudoprimeira ordem obtida neste trabalho, porém da mesma ordem de grandeza (1,42 x 10⁻² min⁻¹ a pH 6,0). No entanto, naquela pesquisa foi utilizada uma concentração de catalisador (Fe-Cu-HDL/BC) de 1 g.L⁻¹, maior que a concentração de catalisador utilizada neste trabalho que foi de 0,25 g.L⁻¹.

Xiao *et al.* (2016) estudaram o efeito da variação do pH na degradação de 30 mL de solução de CFZ (10 mg.L⁻¹) por fotocatalise heterogênea. Os ensaios foram realizados utilizando 0,5 g.L⁻¹ de um catalisador Ag₃PO₄/BiOBr e lâmpada halógena de metal de 400 W, posicionada a uma distância de 10 cm do reator. Os dados foram ajustados a um modelo cinético de pseudoprimeira ordem e as constantes cinéticas aparentes (k) obtidas em pH 3 e 6 foram respectivamente, 2,78 10⁻² min⁻¹ e 10,93 x 10⁻² min⁻¹. Neste trabalho as constantes cinéticas aparentes encontradas foram de 1,59 x 10⁻² min⁻¹ (pH 3) e 1,42 x 10⁻² min⁻¹ (pH 6), supondo modelo de pseudoprimeira ordem para fins comparativos, utilizando uma concentração de 5,0 mg.L⁻¹ de CFZ, uma menor concentração de catalisador (0,25 g.L⁻¹), uma solução de fármaco de maior volume (300 mL) e uma lâmpada de menor potência, 300 W, a uma distância de 10 cm da solução.

4.3.3 Efeito da concentração de catalisador

Analisando o efeito da variação da concentração do catalisador em 0,05; 0,1; 0,25; 0,375; 0,5; 0,75 e 1 g.L⁻¹ na porcentagem de degradação da CFZ, observou-se que, com o aumento da concentração de catalisador no meio reacional de 0,05 para 1 g.L⁻¹, mantendo fixo os demais parâmetros, houve uma redução na eficiência de degradação, de 62 para 58%. A maior porcentagem de degradação foi alcançada com uma concentração de catalisador de 0,25 g.L⁻¹. Na Figura 23 são apresentadas as curvas cinéticas de degradação da CFZ para diferentes concentrações de catalisador.

Figura 23- Cinética de degradação da CFZ. Variação da concentração de catalisador (condições: [CFZ]= 5 mg.L⁻¹ e pH= 6).



Fonte: A Autora (2019).

A diminuição da porcentagem de degradação da CFZ com o aumento da concentração de catalisador pode ser explicada pelo aumento da turbidez da solução, impedindo a penetração da luz e, conseqüente diminuindo a eficiência do processo. É comum observar nos processos fotocatalíticos, que há uma dosagem crítica de catalisador acima da qual, a eficiência do processo sofre um decréscimo, pois o excesso de catalisador pode contribuir para o aumento da turbidez da suspensão e diminuir a penetração da luz, como observado também no trabalho de Arifin *et al.* (2019).

Arifin *et al.* (2019) realizaram testes com diferentes concentrações do catalisador $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 g.L^{-1}) para avaliar a eficiência catalítica deste na degradação do corante azul de metileno. Uma menor concentração do corante após a reação foi alcançada quando utilizada 0,5 g.L^{-1} de catalisador, no entanto, o desempenho da degradação foi negativamente afetado quando utilizadas as concentrações de 0,75 e 1,0 g.L^{-1} .

A constante cinética (k) do modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$, a constante cinética aparente (K_{ap}) do modelo de pseudoprimeira ordem e os coeficientes de correlação obtidos em ambos os modelos para diferentes concentrações iniciais de catalisador são apresentados na Tabela 8.

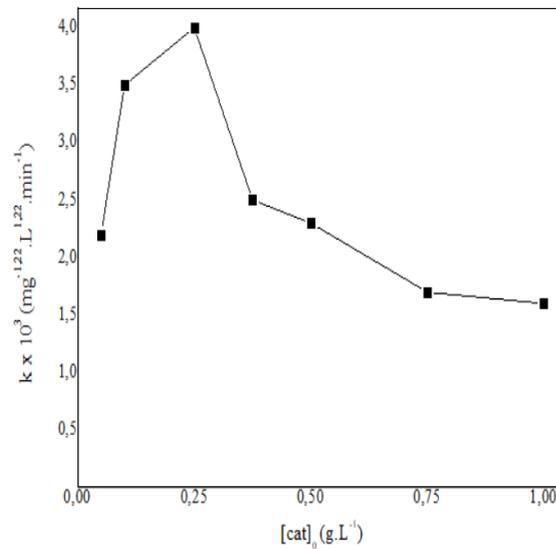
Tabela 8- Constante cinética (modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$), constante cinética aparente (modelo de pseudoprimeira ordem) e os coeficientes de correlação para diferentes concentrações iniciais de catalisador. Condições: $[\text{CFZ}]=5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{pH}=6$.

[catalisador] ₀ (g.L^{-1})	Modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$		Modelo de pseudoprimeira ordem	
	$k \times 10^3$ ($\text{mg}^{-1,22} \cdot \text{L}^{1,22} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	$k_{\text{ap}} \times 10^2$ (min^{-1})	R^2
0,050	2,21	0,99	1,00	0,96
0,100	3,52	0,99	1,32	0,95
0,250	3,36	0,99	1,42	0,95
0,375	2,46	0,98	1,05	0,94
0,500	2,30	0,98	0,99	0,99
0,750	1,72	0,99	0,83	0,97
1,000	1,56	0,99	0,72	0,96

Fonte: A Autora (2019).

Na Figura 24 é demonstrada a relação entre a constante cinética do modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$ e a concentração inicial de catalisador.

Figura 24- Relação entre a constante cinética (modelo de reação de ordem $\alpha=2,22$) e a concentração inicial de catalisador.



Fonte: A Autora (2019).

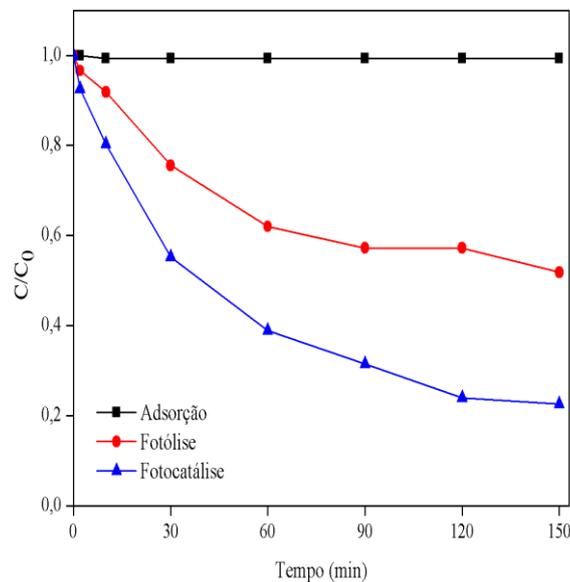
Observou-se que o valor da constante da reação de ordem $\alpha=2,22$ aumenta com o aumento da concentração de catalisador para concentrações mais baixas ($\leq 0,25$ g.L⁻¹), devido a maior disponibilidade de sítios no catalisador. A partir dessa concentração crítica de catalisador (0,25 g.L⁻¹), observa-se uma redução no valor da constante cinética da reação, sendo o valor mínimo de $1,56 \times 10^{-3}$ mg^{-1,22} L^{1,22} min⁻¹ para uma concentração de catalisador de 1 g.L⁻¹.

De acordo com os resultados obtidos a partir do estudo cinético, uma maior eficiência para reação fotocatalítica de degradação da CFZ, 81%, é obtida utilizando uma menor concentração de fármaco (5 mg.L⁻¹), menor pH (3,0) e uma concentração de catalisador de 0,25 g.L⁻¹. Entretanto, a solução aquosa da CFZ apresenta pH natural entre 6,0 e 6,5, desse modo, ampliando esse sistema para uma escala industrial, seria dispendioso ter que acidificar a solução de fármaco para em seguida tratá-la. Por questões econômicas, optou-se por trabalhar em pH 6,0, uma vez que, neste pH, a porcentagem de degradação do contaminante continuou satisfatória, 75%. Portanto, a condição de operação escolhida para os demais ensaios foi: 5 mg.L⁻¹ de CFZ, pH da solução aquosa de fármaco igual a 6,0 e concentração de catalisador de 0,25 g.L⁻¹.

4.3.4 Estudo da influência da luz

Com o intuito de avaliar a importância da luz no processo de degradação do fármaco foram realizados ensaios na ausência desta (avaliando somente a adsorção), na presença de luz e sem catalisador (fotólise) e na presença de luz e catalisador (fotocatálise heterogênea). As curvas cinéticas de degradação da CFZ são apresentadas na Figura 25.

Figura 25- Cinética de degradação da CFZ. Condições experimentais: [CFZ]= 5 mg.L⁻¹, [catalisador]= 0,25 g.L⁻¹ e pH= 6.



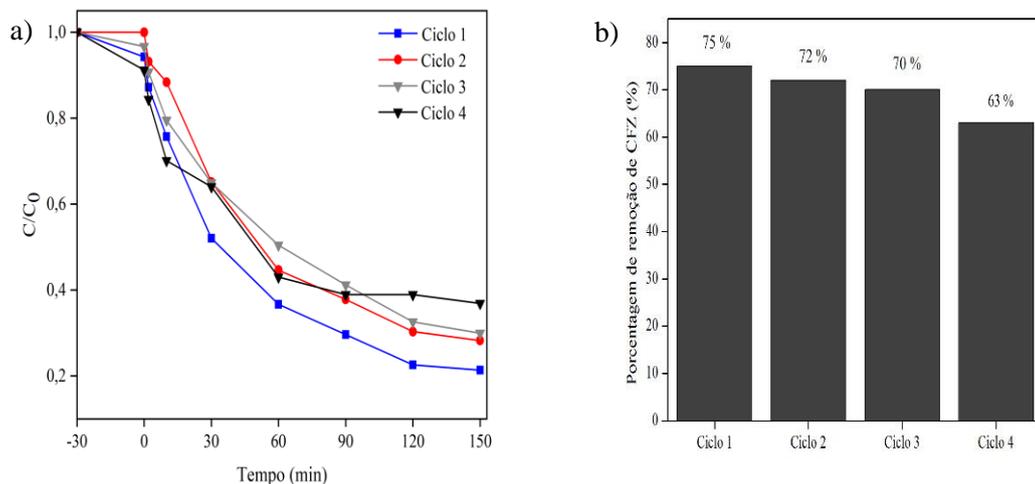
Fonte: A Autora (2019).

Observou-se que a adsorção não exerce contribuição significativa para a degradação do fármaco. A fotólise foi responsável por degradar 48% da CFZ, demonstrando que a luz é fundamental para o processo. No entanto, a luz sozinha, não é capaz de remover totalmente ou a maior parte da CFZ, assim, com a presença de catalisador a eficiência de degradação é elevada para 75 %. Este aumento demonstra que o catalisador está sendo fotoativado na presença de luz, possibilitando uma maior eficiência na degradação do fármaco.

4.4 REUSO DO CATALISADOR

A estabilidade química do catalisador $0,6\text{-CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ foi avaliada por 4 ciclos consecutivos, na condição definida: $0,25\text{ g.L}^{-1}$ de catalisador, 5 mg.L^{-1} de CFZ e pH 6,0. As curvas cinéticas de degradação do fármaco em cada ciclo de uso da amostra são apresentadas na Figura 26-a e as porcentagens de degradação da CFZ obtidas nestes ciclos por meio de um gráfico de barras (Figura 26-b).

Figura 26- Cinética de degradação da CFZ durante quatro ciclos de uso do catalisador (a) e porcentagem de degradação da CFZ em cada ciclo (b). Condições experimentais: [catalisador]= $0,25\text{ g.L}^{-1}$, [CFZ]= 5 mg.L^{-1} e pH= 6,0).



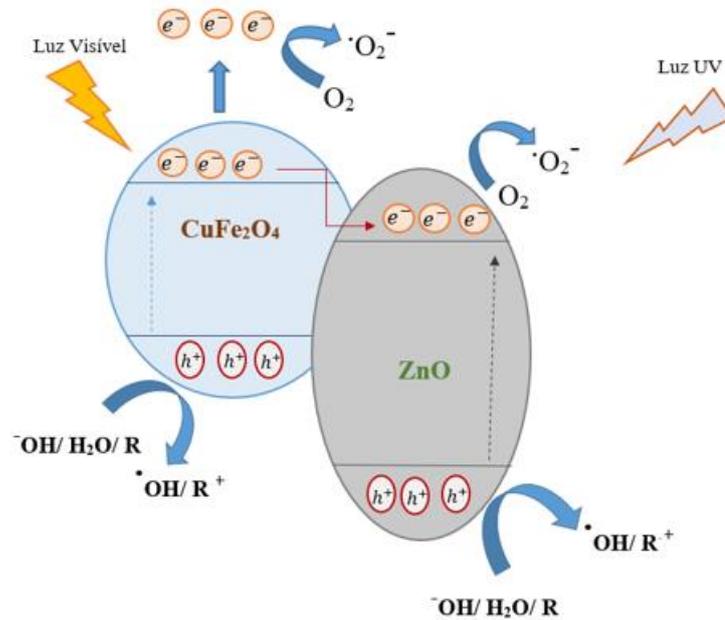
Fonte: A Autora (2019).

Observou-se que o catalisador apresentou estabilidade química durante os ciclos testados, diminuindo apenas 3% da sua eficiência no segundo ciclo, 2% no terceiro e 7% no quarto ciclo. Neste caso, o material sintetizado pode ser reutilizado em quatro ciclos consecutivos com uma diminuição total de 12% da sua atividade.

4.5 MECANISMO DE FOTOATIVAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS DE FERRITA DE COBRE E ÓXIDO DE ZINCO

Na Figura 27 é apresentada uma proposição do mecanismo de fotocatalise para o óxido misto $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$.

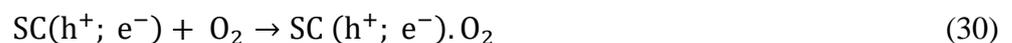
Figura 27- Mecanismo de fotocatalise para o óxido misto CuFe₂O₄/ZnO.

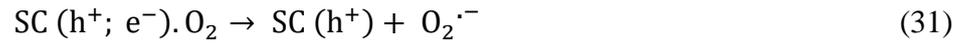


Fonte: Adaptado de Lu *et al.* (2016).

O óxido misto é ativado na presença de luz (seja ela UV e/ou visível), havendo uma excitação do elétron (e^-) que migra da BV para a BC, com a separação do par e^-_{BC}/h^+_{BV} , isto pode ocorrer em ambos os semicondutores (Equação 29). De acordo como descrito na literatura nos trabalhos de Kamel Attar Kar *et al.* (2019) e Lu *et al.* (2016), uma vez que a CuFe₂O₄ apresenta uma banda de condução mais eletronegativa que a do ZnO, o elétron foto gerado na BC desta é doado para a BC do ZnO.

O oxigênio adsorvido na superfície do catalisador captura o elétron foto gerado na banda de condução, formando o radical superóxido (Equações 30 e 31). As lacunas formadas (h^+_{BV}) possuem potencial poder de oxidação para induzir a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) a partir da reação com moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador (Equações 32 e 33). O radical superóxido desencadeia uma série de reações, que levarão à formação do peróxido de hidrogênio, e este uma vez gerado no meio pode reagir com o próprio radical superóxido formando radicais hidroxila (Equações 34 a 36) (FIOREZE; SANTOS SCHMACHTENBERG, 2014).





Nas reações descritas, SC é a nomenclatura para semiconductor.

5 CONCLUSÕES

Os óxidos mistos $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ preparados demonstraram atividade fotocatalítica para a degradação da CFZ. Essa atividade pode ser atribuída a um acoplamento eficiente das bandas destes semicondutores, que possibilitou uma maior mobilidade das cargas fotogeradas, impedindo a recombinação do par $e_{\text{BC}}^-/h_{\text{BV}}^+$.

A caracterização dos óxidos mistos por DRX indicou a presença das fases espinélio da CuFe_2O_4 com estrutura cúbica, wurtzita do ZnO com estrutura hexagonal e tenorita do CuO com estrutura monoclinica. Os espectros de infravermelho desses materiais, confirmam a presença de grupos funcionais da CuFe_2O_4 e do ZnO , indicando que o composto pretendido foi obtido.

Pela análise textural por adsorção/dessorção de N_2 foi observado que os óxidos mistos preparados possuem áreas superficiais $S_{\text{BET}} \leq 17 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, o que explica a baixa adsorção da CFZ na superfície destes catalisadores. Os óxidos mistos absorveram radiação tanto UV como visível, permitindo a utilização destes em ambas as regiões.

A síntese dos óxidos mistos pela combinação dos métodos da coprecipitação e Pechini modificado foi bem sucedida, visto que, as proporções mássicas de CuFe_2O_4 e ZnO presentes nos materiais foram próximas às proporções teóricas, conforme verificado pelos resultados do EDXRF.

Dentre os óxidos mistos obtidos, a amostra contendo 60% em massa de CuFe_2O_4 (0,6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$) foi escolhida como a de melhor desempenho, uma vez que demonstrou fácil recuperação magnética após o uso. Utilizando $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador, 5 mg.L^{-1} do fármaco e pH 6 foi obtido 75% de remoção da CFZ em 150 min de reação.

O catalisador 0,6- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ foi utilizado por 4 ciclos consecutivos, diminuindo 5% da sua eficiência depois do terceiro ciclo e 12% após o quarto ciclo, demonstrando que a amostra pode ser reutilizada.

REFERÊNCIAS

- ACHOURI, F.; MERLIN, C.; CORBEL, S.; ALEM, H.; MATHIEU, L.; BALAN, L.; GHOUTI, M.; SAID, M. B.; GHRABI, A.; SCHNEIDER, R. ZnO Nanorods with High Photocatalytic and Antibacterial Activity under Solar Light Irradiation. **Materials**, v. 11, n. 11, p. 2158, 2018.
- AGOURIANE, E.; RABI, B.; ESSOUMHI, A.; RAZOUK, A.; SAHLAOU, M.; COSTA, B. F. O.; SAJIEDDINE, M. Structural and magnetic properties of CuFe₂O₄ ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation. **J. Mater. Environ. Sci**, v. 7, n. 11, p. 4116-4120, 2016.
- AHMED, S.; RASUL, M.G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. **Desalination**, v. 261, n. 1-2, p. 3-18, 2010.
- ALI, K.; IQBAL, J.; JAN, T.; AHMAD, I.; WAN, D.; BAHADUR, A.; IQBAL, S. Synthesis of CuFe₂O₄-ZnO nanocomposites with enhanced electromagnetic wave absorption properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 705, p. 559-565, 2017.
- ANANDAN, S.; SELVAMANI, T.; PRASAD, G. G.; ASIRI, A. M.; WU, J. J. Magnetic and catalytic properties of inverse spinel CuFe₂O₄ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 432, p. 437-443, 2017.
- APRIANDANU, D.O.B.; YULIZAR, Y. Tinospora crispa leaves extract for the simple preparation method of CuO nanoparticles and its characterization. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 20, p. 100401, 2019.
- ARAÚJO, D. S.; DINIZ, V. C. S.; TORQUATO, R. A.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação gap óptico do TiO₂ obtido pelo método Pechini: influência da variação das fases anatásio-rutilo. **Revista Matéria**, v. 23, n. 1, 2018.
- ARIFIN, M. N.; KARIM, K. M. R.; ABDULLAH, H.; KHAN, M. R. Synthesis of titania doped copper ferrite photocatalyst and its photoactivity towards methylene blue degradation under visible light irradiation. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 14, n. 1, p. 219-227, 2019.
- ATLA, S. B.; LIN, W.; CHIEN, T.; TSENG, M.; SHU, J.; CHEN, C.; CHEN, C. Fabrication of Fe₃O₄/ZnO magnetite core shell and its application in photocatalysis using sunlight. **Materials Chemistry and Physics**, v. 216, p. 380-386, 2018.
- BAPTISTTELLA, A. M. S.; MADEIRA, V. S.; ARAUJO, C. M. B.; RODRIGUES, G.; SILVA NETO, J. S.; ABREU, R. E. L. The effect of operating conditions on iron oxides production—kinetics mechanism and final products characteristics. **Materials Research Express**, v. 6, n. 4, p. 045029, 2019.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BEN, Y.; FU, C.; HU, M.; LIU, L.; WONG, M. H.; ZHENG, C. Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: a review. **Environ mental research**, v. 169, p. 483-493, 2019.

BONYASI, R.; GHOLINEJAD, M.; SAADATI, F.; NÁJERA, C. Copper ferrite nanoparticle modified starch as a highly recoverable catalyst for room temperature click chemistry: multicomponent synthesis of 1, 2, 3-triazoles in water. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 3078-3086, 2018.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CAHINO, Arthur Marinho. **Caracterização e avaliação do catalisador ZnO/CuO na degradação do azul de metileno utilizando a fotocatalise solar**. Dissertação de Mestrado. João Pessoa, PB: UFPB, 2019.

CAHINO, A. M.; LOUREIRO, R. G.; DANTAS, J.; MADEIRA, V. S.; FERNANDES, P. C. R. Characterization and evaluation of ZnO/CuO catalyst in the degradation of methylene blue using solar radiation. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 13628-13636, 2019.

COSTA, Jacqueline Moraes. **Avaliação das propriedades fotocatalíticas e antimicrobianas da solução sólida (Mg, Zn)₂SnO₄ obtida pelo método de Pechini modificado**. Tese de Doutorado. João Pessoa, PB: UFPB, 2019.

DAS, A.; WARY, R. R.; NAIR, R. G. Mn-doped ZnO: Role of morphological evolution on enhanced photocatalytic performance. **Energy Reports**, v. 6, p. 737-741, 2020.

DAVARI, N.; FARHADIAN, M.; NAZAR, A. R. S.; HOMAYOONFAL, M. Degradation of diphenhydramine by the photocatalysts of ZnO/Fe₂O₃ and TiO₂/Fe₂O₃ based on clinoptilolite: Structural and operational comparison. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5707-5720, 2017.

DIAS, F. F.; OLIVEIRA, A. A. S.; ARCANJO, A. P.; MOURA, F. C. C.; PACHECO, J. G. A. Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 136-142, 2016.

DING, Y.; ZHU, L.; WANG, N.; TANG, H. Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic CuFe₂O₄ as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 153-162, 2013.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. **Desalination**, v. 252, n. 1-3, p. 46-52, 2010.

FIGLIAREZZA, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Gestão, Educação e Tecnologia Digital**, V. 18, n.1, p. 79-91, 2014.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FRANÇA, Marcela D. **Degradação de paracetamol empregando Tecnologia Oxidativa Avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar.** Dissertação de Mestrado. Uberlândia, MG: UFU, 2011.

GAO, J.; WU, S.; HAN, Y.; TAN, F.; SHI, Y.; LIU, M.; LI, X. 3D mesoporous CuFe_2O_4 as a catalyst for photo-Fenton removal of sulfonamide antibiotics at near neutral pH. **Journal of colloid and interface science**, v. 524, p. 409-416, 2018.

GHOLAMI, P.; DINPAZHOH, L.; KHATAEE, A.; HASSANI, A.; BHATNAGAR, A. Facile hydrothermal synthesis of novel Fe-Cu layered double hydroxide/biochar nanocomposite with enhanced sonocatalytic activity for degradation of cefazolin sodium. **Journal of hazardous materials**, 2019.

GHUMARE, A. B.; MANE, M. L.; SHIRSATH, S. E.; & LOHAR, K. S. Role of pH and Sintering Temperature on the Properties of Tetragonal-Cubic Phases Composed Copper Ferrite Nanoparticles. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 28, n. 6, p. 2612-2619, 2018.

GOLSHAN, M.; KAKAVANDI, B.; AHMADI, M.; AZIZI, M. Photocatalytic activation of peroxy monosulfate by TiO_2 anchored on copper ferrite ($\text{TiO}_2@ \text{CuFe}_2\text{O}_4$) into 2, 4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway. **Journal of hazardous materials**, v. 359, p. 325-337, 2018.

GUO, X.; FENG, C.; ZHANG, J.; TIAN, C.; LIU, J. Role of dams in the phase transfer of antibiotics in an urban river receiving wastewater treatment plant effluent. **Science of the Total Environment**, v. 607, p. 1173-1179, 2017.

GURKAN, Y. Y.; TURKTEN, N.; HATIPOGLU, A.; CINAR, Z. Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO_2 under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 113-124, 2012.

HAFEEZ, Y. H.; LAKHERA, S. K.; KARTHIK, P.; ANPO, M.; NEPPOLIAN, B. Facile construction of ternary $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ nanocomposite supported reduced graphene oxide (rGO) photocatalysts for the efficient hydrogen production. **Applied Surface Science**, v. 449, p. 772-779, 2018.

HAJALILOU, A.; MAZLAN, S. A. A review on preparation techniques for synthesis of nanocrystalline soft magnetic ferrites and investigation on the effects of microstructure features on magnetic properties. **Applied Physics A**, v. 122, n. 7, p. 680, 2016.

HARISH, S.; ARCHANA, J.; SABARINATHAN, M.; NAVANEETHAN, M.; NISHA, K. D.; PONNUSAMY, S.; MUTHMIZHCHELVAN, C.; IKEDA, H.; ASWAL, D. K.; HAYAKAWA, Y. Controlled structural and compositional characteristic of visible light active ZnO/CuO photocatalyst for the degradation of organic pollutant. **Applied Surface Science**, v. 418, p. 103-112, 2017.

HE, G.; CAI, J. H.; NI, G. ZnO thin films prepared by a modified water-based Pechini method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 110, n. 1, p. 110-114, 2008.

HOA, P. T. T.; DUONG, N. P.; LOAN, T. T.; ANH, L. N.; HONG, N. M. Gas sensing properties of CuFe_2O_4 nanoparticles prepared by spray co-precipitation method. **Vietnam Journal of Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 32-38, 2019.

HU, P.; CHEAN, C.; SONG, J.; TANG, Z. Efficient visible-light photocatalysis of ZIF-derived mesoporous $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposite prepared by a two-step calcination method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 77, p. 40-49, 2018.

ISSA, B.; OBAIDAT, I.; ALBISS, B.; HAIK, Y. Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications. **International journal of molecular sciences**, v. 14, n. 11, p. 21266-21305, 2013.

JIAO, H.; JIAO, G.; WANG, J. Preparation and magnetic properties of CuFe_2O_4 nanoparticles. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 43, n. 2, p. 131-134, 2013.

KAMBLE, A. S.; SINHA, B. B.; CHUNG, K.; GIL, M. G.; BURUNGAL, V.; PARK, C.-J.; KIM, J. H.; PATIL, P. S. Effect of hydroxide anion generating agents on growth and properties of ZnO nanorod arrays. **Electrochimica Acta**, v. 149, p. 386-393, 2014.

KAMEL ATTAR KAR, M.; FAZAELI, R.; MANTEGHI, F.; GHAHARI, M. Structural, Optical, and Isothermic Studies of CuFe_2O_4 and Zn-Doped CuFe_2O_4 Nanoferrite as a Magnetic Catalyst for Photocatalytic Degradation of Direct Red 264 Under Visible Light Irradiation. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 38, n. 4, p. 13109, 2019.

KARUNAKARAN, C.; VINAYAGAMOORTHY, P.; JAYABHARATHI, J. CuFe_2O_4 -encapsulated ZnO nanoplates: magnetically retrievable biocidal photocatalyst. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 17, n. 7, p. 4489-4497, 2017.

KLEYWEGT, S.; PAYNE, M.; NG, F.; FLETCHER, T. Environmental loadings of active pharmaceutical ingredients from manufacturing facilities in Canada. **Science of The Total Environment**, v. 646, p. 257-264, 2019.

KÖFERSTEIN, R.; WALTHER, T.; HESSE, D.; EBBINGHAUS, S. G. Crystallite-growth, phase transition, magnetic properties, and sintering behaviour of nano- CuFe_2O_4 powders prepared by a combustion-like process. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 213, p. 57-64, 2014.

KOMBAIAH, K.; VIJAYA, J. J.; KENNEDY, L. J.; BOUOUDINA, M.; AL-NAJAR, B. Conventional and microwave combustion synthesis of optomagnetic CuFe_2O_4 nanoparticles for hyperthermia studies. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 115, p. 162-171, 2018.

KOVALAKOVA, P.; CIZMAS, L.; MCDONALD, T. J.; MARSALEK, B.; FENG, M.; SHARMA, V. K. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. **Chemosphere**, p. 126351, 2020.

LI, L.; WEI, D.; WEI, G.; DU, Y. Transformation of cefazolin during chlorination process: Products, mechanism and genotoxicity assessment. **Journal of hazardous materials**, v. 262, p. 48-54, 2013.

LI, Z.; GUO, C.; LYU, J.; HU, Z.; GE, M. Tetracycline degradation by persulfate activated with magnetic Cu/CuFe₂O₄ composite: Efficiency, stability, mechanism and degradation pathway. **Journal of hazardous materials**, v. 373, p. 85-96, 2019.

LIU, K.; QUIN, Y.; MUHAMMAD, Y.; ZHU, Y.; TANG, R.; CHEN, N.; SHI, H.; ZHANG, H.; TONG, Z.; YU, B. Effect of Fe₃O₄ content and microwave reaction time on the properties of Fe₃O₄/ZnO magnetic nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 781, p. 790-799, 2019.

LIU, X.; LI, X.; LIU, X.; HE, S.; JIN, J.; MENG, H. Green preparation of Ag-ZnO-rGO nanoparticles for efficient adsorption and photodegradation activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 584, p. 124011, 2020.

LIU, Y.; YU, L.; HU, Y.; GUO, C.; ZHANG, F.; LOU, X. W. D. A magnetically separable photocatalyst based on nest-like γ -Fe₂O₃/ZnO double-shelled hollow structures with enhanced photocatalytic activity. **Nanoscale**, v. 4, n. 1, p. 183-187, 2012.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 61, n. 1, p. 1-7, 2011.

LU, C.; BAO, Z.; QIN, C.; DAI, L.; ZHU, A. Facile fabrication of heterostructured cubic-CuFe₂O₄/ZnO nanofibers (c-CFZs) with enhanced visible-light photocatalytic activity and magnetic separation. **RSC advances**, v. 6, n. 111, p. 110155-110163, 2016.

MALEKI, A.; HAJIZADEH, Z.; SALEHI, P. Mesoporous halloysite nanotubes modified by CuFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles and study of its application as a novel and efficient heterogeneous catalyst in the synthesis of pyrazolopyridine derivatives. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-8, 2019.

MANIKANDAN, V.; VANITHA, A.; KUMAR, E. R.; CHANDRASEKARAN, J. Effect of sintering temperature on Structural and Dielectric properties of Sn substituted CuFe₂O₄ Nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 423, p. 250-255, 2017.

MASUNGA, N.; MMELESI, O. K.; KEFENI, K. K.; MAMBA, B. B. Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis, magnetic properties and application in water treatment: Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 103179, 2019.

MIRANDA, L. D.; BELLATO, C. R.; FONTES, M. P.; DE ALMEIDA, M. F.; MILAGRES, J. L.; MINIM, L. A. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 88-97, 2014.

NAÇÕES UNIDAS- **Nações Unidas Brasil**- Doenças resistentes a medicamentos poderão causar 10 milhões de morte por ano no mundo. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/doencas-resistentes-a-medicamentos-poderao-causar-10-milhoes-de-mortes-por-ano-no-mundo/>>. Acesso em: 15 de janeiro de 2020.

NAÇÕES UNIDAS- **Nações Unidas Brasil**- Poluição provoca evolução de bactérias resistentes a remédios revela ONU. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/poluicao-provoca-evolucao-de-bacterias-resistentes-a-remedios-revela-onu-meio-ambiente/>>. Acesso em: 12 de janeiro de 2020.

NAJMODDIN, N.; BEITOLLAHI, A.; KAVAS, H.; MOHSENI, S. M.; REZAIE, H.; ÅKERMAN, J.; TOPRAK, M. S. XRD cation distribution and magnetic properties of mesoporous Zn-substituted CuFe_2O_4 . **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 3619-3625, 2014.

NASSAR, M. Y.; ALI, A. A.; AMIN, A. S. A facile Pechini sol-gel synthesis of $\text{TiO}_2/\text{Zn}_2\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{C}$ nanocomposite: an efficient catalyst for the photocatalytic degradation of Orange G textile dye. **RSC Advances**, v. 7, n. 48, p. 30411-30421, 2017.

OLIVEIRA, André Luiz Menezes de. **Síntese e Caracterização de pós e filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$** . Tese de Doutorado. João Pessoa: PB, UFPB, 2013.

OZGUR, U.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHICOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S-J.; MORKOÇ, H. A. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of applied physics**, v. 98, n. 4, p. 11, 2015.

PARMEKAR, M. V.; SALKER, A. V. An incredible magnetic $\text{Pd}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ catalyst for low-temperature aqueous Suzuki-Miyaura coupling. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 21, n. 11, p. 220, 2019.

PAVITHRADEVI, S.; SURIYANARAYANAN, N.; BOOBALAN, T. Synthesis, structural, dielectric and magnetic properties of polyol assisted copper ferrite nano particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, p. 137-143, 2017.

PECHINI, M.P. **Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor**. *US Patent 3.330.697*, 11 jul 1967.

PONHAN, W.; MAENSIRI, S. Fabrication and magnetic properties of electrospun copper ferrite (CuFe_2O_4) nanofibers. **Solid State Sciences**, v. 11, n. 2, p. 479-484, 2009.

QUESADA, H. B.; BAPTISTA, A. T. A.; CUSIOLI, L. F.; SEIBERT, D.; BEZERRA, C. O.; BERGAMASCO, R. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. **Chemosphere**, 2019.

RECHELO, B. S.; KOGAWA, A. C.; SALGADO, H. R. N. Quantitative analysis of cefazolin sodium in lyophilized powder by infrared spectrophotometry: Green, low cost, fast and effective. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 208, p. 157-161, 2018.

SAMARGHANDI, M. R.; RAHMANI, A.; ASGARI, G.; AHMADIDOOST, G.; DARGAHI, A. Photocatalytic removal of cefazolin from aqueous solution by AC prepared from mango seed+ ZnO under uv irradiation. **Global Nest Journal**, v. 20, n. 2, p. 399-407, 2018.

SAMARGHANDI, M. R.; RAHMANI, A.; ASGARI, G.; DARGAHI, A.; AHMADIDOOST, G. Photocatalytic Role of Zinc Oxide Nanoparticles on Synthetic Activated Carbon to Remove Antibiotic from Aquatic Environment. **Archives of Hygiene Sciences Volume**, v. 6, n. 4, 2017.

SAMPAIO, M. J.; LIMA, M. J.; BAPTISTA, D. L.; SILVA, A. M.; SILVA, C. G.; FARIA, J. L. Ag-loaded ZnO materials for photocatalytic water treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 95-102, 2017.

SÁNCHEZ, C.; DORIA, J.; PAUCAR, C.; HERNANDEZ, M.; MÓSKUERA, A.; RODRÍGUEZ, J. E.; GÓMEZ A.; BACA, E.; MÓRAN, O. Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini). **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 17, p. 3679-3684, 2010.

SARAVANAN, R.; KARTHIKEYAN, S.; GUPTA, V. K.; SEKARAN, G.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 91-98, 2013.

SELIMA, S. S.; KHAIRY, M.; MOUSA, M. A. Comparative studies on the impact of synthesis methods on structural, optical, magnetic and catalytic properties of CuFe₂O₄. **Ceramics International**, v. 45, n. 5, p. 6535-6540, 2019.

SERNA-GALVIS, E. A.; FERRARO, F.; SILVA-AGREDO, J.; TORRES-PALMA, R. A. Degradation of highly consumed fluoroquinolones, penicillins and cephalosporins in distilled water and simulated hospital wastewater by UV₂₅₄ and UV₂₅₄/persulfate processes. **Water research**, v. 122, p. 128-138, 2017.

SEZGIN, N.; SAHIN, M.; YALCIN, A.; KOSEOGLU, Y. Synthesis, characterization and the heavy metal removal efficiency of MFe₂O₄ (M= Ni, Cu) nanoparticles. **Ekoloji**, v. 22, n. 89, p. 89-96, 2013.

SHAO, D.; SUN, H.; XIN, G.; LIAN, J.; SAWYER, S. High quality ZnO–TiO₂ core–shell nanowires for efficient ultraviolet sensing. **Applied surface science**, v. 314, p. 872-876, 2014.

SHARMA, R.; BANSAL, S.; SONALSINGHAL. Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferritas (MFe₂O₄) by incorporating different cations (M=Cu, Zn, Ni and Co) in the structure. **Rsc Advances**, v. 5, n. 8, p. 6006-6018, 2015.

SHOKRI, M.; ISAPOUR, G.; BEHNAJADY, M. A.; DOROSTI, S. A comparative study of photocatalytic degradation of the antibiotic cefazolin by suspended and immobilized TiO₂ nanoparticles. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 27, p. 12874-12881, 2016.

SOTO-ARREOLA, A; HUERTA-FLORES, A. M.; MORA-HERNÁNDEZ, J. M.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M. Improved photocatalytic activity for water splitting over MFe₂O₄–ZnO (M= Cu and Ni) type-II heterostructures. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 364, p. 433-442, 2018.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. Physisorption of gases, with special reference

to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

WANG, J.; HE, B.; YAN, D.; HU, X. Implementing ecopharmacovigilance (EPV) from a pharmacy perspective: A focus on non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Science of the Total Environment**, v. 603, p. 772-784, 2017.

WANG, J.; ZHUAN, R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: an overview. **Science of The Total Environment**, v. 701, p. 135023, 2020.

WANG, P.; HE, Y.; HUANG, C. Reactions of tetracycline antibiotics with chlorine dioxide and free chlorine. **water research**, v. 45, n. 4, p. 1838-1846, 2011.

WOOD, D.L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, p.31-44, 1972.

WU, W.; ZHANG, S.; XIAO, X.; ZHOU, J.; REN, F.; SUN, L.; JIANG, C. Controllable synthesis, magnetic properties, and enhanced photocatalytic activity of spindle-like mesoporous α -Fe₂O₃/ZnO core-shell heterostructures. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 7, p. 3602-3609, 2012.

XIAO, Y.; SONG, X.; LIU, Z.; LI, R.; ZHAO, X.; HUANG, Y. Photocatalytic removal of cefazolin using Ag₃PO₄/BiOBr under visible light and optimization of parameters by response surface methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 45, p. 248-256, 2016.

YANG, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; WANG, C.; LIU, S.; SUN, P.; WANG, L.; LIU, Y. Heterostructured TiO₂/WO₃ porous microspheres: preparation, characterization and photocatalytic properties. **Catalysis today**, v. 201, p. 195-202, 2013.

YE, P.; WU, D.; WANG, M.; WEI, Y.; XU, A.; LI, X. Coating magnetic CuFe₂O₄ nanoparticles with OMS-2 for enhanced degradation of organic pollutants via peroxymonosulfate activation. **Applied Surface Science**, v. 428, p. 131-139, 2018.

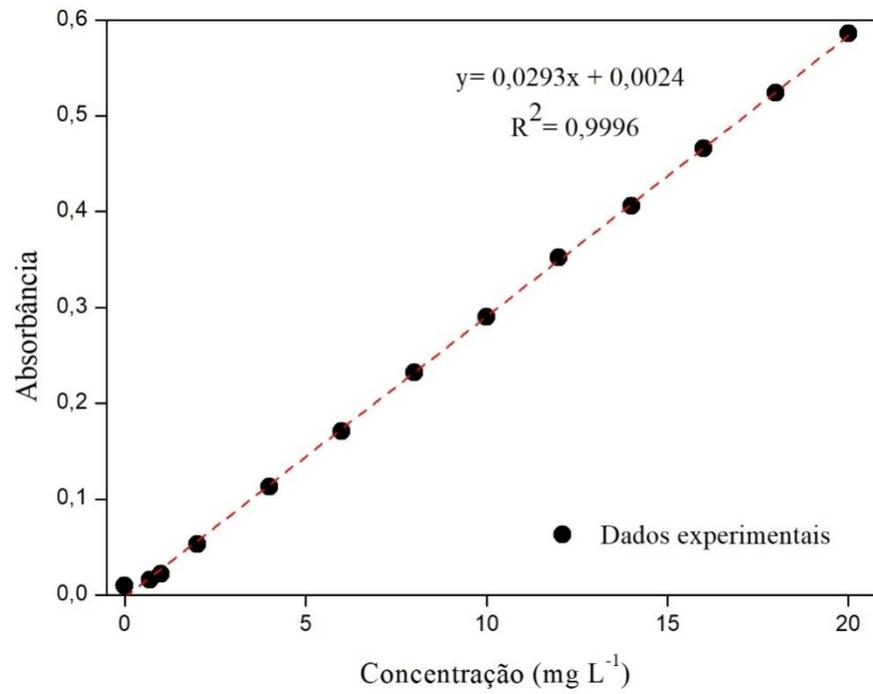
ZHANG, J.; MENG, J.; LI, Y.; HU, C. Investigation of the toxic functional group of cephalosporins by zebrafish embryo toxicity test. **Archiv der Pharmazie**, v. 343, n. 10, p. 553-560, 2010.

ZHANG, P.; YU, B.; ZHANG, L. Mechanism of oxygen releasing of copper ferrite in the formation of the corresponding oxygen-deficient compound. **Science in China Series B: Chemistry**, v. 52, n. 1, p. 101, 2009.

ZHAO, Y.; LIN, C.; BI, H.; LIU, Y.; YAN, Q. Magnetically separable CuFe₂O₄/AgBr composite photocatalysts: Preparation, characterization, photocatalytic activity and photocatalytic mechanism under visible light. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 701-707, 2017.

APÊNDICE A- DADOS DO FÁRMACO CEFAZOLINA SÓDICA

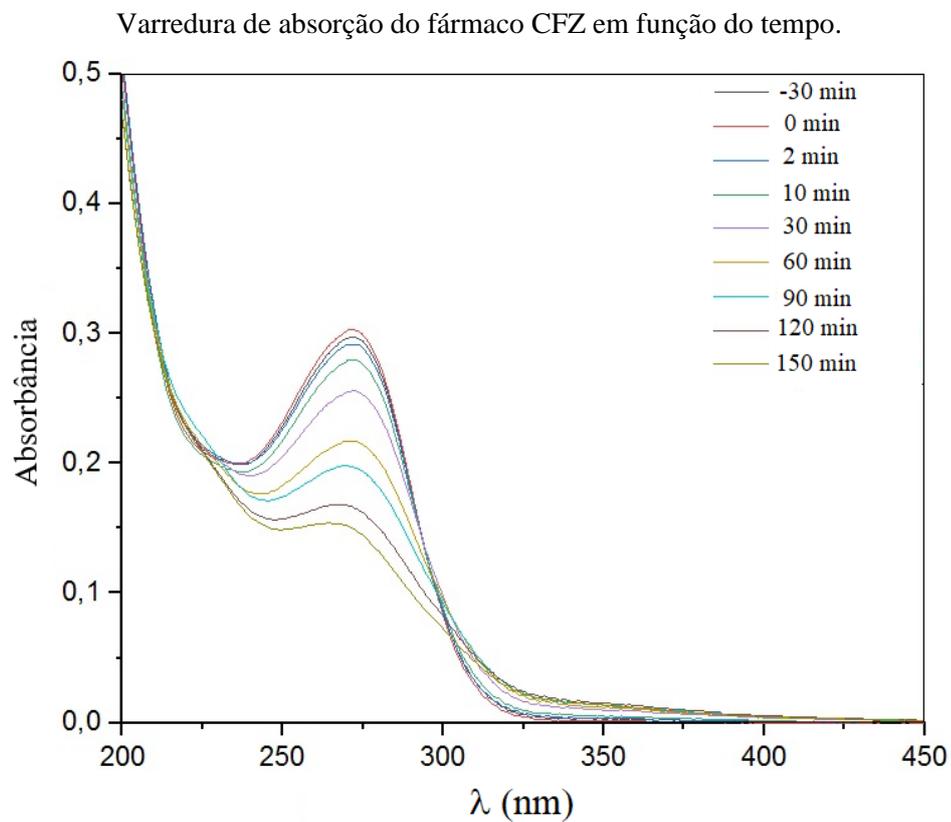
Curva de calibração do fármaco cefazolina sódica.



Fonte: A autora (2019).

APÊNDICE B- VARREDURA DE ABSORÇÃO DO FÁRMACO CEFAZOLINA SÓDICA (CFZ)

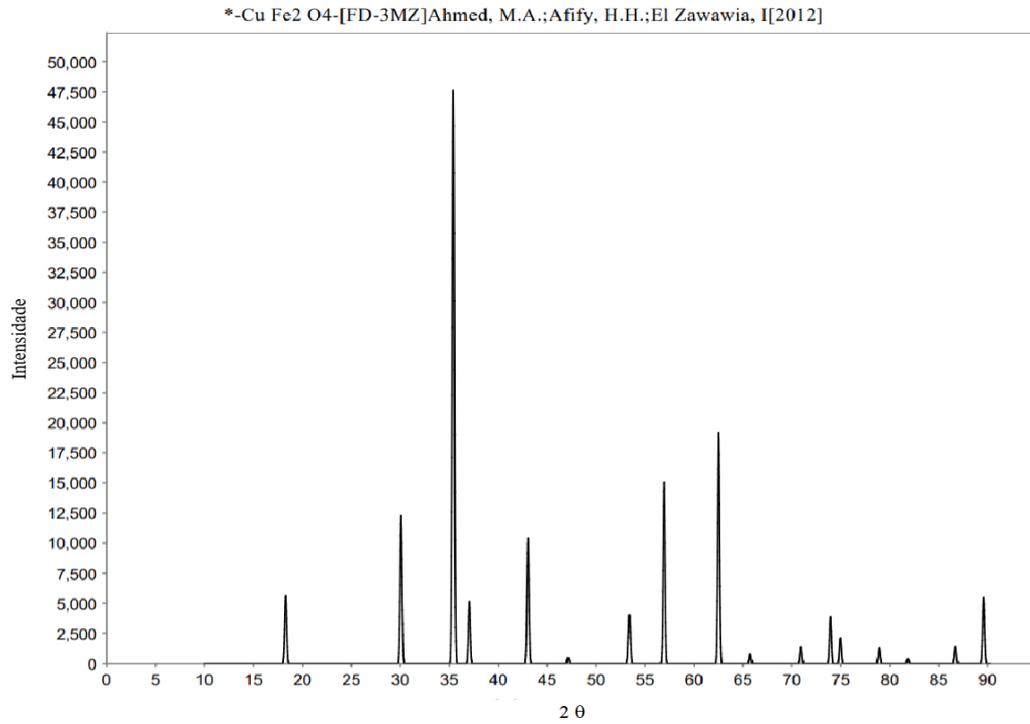
Na Figura 29 são apresentadas as curvas de varredura de absorção do fármaco CFZ durante o processo de fotocatalise heterogênea, sob as condições 10 mg L^{-1} de CFZ, pH 6 e $0,25 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador. É possível observar que o pico de máxima absorção em 272 nm diminui ao longo do tempo e que provavelmente não houve formação de um composto intermediário não removido ao fim da reação.



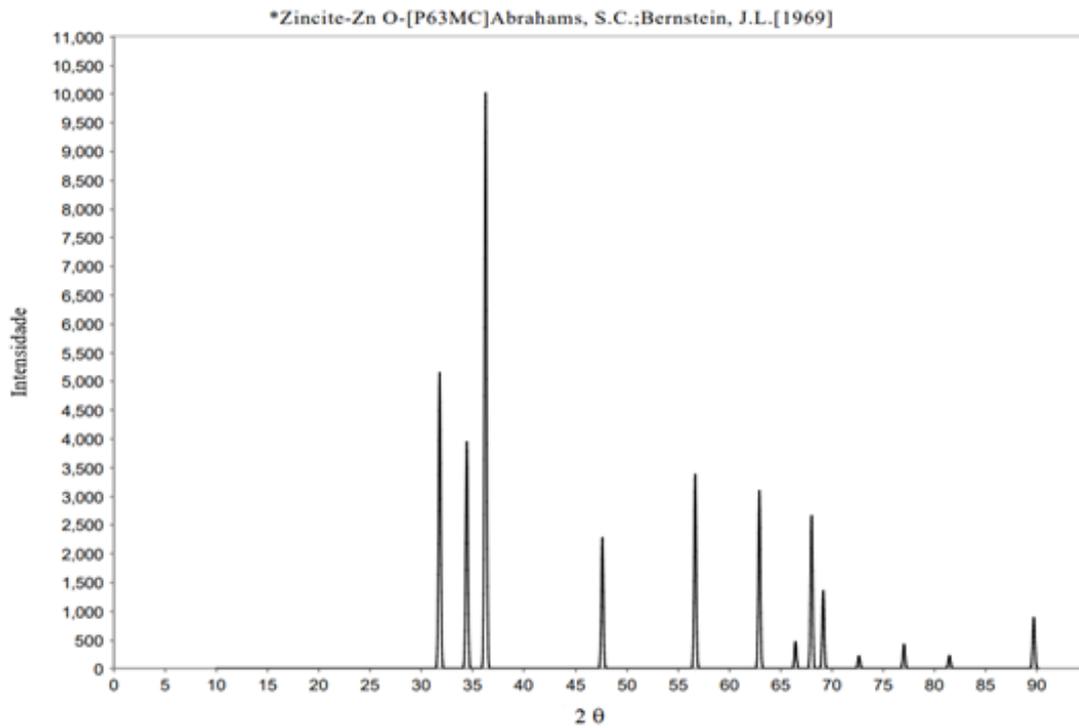
Fonte: A Autora (2019).

ANEXO A- PADRÕES ICSDFichas dos padrões: (a) CuFe_2O_4 , (b) ZnO e (c) CuO .

(a)



(b)



(c)

