UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

AMANDA LYS MATOS DOS SANTOS MELO

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE PROPILPARABENO ATRAVÉS DE FOTOCATÁLISE UTILIZANDO COMPÓSITO DE TiO_2/Fe_3O_4

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL
NOVEMBRO DE 2022

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE PROPILPARABENO ATRAVÉS DE FOTOCATÁLISE UTILIZANDO COMPÓSITO DE TiO_2/Fe_3O_4

AMANDA LYS MATOS DOS SANTOS MELO

ORIENTADORA: PROFª. Drª. ROSANE MARIA PESSOA BETÂNIO OLIVEIRA

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL
NOVEMBRO DE 2022

"ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE PROPILPARABENO ATRAVÉS DE FOTOCATÁLISE UTILIZANDO COMPÓSITO DE TiO2/Fe3O4"

Amanda Lys Matos dos Santos Melo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Profa. Dra. Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

Profa. Dra. Helenice Leite Garcia

Prof. Dr. Mario Ernesto Giroldo Valerio

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Novembro/2022

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Melo, Amanda Lys Matos dos Santos
M528e Estudo da degradação de propilparabeno através de fotocatálise utilizando compósito de TiO_2/Fe_3O_4 / Amanda Lys Matos dos Santos Melo ; orientadora Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira. - São Cristóvão, 2023.
66 f. : il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2023.

1. Catalisadores. 2. Resíduos industriais. 3. Catálise. I. Oliveira, Rosane Maria Pessoa Betânio orient. II. Título.

CDU 66.017

“É justo que muito custe o que muito vale.”

Santa Teresa D'ávila

Dedico este trabalho à minha filha Olívia Lys e ao meu esposo Filipe Duarte, por todo amor e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as oportunidades de estudo colocadas em meu caminho e agora por mais essa oportunidade, que além de me incentivar como estudante e pesquisadora científica me fez crescer em tantos outros aspectos. A Deus e toda a espiritualidade que me inspira e me guarda em cada passo dado, minha gratidão.

Agradeço a Universidade Federal de Sergipe pelo acolhimento e por ser um lugar que me proporcionou tamanho crescimento acadêmico. Agradeço à minha orientadora Professora Dr. Rosane Maria Pessoa Betânia Oliveira pela paciência, pelos aprendizados e conversas de aconselhamento. Ao grupo de pesquisa Tecmat e todos os seus integrantes pela energia, conversas, reuniões e parceria. À coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, possibilitando assim o desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço ao meu Porto Seguro, meu esposo e parceiro de vida Filipe da Silva Duarte, por nunca soltar a minha mão, por me incentivar diariamente, por me entender nas dificuldades e por lutar todos os dias pela nossa evolução.

À minha filha Olívia Lys Matos Duarte, por ser minha fonte diária de inspiração, de força e perseverança. Pelo amor incondicional que faz elevar a minha alma e me faz insistir e persistir mesmo quando as coisas parecem ser difíceis ou impossíveis.

Agradeço a toda minha família e amigos que torcem pelo meu crescimento, felicidade e sucesso. Pelas palavras de incentivo que com toda certeza foram um gás de ânimo nos momentos de aflição. Agradeço em especial ao meu cunhado, José Leandro da Silva Duarte, por tamanha ajuda e apoio no desenvolvimento desse trabalho, por todo conhecimento compartilhado e aconselhamento.

RESUMO

Com a expansão populacional e industrial, diversos poluentes estão aumentando sua presença nos corpos hídricos. Dentre esses poluentes, os denominados poluentes emergentes apresentam baixa eficiência de remoção por tratamentos convencionais, apresentando alto potencial de toxicidade. Diante disso, tecnologias estão sendo aprimoradas ou desenvolvidas para o tratamento de água, como os processos oxidativos avançados (POAs). Como exemplo de POA, a fotocatálise heterogênea baseada em semicondutores é considerada uma alternativa promissora para combater poluentes emergentes, através da qual uma grande variedade de compostos pode ser completamente mineralizada. Neste contexto, este trabalho realizou um estudo do processo de fotocatálise heterogênea utilizando TiO_2 e o compósito TiO_2/Fe_3O_4 como catalisadores para realizar a degradação do poluente propilparabeno. A utilização do semicondutor TiO_2 justifica-se por sua alta eficiência em processos fotocatalíticos, enquanto a escolha do compósito TiO_2/Fe_3O_4 como catalisador foi proposta no trabalho devido à influência esperada do material ferromagnético na estrutura final do compósito. Os fotocatalisadores produzidos foram caracterizados por DRX, MEV e FTIR. O compósito obtido apresentou as fases cristalinas predominantes anatase e magnetita, bem como atividade fotocatalítica. A eficiência dos materiais foi determinada sob irradiação ultravioleta através da degradação do propilparabeno, em que a maior eficiência foi obtida com o compósito de 80,83% (20 ppm) e para TiO_2 puro foi de 94,52% (5 ppm) de degradação do propilparabeno. Os sólidos presentes nas soluções tratadas com o compósito TiO_2/Fe_3O_4 foram removidos por indução de campo magnético. Esses resultados corroboram para o benefício de utilizar o compósito proposto como uma alternativa valiosa a um fotocatalisador de alta eficácia para degradação de poluentes emergentes, como o propilparabeno.

Palavras-chave: Compósito Magnético; Tratamento de Efluentes; Propilparabeno; Fotocatálise.

ABSTRACT

With population and industrial expansion, several pollutants are increasing their presence in water bodies. Among these pollutants, the so-called emerging pollutants have low removal efficiency by conventional treatments, presenting a high potential for toxicity. In view of this, technologies are being improved or developed for water treatment, such as advanced oxidative processes (AOPs). As an example of AOP, heterogeneous photocatalysis based on semiconductors is considered a promising alternative to combat emerging pollutants, where a wide variety of compounds can be completely mineralized. In this context, this work carries out a study of the heterogeneous photocatalysis process using TiO_2 and the composite TiO_2/Fe_3O_4as catalysts in order to perform the degradation of the pollutant Propylparaben. The use of the TiO_2 semiconductor is justified by its high efficiency in photocatalytic processes, while the choice of the TiO_2/Fe_3O_4composite as catalyst is proposed in the work due to the expected influence of the iron magnetic material on the final structure of the composite. The photocatalysts produced were characterized by XRD, SEM and FTIR. The composite obtained showed the predominant crystalline phases anatase and magnetite, as well as photocatalytic activity. The materials efficiency was determined under ultraviolet irradiation through the degradation of propylparaben, in which the highest efficiency was obtained with the composite was 80.83% (20 ppm) and for pure TiO_2 it was 94.52% (5 ppm) degradation of propylparaben. The solids present in the solutions treated with the TiO_2/Fe_3O_4 composite were removed by magnetic field induction. These findings corroborate the benefit of using the proposed composite as a valuable alternative to a highly effective photocatalyst for the degradation of emerging pollutants, such as propylparaben.

Keywords: magnetic composite; wastewater treatment; propylparaben; photocatalysis.

LISTA DE IMAGENS E QUADROS

Figura 1: (a): Estrutura Molecular do Propilparabeno; (b): Modelo molecular tridimensional do Propilparabeno. 19
Figura 2. Estruturas cristalinas do TiO_2: a) Anatase, b) Rutile e c) Brookita. 26
Figura 3. Estrutura cristalina da magnetita 27
Figura 4: Difratograma do dióxido de titânio sintetizado. 35
Figura 5: Fotomicrografias do dióxido de titânio sintetizado em (a) ~1000x, (b) ~5000x, (c) ~7000x. 36
Figura 6: Espectro na região do infravermelho (400 – 4000 cm^{-1}) do dióxido de titânio (TiO_2) sintetizado. 37
Figura 7: Difratograma da magnetita sintetizada 38
Figura 8: Fotomicrografias da magnetita sintetizada em (a) ~1000x, (b) ~5000x, (c) ~7000x. 39
Figura 9: Espectro na região do infravermelho (400 – 4000 cm^{-1})da magnetita (Fe_3O_4) sintetizado 40
Figura 10: Difratograma do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizado 40
Figura 11: Difratograma do TiO_2, da Fe_3O_4 e do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizados. 41
Figura 12: Fotomicrografias do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizado em (a) ~1000x, (b) ~5000x, (c) ~7000x. 42
Figura 13: Espectro na região do infravermelho (400 – 4000 cm^{-1}) do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizado. 42
Figura 14. Espectros na região do infravermelho do TiO_2, Fe_3O_4 e do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizados. 43
Figura 15. Espectros de absorbância da solução de Propilparabeno 5 ppm durante as reações de fotocatálise empregando 0.20g de TiO_2. 44
Figura 16. Espectros de absorbância da solução de Propilparabeno 10 ppm durante as reações de fotocatálise empregando 0.20g de TiO_2. 44
Figura 17. Espectros de absorbância da solução de Propilparabeno 20 ppm durante as reações de fotocatálise empregando 0.20g de TiO_2 45
Figura 18. Espectros de absorbância da solução de Propilparabeno 5 ppm durante as reações de fotocatálise empregando 0.20g de TiO_2/Fe_3O_4 45
Figura 19. Espectros de absorbância da solução de Propilparabeno 10 ppm durante as reações de fotocatálise empregando 0.20g de TiO_2/Fe_3O_4. 46

Figura 20. Espectros de absorbância da solução de Propilparabeno 20 ppm durante as reações de fotocatálise empregando 0.20g de TiO_2/Fe_3O_4. 46
Figura 21. Curvas de remoção de Propilparabeno pelas reações de fotocatálise empregando 0.20g de TiO_2. 47
Figura 22. Curvas de remoção de Propilparabeno 20 ppm durante as reações de fotocatálise empregando 0.20g de TiO_2/Fe_3O_4. 47
Figura 23. Curva de remoção de propilparabeno pela reação de controle no escuro. ... 48
Figura 24. Espectros de absorbância da solução de Propilparabeno 20 ppm durante a reação de controle no escuro empregando 0.20g de TiO_2/Fe_3O_4. 48
Figura 25. Sugestão do mecanismo primário de formação de produtos catalisadores pelo compósito magnético sob radiação UV 50
Figura 26. Sugestão de mecanismo secundário de formação de produtos catalisadores pelo compósito magnético sob radiação UV 51
Figura 27 Sugestão de mecanismo de degradação do Propilparabeno pelo compósito TiO_2/Fe_3O_4 como catalisador em um sistema de fotocatálise. 52

Quadro 1. Agentes oxidantes mais comuns e seu potencial de oxidação.....21

Quadro 2: Resumo de características dos reagentes utilizados.....30

Quadro 3: Etapas realizadas para os testes fotocatalíticos.....35

Quadro 4: Tamanho médio do cristalito do TiO_2, da Fe_3O_4 e do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizados 42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14
2. OBJETIVOS 16
2.1 Objetivo geral 16
2.2 Objetivos específicos 16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 17
3.1 Efluentes: poluição e tratamento 17
3.2 Poluentes emergentes 18
3.2.1 Propilparabeno 20
3.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs) 21
3.4 Fotocatálise heterogênea 23
3.5 Dióxido de titânio 25
3.6 Magnetita 27
3.7 Utilização da magnetita em processos de fotocatálise 29
4. MATERIAIS E MÉTODOS 31
4.1 Reagentes empregados nas sínteses e nas reações 31
4.2.1 Síntese do TiO_2 31
4.1.2 Síntese da Fe_3O_4 32
4.1.3 Preparação do compósito TiO_2/ Fe_3O_4 32
4.3 Caracterizações dos materiais sintetizados 33
4.3.1 Difratometria de Raios X (DRX) 33
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 34
4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 34
4.4 Testes fotocatalíticos 35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 37
5.1 Caracterização do Dióxido de Titânio (TiO_2) sintetizado 37
5.1.1 Difratometria de Raios X do TiO_2 37
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura do TiO_2 38
5.1.3 FTIR do TiO_2 39
5.2 Caracterização da Magnetita (Fe_3O_4) sintetizada 39
5.2.1 Difratometria de Raios X da Fe_3O_4 39
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura da Fe_3O_4 41
5.2.3 FTIR da Fe_3O_4 41

..... 41
5.3 Caracterização do Compósito (TiO_2/Fe_3O_4) sintetizado 42
5.3.1 Difratometria de Raios X do compósito TiO_2/Fe_3O_4 42
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito TiO_2/Fe_3O_4 44
5.3.3 FTIR do compósito TiO_2/Fe_3O_4 45
5.2 Testes fotocatalíticos 46
5.2.1 Mecanismos de formação de produtos fotocatalíticos por compósito magnético 52
5.2.2 A sinergia entre TiO_2 e Óxidos de Ferro como mecanismo secundário para a formação de produtos catalíticos 53
6. CONCLUSÕES 56
REFERÊNCIAS 57

1. INTRODUÇÃO

Considerada como um recurso primordial para sobrevivência das espécies, a água precisa ser preservada [1]. No entanto, alguns fatores contribuem negativamente para que as águas superficiais ou subterrâneas do planeta estejam em condições de poluição, causando ameaças ambientais, por exemplo: industrialização, adensamento populacional, urbanização e atividades agrícolas [2,3]. Devido ao aumento da conscientização global, atualmente existe uma enorme demanda científica em relação à criação de tecnologias eficientes e limpas para reduzir a poluição ambiental causada pelos resíduos gerados pela indústria [4].

Os parabenos são substâncias amplamente utilizadas na indústria como conservante, principalmente em produtos cosméticos. Anualmente, cerca de 8.000 toneladas de parabenos são utilizadas em todo o mundo e essas substâncias acabam no meio ambiente tanto pelo descarte de excedentes de produção quanto no pós-uso de cosméticos [5]. Dentre os parabenos, dois deles são os mais utilizados, o metilparabeno e o propilparabeno [6,7]. Em estudos recentes, os parabenos têm sido caracterizados como poluentes emergentes e têm ganhado grande atenção da comunidade científica devido ao alto potencial de toxicidade aos ecossistemas naturais, como resultado de seu uso crescente e continuado [8,9].

O uso generalizado do propilparabeno levou à sua descoberta em ambientes aquáticos [7,9]. As concentrações são bastante significativas em águas residuais brutas, em lixiviados não tratados e em sedimentos [6,7]. Altas concentrações também foram encontradas na água potável e em águas de corpos hídricos naturais [10].

No cenário ambiental, muitos esforços estão voltados para a remoção, de fato, dos contaminantes presentes na água. No entanto, alguns desses contaminantes não podem ser removidos de forma eficiente por meio de métodos comuns [11,12]. Nesse sentido, para o tratamento de efluentes que possuem produtos químicos muito tóxicos e não biodegradáveis, a fotocatálise heterogênea tem sido apontada como uma opção viável. Um benefício importante desta técnica em relação a outras abordagens é devido à conversão de substâncias químicas nocivas em outras substâncias não tóxicas, como CO_2 e água. Dessa forma, ao invés de ser transportado para outra fase, como nos processos de floculação e adsorção, o poluente é degradado [13].

Na fotocatálise heterogênea, geralmente é utilizado um semicondutor irradiado por luz, o mecanismo é então iniciado pela fotoativação deste fotocatalisador. Nesse processo, os elétrons da banda de valência (BV) do semicondutor são excitados e transferidos para a banda de condução (BC), onde são gerados elétrons em BC e vacâncias em BV. A alta capacidade de degradação das moléculas orgânicas se deve à formação de radicais livres por meio de reações redox, como superóxidos e hidroxilas, sendo essa formação consequência do par elétron/vacância fotogerado [14].

Materiais semicondutores, em sua maioria, contêm altas energias de ativação, que somente sob alta radiação energética, como ultravioleta, apresentam atividade fotocatalítica [14]. Dentre os materiais semicondutores, o dióxido de titânio é considerado o mais promissor para fotocatálise, devido ao fato de possuir maiores estabilidades química e térmica, baixo custo e alto desempenho na mineralização de diversos poluentes [15].

Nesse contexto de fotocatálise, a alternativa de acoplar uma matriz magnética, como óxidos de ferro, ao material catalisador, foi recentemente explorada [16,17]. Tal abordagem tem sido estudada como forma de recuperar o fotocatalisador, após a reação, para ser reutilizado, evitando assim novos materiais poluentes no meio ambiente. A formação do compósito também pode ajudar a evitar a lixiviação do catalisador durante os ciclos de reação. Esse acoplamento funciona acoplando um componente magneticamente ativo aos fotocatalisadores, possibilitando a recuperação do material com auxílio de um campo magnético [17,18].

Portanto, no presente trabalho propõe-se realizar um estudo do processo de fotocatálise heterogênea utilizando compósitos TiO_2/Fe_3O_4 em um processo de fotodegradação de propilparabeno. Para isso, foram realizadas sínteses químicas para obtenção de TiO_2 e Fe_3O_4 e posterior formação do compósito TiO_2/ Fe_3O_4. O desempenho das sínteses foi avaliado através de caracterizações feitas nos materiais obtidos, tais como: difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A eficiência fotocatalítica foi determinada sob irradiação ultravioleta e mensurada através de leituras de absorbância em espectrofotômetro UV/Vis.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência de um sistema de fotocatálise para a degradação de moléculas de propilparabeno, utilizando compósitos de TiO_2/Fe_3O_4 .

2.2 Objetivos específicos

a) Sintetizar o TiO_2 , Fe_3O_4 e compósito TiO_2/Fe_3O_4 ;

b) Caracterizar o TiO_2, Fe_3O_4 e compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizados;

c) Realizar a degradação de moléculas de propilparabeno através do processo de fotocatálise utilizando TiO_2 e compósitoTiO_2/Fe_3O_4 .

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Efluentes: poluição e tratamento

Tendo aproximadamente 70% da superfície coberta por água, o planeta terra é originalmente coberto por uma grande abundância e diversidade natural, em que, em todos os aspectos essa riqueza ambiental é diretamente ligada à água para preservação do equilíbrio e da vida em todos os ecossistemas e espécies. Embora o percentual de água presente na superfície terrestre seja proporcionalmente muito elevado, apenas 3% desse volume é de água potável e menos 1% está realmente disponível para consumo, uma vez que a maior parte dos 3% de água potável diz respeito à água congelada em geleiras polares e neve em montanhas [13].

Uma problemática latente para a conservação da água como recurso natural disponível para a sociedade é a poluição antropológica gerada e despejada sob os corpos hídricos, através do descarte de efluentes. A utilização racional e planejada desse recurso natural pela sociedade, além da adoção de metodologias de tratamento dos efluentes são as maneiras mais efetivas de reduzir o impacto ambiental causado pela humanidade aos corpos hídricos. Esse tratamento dos efluentes pode ser para o simples descarte adequado, ou seja, controlar os níveis de poluição e contaminantes desses efluentes para reduzir o impacto causado por eles ao chegarem nos cursos de água, ou, podem ser para o reuso desse efluente, como água não potável, que pode ser empregada em funcionalidades efetivas, como o meio agrícola, paisagismo, aplicações industriais, limpeza urbana, etc [13,15].

As águas residuais em geral são oriundas de indústrias ou dos centros urbanos. Dessa forma são geralmente divididas em efluentes industriais e efluentes urbanos ou domésticos. Os efluentes são geralmente dotados de suspensão de sólidos contaminantes como coliformes e compostos orgânicos solúveis, que oneram e dificultam o tratamento desses volumes de águas residuais. Os métodos de tratamento adotados em estações de tratamento atualmente, tem uma primeira etapa que parte do princípio de coagulação e adsorção, que fazem uma concentração dos contaminantes presentes no efluente. Após estes processos, o efluente passa por etapas de sedimentação, filtração por membranas e tratamentos químicos com custos elevados e que não garantem a degradação completa dos contaminantes presentes, podendo produzir compostos secundários igualmente tóxicos para o meio ambiente [14].

Nesse sentido, estudos já evidenciaram que diversos contaminantes presentes nos efluentes que chegam às estações de tratamento não são degradados ou removidos completamente pelos métodos convencionais adotados, o que faz com que esses contaminantes atinjam os corpos hídricos e contaminem tanto o meio ambiente como a população que irá fazer uso desse recurso natural novamente de maneira cíclica [7,19].

A utilização de metodologias avançadas para o tratamento de águas residuais é um campo de estudo em constante necessidade de evolução, uma vez que mesmo as tecnologias mais avançadas possuem limitações e não degradam todo e qualquer contaminante, ao passo de que a indústria também está em constante mudança e evolução, produzindo novos contaminantes e em proporções diferentes [20]. Um estudo de Murphy e colaboradores (2016) demonstrou que o modelo de estações de tratamento convencionais não é capaz de remover totalmente microplásticos dos efluentes, que por vezes são tóxicos e acabam sendo levados aos corpos hídricos naturais, nos quais se acumulam e são consumidos ciclicamente pela sociedade.

Estudos já demonstraram que mesmo metodologias que utilizam processos avançados, como a ozonização, não são perfeitamente aplicáveis e que este possui o efeito secundário e aumento à resistência antibiótica, aumento do contingente de bactérias preferenciais e alterações nas concentrações naturais microbianas [7,16,19].

Com isso, diante das constantes mudanças na composição de efluentes, os cuidados e métodos de tratamento não cabem o emprego de soluções genéricas e universais, cabendo à ciência a constante evolução e adequação de metodologias de descontaminação aquática e à sociedade em geral o correto manejo, consumo consciente e descarte adequado para que haja efetiva aplicação das formas de tratamento de água [19,22–24].

3.2 Poluentes emergentes

O crescente desenvolvimento de novos produtos químicos em todas as esferas da atividade humana, como produtos cosméticos, fármacos e aditivos para gêneros alimentícios, elevam exponencialmente o impacto ambiental causado pela sociedade, devido ao proporcional aumento do descarte de substâncias presentes nesses produtos que quando alcançam o meio ambiente se tornam tóxicas para os corpos hídricos e consequentemente para todo o ecossistema inserido [25,26].

Nesse contexto, a principal preocupação de estudiosos é o tocante aos impactos relacionados aos chamados Poluentes Emergentes (PEs), os quais devido a sua grande variabilidade química são altamente impactantes para a integridade dos ecossistemas, uma vez que ainda é pouco ou nenhum o controle sob o descarte dessas substâncias, o que gera uma latente atenção a respeito da interação e possíveis alterações desses contaminantes com o meio ambiente [27,28].

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA), os compostos químicos definidos como poluentes emergentes englobam uma grande gama de substâncias que estão presentes em produtos de diversas finalidades, como farmacêuticos, de limpeza, de higiene pessoal, de uso veterinário, agrotóxicos, conservantes da indústria alimentícia, corantes, etc [29].

De modo geral, os PEs são substâncias não regulamentadas, das quais os efeitos toxicológicos e ecotoxicológicos ainda não são plenamente caracterizados e as pesquisas que já buscaram entender os efeitos dessas substâncias, constataram potenciais danos à saúde humana e consideráveis impactos ao meio ambiente [30,31]. Um agravante para a toxicidade desses contaminantes é o fato que são constantemente inseridos no meio ambiente, por meio de efluentes urbanos e industriais, que atingem os corpos hídricos e se propagam pelo solo e pela vida animal como um todo, atingindo ciclicamente e cada vez mais a humanidade. Estudos ainda evidenciam que algumas dessas substâncias, ainda em baixas concentrações, podem ser muito nocivas, devido à citotoxicidade e persistência ambiental [9,30,32–34].

O termo que se popularizou no meio acadêmico de “Poluentes Emergentes” não é designado somente para compostos químicos novos. As substâncias classificadas como PEs podem ser categorizadas em três grupos, o primeiro diz respeito aos compostos que de fato começaram a ser utilizados há pouco tempo em escala comercial e, portanto começaram a atingir o meio ambiente recentemente. O segundo grupo trata-se daquelas substâncias que já existem há muito tempo, porém apenas com as tecnologias mais avançadas de detecção de contaminantes em efluentes é que foi possível observá-los e o terceiro grupo refere-se aos compostos que já existem há muito tempo e já era conhecida a sua presença, porém, apenas com o aprofundamento de estudos mais recentes foi possível descobrir ou confirmar a toxicidade atrelada a eles para a saúde humana. O avanço de técnicas analíticas e o aprofundamento de estudos dotados de preocupação para essa problemática são os grandes responsáveis pela ênfase gerada a respeito dos PEs atualmente [27,35,36].

O déficit de tecnologia adequada e infraestrutura adaptada para descontaminação de efluentes são fatores comuns em todo o mundo, em que diversos estudos já afirmaram pontualmente que a forma em que operam as estações de tratamento não conseguem eliminar os PEs, o que intensifica gravidade da problemática ambiental decorrente do impacto gerado por essas substâncias ao meio ambiente e à saúde humana [28,30,37–42].

3.2.1 Propilparabeno

No último século, parabenos, ésteres alquílicos de ácido p-hidroxibenzóico e outras substâncias químicas vêm sendo adotadas para a finalidade de conservantes de ação antimicrobiana em várias ramificações industriais, com ênfase para o setor de cosméticos, alimentos e fármacos [7,25]. Esses contaminantes, que são poluentes emergentes, já foram detectados em diversos estudos em situações residuais não controladas, como no ar, em poeira, em águas residuais urbana, urina humana e tumores [7,9]. Investigações apontaram que os parabenos podem ser facilmente absorvidos pelo organismo humano, seja pela ingestão, ou até pela inalação ou contato dérmico [43].

Um estudo recente de Bereketoglu (2019) evidenciou que entre os parabenos mais comumente usados, propilparabeno e metilparabeno, o propilparabeno possui indicadores de toxicidade mais elevados e consequentemente, demanda de mais atenção no que tange ao desenvolvimento de metodologias eficientes que possam ser empregadas para o tratamento de efluentes com esse poluente. A Figura 1 apresenta a estrutura química do propilparabeno.

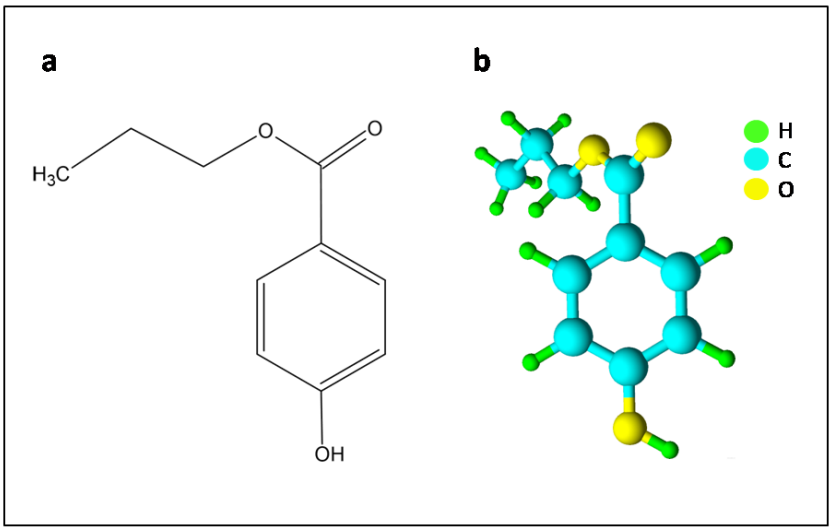

Figura 1: (a): Estrutura Molecular do Propilparabeno; (b): Modelo Molecular Tridimensional do Propilparabeno. **Fonte:** Autora (2022)

Estudos realizados em diferentes condições apontam correlação da presença de propilparabeno com alterações na função reprodutiva, e que, em indivíduos machos, foi constatado com baixa qualidade e quantidade de produção de esperma, alteração morfológica dos espermatozóides com redução da cauda e consequente diminuição da velocidade e resistência ao meio e ainda uma atividade de aumento de níveis de estrogênio e redução de níveis de testosterona. Outros estudos constataram que em fêmeas o desenvolvimento de tumores de mama associados à alteração dos níveis de estrogênio no organismo [44–49]. Além dos impactos observados por diversos estudos sobre questões hormonais e reprodutivas, estudos mais recentes observaram vestígios parabenos em sua forma ativa, ou seja, sem ter sofrido nenhum processo de degradação, presentes no plasma humano de indivíduos expostos ao uso de produtos tópicos com a presença desses compostos. Essas constatações fazem com que o propilparabeno seja colocado em evidência como objeto de estudo em pesquisas a respeito da mitigação de danos ambientais causados por poluentes emergentes [7,44,47,48,50].

3.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Diversos estudos apontaram constatações de que os procedimentos convencionais adotados para o tratamento de efluentes urbanos são ineficientes para a remoção ou degradação de muitos poluentes emergentes, como o propilparabeno. Desse modo, mesmo em países desenvolvidos com sistema de coleta e tratamento de esgoto bem estabelecidos e de funcionamento adequado, esses contaminantes podem ser facilmente encontrados em rios e lagos, sendo destinados junto com o efluente tratado para os corpos hídricos naturais [23,42,51].

Os tratamentos empregados em estações de tratamentos convencionais apresentam um conjunto de técnicas de remoção física e química dos contaminantes presentes nos efluentes, contudo, muitos estudos já retrataram esses procedimentos como ineficientes na atualidade, com alto custo energético, grande complexidade operacional e logística, e baixo índice de remoção de contaminantes químicos tóxicos, como os poluentes emergentes [21,42,47].

Nesse contexto, a adoção de Processos Oxidativos Avançados (POAs) como procedimentos alternativos ou complementares para o tratamento de efluentes se destaca devido à grande aplicabilidade, versatilidade e eficiência [42]. Os POAs foram apresentados como alternativa para degradação de contaminantes e tratamento de água

por Glaze, Kang, e Chapin (1987), os quais já demonstraram que a formação de radicais hidroxila no meio aquoso em quantidade suficiente poderia mineralizar contaminantes e purificar a água [49].

Os POAs baseiam-se de maneira geral na formação de oxidantes altamente reativos, como o radical hidroxila (•OH), que tendem a reagir com a estrutura molecular de compostos orgânicos e com isso degradá-los até a mineralização. Dentre esses processos, os que demonstram ser mais promissores para o tratamento de efluentes são a fotocatálise heterogênea, a fotocatálise homogênea, reações de fenton e ozonização [52].

A utilização de processos de desempenhem a formação de radicais hidroxila para oxidarem em compostos contaminantes, possui alta eficiência e grande aplicabilidade, devido ao elevado potencial de oxidação da hidoroxila (E° = + 2,80 V), o que a torna capaz de desenvolver reações progressivas com grupos hidrocarbonetos, anéis aromáticos, ligações duplas de oxigênio com facilidade, como a promoção de sucessivos ataque à estrutura molecular dos compostos contaminantes, até a completa degradação e mineralização. A formação de radical hidroxila se dá por diferentes rotas no meio aquoso, como por exemplo, na fotocatálise, na qual na homogênea o uso de compostos como o peróxido de hidrogênio que reagem com íons de hidrogênio e oxigênio e formam radicais hidroxila, ou na fotocatálise heterogênea, na qual a excitação de um semicondutor faz com que haja a transferência de elétrons entre as bandas de condução e de valência, criando lacunas (h^+) que reagem com íons da água formando os radicais hidroxila, ou nos processos de ozonização, em que a inserção de ozônio na solução com água, induz a quebra da ligação de oxigênio e recombinação eletrônica com íons dissolvidos, formando do também um elevado contingente de radicais hidroxila [53,54].

Dentre os agentes oxidantes mais reativos, o radical hidroxila é o segundo com maior potencial de oxidação, ficando atrás apenas do flúor, contudo, a facilidade de formação de (•OH) faz com que seja empregado em mais processos de descontaminação de efluentes [53].

O Quadro 1 apresenta os agentes oxidantes mais comuns e seu potencial de oxidação.

AGENTE OXIDANTE	**POTENCIAL DE OXIDAÇÃO (E° V)**
Flúor	3,06
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42

Ozônio	2,08
Persulfato	2,01
Perbromato	1,85
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Radical Perhidroxila	1,70
Hipoclorito	1,49
Bromato	1,48
Cloro	1,36
Dicromato	1,33
Dióxido de Cloro	1,27
Permanganato	1,24
Oxigênio (molecular)	1,23
Perclorato	1,20
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Quadro 1. Agentes oxidantes mais comuns e seu potencial de oxidação. **Fonte:** Adaptado de Ameta (2018)

3.4 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea, que é classificada como um Processo Oxidativo Avançado (POA), vem ganhando crescente destaque nos últimos anos em estudos de métodos alternativos de purificação de águas residuais, devido à presença cada vez maior de poluentes emergentes e a sua eficiência em degradar esses compostos. Além disso, outro aspecto fortalece a atenção em estudos que avaliam a aplicação desse processo que é o fato de que a fotocatálise heterogênea realiza a completa degradação do contaminante, oxidando, reagindo com radicais oxidantes até a completa mineralização em produtos atóxicos, como H_2O, CO_2 e íons derivados de elementos presentes na estrutura do contaminante, diferente de outros processos de tratamento de efluentes, como a floculação e a adsorção, que apenas removem o contaminante do meio aquoso, necessitando de uma ou mais etapas posteriores para degradá-lo [55–58].

As reações de fotocatálise ocorrem mediante um mecanismo de formação de radicais oxidativos decorrente da ativação de um material semicondutor, que atua como catalisador, através de uma fonte luminosa externa. Nesse mecanismo, o material semicondutor absorve fótons que provocam a excitação eletrônica, fazendo com que os elétrons (e^-) presentes banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), ao

absorverem uma quantidade de energia específica inerente a cada material, a chamada *band gap*. O espaço deixado pelo elétron na banda de valência deixa uma vacância energética (h^+), e esse efeito, denominado de fenômeno de elétron/lacuna, tendência a formação de radicais oxidativos, interagindo com íons de hidrogênio e oxigênio dissolvidos no meio aquoso inserido [55,59].

De modo geral, é possível descrever as etapas da degradação de um composto através do mecanismo singular da fotocatálise heterogênea por meio das seguintes etapas [55,60–62]:

- Transferência de moléculas a serem degradados presentes no meio aquoso para a superfície do fotocatalisador;
- Adsorção das moléculas pelo fotocatalisador;
- Reação de fotocatálise;
- Dessorção dos produtos resultantes da reação;
- Transferência dos produtos da degradação para o meio aquoso.

Além do mecanismo citado anteriormente, o fenômeno elétron/lacuna faz a adsorção/dessorção de átomos de hidrogênio e oxigênio da água, produzindo íons que interagem formando radicais hidroxila, e outros subprodutos oxidativos, que vão reagir com os grupos orgânicos da estrutura molecular do contaminante, com repetidos ciclos de oxidação, até a completa mineralização da substância [51,57,58].

Os processos de fotocatálise de maneira geral possuem o mesmo princípio básico, que é excitação por meio de fonte luminosa, para produção de radicais oxidativos com alto potencial reativo. O que difere a fotocatálise heterogênea da homogênea é a forma com que se apresenta as partes integrantes da reação, que nos processos homogêneos o catalisador é inserido na reação na mesma fase do reagente contaminante, diferente dos processos heterogêneos, em que o catalisador é empregado na sua fase sólida enquanto o reagente contaminante é adotado na líquida, dissolvido no meio aquoso [54,58].

A transição eletrônica que ocorre no fenômeno de elétron/lacuna tem duas fases distintas, a fase de excitação da partícula do semicondutor, que infere na transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução e após o fim da ativação por fonte luminosa, ocorre a regeneração, na qual o equilíbrio eletrônico do material é restabelecido, com os elétrons voltando para as bandas originais [51,54].

3.5 Dióxido de titânio

Estudos a respeito do dióxido de titânio (TiO_2) para aplicações em sistemas de fotocatálise datam da década de 1930. Desde então, uma extensa caracterização das propriedades e aplicações desse material foi apresentada e continua a ser desenvolvida, devido às suas características físicas e eletroquímicas que se adéquam com grande eficiência em diversos contextos de fotodegradação, como a sua insolubilidade em água, sua não toxicidade e foto-estabilidade [56,57].

Além desses fatores, o TiO_2 apresenta estabilidade química em uma grande faixa de pH e pode ser ativado tanto por luz solar quanto por luz ultravioleta, sendo a eficiência de sistemas com luz UV mais eficiente para formação de radicais oxidativos em meio aquoso, o que o infere como excelente material para utilização na descontaminação de efluentes [55–58].

O dióxido de titânio é um material de baixo custo, que pode ser sintetizado por muitas rotas distintas e utilizando diferentes precursores. Dentre as formas de obtenção do TiO_2, encontra-se na literatura muitos trabalhos que adotaram como precursores da síntese o tetracloreto e o tricloreto de titânio, para produção do material em diferentes formas, como em pó, em filmes finos e nanotubos, variando a estrutura cristalina, morfologia das partículas e organização da superfície específica [56,57].

Alguns trabalhos descrevem rotas de síntese do TiO_2 em fase gasosa, denominada de CVD (Chemical Vapour Deposition) e também da síntese por oxidação em chama, que é a adotada para produção do TiO_2 P25 comercial da Evonick-Degussa Co [56,57].

Métodos utilizando precursores na fase líquida são geralmente escolhidos em trabalhos para síntese na forma de pó e de filmes, uma vez que dessa forma é possível um controle mais preciso da estequiometria dos reagentes, o que garante um melhor controle da morfologia. Nesse contexto, diversas rotas podem ser adotadas, como a sol-gel [63], a rota por métodos de microemulsão [64], precursores poliméricos [65,66], precipitação homogênea [67] e a utilização de rotas híbridas, que promovem agilidade e eficiência, a exemplo da combinação de uma rota de copreciptação com etapa de calcinação [68].

A utilização de uma rota híbrida parte da utilização de precursor na forma líquida, como o Titânio Isopropoxido e possibilita um controle da morfologia das partículas, através da manipulação da temperatura e do tempo de calcinação empregados, permitindo

com isso a produção de nanopartículas com as proporções de fases mais adequadas para cada situação [68].

O TiO_2 é encontrado na natureza em cinco formas minerais, sendo as principais fases cristalinas a anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e a brookita (ortorrômbica) e outras duas fases de alta pressão com pouca incidência apresentada, a monoclínica "baddeleita" e a forma ortorrômbica α-PbO_2 [69–71].

As estruturas anatase, rutilo e brookita são ordenadas em cadeias cristalinas octaédricas, com seis átomos de oxigênio, em que devido a semelhança cristalina, o titânio é dotado da mesma vacância nessas três fases (Ti^{4+}). A diferença na organização dessas três fases se dá pela sua orientação espacial, em que os comprimentos dos octaedros, distâncias e ângulos de ligações com o oxigênio são diferentes, gerando redes cristalográficas singulares [68,56].

A Figura 2 apresenta o arranjo cristalino das três principais fases do TiO_2, na qual é possível ver que em todas as fases a formação é de octaedros com ligeiras distorções. Alguns detalhes são característicos de cada fase no arranjo espacial, e na anatase os octaedros compartilham as faces e no rutilo compartilham vértices, a distância entre átomos de Ti-Ti é maior na anatase, 3,79 e 3,04 Å contra 3,57 e 2,96 Å no rutilo e a distância entre átomos de titânio e oxigênio são menores na anatase, 1,933 e 1,979Å na anatase contra 1,948 e 1,979 Å na rutilo [61].

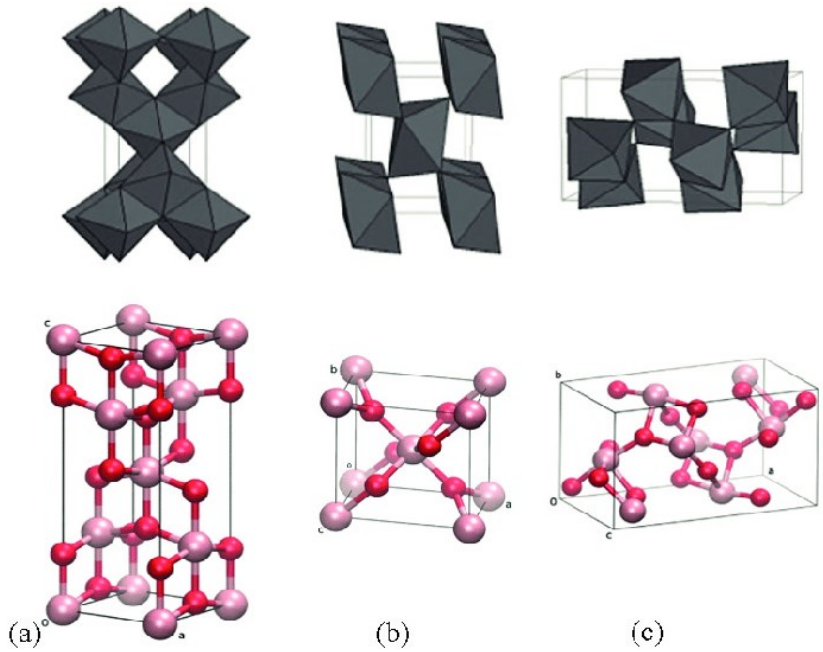

Figura 2. Estruturas cristalinas do TiO_2: a) Anatase, b) Rutile e c) Brookita. **Fonte**: Scarpelli et al. (2018)

De acordo com a regra eletrostática de valência, os átomos de oxigênio são sempre compartilhados por três octaedros. Das fases do TiO_2, o rutilo é o que apresenta menos estrutura compartilhadas, que compartilha duas arestas com outros octaedros, na brookita são três e na anatase são quatro arestas compartilhas. Essa característica está diretamente ligada à estabilidade eletrônica do cristal, uma vez que a existência de bordas compartilhadas torna a estrutura menos estável, devido à repulsão eletrostática. Assim, segundo essa regra, o rutilo é a fase cristalina do TiO_2 com maior estabilidade, e a anatase a fase mais instável, sendo essa portanto a fase com melhor aplicabilidade em sistemas de fotocatálise, com o maior *band gap* dentre as três fases, de 3,23 eV [72,73].

Poucos estudos buscaram investigar as propriedades fotocatalíticas da brookita, uma vez que ela apresenta fase metaestável, sua incidência natural é muito pequena e sua formação em sínteses é em um percentual muito baixo. Com isso, os estudos de fotocatálise em geral analisam o rutilo e a anatase, sendo a anatase a fase mais eficiente para fotodegradação [74–76].

3.6 Magnetita

A magnetita é um óxido metálico do grupo das ferritas ($M+Fe_2O_4$), sendo "M" representa um metal, como = Fe, Co, Ni, Mn e Cu, que possui em sua estrutura íons de ferro bivalente e ferro trivalente (Fe^{+2} e Fe^{+3}). Na célula unitária da magnetita há a presença de 8 íons Fe^{+3} no sítio tetraédrico e 16 íons no sítio octaédrico, sendo 8 íons de Fe^{+3} e 8íons de Fe^{+2}, a formula da sua célula unitária pode ser escrita da seguinte maneira: $[Fe^{+3}{}_8]\{ Fe^{+3}{}_8\ Fe^{+2}{}_8\}O_{32,\ a}$ simbologia " [] " indica o sítio tetraédrico e " {} " indica o sítio octaédrico [77,78]. A Figura 3 apresenta a estrutura cristalina da magnetita.

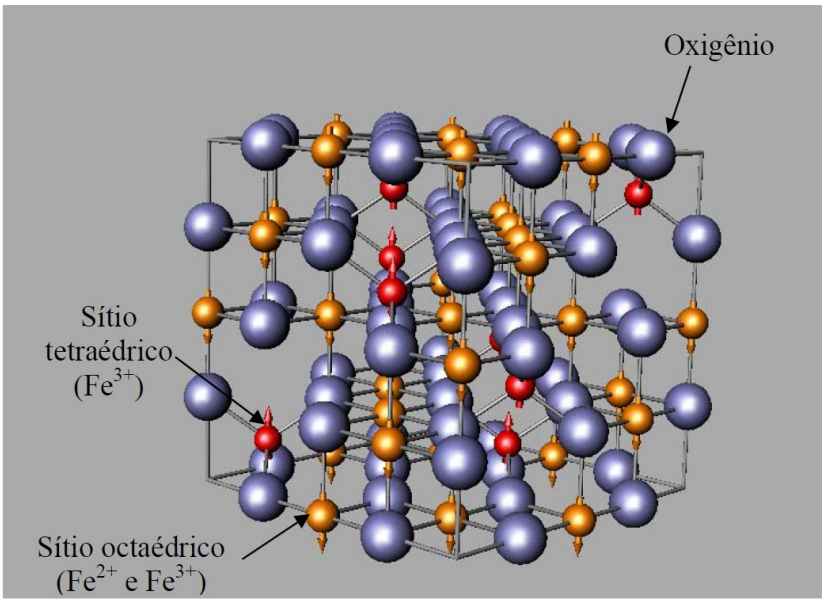

Figura 3. Estrutura cristalina da magnetita. **Fonte:** Magalhães (2008)

Dentre os óxidos magnéticos naturais, a magnetita (Fe_3O_4) é o que apresenta maior abundância, facilmente encontrado em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo rara a sua ocorrência em forma pura, devida a sua instabilidade eletrônica, em geral é encontrada junto com outras fases de óxidos de ferro, como a hematita (Fe_2O_4) e a goethita (FeO). Dentre os óxidos de ferro, essas três fases são comumente encontradas juntas, sendo que a hematita tende a ocorrer pela lixiviação superficial de Fe^{+2} pelo oxigênio atmosférico e a goethita é uma fase estabilizada termodinamicamente, que ocorre em menor percentual. Essa ocorrência em conjunto de diferentes fases de óxido de ferro é um comportamento natural esperado desse material geralmente observado em trabalhos envolvendo óxidos de ferro, devido à sua formação com íons férricos e ferrosos simultaneamente em sítios diferentes da rede cristalina e sua instabilidade eletrônica [16,80–84].

No que compete às propriedades magnéticas da magnetita, ela é classificada como um material ferrimagnético, tendo momentos de spin dos íons Fe^{+3} situados em sítios octaédricos e em sítios tetraédricos que se organizam alinhados em uma configuração de um paralelo ao outro. Contudo a direção da resultante do momento de spin nos sítios octaédricos e tetraédricos são opostas e com isso, a resultante final se anula, por esse motivo, íons Fe^{+3} não possuem influência na magnetização do material, sendo essa característica diretamente influenciada pelos íons Fe^{+2}, que possuem seus momentos de spin alinhados na mesma direção [85]. Essa propriedade natural da magnetita é que enfatiza a relevância encontrada por ela em estudos que visam aplicações fotocatalíticas

com a remoção dos sólidos residuais facilitada, como observado em trabalhos recentes [86,87].

3.7 Utilização da magnetita em processos de fotocatálise

O estudo da utilização de partículas nanométricas de materiais magnéticos vem ganhando espaço crescente entre pesquisadores, em decorrência do seu grande potencial de aplicações e da sua simples manipulação através da aplicação de campos magnéticos [88,89].

Dentre os materiais magnéticos, a utilização de compostos derivados do ferro é a forma mais estudada e dentre eles, a magnetita Fe_3O_4 apresenta aplicação em vários estudos de diferentes objetivos, sendo a forma mais comum e mais adotada de óxidos de ferro que ocorrem naturalmente [77].

Devido à possibilidade de manipulação por meio da utilização de campo magnético, o emprego de materiais com propriedades magnéticas, como a magnetita, vem sendo adotado em estudos voltados ao tratamento de efluentes por processo oxidativos avançados (POAs), como a fotocatálise heterogênea [24,82]. Dentre as propriedades inerentes aos óxidos de ferro, a formação de elétrons desemparelhados facilita a tendência de magnetização de outros materiais em contato com a magnetita, além disso, por possuir uma estrutura de espinélio inverso cúbico e propriedade ferromagnética, detém grande coercividade [82,90,91]. Essas características são os pontos que tornam crescente a utilização de materiais magnéticos sozinhos ou associados a outros materiais como semicondutores fotocatalisadores, o que possibilita a sua remoção da solução após a reação por aplicação de campo magnético, possibilitando a limpeza de sólidos residuais do meio aquoso e a reutilização do material em outros ciclos de reações fotocatalíticas [18,23,24,82,84,92].

Em um trabalho recente de Le, *et. al* (2021), foi realizada a síntese de nanopartículas de um compósito formado por magnetita e óxido de zinco (Fe_3O_4/ZnO), carbono rico em carboxilato incorporado, através de uma rota de um síntese de carbonização à baixa temperatura de uma etapa a partir da mistura de $FeCl_3$, $ZnCl_2$ e gluconato de sódio. Esse compósito foi empregado para fotodegradação do corante violeta cristal, efetuando a completa mineralização do corante em 60 minutos.

Em outro estudo recente apresentado por Maynez-Navarro, *et. al* (2020), no qual foi realizada a síntese de um compósito de (Fe_3O_4/ZnO), e que inicialmente a magnetita foi sintetizada por copreciptação e em seguida foi colocada em uma solução saturada de ZnO sob agitação, de modo a integrar as partículas de ZnO às de Fe_3O_4 por heterojunção. Nesse trabalho, o compósito sintetizado foi utilizado em reações de fotocatálise para degradação de nitrosodimetilanilina e para inativação da bactéria *Escherichia coli,* obtendo um desempenho de fotodegradação da nitrosodimetilanilina de 80% em 120 minutos e de inativação da bactéria *Escherichia coli* de 90% em 30 minutos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes empregados nas sínteses e nas reações

Nesse trabalho foram empregados reagentes comerciais em forma de sais e em forma líquida. O Quadro 2 a seguir descreve todos os reagentes utilizados para as sínteses e reações desse estudo.

Nome	Fórmula molecular	Peso molar	Fabricante	Pureza	Fase
Titânio Isopropóxido	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	284,22g/mol	Sigma Aldrich	97,00 %	Líquido
Hidróxido de Sódio	NaOH	40,00 g/mol	Dinâmica	98,00 %	Sólido (sal)
Sulfato de Ferro II	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278,01 g/mol	Neon	97,00 %	Sólido (sal)
Sulfato de Ferro III	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$	399,88 g/mol	Neon	97,00 %	Sólido (sal)
Propilparabeno	$C_{10}H_{12}O_3$	180,20 g/mol	Synth	99,00 %	Sólido (sal)
Hidróxido de amônio	NH_4OH	35,04 g/mol	Dinâmica	30,00%	Líquido

Quadro 2: Resumo de características dos reagentes utilizados. **Fonte:** Autora (2022)

4.2 Síntese dos catalisadores

4.2.1 Síntese do TiO_2

A síntese do dióxido de titânio (TiO_2) ocorreu por uma rota híbrida de co-precipitação com calcinação, seguindo a metodologia adotada por Viana, Soares e Mohallem (2010), tendo como precursores $C_{12}H_{28}O_4Ti$ (Titânio Isopropóxido), álcool isopropílico 99,9% e solução de água deionizada ajustada para pH 8 utilizando NaOH 0,5 M.

A etapa de co-precipitação foi realizada inicialmente com a preparação de uma solução com 150 mL de álcool isopropílico com 250 mL de isopropóxido de titânio (solução 1), e em seguida uma solução de 50 mL de água deionizada com pH ajustado a

8 foi preparado usando uma solução de NaOH 0,5 M (solução 2). Com as soluções prontas, foi montado um sistema de gotejamento para que a solução 2 fosse adicionada à solução 1. Ao final do gotejamento, a solução resultante apresentou material sólido precipitado que foi separado por 10 ciclos de lavagem com água deionizada após separação em centrífuga com ciclos de 30 minutos a 20.000 RPM. Após o término desta etapa, o material sólido separado passou para a etapa de calcinação, sendo foi calcinado por 5 horas a 350°C.

4.1.2 Síntese da Fe_3O_4

A magnetita (Fe_3O_4) foi realizada seguindo uma rota de coprecipitação de acordo com o estudo que foi apresentado por Shin (2008), tendo como precursores ferro III (Fe^{+3}) e ferro II (Fe^{+2}).

O procedimento se deu com o preparo de uma solução de 400 mL de água deionizada com 0,0460 mol de Fe^{+3} e 0,0230 mol de Fe^{+2}, essa solução foi mantida sob agitação por 15 minutos. Após o esse tempo, a solução teve seu pH ajustado para 10 com o uso de uma solução de 1,5 M de NH_4OH e permaneceu sob agitação por mais 30 minutos. Em seguida, o material solido precipitado foi separado da porção líquida com o auxilio de imã, esse material foi lavado com água deionizada em ciclos até atingir um pH de aproximadamente 7, por fim esse material foi seco em estufa por 16 horas à 60°C.

4.1.3 Preparação do compósito TiO_2/ Fe_3O_4

A metodologia da síntese do compósito seguiu procedimento análogo ao de Alvarez (2010), que adotou uma rota híbrida, com uma etapa de coprecipitação e uma etapa de calcinação, tendo como precursores a magnetita (Fe3O4), o titânio isopropóxido ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) e álcool isopropílico 99,9%.

O primeiro passo foi dispersar 60 mg de Fe_3O_4 em 50 mL de álcool isopropílico, com a utilização de um banho ultrassônico por 15 minutos. Após esse tempo, a solução foi transferida para um Erlenmeyer em que foi adicionado 25 mL de água deionizada e mais 75 mL de álcool isopropílico, essa solução foi dispersada novamente em banho ultrassônico por mais 30 minutos. Em seguida, 125 ml de Titânio Isopropóxido foram adicionados e a solução final foi dispersa por mais 3 horas. Durante a dispersão em banho ultrassônico, a temperatura foi ajustada para se manter abaixo de 35°C. Após esse tempo, o material foi separado da parte líquida com auxílio de um imã e então foi lavado três

vezes com etanol, e foi levado para secagem na estufa por 12 horas a 60ºC. Após a etapa de secagem, o material foi calcinado por 1 hora à 400ºC.

4.3 Caracterizações dos materiais sintetizados

Os materiais sintetizados foram caracterizados utilizando as técnicas: difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

4.3.1 Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de caracterização por difração de raios X (DRX) é uma ferramenta de análise microestrutural que possibilita a identificação de diversas informações relevantes a respeito de uma amostra de um determinado material, como o reconhecimento das fases cristalinas presentes na amostra, dados sobre a cristalinidade, como orientação preferencial, tamanho de cristalito, defeitos na rede cristalina, interações entre compostos precursores do material estudado, etc. O resultado obtido pelo equipamento é definido como padrão de difração ou difratograma, que consiste em um gráfico em que é plotado a intensidade da leitura de cada ângulo difratado, ou seja, a radiação é incidida na amostra e cada material possui singularidades cobre como vai difratar em cada ângulo de incidência, dessa forma, o padrão de difração de um material é único [95–97].

A primeira etapa da análise dos padrões de difração obtidos é feita de maneira qualitativa para a identificação das fases cristalinas presentes na amostra. Para tal, são utilizados bancos de dados como o Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), os quais possuem um vasto acervo de fichas cristalográficas, que são dados de referência de padrões de difração de materiais caracterizados, atestados e revisados por fontes reconhecidas nas suas respectivas áreas de atuação [52,97–99].

As amostras estudadas nesse trabalho foram analisadas utilizado um difratômetro modelo DRX 6000 Shimadzu no Laboratório de Técnicas de Raios X, do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (DCEM – UFS). O procedimento se deu pela análise na forma de pó acondicionadas em porta amostras e analisadas na faixa de 5 a 90° com intervalo de 0,02° (2θ) tendo como fonte de radiação o cobre (Cu), que detém o comprimento de onda de 0,15406 Å e adotando uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA para as análises.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é técnica de análise por imagem amplamente empregada para caracterizar a topologia, morfologia e a estrutura superficial de materiais sólidos. Diferente da microscopia ótica que utiliza uma fonte de luz e lentes de vidro que iluminam as amostras e produzem imagens ampliadas, a MEV é uma ferramenta que tem seu funcionamento através da emissão de feixes de elétrons por lentes eletrostáticas ou eletromagnéticas, que promovem uma varredura em raster na superfície da amostra, percorrendo toda a amostra de cima para baixo dividindo em pilhas, uma pilha por vez. O corpo do equipamento MEV é dotado de detectores capazes de captar a interação dos átomos da superfície da amostra com os elétrons incididos. Esses dados detectados são processados computacionalmente através de um computador acoplado ao equipamento portando software especifico para isso. Os dados processados são combinados para formação de imagens pixel a pixel, com dimensões dependentes das condições de processamento escolhidas pelo operador. Após a formação da imagem pelo software do equipamento, é possível processar ampliações de ajustes de foco e outros detalhes para obtenção adequada das micrografias das amostras analisadas [100–102].

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando um microscópico eletrônico de varredura modelo MEV VEGA3 TESCAN, no Laboratório de Microscopia, do Departamento de Química, do Instituto Federal de Alagoas (IFAL) a fim de avaliar a morfologia da superfície dos materiais. Analisou-se o material via detecção de elétrons secundários com aumento de 1000 a 7000 vezes e voltagem de 10 kV.

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica utilizada para caracterização de materiais através da identificação de grupos funcionais presentes na amostra analisada. Essa técnica consiste na leitura de absorção ou transmissão na região do infravermelho 400-4000 cm-1, sendo possível detectar a presença de grupos orgânicos e inorgânicos, é uma ferramenta simples, mas poderosa para identificar diversas informações a respeito de um material estudado, como uma provável composição química, a forma como ocorreu as ligações químicas entre os elementos formadores e fenômenos que podem ter ocorrido com processos induzidos ao material [103,104].

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada utilizando um espectrômetro FTIR IR PRESTIGE 21 Shimadzu na Central Analítica do Instituto de Química e Biotecnologia – IQB, da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), utilizando a técnica de análise com brometo de potássio (KBr), na qual amostras de 1mg dos materiais foram diluídas com 100 mg de Kbr, para formar pastilhas para análise, em que uma "amostra branco" foi preparada com uso de 100 mg de KBr isolado. As leituras foram realizadas na faixa entre 400 a 4000 cm-1 e resolução de 4 cm-1 operando no modo transmitância com 50 varreduras por amostra.

4.4 Testes fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados em sistema caixa preta com lâmpada UV de mercúrio, com potência de 125 W, agitador magnético, e um reator de vidro borossilicato de 500 mL (125 mm × 90 mm) descoberto foi utilizado para melhor dispersão e, consequentemente, mais contato direto com a radiação. Para analisar a eficiência do sistema proposto, neste estudo foram realizadas reações com soluções preparadas em 200 mL de água deionizada com concentração fixa de catalisador de 0,20 g e variando a concentração do contaminante em: 5, 10 e 20 ppm.

Para comparação, foram realizados testes com o compósito TiO_2/ Fe_3O_4 e com TiO_2 puro. Para todos os testes realizados, o tempo total de duração foi de 120 minutos, sendo que nos primeiros 30 ocorreram sem a incidência de radiação UV, denominado período "escuro". As amostras foram coletadas para análise da concentração do contaminante a -30 (escuro), 0, 10, 20, 30, 60, 90 minutos. Dessa forma, os testes foram realizados conformo as etapas a seguir.

Etapa 1	Coleta das amostras em cada tempo determinado (-30, 0, 10, 20, 30, 60, 90 minutos) para análise da concentração do contaminante
Etapa 2	A cada coleta as amostras foram centrifugadas para separação dos sólidos, em um ciclo de 20 minutos a uma velocidade de 20.000 RPM
Etapa 3	A parte líquida das amostras foi avaliada utilizando espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu, modelo UV-1800, em uma cubeta de quartzo de 1 cm. A degradação foi analisada avaliando-se o comprimento de onda mais significativo do propilparabeno a 255 nm

Quadro 3: Etapas realizadas para os testes fotocatalíticos. **Fonte:** Autora (2022)

As amostras foram coletadas para análise da concentração do contaminante a -30 (escuro), 0, 10, 20, 30, 60, 90 minutos. Após o término de cada teste, as amostras foram centrifugadas para separação dos sólidos, em um ciclo de 20 minutos a uma velocidade de 20.000 RPM. Com a parte sólida separada, a parte líquida das amostras foi avaliada utilizando espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu, modelo UV-1800, em uma cubeta de quartzo de 1 cm, a partir da qual a degradação foi analisada avaliando-se o comprimento de onda mais significativo do propilparabeno a 255 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do Dióxido de Titânio (TiO_2) sintetizado

5.1.1 Difratometria de Raios X do TiO_2

A Figura 4 apresenta o padrão de difração de raios X do TiO_2, sintetizado nesse estudo.

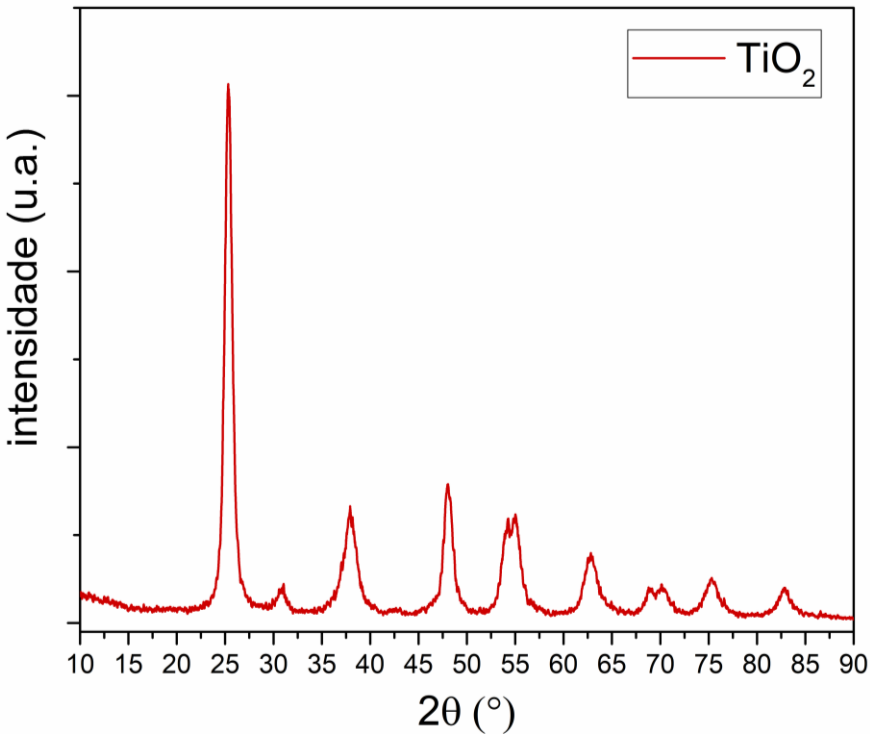

Figura 4: Difratograma do dióxido de titânio sintetizado. **Fonte**: Autora, 2022

O difratograma do TiO_2 sintetizado apresenta picos condizentes com a formação predominante de fase anatase do dióxido de titânio, de acordo com a ficha cristalográfica ICSD 024276, e uma fração de baixa intensidade lida da fase broquita, identificada pela ficha cristalográfica ICSD 036409. A fase anatase do dióxido de titânio foi identificada com seus três picos de maior intensidade em 25,36°, 48,16° e 37,91° respectivamente [105]. A fase broquita, foi identificada com seus três picos de maior intensidade em 25,34°, 30,79° e 25,65°, respectivamente, os picos de 25,34° e 25,65° incidem acumulativamente na contagem da intensidade principal da anatase, contudo, o pico em 30,79° destaca-se por não ser característico da anatase [105–107], e que sua baixa intensidade indica a formação de uma fração pequena dessa fase, tendo predominância da

anatase no produto da síntese, corroborando com os resultados de FTIR, que serão apresentados mais a frente nesse trabalho, os quais indicaram a leitura de vibrações com grande intensidade características da fase anatase [108,109].

Dentre as fases do dióxido de titânio, a anatase é a mais eficiente para emprego em reações de fotocatálise, devido à sua grande capacidade de absorver oxigênio e suas formas ionizadas quando excitada por uma fonte de luz [110–112].

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura do TiO_2

A Figura 5 apresenta fotomicrografias do TiO_2sintetizados neste estudo.

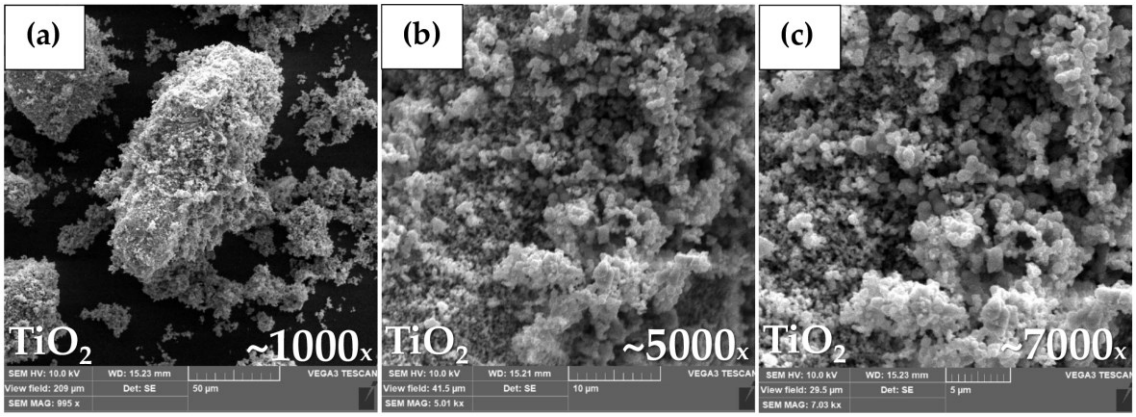

Figura 5: Fotomicrografias do dióxido de titânio sintetizado em (a) ~1000x, (b) ~5000x, (c) ~7000x. **Fonte**: Autora (2022)

Através das fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível estudar a microestrutura do TiO_2 que foi sintetizado e tratado termicamente a 500 °C. Nestas, foi possível identificar tamanho, aglomeração de partículas e formato, conforme mostrado na Figura 2.

Analisando as fotomicrografias da Figura 2 (a) e (b), com aumentos de 1000X e 5000X, respectivamente, pode-se observar que as amostras apresentam uma variação morfológica em sua superfície, dispõem de grandes aglomerados de partículas de tamanho distintos, pouca distribuição homogênea e não apresentam formatos definidos. Analisando a fotomicrografia com aumento de 7000X, foi possível observar a formação de uma estrutura morfológica distribuída de maneira uniforme e com partículas com morfologia predominantemente esféricas, formação característica de fase anatase do TiO_2 [87].

A morfologia estrutural apresentada na superfície das partículas de TiO_2 destaca-se pela presença de aglomerados de esferas irregulares com distribuição uniforme, fator característico de fases cristalinas de TiO_2 e que vão de acordo com resultados de outros trabalhos envolvendo esse material [113,114].

5.1.3 FTIR do TiO2

A Figura 6 apresenta o espectro na região do infravermelho do TiO_2 sintetizado neste estudo.

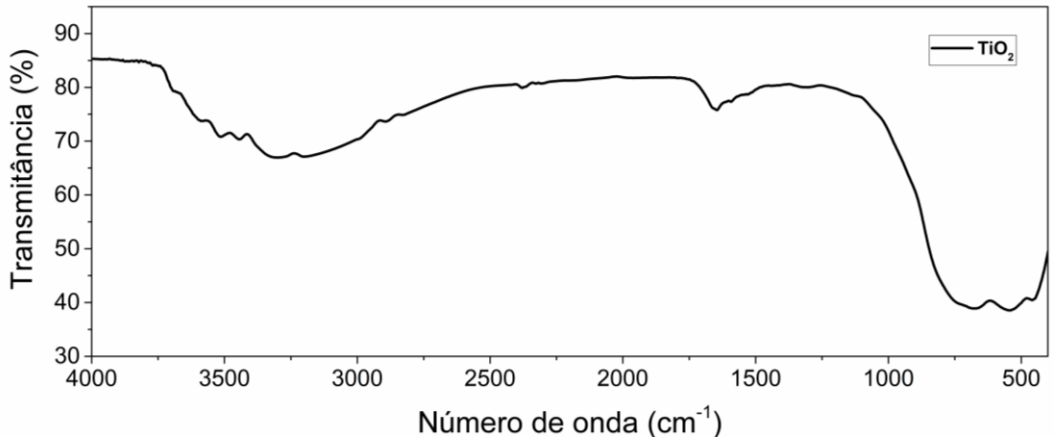

Figura 6: Espectro na região do infravermelho (400 – 4000 cm^{-1}) do dióxido de titânio (TiO_2) sintetizado. **Fonte:** Autora (2022)

As análises de espectroscopia no infravermelho realizadas nesse trabalho foram conduzidas entre 400-4000 cm^{-1}, onde para o dióxido de titânio (TiO_2) foram identificadas leituras de uma banda intensa na região de 400-800 cm^{-1}, característica de vibrações de ligação metal-oxigênio (M-O), que ocorrem com grande intensidade na fase anatase do TiO_2, devido ao alongamento dessas ligações em ponte Ti-O-Ti [115].

Observa-se ainda a formação de bandas na região entre 3000-3400 cm^{-1}, que podem ser associadas ao estiramento de ligações O-H, decorrente da adsorção superficial de água no material, como observado em trabalhos anteriores [57,115].

5.2 Caracterização da Magnetita (Fe_3O_4) sintetizada

5.2.1 Difratometria de Raios X da Fe_3O_4

A Figura 7 apresenta o padrão de difração de raios X da Fe_3O_4 sintetizada nesse estudo.

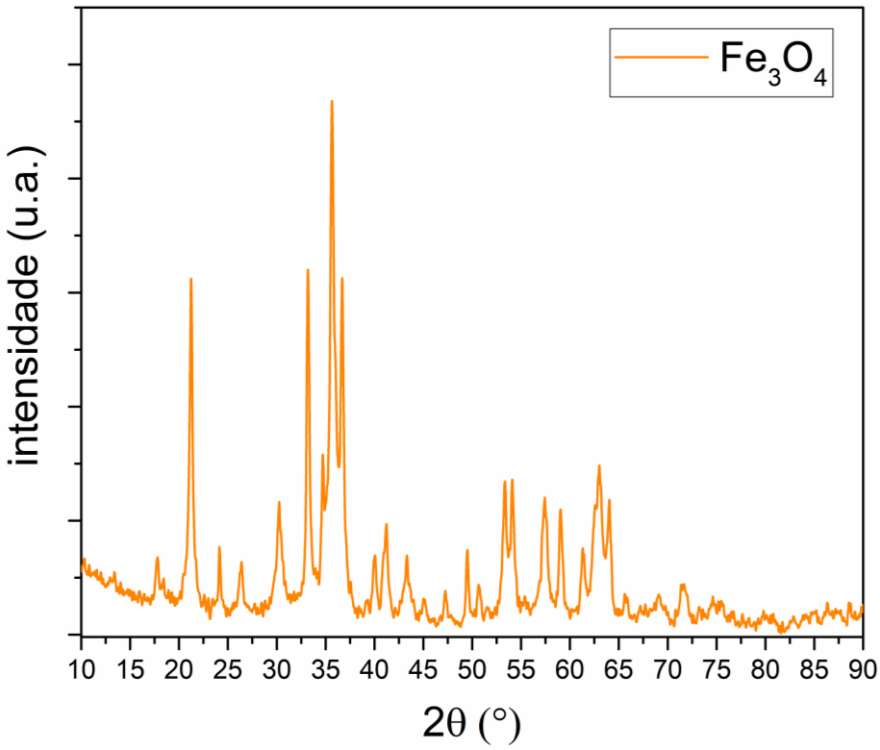

Figura 7: Difratograma da magnetita sintetizada. **Fonte**: Autora (2022)

O difratograma da magnetita (Fe_3O_4) identificou a presença de frações de três fases de óxidos de ferro, sendo a predominante a magnetita (Fe_3O_4), caracterizada pela ficha cristalográfica ICSD 084611, seguida da hematita (Fe_2O_4), de acordo com a ficha ICSD 015840 e uma pequena parte de goethita (FeO), indexada pela ficha cristalográfica COD 9002158. A fase hematita é uma fase que ocorre naturalmente em rochas magnéticas naturais, tal como a magnetita, mas que em processos de síntese de magnetita pode ser gerada em decorrência de processos de lixiviação natural de Fe^{+2} causados pelo oxigênio atmosférico. Por outro lado, a fase goethita é uma fase de oxido de ferro que possui grande estabilidade termodinâmica, com isso tende a permanecer em sua concentração inalterada após a síntese [80,81,116].

A fase magnetita foi identificada com seus três picos de maior intensidade lidos em 35,52°, 62,70° e 30,16° respectivamente. A identificação da fase hematita apresentou os seus três picos de maior intensidade em 33,11°, 35,61° e 54,00° respectivamente, gerando acúmulo na contagem de intensidade no pico de 35,52° graus oriundos da magnetita. A goethita teve sua identificação pelo destacado em 21,30°, que não está presente nas outras fases identificadas. A formação de outras fases de óxido de ferro pela síntese da magnetita é uma incidência normal observada em outros trabalhos [82,116].

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura da Fe_3O_4

A Figura 8 apresenta fotomicrografias da Fe_3O_4 sintetizada neste estudo.

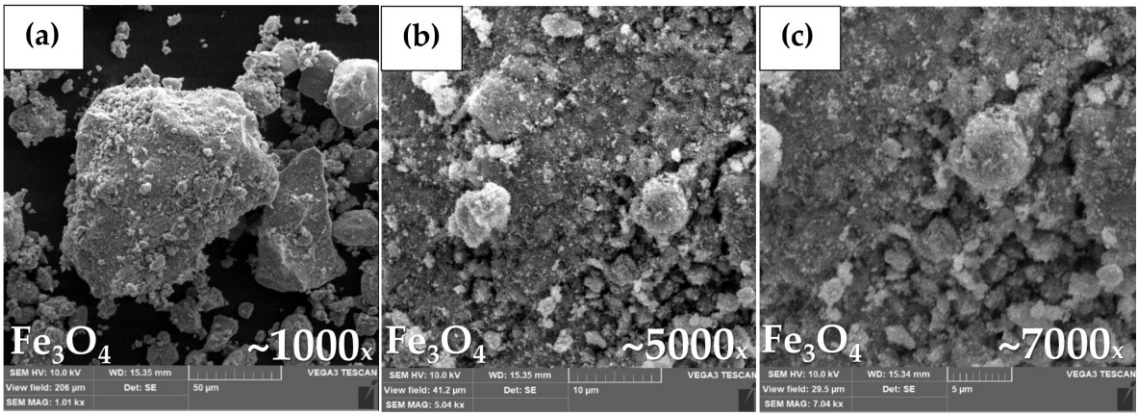

Figura 8: Fotomicrografias da magnetita sintetizada em (a) ~1000x, (b) ~5000x, (c) ~7000x. **Fonte**: Autora (2022)

As imagens de MEV da Fe_3O_4 evidenciam a formação de cristais de morfologias diferentes, característica pertinente a estudos envolvendo a síntese e caracterização de óxidos de ferro, e tal incidência corrobora com a formação de outras fases apresentada nas análises de difração de raios X. Na Figura 5 (c), com aproximadamente 7000x de ampliação, é possível observar um aglomerado com volume denso de cristais com morfologia superficial variada, que pode ser explicada pela magnetização do material em sua formação, que induz a cristalinidade com organização tipicamente densa em óxidos de ferro [86,116,117].

5.2.3 FTIR da Fe_3O_4

A Figura 9 apresenta o espectro na região do infravermelho da Fe_3O_4 sintetizada neste estudo.

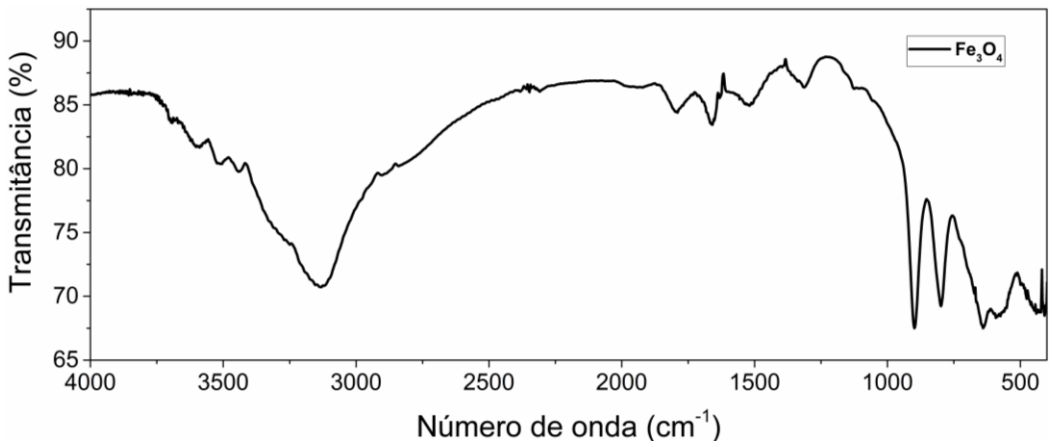

Figura 9: Espectro na região do infravermelho (400 – 4000 cm^{-1})da magnetita (Fe_3O_4) sintetizado. **Fonte:** Autora (2022)

O espectro na região do infravermelho da magnetita (Fe_3O_4), as bandas formadas nas regiões entre 400-900 cm^{-1} são características de ligações M-O, observadas nas bandas em 420, 460, 590 - 795, 843, 889 cm^{-1}, em que as bandas lidas em 420,460,590-795 cm^{-1} podem ser associadas ao estiramento de ligações Fe-O, tipicamente observada em estudos com magnetita [86,118,119].

As leituras em 843 e 889 cm^{-1} podem ser associadas ao estiramento das ligações Fe-O em sitios tetraédricos, característicos da fase goethita (FeO). Na região de 3000-3300 cm^{-1} são observadas bandas de baixa intensidade inerente a grupos O-H, que tendem a incidir por adsorção superficial em óxido metálicos, como observado em trabalhos com materiais similares [117].

5.3 Caracterização do Compósito (TiO_2/Fe_3O_4) sintetizado

5.3.1 Difratometria de Raios X do compósito TiO_2/Fe_3O_4

A Figura 10 apresenta o padrão de difração de raios X do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizado nesse estudo.

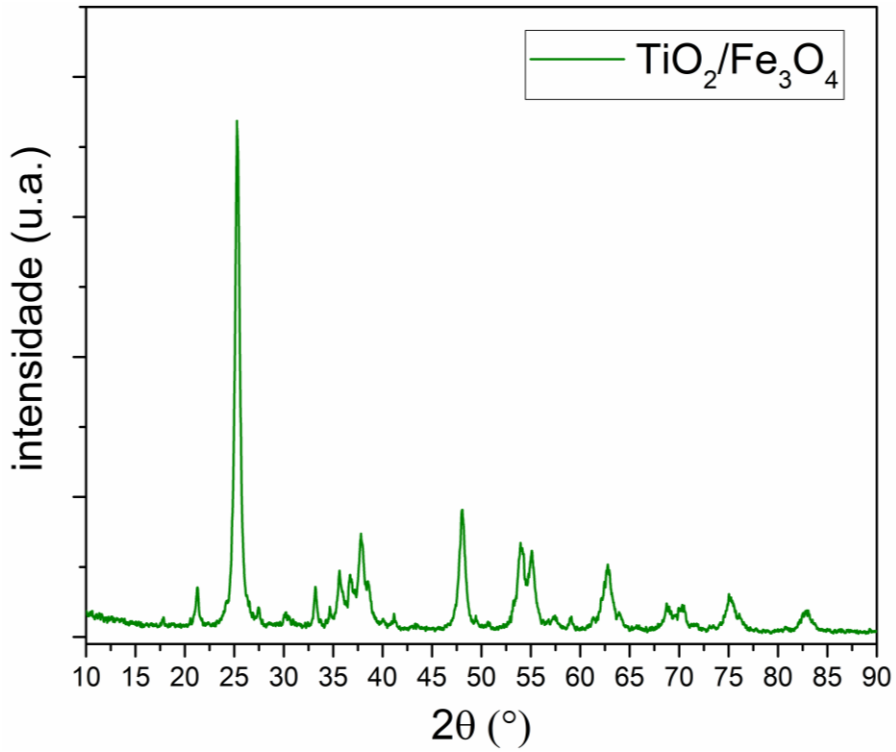

Figura 10: Difratograma do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizado. **Fonte**: Autora (2022)

A amostra do compósito TiO_2/Fe_3O_4 analisada apresentou em seu drifratograma picos característicos das fases dos materiais formadores, com relação ao TiO_2, a predominância da anatase se tornou ainda mais destacada, pois o único pico próprio da broquita foi lido com intensidade ainda menor do que no material isolado. Com relação às fases de óxidos de ferro, é possível observar que há uma incidência muito menor de fases secundárias à magnetita e a magnetita se manifesta em uma proporção maior do que no material isolado, isso pode ser explicado devido à forma de aglomeração dos materiais, que diminuiu a superfície de contato da magnetita e evitou processos de lixiviação causada pelo oxigênio atmosférico [80,81,120]. A Figura 11 apresenta os padrões de difração de raios X dos três materiais sintetizados juntos.

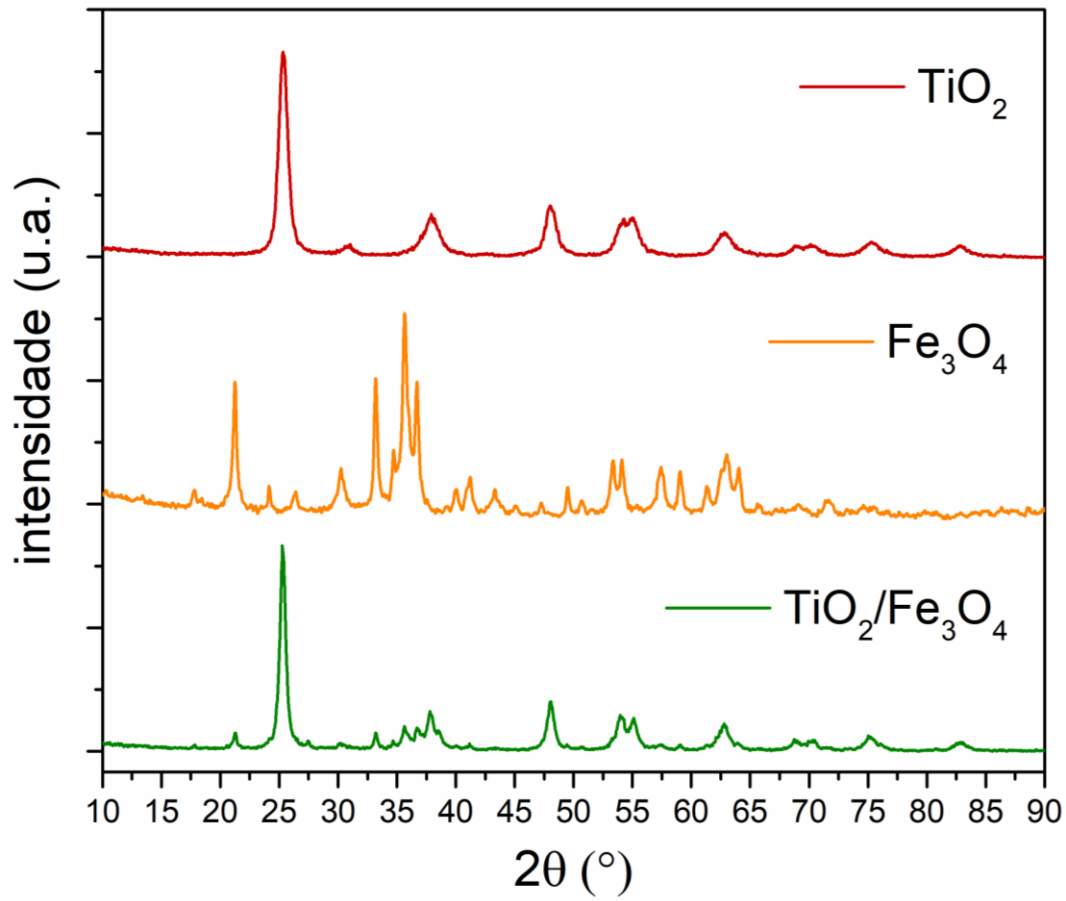

Figura 11: Difratograma do TiO_2, da Fe_3O_4 e do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizados. **Fonte**: Autora (2022)

Através dos padrões de difração dos materiais, foi possível aplicar a equação de Sherrer para estimar o tamanho médio do cristalito, efetuando um cálculo com os 5 picos de maior intensidade de cada material, a fim de se ter uma avaliação mais acurada desse

dado. O Quadro 3 apresenta os resultados do tamanho médio do cristalito dos 3 materiais sintetizados nesse estudo.

Tamanho Médio do Cristalito (La)		
Material	L	La
TiO_2	9.23	7.88 nm
	9.23	
	8.44	
	5.22	
	7.28	
Fe_3O_4	15.17	21.09 nm
	23.77	
	26.74	
	24.61	
	15.18	
TiO_2/Fe_3O_4	14.26	11.50 nm
	14.26	
	11.91	
	10.13	
	6.94	

Quadro 4: Tamanho médio do cristalito do TiO_2, da Fe_3O_4 e do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizados **Fonte:** Autora (2022)

O tamanho médio do cristalito é diretamente influenciado pelas condições de síntese, como temperatura e pH das soluções empregadas. Os resultados encontrados são semelhantes ao de trabalhos anteriores que mensuraram esse parâmetro para os mesmos materiais [83, 125].

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito TiO_2/Fe_3O_4

A Figura 12 apresenta fotomicrografias do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizado neste estudo.

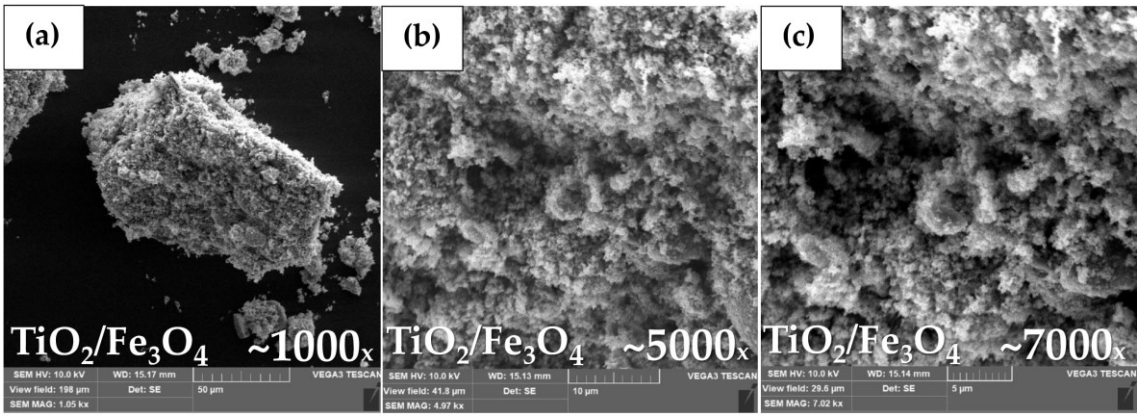

Figura 12: Fotomicrografias do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizado em (a) ~1000x, (b) ~5000x, (c) ~7000x. **Fonte**: Autora (2022)

A formação morfológica observada nas fotomicrografias do compósito TiO_2/ Fe_3O_4 demonstra que a interação ocasionada pelo processo de síntese dos dois materiais formadores do compósito resultou em um aglomerado agrupado, em que uma parcela do TiO_2 decorou superficialmente cristais de óxido de ferro maiores e alguns cristais menores de óxido de ferro por sua vez se aglutinaram em espaços entre os aglomerados de TiO_2, tal agrupamento superficial é observado em trabalhos compósitos com formações decorrentes de óxidos de ferro com um outro óxido metálico [23,90,117,121].

5.3.3 FTIR do compósito TiO_2/Fe_3O_4

A Figura 13 apresenta o espectro na região do infravermelho do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizado neste estudo.

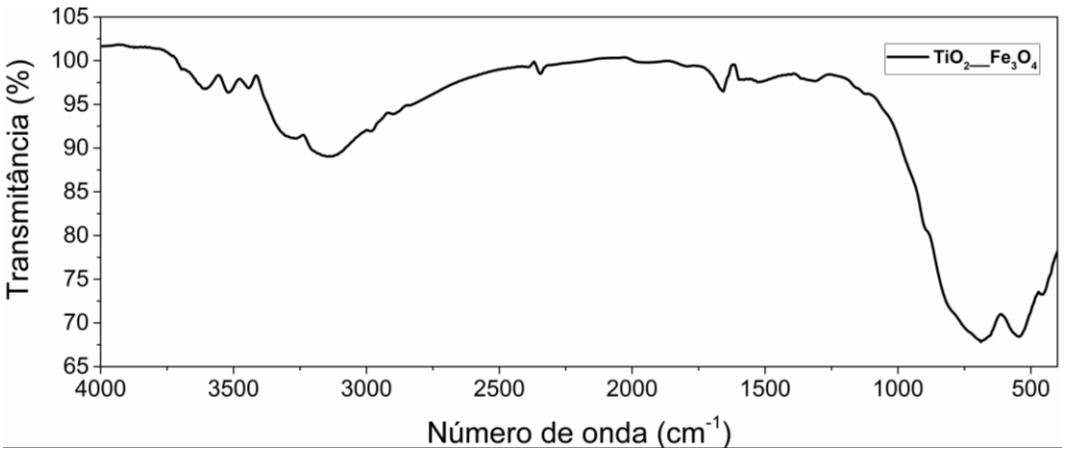

Figura 13: Espectro na região do infravermelho (400 – 4000 cm^{-1}) do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizado. **Fonte:** Autora (2022)

O espectro na região do infravermelho do compósito formado pelo TiO_2 com Fe_3O_4 (TiO_2 /Fe_3O_4) demonstra a presença de bandas vibracionais nas mesmas regiões dos materiais precursores, onde há uma maior intensidade, principalmente na região entre 400-900 cm-¹, devido ao acumulado da leitura pelas ligações que se manifestam na mesma região, de estiramento de ligação em ponte de Ti-O-Ti e de ligações Fe-O [57,117].

A Figura 14 apresenta os espectros na região do infravermelho do TiO_2, Fe_3O_4 e do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizados neste estudo.

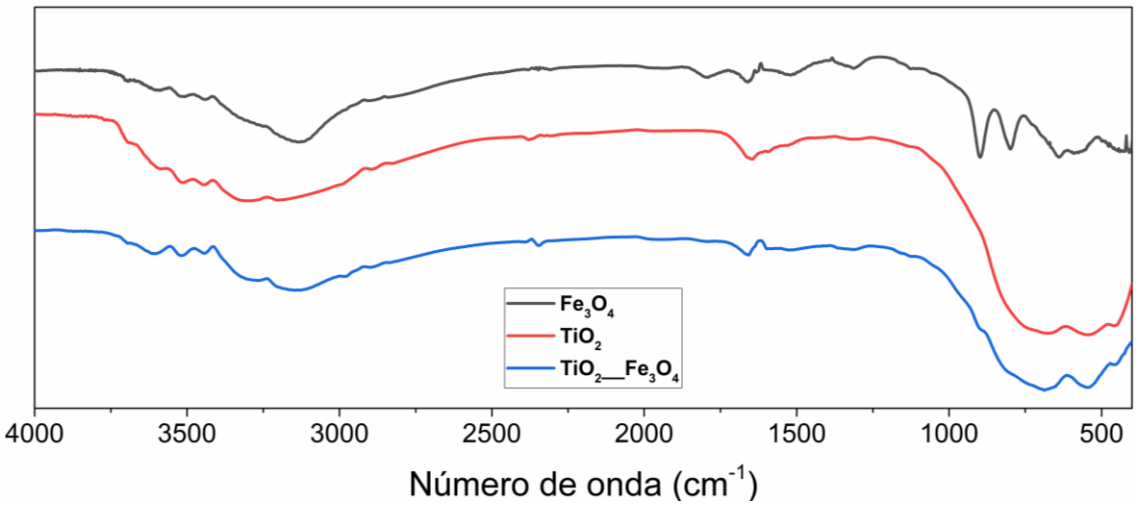

Figura 14. Espectros na região do infravermelho do TiO_2, Fe_3O_4 e do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizados. **Fonte**: Autora (2022)

5.2 Testes fotocatalíticos

As Figuras 15, 16 e 17 apresentam os espectros UV-vis das reações de degradação fotocatalítica utilizando o TiO_2 sintetizado nesse estudo.

As Figuras 18, 19 e 20 apresentam os espectros UV-vis das reações de degradação fotocatalítica do compósito TiO_2/Fe_3O_4 sintetizado neste estudo.

As Figuras 21 22 mostram as curvas de remoção de propilparabeno por TiO_2 e por TiO_2/Fe_3O_4respectivamente.

As Figuras 23 e 24 apresentam os resultados de uma reação de controle realizada sem a presença de fonte luminosa.

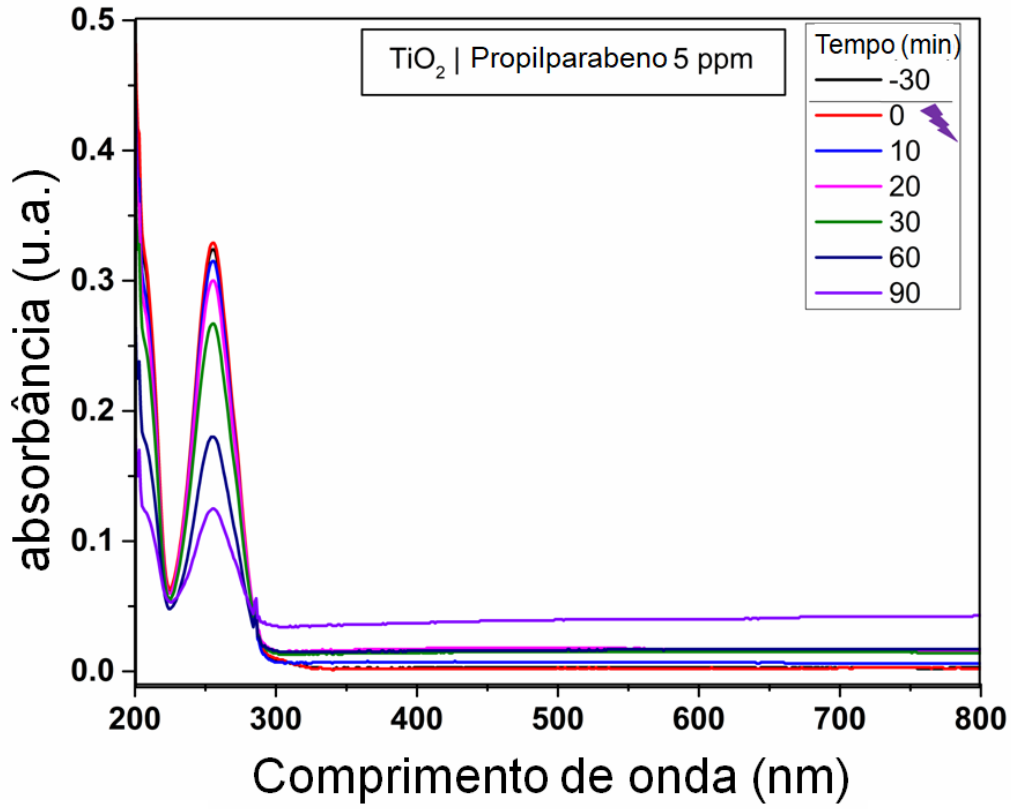

Figura 15. Espectros de absorbância da solução de Propilparabeno 5 ppm durante as reações de fotocatálise empregando 0.20g de TiO_2. **Fonte**: Autora (2022)

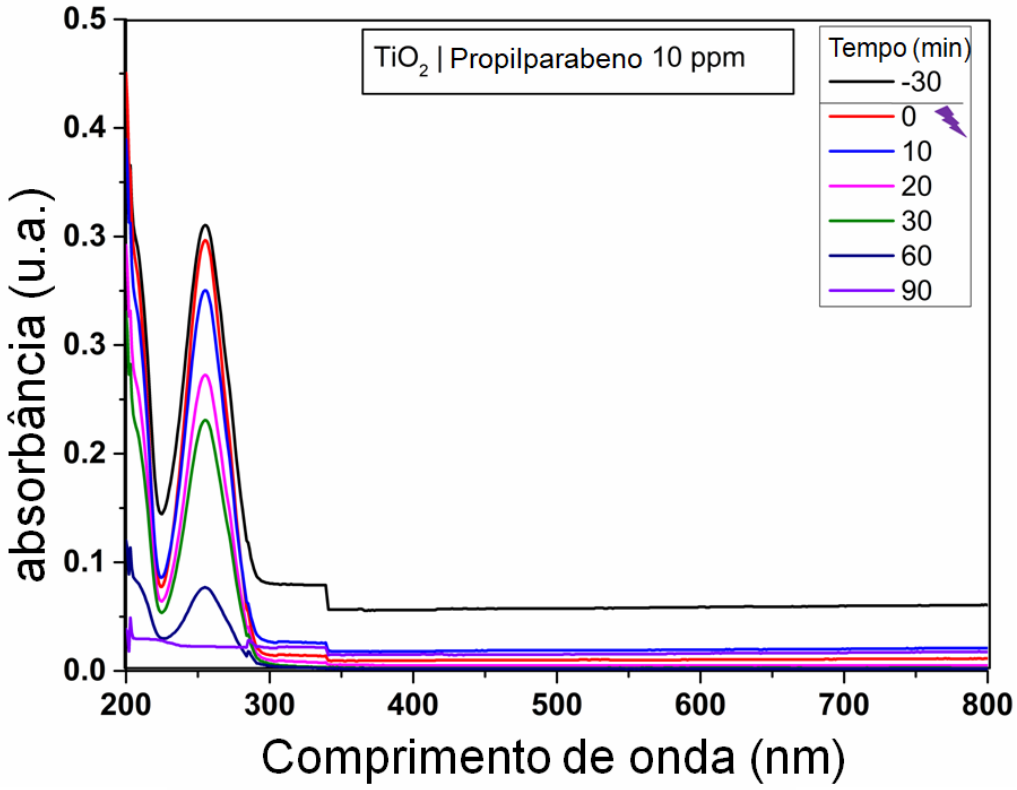

Figura 16. Espectros de absorbância da solução de Propilparabeno 10 ppm durante as reações de fotocatálise empregando 0.20g de TiO_2. **Fonte**: Autora (2022)

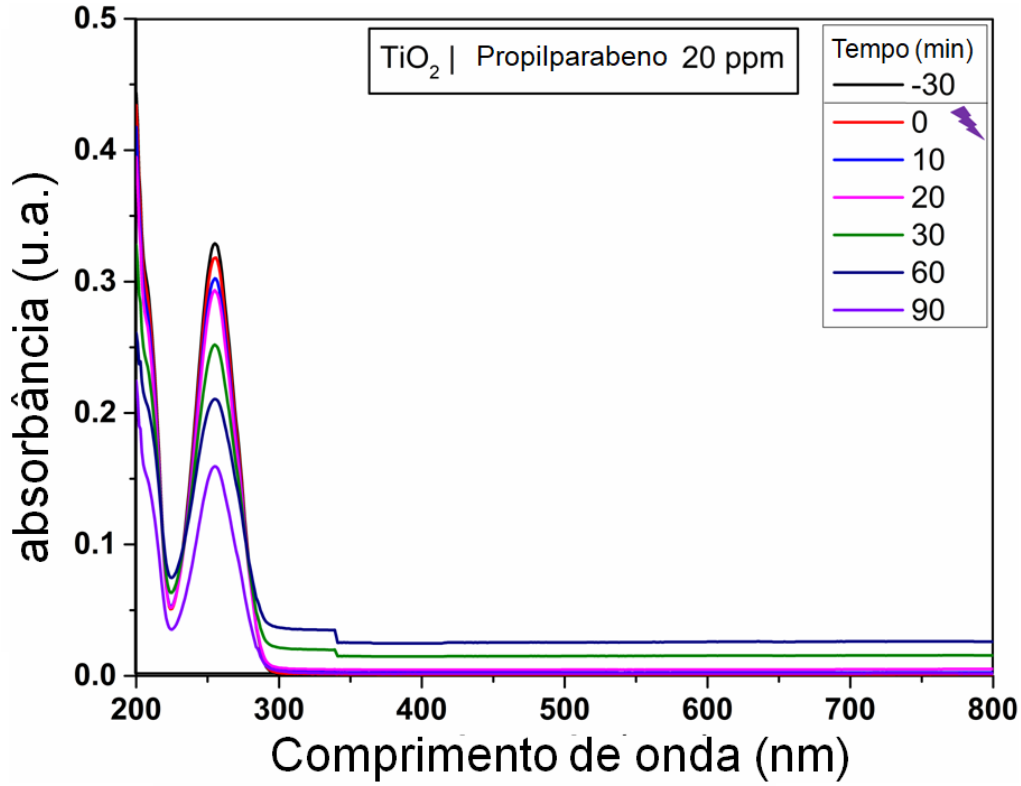

Figura 17. Espectros de absorbância da solução de Propilparabeno 20 ppm durante as reações de fotocatálise empregando 0.20g de TiO_2. **Fonte**: Autora (2022)

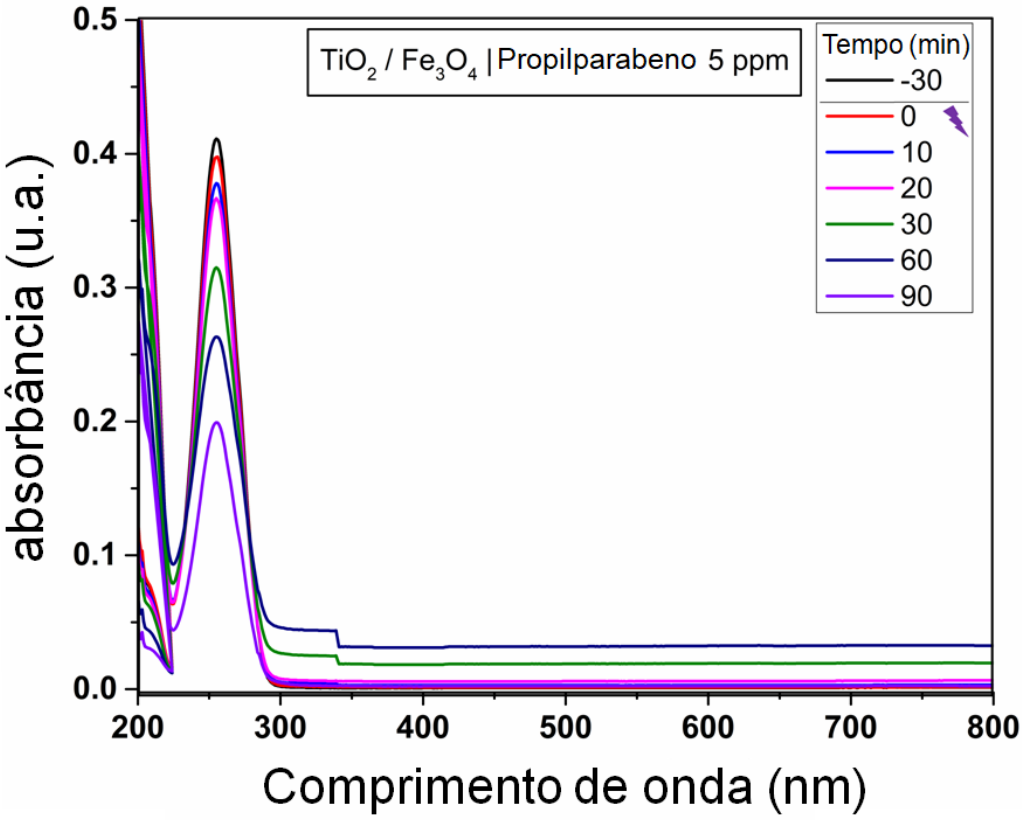

Figura 18. Espectros de absorbância da solução de Propilparabeno 5 ppm durante as reações de fotocatálise empregando 0.20g de TiO_2/Fe_3O_4. **Fonte**: Autora (2022)

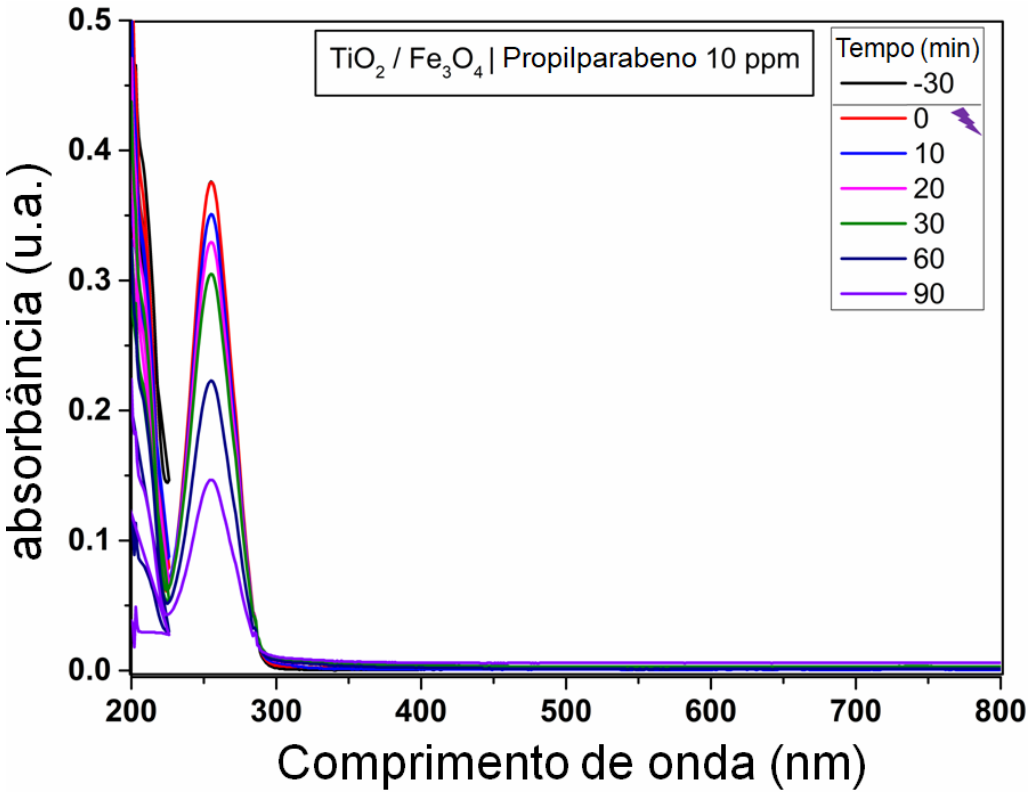

Figura 19. Espectros de absorbância da solução de Propilparabeno 10 ppm durante as reações de fotocatálise empregando 0.20g de TiO_2/Fe_3O_4. **Fonte**: Autora (2022)

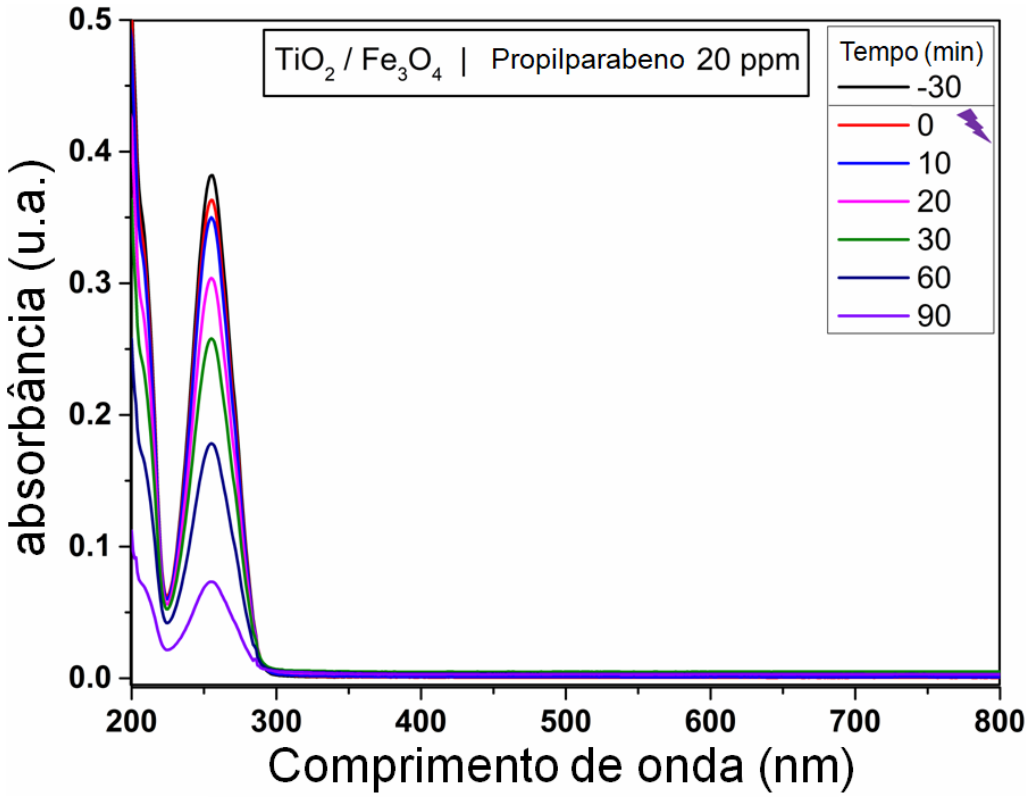

Figura 20. Espectros de absorbância da solução de Propilparabeno 20 ppm durante as reações de fotocatálise empregando 0.20g de TiO_2/Fe_3O_4. **Fonte**: Autora (2022)

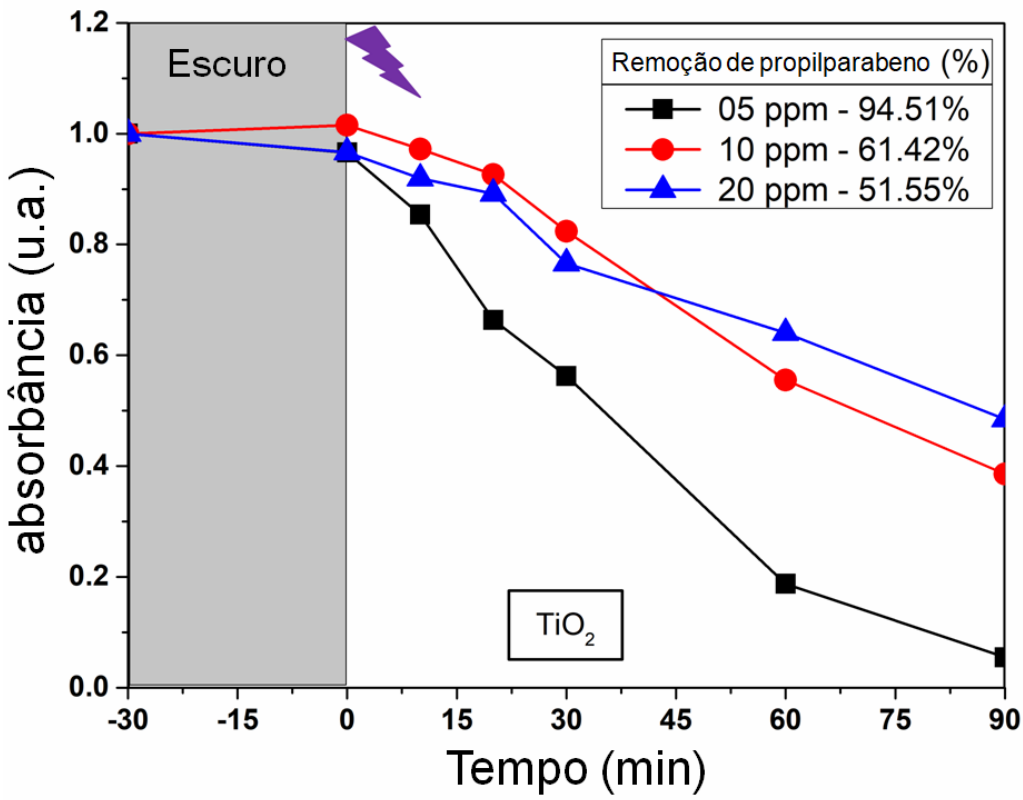

Figura 21. Curvas de remoção de Propilparabeno pelas reações de fotocatálise empregando 0.20g de TiO_2. **Fonte**: Autora (2022)

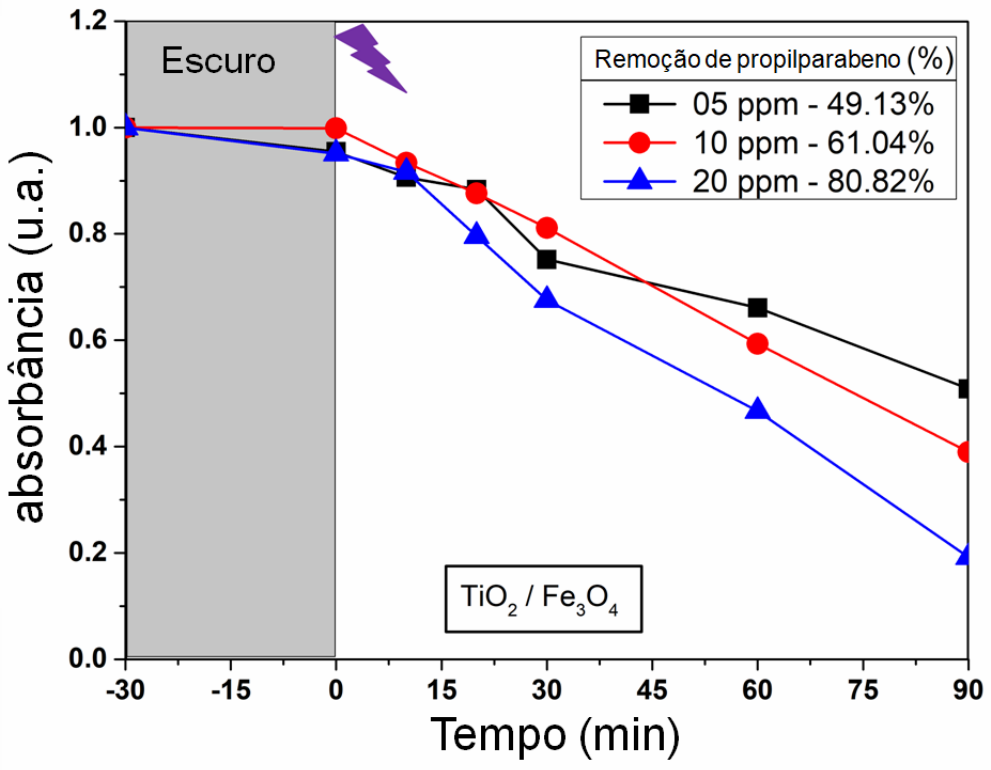

Figura 22. Curvas de remoção de Propilparabeno 20 ppm durante as reações de fotocatálise empregando 0.20g de TiO_2/Fe_3O_4. **Fonte**: Autora (2022)

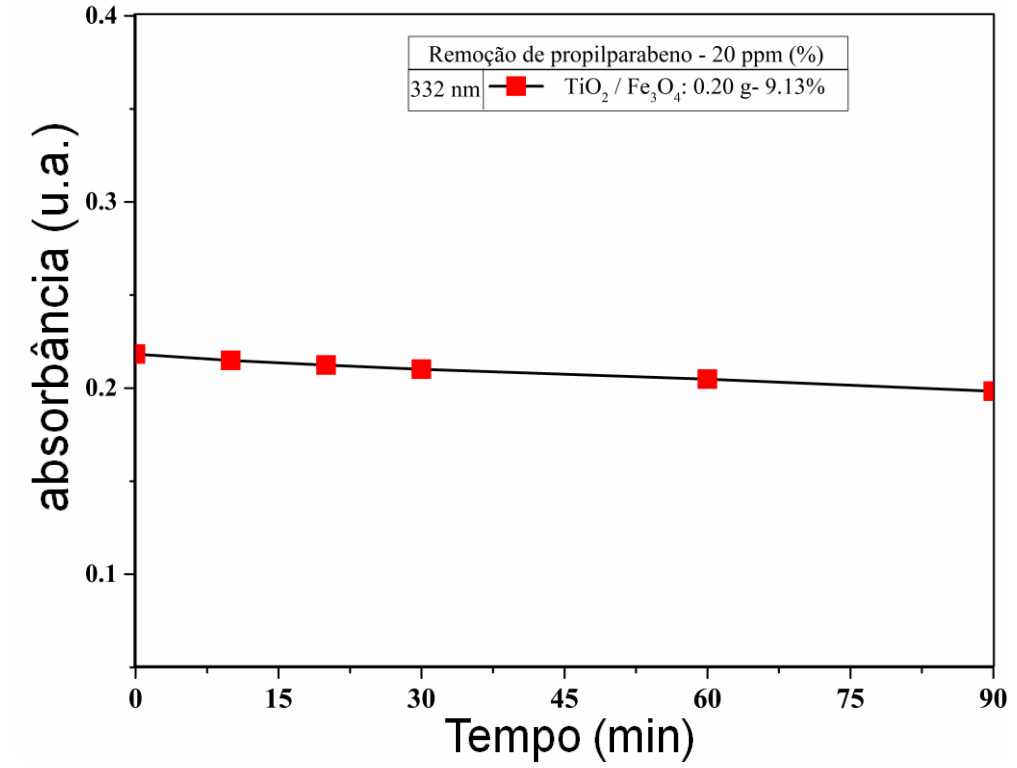

Figura 23. Curva de remoção de propilparabeno pela reação de controle no escuro. **Fonte**: Autora (2022)

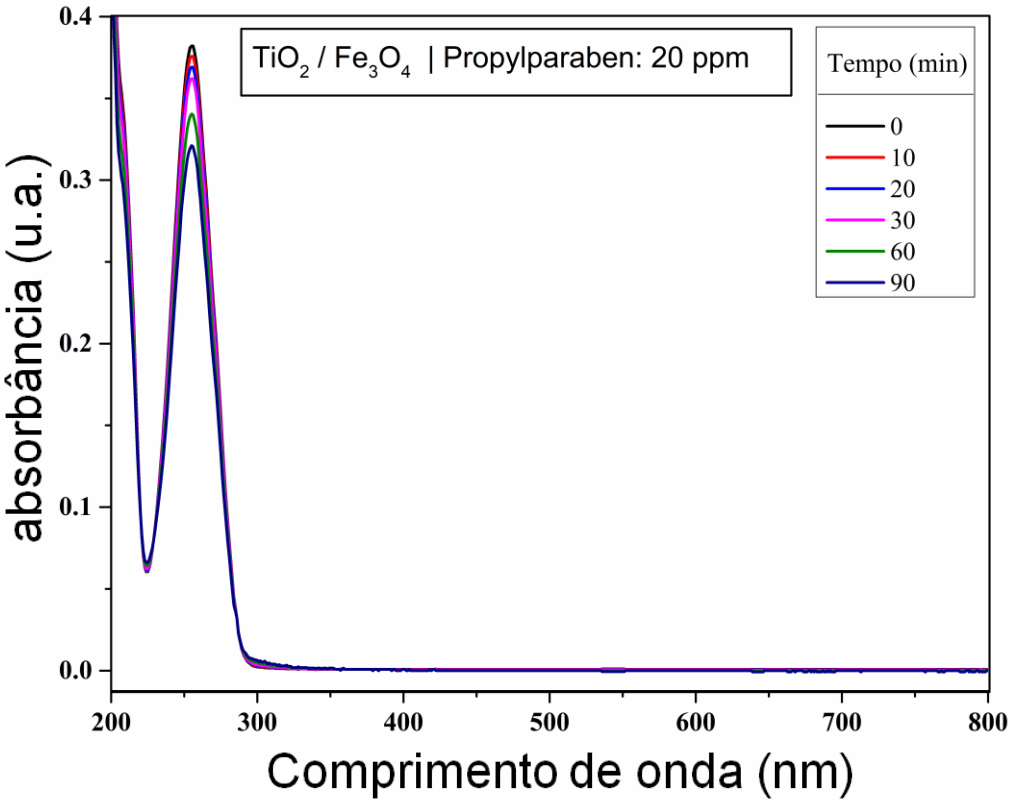

Figura 24. Espectros de absorbância da solução de Propilparabeno 20 ppm durante a reação de controle no escuro empregando 0.20g de TiO_2/Fe_3O_4. **Fonte**: Autora (2022)

Com base nas Figuras 15-24 é possível analisar a eficiência do sistema fotocatalítico proposto. Em relação às reações com TiO_2 puro, é importante destacar que até os primeiros 30 minutos, ou seja, no período escuro, em todas as concentrações do poluente, as soluções obtiveram uma remoção mínima inferior a 10% do contaminante, o que indica que a solução contendo propilparabeno com TiO_2 não é suscetível de adsorção. Observou-se que para a utilização deste fotocatalisador, o melhor resultado ocorreu na reação com 5 ppm, onde a remoção do contaminante atingiu 94,51%. Com o compósito TiO_2/Fe_3O_4, os resultados tiveram um comportamento inversamente proporcional, onde a maior porcentagem de remoção ocorreu na reação com maior concentração do contaminante, com 20 ppm a remoção foi de 80,82%, observando o comportamento das curvas é possível analisar fatores secundários, como a ofuscação da reação, exceto para material catalisador não reativo, fato que pode explicar esse resultado. Em todas as análises a absorção foi avaliada pelo comprimento de onda mais significativo do espectro do propilparabeno, em 255nm. É importante destacar que, embora o compósito tenha obtido menor percentual de remoção nas menores concentrações de poluentes, foi mais eficiente quando a maior concentração de poluentes foi aplicada [23,24].

5.2.1 Mecanismos de formação de produtos fotocatalíticos por compósito magnético

O sistema de fotodegradação que adota o compósito catalisador TiO_2/Fe_3O_4 como semicondutor é dotado de um mecanismo para a formação dos principais produtos catalisadores, devido ao processo de deslocamento eletrônico causado pela irradiação da superfície do material e transição elétron/buraco, produzindo hidroxila radicais ($^{\bullet}OH$), superóxido (O_2^-) e oxigênio singlete ($1O_2$), que interagem com a vacância de elétrons gerada e hidrogênio dissolvido, gerando outros subprodutos catalíticos, como hidroperoxila e peróxido de [28,122,123]. Esses radicais possuem alto potencial catalítico e reagem com ramificações da estrutura molecular do contaminante, quebrando ligações de hidrocarboneto e oxigênio e assumindo posições dentro da molécula, que, ao reagir com hidrogênio e oxigênio dissolvidos na solução aquosa, são removidos da estrutura e continuam sendo degradados até serem mineralizados, deixando H_2O, CO_2, H^+, NH^+ e

outros produtos iônicos [44,123,124]. A Figura 25 demonstra um esquema do mecanismo primário de formação de produtos de catalisadores compostos sob radiação UV.

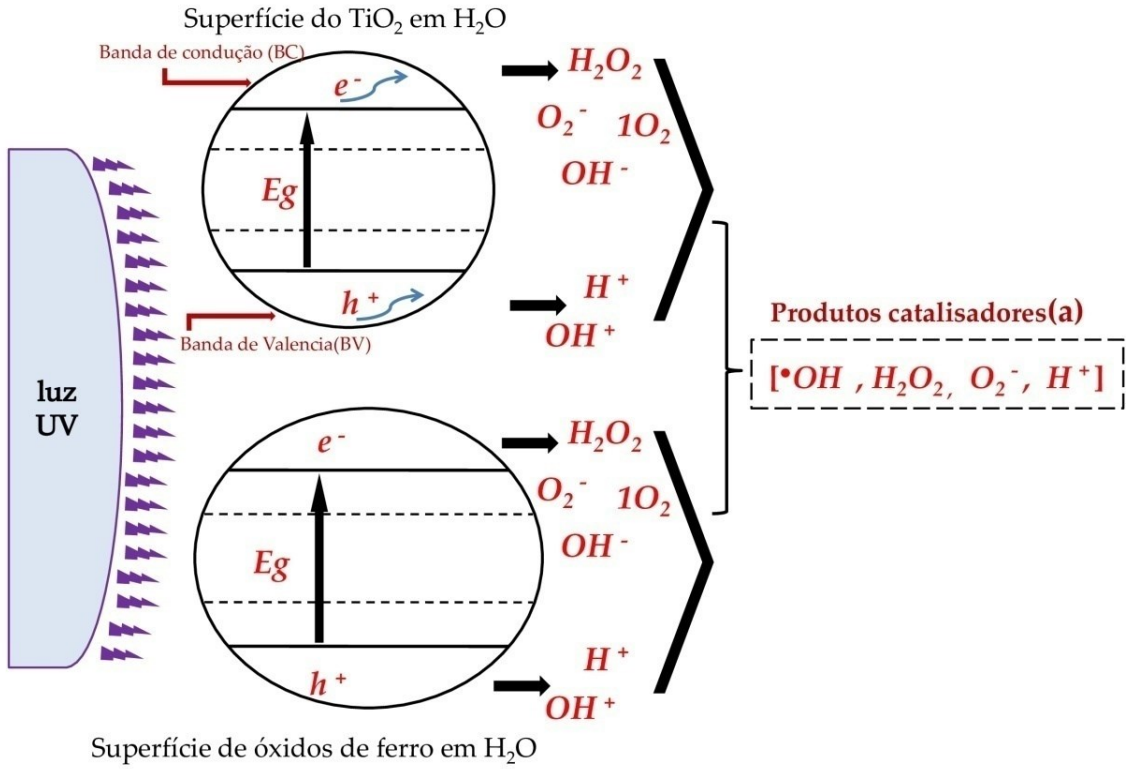

Figura 25. Sugestão do mecanismo primário de formação de produtos catalisadores pelo compósito magnético sob radiação UV. **Fonte**: Autora (2022)

5.2.2 A sinergia entre TiO_2 e Óxidos de Ferro como mecanismo secundário para a formação de produtos catalíticos

O efeito sinérgico entre TiO_2 e Fe_3O_4 foi observado por meio da irradiação UV, onde elétrons fotoexcitados gerados no catalisador de TiO_2 podem ser aprisionados em partículas de óxidos de ferro, resultando em elevação da separação de carga em TiO_2 e, na regeneração de sítios por redução de Fe(III). Assim, dois mecanismos com rotas diferentes podem ser utilizados para gerar radicais hidroxila e promover a degradação do poluente. Além disso, o sistema proposto visa utilizar o material magnético associado para proporcionar a remoção de sólidos residuais, o que é um benefício adicional a esse gerenciamento [125].

A Figura 26 demonstra um esquema que apresenta uma sugestão desse mecanismo secundário de formação de produtos de catalisadores compostos sob radiação UV e a Figura 27, apresenta um esquema geral que mostra desde uma sugestão de mecanismo de degradação de Propilparabeno pelo compósito TiO_2/ Fe_3O_4 à aplicação de um campo

magnético para separar e promover a reutilização do catalisador, como observado em estudos com condições semelhantes [1,23,24,87].

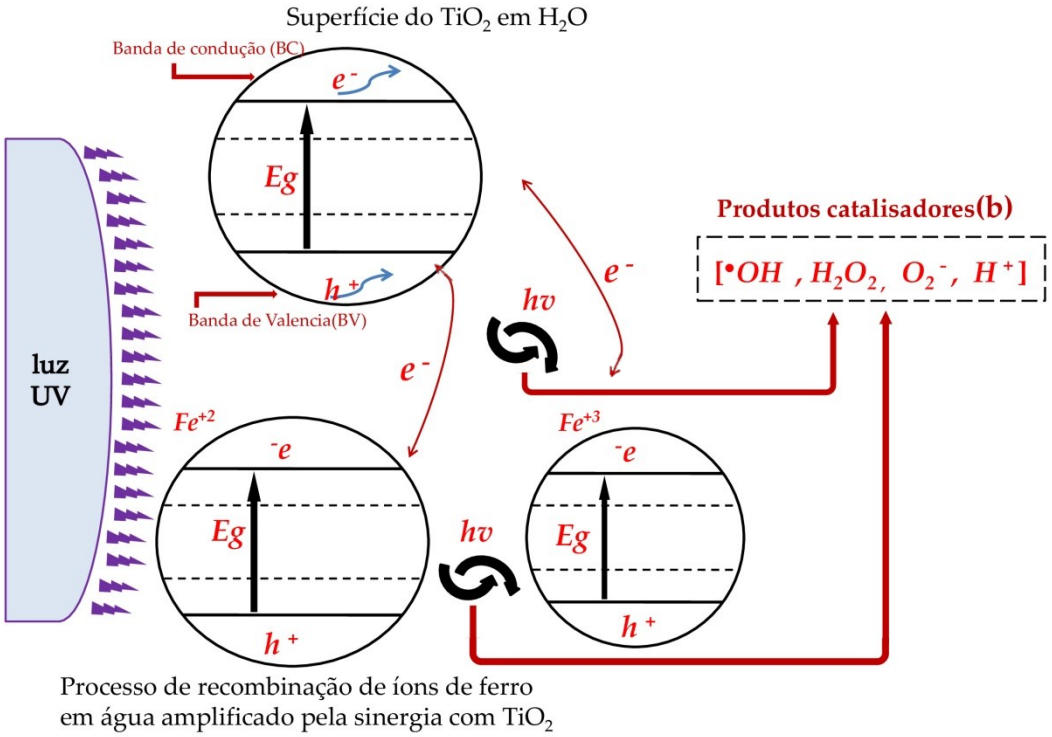

Figura 26. Sugestão de mecanismo secundário de formação de produtos catalisadores pelo compósito magnético sob radiação UV. **Fonte**: Autora (2022)

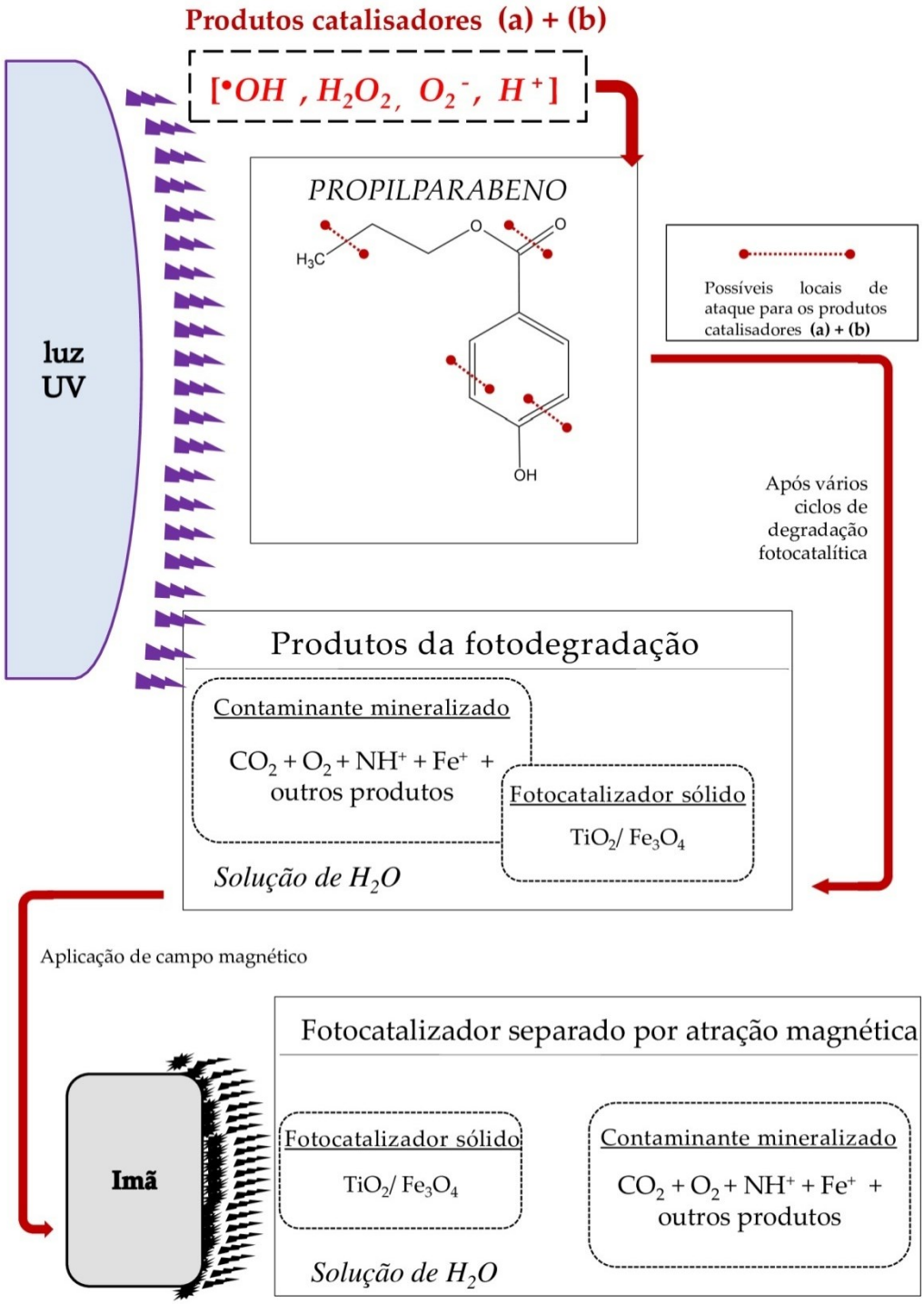

Figura 27 Sugestão de mecanismo de degradação do propilparabeno pelo compósito TiO_2/Fe_3O_4 como catalisador em um sistema de fotocatálise. **Fonte**: Autora (2022)

6. CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização mostraram grande eficiência nas metodologias de síntese utilizadas neste estudo, na qual para o dióxido de titânio (TiO_2), observou-se a formação de uma fase anatase predominante, que é a fase mais desejada para aplicações fotocatalíticas. Para a magnetita (Fe_3O_4) observou-se a formação de outras fases de óxidos de ferro, sem prejuízo do desempenho e como esperado, como demonstrado por outras pesquisas semelhantes e o compósito proposto (TiO_2/ Fe_3O_4) manifestou as fases principais dos dois materiais precursores, bem como as ligações de grupos químicos funcionais e em sua morfologia microestrutural, observou-se a formação agrupada dos dois materiais formadores.

Em relação aos testes fotocatalíticos, as porcentagens de remoção de propilparabeno proporcionaram ótimo desempenho para a proposta de descontaminação por fotocatálise. Além disso, o compósito proposto preservou grande eficiência com efeito sinérgico entre os precursores, o que produziu um mecanismo secundário de catálise e corroborando a possibilidade de utilizá-lo em sistemas de descontaminação, pois a formação de um compósito magnético facilita a remoção de sólidos residuais pós-reação e torna mais viável a reutilização do catalisador.

REFERÊNCIAS

[1] M. Vakili, S. Deng, G. Cagnetta, W. Wang, P. Meng, D. Liu, G. Yu, Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review, Sep. Purif. Technol. 224 (2019) 373–387. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.040.

[2] O.M.L. Alharbi, A.A. Basheer, R.A. Khattab, I. Ali, Health and environmental effects of persistent organic pollutants, Elsevier B.V, 2018. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.029.

[3] Y. Zheng, J. Liu, B. Cheng, W. You, W. Ho, H. Tang, Hierarchical porous Al 2 O 3 @ZnO core-shell microfibres with excellent adsorption affinity for Congo red molecule, Appl. Surf. Sci. 473 (2019) 251–260. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.106.

[4] S. Kang, L. Zhang, C. Yin, Y. Li, L. Cui, Y. Wang, Fast flash frozen synthesis of holey few-layer g-C3N4 with high enhancement of photocatalytic reactive oxygen species evolution under visible light irradiation, Appl. Catal. B Environ. 211 (2017) 266–274. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.050.

[5] Y. Gao, Y. Ji, G. Li, T. An, Theoretical investigation on the kinetics and mechanisms of hydroxyl radical-induced transformation of parabens and its consequences for toxicity: Influence of alkyl-chain length, Water Res. 91 (2016) 77–85. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2015.12.056.

[6] M. González-Doncel, J.E. García-Mauriño, L. San Segundo, E.M. Beltrán, S. Sastre, C. Fernández Torija, Embryonic exposure of medaka (Oryzias latipes) to propylparaben: Effects on early development and post-hatching growth, Environ. Pollut. 184 (2014) 360–369. https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2013.09.022.

[7] C. Haman, X. Dauchy, C. Rosin, J.F. Munoz, Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review, Water Res. 68 (2015) 1–11. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2014.09.030.

[8] J. Lee, N. Park, Y. Kho, K. Lee, K. Ji, Phototoxicity and chronic toxicity of methyl paraben and 1,2-hexanediol in Daphnia magna, Ecotoxicology. 26 (2017) 81–89. https://doi.org/10.1007/s10646-016-1743-6.

[9] J.M.P. Martín, A. Peropadre, Ó. Herrero, P.F. Freire, V. Labrador, M.J. Hazen, Oxidative DNA damage contributes to the toxic activity of propylparaben in mammalian cells, Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen. 702 (2010) 86–91. https://doi.org/10.1016/J.MRGENTOX.2010.07.012.

[10] A. Comeche, M. Martín-Villamil, Y. Picó, I. Varó, Effect of methylparaben in Artemia franciscana, Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol. 199 (2017) 98–105. https://doi.org/10.1016/J.CBPC.2017.04.004.

[11] G. Dong, Z. Ai, L. Zhang, Total aerobic destruction of azo contaminants with nanoscale zero-valent copper at neutral pH: Promotion effect of in-situ generated carbon center radicals, Water Res. 66 (2014) 22–30. https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.011.

[12] J. Fan, Y. Guo, J. Wang, M. Fan, Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles, J. Hazard. Mater. 166 (2009) 904–910. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.091.

[13] D. Jiang, W. Ma, P. Xiao, L. Shao, D. Li, M. Chen, Enhanced photocatalytic activity of graphitic carbon nitride/carbon nanotube/Bi2WO6 ternary Z-scheme heterojunction with carbon nanotube as efficient electron mediator, J. Colloid Interface Sci. 512 (2018) 693–

700. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.074.

[14] J. Ge, Y. Zhang, S.-J. Park, Recent Advances in Carbonaceous Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Performances: A Mini Review, Materials (Basel). 12 (2019) 1916. https://doi.org/10.3390/ma12121916.

[15] K. Nakata, A. Fujishima, TiO2 photocatalysis: Design and applications, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 13 (2012) 169–189. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.

[16] S.B. Atla, W.-R. Lin, T.-C. Chien, M.-J. Tseng, J.-C. Shu, C.-C. Chen, C.-Y. Chen, Fabrication of Fe3O4/ZnO magnetite core shell and its application in photocatalysis using sunlight, Mater. Chem. Phys. 216 (2018) 380–386. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.06.020.

[17] A. Bahari, M. Roeinfard, A. Ramzannezhad, M. Khodabakhshi, M. Mohseni, Nanostructured Features and Antimicrobial Properties of Fe3O4/ZnO Nanocomposites, Natl. Acad. Sci. Lett. 42 (2019) 9–12. https://doi.org/10.1007/s40009-018-0666-6.

[18] Y. Liu, L. Yu, Y. Hu, C. Guo, F. Zhang, X. Wen (David) Lou, A magnetically separable photocatalyst based on nest-like γ-Fe 2 O 3 /ZnO double-shelled hollow structures with enhanced photocatalytic activity, Nanoscale. 4 (2012) 183–187. https://doi.org/10.1039/C1NR11114K.

[19] T. Rasheed, M. Bilal, F. Nabeel, M. Adeel, H.M.N. Iqbal, Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment, Environ. Int. 122 (2019) 52–66. https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2018.11.038.

[20] D. Hanigan, E.M. Thurman, I. Ferrer, Y. Zhao, S. Andrews, J. Zhang, P. Herckes, P. Westerhoff, Methadone Contributes to N -Nitrosodimethylamine Formation in Surface Waters and Wastewaters during Chloramination, Environ. Sci. Technol. Lett. 2 (2015) 151–157. https://doi.org/10.1021/acs.estlett.5b00096.

[21] F. Murphy, C. Ewins, F. Carbonnier, B. Quinn, Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 5800–5808. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416.

[22] S. Vaz, Analytical Chemistry Applied to Emerging Pollutants, 1st ed., Springer, 2018.

[23] S. Balasubramanyan, S. Arayathody, S. Sugunan, B.N. Narayanan, Selective liquid phase oxidation of cyclohexene over magnetic Fe3O4/graphene oxide nanocomposite, Mater. Chem. Phys. 211 (2018) 23–33. https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2018.02.006.

[24] M.G. Tavares, J.L. da S. Duarte, L.M.T.M. Oliveira, E.J.S. Fonseca, J. Tonholo, A.S. Ribeiro, C.L.P.S. Zanta, Reusable iron magnetic catalyst for organic pollutant removal by Adsorption, Fenton and Photo Fenton process, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 432 (2022). https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114089.

[25] C. Faggio, M. Pagano, R. Alampi, I. Vazzana, M.R. Felice, Cytotoxicity, haemolymphatic parameters, and oxidative stress following exposure to sub-lethal concentrations of quaternium-15 in Mytilus galloprovincialis, Aquat. Toxicol. 180 (2016) 258–265. https://doi.org/10.1016/J.AQUATOX.2016.10.010.

[26] M. Moradi, Y. Vasseghian, A. Khataee, M. Kobya, H. Arabzade, E.N. Dragoi, Service life and stability of electrodes applied in electrochemical advanced oxidation processes: A comprehensive review, J. Ind. Eng. Chem. 87 (2020) 18–39.

https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.03.038.

[27] R.W. Reis Filho, J.C. de Araújo, E.M. Vieira, Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos, Quim. Nova. 29 (2006) 817–822. https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400032.

[28] V.H. Nguyen, L.A. Phan Thi, P.S. Chandana, H.T. Do, T.H. Pham, T. Lee, T.D. Nguyen, C. Le Phuoc, P.T. Huong, The degradation of paraben preservatives: Recent progress and sustainable approaches toward photocatalysis, Chemosphere. 276 (2021) 130163. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130163.

[29] U.S.E.P.A. USEPA, Occurrence of contaminants of emerging concern in wastewater from nine publicly owned treatments works, (2009). https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-11/documents/occurrence-cec-wastewater-9-treatment-work.pdf.

[30] D. Barceló, Emerging pollutants in water analysis, TrAC Trends Anal. Chem. 22 (2003) xiv–xvi. https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01106-3.

[31] M. Ouda, D. Kadadou, B. Swaidan, A. Al-Othman, S. Al-Asheh, F. Banat, S.W. Hasan, Emerging contaminants in the water bodies of the Middle East and North Africa (MENA): A critical review, Sci. Total Environ. 754 (2021) 142177. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142177.

[32] C. Sophia A., E.C. Lima, Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption, Ecotoxicol. Environ. Saf. 150 (2018) 1–17. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026.

[33] B. Barutça, L. Köroğlu, E. Ayas, A.T. Koparal, In vitro cytotoxicity of monticellite based bioactive ceramic powder synthesized from boron derivative waste, Ceram. Int. 44 (2018) 8094–8099. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.252.

[34] X. Qu, P.J.J. Alvarez, Q. Li, Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, Water Res. 47 (2013) 3931–3946. https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.058.

[35] C. Sophia A., E.C. Lima, Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption, Ecotoxicol. Environ. Saf. 150 (2018) 1–17. https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2017.12.026.

[36] A.F.S. Soares, L.P. Souza e Souza, Contaminação das águas de abastecimento público por poluentes emergentes e o direito à saúde, Rev. Direito Sanitário. 20 (2020) 100–133. https://doi.org/10.11606/issn.2316-9044.v20i2p100-133.

[37] C. Farto, G. Júnior, R. Sena, R. Rosenhaim, Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 - Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos, Rev. Gestão Água Da América Lat. 18 (2021) 6–0. https://doi.org/10.21168/rega.v18e6.

[38] P.P.. RIBAS, E.O.. SANTOS, C.C.. COSTA, P.L.S. GONZÁLES, Estudos sobre remoção de micropoluentes emergentes em efluentes no Brasil: uma revisão sistemática, Rev. Bras. Meio Ambient. 9 (2021). https://www.revistabrasileirademeioambiente.com/index.php/RVBMA/article/view/769.

[39] B. Böger, M. Surek, R. de O. Vilhena, M.M. Fachi, A.M. Junkert, J.M. Santos, E.L. Domingos, A. de F. Cobre, D.R. Momade, R. Pontarolo, Occurrence of antibiotics and antibiotic resistant bacteria in subtropical urban rivers in Brazil, J. Hazard. Mater. 402 (2021) 123448. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123448.

[40] X.F. Zheng, X.Q. Liu, S.Y. Peng, Q. Zhou, B. Xu, H. Yuan, G.L. Tang, Characterization of the Rifamycin-Degrading Monooxygenase From Rifamycin Producers Implicating Its Involvement in Saliniketal Biosynthesis, Front. Microbiol. 11 (2020) 1–8. https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.00971.

[41] P.M.C. Buarque, R.B.P. de Lima, C.B. Vidal, H.L. de B. Buarque, P.I.M. Firmino, A.B. dos Santos, Enhanced removal of emerging micropollutants by applying microaeration to an anaerobic reactor, Eng. Sanit. e Ambient. 24 (2019) 667–673. https://doi.org/10.1590/s1413-4152201920190030.

[42] J.L. da S. Duarte, A.M.S. Solano, M.L.P.M. Arguelho, J. Tonholo, C.A. Martínez-Huitle, C.L. de P. e. S. Zanta, Evaluation of treatment of effluents contaminated with rifampicin by Fenton, electrochemical and associated processes, J. Water Process Eng. 22 (2018) 250–257. https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2018.02.012.

[43] J.R. Costa, M.S. Campos, R.F. Lima, L.S. Gomes, M.R. Marques, S.R. Taboga, M.F. Biancardi, P.V.A. Brito, F.C.A. Santos, Endocrine-disrupting effects of methylparaben on the adult gerbil prostate, Environ. Toxicol. 32 (2017) 1801–1812. https://doi.org/10.1002/tox.22403.

[44] C. Bereketoglu, A. Pradhan, Comparative transcriptional analysis of methylparaben and propylparaben in zebrafish, Sci. Total Environ. 671 (2019) 129–139. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.358.

[45] S. Oishi, Effects of propyl paraben on the male reproductive system, Food Chem. Toxicol. 40 (2002) 1807–1813. https://doi.org/10.1016/S0278-6915(02)00204-1.

[46] T. Okubo, Y. Yokoyama, K. Kano, I. Kano, ER-dependent estrogenic activity of parabens assessed by proliferation of human breast cancer MCF-7 cells and expression of ERα and PR, Food Chem. Toxicol. 39 (2001) 1225–1232. https://doi.org/10.1016/S0278-6915(01)00073-4.

[47] J.. Byford, L.. Shaw, M.G.. Drew, G.. Pope, M.. Sauer, P.. Darbre, Oestrogenic activity of parabens in MCF7 human breast cancer cells, J. Steroid Biochem. Mol. Biol. 80 (2002) 49–60. https://doi.org/10.1016/S0960-0760(01)00174-1.

[48] P.D. Darbre, A. Aljarrah, W.R. Miller, N.G. Coldham, M.J. Sauer, G.S. Pope, Concentrations of parabens in human breast tumours, J. Appl. Toxicol. 24 (2004) 5–13. https://doi.org/10.1002/jat.958.

[49] N.R. Janjua, G.K. Mortensen, A.-M. Andersson, B. Kongshoj, A. Niels E. Skakkebæk, H.C. Wulf, Systemic Uptake of Diethyl Phthalate, Dibutyl Phthalate, and Butyl Paraben Following Whole-Body Topical Application and Reproductive and Thyroid Hormone Levels in Humans, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 5564–5570. https://doi.org/10.1021/es0628755.

[50] P.D. Darbre, J.R. Byford, L.E. Shaw, R.A. Horton, G.S. Pope, M.J. Sauer, Oestrogenic activity of isobutylparabenin vitro andin vivo, J. Appl. Toxicol. 22 (2002) 219–226. https://doi.org/10.1002/jat.860.

[51] S.F. de Aquino, E.M.F. Brandt, C.A. de L. Chernicharo, Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura, Eng. Sanit. e Ambient. 18 (2013) 187–204. https://doi.org/10.1590/S1413-41522013000300002.

[52] M.F. Irfan, M.R. Usman, A. Rashid, A detailed statistical study of heterogeneous, homogeneous and nucleation models for dissolution of waste concrete sample for mineral

carbonation, Energy. 158 (2018) 580–591. https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.06.020.

[53] R. Ameta, M.S. Solanki, S. Benjamin, S.C. Ameta, Photocatalysis, in: Adv. Oxid. Process. Waste Water Treat., Elsevier, 2018: pp. 135–175. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1.

[54] R.F.B. RIBEIRO, J. P; ABDALA NETO, E. F; PARENTE, T. C; NASCIMENTO, F.C.F. A. L; OLIVEIRA, A. G; BARROS, Processos Oxidativos Avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais., Imprensa Univ. (2017).

[55] R.F.P. Nogueira, W.F. Jardim, A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental, Quim. Nova. 21 (1998) 69–72. https://doi.org/10.1590/s0100-40421998000100011.

[56] B. Guo, G. Liu, Y. Zeng, G. Dong, C. Wang, Rapid mineralization of methyl orange by nanocrystalline-assembled mesoporous Cu2O microspheres, Nanotechnology. 29 (2018). https://doi.org/10.1088/1361-6528/aadad5.

[57] L. Maldonado-Larios, R. Mayen-Mondragón, R.D. Martínez-Orozco, U. Páramo-García, N. V. Gallardo-Rivas, R. García-Alamilla, Electrochemically-assisted fabrication of titanium-dioxide/polyaniline nanocomposite films for the electroremediation of congo red in aqueous effluents, Synth. Met. 268 (2020) 116464. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116464.

[58] A.R. Khataee, M.B. Kasiri, Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes, J. Mol. Catal. A Chem. 328 (2010) 8–26. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.05.023.

[59] S. V. Mohite, V. V. Ganbavle, K.Y. Rajpure, Solar photoelectrocatalytic activities of rhodamine-B using sprayed WO3 photoelectrode, J. Alloys Compd. 655 (2016) 106–113. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.154.

[60] M. Fioreze, E.P. dos Santos, N. Schmachtenberg, Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental, Rev. Eletrônica Em Gestão, Educ. e Tecnol. Ambient. 18 (2014) 79–91. https://doi.org/10.5902/2236117010662.

[61] F. Scarpelli, T.F. Mastropietro, T. Poerio, N. Godbert, Mesoporous TiO2 Thin Films: State of the Art, in: Titan. Dioxide - Mater. a Sustain. Environ., InTech, 2018. https://doi.org/10.5772/intechopen.74244.

[62] J.B. GÁLVEZ, S.M. RODRÍGUEZ, C.A.E. GASCA, E.R. BANDALA, S. GELOVER, T. LEAL, Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte, (2001).

[63] B.K. Mutuma, G.N. Shao, W.D. Kim, H.T. Kim, Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO2 nanoparticles and their photocatalytic properties, J. Colloid Interface Sci. 442 (2015) 1–7. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.060.

[64] A. Zielińska, E. Kowalska, J.W. Sobczak, I. Łącka, M. Gazda, B. Ohtani, J. Hupka, A. Zaleska, Silver-doped TiO2 prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity, Sep. Purif. Technol. 72 (2010) 309–318. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.03.002.

[65] H. Choi, E. Stathatos, D.D. Dionysiou, Sol–gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO2 films and TiO2/Al2O3 composite membranes for environmental applications, Appl. Catal. B Environ. 63 (2006) 60–67. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.012.

[66] M.A. Gondal, S.G. Rashid, M.A. Dastageer, S.M. Zubair, M.A. Ali, J.H. Lienhard, G.H. McKinley, K.K. Varanasi, Sol–Gel Synthesis of $\hbox{Au/Cu-TiO}_{2}$

Nanocomposite and Their Morphological and Optical Properties, IEEE Photonics J. 5 (2013) 2201908–2201908. https://doi.org/10.1109/JPHOT.2013.2262674.

[67] T. Sugimoto, T. Kojima, Formation Mechanism of Amorphous TiO 2 Spheres in Organic Solvents 2. Kinetics of Precipitation, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 18437–18444. https://doi.org/10.1021/jp802954u.

[68] M.M. Viana, V.F. Soares, N.D.S. Mohallem, Synthesis and characterization of TiO2 nanoparticles, Ceram. Int. 36 (2010) 2047–2053. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2010.04.006.

[69] A.K. Verma, P. Modak, R.S. Rao, B.K. Godwal, R. Jeanloz, High-pressure phases of titanium: First-principles calculations, Phys. Rev. B. 75 (2007) 014109. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.014109.

[70] N.M. Chtchelkatchev, R.E. Ryltsev, M. V. Magnitskaya, A.A. Rempel, Stability of vacancy-free crystalline phases of titanium monoxide at high pressure and temperature, Eur. Phys. J. Spec. Top. 229 (2020) 179–185. https://doi.org/10.1140/epjst/e2019-900113-5.

[71] M.J. Kriegel, M.H. Wetzel, A. Treichel, O. Fabrichnaya, D. Rafaja, Binary Ti–Fe system. Part I: Experimental investigation at high pressure, Calphad. 74 (2021) 102322. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2021.102322.

[72] X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, Chem. Rev. 107 (2007) 2891–2959. https://doi.org/10.1021/cr0500535.

[73] O. CARP, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Prog. Solid State Chem. 32 (2004) 33–177. https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.

[74] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO2, Nat. Mater. 12 (2013) 798–801. https://doi.org/10.1038/nmat3697.

[75] B. Chakraborty, I.A. Weinstock, Water-soluble titanium-oxides: Complexes, clusters and nanocrystals, Coord. Chem. Rev. 382 (2019) 85–102. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.11.011.

[76] X. Li, J.L. Shi, H. Hao, X. Lang, Visible light-induced selective oxidation of alcohols with air by dye-sensitized TiO2 photocatalysis, Appl. Catal. B Environ. 232 (2018) 260–267. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.043.

[77] Y.P. Yew, K. Shameli, M. Miyake, N.B.B. Ahmad Khairudin, S.E.B. Mohamad, T. Naiki, K.X. Lee, Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe3O4 nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review, Arab. J. Chem. 13 (2020) 2287–2308. https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2018.04.013.

[78] H. Mohammadi, E. Nekobahr, J. Akhtari, M. Saeedi, J. Akbari, F. Fathi, Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles by co-precipitation method coated with biocompatible compounds and evaluation of in-vitro cytotoxicity, Toxicol. Reports. 8 (2021) 331–336. https://doi.org/10.1016/J.TOXREP.2021.01.012.

[79] F. Magalhães, Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos, Tese Doutorado. (2008) 145–148. http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA-85VSWF/tese_fabiano_magalh_es_06_8_08.pdf.

[80] R.C. MORRIS, GENESIS OF IRON ORE IN BANDED IRON-FORMATION BY SUPERGENE AND SUPERGENE-METAMORPHIC PROCESSES – A CONCEPTUAL MODEL, in: Reg. Stud. Specif. Depos., Elsevier, 1985: pp. 73–235. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42497-6.50006-0.

[81] H. Ohmoto, NONREDOX TRANSFORMATIONS OF MAGNETITE-HEMATITE IN HYDROTHERMAL SYSTEMS, Econ. Geol. 98 (2003) 157–161. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.1.157.

[82] A. Kubiak, M. Kubacka, E. Gabała, A. Dobrowolska, K. Synoradzki, K. Siwińska-Ciesielczyk, K. Czaczyk, T. Jesionowski, Hydrothermally Assisted Fabrication of TiO2-Fe3O4 Composite Materials and Their Antibacterial Activity, Materials (Basel). 13 (2020) 4715. https://doi.org/10.3390/ma13214715.

[83] L.Y. Novoselova, Nanoscale magnetite: New synthesis approach, structure and properties, Appl. Surf. Sci. 539 (2021) 148275. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.148275.

[84] P.M. Álvarez, J. Jaramillo, F. López-Piñero, P.K. Plucinski, Preparation and characterization of magnetic TiO2 nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water, Appl. Catal. B Environ. 100 (2010) 338–345. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2010.08.010.

[85] D.G. CALLISTER, Willian D. Jr; RETHWISCH, Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução., 2016.

[86] O.D. Maynez-Navarro, M.A. Mendez-Rojas, D.X. Flores-Cervantes, J.L. Sanchez-Salas, Hydroxyl Radical Generation by Recyclable Photocatalytic Fe3O4/ZnO Nanoparticles for Water Disinfection, Air, Soil Water Res. 13 (2020). https://doi.org/10.1177/1178622120970954.

[87] S. Mortazavi-Derazkola, M. Salavati-Niasari, M.-P. Mazhari, H. Khojasteh, M. Hamadanian, S. Bagheri, Magnetically separable Fe3O4@SiO2@TiO2 nanostructures supported by neodymium(III): fabrication and enhanced photocatalytic activity for degradation of organic pollution, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 28 (2017) 14271–14281. https://doi.org/10.1007/s10854-017-7286-7.

[88] Z. Hedayatnasab, F. Abnisa, W.M.A.W. Daud, Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application, Mater. Des. 123 (2017) 174–196. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.036.

[89] A. Buthiyappan, A.R. Abdul Aziz, W.M.A. Wan Daud, Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents, Rev. Chem. Eng. 32 (2016) 1–47. https://doi.org/10.1515/revce-2015-0034.

[90] Í. Lacerda Fernandes, D. Pereira Barbosa, S. Botelho de Oliveira, V. Antônio da Silva, M. Henrique Sousa, M. Montero-Muñoz, J. A. H. Coaquira, Synthesis and characterization of the MNP@SiO2@TiO2 nanocomposite showing strong photocatalytic activity against methylene blue dye, Appl. Surf. Sci. 580 (2022) 152195. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.152195.

[91] A.M. Gama, F.J.G. Landgraf, D. Rodrigues, S.R. Janasi, D. Gouvêa, Effect of sintering conditions on microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrites, (2002).

[92] M. Cui, Z. Wu, R. Huang, W. Qi, R. Su, Z. He, Integrating chromium-based ceramic and acid catalysis to convert glucose into 5-hydroxymethylfurfural, Renew. Energy. 125 (2018) 327–333. https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.085.

[93] V.T. Le, V.D. Doan, T.T.N. Le, M.U. Dao, T.T.T. Vo, H.H. Do, D.Q. Viet, V.A. Tran,

Efficient photocatalytic degradation of crystal violet under natural sunlight using Fe3O4/ZnO nanoparticles embedded carboxylate-rich carbon, Mater. Lett. 283 (2021) 128749. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128749.

[94] S. Shin, H. Yoon, J. Jang, Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts, Catal. Commun. 10 (2008) 178–182. https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2008.08.027.

[95] P.-C. Lin, S. Lin, P.C. Wang, R. Sridhar, Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials, Biotechnol. Adv. 32 (2014) 711–726. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.11.006.

[96] P.B. Raja, K.R. Munusamy, V. Perumal, M.N.M. Ibrahim, Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation, in: Nano-Bioremediation Fundam. Appl., Elsevier, 2022: pp. 57–83. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823962-9.00037-4.

[97] C.G. Hernandez-Murillo, J.R. Molina Contreras, L.A. Escalera-Velasco, H.A. de Leon-Martínez, J.A. Rodriguez-Rodriguez, H.R. Vega-Carrillo, X-ray and gamma ray shielding behavior of concrete blocks, Nucl. Eng. Technol. 52 (2020) 1792–1797. https://doi.org/10.1016/j.net.2020.01.007.

[98] S. Brisard, M. Serdar, P.J.M. Monteiro, Multiscale X-ray tomography of cementitious materials: A review, Cem. Concr. Res. 128 (2020). https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105824.

[99] Y. Watanabe, L.T. Bach, P. Van Dinh, M. Prudente, S. Aguja, N. Phay, H. Nakata, Ubiquitous Detection of Artificial Sweeteners and Iodinated X-ray Contrast Media in Aquatic Environmental and Wastewater Treatment Plant Samples from Vietnam, The Philippines, and Myanmar, Arch. Environ. Contam. Toxicol. 70 (2016) 671–681. https://doi.org/10.1007/s00244-015-0220-1.

[100] Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment, Elsevier, 2021. https://doi.org/10.1016/C2019-0-01029-1.

[101] Biomedical Applications of Graphene and 2D Nanomaterials, Elsevier, 2019. https://doi.org/10.1016/C2017-0-02937-3.

[102] Y. Yan, Tribology and tribocorrosion testing and analysis of metallic biomaterials, in: Met. Biomed. Devices, Elsevier, 2019: pp. 213–234. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102666-3.00007-9.

[103] Green Functionalized Nanomaterials for Environmental Applications, Elsevier, 2022. https://doi.org/10.1016/C2019-0-04822-4.

[104] K. Song, Interphase characterization in rubber nanocomposites, in: Prog. Rubber Nanocomposites, Elsevier, 2017: pp. 115–152. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100409-8.00004-8.

[105] C. Jia, T. Dong, M. Li, P. Wang, P. Yang, Preparation of anatase/rutile TiO2/SnO2 hollow heterostructures for gas sensor, J. Alloys Compd. 769 (2018) 521–531. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.035.

[106] B. Kraeutler, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic decomposition of saturated carboxylic acids on titanium dioxide powder. Decarboxylative route to alkanes, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 5985–5992. https://doi.org/10.1021/ja00487a001.

[107] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki, A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO 2 Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures, Small. 8 (2012)

3073–3103. https://doi.org/10.1002/smll.201200564.

[108] P. Benjwal, K.K. Kar, Removal of methylene blue from wastewater under a low power irradiation source by Zn, Mn co-doped TiO 2 photocatalysts, RSC Adv. 5 (2015) 98166–98176. https://doi.org/10.1039/C5RA19353B.

[109] N. Gao, Y. Zhou, M. Fan, H. Xu, Y. Chen, S. Shen, Promoting effect and role of alkaline earth metal added to ZrO2-TiO2-supported CeO2 for dichloromethane oxidation, Chem. Eng. J. 396 (2020) 125193. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125193.

[110] I. El Saliby, L. Erdei, H.K. Shon, J.-H. Kim, Development of visible light sensitive titania photocatalysts by combined nitrogen and silver doping, J. Ind. Eng. Chem. 17 (2011) 358–363. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.02.039.

[111] M. Liu, L. Piao, L. Zhao, S. Ju, Z. Yan, T. He, C. Zhou, W. Wang, Anatase TiO2 single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis, Chem. Commun. 46 (2010) 1664. https://doi.org/10.1039/b924172h.

[112] H.-W. Wang, H.-C. Lin, C.-H. Kuo, Y.-L. Cheng, Y.-C. Yeh, Synthesis and photocatalysis of mesoporous anatase TiO2 powders incorporated Ag nanoparticles, J. Phys. Chem. Solids. 69 (2008) 633–636. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.07.052.

[113] A. Dinkar Vishwanath, J. Shridhar Shankar, N. Madhukar Eknath, A. Anil Eknath, K. Nitin Haribhau, Preparation, Characterization and Photocatalytic Activities of TiO2 towards Methyl Red Degradation, Orient. J. Chem. 33 (2017) 104–112. https://doi.org/10.13005/ojc/330111.

[114] Ö.Ç. Duvarci, M. Çiftçioğlu, Preparation and characterization of nanocrystalline titania powders by sonochemical synthesis, Powder Technol. 228 (2012) 231–240. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.05.022.

[115] S. Salamat, H. Younesi, N. Bahramifar, Synthesis of magnetic core–shell Fe 3 O 4 @TiO 2 nanoparticles from electric arc furnace dust for photocatalytic degradation of steel mill wastewater, RSC Adv. 7 (2017) 19391–19405. https://doi.org/10.1039/C7RA01238A.

[116] X. Chen, L. Li, W. Zhang, Y. Li, Q. Song, L. Dong, Fabricate Globular Flower-like CuS/CdIn 2 S 4 /ZnIn 2 S 4 with High Visible Light Response via Microwave-assisted One–step Method and Its Multipathway Photoelectron Migration Properties for Hydrogen Evolution and Pollutant Degradation, ACS Sustain. Chem. Eng. 4 (2016) 6680–6688. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01543.

[117] S. Dehghan, B. Kakavandi, R.R. Kalantary, Heterogeneous sonocatalytic degradation of amoxicillin using ZnO@Fe3O4 magnetic nanocomposite: Influential factors, reusability and mechanisms, J. Mol. Liq. 264 (2018) 98–109. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.020.

[118] L. Nalbandian, E. Patrikiadou, V. Zaspalis, A. Patrikidou, E. Hatzidaki, C. N. Papandreou, Magnetic Nanoparticles in Medical Diagnostic Applications: Synthesis, Characterization and Proteins Conjugation, Curr. Nanosci. 12 (2016) 455–468. https://doi.org/10.2174/1573413712666151210230002.

[119] X.N. Pham, T.P. Nguyen, T.N. Pham, T.T.N. Tran, T.V.T. Tran, Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles and their application in curcumin drug delivery, Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 7 (2016) 045010. https://doi.org/10.1088/2043-6262/7/4/045010.

[120] V.M. Vinosel, S. Anand, M.A. Janifer, S. Pauline, S. Dhanavel, P. Praveena, A. Stephen, Preparation and performance of Fe3O4/TiO2 nanocomposite with enhanced photo-Fenton

activity for photocatalysis by facile hydrothermal method, Appl. Phys. A. 125 (2019) 319. https://doi.org/10.1007/s00339-019-2622-9.

[121] R. Peña-Garcia, Y. Guerra, B.V.M. Farias, D.M. Buitrago, A. Franco, E. Padrón-Hernández, Effects of temperature and atomic disorder on the magnetic phase transitions in ZnO nanoparticles obtained by sol–gel method, Mater. Lett. 233 (2018) 146–148. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.148.

[122] R.P. Cavalcante, R.F. Dantas, B. Bayarri, O. González, J. Giménez, S. Esplugas, A. Machulek, Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by photocatalysts TiO2 and TiO2 doped with 5% B: Primary active species and intermediates, Appl. Catal. B Environ. 194 (2016) 111–122. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.04.054.

[123] K.S. Tay, N. Abd. Rahman, Mhd. Radzi Bin Abas, Kinetic studies of the degradation of parabens in aqueous solution by ozone oxidation, Environ. Chem. Lett. 8 (2010) 331–337. https://doi.org/10.1007/s10311-009-0229-7.

[124] H. Fang, Y. Gao, G. Li, Supporting Information For : Advanced Oxidation Kinetics and Mechanism of Preservative Propylparaben Degradation in Aqueous Suspension of TiO 2 as well as Risk Assessment of Its Degradation Products, (n.d.) 1–33.

[125] F. Mazille, T. Schoettl, C. Pulgarin, Synergistic effect of TiO2 and iron oxide supported on fluorocarbon films. Part 1: Effect of preparation parameters on photocatalytic degradation of organic pollutant at neutral pH, Appl. Catal. B Environ. 89 (2009) 635–644. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.027.

[126] Wang, X. et al. (2014) 'The influence of crystallite size and crystallinity of anatase nanoparticles on the photo-degradation of phenol', Journal of Catalysis, 310, pp. 100–108. doi: 10.1016/j.jcat.2013.04.022.