

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

MYLENA FERREIRA CAMPOS

**FOTOCATALISADORES MAGNÉTICOS ZnO-Ag/CoFe₂O₄
APLICADOS NA DEGRADAÇÃO DE IBUPROFENO**

DISSERTAÇÃO

PONTA GROSSA

2021

MYLENA FERREIRA CAMPOS

**FOTOCATALISADORES MAGNÉTICOS ZnO-Ag/CoFe₂O₄ APLICADOS NA
DEGRADAÇÃO DE IBUPROFENO**

**ZnO-Ag/CoFe₂O₄ MAGNETIC PHOTOCATALYTICS APPLIED IN THE
IBUPROFEN DEGRADATION**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, do Programa de PósGraduação em Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Giane Gonçalves Lenzi

PONTA GROSSA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Ponta Grossa**



MYLENA FERREIRA CAMPOS

**FOTOCATALISADORES MAGNÉTICOS ZNO-AG/COFE2O4 APLICADOS NA DEGRADAÇÃO DE
IBUPROFENO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Desenvolvimento De Processos.

Data de aprovação: 12 de Agosto de 2021

Prof.a Giane Goncalves Lenzi, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Leda Maria Saragiotto Colpini, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Prof Rodrigo Brackmann, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 12/08/2021.

Dedico esse trabalho a
Mons. João S. Clá Dias, EP.
In memoriam Dr. Plinio Correia de Oliveira
e Da. Lucilia Correia de Oliveira.

AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente pela vida.

A Nossa Senhora que sempre esteve presente e conduziu todos os caminhos de minha vida, bem como ao meu Anjo da Guarda.

Aos sacerdotes Pe. Mateus Taneguti, EP e Pe. Diego Faustino, EP por todas as orações, sacramentos, conselhos, formação e palavras de ânimo, entusiasmo e perseverança para que eu fosse até o fim.

Ao meu querido esposo, Pedro, por todo o apoio que me deu para que desse esse passo tão sonhado, muito obrigada por tanto carinho e compreensão, que foram essenciais para a realização de mais essa etapa. Aos meus filhos, João Gabriel e Ana Maria, que apesar de tão novos, são fundamentais e não poderia deixar de agradecer pela graça de ter esse amor que é indescritível.

Aos meus pais, Jairo e Rosicler, e irmãos, Gabrielli e Nicolas, por todo o incentivo.

Aos colegas do laboratório, Maria Fuziki, Dana Andrade, José Napoli, Andrieli Parolin, Yuri Fávaro, Lariana Almeida, Tatiana Josué, Eduardo Abreu e Michel Fidelis, por tão generosamente compartilharem tanto conhecimento e ajudas, das quais sem, não teria conseguido terminar meu trabalho, o meu muito obrigada e que Deus recompense a cada um.

Agradeço a minha orientadora Prof.^a Dr.^a Giane Gonçalves Lenzi pela qual tenho um profundo carinho e agradeço por tudo o que fez por mim, por toda paciência, confiança, bondade, generosidade, exemplo, dedicação e empenho para me ajudar a concluir esse trabalho, lhe serei eternamente grata.

Aos Professores do departamento de Engenharia Química, por todos os ensinamentos.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelo suporte financeiro e por me proporcionar a oportunidade de realizar este trabalho.

Enfim, a todos que de algum modo contribuíram para realização do presente trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

No presente trabalho, foi avaliado o desempenho dos fotocatalisadores magnéticos ZnOAg/CoFe₂O₄ na degradação fotocatalítica do ibuprofeno (IBP). Este estudo considerou o uso de ZnOAg puro (5% Ag) e também os catalisadores magnéticos ZnOAg/CoFe₂O₄ contendo diferentes quantidades (5, 10 e 15% wt) de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄). Os catalisadores foram caracterizados por Difração de raios X (DRX), Espectroscopia Fotoacústica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Ponto de Carga Zero (PCZ). Os parâmetros de reação estudados foram: concentração de IBP, concentração de catalisador, adsorção e fotólise, influência da matriz, fonte de radiação (solar e artificial) e efeito do aditivo orgânico. Ao final dos testes fotocatalíticos, foram definidas as melhores condições. Os resultados indicaram a viabilidade de separação magnética dos catalisadores sintetizados. A atividade fotocatalítica foi diretamente afetada pela carga de ferrita. Quanto maior a carga nominal de ferrita, menor o desempenho na degradação do ibuprofeno. Observou-se também que a menor quantidade de ferrita estudada foi suficiente para que o catalisador fosse recuperado e reutilizado. Os testes de adsorção e fotólise não mostraram resultados significativos na degradação do IBP. Além disso, foi possível verificar que a matriz aquosa, o uso da radiação solar e a adição de aditivo (ácido fórmico) interferiram diretamente no processo. Os testes de reutilização do catalisador indicaram que ele pode ser recuperado e reutilizado pelo menos três vezes sem perda considerável de atividade catalítica.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea; degradação medicamentos; separação magnética.

ABSTRACT

In the present work, the performance of Ag/ZnO/CoFe₂O₄ magnetic photocatalysts in the photocatalytic degradation of Ibuprofen (IBP) was evaluated. This study considered the use of pure Ag/ZnO (5% Ag) and also use the Ag/ZnO/CoFe₂O₄ magnetic catalysts containing different amounts (5, 10 and 15% wt) of cobalt ferrite (CoFe₂O₄). The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), photoacoustic Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Zero Charge Point (PCZ). The reaction parameters studied were: IBP concentration, catalyst concentration, adsorption and photolysis, influence of the matrix, radiation source (solar and artificial) and the effect of organic additive. At the end of the photocatalytic tests, the best conditions were defined. The results indicated the feasibility of magnetic separation of the synthesized catalysts. The photocatalytic activity was directly affected by the ferrite load. The higher the nominal load of ferrite, the lower the performance in ibuprofen degrading. It was also observed that the smallest amount of ferrite studied was enough for the catalyst to be recovered and reused. The adsorption and photolysis tests did not show significant results in the IBP degradation. In addition, it was possible to verify that the aqueous matrix, the use of solar radiation and the addition of additive (acid formic) interfered direct in the process. The catalyst reuse tests indicated that it can be recovered and reused at least three times without considerable catalytic activity loss.

Keywords: heterogeneous photocatalysis; drugs degradation; magnetic separation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fontes e rotas dos PPCPs no meio ambiente	15
Figura 2 - Estrutura do ibuprofeno.....	17
Figura 3 - Estruturas do R-ibuprofeno (A) e S-ibuprofeno (B)	18
Figura 4 - Processos oxidativos avançados	20
Figura 5 - Etapas envolvidas em uma reação com catálise heterogênea	22
Figura 6 - Ilustração esquemática da degradação fotocatalítica	22
Figura 7 - Reator encamisado para ensaios em batelada	34
Figura 8 - Separação magnética de partículas de CoFe_2O_4 dispersas em água	36
Figura 9 - Separação magnética de partículas de CoFe_2O_4 revestidas com ZnOAg disperso em água.....	37
Figura 10 - Micrografias eletrônicas de varredura e espectros de energia dispersiva (a) 5% (b) 10% (c) 15% (d) CoFe_2O_4	43
Gráfico 1 - DRX para os catalisadores	38
Gráfico 2 - Espectros de absorção de UV-Vis	41
Gráfico 3 - Separação espectral.....	42
Gráfico 4 - PCZ dos catalisadores.....	45
Gráfico 5 - Influência da concentração inicial de ibuprofeno [$0,5\text{g.L}^{-1}$]	47
Gráfico 6 - Influência da concentração de catalisador na remoção fotocatalítica de IBP para diferentes catalisadores.....	48
Gráfico 7 - Degradação do IBP em diferentes pH	52
Gráfico 8 - (a) Resultados dos testes de adsorção e (b) fotólise.....	53
Gráfico 9 - Influência de (a) matriz de água, (b) fonte de radiação e (c) presença de aditivo.....	54
Gráfico 10 - Teste de reutilização utilizando o catalisador	58
Gráfico 11 - Fotodegradação do IBP usando - cromatogramas (HPLC)	60
Quadro 1 - Classificação, função e principais representantes dos fármacos	16
Quadro 2 - Etapas de uma reação catalítica	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do ibuprofeno	17
Tabela 2 - Porcentagem de fase das amostras estimadas a partir do refinamento de Rietveld	40
Tabela 3 - Band gap de energia dos fotocatalisadores (E_g) e comprimento de onda (λ)	43

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
2.	OBJETIVOS	12
2.1.	Objetivos específicos.....	12
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1.	Poluentes emergentes	13
3.2.	Fármacos	14
3.3.	Ibuprofeno.....	17
3.4.	Tratamento convencional da água para abastecimento público	19
3.5.	Processos de oxidação avançados	19
3.5.1.	Catálise heterogênea	20
3.5.2.	Fotocatálise heterogênea	22
3.5.3.	Catalisador Óxido de Zinco (ZnO).....	24
3.5.4.	Prata.....	24
3.5.5.	Ferrita de cobalto (CoFe ₂ O ₄).....	25
3.5.6.	Catalisador magnético (ZnOAg/CoFe ₂ O ₄).....	25
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1.	Reagentes	27
4.2.	Síntese dos fotocatalisadores.....	27
4.2.1.	Catalisador ZnOAg.....	27
4.2.2.	Ferrita de Cobalto (CoFe ₂ O ₄)	28
4.2.3.	Catalisador ZnOAg/CoFe ₂ O ₄	29
4.3.	Caracterização do semicondutor	29
4.3.1.	Difração de raios X.....	30
4.3.2.	Espectroscopia fotoacústica (PAS)	31
4.3.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com energia dispersiva de raios X (EDS)	31
4.3.4.	Ponto de carga zero (PCZ).....	32
4.4.	Controle analítico	33
4.4.1.	Espectrofotometria de absorção no UV-Visível	33
4.4.2.	Testes fotocatalíticos em batelada	33
4.4.3.	Determinação da concentração de IBP	35
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36

5.1.	Separação magnética dos fotocatalisadores.....	36
5.2.	Caracterização de Catalisadores	38
5.2.1.	Difração de raios X (XRD)	38
5.2.2.	Espectroscopia Fotoacústica (PAS)	40
5.2.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Energia Dispersiva de raios X (EDS)	43
5.2.4.	Ponto de Carga Zero (PCZ)	44
5.3.	Testes fotocatalíticos.....	46
5.3.1.	Influência da concentração inicial de ibuprofeno	46
5.3.2.	Efeito da concentração do catalisador.....	48
5.3.3.	Influência do pH.....	52
5.3.4.	Adsorção e fotólise	53
5.3.5.	Influência da matriz, fonte de radiação e presença de aditivo	54
5.3.6.	Teste de reutilização	57
5.3.7.	Comparação de P25 comercial e ZnOAg/CoFe ₂ O ₄	59
6.	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS.....	62

1. INTRODUÇÃO

De acordo com estimativas, a população mundial vem aumentando e essa tendência crescente não está alinhada com o crescimento urbano e sustentável e a qualidade da água já é um grande problema mundial. O aumento significativo de contaminantes emergentes encontrados em águas superficiais é devido a crescente utilização de compostos químicos em conjunto com a baixa eficiência dos sistemas de coleta e tratamento de efluentes domésticos e industriais para novos poluentes.

Os contaminantes emergentes (CEs) não possuem regulamentação e eram considerados de baixo risco ao meio ambiente, são relacionados como novos poluentes que anteriormente não eram detectados. Dentre esses poluentes, tem-se os fármacos que são descartados tanto pelo processo produtivo quanto após o consumo, sendo preocupante devido desregularem o sistema endócrino de humanos e animais, mesmo em concentrações baixas, como $\mu\text{g/L}$ e ng/L .

Como pode ser considerado um forte antibiótico sintético, (WANG; WANG, 2016), apresentam que a presença de ibuprofeno pode sofrer bioacumulação nos organismos e causar efeitos adversos à saúde humana e animal.

Para a remoção destes compostos dos corpos d'água, faz-se necessária a utilização de processos de tratamento mais apropriados, como os processos oxidativos avançados (POAs), os quais transformam contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, íons inorgânicos e água, a partir da geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente oxidantes. A fotocatalise heterogênea gera o radical hidroxila, a partir da irradiação de uma partícula de catalisador, que oxida as moléculas orgânicas. Dentre os principais fotocatalisadores com alta eficiência para esses processos tem-se o óxido de zinco (ZnO) impregnado com prata (Ag), conforme avaliado por Almeida *et al.* (2019) na degradação de cafeína.

Almejando analisar uma alternativa para a degradação do ibuprofeno, este trabalho tem como objetivo estudar a eficácia da fotocatalise heterogênea utilizando catalisadores magnéticos $\text{ZnOAg/CoFe}_2\text{O}_4$ pelo método sol-gel.

2. OBJETIVOS

A presente proposta visa estudar o processo de degradação do ibuprofeno a partir da fotocatalise heterogênea, utilizando catalisadores magnéticos de ferrita de cobalto com óxido de zinco impregnado com 5% de prata.

2.1. Objetivos específicos

1. Preparar o catalisador ZnOAg pelo método sol-gel;
2. Sintetizar diferentes proporções de ferrita de cobalto com ZnOAg;
3. Caracterizar os catalisadores com as seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), espectroscopia fotoacústica (PAS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) e ponto de carga zero (PCZ);
4. Determinação da porcentagem de degradação de ibuprofeno por espectrofotometria UV/Vis;
5. Realização de testes fotocatalíticos de soluções contendo ibuprofeno;
6. Analisar a formação de subprodutos;
7. Otimizar os parâmetros: quantidade de catalisador na reação, a melhor proporção de ZnOAg/CoFe₂O₄;
8. Testar o melhor catalisador por método solar com diferentes matrizes observando a influência dos íons;
9. Realizar ciclos de reutilização do catalisador.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Poluentes Emergentes

A água é fundamental para a existência de vida. Os seres humanos utilizam a água nas suas atividades cotidianas, nas indústrias e na agropecuária. Muitas atividades antropológicas geram alterações no ciclo da água, com possível impacto nos ecossistemas e saúde humana (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011).

O rápido avanço da ciência e tecnologia faz com que se tornem disponíveis novos produtos e substâncias químicas em volume maior que no passado. A cada dia aumenta a lista de compostos emergentes que representam potencial risco aos seres vivos (KOLPIN *et al.*, 2002).

Poluentes emergentes são as substâncias poluentes antropológicas e naturais que ainda não foram regulamentadas. Por não haver regulamentação, não há proibição da utilização ou limitação da quantidade permitida no meio ambiente, principalmente nas águas. O maior problema associado nesses compostos é a falta de conhecimento sobre os efeitos negativos que eles podem causar aos ecossistemas e à saúde humana, a médio e longo prazo (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011; LUO *et al.*, 2014).

O consumo e descarte dessas substâncias são altos, pois, estão presentes em produtos amplamente usados no dia a dia, como fármacos e produtos de uso pessoal. Além disso, muitos dessas substâncias são surfactantes e seus resíduos químicos, plastificantes ou outros aditivos industriais (PETROVIC *et al.*, 2003).

As principais vias de entrada dos poluentes emergentes no meio ambiente são as águas residuais que não são devidamente tratadas. As águas residuais podem ser esgoto doméstico ou efluentes industriais. O projeto da maioria das plantas de tratamento de águas residuais atualmente utilizadas não foi feito para tratar ou remover esses tipos de substâncias. Como grande parte dos poluentes emergentes resiste ao tratamento, os mesmos acabam adentrando o ambiente aquático através dos efluentes do tratamento (PETROVIC *et al.*, 2003).

3.2. Fármacos

Os fármacos podem ser definidos como uma ampla classe de compostos aplicados com o objetivo de prevenir, tratar e curar doenças. É esperado que a produção, venda e consumo de medicamentos cresça devido a diversos fatores, tais como: crescimento populacional, aumento do poder de compra e disponibilidade de genéricos devido à quebra de patentes (DAUGHTON, 1999).

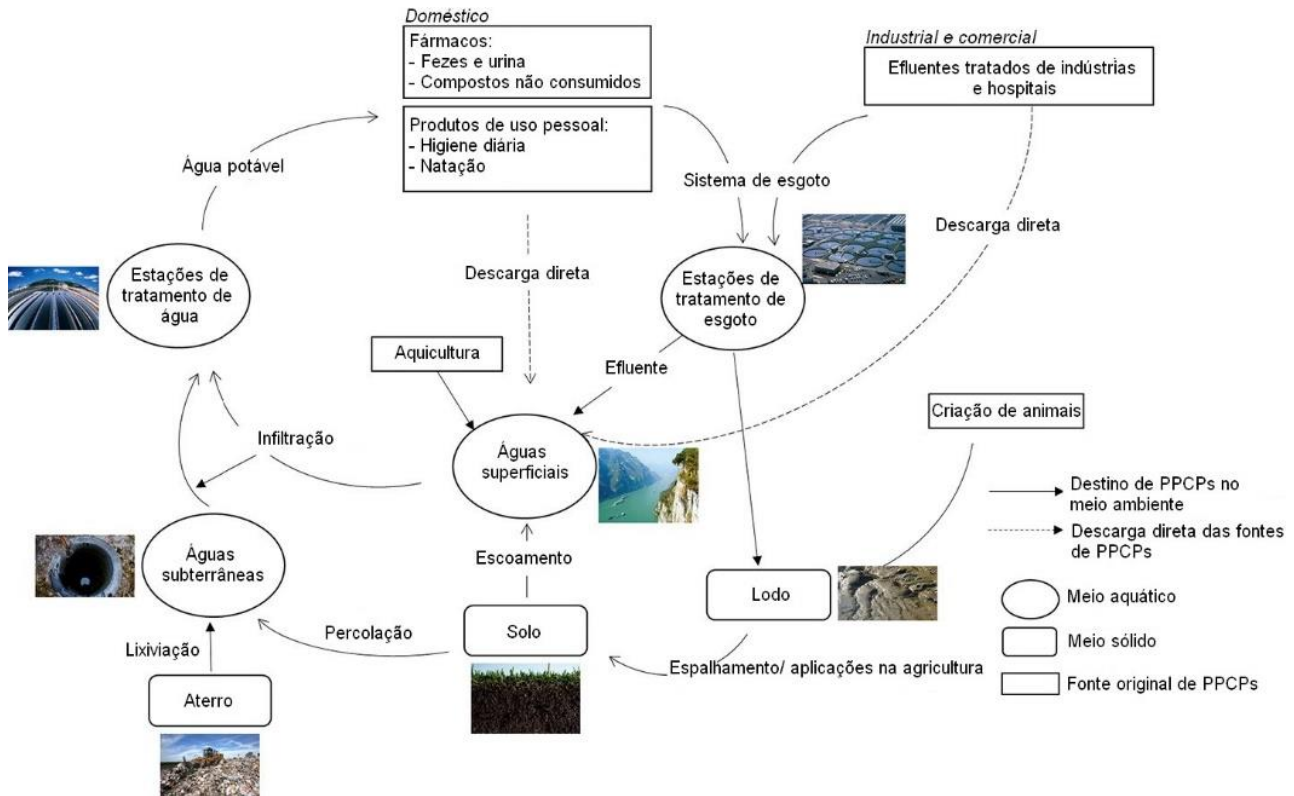
A inserção contínua de fármacos e produtos de uso pessoal nas águas residuais levantou questionamentos sobre os efeitos desse amplo espectro de compostos químicos no meio ambiente e saúde humana. Os fármacos e produtos de uso pessoal são usados cotidianamente pela maioria das pessoas, além de serem fundamentais em áreas-chave da civilização como medicina, indústria, pecuária e aquicultura (WANG; WANG, 2016).

Parte desses medicamentos tem como função modular áreas sensíveis do organismo como os sistemas imunológico e endócrino. Mesmo em concentrações tão baixas quanto nanogramas por litro (ng/L), ou partes por bilhão (ppb), essas substâncias são potencialmente tóxicas aos seres vivos. Há ainda que se considerar o efeito desconhecido de diferentes fármacos com função e mecanismo de ação semelhantes presente na água (BOLONG *et al.*, 2009; DAUGHTON; A TERNES, 1999).

As principais fontes de fármacos no meio ambiente são as pessoas e animais que os utilizam. Se sabe que os fármacos e seus subprodutos são excretados através da urina e fezes, e acabam nos esgotos. Há variação no tempo e espaço no lançamento das substâncias no meio ambiente e não é possível avaliá-las qualitativamente e quantitativamente (MOMPELAT; BOT; THOMAS, 2009).

A figura 1 esquematiza a origem dos fármacos e produtos de uso pessoal (do inglês, PPCPs) e seu destino no meio ambiente.

Figura 1 - Fontes e rotas dos PPCPs no meio ambiente



Fonte: Yang *et al.* (2017)

O consumo dos fármacos é feito em diversos ambientes, como nas residências dos pacientes e hospitais. A rota de entrada desses poluentes se dá pelas estações de tratamento de esgoto que não conseguem removê-los completamente ou efluentes não tratados descartados nas águas superficiais (MOMPELAT; BOT; THOMAS, 2009; WANG; WANG, 2016).

No caso da aquicultura, as águas residuais são descartadas diretamente nas águas superficiais. Algumas atividades como o uso de lodo de esgotos na agricultura podem possibilitar a lixiviação para águas subterrâneas. Ainda há casos de penetração de águas residuais no solo, que contaminam as águas subterrâneas que chegam as estações de tratamento de água. Medicamentos que são descartados de maneira inadequada são conduzidos aos aterros e contaminam as águas subterrâneas por lixiviação. Algumas fábricas de medicamentos podem apresentar efluentes com concentrações de poluentes muito maiores do que as fontes citadas anteriormente (FICK *et al.*, 2009; MOMPELAT; BOT; THOMAS, 2009; WANG; WANG, 2016; YANG *et al.*, 2017).

O Quadro 1 foi adaptado de Wang e Wang (2016) e traz as classes de fármacos, suas funções e compostos mais encontrados nas águas residuais.

Quadro 1 - Classificação, função e principais representantes dos fármacos

Classes de fármacos	Funções	Representantes detectados com frequência
Hormônios	Regulação do metabolismo; controle do desenvolvimento sexual; conservação da homeostase	Estriol, Mestranol, Estrona, 17 β -estradiol, Testosterona, Androstenediona
Antibióticos	Matar bactérias	Sulfametoxazol, Trimetoprim, Amoxicilina, Eritromicina, Ofloxacina, Ciprofloxacina, Ampicilina, Doxiciclina, Difloxacina, Tilosina, Enoxacina, Sulfapiridina, Cefalexina, Cefaclor, Mecillinam, Tetraciclina
Reguladores lipídicos	Regulação de triglicerídeos e colesterol no sangue	Clofibrato, Benzafibrato, Ácido clofíbrico, Genfibrozila, Sinvastatina, Furosemida, Bendroflumetiazida
Anti-inflamatórios não esteroides (AINEs)	Reduzir dor e inflamação	Ibuprofeno, Diclofenaco, Paracetamol, Aspirina, Indometacina, Naproxeno, Nimesulida, Antipirina, Ácido salicílico, Cetoprofeno
Betabloqueadores	Inibir o hormônio adrenalina e o neurotransmissor noradrenalina	Atenolol, Metoprolol, Nadolol, Pindolol, Acebutolol, Propranolol, Sotalol
Antidepressivos	Melhorar transtornos psíquicos	Diazepam, Doxepina, Imipramina, Amitriptilina, Fluoxetina, Meprobamato, Oxazepam, Tiorizadina
Anticonvulsivo	Tratar transtornos de humor	Carbamazepina, Primidona, Fenitoína, Fenobarbital, Gabapentina

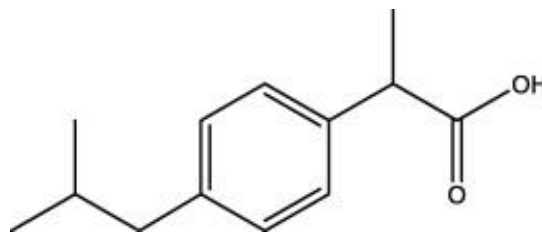
Agentes quimioterápicos	Controlar ou matar células neoplásicas	Epirrubicina, Ifosmamida, Metotrexato, Tamoxifeno, Ciclofosfamida
Meios de contraste	Melhorar a visualização dos tecidos nas ressonâncias magnéticas (RM)	Iopromida, Iomeprol, Ácido diatrizoico

Fonte: Adaptado de Wang e Wang (2016)

3.3. Ibuprofeno

O ibuprofeno (Figura 2) é uma substância que se apresenta na forma de pó ou cristais brancos. Esse fármaco da categoria dos AINEs corresponde ao ácido (RS) 2-(4-isobutilfenil) propanoico cujo nome usual deriva das iniciais do nome oficial da substância em inglês (QUERO-PASTOR *et al.*, 2014).

Figura 2 - Estrutura do ibuprofeno.



Fonte: Kantor (1984).

Na Tabela 1 estão presentes algumas propriedades físico-químicas do ibuprofeno.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do ibuprofeno

(continua)

Fórmula química	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
Peso molecular relativo	206,3
Ponto de fusão (°C)	75 a 77
Constante de dissociação (pKa)	4,8
Log do coeficiente de partição (octanol/água) em pH=7 (log P_(octanol/água))	2,48

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do ibuprofeno

(conclusão)

Solubilidade em:

Água	Praticamente insolúvel
Etanol	1:1,5
Clorofórmio	1:1
Éter	1:2

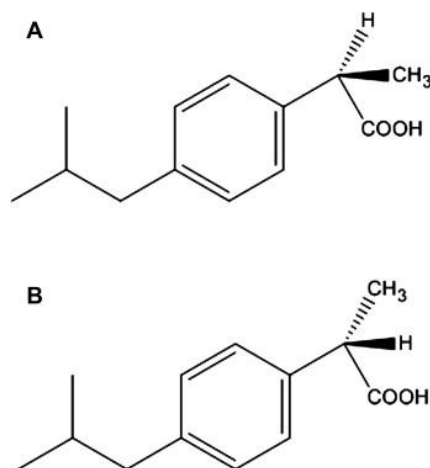
Fonte: Clarke (2004); Li, F. *et al.* (2017); Scheytt *et al.* (2005).

Em 1969 o ibuprofeno foi o primeiro AINE derivado do ácido propiônico a ser descoberto. Em 1974, a fabricante Upjohn começou a comercializá-lo com a marca Motrin (KANTOR, 1984).

A primeira aplicação do ibuprofeno foi para o tratamento de inflamações articulares e musculoesqueléticas, como a artrite. Devido a seu efeito analgésico, antipirético e anti-inflamatório, atualmente ele é prescrito para diversos tratamentos, como a dismenorreia, enxaqueca, dores pós-operatórias e dores de dente (LI *et al.*, 2017; KANTOR, 1984).

A maioria dos AINEs derivados do ácido propiônico são comercializados na forma de mistura racêmica (Figura 3). A eficácia farmacológica do ibuprofeno está contida no enantiômero S, sendo que a mistura racêmica apresenta maiores efeitos colaterais. Em poucos países há a separação dos isômeros S do ibuprofeno para a fabricação do medicamento para aplicações gerais, mas é comum que ele seja indicado para tipos de inflamações específicas (EICHELBAUM; TESTA; SOMOGYI, 2003).

Figura 3 - Estruturas do R-ibuprofeno (A) e S-ibuprofeno (B)



Fonte: Nanau e Neuman (2010)

O ibuprofeno faz parte da lista de medicamentos essenciais da organização mundial da saúde (OMS). Essa lista abrange todos os medicamentos básicos que são necessários a um sistema de saúde. Os fármacos dessa lista são considerados seguros, eficazes e com bom custo-benefício. O documento também conta com a recomendação das doses e formas farmacêuticas recomendadas para alguns tratamentos, presentes na tabela (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2017).

O ibuprofeno é o AINE mais popular e possui consumo facilitado pela isenção de prescrição médica na maioria dos países. No Brasil, essa isenção foi atribuída pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) através da RDC N° 138/2003 (BRASIL, 2003).

As quantidades de ibuprofeno encontrados no ambiente se devem a incapacidade dos tratamentos convencionais de retirar totalmente a substância das águas residuais (GÓMEZ *et al.*, 2007)

3.4. Tratamento convencional da água para abastecimento público

No tratamento convencional da água podem estar envolvidas etapas como: biodegradação, coagulação, sedimentação, filtração e desinfecção (LI *et al.*, 2017).

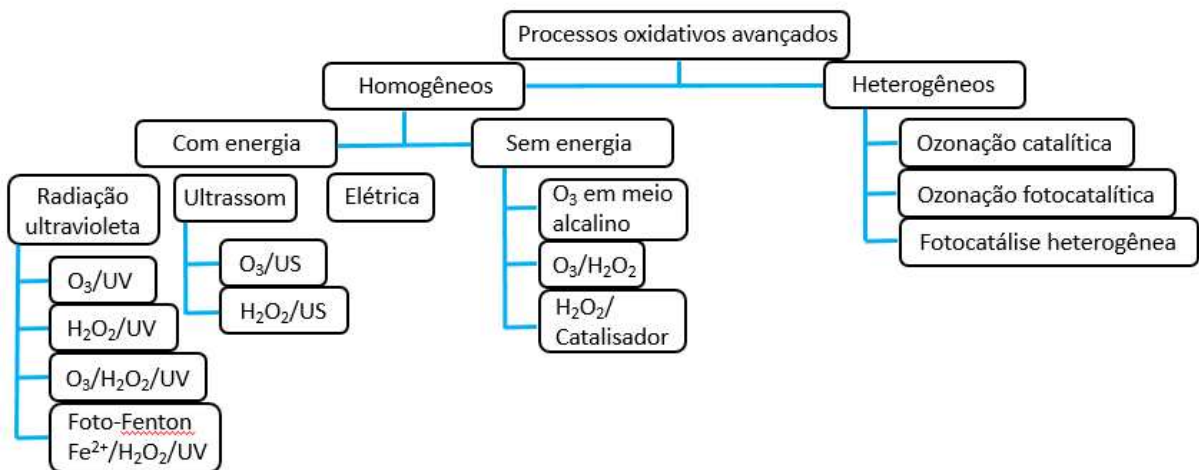
As operações unitárias empregadas no tratamento para abastecimento público têm como objetivo principal tornar a água captada nos mananciais potável, onde são eliminados os riscos sanitários. A maioria dos sistemas de tratamento de água possuem, micropeneiramento, oxidação/redução, adsorção, troca iônica, coagulação, decantação, flotação, filtração em meio granular, filtração em membrana, desinfecção, abrandamento, fluoretação e estabilização química (HELLER; PÁDUA, 2010).

3.5. Processos De Oxidação Avançados

Os processos de oxidação avançados apareceram em meados da década de 1970, como alternativa para remoção de componentes orgânicos que não eram efetivamente tratados em estações de tratamento de esgoto e nas últimas décadas vêm ganhando atenção especial da comunidade acadêmica.

São baseados na geração de radicais hidroxila de caráter fortemente oxidante (2,8 eV) (CHEN *et al.*, 2016) e possuem a capacidade de degradar os compostos de interesse por três mecanismos fundamentais: (I) abstração de hidrogênio, (II) transferência de elétrons e (III) adição radicalar, sendo assim os substratos sofrem oxidação a partir da formação de radicais livres que reagem facilmente com o oxigênio dissolvido, desenvolvendo espécies instáveis que fragmentam até sua total mineralização (WANG e XU, 2012)(ZENG *et al.*, 2013). Os processos podem ser separados em dois grupos: homogêneos e heterogêneos conforme apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Processos oxidativos avançados



Fonte: ZENG *et al.* (2013)

Como principal vantagem está a alta eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos persistentes, em contrapartida possui uma limitação econômica relacionada ao custo da fonte de radiação UV e do semicondutor. Estas contrariedades podem ser contornadas pela utilização da radiação solar ou de energia solar aliados com catalisadores eficientes de menor custo (LOURDES *et al.*, 2013).

3.5.1. Catálise heterogênea

Catálise química é o uso de substâncias que alteram a taxa de uma reação, empregados geralmente com o interesse de torná-la mais rápida. Essas substâncias são conhecidas como catalisadores e quando estão em uma fase diferente dos

reagentes tem-se a catálise heterogênea. É muito comum a utilização de catalisadores sólidos, enquanto os reagentes se encontram na fase líquida ou gasosa. Um catalisador atua diminuindo a energia de ativação da reação através de mecanismos diversos. O catalisador pode ser considerado produto e reagente de uma reação, pois forma intermediários, mas se regenera ao final do processo (FECHETE; WANG; VÉDRINE; 2011; LEVENSPIEL, 2000).

As etapas envolvidas numa reação de catálise heterogênea envolvem, além da própria reação química, etapas de transferência de massa (difusão) e adsorção/dessorção. Estas etapas estão descritas no quadro 2 (FOGLER, 2009)

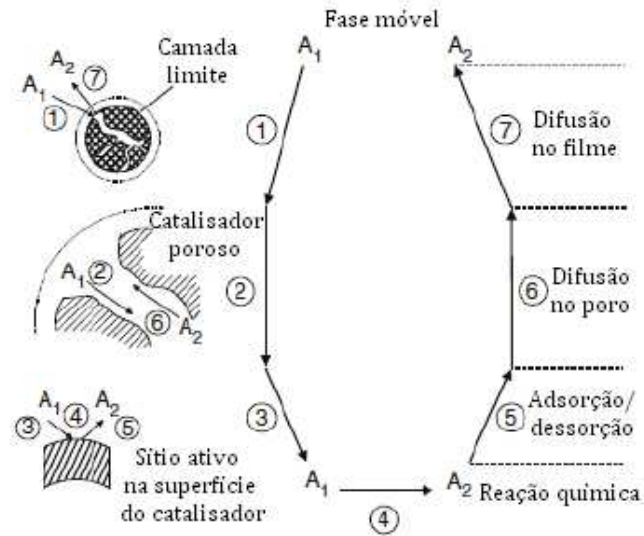
Quadro 2 - Etapas de uma reação catalítica

Transferência de massa (difusão) dos reagentes do interior da fase fluida para a superfície externa da partícula de catalisador
Difusão do reagente a partir da entrada do poro, através dos poros do catalisador da vizinhança da superfície catalítica interna
Adsorção do reagente A na superfície catalítica
Reação na superfície do catalisador
Dessorção dos produtos da superfície
Difusão dos produtos no interior da partícula para a entrada do poro na superfície externa
Transferência de massa dos produtos da superfície externa da partícula para o interior da fase fluida

Fonte: Fogler (2009)

Todas as etapas listadas estão esquematizadas na figura 5 para melhor entendimento. Há também ilustração da camada limite resultante do escoamento do fluido, dos poros do catalisador e da adsorção/dessorção no sítio ativo.

Figura 5 - Etapas envolvidas em uma reação com catálise heterogênea

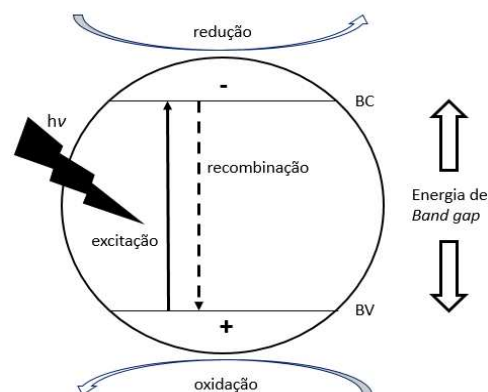


Fonte: Klaewkla, Arend e Hoelderich (2011)

3.5.2. Fotocatálise heterogênea

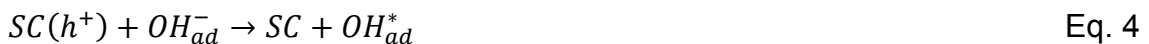
Os fotocatalisadores, ou semicondutores, representam a classe de compostos que geram pares de elétrons/lacuna ao absorverem fótons com energia superior à energia de “band-gap” após a promoção de elétrons da banda de Valência (BV) para Banda de Condução (BC), conforme apresentado na figura 6, levando à transformação química do substrato em contato (JO e TAYADE, 2016).

Figura 6 - Ilustração esquemática da degradação fotocatalítica



Fonte: Jo e Tayade (2016)

A fotocatalise heterogênea compreende a ativação de um semicondutor por radiação natural ou artificial onde as reações (Eqs. 1-4) ocorrem na superfície do catalisador. Após a geração do par elétron/lacuna (Eq.1), as lacunas são capazes de reagir com o poluente adsorvido no semicondutor (RX_{ad}) (Eq. 2). Como a reação ocorre em meio aquoso, a combinação das lacunas com a água e com os grupos hidroxila adsorvidos no semicondutor, proporcionam a oxidação das moléculas de água (Eq. 3) e dos grupos hidroxila (Eq. 4) e, conseqüentemente, formação de radicais hidroxila na superfície (HAO *et al.*, 2015).



O óxido de zinco como um semicondutor mineral tem uma grande energia de ligação de 60 meV em temperatura ambiente e *gap* direto de cerca de 3,3 eV, o qual permite que o ZnO seja aplicado como fotocatalisador sob irradiação ultravioleta (PARIDA *et al.*, 2008).

A recuperação de fotocatalisadores nanométricos das soluções de reação são muito complicadas pelos métodos típicos, como por exemplo a centrifugação ou filtração (SHEKOFTEH-GOHARI e HABIBI-YANGJEH, 2015; PIRHASHEMI e HABIBI-YANGJEH, 2018). No final das reações fotocatalíticas o uso de materiais magnéticos é uma alternativa eficaz para separação dos fotocatalisadores da suspensão heterogênea através de um ímã externo, evitando assim as poluições secundárias devido ao descarte dos fotocatalisadores (SATHISHKUMAR *et al.*, 2013).

Assim, neste trabalho será avaliado a degradação de Ibuprofeno com catalisador zinco dopado com prata com núcleo de ferrita de cobalto, bem como a separação do fotocatalisador da solução.

3.5.3. Catalisador Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um material altamente utilizado devido as suas propriedades eletrônicas, fotocatalíticas, forte capacidade de oxidação e baixo custo (ALMEIDA 2018; ALMEIDA et al, 2019). Possui aspecto de cor branca, inodoro e insolúvel em água o qual pode ser aplicado em atividades fotovoltaicas, fotocatalíticas, bem como substrato para outros semicondutores devido ao seu *band gap* de 3,4 eV (LEE et al., 2016; ALMEIDA, 2018).

O óxido de zinco possui estrutura cristalina do tipo *wurtzita* com estrutura hexagonal compacta, ou seja, possui coordenação tetraédrica típica de ligação covalente sp^3 apesar de possuir traços iônicos com íons O^{2-} e Zn^{2+} aglomerados e intercalados ao longo de todo o eixo (OLIVEIRA, 2017).

Em geral, o princípio dos semicondutores no processo de fotocatalise é o movimento de elétrons foto gerados que transladam para a superfície ocasionando no poluente a decomposição, redução e oxidação dos reagentes adsorvidos (SANNA et al, 2016; KAZEMINEZHAD et al, 2013). Nanocompósitos multifuncionais com ZnO que possuam alta atividade fotocatalítica sob irradiação de luz ultravioleta pode ser reciclado de forma acessível (FERDOSI et al, 2019).

3.5.4. Prata

O trabalho realizado por Almeida et al., (2019) na degradação foto catalítica da cafeína avaliou o desempenho dos fotocatalisadores ZnO puro e ZnO dopado com prata (Ag) em diversas concentrações de prata, observando pela otimização da carga metálica (1, 3, 5 e 8% em peso de Ag) que, quando atingimos 5% em peso de Ag, encontra-se a grande carga metálica ideal para o processo estudado, ao aumentar a quantidade de Ag, ocorre uma pequena perda de eficiência.

Motshekga et al., (2013) citam que compostos contendo Ag em nanopartículas exibem efeitos na desativação e inibição no crescimento de certas bactérias, portanto, a combinação de Ag com óxidos metálicos como o ZnO pode fornecer um material com propriedades antibacterianas, o que expande sua aplicação.

3.5.5. Ferrita de cobalto (CoFe_2O_4)

As ferritas são uma classe de materiais magnéticos baseados em óxido de ferro (Fe_2O_3) com um ou mais metais de transição (JUNIOR, 2015). Devido a sua estabilidade química, baixo custo de produtividade e propriedades magnéticas, elétricas e térmicas aprimoradas são usados em varredura de ressonância magnética, aplicações biomédicas e aplicações comerciais (AMANI et al, 2017). Dentre os materiais de ferrita, tem-se a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) que possui magnetização moderada, alta resistência ao desgaste, bom isolamento térmico, maior coercividade e maior anisotropia (NAABEL RASHIN e HEMALATHA, 2013). A substituição parcial de íons divalentes na ferrita de cobalto resulta no aumento das propriedades elétricas (SOMAIAH et al, 2012). As propriedades das ferritas de espinélio são muito dependentes da distribuição catiônica, a substituição do íon divalente, por exemplo o zinco, pode aumentar as propriedades físicas, magnéticas, térmicas e elétricas (PATI et al, 2013). A condutividade elétrica varia com a dopagem de zinco na ferrita de cobalto e a formação de dupla camada elétrica em torno das nanopartículas no fluido resulta em um aumento na condutividade elétrica, pois o aumento da temperatura devido à percolação das nanopartículas no fluido de base, cria um caminho para a transferência de carga (ANU et al, 2019). De acordo com Jayalakshmi e Jeyanthi (2018) há especial interesse em nanocompósitos de polímero magnético devido a combinação de excelentes propriedades magnéticas, alta área específica, sítios de superfície ativa, alta estabilidade química e boa biocompatibilidade.

3.5.6. Catalisador magnético ($\text{ZnOAg/CoFe}_2\text{O}_4$)

Segundo Neris (2014) o catalisador magnético consiste em uma partícula composta por dois materiais, formando uma estrutura interna (núcleo) envolvida por uma camada de outro material (casca), proporcionando uma diversidade de combinações incluindo compostos inorgânicos e orgânicos, na qual o posicionamento dos materiais depende da aplicação desejada.

Ferdosi et al (2019) sintetizaram nanocompósitos magneticamente separáveis de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}$, observaram que o aumento da atividade fotocatalítica do híbrido $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ pode estar associado à formação de uma

estrutura interna adequada entre CoFe_2O_4 e ZnO , a medição magnética indicou que $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ é ferromagnético com valor de saturação de magnetização de 25 emu/g, ou seja, é adequado para recuperação magnética usando um campo magnético externo. Devido as propriedades únicas, a atividade fotocatalítica de nanocompósitos, envolvendo ZnO e nanomateriais de ferrita, tem sido amplamente estudada (Kulkarni et al, 2016). Um dos materiais magnéticos mais utilizados é a ferrita de cobalto por possuir baixo custo de produção, alta temperatura de *Curie*, alta coercividade, estabilidade química, e baixo *gap* que aumenta a eficiência de degradação de contaminantes orgânicos (LIU, 2012). Sendo assim, esse nanocompósito pode ser utilizado como fotocatalisador.

Combinações de CoFe_2O_4 e ZnO para formar nanocompósitos devem fornecer novos materiais com propriedades múltiplas, pois o óxido de zinco é um semiconductor de óxido metálico típico com uma ampla lacuna de *banda* de energia (3,37 eV) e a ferrita de espinélio possui propriedades de alta resistividade, dureza mecânica e alta estabilidade química (CASTRO *et al.*, 2015).

Ao final de uma reação utilizando fotocatalisador com nanopartículas magnéticas, a separação e reutilização dos nanocompósitos pode ser feita utilizando um campo magnético adequado. Por possuir capacidade de separação e altos níveis de atividade os nanofotocatalisadores magnéticos podem substituir catalisadores heterogêneos e homogêneos (NAGHIZADEH *et al.*, 2019).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Os materiais utilizados na síntese dos fotocatalisadores, nos testes fotocatalíticos e na análise por HPLC foram: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Synth), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%, Synth), ácido cítrico anidro (99,5%, Perquim), monoetilenoglicol (99,5%, Dinâmica), Acetonitrila (HPLC JTBarker) PA-ACS – CH_3CN , ZnO (99%, Dinâmica); AgNO_3 (99%, NEON), Ibuprofeno ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich).

4.2. Síntese dos fotocatalisadores

4.2.1. Catalisador ZnOAg

Inicialmente preparou-se o catalisador sem núcleo magnético, o óxido de zinco dopado com 5% de nitrato de prata, através do processo sol-gel. A proporção de óxido de zinco com nitrato de prata, bem como a temperatura de calcinação do catalisador, foi feita de acordo com o melhor resultado obtido por Almeida *et al.*, (2019).

Para a produção de 1g do catalisador foi preparado uma solução de 0,40 mol/L do metal em um béquer de 250 mL. Pesou-se 0,75 g de óxido de zinco (ZnO), adicionou-se 0,80 mL de ácido nítrico (HNO_3), acrescentando 23 mL de água destilada (H_2O), a solução foi misturada em agitador mecânico. Em seguida foi adicionado 0,06 g de nitrato de prata (AgNO_3), como precursor para que obtivéssemos 5% de Ag, com 0,90 μL de H_2O . Na sequência, foi adicionado ácido cítrico (AC), na proporção molar de $\text{AgNO}_3:\text{AC}=1:1,1$ com 10,13 mL de H_2O . Após a solução estar homogênea, foi mantida aquecida em temperatura de 60 °C por 30 minutos. Após esse tempo, adicionou-se monoetilenoglicol (EG), na proporção molar de $\text{AC}:\text{EG}=1,5:1$, e a solução foi aquecida em 90 °C até formar uma resina polimérica, reduzindo o volume da solução no recipiente, aumentando a viscosidade, todo o processo da resina foi realizado no interior da capela. O novo catalisador foi transferido em cadinho e colocado em estufa com temperatura de 110 °C por 16 horas para remoção de umidade. Após esse período o catalisador foi tratado termicamente em forno mufla

aquecendo-o a uma taxa de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e ao atingir a temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ manteve-se por 5 horas. Após a conclusão das 5 horas o catalisador foi retido na mufla até que a temperatura do mesmo estivesse em temperatura ambiente, para finalmente ser triturado e guardado para as seguintes etapas.

4.2.2. Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4)

Devido as propriedades magnéticas a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) foi o material escolhido para ser o núcleo do catalisador e por manter suas propriedades mesmo quando submetido a uma temperatura de até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (VLAZAN e STOIA, 2017), o que garantiu que não houvesse separação magnética durante o tratamento térmico dos fotocatalisadores, o processo de magnetização do catalisador foi realizado pelo método de Pechini adaptado por Fuziki (2019).

Para a produção de 1,5 g do material magnético foi preparado a solução em um béquer de 600 mL. Pesou-se 1,24 g de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), adicionou-se 3,44 g de nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$), acrescentando 100 mL de água destilada, a solução foi misturada em agitador mecânico. Em seguida, foi adicionado 7,37 g de ácido cítrico (AC) com 100 mL de H_2O . Após a solução estar homogênea, foi mantida aquecida em temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos. Após esse tempo, adicionou-se 4,91 g de monoetilenoglicol (EG) e a solução foi aquecida em $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ até formar uma resina polimérica escura, avermelhada, reduzindo o volume da solução no recipiente, aumentando a viscosidade e apresentando formação de bolhas no final da reação, por conseguinte a emissão de vapor, por isso todo o processo da resina foi realizado no interior da capela. A resina foi transferida em cadinho e colocado em estufa com temperatura de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 16 horas para remoção de umidade. Após esse período a resina foi tratada termicamente em forno mufla conforme o programa de aquecimento utilizado para o preparo do catalisador ZnOAg. Após a conclusão do tratamento térmico, o material foi retido na mufla até que a temperatura do mesmo estivesse em temperatura ambiente, para finalmente ser triturado e guardado para as seguintes etapas.

4.2.3. Catalisador ZnOAg/CoFe₂O₄

Após a síntese do material magnético, as partículas foram revestidas com óxido de zinco dopado com prata, através do processo sol-gel. A proporção de óxido:ferrita variou de ZnOAg/CoFe₂O₄ 15%, ZnOAg/CoFe₂O₄ 10%, ZnOAg/CoFe₂O₄ 5%. Será descrito os pesos para um rendimento de 2g do catalisador ZnOAg/CoFe₂O₄ 15% usando um béquer de 250mL. Pesou-se 1,7g de ZnO, adicionou-se 52 mL de H₂O, acrescentando 1,80 mL de ácido nítrico (HNO₃), a solução foi misturada em agitador mecânico. Em seguida foi adicionado 0,14 g de nitrato de prata (AgNO₃), como precursor para que obtivéssemos 5% de Ag, com 2,15 µL de H₂O. Na sequência foi adicionado ácido cítrico (AC), na proporção molar de AgNO₃:AC=1:1,1 (4,41 g) com 22,96 mL de H₂O. Após a solução estar homogênea, foi mantida aquecida em temperatura de 60 °C por 30 minutos. Enquanto a solução é aquecida por 30 minutos, colocou-se 0,3 g de CoFe₂O₄ com 30,00mL de H₂O para sonicar, por durante 30 minutos com o objetivo de remover impurezas e dispersar a ferrita para facilitar a homogeneidade da solução durante o processo de recobrimento. Após esse tempo, a ferrita foi inserida na solução e mantida sob agitação mecânica. Em seguida, adicionou-se 0,84 g de monoetilenoglicol (EG), na proporção molar de AC:EG=1,5:1, e a solução foi aquecida em 90 °C até formar uma resina polimérica. Da mesma forma dos processos anteriores houve redução do volume da solução, aumento da viscosidade e todo o processo da resina foi realizado no interior da capela.

O novo catalisador foi então direcionado para o mesmo tratamento térmico das etapas dos processos anteriores. Para as demais proporções foi apenas recalculado as quantidades dos materiais conforme proporção óxido:ferrita.

4.3. Caracterização do semicondutor

Como mencionado antes, essas técnicas desempenham um papel fundamental na previsão das propriedades do catalisador. Neste estudo, Difração de raios X (DRX), Espectroscopia fotoacústica (PAS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com energia dispersiva de raios X (EDS), e Ponto de Carga Zero (PCZ) foram utilizadas para caracterizar os catalisadores desenvolvidos.

4.3.1. Difração de raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas consideradas radiações ionizantes. Os raios são gerados a partir de elementos que emitem determinada quantidade de fótons que são colimados e direcionados sobre o material a ser caracterizado que então os difrata em determinado ângulo; estes raios X difratados são então detectados e transformados em sinais. Estes sinais, no caso de identificação de materiais, são comparados na literatura de forma a se confirmar a presença da fase desejada e/ou a presença de outras fases. Os sinais emitidos são dados como um gráfico de intensidade, cuja unidade é expressa em contagens por segundo (cps), em função do ângulo de varredura (2θ , conhecido como ângulo de Bragg). As principais aplicações desta técnica na caracterização de materiais sólidos são identificar se determinado material é ou não cristalino, verificar a pureza deste material (se a fase desejada e quanto da fase desejada se encontra na superfície do material), determinar a cristalinidade deste material com relação a outro considerado como padrão. Para determinar os parâmetros da célula unitária é necessário primeiro conhecer as distâncias interplanares do cristal (SAAVEDRA, 1995; CULLITY, 1956). A distância interplanar é determinada pela lei de Bragg, a qual é dada pela Equação 5:

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{Eq. 5}$$

Onde: λ é o comprimento de onda que está sendo emitido pelo elemento radioativo, cujos valores são tabelados de acordo com o tipo de radiação emitida, d é a distância interplanar entre os planos cristalográficos do material, θ é o ângulo de difração do feixe de radiação.

Os dados obtidos a partir da difração de raios X permitem calcular a cristalinidade de um material com relação a outro, desde que as massas das amostras sejam aproximadamente iguais, segundo a Equação 6 (SAAVEDRA, 1995).

$$\%C = \frac{\sum(\text{áreas})_{\text{amostra}}}{\sum(\text{áreas})_{\text{padrão}}} \times 100 \quad \text{Eq. 6}$$

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos em um difratômetro Rigaku-Denki com anodo rotatório, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, (140 V, 40 mA).

4.3.2. Espectroscopia fotoacústica (PAS)

A espectroscopia fotoacústica é um método que permite a obtenção de espectros de absorção ótica de sólidos, semi-sólidos, líquidos e gases. É uma técnica versátil, que permite a análise de amostras tanto óticamente opacas quanto transparentes. A luz espalhada pela amostra, que constitui um sério problema nas demais técnicas de espectroscopia ótica, não provoca nenhum problema relevante para a fotoacústica, uma vez que apenas luz absorvida pela amostra é convertida no sinal desejado. Por outro lado, esta técnica, na maioria dos casos, não exige uma preparação rigorosa da amostra. Mais ainda, por ser uma técnica não destrutiva, permite o acompanhamento da mesma amostra quando submetida à diversos tratamentos químicos, térmicos, físicos, etc. Os espectros de absorção fotoacústica fornecem elementos importantes no estudo das *bandas* de energia de um dado elemento, uma vez que permite a atribuição das transições óticas envolvidas. As medidas de espectroscopia fotoacústica nas regiões espectrais UV-VIS e NIR foram realizadas usando uma configuração experimental caseira. A luz monocromática foi obtida de uma lâmpada de arco de 1000 Watts Xenon (Oriel Corporation 68820). O monocromador usado também era da Oriel Instruments, modelo 77250. O feixe de luz foi modulado com um chopper mecânico, Stanford Research Systems SR540.

A energia de “*band gap*” pode ser encontrada por meio da Equação 7:

$$\lambda = \frac{hc}{E_{gap}} = \frac{1240}{E_{gap}} \quad \text{Eq. 7}$$

Em que: E_{gap} é a energia de “*band gap*” (eV), h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz (FONTANA *et al.*, 2018).

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com energia dispersiva de raios X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura, por meio de imagens eletrônicas de alta resolução, permite caracterizar a morfologia e topografia superficial de um material. Com resolução em equipamentos convencionais variando cerca de 10 nm e variação

de 1 a 2 nm em equipamentos de maior resolução. Tal imagem é formada a partir de uma interação que provoca a emissão e espalhamento de radiação como elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X (contínuos, secundários e característicos), sendo essa interação entre os átomos da superfície do material e o feixe de elétrons que recaem sobre a amostra. Com os raios X produzidos é possível obter os espectros de EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) para realização da microanálise e mapeamento da composição química elementar da superfície do material (SCHMAL, 2011).

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura VEJA 3 LMU - TESCAN com filamento de 30 kV, resolução SE de 3,0 nm equipado com detectores BSE retráteis, modo de baixo vácuo (500 Pa), câmara com 230 mm de diâmetro interno e câmera CCD para visualização das amostras. Antes da realização das análises, todos os catalisadores foram metalizados com ouro por 10 minutos utilizando o equipamento IC-50 ION COATER-SHIMADZU.

4.3.4. Ponto de carga zero (PCZ)

Também conhecido por ponto de carga nula, o PCZ indica o valor de pH no qual um sólido apresenta, em sua superfície, carga eletricamente nula (PARKS, 1964). Quando o pH da solução tem valor menor do que o PCZ, significa que a superfície do catalisador está carregada positivamente, quando o valor é maior, a superfície está carregada negativamente. Segundo Silva *et al.*, (2010), esta característica permite avaliar o motivo pelo qual dependendo do pH da solução a adsorção ocorre de maneira mais eficiente do que em outro. Gogate e Pandit (2004) demonstraram que a adsorção dos poluentes e a velocidade de reação são máximas próximo ao PCZ do catalisador.

Os valores de pH nos quais a superfície dos catalisadores apresenta carga neutra, PCZ, foram determinados utilizando a metodologia dos “11 pontos” (REGALBUTO; ROBLES, 2004), que consistiu em adicionar em um erlenmeyer de 100 mL, 50 mg de catalisador e 50 mL de água ultrapura, sob diferentes pHs iniciais (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). Após 24 horas sob agitação constante em um Shaker (TECNAL, TE-240), a 120 rpm e 25 °C, realizou-se a medição do pH final na solução

utilizando pHmetro (Gehaka, PG1800). O pH do ponto de carga zero foi determinado a partir da média aritmética dos valores onde o pH se manteve estável.

4.4. Controle analítico

4.4.1. Espectrofotometria de absorção no UV-Visível

Para determinação analítica do Ibuprofeno, utilizou-se o método espectrométrico de absorção molecular UV-vis que se baseia na medida da quantidade de radiação emitida ou absorvida pelas moléculas que se pretende analisar.

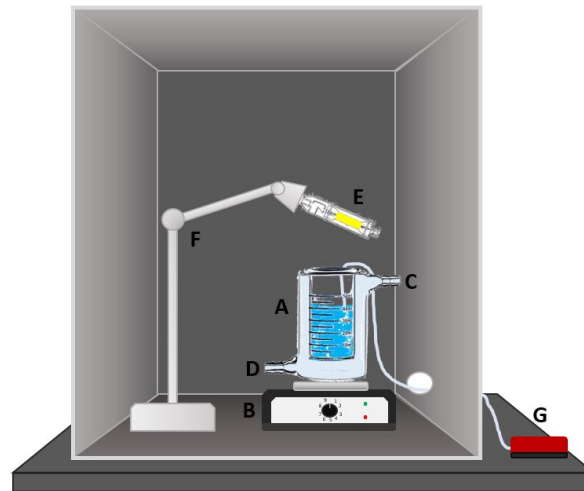
A espectrofotometria é muito utilizada em diversas áreas, sendo uma das maneiras mais fáceis de obter um valor de concentração, que é uma medida indireta. O que ocorre é que a quantidade de luz absorvida ou transmitida por determinada substância é proporcional à concentração dessa mesma substância presente na solução. Quanto maior a concentração da solução, maior será a absorção de luz (KASVI, 2018).

Para realizar as análises um espectrofotômetro UV-Vis (FEMTO 800 XI) equipado com cubeta de quartzo de 1 cm³ e um detector de ultravioleta visível (UV-VIS), foi monitorado o comprimento de onda para obtenção do pico característico do ibuprofeno através da varredura em 215 nm.

4.4.2. Testes fotocatalíticos em batelada

Os estudos de degradação do ibuprofeno serão realizados conforme metodologia utilizada por Fidelis (2019), utilizando reator batelada encamisado de bancada, conforme Figura 7, em que “A” representa o reator batelada, “B” a base para agitação magnética, “C” a saída do líquido de resfriamento, “D” a entrada do líquido de resfriamento, “E” a lâmpada para radiação UV e “F” o suporte para a lâmpada.

Figura 7 - Reator encamisado para ensaios em batelada



Fonte: Fidelis (2019)

Soluções com diferentes concentrações de ibuprofeno (10 ppm, 20 ppm e 30 ppm) foram preparadas em água ultrapura, sem ajuste de pH, e utilizadas em testes fotocatalíticos, para comparação. A mistura de reação (250 mL) foi transferida para um reator de vidro que consiste em uma célula Pyrex cilíndrica ($2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$) cercada por uma camisa de água. A temperatura constante (298 K) e a homogeneidade da reação foram garantidas pelo uso de um banho ultra-termostático e um agitador magnético, respectivamente. Os testes foram realizados em condições atmosféricas e o ar foi bombeado para a suspensão a $8,3 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. A luz ultravioleta foi irradiada usando uma lâmpada de mercúrio de média pressão de 125 W (a incidência de radiação medida foi de $2,48 \text{ mW cm}^{-2}$). O fotocatalisador foi adicionado à mistura reacional (a concentração variou entre 0,3, 0,5 e $1,0 \text{ g L}^{-1}$) e a lâmpada foi ligada imediatamente. Alíquotas da suspensão foram coletadas em intervalos regulares de tempo para monitorar a concentração de IBP.

Foram estudados os efeitos de diferentes parâmetros na eficiência fotocatalítica: concentração de IBP, concentração de fotocatalisador, influência do pH, avaliação dos fenômenos de adsorção (com a lâmpada desligada) e fotólise (sem adição de catalisador) para remoção de IBP, matriz aquosa (água ultra pura e água encanada), tipo de fonte de radiação (artificial e solar) e uso de aditivo (ácido fórmico). Os testes foram realizados duas vezes. O teste de reutilização do catalisador foi realizado com três reações sequenciais sendo conduzidas. Finalmente, foi feito teste

comparativo entre o catalisador comercial P25 com o melhor catalisador desenvolvido no presente trabalho.

4.4.3. Determinação da concentração de IBP

As análises cromatográficas de ibuprofeno foram realizadas em cromatógrafo de alta performance YL Clarity modelo 9100 equipado com uma pré-coluna, coluna de fase reversa C-18 e espectrofotômetro UV-VIS (FEMTO, 800XI - $\lambda = 215$ nm).

Foi usado o padrão de acetonitrila HPLC para análise química e o controle de pH de hidróxido de sódio e ácido nítrico. Diferentes condições dos parâmetros foram estudadas similar ao descrito no item 4.4.2.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Separação magnética dos fotocatalisadores

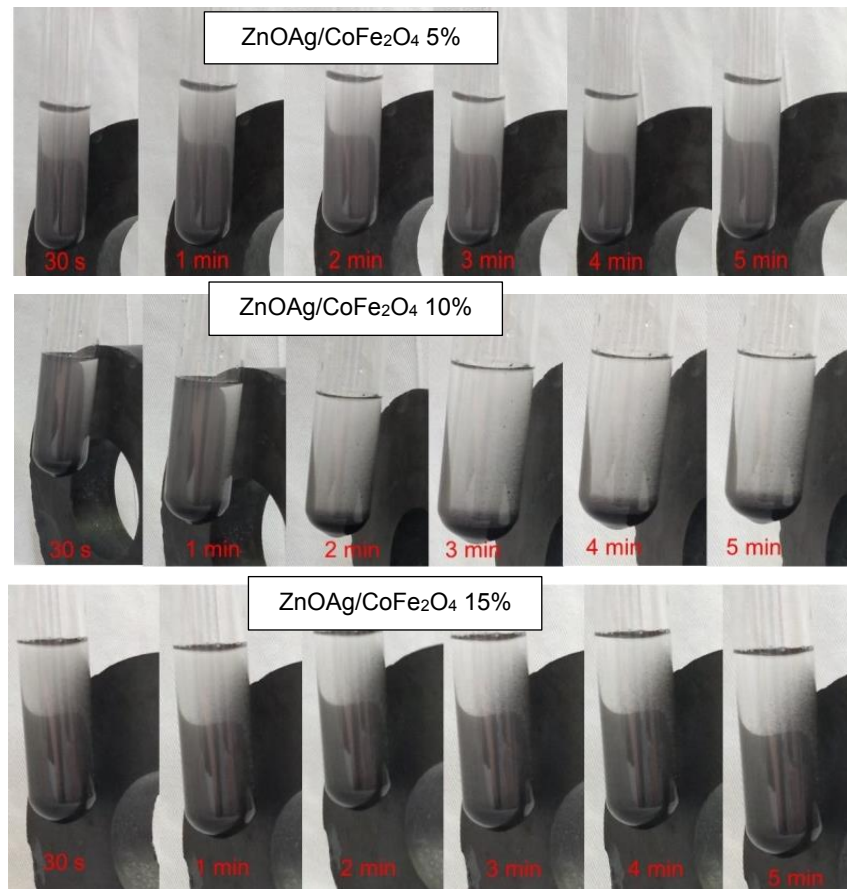
Os catalisadores sintetizados e seus respectivos processos de separação magnética foram fotografados e suas imagens são mostradas na Figura 8. Observou-se que a ferrita de cobalto é fortemente magnética e pode ser facilmente separada do meio aquoso com o auxílio de um ímã (Figura 8).

Figura 8 - Separação magnética de partículas de CoFe_2O_4 dispersas em água



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 9 - Separação magnética de partículas de CoFe_2O_4 revestidas com ZnOAg disperso em água



Fonte: Autoria própria (2021)

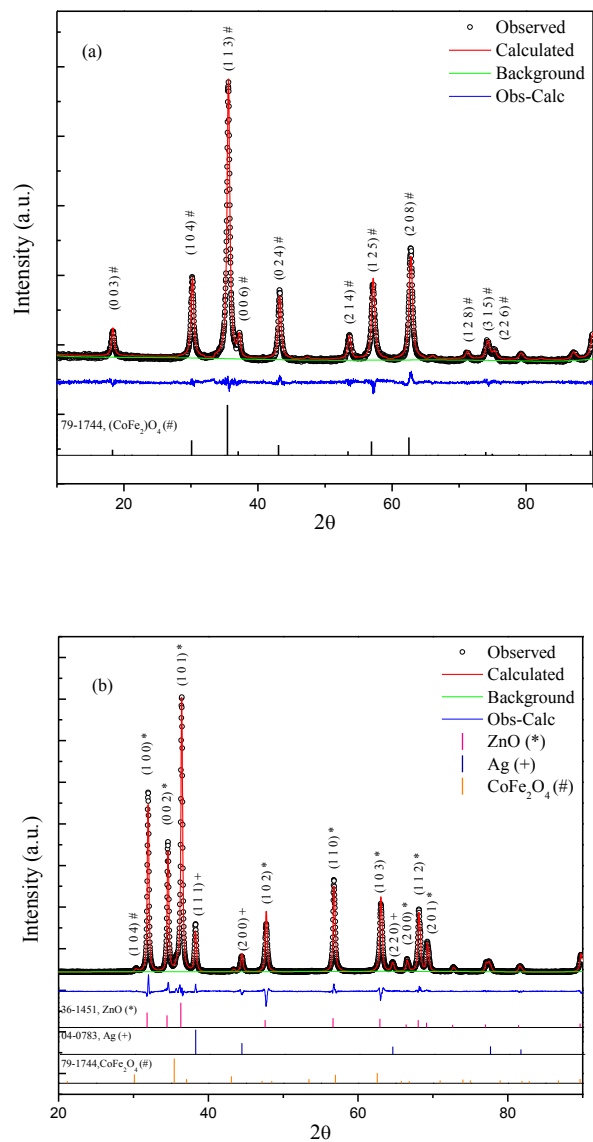
As partículas magnéticas revestidas com ZnOAg preservaram suas propriedades magnéticas, pois eram afetadas pela presença do ímã (Figura 9). Porém, foi possível notar uma queda considerável na eficiência de separação e uma certa turvação no meio, mesmo após 5 minutos de exposição ao campo magnético. Essa redução na eficiência de separação foi mais perceptível em fotocatalisadores com menor teor de CoFe_2O_4 (Figura 9). Esse efeito do recobrimento de óxido de zinco na resposta magnética das partículas já era esperado, à semelhança do que foi relatado anteriormente por Fu *et al.* (2005) para partículas de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, cuja coercividade e magnetização específica diminuíram consideravelmente com o aumento da porcentagem de TiO_2 nas amostras. Para melhorar a separação magnética das partículas, maior quantidade de CoFe_2O_4 nas amostras de ZnOAg/ CoFe_2O_4 deve ser utilizada.

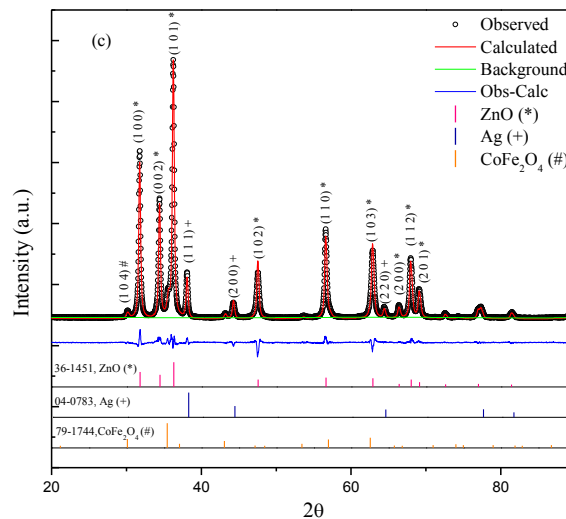
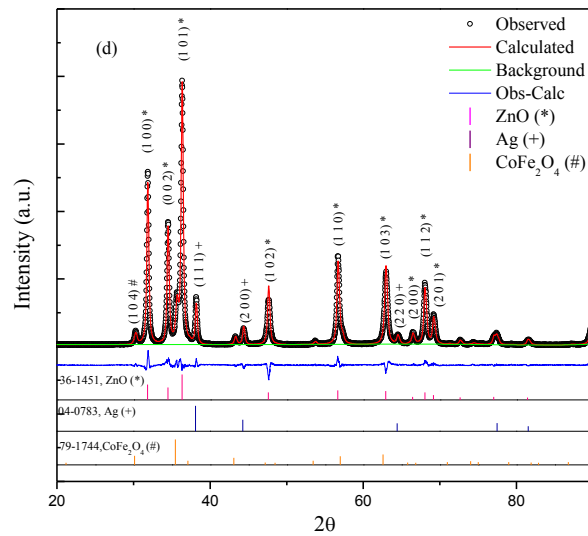
5.2. Caracterização de Catalisadores

5.2.1. Difração de raios X (XRD)

Os difratogramas dos catalisadores sintetizados são mostrados no Gráfico 1.

Gráfico 1 - DRX para os catalisadores (a) CoFe_2O_4 (b) $\text{ZnOAg/CoFe}_2\text{O}_4$ (5%) (c) $\text{ZnOAg/CoFe}_2\text{O}_4$ (10%) (d) $\text{ZnOAg/CoFe}_2\text{O}_4$ (15%)





Fonte: Autoria própria (2021)

Os picos característicos de ferrita de cobalto (JCPDS n° 79-1744, romboédrico, grupo espacial R-3m), notadamente os picos localizados em 30,3 ° (104) e 35,6 ° (113), foram identificados em todas as amostras (Gráfico 1). Esses picos puderam ser observados nos difratogramas mesmo após a etapa de revestimento, o que levou a uma diminuição considerável na intensidade dos picos da ferrita de cobalto. A estrutura romboédrica da ferrita de cobalto foi relatada anteriormente na literatura para partículas de CoFe_2O_4 sintetizadas usando um método hidrotérmico com adição de etilenoglicol (SUN *et al.*, 2011) e para partículas de ferrita de cobalto produzidas através de um método sol-gel (ANSARI *et al.*, 2018).

As amostras de $\text{ZnOAg/CoFe}_2\text{O}_4$ apresentaram a fase hexagonal ZnO (JCPDS n ° 36-1451, grupo espacial P63mc), também conhecida como wurtzita ZnO,

que é considerada a fase mais estável do ZnO em condições ambientais (KOSERA *et al.*, 2017). Picos semelhantes foram observados por Souza *et al.* (2017) no difractograma de amostras comerciais de ZnO e por Andrade Neto (2019) nos difractogramas de nanopartículas de ZnO sintetizadas por método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Os presentes difratogramas também apontam a considerável cristalinidade das amostras calcinadas a 400 °C. Sahu *et al.* (2018), por exemplo, obtiveram picos muito menos definidos para amostras de ZnO produzidas usando um método químico úmido e secas a 80 °C sem calcinação adicional. Também foi possível identificar nas amostras de Ag/ZnO/CoFe₂O₄ a presença de Ag com estrutura cúbica (JCPDS nº 04-0783, grupo espacial Fm3m). Essa fase está associada aos picos de 38,2 ° (111) e de 44,4 ° (200), que são semelhantes aos observados por Li *et al.* (2017) em nanocompósitos de g-C₃N₄@Ag@Ag₃PO₄.

O refinamento de Rietveld realizado nos difratogramas permitiu estimar a porcentagem de fase das amostras. A fase ZnO foi a mais abundante nas amostras de ZnOAg/CoFe₂O₄ (78,7% - 90,2%) e o resultado obtido apresentou boa concordância com o teor nominal de CoFe₂O₄ considerado na síntese (Tabela 2).

Tabela 2 - Porcentagem de fase das amostras estimadas a partir do refinamento de Rietveld

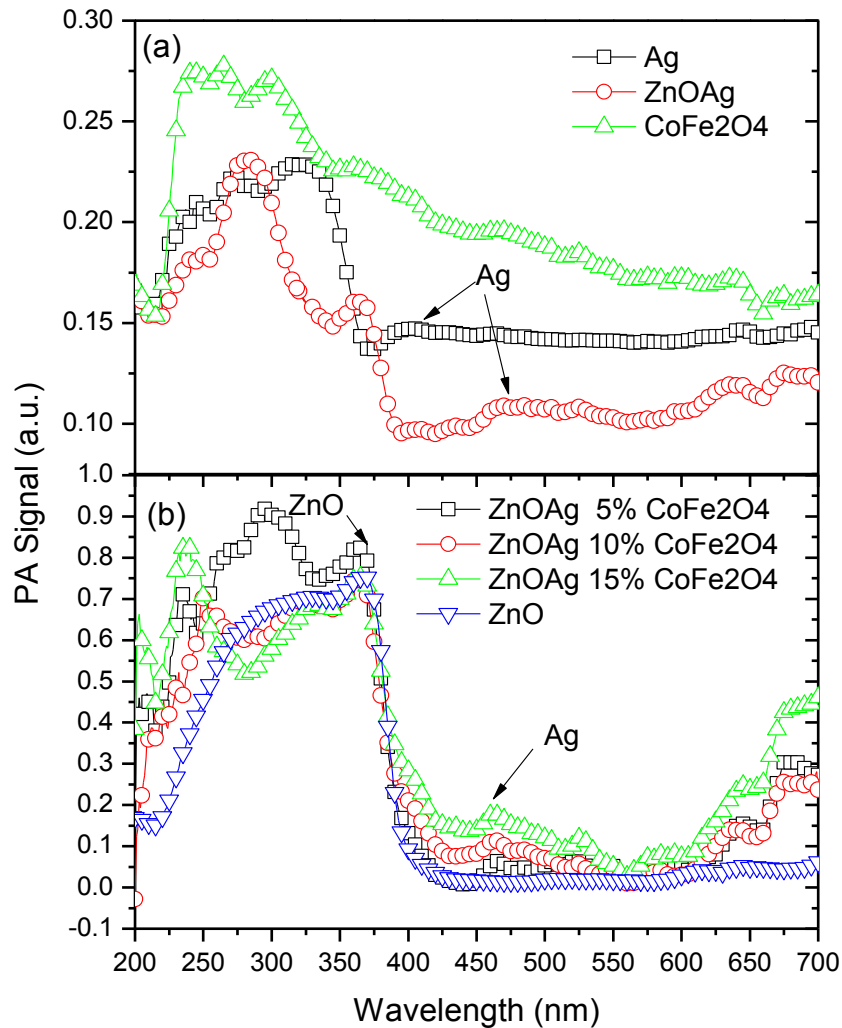
	CoFe ₂ O ₄ (R-3m:H)	ZnO (P63mc)	Ag (Fm-3m)
ZnOAg/CoFe ₂ O ₄ (5%)	5,25%	90,23%	4,52%
ZnOAg/CoFe ₂ O ₄ (10%)	9,79%	86,20%	4,01%
ZnOAg/CoFe ₂ O ₄ (15%)	17,79%	78,67%	3,54%

Fonte: Autoria própria (2021)

5.2.2. Espectroscopia Fotoacústica (PAS)

Os espectros de absorção UV-vis de ZnO, Ag e CoFe₂O₄ puro, bem como os espectros dos fotocatalisadores ZnOAg, ZnOAg/CoFe₂O₄ (5%), ZnOAg/CoFe₂O₄ (10%) e ZnOAg/CoFe₂O₄ (15%) são apresentados na Gráfico 2.

Gráfico 2 - Espectros de absorção de UV-Vis



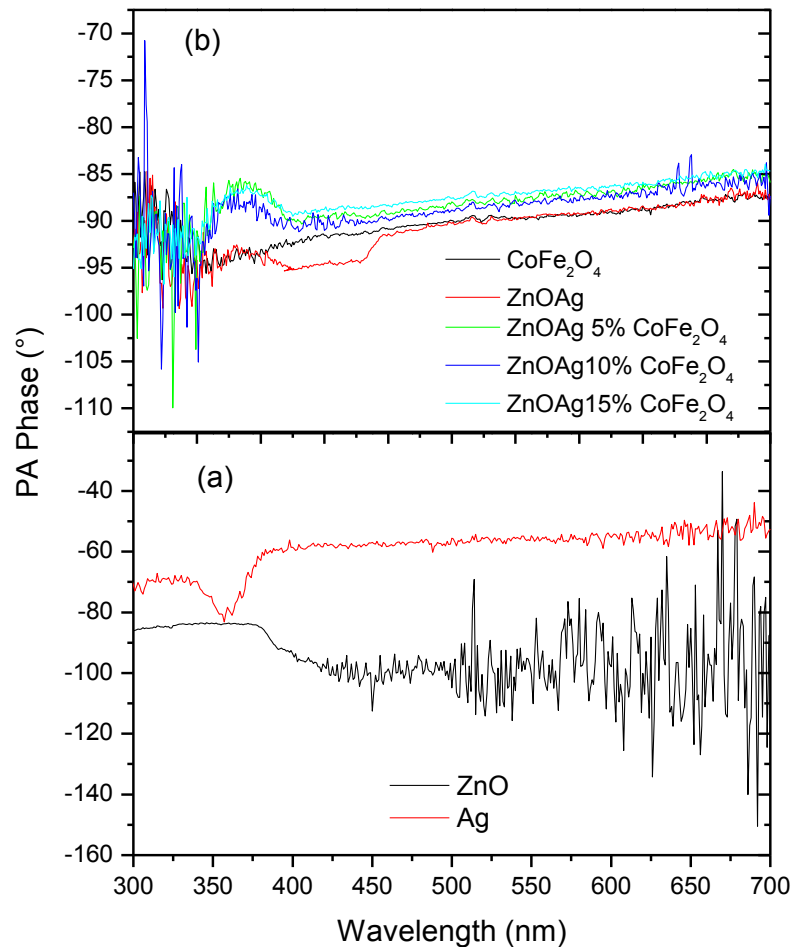
Fonte: Autoria própria (2021)

O espectro de ZnO exibiu uma *banda* de absorção de UV em 360 nm, que é um pico de absorção característico de ZnO. Ag exibiu um pico de ressonância plasmônica de superfície (SPR) em aproximadamente 404 nm. No entanto, o espectro de absorção Ag/ZnO (5% Ag) não era uma simples superposição do espectro de materiais individuais. A *banda* SPR da amostra de Ag/ZnO foi sutilmente aumentada e deslocada para vermelho em comparação com a de Ag puro, provavelmente devido ao forte acoplamento eletrônico entre a camada de Ag e de ZnO. O desvio para o vermelho aumentou com o aumento de CoFe₂O₄.

Aplicando o método de separação espectral na fase (Gráfico 3) foi possível observar que a amostra Ag/ZnO (5% Ag) apresentou uma diferença de fase em torno de 4° entre os picos de absorção referentes ao ZnO (360 nm) e Ag (407 nm) alterado

para vermelho). No entanto, com a adição de CoFe_2O_4 , essa diferença de fase torna-se menor que 3° . Considerando que 407 nm está relacionado à ressonância de plasmão de superfície, pode-se sugerir que esta ressonância influencia o tempo de relaxamento não radiativo deste centro absorvente.

Gráfico 3 - Separação espectral



Fonte: Autoria própria (2021)

Aplicando o método linear para o cálculo da energia do *band gap* dos materiais (Tabela 3), o valor encontrado para o ZnO puro é próximo ao já descrito na literatura (ALMEIDA *et al.*, 2019), enquanto o valor de Ag (3,37 eV) foi ligeiramente superior aquele descrito por Das *et al.* (2016). A adição de 5, 10 e 15% de ferrita ao catalisador ZnOAg não implicou em uma grande variação no *band gap* de energia.

Tabela 3 - Band gap de energia dos fotocatalisadores (E_g) e comprimento de onda (λ)

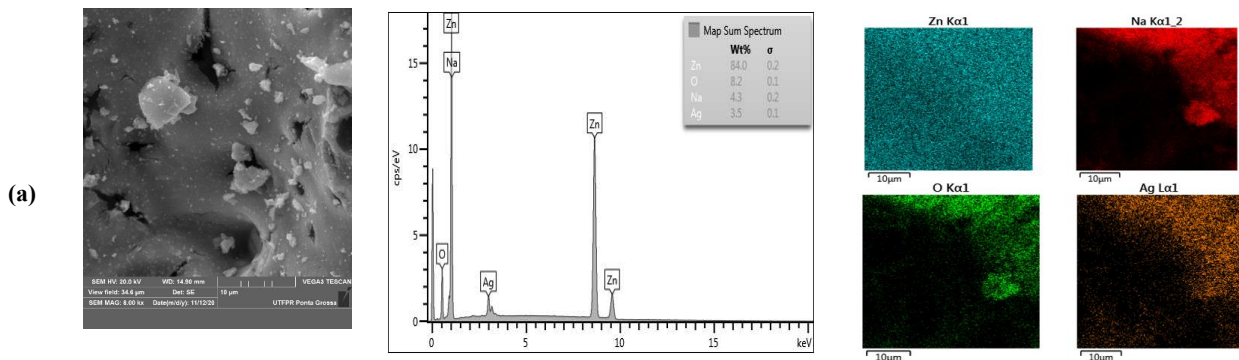
Amostra	E_g (eV)	λ (nm)
CoFe ₂ O ₄	2.78 (Holinsworth <i>et al.</i> , 2013)	446
ZnOAg (5% Ag)	3.29	377
ZnOAg/CoFe ₂ O ₄ (5%)	3.46	358
ZnOAg/CoFe ₂ O ₄ (10%)	3.47	357
ZnOAg/CoFe ₂ O ₄ (15%)	3.48	356
ZnO	3.20 (Almeida <i>et al.</i> , 2019; Srikant <i>et al.</i> , 1998)	387
Ag	3.37 (Das <i>et al.</i> , 2016)	368

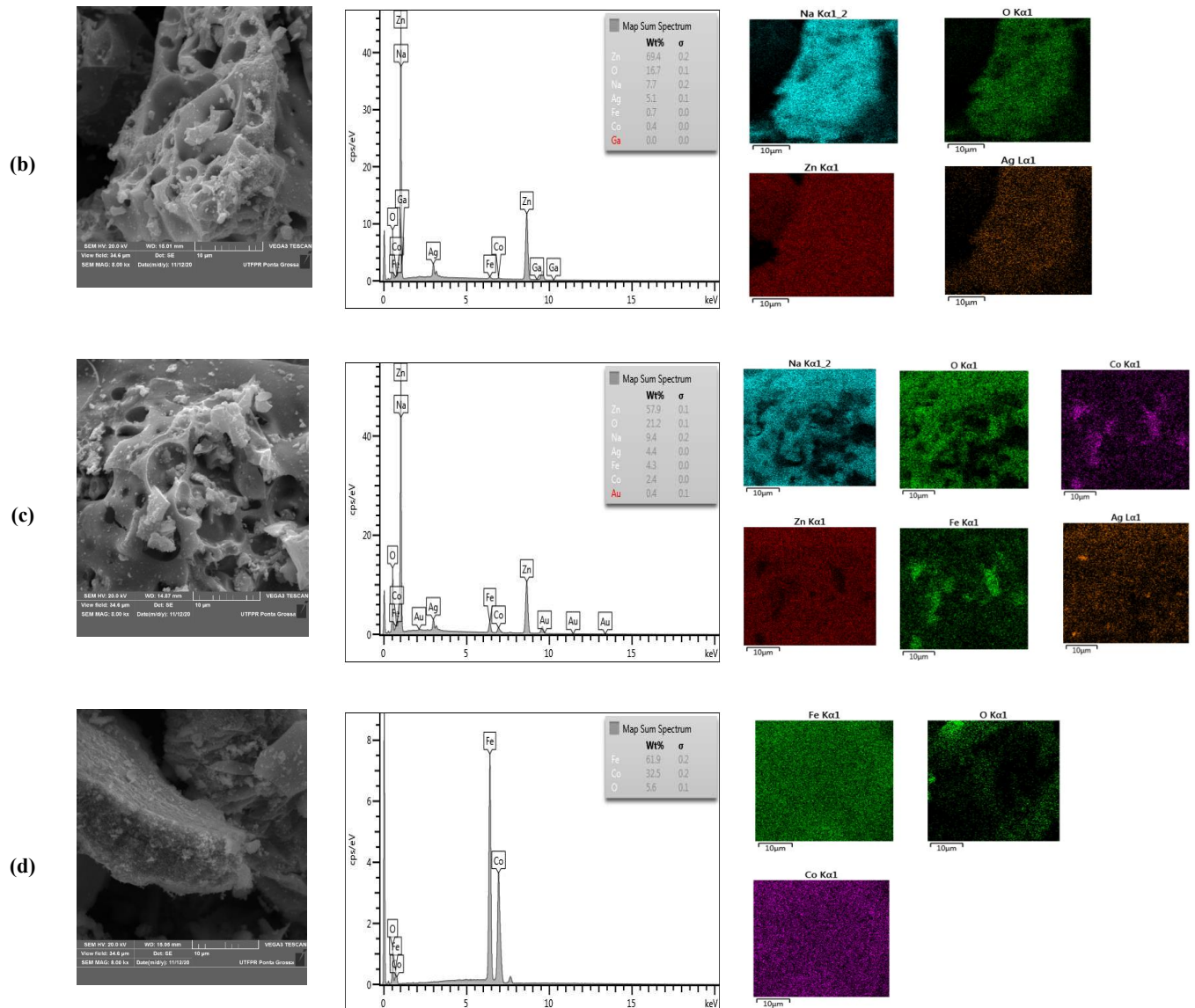
Fonte: Autoria própria (2021)

5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Energia Dispersiva de raios X (EDS)

A Figura 10 mostra os resultados MEV/EDS. A incorporação do CoFe₂O₄ aos catalisadores ocasionou uma mudança na morfologia do material. Notou-se que à medida que a porcentagem de CoFe₂O₄ aumentava, uma estrutura mais porosa se formava. Por outro lado, isso não foi observado na estrutura do CoFe₂O₄ puro.

Figura 10 - Micrografias eletrônicas de varredura e espectros de energia dispersiva (a) 5% (b) 10% (c) 15% (d) CoFe₂O₄.





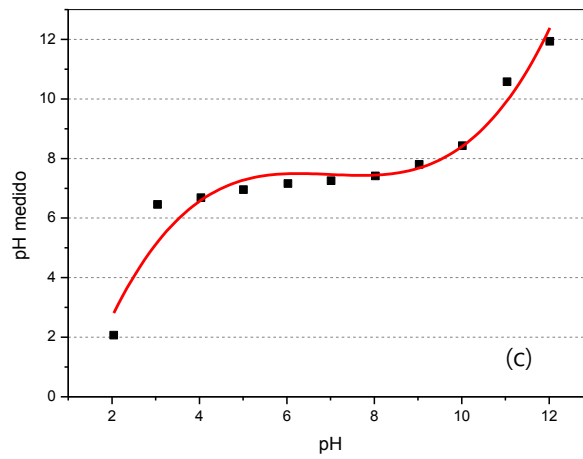
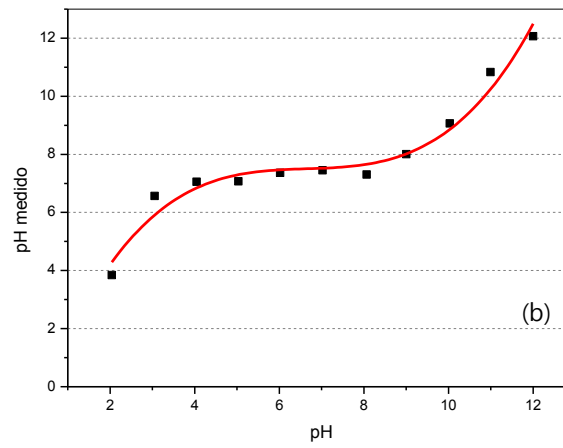
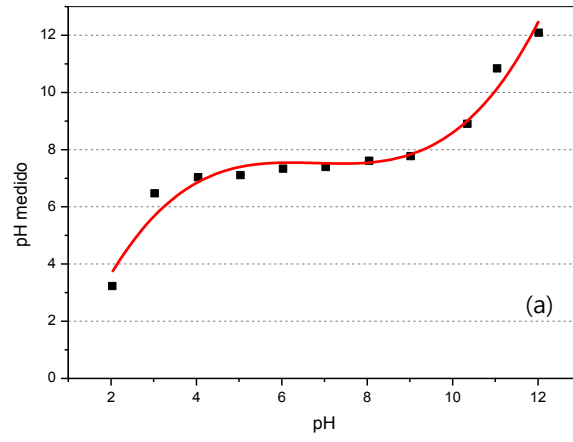
Fonte: Autoria própria (2021)

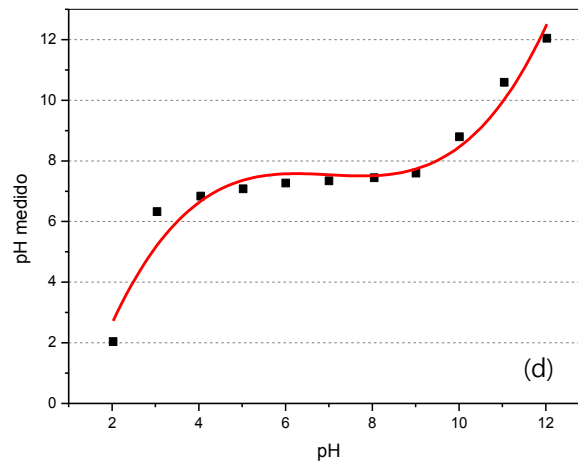
As análises de EDS para os catalisadores contendo 10% e 15% de CoFe_2O_4 apresentaram Zn, Ag, Co e Fe na superfície. Por outro lado, quando o percentual é de 5% de CoFe_2O_4 , apenas Zn e Ag foram observados, o que sugere que toda a ferrita cobalto está recoberta com ZnOAg.

5.2.4. Ponto de Carga Zero (PCZ)

Os resultados obtidos para PCZ dos catalisadores estão apresentados no Gráfico 4.

Gráfico 4 - PCZ dos catalisadores (a) ZnOAg; (b) ZnOAg/CoFe₂O₄ (5%); (c) ZnOAg/CoFe₂O₄ (10%); (d) ZnOAg/CoFe₂O₄ (15%).





Fonte: Autoria própria (2021)

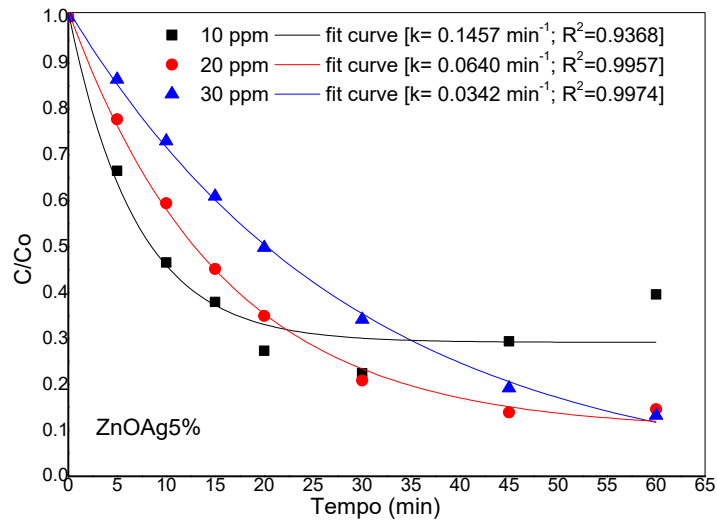
O ponto de carga zero dos catalisadores estão na faixa de 7,2 a 7,5. Kosmulski (2009) descreveu que o ponto de carga zero depende principalmente da natureza química das partículas, e também dos diferentes planos cristalinos do composto. O valor PCZ do TiO_2 é 6,0 conforme indicado na literatura. Nesse contexto, Parks (1964) relata os valores de PCZ para titânia na fase cristalina rutilo de 5,8 e para a fase cristalina anatase de 5,6. Para o óxido de zinco, o mesmo autor relata um valor de PCZ na faixa de 8,6. Akyol *et al.* (2004) relata um valor ZnO PCZ igual a 9.

5.3. Testes fotocatalíticos

5.3.1. Influência da concentração inicial de ibuprofeno

Os resultados dos testes realizados com três diferentes concentrações iniciais de ibuprofeno estão indicados no Gráfico 5.

Gráfico 5 - Influência da concentração inicial de ibuprofeno [0,5g.L⁻¹]



Fonte: Autoria própria (2021)

Conforme mostrado no Gráfico 5, no teste utilizando a menor concentração do poluente (10 ppm) foi observada uma rápida degradação do IBP logo no início da reação, porém, foi verificado um aumento na concentração do poluente após 30 min de irradiação. Isso possivelmente se refere à cinética ser maior para a degradação e geração de subprodutos, ou seja, com menor concentração de ibuprofeno ele se degradava rapidamente gerando subprodutos igualmente rápidos. Porém, tal comportamento não foi observado para as concentrações de 20 e 30 ppm.

Chen *et al.* (2020) estudaram a remoção fotocatalítica de ibuprofeno usando titânia dopada com Eu/N juntamente com ferrita de cobalto como catalisador, sob luz visível. Os autores analisaram a influência da concentração inicial da solução de IBP, variando entre 10, 15, 20, 25 e 30 mg L⁻¹, e os resultados indicaram percentuais de remoção de 96,9%, 96,6%, 96%, 95,6% e 95,1%, respectivamente, ao final da reação. A eficiência de oxidação do IBP diminuiu com o aumento da concentração inicial de poluente. Os autores explicaram que o IBP pode ser adsorvido na superfície do catalisador, bloqueando os sítios ativos na superfície, causando a absorção de fótons pelo catalisador e evitando a formação de pares elétron/lacuna. Outra explicação dada pelos autores é a possível competição de subprodutos intermediários da oxidação com o IBP.

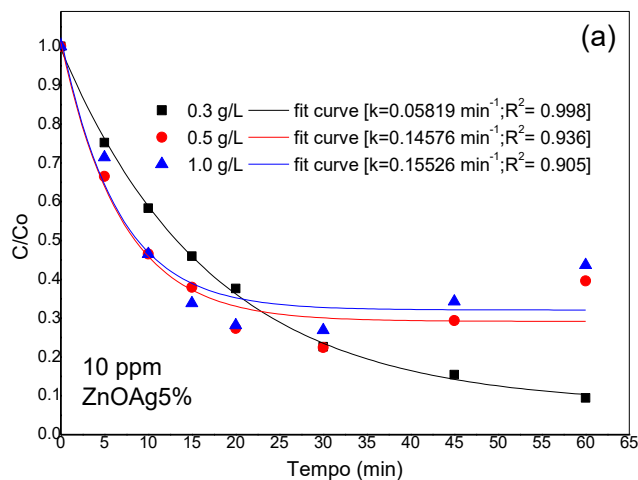
Um estudo realizado por Sarafraz *et al.* (2020) também avaliou o efeito da concentração inicial de IBP. Os autores perceberam que ao aumentar a concentração de 2 para 10 mg.L⁻¹ a degradação reduzia de 96% para 75%, respectivamente. Os autores sugeriram que o aumento da concentração inicial do poluente aumenta a adsorção do IBP na superfície do catalisador, levando à diminuição do número de sítios ativos disponíveis, o que impede que O₂ e OH⁻ sejam adsorvidos na superfície do catalisador, reduzindo a geração de espécies oxidantes, diminuindo assim a taxa de degradação. Além disso, os autores também explicaram que ao aumentar a concentração inicial do poluente, a quantidade de intermediários formados também aumenta, competindo com as moléculas de IBP por sítios ativos, além de consumir as espécies oxidantes, prejudicando também a degradação do IBP.

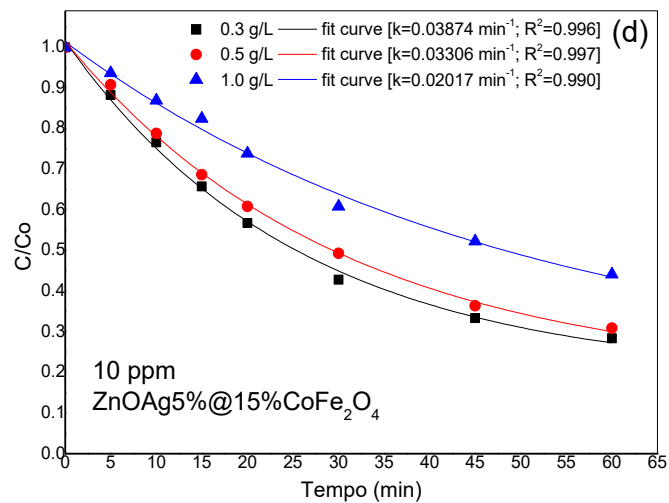
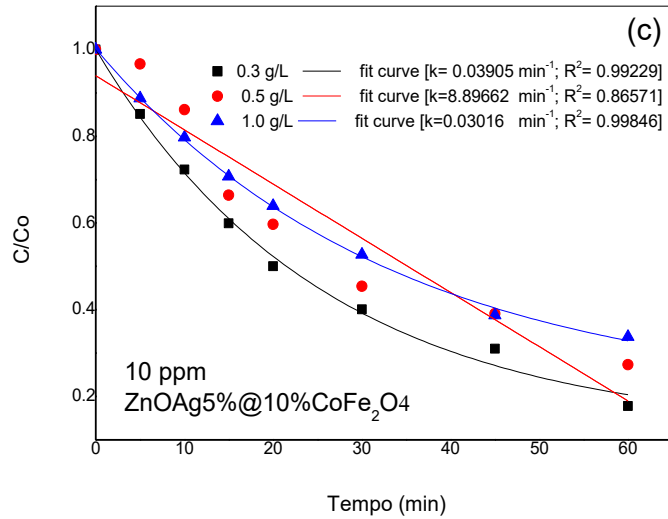
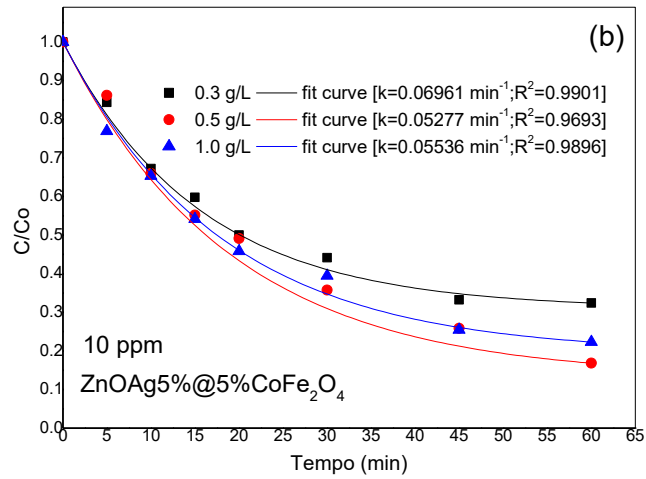
Considerando que reações mais rápidas economizam tempo e energia, para os testes seguintes foi utilizada a concentração inicial de 10 ppm de ibuprofeno.

5.3.2. Efeito da concentração do catalisador

O Gráfico 6 mostra os resultados obtidos em testes experimentais usando diferentes concentrações de catalisador.

Gráfico 6 - Influência da concentração de catalisador na remoção fotocatalítica de IBP para diferentes catalisadores: (a) ZnOAg; (b) ZnOAg/CoFe₂O₄ (5%); (c) ZnOAg/CoFe₂O₄ (10%); (d) ZnOAg/CoFe₂O₄ (15%)





Fonte: Autoria própria (2021)

A análise geral dos testes (Gráfico 6) permite concluir que o catalisador sem ferrita (ZnOAg (5% Ag)) apresentou uma cinética de degradação mais rápida em comparação aos demais catalisadores contendo qualquer percentual de ferrita. No entanto, os catalisadores contendo ferrita apresentaram resultados de remoção consideravelmente bons e seu uso ainda é vantajoso devido à possibilidade de separação magnética. Curiosamente, nos testes utilizando 0,5 e 1,0 g.L⁻¹ de ZnOAg (5% Ag), as concentrações residuais do poluente aumentaram após 30 minutos de reação, o que pode estar relacionado à formação de subprodutos conforme já mencionado no item 5.3.1.

Dentre os catalisadores magnéticos, o material contendo 10% de ferrita (Gráfico 6-c) apresentou a maior eficiência de degradação, ao final da reação. Porém, o resultado obtido com 0,3 g.L⁻¹ desse catalisador não ficou longe do obtido com 0,5 g.L⁻¹ de ZnOAg/CoFe₂O₄ (5%). Ainda assim, o uso do catalisador ZnOAg/CoFe₂O₄ (10%) é preferível, pois requer o uso de uma concentração menor para obter um resultado semelhante.

Jing *et al.* (2016) estudaram a atividade fotocatalítica dos catalisadores magnéticos CoFe₂O₄/Ag/Ag₃VO₄ em diferentes proporções de peso de CoFe₂O₄. Os conteúdos de CoFe₂O₄ estudados foram 1%, 5%, 10% e 20%. Ao estudar a atividade catalítica do material, os resultados mostraram que essa atividade aumenta com o aumento do teor de CoFe₂O₄. No entanto, a maior taxa de degradação (90,3% em 16 min) foi obtida usando 5% em peso de CoFe₂O₄. Quando a concentração de CoFe₂O₄ é maior que 5%, ou seja, 10% e 15%, os valores de degradação são próximos, mas começam a diminuir a eficiência de degradação. Os autores explicaram que a razão para este fenômeno é que o excesso de CoFe₂O₄ pode cobrir a superfície do Ag/Ag₃VO₄ reduzindo a absorção da luz por este composto e levando a uma diminuição da atividade fotocatalítica.

O mesmo aconteceu no presente trabalho quando se utilizou as concentrações de 5% e 10% de ferrita de cobalto. O percentual de degradação do IBP foi muito próximo para ambas as concentrações, sendo o excesso de CoFe₂O₄ na concentração de 10% responsável por impedir a absorção da luz e tornando a atividade fotocatalítica muito próxima daquela exercida pela concentração 5% de CoFe₂O₄, tornando não necessário usar ferrita dupla no catalisador a 10%.

Em relação à melhor concentração de catalisador a ser utilizada, observando o comportamento do catalisador ZnOAg/CoFe₂O₄ (5%) (Gráfico 6-b), pode-se concluir que valores próximos a 0,5 g.L⁻¹ são possivelmente as condições ótimas para concentração de catalisador, uma vez que não há diferenças significativas no comportamento das curvas cinéticas quando a quantidade de catalisador é dobrada de 0,5 para 1,0 g.L⁻¹. No caso de catalisadores contendo 10% e 15% de CoFe₂O₄, o aumento na concentração do catalisador veio prejudicar o processo, reduzindo o percentual de remoção do IBP.

Sarafraz *et al.* (2020) também estudou o efeito da concentração do catalisador no meio de reação. Os pesquisadores afirmam que, ao aumentar a quantidade de catalisador no meio, aumenta-se a área de superfície que absorve luz e, conseqüentemente, aumenta os sítios ativos disponíveis no catalisador. Isso gera mais radicais ativos que degradam mais moléculas poluentes. O estudo consistiu em aumentar a concentração do catalisador de 0,1 para 0,4 g.L⁻¹ refletindo um aumento na degradação do poluente de 57% para 96% respectivamente. Porém, ao aumentar a concentração do catalisador a 0,5 g.L⁻¹, o percentual de redução diminuiu para aproximadamente 90%, fato este sendo explicado pelos autores como um aumento na turbidez da solução causado pela elevada quantidade de catalisador, causando diminuição da absorção de luz e, conseqüentemente, diminuição da eficiência de degradação. Wetchakun *et al.* (2019) explica este fenômeno como um efeito de blindagem de luz, explicando que existe um ponto ótimo quanto à concentração de catalisadores na reação. Se a quantidade de catalisador ultrapassar esse ótimo, haverá dificuldade em penetrar a luz na reação, causando uma diminuição na eficiência da reação.

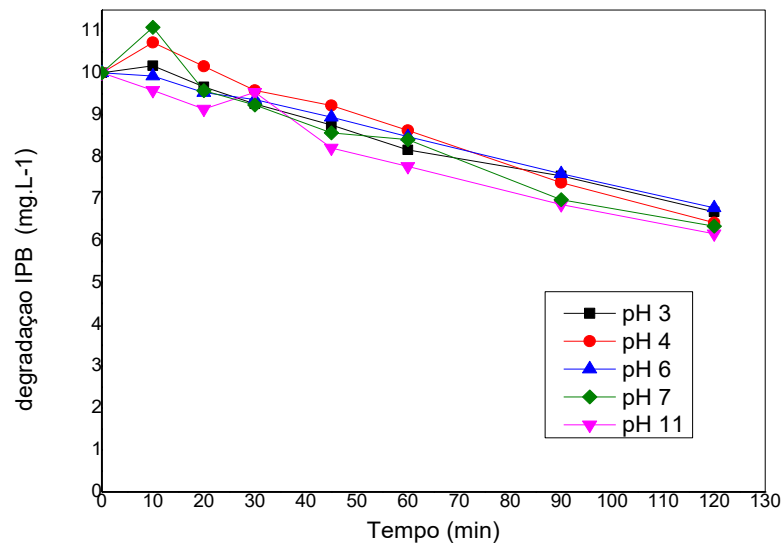
O trabalho realizado por Mohamed *et al.* (2018), explicado no item 5.3.1, também estudou o efeito da quantidade de catalisador, variando de 5 a 30 mg.L⁻¹, e os resultados mostraram um aumento na eficiência de degradação do poluente com o aumento da quantidade de catalisador, até atingir 15 mg.L⁻¹ onde a degradação atingiu 100%, permanecendo a mesma nas concentrações de 20, 25 e 30 mg.L⁻¹. Os pesquisadores atribuem isso ao aumento de sítios ativos na solução, aumentando a geração de pares de elétrons no catalisador, formando mais radicais hidroxila e melhorando a degradação.

Considerando os resultados obtidos e o fato de a separação magnética ocorrer para os dois catalisadores e a obtenção do *band gap*, com 5% e 10% de ferrita de cobalto, optou-se por proceder à utilização do catalisador ZnOAg/CoFe₂O₄ (5%) em uma concentração de 0,3 g.L⁻¹ nos testes a seguir.

5.3.3. Influência do pH

Para verificar a influência do pH, foram realizados testes para diferentes faixas de pH (ácido-base) (Gráfico 7). Os resultados obtidos foram para pH 3, 4, 6, 7, 11 de degradação do ibuprofeno 33%, 36%, 32%, 37% e 38%, respectivamente. Observou-se que o pH não foi um fator que influenciou significativamente o processo de degradação do IBP.

Gráfico 7 - Degradação do IBP em diferentes pH [0,3g/L; 10 ppm, ZnOAg/CoFe₂O₄ (5%)



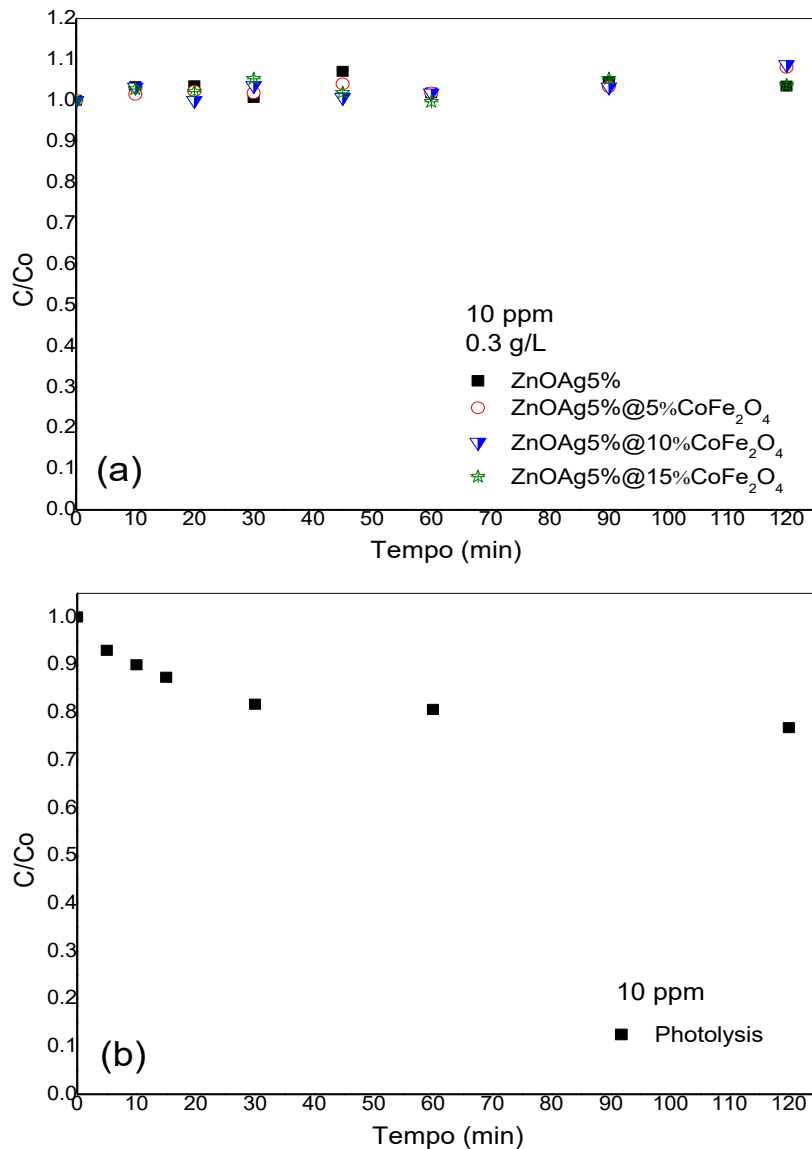
Fonte: Autoria própria (2021)

Musmarra *et al.* (2016) estudaram a degradação do IBP em água por cavitação hidrodinâmica em um bico convergente-divergente. A influência do pH foi verificada nos valores de 2, 6 e 9. Os resultados indicaram que o pH não afeta a taxa de degradação do IBP. Ocorre uma ligeira diminuição na taxa de degradação do IBP em meio ácido, seguindo a ordem pH 9 > pH 6 > pH 2. Outros autores estudaram a degradação do ibuprofeno em pH próximo a 6 (SAHMI *et al.*, 2019).

5.3.4. Adsorção e fotólise

Os resultados dos testes de adsorção e fotólise são apresentados no Gráfico 8.

Gráfico 8 - (a) Resultados dos testes de adsorção e (b) fotólise



Fonte: Autoria própria (2021)

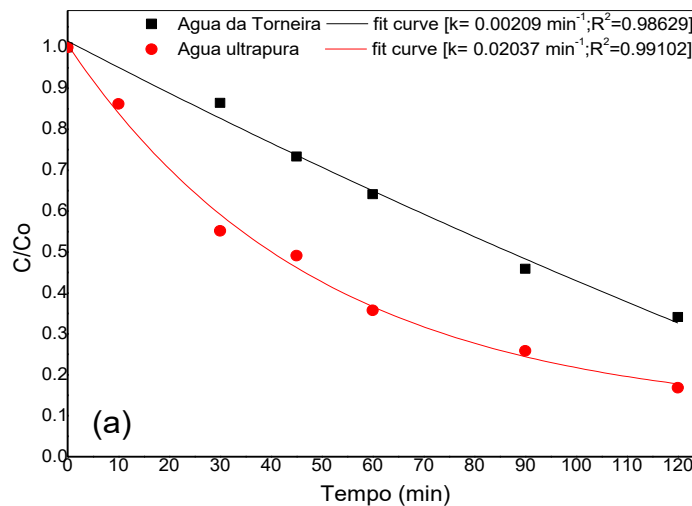
Como pode ser visto no Gráfico 8-a, nenhuma remoção de adsorção significativa foi observada para todos os catalisadores testados. A concentração do poluente manteve-se praticamente constante durante todos os 120 minutos de reação. A concentração do poluente permaneceu constante durante os 120 minutos de

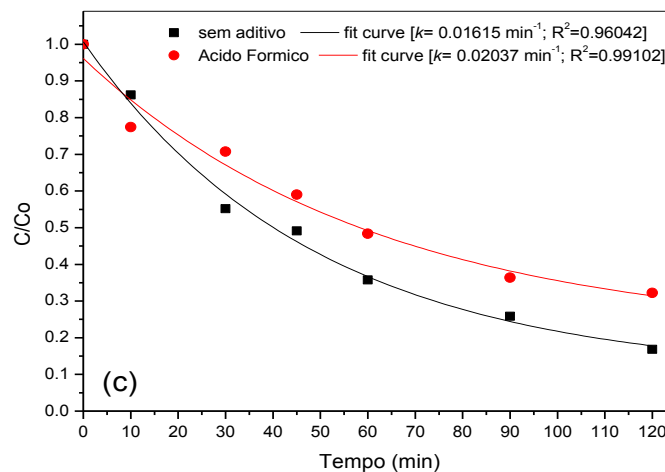
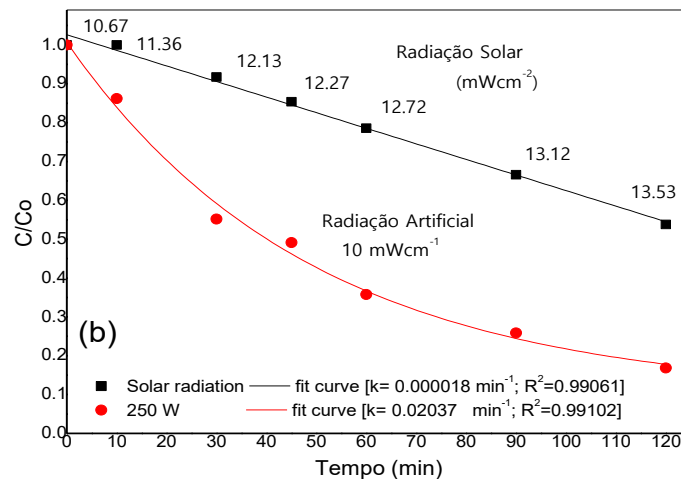
adsorção. Por outro lado, a fotólise, Gráfico 8-b, contribuiu de alguma forma para a degradação do IBP, embora em menor proporção que os testes fotocatalíticos, atingindo uma remoção máxima de 20% em 30 minutos de reação e permanecendo constante até o final de 120 minutos. Portanto, embora a fotólise tenha sua parcela de contribuição, é necessário combinar a radiação com o uso de catalisadores para uma degradação completa do ibuprofeno.

5.3.5. Influência da matriz, fonte de radiação e presença de aditivo

Para verificar possíveis influências na reação de degradação do ibuprofeno, foram realizados outros testes: com matriz de água encanada, radiação solar e com adição de um aditivo ácido fórmico. Todos os testes foram realizados com o catalisador contendo 5% de ferrita na concentração de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador e 10 ppm de ibuprofeno. Os resultados são mostrados no Gráfico 9.

Gráfico 9 - Influência de (a) matriz de água, (b) fonte de radiação e (c) presença de aditivo. [0.3g/L; 10 ppm, ZnOAg/CoFe₂O₄ (5%)]





Fonte: Autoria própria (2021)

As alterações realizadas nas variáveis matriz aquosa, fonte de radiação e presença de aditivo influenciaram negativamente na degradação do ibuprofeno. A partir da mudança da matriz aquosa para água da torneira, que contém outros componentes que não são encontrados na água ultra pura, como os íons cloro (Cl⁻), observou-se experimentalmente que a presença desses compostos inorgânicos pode ter interferido na reação. Cabrera-Reina *et al.* (2019) avaliaram o uso do TiO₂ na fotodegradação de dois antibióticos e verificaram comportamento semelhante ao aqui citado, ou seja, na matriz de água ultra pura a degradação foi superior às demais matrizes que eram água potável, rio e efluente simulado. Os pesquisadores relataram que essa redução na atividade fotocatalítica está relacionada à presença de compostos orgânicos e inorgânicos das demais matrizes testadas, e que, muito

provavelmente, esses compostos consumiram as moléculas reativas formadas por fotorreação com TiO_2 , diminuindo a atividade fotocatalítica do material degradando o poluente, fenômeno semelhante pode ter ocorrido no presente estudo. Por outro lado, Fidelis *et al.* (2019) indicou uma cinética de maior formação em matrizes contendo Cl^- , aplicada na degradação do triclosan.

Outro parâmetro que influenciou a reação foi a fonte de radiação. O uso da radiação natural (solar) é extremamente vantajoso, devido à economia de energia, porém, no presente estudo, o uso da radiação solar diminuiu a taxa de degradação da reação quando comparada à radiação artificial da lâmpada de 125 W. As médias de radiação UVA/UVB ficaram na faixa de $\sim 10\text{-}13 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Os testes de radiação solar foram realizados nos meses de fevereiro e março de 2020, na cidade de Ponta Grossa-PR, Brasil (Latitude: $-25,0945$, Longitude: $-50,1633$ 25°) entre 9 horas e 14 horas com ângulo de 25° voltado para o norte para máxima eficiência na incidência de radiação. A diminuição da atividade catalítica foi de aproximadamente 35%, que é o mais influente entre os parâmetros testados. A radiação artificial é constante em $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Cada material semiconductor usado como fotocatalisador tem uma energia de *gap* específica. Assim, a excitação eletrônica, e conseqüentemente a degradação do poluente, requer que a fonte de radiação forneça energia maior do que a energia do *band gap* do fotocatalisador. Em termos de comprimento de onda, Borges *et al.* (2016) exemplifica que para o TiO_2 , cuja energia de *gap* é de 3,2 eV e comprimento de onda de absorção próximo a 387 nm, é necessário que a radiação fornecida tenha comprimento de onda menor que 387 nm, ou seja, na faixa do UV. Este tipo de comprimento de onda pode ser fornecido por radiação artificial, como lâmpadas. Por outro lado, ao se considerar a radiação solar natural, embora seja emitida radiação ultravioleta, sabe-se que seu espectro é composto apenas por cerca de 5 a 8% da radiação ultravioleta, o que pode não tornar o processo vantajoso ao utilizar esta radiação com TiO_2 como um catalisador.

Seguindo este mesmo princípio, nota-se que os catalisadores aqui testados possuem energia de *gap* próxima (Tabela 3) à do TiO_2 como exemplificado por Borges *et al.* (2016) que, provavelmente, ao utilizar a radiação solar houve uma diminuição na atividade do efeito catalítico do devido a esta relação entre o comprimento de onda de absorção do catalisador e o comprimento de onda da radiação emitida.

Quanto ao teste de aditivo, o ácido fórmico foi utilizado como agente de sacrifício. Observando a Gráfico 9c, pode-se observar que a adição de ácido fórmico não favoreceu a reação de degradação do IBP, uma vez que a eficiência do processo foi menor, pois pode ter gerado intermediários orgânicos na reação.

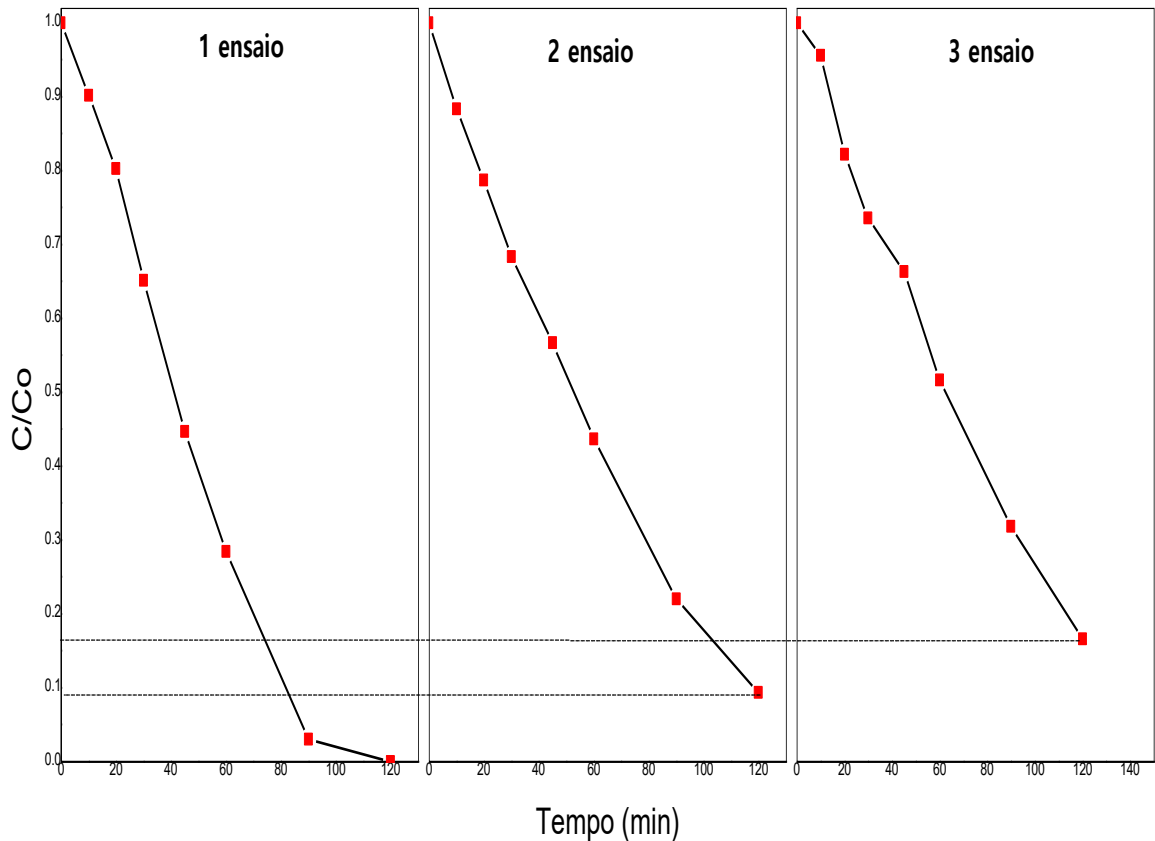
Segundo Marques, Stumbo e Canela (2017), os agentes sacrificais são compostos doadores de elétrons que reagem irreversivelmente com os sítios (H^+) dos catalisadores, resultando em maior eficiência quântica, ou seja, evita a desativação do catalisador que ocorre devido à alta velocidade de recombinação elétron/lacuna. Momeni, Akbarnia e Ghayeb (2020) explicam que agentes de sacrifício podem ser usados para minimizar a recombinação de pares de elétron-*gap* em meio aquoso e, entre os aditivos mais usados, metanol, etanol, açúcares, ácidos orgânicos e gliceróis, são para aumentar a taxa de reação.

Bassaid, Robert e Chaib (2009) descrevem que um dos fatores que limitam a reação heterogênea de fotocatalise é a rápida recombinação elétron/lacuna nos fotocatalisadores. Os autores explicam que uma das maneiras de resolver esse problema é a utilização de agentes sacrificadores orgânicos, que funcionam como doadores de elétrons. No entanto, os autores relatam que em reações de fotocatalise heterogênea, o uso de um agente de sacrifício orgânico e solúvel pode causar dois problemas principais: o primeiro é a formação de intermediários orgânicos e o segundo é a eliminação do agente de sacrifício em excesso. Tais fenômenos podem ter contribuído para a menor degradação do poluente no presente trabalho.

5.3.6. Teste de reutilização

O resultado da reutilização sequencial do catalisador contendo 5% de ferrita é mostrado na Gráfico 10.

Gráfico 10 - Teste de reutilização utilizando o catalisador Ag/ZnO/CoFe₂O₄ (5%) [0,3gL⁻¹; 10 ppm]



Fonte: Autoria própria (2021)

Pela análise do Gráfico 10 é possível perceber que a degradação do IBP diminuiu após três ciclos. No primeiro ciclo, a degradação do IBP atingiu 100% em 120 minutos de reação. No segundo ciclo, o percentual de degradação caiu para 91,6% e, ao final do terceiro ciclo, o percentual de degradação atingiu 84,3%.

Essa perda de atividade catalítica provavelmente ocorreu devido ao acúmulo de IBP na superfície do catalisador, diminuindo a quantidade de sítios ativos e a absorção de fótons. Como consequência, há uma diminuição na eficiência de degradação. Outra possível causa é a perda de massa do catalisador durante o processo de recuperação, após o primeiro e o segundo ciclo, fazendo com que a quantidade de catalisador utilizada nos testes subsequentes seja inferior a 0,5 g.L⁻¹ e, conseqüentemente, a quantidade de ativo locais no meio de reação foi menor, também diminuindo a degradação do poluente.

Raja *et al.* (2020) estudaram a degradação do IBP através do fotocatalisador de óxido de grafeno-HOVO₄-TiO₂ sob luz visível. Os pesquisadores realizaram um teste de reutilização do fotocatalisador por cinco ciclos consecutivos. Os resultados mostraram uma diminuição na eficiência do processo, de aproximadamente 100% no primeiro ciclo para 86% no final do 5º ciclo. Os autores justificaram essa queda de eficiência com a absorção do IBP na superfície do catalisador. No entanto, os autores afirmam que o catalisador utilizado é estável e reutilizável para decomposição do IBP.

Lin *et al.* (2019) investigou a atividade fotocatalítica de nanocompósitos de dióxido de titânio-nitreto de boro (TiO₂-BN) para remoção de contaminantes emergentes em água, onde IBP foi usado como um composto modelo. Os autores afirmam que o reaproveitamento de catalisadores em diferentes ciclos de tratamento é importante para identificar a aplicação prática de um catalisador, pois ele pode ser prejudicado por algumas espécies (intermediários de reação) durante o processo. Portanto, os autores avaliaram a reciclabilidade de TiO₂ e TB₄ durante 16 ciclos fotocatalíticos. Os resultados mostraram que a atividade fotocatalítica de TiO₂ e TB₄ se manteve, chegando a 80% e 79% respectivamente, após 8 ciclos consecutivos. No entanto, houve uma diminuição gradual na eficiência de degradação do IBP nos 8 ciclos seguintes e a eficiência do TB₄ foi maior do que a do TiO₂. Os autores justificaram que, por meio de testes anteriores, notou-se que mais IBP e intermediários foram formados para TiO₂ em relação ao TB₄ e atribuíram uma diminuição da atividade fotocatalítica à geração e acúmulo de intermediários, que permaneceram no catalisador e restringiram a eficiência de degradação de poluentes.

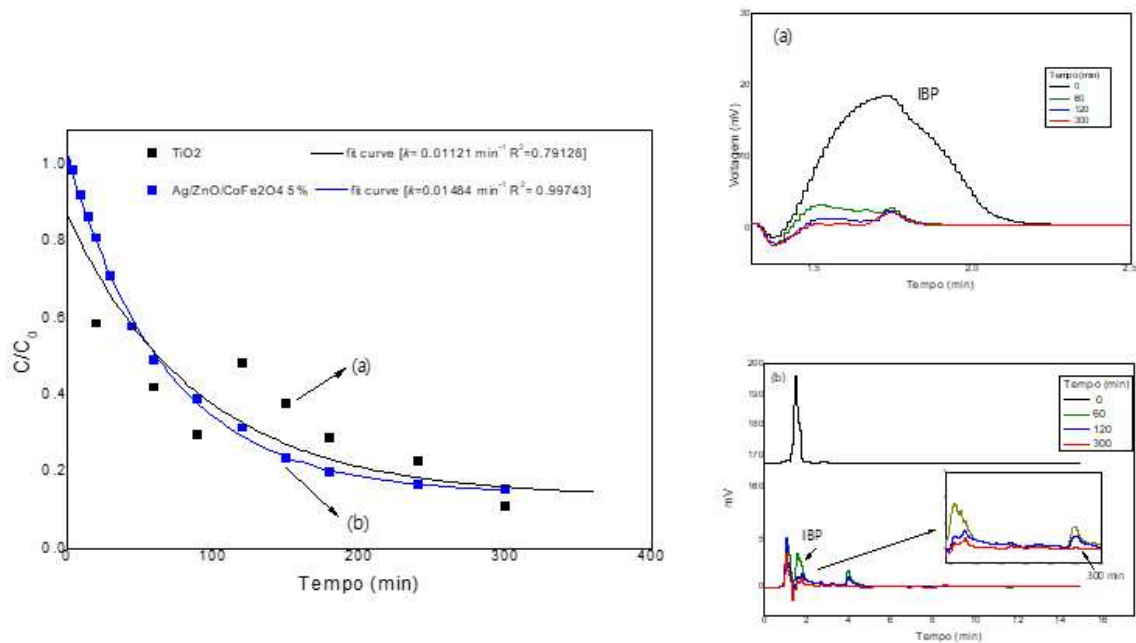
5.3.7. Comparação de P25 comercial e ZnOAg/CoFe₂O₄

Foi realizada uma comparação entre o P25 comercial e o catalisador ZnOAg/CoFe₂O₄ 5% (Gráfico 11).

Os resultados indicaram que ambos os fotocatalisadores (TiO₂-P25 e ZnOAg/CoFe₂O₄ 5%) promoveram degradação semelhante de IBP após 300 min de irradiação. No entanto, o catalisador sintetizado apresentou atividade fotocatalítica mais consistente, com a concentração de IBP diminuindo constantemente durante o teste fotocatalítico. Por sua vez, para TiO₂-P25, foi observada uma oscilação na concentração medida de ibuprofeno. Os cromatogramas (Gráfico 11 a e b) indicaram

a presença de outros picos após o tempo de retenção do IBP, sugerindo a formação de intermediários. Por outro lado, após 300 min de fotocatalise, esses picos desapareceram, indicando a degradação desses compostos. Além disso, foi observada a formação de ombro na *banda* do IBP, ao se utilizar o catalisador ZnOAg/CoFe₂O₄ 5%, o que também sugere a formação de diferentes compostos. Outros autores já descreveram a formação de intermediários de reação durante a degradação do IBP (QUERO-PASTOR *et al.*, 2014; ARTHUR *et al.*, 2018; DA SILVA *et al.*, 2014).

Gráfico 11 - Fotodegradação do IBP usando TiO₂-P25 e ZnOAg/CoFe₂O₄ 5% (a) TiO₂-P25; (b) ZnOAg/CoFe₂O₄ 5% - cromatogramas (HPLC)



Fonte: Autoria própria (2021)

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicaram que o catalisador ZnOAg/CoFe₂O₄, utilizado como fotocatalisador, mostrou-se uma alternativa eficiente na degradação do ibuprofeno. A otimização do processo indicou que o pH não tem influência significativa, sendo o ponto de carga zero dos catalisadores próximos a 7. Além disso, a quantidade de ferrita de cobalto não afetou a separação, por outro lado, a atividade catalítica foi maior para quantidades menores de CoFe₂O₄, ou seja, 5%. Observou-se que quanto maior a carga nominal de ferrita de cobalto, maior o *band gap*. A radiação solar não foi tão eficaz na remoção de IBP quanto a radiação artificial, que é constante. O reaproveitamento do catalisador possibilitou que o percentual de degradação atingisse 84,3% no terceiro ciclo. Os resultados dos testes realizados com TiO₂-P25 indicaram que o catalisador sintetizado foi mais estável durante o processo de degradação do IBP.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução RE nº 138/2003, de 25 de maio de 2003**. ANVISA. 2003.

AKYOL, A.; CAN, O.T.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of hydroquinone by photochemical oxidation and electrocoagulation combined process. **Journal of Water Process Engineering**, v.8, p. 45–54, set. 2015.

ALMEIDA, D. F. **Síntese rápida por precursores poliméricos e caracterização de ZnO nanocristalino dopado com Co e Cu**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2018.

ALMEIDA L.N.B.; LENZI G.G.; PIETROBELLI J.M.T.A.; SANTOS O.A.A. Caffeine degradation using ZnO and Ag/ZnO under UV and solar radiation. **Desalination and Water Treatment**, v.153, p. 85–94, jun. 2019.

AMANI, M.; AMANI, P.; KASAEIAN, A.; MAHIAN, O.; WONGWISES, S. Thermal conductivity measurement of spinel-type ferrite $MnFe_2O_4$ nanofluids in the presence of a uniform magnetic field. **Journal of Molecular Liquids**, v.230, p. 121-128, mar. 2017.

ANDRADE NETO N.F.; MATSUI K.N.; PASKOCIMAS C.A.; BOMIO M.R.D.; MOTTA F. V. Study of the photocatalysis and increase of antimicrobial properties of Fe^{3+} and Pb^{2+} CO-doped ZnO nanoparticles obtained by microwave-assisted hydrothermal method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.93, p. 123–133, dez. 2018.

ANSARI, F.; SOBHANI A.; SALAVATI-NIASARI M. Simple sol-gel synthesis and characterization of new $CoTiO_3/CoFe_2O_4$ nanocomposite by using liquid glucose, maltose and starch as fuel, capping and reducing agents. **Journal of Colloids and Interface Science**, v.514, p. 723–732, mar. 2018.

ANU K.; HEMALATHA J. Magnetic and electrical conductivity studies of zinc doped cobalt ferrite nanofluids. **Journal of Molecular Liquids**, v.284, p. 445–453, jun. 2019.

ARTHUR, R.B.; BONIN, J.L.; ARDILL, L.P.; ROURK, E.J.; PATTERSON, H.H.; STEMMLER, E.A. Photocatalytic degradation of ibuprofen over $BiOCl$ nanosheets with identification of intermediates. **Journal of Hazardous Materials**, v.358, p. 1–9, set. 2018.

BASSAID, S.; ROBERT, D.; CHAIB M. Use of oxalate sacrificial compounds to improve the photocatalytic performance of titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.86, p. 93–97, ago. 2009.

Brasil. Ministério da Saúde Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). **Resolução RDC nº 138**, de 29 de maio de 2003. Dispõe sobre o enquadramento na categoria de venda de medicamentos. Brasília, DF: Diário Oficial da União, Poder Executivo; 2003.

BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, n. 1-3, p. 229-246, abr. 2009.

BORGES, M.E.; SIERRA, M.; MÉNDEZ-RAMOS, J.; ACOSTA-MORA, P.; RUIZ-MORALES, J.C.; ESPARZA P. Solar degradation of contaminants in water: TiO₂ solar photocatalysis assisted by up-conversion luminescent materials. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.155, p. 194–201, out. 2016.

CABRERA-REINA, A.; MARTÍNEZ-PIERNAS, A.B.; BERTAKIS, Y.; XEKOUKOULOTAKIS, N.P.; AGÜERA, A.; SÁNCHEZ PÉREZ, J.A. TiO₂ photocatalysis under natural solar radiation for the degradation of the carbapenem antibiotics imipenem and meropenem in aqueous solutions at pilot plant scale. **Water Research**, v.166, p. 115037, dez. 2019.

CASTRO, T.J.; SILVA, S.W. da.; NAKAGOMI, F.; MOURA, N.S.; FRANCO JR, A.; MORAIS, P.C. Structural and magnetic properties of ZnO–CoFe₂O₄ nanocomposites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 389, p. 27–33, set. 2015.

CHEN, J.; HUANG, Y.; LI G.; AN, T.; HU, Y.; LI, Y. VOCs elimination and health risk reduction in e-waste dismantling workshop using integrated techniques of electrostatic precipitation with advanced oxidation technologies. **Journal of Hazardous Mater**, v. 302, p. 395–403, out. 2016.

CHEN, Y.; WANG, X.; WANG, J.; SONG, Y. Photocatalytic removal of ibuprofen using EuxTi_{1-x}O₂-yNy/CoFe₂O₄ decorated on diatomaceous earth under visible light irradiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.8, p. 104448, set. 2020.

CULLITY, B. D. Elements od X-ray diffraction. **Assion-Wesley Publishing Inc.** 3^a ed, p. 459, 1956.

DA SILVA, J.C.C.; TEODORO, J.A.R.; AFONSO, R.J.D.C.F.; AQUINO, S.F.; AUGUSTI, R. Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: Characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina*. **Journal of Mass Spectrometry**, v.49, p. 145–153, nov. 2014.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change. **Environmental Health Perspectives**, v. 107, n.6, p. 907-938, dez. 1999.

DAS, A.J.; KUMAR, R.; GOUTAM, S.P.; SAGAR, S.S. Sunlight Irradiation Induced Synthesis of Silver Nanoparticles using Glycolipid Bio-surfactant and Exploring the Antibacterial Activity. **Journal of Bioengineering and Biomedical Sciences**, v.6, n.5, p. 1000208, nov. 2016.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p.442-448, nov. 2011.

EICHELBAUM, M.F.; TESTA, B.; SOMOGYI, A. **Stereochemical Aspects of Drug Action and Disposition**. Berlin: Nova York: Springer, p. 442, 2003.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J.C.. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 189, n. 1, p.2-27, jul. 2012.

FERDOSI E.; BAHIRAEI H.; GHANBARI D. Investigation the photocatalytic activity of CoFe₂O₄/ZnO and CoFe₂O₄/ZnO/Ag nanocomposites for purification of dye pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 211, p. 35-39, mar. 2019.

FICK, J.; SÖDERSTRÖM, H.; LINDBERG, R. H.; PHAN, C.; TYSKLIND, M.; JOAKIM LARSSON, D.G. Contamination of Surface, Ground, and Drinking Water from Pharmaceutical Production. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 28, n. 12, p.2522-2527, abr. 2009.

FIDELIS, M. Z., **Degradação de Triclosan e 2,8-Diclorodibenzeno-P-Dioxina via fotocatalise heterogênea utilizando Fe/Nb₂O₅**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 853 p.

FONTANA, K. B.; CHAVES, E. S.; KOSERA, V. S.; LENZI, G. G. Barium removal by photocatalytic process: An alternative for water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, p. 163–171, jan. 2018.

FU, W.; YANG, H.; LI M.; LI M.; YANG, N.; ZOU, G. Anatase TiO₂ nanolayer coating on cobalt ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst. **Materials Letters**, v. 59, n. 27, p. 3530–3534, nov. 2005.

FUZIKI, M. E. K. **Aplicação de catalisador core-shell à redução fotocatalítica de selênio**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019.

GOGATE, P. R., PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501–551, mar. 2004.

GÓMEZ, M. J.; MARTÍNEZ BUENO, M. J.; LACORTE, S.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., AGÜERA, A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. **Chemosphere**, v. 66, n. 6, p. 993-1002, FEV. 2007.

HAO, C.; LI, J.; ZHANG, Z.; JI Y.; ZHAN, H.; XIAO, F.; WANG, D.; LIU, B.; SU, F. Enhancement of photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles doped with CeO₂ and supported on SiO₂ for phenol degradation. **Applied Surface Science**, v. 331, n. 15, p. 17–26, mar. 2015.

HELLER, L.; PÁDUA, V. L. de. **Abastecimento de água para consumo humano**. 2. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2010. 870 p.

JAYALAKSHMI, R.; JEYANTHI, J. Synthesis and Structural Characterization of Polymer-Based Cobalt Ferrite Nanocomposite with Core–Shell Structure. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 28, p. 1286 - 1293 mar. 2018.

JING, L.; XU, Y.; HUANG, S.; XIE, M.; HE, M.; XU, H.; LI, H.; ZHANG, Q. Novel magnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ composites: Highly efficient visible light photocatalytic and antibacterial activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.199, p. 11–22, jun. 2016.

JO, W-K.; TAYADE, R. J. Facile photocatalytic reactor development using nano-TiO₂ immobilized mosquito net and energy efficient UVLED for industrial dyes effluent treatment. **Journal of Environment Chemistry Engineering**, v. 4, n.1, p. 319–327, mar. 2016.

JUNIOR, J. V. **Síntese por Sol-Gel de Ferrita de Cobalto e sua Caracterização Microestrutural e de Propriedades Magnéticas**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia, Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

KANTOR, Thomas G. Introduction: Ten-Year Update on Ibuprofen. **The American Journal of Medicine**, v. 77, n. 1, p.1-2, 1984.

KASVI. **Espectrofotometria: Análise da concentração de soluções**. Disponível em: <<http://kasvi.com.br/espectrofotometria-analise-concentracao-solucoes/>>. Acesso em: 20 fev 2019.

KAZEMINEZHAD, I.; SADOLLAHKHANI, A.; FARBOD, M. Synthesis of ZnO nanoparticles and flower-like nanostructures using nonsono- and sono-electrooxidation methods. **Materials Letters**, v.92, 29–32, fev. 2013.

KLAEWKLA, R.; AREND, M.; HOELDERICH, W. F. A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems. **Mass Transfer - Advanced Aspects**, v. 29, p. 667-684, jul. 2011.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E.T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 6, p.1202-1211, abr. 2002.

KOSERA, V.S.; CRUZ, T.M.; CHAVES, E.S.; TIBURTIUS, E.R.L.L. Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.344, p. 184–191, maio 2017.

KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, n. 2, p. 439-448, maio 2009.

KULKARNI, S. D.; KUMBAR, S.; MENON, S. G.; CHOUDHARI, K. S.; SANTHOSH, C. Magnetically separable core-shell ZnFe₂O₄@ZnO nanoparticles for visible light photodegradation of methyl orange. **Materials Research Bulletin**, v. 77, p. 70-77, maio 2016.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 1. ed. São Paulo: Blücher, 2000. 584 p.

LI, J.; SUN S.; CHEN R.; ZHANG T.; REN B.; DIONYSIOU D. D.; WU Z.; LIU X.; YE M. Adsorption behavior and mechanism of ibuprofen onto BiOCl microspheres with exposed {001} facets. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 10, p.9556-9565, abr. 2017.

LIN, L.; JIANG, W.; BECHELANY, M.; NASR, M.; JARVIS, J.; SCHAUB, T.; SAPKOTA, R.R.; MIELE, P.; WANG, H.; XU, P. Adsorption and photocatalytic oxidation of ibuprofen using nanocomposites of TiO₂ nanofibers combined with BN nanosheets: Degradation products and mechanisms. **Chemosphere**, v. 220, p. 921–929, abr. 2019.

LIU, S-Q. Magnetic semiconductor nano-photocatalysts for the degradation of organic pollutants, **Environmental Chemistry Letters**, v. 10, n. 3, p. 209–216, jan. 2012.

LOURES, C.C.A.; ALCÂNTARA, M.A.K.; IZÁRIO, FILHO H.J.; TEIXEIRA, A.C.S.C.; SILVA, F.T.; PAIVA, T.C.B.; SAMANAMUD, G.R.L. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. **International Review of Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 102-120, mar. 2013.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of The Total Environment** v. 473-474, p. 619-641, mar. 2014.

MARQUES, F.C.; STUMBO, A.M.; CANELA, M.C. Estratégias e Materiais Utilizados em Fotocatálise Heterogênea para Geração de Hidrogênio Através da Fotólise da Água. **Química Nova**, v.40, n.5, p. 561–571, fev. 2017.

MOHAMED, A.; SALAMA, A.; NASSER, W.S.; UHEIDA, A. Photodegradation of Ibuprofen, Cetirizine, and Naproxen by PAN-MWCNT/TiO₂-NH₂ nanofiber membrane under UV light irradiation, **Environmental Sciences Europe**, v.30:47, n. 1, p. 1–9, dez. 2018.

MOMENI, M.M.; AKBARNIA, M.; GHAYEB, Y. Preparation of S–W-codoped TiO₂ nanotubes and effect of various hole scavengers on their photoelectrochemical activity: Alcohol series. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.45, n. 58, p. 33552–33562, nov. 2020.

MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment International**, v. 35, n. 5, p. 803-814, jul. 2009.

MOTSHEKGA, S.C.; RAY, S.S.; ONYANGO, M.S.; MOMBA, M.N.B. Microwave-assisted synthesis, characterization and anti-bacterial activity of Ag/ZnO nanoparticles supported bentonite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v.262, p. 439–446, nov. 2013.

MUSMARRA, D.; PRISCIANDARO, P.; CAPOCELLI, M.; KARATZA, D.; IOVINO, P.; CANZANO, S.; LANCIA, A. Degradation of ibuprofen by hydrodynamic cavitation: Reaction pathways and effect of operational parameters. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 76-83, mar. 2016.

NAABEL RASHIN, M.; HEMALATHA, J. Magnetic and ultrasonic studies on stable cobalt ferrite magnetic nanofluid. **Ultrasonics**, v.54, n. 3, p. 834-840, out. 2013.

NAGHIZADEH, M.; TAHER, M. A.; TAMADDON, A-M. Facile synthesis and characterization of magnetic nanocomposite ZnO/CoFe₂O₄ hetero-structure for rapid photocatalytic degradation of imidacloprid. **Heliyon**, v.5, n. 11, p. 1-12, nov. 2019.

NANAU, R. M.; NEUMAN, M. G. Ibuprofen-induced hypersensitivity syndrome. **Translational Research**, v. 155, n. 6, p. 275-293, fev. 2010.

NERIS, A. M. **Atividade fotocatalítica do TiO₂ e do sistema core-shell CoFe₂O₄@TiO₂ obtidos pelo método de Pechini modificado**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

OLIVEIRA, R.C.S. **Síntese da ferrita de zinco e óxido de zinco pelo método sol gel proteico**. 2017. Dissertação (Mestrado em Energia) – Programa de Pós-Graduação em Energia, São Mateus, 2017.

PARIDA, K.M.; SAHU, N.; BISWAL, N.R.; NAIK, B.; PRADHAN, A.C. Preparation, characterization, and photocatalytic activity of sulfate-modified titania for degradation of methyl orange under visible light. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.318, n. 2, p. 231-237, fev. 2008.

PARKS, G. A. The Isoelectric Points Of Solid Oxides, Solid Hydroxides, And Aqueous Hydroxo Complex Systems. **Chemical Review**, v. 65, n. 2, p. 177-198, abr. 1964.

PATI, S. S.; PHILIP, J. A facile approach to enhance the high temperature stability of magnetite nanoparticles with improved magnetic property. **Journal of Applied Physics**, v.113, n. 044314, p. 1-9, fev. 2013.

PETROVIC, M.; GONZALEZ, S.; BARCELÓ, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 685-696, nov. 2003.

PIRHASHEMI, M.; HABIBI-YANGJEH, A., ZnO/NiWO₄/Ag₂CrO₄ nanocomposites with p-n-n heterojunctions: Highly improved activity for degradations of water contaminants under visible light. **Separation Purification Technology**, v.193, p. 69-80, nov. 2017.

QUERO-PASTOR, M. J.; GARRIDO-PEREZ, M. C.; ACEVEDO A.; QUIROGA, J. M. Ozonation of ibuprofen: A degradation and toxicity study. **Science of the Total Environment**, v. 466-467, p. 957-964, jan. 2014.

RAJA, A.; RAJASEKARAN, P.; SELVAKUMAR, K.; ARIVANANDHAN, M.; ASATH BAHADUR, S.; SWAMINATHAN, M. Rational fabrication of needle with spherical shape ternary reduced Graphene Oxide-HoVO₄-TiO₂ photocatalyst for degradation of ibuprofen under visible light. **Applied Surface Science**, v. 513, 1–11, maio 2020.

REGALBUTO, J.R.; ROBLES, J.O. The engineering of Pt/Carbon catalyst preparation for application on proton exchange fuel cell membrane. **University of Illinois at Chicago**. Chicago, p. 14, 2004.

SAAVEDRA, A. **Difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura**, 2º curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares. São Carlos, p.111-132, 1995.

SAHMI, A.; OMEIRI, S.; BENSADOK, K.; TRARI, M. Electrochemical properties of the scheelite BaWO₄ prepared by co-precipitation: Application to electro-photocatalysis of ibuprofen degradation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 91, p. 108–114, mar. 2019.

SANNA, V.; PALA, N.; ALZARI, V.; NUVOLI, D.; CARCELLI, M. ZnO nanoparticles with high degradation efficiency of organic dyes under sunlight irradiation. **Materials Letters**, v. 162, p. 257–260, jan. 2016.

SARAFRAZ, M.; AMINI, M.M.; ADIBAN, M.; ESLAMI, A. Facile synthesis of mesoporous black N–TiO₂ photocatalyst for efficient charge separation and the visible-driven photocatalytic mechanism of ibuprofen degradation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.120, p. 1–9, dez. 2020.

SATHISHKUMAR, P.; PUGAZHENTHIRAN, N.; MANGALARAJA, R. V.; ASIRI A. M., ANANDAN S., ZnO supported CoFe₂O₄ nanophotocatalysts for the mineralization of Direct Blue 71 in aqueous environments. **Journal of Hazardous Materials**, v.252–253, p. 171 – 179, maio 2013.

SAHU, K.; KURIAKOSE, S.; SINGH, J.; SATPATI, B.; MOHAPATRA, S. Facile synthesis of ZnO nanoplates and nanoparticle aggregates for highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.121, p. 186–195, abr. 2018.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 358 p.

SHEKOFTEH-GOHARI, M.; HABIBI-YANGJEH, A. Novel magnetically separable ZnO/AgBr/Fe₃O₄/Ag₃VO₄ nanocomposites with tandem n-n heterojunctions as highly efficient visible-light-driven photocatalysts. **RSC Advances**, v. 6, p. 2402-2413, dez. 2015.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B; SILVA, H. A. S. Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaule da Bananeira (Musa sp). **Caderno Pesquisa, São Luís**, v. 17, n. 3, p. 71-77, set/dez. 2010.

- SOMAIHAH, N.; JAYARAMAN, T.V.; JOY, P.A.; DAS, D. Magnetic and magnetoelastic properties of Zn-doped cobalt-ferrites— $\text{CoFe}_2\text{xZnxO}_4$ ($x=0, 0.1, 0.2, \text{ and } 0.3$). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.324, n. 14, p. 2286-2291, jul. 2012.
- SOUZA, R.P.; AMBROSIO, E.; SOUZA, M.T.F.; FREITAS, T.K.F.S.; FERRARI-LIMA, A.M., GARCIA J.C. Solar photocatalytic degradation of textile effluent with TiO_2 , ZnO , and Nb_2O_5 catalysts: assessment of photocatalytic activity and mineralization, **Environmental Science and Pollution Research**, v.24, n. 14, p. 12691-12699, maio 2017.
- SRIKANT, V.; CLARKE, D.R. On the optical *band gap* of zinc oxide. **Journal of Applied Physics**, v.83, n.10, p. 5447–5451, maio 1998.
- SUN, D.H.; ZHANG, J.L.; SUN, D.X. Synthesis and characterization of MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$) nanoparticles. **Advanced Materials Research**, v. 236–238, p. 1893-1896, maio 2011.
- VLAZAN, P.; STOIA, M. Structural and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanopowders, prepared using a modified Pechini method. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 530-536, jan. 2018.
- WANG, J.; WANG, S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 620-640, nov. 2016.
- WETCHAKUN, K.; WETCHAKUN, N.; SAKULSERMSUK, S. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO_2 - and ZnO -based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.71, p. 19–49, mar. 2019.
- World Health Organization (WHO). **Model List of Essential Medicines**: 20th list (march 2017). Geneva, 2017.
- YANG, Y.; OK, Y. S.; KIM, K.; KWON, E. E.; TSANG, YIU F. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 596-597, p. 303-320, out. 2017.
- ZENG, Z. Q.; WANG, J. F.; LI, Z. H.; SUN, B. C.; SHAO, L.; LI, W. J.; CHEN, J. F.; ZOU, H. K. The advanced oxidation process of phenol solution by $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ in a rotating packed bed. **Ozone Science Engineering**, v. 35, n. 2, p. 101–108, mar. 2013.