



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Instituto de Química
Campus de Araraquara



**DEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS POR PROCESSO FOTO-FENTON
HETEROGÊNEO MEDIADO POR FERRO IMOBILIZADO EM
ARGILA SOB IRRADIAÇÃO LED UV E LED VIS**

HERNÁN DARIO ROJAS MANTILLA

Araraquara

2019

HERNÁN DARIO ROJAS MANTILLA

**DEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS POR PROCESSO FOTO-FENTON
HETEROGÊNEO MEDIADO POR FERRO IMOBILIZADO EM
ARGILA SOB IRRADIAÇÃO LED UV E LED VIS**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientadora:

Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Araraquara

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

R741d	<p>Rojas Mantilla, Hernán Dario</p> <p>Degradação de antibióticos por processo foto-Fenton heterogêneo mediado por ferro imobilizado em argila sob irradiação LED UV e LED VIS / Hernán Dario Rojas Mantilla. – Araraquara: [s.n.], 2019</p> <p>124 f.: il.</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química</p> <p>Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira</p> <p>1. Argila. 2. Nontronita. 3. Reatores químicos. 4. Sulfonamidas. 5. Reações de radicais livres. I. Título</p>
-------	---

Elaboração: Seção Técnica de Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara


CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Degradação de antibióticos por processo foto-Fenton heterogêneo mediado por ferro imobilizado em argila sob irradiação LED UV e LED VIS"

AUTOR: HERNAN DARIO ROJAS MANTILLA

ORIENTADORA: RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA


Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof.ª. Dr.ª. RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara




Prof. Dr. CLOVIS AUGUSTO RIBEIRO
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof.ª. Dr.ª. MARIA VALNICE BOLDRIN
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. EMERSON HENRIQUE DE FARIA
Departamento em Ciências / Universidade de Franca - UNIFRAN - Franca



Prof. Dr. RENATO FALCÃO DANTAS
Departamento de Tecnologia / Faculdade de Tecnologia - UNICAMP - Campinas

Araraquara, 18 de abril de 2019

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Hernán Dario Rojas Mantilla

Nome em citações bibliográficas: ROJAS-MANTILLA H. D.

E-mail: auriga-kapela@hotmail.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2019

Doutorado em Química (andamento)

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)

2013

Mestrado em Engenharia Química

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

2011

Graduação em Artes Visuais

Universidad Industrial de Santander (UIS), Colômbia

2010

Graduação em Química

Universidad Industrial de Santander (UIS), Colômbia

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

S. Ullah, E.P. Ferreira-Neto, C. Hazra, R. Parveen, H.D. Rojas-Mantilla, M.L. Calegari, Y.S. Correales, U.P. Rodrigues-Filho, S.J.L. Ribeiro, Broad spectrum photocatalytic system based on BiVO₄ and NaYbF₄:Tm³⁺ upconversion particles for environmental remediation under UV-visible-NIR illumination, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 243 p. 121-135, 2019.

Artigos científicos (em análise)

H.D. Rojas-Mantilla, S.C. Ayala-Duran, R.F.P. Nogueira, Parameters affecting the efficiency of a LED photoreactor for heterogeneous photo-Fenton process using an iron mining residue as catalyst, **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, 2019.

Trabalhos publicados em anais de eventos científicos

✓ Rojas-Mantilla H. D.; Ayala-Duran S. C.; Nogueira, R. F. P. Use of iron modified clay catalyst and led-UV-Vis reactor in photo Fenton heterogeneous process, 1st workshop Sao Paulo-Germany of advanced oxidation processes. 2018.

✓ Costa, N. M; Rojas-Mantilla H. D.; Goncalves, R. G. L; Santilli, C. V.; Nogueira, R. F. P. Layered double hydroxide as catalysts in heterogeneous photo Fenton degradation of the antibiotic sulfathiazole, 1st workshop Sao Paulo-Germany of advanced oxidation processes 2018.

✓ Rojas-Mantilla H. D.; Nogueira, R. F. P. Heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotic mediated by iron immobilized in clay using photoreactor with LED irradiation. 3rd Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies (III Cipoa), Guatapé, Medellín, Colômbia. 2017.

✓ Rojas-Mantilla H. D.; Ayala-Duran S. C.; Nogueira, R. F. P. Evaluation of a LED photoreactor for heterogeneous photo-Fenton process using iron mining residue as catalyst. 3rd Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies (III Cipoa), Guatapé, Medellín, Colômbia. 2017.

✓ Rojas-Mantilla H. D.; Nogueira, R. F. P.; Ferro immobilizado em argila como catalisador em processo foto-Fenton heterogêneo usando fotoreator com lâmpadas LED para a degradação de sulfatiazol. III Reunião sobre argilas aplicadas; 2017. São Paulo-SP. 2017.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- ✓ 1st workshop Sao Paulo-Germany of advanced oxidation processes, Limeira-SP, Brasil. 2018.

- ✓ 3rd Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies (III Cipoa), Guatapé, Medellín, Colômbia. 2017.

- ✓ III Reunião sobre argilas aplicadas; 2017. São Paulo-SP, Brasil. 2017.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus pela fortaleza, e por estar presente em todo momento.

Aos meus pais Leonor e Hernán pelo apoio, compreensão, sempre me guiando com a sabedoria que só os pais têm.

Aos meus irmãos: Eleonora, Alexander, Julian, a minha sobrinha Isabella, e a toda a minha família Rojas e Mantilla pela ajuda, compreensão e acreditar em meus sonhos.

A minha sempre amada SAIDY por ser mais que tudo, pela companhia, conselhos, conversas e apoio incondicional nesta longa etapa que tracejamos juntos.

Aos meus sogros José e Elizabeth, meu cunhado Julian e a toda a família Durán, pelo carinho, apoio, compreensão, orações e por torcer sempre por nós.

A professora Raquel, quero dar meus sinceros agradecimentos pela orientação, pelos conselhos, o acompanhamento, a paciência, os comentários, as sugestões, correções e o tempo disponibilizado. Muito obrigado por acreditar nesta pesquisa.

O professor Arnaldo Alves e seus estudantes, Michele, Juliano, Karen e especialmente a Professora Maria Angélica, parceiros do laboratório que se tornaram grandes amigos.

Aos meus amigos Raul e Viviana que mesmo estando longe de casa soubemos formar uma pequena família. Assim como aos meus amigos Jorge Rojas e Juan Manuel Triana, sempre presentes nas diversas etapas da nossa vida.

Aos meus amigos Brasileiros Fernandinho, Lucy, Jovan, Amanda, Renan, Andreza, Marcelo, Luizinho e Ana Luiza, fico muito agradecido pelos bons momentos, por compartilhar nossas lutas, alegrias e dificuldades, gratos pela amizade sincera.

Aos meus amigos paquistaneses e indianos, especialmente Sajjad, por compartilhar parte da sua cultura e poder trabalhar juntos.

Aos meus amigos LaPOA, Danielly, Beatriz, André, João, Vitor, Igrayne, Elissandro, Nayara, Amanda e Manuel, pela ajuda, os bate papo, sugestões e por contribuir ao meu conhecimento.

Aos professores do IQ-UNESP por contribuir no meu crescimento pessoal e acadêmico.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Agradeço ao GFQM-IQ pelas medidas de Difração de raios X.

Agradeço ao grupo de Eletroquímica Aplicada ao Ambiente e Saúde, especialmente à Profa. Maria del Pilar Taboada Sotomayor e Maria Valnice Boldrin Zanoni pela disponibilidade e utilização do equipamento de Espectroscopia de reflectância difusa.

Agradeço ao LME-IQ / LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

Agradeço ao grupo GAIA, especialmente ao Prof. Edenir e o doutorando Diego pelo uso e acompanhamento do equipamento de Fluorescência de Raios X.

Agradeço ao LIEC e LabCACC, especialmente à profa Maria Zaguete pela ajuda e colaboração nas primeiras etapas deste projeto.

Finalmente agradeço a todas aquelas pessoas que de alguma forma contribuíram na construção desta nova etapa.

Estamos aqui para fazer o que estamos aqui para fazer...

Matrix

RESUMO

Este trabalho descreve um estudo comparativo da atividade catalítica de material obtido com imobilização de ferro em vários suportes argilominerais: Argila natural modificada com amido (AN+A) Vermiculita (V) e Nontronita (N) para processo Fenton heterogêneo. A atividade catalítica foi avaliada pela degradação dos antibióticos sulfatiazol (STZ) e cefalexina (CFX) utilizando dispositivos LED-UV (360 nm) e LED-Vis (460 nm) como fonte de irradiação, bem como solar. Os materiais usados como suportes de ferro passaram previamente por processo de moagem, secagem e peneiragem ($\leq 180 \mu\text{m}$). Foram realizadas diversas impregnações de Fe em diferentes condições e com posterior tratamento térmico (450, 600 e 750 °C). Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de Fluorescência de raios X, Difração de Raios- X, Espectroscopia de Reflectância Difusa, Espectrometria de absorção ultravioleta-visível e infravermelho próximo, área superficial específica, Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução e Potencial Zeta. Foi observado que o aumento do pH natural da solução (pH < 1) para 5,0 proporcionou uma maior impregnação de Fe passando de 7,4% (m/m) para 49% Fe no caso AN+ A, e para 45% Fe para a N. Os materiais apresentaram em sua composição química SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 , MgO como óxidos majoritários, e mostraram alta absorção na faixa UVA, UVB e Vis e energias de banda proibida de 1,9 eV. O Potencial Zeta em pH 3,0 mostrou comportamentos opostos para os dois materiais sendo de -12,7 mV para a AN + A 49% Fe e de 7,2 mV N 45% Fe, o que indicaria mecanismos de interação diferentes com STZ. A atividade catalítica dos materiais frente à degradação de STZ foi avaliada em diferentes valores de pH (3,0 e 6,0), concentrações de peróxido de hidrogênio (0,5 1,5 e 3,0 mmol L⁻¹), concentrações de catalisador (0,5 e 1,0 g L⁻¹) sob irradiação de dispositivos LED. Foi observado que o aumento na porcentagem de Fe impregnado é um fator muito importante na eficiência catalítica da degradação no processo, assim como o tratamento térmico, já que permite um reordenamento estrutural junto com a conversão de outras fases de óxidos de ferro para hematita (mais reativa). As condições que resultaram em maior degradação foram em pH 3,0, dosagem de catalisador 0,5 g L⁻¹ e 1,5 mmol L⁻¹ de H₂O₂ resultando em degradação de STZ >97% com o catalisador AN+A 49% e de 64% com N 45%Fe após 60 min sem ajuste de pH, com pequenas diferenças de acordo com o tipo de dispositivo LED usado. A AN+A 49% mostrou alta estabilidade devido à ausência de Fe em solução, porém a N 45% mesmo sem apresentar Fe em solução, lixiviou sílica amorfa para a solução, o que exigiu um controle de pH. Os dois catalisadores oferecem bons resultados de reuso resultando em 93% de degradação de STZ após três ciclos de 90 min. A identificação de intermediários de degradação de STZ indicam a hidroxilação como principal rota de degradação seguida da ruptura da ligação N- anel tiazol.

Palavras chaves: Argila natural, Nontronita, Fotoreator, Sulfatiazol.

ABSTRACT

This work describes a comparative study of the catalytic activity of material obtained with iron immobilization in several clay minerals: Natural clay modified with starch (AN + A) Vermiculite (V) and Nontronite (N) for heterogeneous Fenton process. The catalytic activity was evaluated by the degradation of the antibiotics sulfathiazole (STZ) and cefalexin (CFX) using LED-UV (360 nm) and LED-Vis (460 nm) devices as irradiation source as well as solar. The clay minerals used as iron supports were previously crushed, dried and sieved ($\leq 180 \mu\text{m}$). Several iron impregnations were carried out under different conditions and with subsequent thermal treatment (450, 600 and 750 °C). The materials were characterized by the techniques of X-ray Fluorescence, X-ray Diffraction, Diffuse Reflectance Spectroscopy, Ultraviolet-Visible and Near Infrared Absorption Spectrometry, specific surface area, High Resolution Scanning Electron Microscopy couple to Energy dispersive X-ray spectroscopy. It was observed that the increase in the natural pH of the solution (pH <1) to 5.0 provided an improved Fe impregnation from 7.4% (m / m) to 49% Fe in the AN + A case, and to 45% Fe in the case of N. The materials presented in the chemical composition SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 , MgO as major oxides, and showed high absorption in the UVA, UVB and Vis range, and bandgap energies of 1.9 eV. The Zeta Potential at pH 3.0 showed opposite behaviors for the two materials with -12.7 mV for AN + A 49% Fe and 7.2 mV for N 45% Fe, which indicate different interaction mechanisms with STZ. The catalytic activity of the materials for STZ degradation was evaluated at different pH values (3.0 and 6.0), concentrations of hydrogen peroxide (0.5 1.5 and 3.0 mmol L^{-1}), concentrations of catalyst (0.5 and 1.0 g L^{-1}) under irradiation of LED devices. It was observed that the increase in the impregnated Fe percentage is a very important factor in the catalytic efficiency of the degradation process, as well as the thermal treatment, since it allows a structural rearrangement along with the conversion of other phases of iron oxides to hematite (more reactive). The conditions that resulted in highest photo-Fenton degradation were pH 3.0, 0.5 g L^{-1} catalyst dosage and 1.5 mmol L^{-1} of H_2O_2 resulting in STZ degradation > 97% with AN + A 49% Fe and 64% with N 45% Fe after 60 min without pH adjustment, with small differences according to the type of LED device used. The AN + A 49% showed high stability due to the absence of Fe in solution, but the N 45% Fe even without Fe in solution, leached amorphous silica to the solution that required a pH control. The two catalysts offer good reuse results resulting in 93% STZ degradation after three 90 min cycles. Identification of STZ degradation intermediates indicates hydroxylation as the major route of degradation followed by cleavage of the bond N-tiazol ring.

Keywords: Natural clay. Nontronite. Photoreactor. Sulfathiazole.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) conformações tautoméricas do fármaco STZ. (b) formas ionizadas do fármaco STZ.	25
Figura 2. Formas de obtenção do radical hidroxila por Processos Oxidativos Avançados (Fonte: Marcelino et al., 2013).	27
Figura 3. Estrutura da magnetita (Fe_3O_4) (Fonte: Oliveira et al., 2013).	31
Figura 4. Estrutura da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Fonte: Oliveira et al., 2013).	32
Figura 5. Estrutura da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Fonte: Oliveira et al., 2013).	33
Figura 6. Estrutura da goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) (Fonte: Oliveira et al., 2013).	34
Figura 7. Diagrama esquemático para uma argila tipo esmectita (Fonte: Higuera et al., 2016)	35
Figura 8. Distribuição de espécies de Fe (III) em água em função do pH (Fonte: Fornazari, 2015)	36
Figura 9. Informação, especificações técnicas e espectro de dispositivos LED.	40
Figura 10. Simulação dos esquemas eletrônicos das fontes de irradiação: (a) 5-LED UV, (b) 10-LED UV e (c) 21-LED visível. Sistemas de irradiação construídos: (d) 5-LED UV (370 nm e 0,6 W), (e) 10-LED UV (370 nm e 1,2 W) e (f) 21-LED visível azul de alto brilho (460 nm e 1,3 W).	48
Figura 11. Representação esquemática do perfil do reator proposto, sendo: D = diâmetro do agitador,	50
Figura 12. (a) Conjunto reatores-lâmpada LED, acompanhado com fonte de alimentação (esquerda) e sistema de agitação magnético (direita) (b) Partes do reator e lâmpadas (c, d) Tipos de barras de agitação: forma de estrela, barra lisa com anel central (e) conjunto em funcionamento.	51
Figura 13. Aparência inicial dos materiais utilizados como suporte para ferro.	52
Figura 14. Moinho de bolas (a) e esferas (zirconia) usadas: tamanho 0,005 m (b) e tamanho 0,001 m (c)	53
Figura 15. Materiais de suporte preparados: (a) argila natural, (b) argila expandida, (c) vermiculita, (d) argila natural modificada com amido 70:30 (m/m) e (e) Nontronita.....	54
Figura 16. Imagens dos catalisadores após impregnação com Fe	55
Figura 17. Espectro de emissão dos dispositivos (a) LED-UV e (b) LED-Vis.	63

Figura 18. Determinação do fluxo de fótons para 5-LED-UV (0,6 W), 10-LED-UV (1,2 W), 21-LED-Vis (1,3 W) e 2-Hg (Luz preta) UV (30W).....	64
Figura 19. Gráfico de Pareto para o planejamento 2^4	66
Figura 20. Efeito da velocidade de rotação na degradação de STZ. (a) 1100 rpm, (b) 500 rpm. Condições experimentais: resíduo de mineração de ferro $0,3 \text{ g L}^{-1}$; H_2O_2 : $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; STZ $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; pH 2,5; 5-LED-UV (370 nm) potência 0,6 W. Outras condições para os diferentes experimentos de acordo com a Tabela 8.	67
Figura 21. (a) Efeito da dose de resíduos de mineração de ferro na degradação de STZ e (b) consumo de peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: H_2O_2 : $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; STZ $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; pH 2,5; velocidade de rotação: 1100 rpm, com chicanas, 5-LED-UV (370 nm) potência 0,6 W.	68
Figura 22. (a) Efeito da fonte de radiação na degradação de STZ e (b) consumo de peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: resíduo de mineração de ferro com $0,3 \text{ g L}^{-1}$; H_2O_2 : $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; STZ $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; pH 2,5; velocidade de rotação: 1100 rpm; com chicanas.	69
Figura 23. Imagem dos diferentes materiais de suportes obtidas após impregnação com Fe e respectivas quantidades.....	73
Figura 24. Difratoograma de raios X para: (a) argila natural + amido (sem nenhum tratamento), (b) argila natural + amido $600 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) argila natural + amido $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e impregnada com 7,4% Fe, (d) argila natural + amido $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e impregnada com 49% Fe.	76
Figura 25. Difratoograma de raios X para: (a) Nontronita(sem nenhum tratamento), (b) Nontronita $600 \text{ }^\circ\text{C}$,.....	77
Figura 26. Espectros de absorção (a) argila natural + amido (b) nontronita e determinação de energia de band-gap (E_g) (c) argila natural + amido (d) nontronita.....	79
Figura 27. Espectros de reflectancia dos catalisadores (a) argila natural + amido e (b) nontronita nas diversas condições de estudo.....	80
Figura 28. Micrografias FEG- MEV: (a) argila natural + amido (c) argila natural + amido ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) e Análise de Espectroscopia de energia dispersa (EDS) (b) argila natural + amido (d) argila natural + amido ($600 \text{ }^\circ\text{C}$).	83
Figura 29. Micrografias FEG- MEV: (a) argila natural + amido ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) e (7,5% Fe) (c) argila natural + amido ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) e (49% Fe) e Análise de Espectroscopia de energia dispersa	

(EDS) (b) argila natural + amido (600 °C) e (7,5% Fe) (d) argila natural + amido (600 °C) e (49% Fe).....	84
Figura 30. Micrografias FEG- MEV: (a) Nontronita (c) Nontronita (600 °C). Análise de Espectroscopia de energia dispersa (EDS) (b) Nontronita (d) Nontronita (600 °C).	85
Figura 31. Micrografias FEG-MEV de diferentes seções e ampliações (a-d) da Nontronita (600 °C) e (45% Fe). Análise de Espectroscopia de energia dispersa (EDS) (e) Nontronita (600 °C) e (45% Fe).	86
Figura 32. Formas cristalográficas (a) Hematita, (b) Nontronita (Fonte: Banco de dados, Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert, 2019).	87
Figura 33. Variação do potencial zeta (mV) da argila natural + amido e nontronita em função do pH.....	88
Figura 34. Distribuição das formas predominates do STZ em função do pH.....	89
Figura 35. (a) Avaliação da atividade catalítica dos quatro catalisadores AN 1,1% Fe, AE 0,8% Fe, V 0,6% Fe e AN+A 1,0% Fe na degradação do STZ (b) Comparação do processo foto- Fenton heterogêneo e experimentos controle para o catalisador (AN 1,1% Fe); (c) e (d) Consumo de H ₂ O ₂ . Condições experimentais: pH: 3,0; STZ: 150 µg L ⁻¹ ; Concentração de catalisador: 1,0 g L ⁻¹ (450 °C); volume: 300 mL; H ₂ O ₂ : 1,5 mmol L ⁻¹ ; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm).	91
Figura 36. (a) Avaliação da atividade catalítica dos quatro catalisadores AN sem % Fe, AE sem % Fe, V 0,8% Fe e AN+A 1,5% Fe na degradação do STZ; (b) Consumo de H ₂ O ₂ . Condições experimentais: pH: 3,0; STZ: 150 µg L ⁻¹ ; Concentração de catalisador: 1,0 g L ⁻¹ (450 °C); volume: 300 mL; H ₂ O ₂ : 1,5 mmol L ⁻¹ ; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm).	92
Figura 37. Efeitos do tratamento térmico na atividade catalítica de (a) AN 12%Fe; (b) AN+A 7,4% Fe para a degradação do STZ; (c) Experimentos controle para o catalisador (AN+A 7,4% Fe). Condições experimentais: pH: 3,0; STZ: 150 µg L ⁻¹ ; Concentração de catalisador: 1,0 g L ⁻¹ (450, 600 e 750 °C); volume: 300 mL; H ₂ O ₂ : 1,5 mmol L ⁻¹ ; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm).	94
Figura 38. (a) Efeito da impregnação de ferro no catalisador AN+A 7,4% Fe (b) Efeito no aumento da concentração de catalisador (AN+A 7,4% Fe) (c) Efeitos no aumento da concentração de H ₂ O ₂ . Condições experimentais: pH: 3,0; STZ: 150 µg L ⁻¹ ;	

Concentração de catalisador: 0,5 e 1,0 g L⁻¹ (600 °C); volume: 300 mL; H₂O₂: 0,5; 1,5 e 3,0 mmol L⁻¹; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm). 96

Figura 39. Avaliação da atividade catalítica de **(a)** AN+A 49% Fe, **(b)** N 45% Fe na degradação do STZ. **Condições experimentais:** pH: 3,0; STZ: 150 µg L⁻¹; Concentração de catalisador: 0,5 g L⁻¹ (600 °C); volume: 300 mL; H₂O₂: 1,5 mmol L⁻¹; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm). 97

Figura 40. Comparação de diferentes fontes de irradiação **(a)** AN+A 49% Fe **(b)** N 45% Fe na degradação do STZ. **Condições experimentais:** pH: 3,0; STZ: 150 µg L⁻¹; Concentração de catalisador: 0,5 g L⁻¹ (600 °C); volume: 300 mL; H₂O₂: 1,5 mmol L⁻¹; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm), LED Vis (460 nm) e solar. 98

Figura 41. Geração de radical HO• e monitoramento do pH **(a)** AN+A 49% Fe **(b)** N 45% Fe 99

Figura 42. Degradação do STZ com ajuste contínuo de pH 3,0 para N 45% Fe **(a)** Degradação STZ **(b)** Consumo de peróxido de hidrogênio. **Condições experimentais:** pH: 3,0; STZ: 150 µg L⁻¹; Concentração de catalisador: 0,5 g L⁻¹ (600 °C); volume: 300 mL; H₂O₂: 1,5 mmol L⁻¹; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV- (370 nm) e LED Vis (460 nm). 100

Figura 43. Degradação simultânea dos antibióticos STZ e CFX usando **(a)** AN+A 49% Fe **(b)** N 45% Fe (Ajuste contínuo pH 3,0). **Condições experimentais:** pH: 3,0; STZ e CFX: 150 µg L⁻¹; Concentração de catalisador: 0,5 g L⁻¹ (600 °C); volume: 300 mL; H₂O₂: 1,5 mmol L⁻¹; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm).. 101

Figura 44. Avaliação da degradação do STZ após cinco ciclos de reuso de 90 min dos catalisadores: AN+A 49% Fe e N 45% Fe (Ajuste contínuo pH 3,0). **Condições experimentais:** pH: 3,0; STZ: 150 µg L⁻¹; Concentração de catalisador: 0,5 g L⁻¹ (600 °C); volume: 300 mL; H₂O₂: 1,5 mmol L⁻¹; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm). 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ocorrência de diversos tipos de antibióticos no mundo	22
Tabela 2. Estrutura e propriedades químicas do sulfatiazol (STZ).....	24
Tabela 3. Potenciais-padrão de redução de algumas espécies oxidantes	26
Tabela 4. Tipos de catalisadores e melhores condições experimentais no processo foto-Fenton heterogêneo	37
Tabela 5. Condições operacionais e tipos de fonte de radiação usados em diferentes processos Fenton.....	41
Tabela 6. Dimensionamento do reator proposto.....	50
Tabela 7. Dose de energia UVA solar acumulada durante 90 min de exposição no mês de dezembro	59
Tabela 8. Ordem estatística da realização dos experimentos do planejamento 2 ⁴ , como variável resposta (% degradação).	65
Tabela 9. Consumo de energia elétrica por ordem (E _{EO})	69
Tabela 10. Quantidade de ferro impregnada nos diferentes materiais de suporte	72
Tabela 11. Resultados da análise por fluorescência de raios-X dos materiais de suporte	74
Tabela 12. Área superficial específica dos catalisadores	82
Tabela 13. Cálculo do consumo elétrico por ordem (E _{EO}) para os dispositivos LED UV-Vis	103
Tabela 14. Dados de LC/MS de intermediários detectados durante o processo foto-Fenton heterogêneo na degradação do STZ.....	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	Argila expandida
AN	Argila Natural
AN+A	Argila Natural modificada com amido
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	(Brunauer-Emmett-Teller) Área Superficial Específica
CFX	Cefalexina
DAD	Diode array detector (detector de arranjo de fotodiodos)
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectrômetro de Raios X por energia dispersiva
EFS	Extração em fase sólida
Eg	Energia de banda proibida
ERD	Espectroscopia de refletância difusa
ETE	Estações tratamento de efluentes
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LC-MS/MS	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas
LD	Limite de detecção
LED	Light Emitting Diode (Diodo emissor de Luz)
LQ	Limite de quantificação
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com Emissão de Campo
N	Nontronita
NY	Nylon
OMS	Organização mundial de saúde
POA	Processos oxidativos avançados
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
PZ	Potencial Zeta
STZ	Sulfatiazol
t_r	Tempo de retenção
UV	Ultravioleta
UV-Vis-NIR	Espectrometria de absorção no ultravioleta-visível e infravermelho próximo
V	Vermiculita
VIS	Visível
XRF	Espectroscopia de Fluorescência de raios- X (X-ray fluorescence Spectroscopy)

LISTA DE SÍMBOLOS

E_{EO}	Consumo de energia eléctrica por ordem
N_f	Fluxo de fotóns
\equiv	Superfície do sólido
$h\nu$	Lei de Planck da energia
λ	Comprimento de onda (nm)
Φ	Rendimento quântico
Re	Número de Reynolds

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1. Ocorrência de fármacos no ambiente	21
1.2. Processos Oxidativos Avançados (POA).....	25
1.2.1. Processo foto-Fenton	27
1.3. Materiais catalíticos.....	30
1.3.1. Óxidos de ferro como catalisadores	30
1.3.1.1. Magnetita (Fe_3O_4)	30
1.3.1.2. Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).....	31
1.3.1.3. Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	32
1.3.1.4. Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$)	33
1.3.2. Argilas.....	34
1.3.3. Nontronita	37
1.4. Sistemas de irradiação	39
1.5. Reatores fotoquímicos	40
2. OBJETIVO	46
2.1. Objetivos Específicos	46
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1. Materiais	47
3.2. Reagentes	47
3.3. Fontes de irradiação LED – Solar	48
3.3.1. Determinação do espectro de emissão dos dispositivos LED-UV e LED-Vis	49
3.3.2. Medição actinométrica.....	49
3.4. Dimensionamento do reator e do sistema de agitação.....	49
3.5. Consumo de energia elétrica por ordem (E_{EO}).....	52

3.6.	Preparo dos catalisadores.....	52
3.6.1.	Moagem e Peneiramento.....	53
3.6.2.	Tratamento térmico	54
3.6.3.	Impregnação de Ferro (Fe) por hidrólise forçada.....	54
3.7.	Técnicas de caracterização.....	55
3.7.1.	Fluorescência de raios X (ED-FRX)	55
3.7.2.	Difratometria de raios X (DRX).....	55
3.7.3.	Espectroscopia de reflectância difusa (ERD).....	56
3.7.4.	Espectrometria de absorção no ultravioleta-visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR).....	56
3.7.5.	Determinação da área superficial específica (BET)	56
3.7.6.	Microscopia eletrônica de varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) com Espectrômetro de Raios X por energia dispersiva (EDS).....	57
3.7.7.	Determinação de Potencial Zeta (PZ).....	57
3.8.	Planejamento fatorial para avaliação da eficiência do reator LED	57
3.9.	Experimentos de degradação com dispositivos LED	57
3.9.1.	Experimentos de degradação sob radiação solar	58
3.9.2.	Experimento de reuso dos catalisadores	59
3.10.	Análises Químicas	60
3.10.1.	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD).....	60
3.10.2.	Determinação de radicais hidroxila	60
3.10.3.	Determinação de ferro solúvel total	61
3.10.4.	Determinação de peróxido de hidrogênio residual.....	61
3.11.	Extração em fase sólida (EFS)	61
3.12.	Determinação dos produtos de degradação do STZ por LC-MS/MS.....	62
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1.	Espectro de emissão das fontes de irradiação LED UV-Vis e medição actinométrica	63

4.2.	Avaliação da eficiência do conjunto reator-LED-catalisador	64
4.3.	Impregnação dos suportes de argila com ferro	70
4.4.	Caracterização dos catalisadores AN+A e N	73
4.4.1.	Fluorescência de raios X (FRX).....	73
4.4.2.	Difratometria de raios X	74
4.4.3.	Espectroscopia de refletância difusa (ERD)	77
4.4.4.	Espectrometria de absorção no ultravioleta-visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR).....	79
4.4.5.	Área superficial específica (BET) da argila natural e nontronita.....	80
4.4.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta resolução (FEG-MEV) acoplada a EDS	82
4.4.7.	Potencial Zeta (PZ).....	87
4.5.	Degradação de sulfatiazol com catalisadores impregnados com ferro.....	89
4.5.1.	Degradação Simultânea de STZ e CFX.....	100
4.5.2.	Reuso dos catalisadores argila natural modificada com amido e nontronita.....	101
4.5.3.	Consumo de energia elétrica por ordem (E_{E0}) para diferentes materiais e fontes de irradiação.....	102
5.	CONCLUSÕES	105
	REFERÊNCIAS	107
	ANEXO A. Resultado de Fluorescência de Raios X (FRX) para AN+A.....	121
	ANEXO B. Resultado de Fluorescência de Raios X (FRX) para N.....	123
	ANEXO C. Espectro dos intermediários da degradação do sulfatiazol m/z 173, 206 e 272 e seus respectivos íons fragmentos.....	124

1. INTRODUÇÃO

1.1. Ocorrência de fármacos no ambiente

O Brasil possui o maior mercado farmacêutico da América Latina, e no ranking global encontra-se como o sexto maior mercado, só atrás dos Estados Unidos, China, Japão, Alemanha e França (IQVIA, 2018). No ano 2017 mesmo o país afrontando uma crise econômica aguda, o mercado farmacêutico movimentou R\$ 69,5 bilhões, o que representa um crescimento de 9,4% quando comparado com o ano anterior (ANVISA, 2018). No primeiro semestre de 2018, o e-commerce brasileiro mostrou faturamentos de R\$ 23,6 bilhões e espera-se que a venda de medicamentos no país continue em alta, com crescimento anual entre 5-8% no período 2018-2022 (E-COMMERCE, 2018).

Entre os diversos fármacos prescritos, os antibióticos são considerados as substâncias de maior uso na medicina humana e veterinária. Seu mecanismo de ação está orientado à interrupção do crescimento e reprodução bacteriana (efeito bacteriostático) ou promovendo a morte bacteriana (efeito bactericida) (ZWIENER et al., 2000; PALOMINOS et al., 2008). Os fármacos são moléculas biologicamente ativas que podem reagir com inúmeros compostos. Mesmo em baixas concentrações, podem exercer algum efeito farmacológica à biota aquática. Estas substâncias apresentam também baixa biodegradabilidade, elevada capacidade de bioacumulação e alta persistência ambiental, podendo gerar metabólitos ou produtos de degradação com efeitos diferentes (maior toxicidade, carcinogênese) (MANSANO, 2012).

Em águas superficiais de onze províncias da China foi relatada a presença de 14 tipos de antibióticos pertencentes à família das sulfonamidas com concentrações que estavam na faixa de 1,0- 859,0 ng L⁻¹, sendo que o STZ mostrou uma taxa de detecção entre 26 a 31% (HE et al., 2016). Devido a que os processos convencionais (sedimentação, coagulação/floculação, filtros biológicos) presentes nas estações de tratamento de esgotos (ETE) resultam ineficientes (taxa de remoção de STZ 0%) especificamente para poluentes hidrofílicos com baixo valor log K_{ow} e alta solubilidade, tem sido relatada a sua presença em concentrações de 0,45 e 2,0 ng L⁻¹ após finalizado o processo de tratamento (DONG et al., 2016; HU et al., 2018). Alguns autores afirmam que as ETE são consideradas fontes com alta concentração de antibióticos, e atuam como meio de dispersão destes poluentes, uma vez que após tratamento, estes são vertidos em águas superficiais (Rios), ou são usados em atividades urbanas e agrícolas. (MICHAEL et al., 2013)

Por outro lado, alguns medicamentos como ciclofosfamida, naproxeno, sulfametoxazol e sulfassalazina, estas duas últimas fazem parte do grupo das sulfonamidas, têm demonstrado tempo de meia vida (tempo necessário para que a concentração de um fármaco seja reduzida à metade de seu valor) superior a 1 ano em diversas matrizes ambientais, sendo relatado que o grupo das sulfonamidas apresentam tempos de meia-vida entre 10 a 833 dias (CHEN; XIE, 2018). Inclusive, o ácido clofibrico, principal metabólito do clofibrato, apresenta uma recalcitrância próxima a 21 anos no ambiente, sendo detectados mesmo depois de ser retirado do mercado (ZUCATTO et al, 2000).

Tabela 1. Ocorrência de diversos tipos de antibióticos no mundo

Matriz	Local	Antibióticos	Concentração (ng L⁻¹)	Referências
Águas superficiais	Brasil	Amoxicilina	8,0	Montagner et al., 2019
		Ampicilina	1,0	
		Cefalexina	22,0	
		Ciprofloxacina	7,0	
		Norfloxacina	2,0	
		Sulfametoxazol	1,0	
		Trimetoprima	3,0	
Águas superficiais	Vietnã	Enrofloxacin	680,0	Binh et al., 2018
		Ciprofloxacina	250,0	
		Ofloxacina	238,6	
		Sulfametoxazol	2390000,0	
		Sulfametazina	2,0	
		Trimetoprima	1040000,0	
		Eritromicina	4,0	
		Oxitetraciclina	18,0	
Estação Tratamento de esgotos	Índia	Trimetoprima	34,8	Balakrishna et al., 2017
		Sulfametoxazol	260,0	
		Ciprofloxacina	11670,0	
		Eritromicina	9,0	
		Gatifloxacina	1,22	
		Sparfloxacina	0,14	
		Cefuroxima	0,22	
		Ofloxacina	212,0	
Estação Tratamento de esgotos	China	Roxitromicina	394,0	Dong et al., 2016
		Claritromicina	621,0	
		Tiamulin	2,1	
		Eritromicina	385,0	
		Sulfadiazina	15,3	
		Sulfamerazina	3,6	
		Sulfatiazol	2,0	
		Sulfametazina	6,2	
		Sulfametizol	1,2	
		Sulfametoxazol	59,1	
		Sulfisoxazol	0,3	
		Sulfadimetoxina	2,1	
		Ciprofloxacina	88,5	
		Ofloxacina	628,0	
		Norfloxacina	526,0	
Tetraciclina	3,8			
Oxitetraciclina	20,7			
Clortetraciclina	20,0			
Trimetoprima	108,0			

Continuação Tabela 1

Águas superficiais	China	Ciprofloxacina	55,9	Li et al., 2016
		Florfenicol	34,8	
		Norfloxacina	25,4	
		Ofloxacina	17,5	
		Oxitetraciclina	48,1	
		Sulfadiazina	6,68	
		Sulfametazina	17,5	
		Sulfamerazina	12,2	
		Sulfametoxazol	11,2	
Sulfaquinoxalina	4,66			
		Tetraciclina	93,3	
Águas superficiais (Dunnottar, Mb)	Canadá	Trimetoprima	318,5	Chaves-Barquero et al., 2016
		Sulfametoxazol	1252,5	
Estação Tratamento de esgotos	Estados Unidos da América	Claritromicina	1,7	Padhye et al., 2014
		Eritromicina	2,2	
		Fluoxetina	0,9	
		Levofloxacina	1,3	
		Sulfametoxazol	7,4	
		Trimetoprima	10,9	
Águas superficiais (inverno)	Espanha	Claritromicina	32,0	Valcárcel et al., 2012
		Eritromicina	76,0	
		Ofloxacina	12,0	
		Sulfametoxazol	65,0	
		Trimetoprima	24,0	

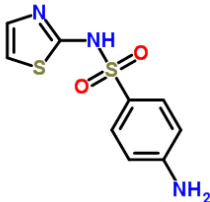
Entre os antibióticos mencionados na Tabela 1, o grupo das sulfonamidas, fluoroquinolonas e tetraciclina apresenta uma maior ocorrência ambiental nas diversas matrizes ao redor do mundo, sendo particularmente a família das sulfonamidas as que mostraram as maiores concentrações, o que está vinculado à sua elevada produção e consumo, que contribui a problemas ambientais como: efeitos tóxicos em organismos aquáticos, que promovem a diminuição na taxa de crescimento e população de invertebrados como *Moina macrocopa* ou *Daphnia magna*, assim como problemas associados com desequilíbrio nos hormônios sexuais de peixes machos da espécie *medaka*, além de promover a seleção de genes e bactérias com maior resistência a antibióticos. (JI et al 2010; JI et al., 2012; DONG et al., 2016). Embora, as diversas matrizes possam apresentar diferentes concentrações do mesmo antibiótico como observado na Tabela 1, existe uma tendência constante à acumulação, e, portanto, um aumento na concentração em águas superficiais, especialmente em países com grandes populações como China e Índia (HE et al., 2016).

Um fator importante no uso de antibióticos está na dose administrada e tipo de fármaco usado, já que podem ser excretados de forma não metabolizada cerca de 40 a 90% do fármaco

inicialmente administrado. Uma vez liberados no ambiente, a rota dos fármacos dependerá de suas propriedades físico-químicas (coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$), constante de dissociação ácida (pK_a), solubilidade, especiação) e características estruturais (forma, tamanho e estrutura química) (MELO et al., 2009; REGITANO; LEAL, 2010).

O sulfatiazol (STZ) é um organossulfurado pertencente ao grupo das sulfonamidas, considerado um antibiótico de ação rápida contra organismos microbianos utilizado preferencialmente por via oral ou pele. É um antibiótico de alta escolha na medicina veterinária (Tabela 2). Embora tenha sido incluído na lista de medicamentos essenciais da Organização Mundial de Saúde (OMS), atualmente seu uso é evitado ao ser humano devido a efeitos secundários, como: reações de hipersensibilidade, vermelhidão, urticária e descamação da pele (PINHEIRO, 2016). O sulfatiazol age sequencialmente dificultando a ação enzimática responsável pela produção de ácido fólico pelas bactérias, limitando a sua reprodução e crescimento (PINHEIRO, 2016).

Tabela 2. Estrutura e propriedades químicas do sulfatiazol (STZ)

Estrutura química	Propriedades físico-químicas	Informações
	<p>Nome: Sulfatiazol (STZ) Nome IUPAC: 4-amino-<i>N</i>-(1,3-tiazol-2-il) benzenossulfonamida; Formula molecular: C₉H₉N₃O₂S₂; Massa molar: 255,32 g mol⁻¹ Log K_{ow} = 0,97; pK₁ e pK₂ = 1,9 e 7,12 (25 °C); Solubilidade em água: 6,0 x 10⁴ mg L⁻¹ (pH 6,0); 2,4 x 10⁵ mg L⁻¹ (pH 7,5).</p>	<p>Usos: como antibióticos bacteriostático para tratamento de infecções animais; Presença: poder ser encontrado em concentrações entre 0,07- 0,15 µg L⁻¹; Substância anfóteros: uma amida, NH-R e uma amina NH₂</p>

Estruturalmente o STZ é um fármaco que pode estar presente em duas conformações tautoméricas, a forma tiazol e a forma imida (Figura 1a). O STZ apresenta dois grupos ácidos, o grupo amino ($pK_1 = 1,9$) e o grupo amida ($pK_2 = 7,12$). Dependendo do pH do meio, o STZ pode apresentar-se na forma catiônica protonada (Figura 1b), pode estar na forma neutra, e na forma aniônica. A carga negativa no nitrogênio do grupo amida tem a capacidade de se deslocar para o átomo de nitrogênio no anel tiazol, formando um grupo imida (OLIVEIRA et al., 2007; ŞANLI et al., 2009; RATKAJ; MILJANIĆ, 2014).

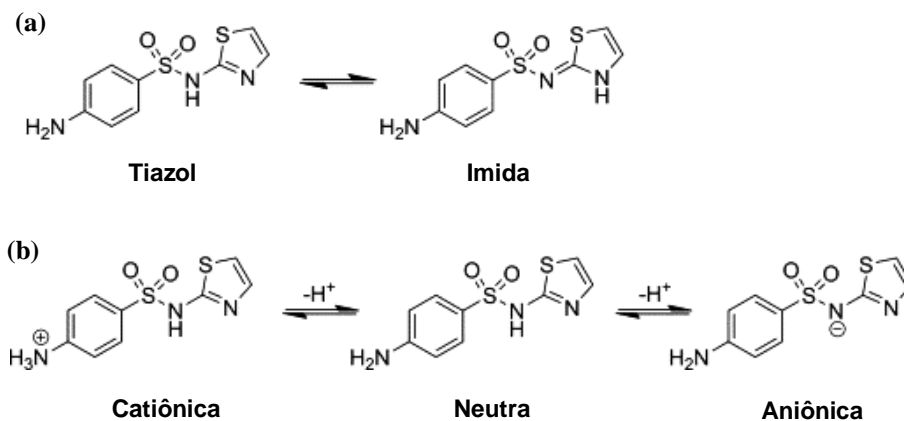


Figura 1. (a) conformações tautoméricas do fármaco STZ. (b) formas ionizadas do fármaco STZ. (Fonte: Ratkaj, 2014).

O STZ foi detectado em diversas matrizes ambientais como águas subterrâneas, rios, efluentes de diversos tipos, inclusive em esgotos domésticos em concentrações na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (FERGUSON et al., 2013; CHUNG et al., 2016). A presença prolongada destas substâncias, especialmente em ambientes aquáticos, tem gerado alguns problemas ambientais como alta resistência bacteriana, que eventualmente, possibilita a transferência destes genes a populações maiores (NA et al., 2014). Quando presentes em concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$, foram reportadas alterações no equilíbrio do hormônio sexual reprodutivo em peixes machos selvagens (JI et al., 2010).

1.2. Processos Oxidativos Avançados (POA)

São processos baseados na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), e apresentam alta eficiência na remoção de poluentes não biodegradáveis ou de alta persistência, para os quais, os tratamentos convencionais de efluentes (sedimentação, coagulação/floculação, filtros biológicos) não são efetivos. Esses processos se caracterizam por facilitar a transformação de diversos contaminantes orgânicos, em espécies químicas menos complexas (ânions inorgânicos, água ou dióxido de carbono) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; SILVA et al., 2014). Os POA estão baseados em processos físico-químicos capazes de provocar alterações na estrutura química dos poluentes, e envolvem a geração e uso de agentes oxidantes fortes (AMORIM et al., 2009; RIBEIRO et al., 2016).

Existem inúmeras reações que envolvem o uso de agentes oxidantes para fins de remoção de contaminantes, ou em processos de tratamento de águas (Tabela 3), muitas das

quais são termodinamicamente espontâneas, mas apresentam cinéticas de reação muito lentas (H_2O_2). Quando algumas destas reações são auxiliadas com a presença de radicais como, por exemplo, o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), é possível aumentar as velocidades de reação até um milhão de vezes comparadas com aquelas em ausência dos radicais hidroxila, tornando-se a geração deles um requisito indispensável na eficiência dos POA. (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997; DEZOTTI, 1998; SILVA et al., 2014).

Tabela 3. Potenciais-padrão de redução de algumas espécies oxidantes

Oxidantes	Semi-reações	Potencial padrão de redução (V)
Flúor (F_2)	$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}$	3.03
Radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$)	$\text{HO}\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.80
Oxigênio atômico (O)	$\text{O}_{(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.42
Ozônio (O_3)	$\text{O}_{3(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	2.07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.78
Permanganato (MnO_4^-)	$\text{MnO}_4 + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.68
Dióxido de cloro (ClO_2)	$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HClO}_2$	1.57
A. Clorico (ClO_3^-)	$\text{ClO}_3^-_{(\text{aq})} + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^{2+}_{(\text{g})} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.47
Cloro (Cl_2)	$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}_{(\text{aq})}$	1.36
Cr (VI)	$\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}_{(\text{s})}$	1.33
Oxigênio (O_2)	$\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1.23
Iodo (I_2)	$\text{I}_{2(\text{s})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.54

Uma das grandes vantagens dos POA é que os radicais $\text{HO}\cdot$ são gerados por diversas rotas (Figura 2), podendo reagir com diversos tipos de contaminantes orgânicos devido à sua não seletividade, e alta reatividade (PIGNATELLO et al., 2006; CLARIZIE et al., 2017; AMETA et al., 2018). Entre os processos mais estudados, depois da ozonização e UV/ H_2O_2 está o processo Fenton, baseado no uso de H_2O_2 e espécies de ferro, com ausência ou presença de irradiação (Foto-Fenton). Por outro lado, a ozonização também pode estar envolvida com o uso de catalisadores, H_2O_2 , ou radiação UV. Também, a fotocatalise heterogênea pode ser utilizada com algumas das três formas alotrópicas do semicondutor TiO_2 (anatase, rutilo ou brookita) ou de outro tipo de semicondutor com radiação UV ou solar (MARCELINO et al., 2013).

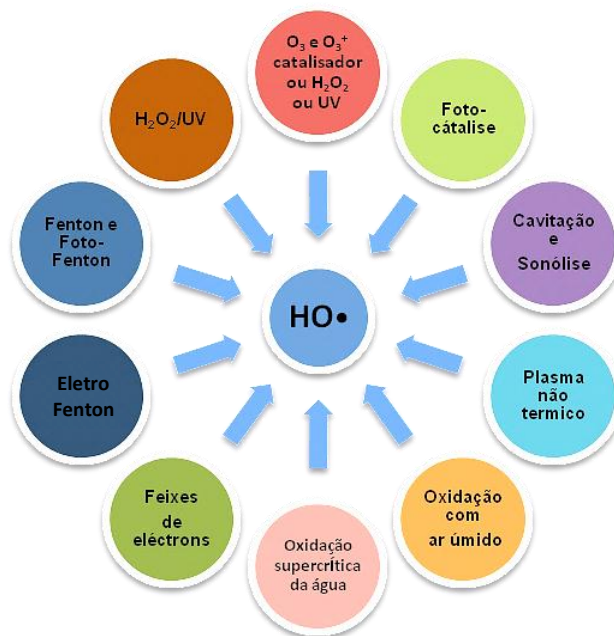


Figura 2. Formas de obtenção do radical hidroxila por Processos Oxidativos Avançados (Fonte: Marcelino et al., 2013).

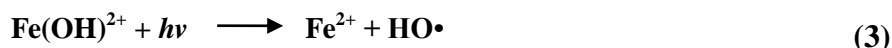
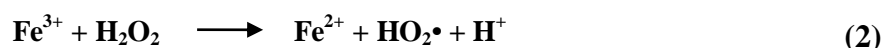
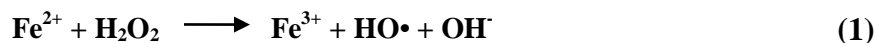
1.2.1. Processo foto-Fenton

O processo Fenton pode ser entendido como um sistema que envolve um conjunto de reações cíclicas em meio ácido, onde o radical hidroxila (agente oxidante usado na degradação de material orgânico) pode ser gerado como produto da decomposição do peróxido de hidrogênio, na presença de íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} (PIGNATELLO et al., 2006; NOGUEIRA et al., 2007; AMETA et al., 2018). No ano de 1894, o químico britânico Henry John Horstman Fenton, demonstrou que a oxidação de ácido dihidroximaleico era obtida pela reação simultânea entre o peróxido de hidrogênio e íons ferrosos, posteriormente conhecida como reação de Fenton (HUANG et al., 1993; ARAUJO, 2008).

Na década de 50, foi demonstrado que a presença de íons de férrico em meio ácido, assistida sob irradiação UV resultava na oxidação de compostos orgânicos devido à transferência eletrônica, produto da irradiação, que gerava a formação de radicais ($\text{HO}\cdot$), responsáveis por múltiplas reações de oxidação (NOGUEIRA et al., 2007). Do mesmo modo, foi demonstrada a fotólise de espécies de Fe(III) na geração de radical hidroxila em diversas matrizes ambientais, especialmente em sistemas aquáticos (FAUST; HOIGNÉ, 1990;).

No final dos anos 90 e princípio do século XXI, o processo Fenton tem sido utilizado com alta efetividade na degradação de uma grande variedade de contaminantes emergentes, presentes em diversas matrizes ambientais. Entre eles podem ser mencionados: corantes (GUO et al., 2014; LI et al., 2014; MA et al., 2016), diversas famílias de fármacos de uso estendido como antibióticos (AYODELE et al., 2012; SANTOS, et al., 2015; AMMAR et al., 2016), entre outros tipos de substâncias como bisfenol A (CHAKMA; MOHOLKAR, 2014); triclosan (usado em uma variedade de produtos domésticos como: sabonetes, detergentes, cremes dentais), (AYOUB et al., 2018) e hormônios: Estrona, 17-estradiol e Estriol (YU et al., 2019).

O processo Fenton pode ocorrer em fase homogênea ou heterogênea, é considerado como um dos mais rápidos e econômicos processos para a degradação de contaminantes orgânicos. Segundo seu mecanismo de ação: Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} decompondo o peróxido de hidrogênio para formar radical hidroxila Eq. (1). O emprego da radiação UV-Vis aumenta o poder de oxidação, principalmente, pela foto-redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} a qual produz também outros radicais como o hidroperoxila Eq. (2) e desta forma se estabelece um ciclo no reagente de Fenton produzindo radicais hidroxilas para a oxidação de compostos orgânicos Eq. (3) (PIGNATELLO, 1992; NICHELA et al., 2015).

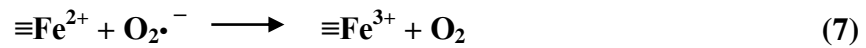
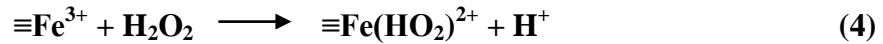


É importante destacar que, ainda que o peróxido de hidrogênio seja considerado um oxidante forte, seu uso isolado não é viável, necessitando de um ativador como o ferro para tornar o processo muito mais eficiente. Entretanto, o processo em fase homogênea apresenta algumas desvantagens como a geração de lodos de ferro e a máxima eficiência do processo limitada a uma estreita faixa de pH (2,5-3,0) (KUAN et al., 2015; NICHELA et al., 2015).

Por outro lado, quando este processo ocorre em fase heterogênea, o ferro utilizado pode estar em forma natural dentro da estrutura do material (argilas, hematita, goethita), imobilizado ou impregnado sobre algum material de suporte. Devido a esta estruturação particular, a velocidade de reação do processo pode ser afetada pela área superficial específica

do produto da interação entre as duas fases (solida-liquida) entre o catalisador de ferro e o peróxido em solução, assim como sua carga superficial a um pH determinado.

Este processo está regido por uma série de reações complexas onde é possível a geração de radicais hidroxila (HO•) e hidroperoxila (HO₂•) por diversas rotas Eq. (4-9) (POURAN et al., 2014; HE et al., 2016).



O processo em fase heterogênea apresenta vantagens em relação ao processo homogêneo, já que facilita todas as operações de tratamento e evita a formação de lodos, não requerer controle rígido de pH, pois o ferro encontra-se suportado, ou mediado por algum mineral de ferro (KWAN; VOELKER, 2002; LU et al., 2002; NIDHEESH, 2015). A maioria dos catalisadores usados no processo heterogêneo são materiais porosos, que facilitam a adsorção dos poluentes sobre a superfície do catalisador aumentando a taxa de degradação (NIDHEESH, 2015). Outras vantagens do processo em fase heterogênea é a possibilidade de escolha do suporte onde será imobilizado o ferro. O benefício está na possibilidade de utilização de materiais de baixo custo, como zeólitas naturais (CIHANOGLU et al., 2015), de sílicas (MONCAYO-LASSO et al., 2008; SASHKINA et al., 2014) ou argilas (DU et al., 2010; GARRIDO-RAMÍREZ et al., 2010; GAO et al., 2016), materiais que tornam o sistema mais econômico.

Algumas desvantagens associadas ao processo foto-Fenton heterogêneo são a baixa reprodutibilidade do catalisador em termos degradativos, a qual está relacionada com a alta heterogeneidade do material, assim como, a possibilidade de lixiviação de ferro na solução promovendo um processo misto, em fase homogênea além de heterogênea. Esta última situação pode ser contornada mediante uso de tratamentos térmicos, que permitem fixar o

ferro no catalisador sendo promovida uma organização cristalina na sua estrutura, além de eliminar material orgânico ou água intersticial (WEN et al., 2018).

1.3. Materiais catalíticos

1.3.1. Óxidos de ferro como catalisadores

O ferro é considerado o quarto elemento mais abundante representando 5,1% da litosfera, sendo encontrado em altas concentrações especialmente na forma de óxidos (SCHWERTMANN & CORNELL, 2003). Na natureza está presente na forma de Fe^{2+} sendo oxidado com facilidade a Fe^{3+} . Quimicamente é considerada uma espécie de grande interesse devido às suas propriedades físico-químicas, magnéticas, e morfológicas, além de suas diversas aplicações, entre elas no campo da catálise. Entre os óxidos de ferro de maior ocorrência natural, está a magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) com porcentagens em massa de 72, 70 e 63% respectivamente. (OLIVEIRA et al., 2013).

1.3.1.1. Magnetita (Fe_3O_4)

É considerado um mineral de origem magmática, metamórfico e hidrotermal encontrado em rochas ígneas. Possui propriedades ferrimagnéticas e está composto por óxidos de ferro mistos FeO e Fe_2O_3 com íons O^{2-} coordenados na forma tetraédrica por Fe^{3+} , assim como por Fe^{3+} e Fe^{2+} na forma octaédrica (Figura 3). Devido à conformação particular das espécies de ferro dentro da estrutura, a sua magnetização está relacionada com a presença de íons Fe^{2+} na forma octaédrica (SCHWERTMANN & CORNELL, 2003). Apresenta um habito cristalino caracterizado por formações granuais finas ou grossas, sendo em alguns casos maciços com tendência lamelar. Seus cristais podem variar de estruturas tipicamente octaédricas, dodecaédricas, estriados e em alguns casos cubicas, com aparência entre preto e preto acinizado e brilho metálico (MUSEU HE, 2019). Têm sido relatadas as vantagens dos seus efeitos catalíticos em processos Fenton heterogêneo devido à presença dos íons Fe^{2+} que servem como doadores de elétrons, além da fácil oxidação desta espécie dentro da estrutura octaédrica (OLIVEIRA et al., 2013; HASSANI et al., 2018).

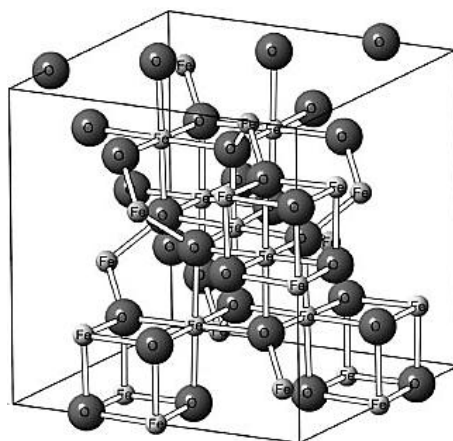


Figura 3. Estrutura da magnetita (Fe_3O_4) (Fonte: Oliveira et al., 2013).

1.3.1.2. Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

É considerado um mineral antiferromagnético formado em processos hidrotermais de alta temperatura ou em processos de sedimentação, metamórficos e magmáticos, normalmente presente em rochas ígneas félsicas (minerais com presença de silicatos). Apresenta uma cor vermelho sangue, de onde se deriva seu nome (do grego *haima* = sangue) e um hábito de tipo granular, com agregados fibrosos, botroidais (esferóides criptocristalinos) ou estalactíticas. A hematita está formada por camadas octaédricas de Fe em coordenação 6, que compartilham arestas, com $2/3$ dos sítios ocupados por Fe^{3+} (Figura 4). Estes octaedros estão organizados em anéis hexagonais, sendo que a posição central deles encontra-se desocupada. A hematita não apresenta propriedades ferromagnéticas, é considerado um óxido de alta estabilidade e geralmente é produto da etapa final na transformação de outros óxidos como goethita, ferrixidrita, maghemita (OLIVEIRA et al., 2013; MUSEU HE, 2019).

A atividade catalítica da hematita tem sido estudada nas reações Fenton em meio heterogêneo, sendo demonstrado que uma alta atividade catalítica dependerá em parte da disposição dos átomos de Fe^{3+} na superfície do material, assim como da quantidade de grupos hidróxidos unidos já subjacentes ao Fe^{3+} (OLIVEIRA et al., 2013). Esta variação irregular propicia um ambiente que promove uma maior aceitação e doação de elétrons, facilitando a transferência de elétrons a H_2O_2 com posterior geração de radicais $\text{HO}\cdot$ (CHAN et al., 2015). Por outro lado, estudos relatam que a adsorção do H_2O_2 na superfície do catalisador promove a transferência eletrônica entre o Fe^{3+} e o H_2O_2 adsorvido, resultando na sua rápida decomposição (ZHAO et al., 2018). Também é mencionado, que devido a suas propriedades semicondutoras, a hematita tem demonstrado efeitos positivos em reações fotocatalíticas onde

a geração de buracos produto da banda de valência, possibilitam a oxidação de H_2O e a produção de radicais $\text{HO}\cdot$ (OLIVEIRA et al., 2013).

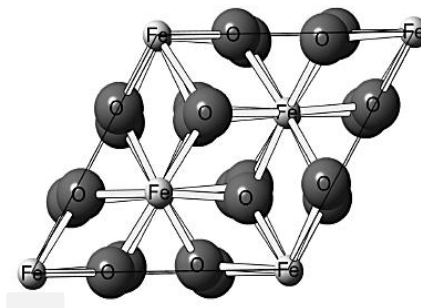


Figura 4. Estrutura da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Fonte: Oliveira et al., 2013).

1.3.1.3. Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

É considerado um mineral formado por processos de oxidação a baixas temperaturas. Semelhante à magnetita, apresenta algumas propriedades físicas e estruturais similares, com caráter ferromagnético parcial, produto das vacâncias de cátions bivalentes nas redes dos sítios octaédricos, assim como por estarem constituídos por redes cúbicas centradas na face com espinélio invertido (Figura 5). Ao contrário da magnetita, a maghemita esta composta essencialmente por íons Fe^{3+} distribuídos uniformemente em sítios octaédricos e tetraédricos, além de apresentar maior estabilidade térmica e química. Por outro lado, apresenta a mesma estequiometria da hematita, sendo considerado um óxido intermediário ou fase metaestável da magnetita para a formação da hematita ou goethita (OLIVEIRA et al., 2013).

O uso da maghemita em processos Fenton heterogêneo está relacionado com seu potencial fotocatalítico quando incorporados outros íons metálicos como, por exemplo, Cu^{2+} , que produz sistemas de baixa densidade, facilitando as interações superficiais entre este e o H_2O_2 (PIRES et al., 2016). Assim como a agregação e fixação em suportes de natureza argilosa como a montmorillonita, mostrando-se como um catalisador versátil de fácil separação magnética, alta estabilidade, baixa lixiviação de ferro assim como demonstrando altas eficiências degradativas de compostos orgânicos (JIN et al., 2017).

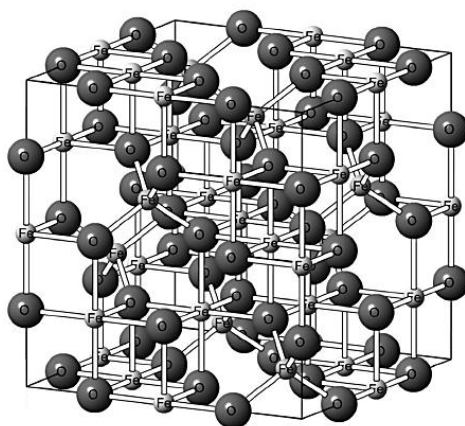


Figura 5. Estrutura da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Fonte: Oliveira et al., 2013).

1.3.1.4. Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$)

É um óxido de ferro antiferromagnético gerado a partir da meteorização ou intemperismo de minerais como a pirita, magnetita ou siderita sob condições oxidantes. Pode apresentar hábitos de tipo maciço, fibroso ou botrioidal, com presença de grandes agregados de características criptocristalinas (formação de cristais muito finos de difícil reconhecimento visual). Estruturalmente a goethita possui uma forma ortorrômbica constituída por camadas de oxigênio distribuídas de forma hexagonal, sendo que os íons de Fe^{3+} encontram-se em coordenação octaédrica, com três íons de O^{2-} e três de OH^- (Figura 6). Como outros tipos de óxidos de ferro, quando submetida a tratamentos térmicos a temperaturas superiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$, sofrem desidroxilação sendo convertida a hematita (OLIVEIRA et al., 2013; MUSEU HE, 2019).

Existem diversos estudos que relatam o uso da goethita em reações Fenton heterogêneo, sendo demonstrando que parte da sua eficiência catalítica está relacionada com o ordenamento menos compactado da estrutura que permite e facilita ainda mais a substituição isomórfica, quando comparada com outros tipos de óxidos como a hematita e magnetita, tornando-o um catalisador adequado na degradação de diversas substâncias recalcitrantes (OLIVEIRA et al., 2013; SÉTIFI et al., 2019).

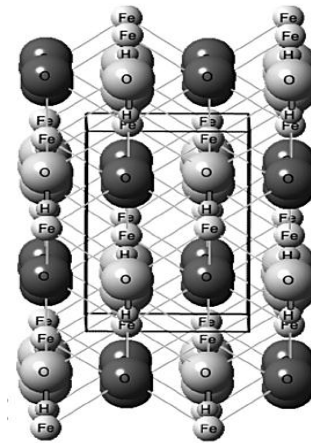


Figura 6. Estrutura da goethita (α -FeOOH) (Fonte: Oliveira et al., 2013).

1.3.2. Argilas

As argilas são minerais naturais (fórmula química geral: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) que compreendem estruturas complexas formadas principalmente por silicatos hidratados de alumínio (argilominerais) assim como, de diversos óxidos de magnésio, ferro, sódio, sais solúveis e matéria orgânica (SANTOS et al., 2002). Estruturalmente as argilas são consideradas alumino-silicatos lamelares constituídos por uma camada tetraédrica de silicato e uma octaédrica de óxido de alumínio hidratado com possíveis formações isomórficas em ambas, dentro da classificação granulométrica, as argilas apresentam um diâmetro $< 0,001$ mm e um tamanho de partícula inferior a $2 \mu\text{m}$ (CARRIAZO et al., 2009).

Os argilominerais podem ser classificados de acordo com o número de camadas tetraédricas e octaédricas combinadas que possuem, sendo agrupadas em três grandes grupos, 1:1, 2:1 e 2:1 com hidroxilas intercaladas (ESLINGER, 1988). Alguns exemplos são mostrados a seguir:

- ✓ Minerais 1:1 (caulinitas) com espaçamento basal $d_{001} \approx 7\text{Å}$.
- ✓ Minerais 2:1 (illita, talco, mica e pirofilita) não expansivas com espaçamento basal $d_{001} \approx 10\text{Å}$.
- ✓ Minerais 2:1(esmectitas) expansivas, (clorita) não expansiva e (vermiculita) pode ou não expandir, todas com espaçamento basal $d_{001} \approx 14\text{Å}$.
- ✓ Minerais fibrosos (sepiolita e palogorskita) $d_{001} \approx 12\text{Å}$.

As argilas apresentam algumas propriedades como a capacidade refratária, variável plasticidade, adsorção, área superficial, tixotropia e capacidade de troca de íons. Esta última propriedade está relacionada com o desequilíbrio de cargas, produto da substituição isomórfica que pode acontecer dentro do retículo cristalino em torno das arestas ou fixadas eletrostaticamente ao longo do espaço intersticial das lamelas, devida à interação com íons em solução. No caso particular das esmectitas, que correspondem ao grupo de argilominerais dioctaédricos, podem ser mencionadas a montmorilonita e a nontronita, materiais com alta substituição isomórfica o que se traduz numa elevada capacidade de troca catiônica 60-150 (meq/100 g de argila) (COGO, 2011).

Os argilominerais de estrutura 2:1 como as montmorillonitas (Figura 7) se caracterizam por suas propriedades expansivas em presença de alta umidade podendo ser capazes de absorver até sete vezes seu peso em água, além da sua facilidade de intercalação catiônica devida ao espaço interlamelar presente nestas estruturas (NETO et al., 2009). A origem das cargas neste tipo de material está relacionada com o fenômeno de substituição isomórfica que se produz pela troca de, por exemplo, Al^{3+} por Fe^{2+} nas camadas octaédricas da alumina ou pela substituição de Si^{4+} pelo Al^{3+} nas camadas tetraédricas do sílice na argila assim como pelos defeitos estruturais em torno das arestas (YANG et al., 2017).

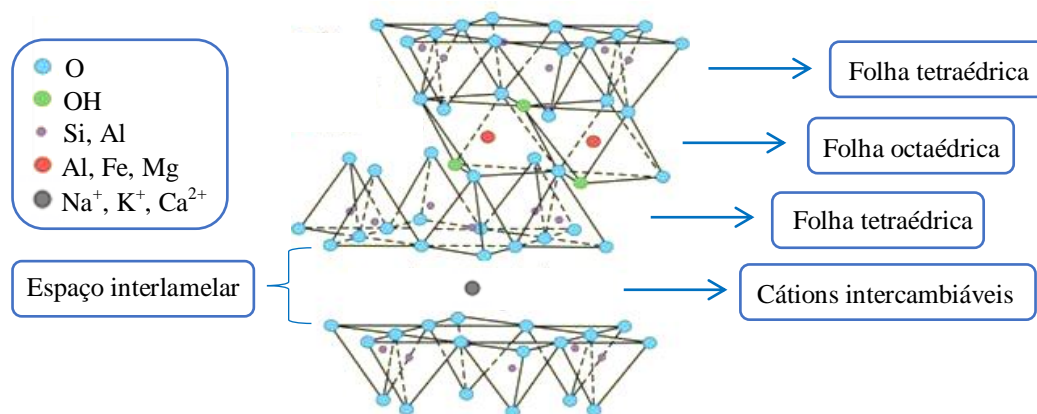


Figura 7. Diagrama esquemático para uma argila tipo esmectita (Fonte: Higuera et al., 2016)

Existem diversos trabalhos orientados ao uso de argilas em processo Fenton heterogêneo, caulim (GUO et al., 2014), montmorilonita (LEÓN et al., 2013), bentonita (GONZÁLEZ-BAHAMÓN et al., 2011) usados como suportes catalíticos na degradação de diversos poluentes, devido à possibilidade de controle de diversos parâmetros como: microporosidade, elevada área superficial, capacidade de suportar cátions, possibilitando a geração

de estruturas com sítios ativos ou espécies ligadas assim como a eficiência destes sólidos com as reações de interesse (Fenton homogêneo e heterogêneo) além da sua baixa lixiviação de ferro. Seu uso principal deve-se à sua natural atividade catalítica, mas podem ser utilizados como materiais adsorventes entre outras aplicações (WEN et al., 2017). Outra consideração importante neste tipo de materiais está na composição de Fe_2O_3 natural que possui, o qual dependerá da região de extração e condições mineralógicas particulares na sua formação sendo apresentadas porcentagens (m/m) teóricas de ferro: 4,51 - 6,37 e 8,59 (MENEZES et al., 2008); 2,20 - 6,65 - 7,18 - 12,79 (BARBOSA et al., 2012); 3,14 (SILVESTRI & FOLETTO, 2017).

Suas propriedades podem ser modificadas por vários métodos, em função das características iniciais do material e as características exigidas para o produto final. Os métodos mais frequentes são impregnação, troca iônica e pilarização (CHEN et al., 2009). No caso da impregnação, muitos íons de ferro podem ser facilmente introduzidos ou permeados na superfície de diversos materiais de suporte mediante mecanismos como a hidrólise que pode ser bem sucedida em uma ampla faixa de pH. As espécies de ferro em solução aquosas pode variar conforme o pH (Figura 8). Em meio ácido espécies como Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ são predominantes. Em valores de $\text{pH} > 3,5$, a precipitação de oxo-hidróxidos de ferro (III) é altamente favorável (Fornazari, 2015). A posterior decomposição destes oxo-hidróxidos de ferro mediante tratamentos térmicos a temperaturas superiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ possibilita a geração de óxidos de ferro como hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), óxidos indispensáveis em processos como foto-Fenton heterogêneo (CORNELL, SCHWERTMANN, 2000).

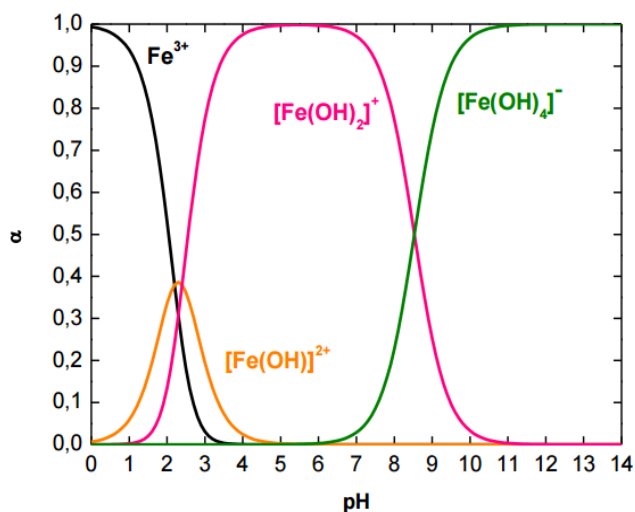


Figura 8. Distribuição de espécies de Fe (III) em água em função do pH (Fonte: Fornazari, 2015)

1.3.3. Nontronita

É classificada como um mineral aluminossilicato hidratado de ferro, sódio e magnésio considerada uma argila montmorillonítica dioctaédrica 2:1, pertencente ao grupo principal das esmectitas com fórmula $(\text{Fe}^{3+})_2(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Estruturalmente cada íon de OH e O presente nas folhas octaédricas, encontrasse envolvido por dois cátions (Al^{3+} ou Fe^{3+}). Este argilomineral lamelar pode ser encontrado em ambientes terrestres e oceânicos, produto da alteração hidrotermal a baixa temperatura de minerais primários ricos em Fe e Si como a biotita e anfíbol (KEELING et al., 2000). A nontronita é considerada uma fonte natural de nanomaghemita e nanowüstita, que são minerais usados preferentemente para aplicações nas áreas da biomedicina e semicondutores (CERVINI-SILVA et al., 2018). Devido a suas propriedades adsorventes é também usado para a retenção de metais pesados (LIU et al., 2014). Uma característica interessante deste material reside no seu alto teor de ferro (m/m%): 21,2% (ZENG et al., 2017); 24,4% (LIU et al., 2014) e 35,9-37,9% (KEELING et al., 2000). Outra particularidade das nontronitas a mencionar refere-se a que estes minerais, contêm quantidades significativas de Al^{3+} no espaço lamelar, o que permite a introdução de uma maior quantidade de Fe^{3+} , interessante para uso como catalisador no processo foto-Fenton heterogêneo (LIU et al., 2014).

Um levantamento bibliográfico realizado sobre os materiais abordados na seção 2.4 como sistemas catalíticos foi feito a fim de avaliar as condições de pH nos quais os materiais foram testados (Tabela 4).

Tabela 4. Tipos de catalisadores e melhores condições experimentais no processo foto-Fenton heterogêneo

Tipo Catalisador	Condições experimentais	Referências
Nontronita Montmorillonita Reitorita, Ilita	pH = 6,4 [cat] = 1,0-2,5-5,0 g L ⁻¹	Zeng et al., 2017
Fe-Esmectica	pH = 3,0-4,0-5,0-7,0-8,0 [cat] = 0,2 g L ⁻¹	Li et al.,(2015)
Fe-Nontronita	pH = 2,30-6,62 [cat] = 0,28-1,12 g L ⁻¹	Liu et al.,(2014)
Fe-Ce/Bentonita	pH = 3,0-6,0-7,0- 9,0 [cat] = 0,5 g L ⁻¹	Zhang et al.,(2014)

<i>Continuação Tabela 4</i>		
Fe/Argila natural	pH = 3,5	Hadjltaief et al.,(2014)
Fe ₂ O ₃ /Caulim	pH = 2,21 – 10,13 [cat]= 0,5 – 1,0 – 1,5 g L ⁻¹	Guo et al.,(2014)
Fe/Montmorillonita	pH = 3,0 e 5,6 [cat] = 0,5 g L ⁻¹	León et al., (2013)
Fe/Montmorillonita	pH = 3,0 – 6,0 [cat] = 0,4 g L ⁻¹	Noya et al., (2011)
Fe/Argila natural	pH = 5,5 [cat] = 1 g L ⁻¹	González-bahamón et al., (2011)
Fe ₂ O ₃ /Rectorita	pH = 6,94 [cat] = 2 g L ⁻¹	Zhang et al., (2010)
Fe/Vermiculita	pH = 3,0 [cat] = 0,1– 0,5 g L ⁻¹	Chen et al., (2010)
Nontronita	pH = 5,0 [cat] = 5,0 mg L ⁻¹	Cheng et al., (2008)

[cat]= Concentração de catalisador

Destaca-se que os valores de pH mais usados estão compreendidos na faixa de 3 a 6 com as melhores eficiências degradativas (> 90%) em até 5 ciclos de reuso (HADJLTAIEF et al., 2014; GUO et al., 2014; ZHANG et al., 2014). Diversos estudos apontam o pH como um dos fatores de maior influência na eficiência do processo Fenton homogêneo e heterogêneo com diminuição da formação de radicais hidroxila com o aumento de pH. É observado em meio ácido o potencial padrão de redução ($E^0 = 2,80 \text{ V}$) é maior que em meio básico ($E^0 = 1,95 \text{ V}$), mas a maior eficiência em meio ácido também pode estar relacionado com o sequestro de radicais hidroxila ou formação de radicais de menor potencial de oxidação como o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$) (KWON et al., 1999; ARAUJO, 2008; CERVINI-SILVA et al., 2018). Outra consideração importante está relacionada com a dosagem do catalisador, onde são mostrados que os valores mais representativos devido aos bons resultados obtidos correspondem à faixa 0,5 até 1,5 g L⁻¹. Também foi demonstrado que em valores superiores a 1,5 g L⁻¹ do catalisador, a eficiência catalítica do processo é prejudicada. Considerando que a dose de catalisador está relacionada com a capacidade de adsorção do contaminante por parte

do material, assim como pelas interações provenientes das cargas superficiais opostas entre o catalisador e o poluente a pH específicos, e também pela estabilidade própria do catalisador (ausência de lixiviação de ferro solúvel) esta tem alta influência na velocidade de degradação(ZENG et al., 2017).

1.4. Sistemas de irradiação

O uso de irradiação no processo Fenton (processo foto-Fenton) promove de forma mais rápida e eficiente a degradação de diversos poluentes, devido à fotoredução de Fe^{3+} a Fe^{2+} o qual posteriormente reage com o H_2O_2 aumentando a velocidade de degradação, quando comparado o mesmo processo em ausência de radiação (TROVO et al., 2009). Entre as diferentes fontes de irradiação, as lâmpadas de mercúrio de baixa e média pressão ou lâmpadas fluorescentes foram as primeiras a serem usadas, sendo seu funcionamento limitado ao uso de elevados valores tensão (600 – 1000 V) (BRAUN et al., 1991). Outros inconvenientes com este tipo de fontes está no alto consumo de energia elétrica, conversões energéticas baixas, alta emissão de calor, podendo ser limitante para alguns processos devido ao aquecimento gerado além de comprimentos de onda pouco seletivos assim como apresentar dificuldade no descarte devido à alta toxicidade do Hg.

Na última década outra tecnologia está demonstrando ser uma alternativa promissora como fonte de irradiação em processos de degradação de contaminantes orgânicos, mostrando superiores rendimentos energéticos. O LED (do inglês *Light Emitting Diode*, Diodo de Emissor de Luz) é considerado um semicondutor que tem a propriedade de transformar a energia elétrica em energia luminosa. Este sistema de irradiação é composto por uma junção de dois tipos de materiais semicondutores (n-p), assim como, de algumas impurezas que alteram significativamente as características do material semicondutor, podendo emitir em diferentes comprimentos de onda. O material tipo “n” apresenta impurezas de materiais como antimônio ou fósforo (com 5 elétrons de valência) usados como doadores, facilitando portanto, a doação de um elétron na estrutura, e um material tipo “p” composto de elementos como gálio ou índio (com 3 elétrons de valência) chamados aceptores. Esta configuração permite gerar um sistema de deslocamento elétron-buraco por efeitos de um campo magnético aplicado sobre eles, que ao se recombinar produz um fóton.

Ao contrário das lâmpadas fluorescentes, os dispositivos LED, apresentam maior eficiência que as lâmpadas halógenas e incandescentes e muito próximas das fluorescentes

(próximo a 50 lúmens/watt) assim como menor perda de conversão de energia em calor. Também apresentam maior tempo de uso, comparadas com as lâmpadas fluorescentes, que mostram desgaste da sua vida útil no momento de ser ligadas, já que seu funcionamento depende de filamentos ou gases que precisam de altos requerimentos energéticos na hora de serem acessas. Além de serem dispositivos eletrônicos com emissão luminosa monocromática, compostos de bandas espectrais seletivas, com larguras de no máximo 20 nm (Figura 9).

LED	
Conversão de energia elétrica em luminosa	40%
Vida Útil	50.000 horas
Resistencia a Choque	Sim
Controle da Intensidade	Sim
Espectro Seletivo	Sim
Tensão de operação	2,5 -5 volt
Custo Comercial	Médio-Alto
Custo Operacional	Baixo

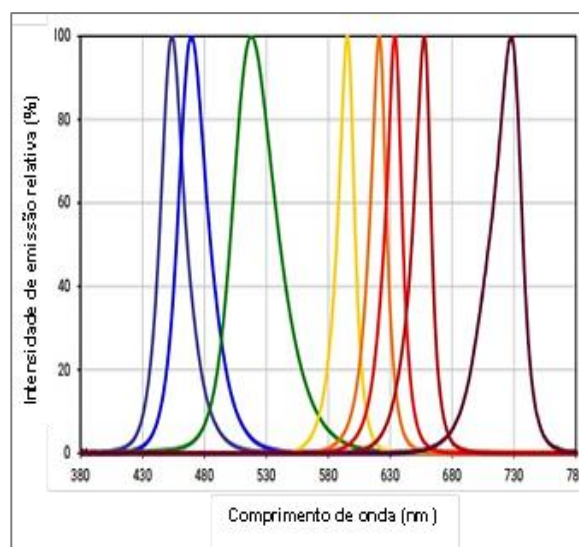


Figura 9. Informação, especificações técnicas e espectro de dispositivos LED.

1.5. Reatores fotoquímicos

A eficiência na degradação em processos que envolvem radiação não depende só de parâmetros como a concentração inicial do poluente, as concentrações de Fe e H₂O₂ adicionado, pH do meio, mas também da geometria e características do reator (FRANK, 2008). Existe, portanto uma preocupação em definir além do tipo de reator (contínuo, em batelada), estabelecer certos parâmetros operacionais como a geometria do reator, espessura e material utilizado nas paredes, volume a ser irradiado, caminho ótico, além do tipo, potência e disposição espacial das fontes de irradiação. Diferentes fontes de irradiação, condições operacionais e reatores têm sido adotadas em processos foto-Fenton para a degradação de diversos compostos orgânicos, cujo levantamento (Tabela 5) dá especial ênfase no uso de catalisadores provenientes de materiais argilosos em processos heterogêneos, além de serem escolhidas as condições iniciais utilizadas e exploradas no presente trabalho de pesquisa.

Tabela 5. Condições operacionais e tipos de fonte de radiação usados em diferentes processos Fenton.

Poluente	Condições operacionais	Fonte de irradiação	Especificações do reator	Melhores eficiências	POA	Referência
Efluentes simulados (adega Vinho) (SE1 e SE2) e efluente vinícola (RE)	pH = 2,0 [Na ₂ SO ₄] = 0,01 M (solução Eletrolítica) [Fe ³⁺] = 75 mg L ⁻¹ Anodo = Carbono Catodo = Espuma-Ni, (C-PTFE)	LED UV 40 W (365 nm) (1 cm da solução)	Reator com 2 colunas vidro 40 mL. Fluxo de ar = 0,5, 1 e 2 L min ⁻¹ Tensão = 1, 3 e 5 V	TOC = 53,0% Descoloração = 97,5% Carbono-politetrafluoroetileno (C-PTFE) Fluxo ar = 2 L min ⁻¹ Tensão = 5 V	Eletro-fenton	Díez et al., 2017
Antipirina	pH = 2,8 [Fe ²⁺] 5 e 20 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂] 100 e 1000 mg L ⁻¹ [H ₂ C ₂ O ₄] 25 e 100 mg L ⁻¹ Persulfato 250 e 1000 mg L ⁻¹	LED UV 365 nm	Vr = 150 mL	Degradação >99% Tempo = 2,5 min, 93% TOC Tempo = 60 min [Fe ²⁺] = 20 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 100 mg L ⁻¹ [H ₂ C ₂ O ₄] = 100 mg L ⁻¹	Foto-Fenton	Davididou et al., 2017
Pesticida Acetamiprid [ACTM]	pH = 2,8 [Fe ²⁺] = 5 e 11 mg L ⁻¹ [ACTM] = 200 µg L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 50 mg L ⁻¹	18-LED UV 365, 385 e 400 nm	Vr = 1 e 3 L	pH = 2,8 LED UV = 365 nm [Fe ²⁺] = 11 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 50 mg L ⁻¹ Degradação >99% T = 10 min	Foto-Fenton	de la Obra et al., (2017)
Rodamina B [RhB]	pH = 3,0-4,2-6,0-7,0 8,5 e 10,0 [Fe-MB] = 0,5 g L ⁻¹ [RhB] = 40 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 6,0 mM	LED vis = 455 nm Irradiação = 0,47 mW/cm ² .	Vr = 200 mL	Degradação: 23% [Fe-MB] = 0,4 g L ⁻¹ [RhB] = 40 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 12 mM Adsorção: 90% de RhB t = 30 min Reuso: 79% após 5 ciclos	foto-Fenton Heterogêneo	Gao et al., (2016)

Anatoxin-a [A]	pH = 6,4 [A] = 1,5 µM [PMS] = 150 mM [PMS]/[A] = 100:1 [Fe ³⁺ , Cu ²⁺] = 10, 50, 100 mg l ⁻¹)	LED UV 260 nm,	V_r = 2 L	Degradação: >99% T = 20 min, [Fe ³⁺] 99% in 1344 J/m ² , [Cu ²⁺] 10 µg L ⁻¹	foto-Fenton like	Verma et al., (2016)
Corante Azo [Laranja II]	pH = 1,5-4,0. [corante] = 0,1mmol L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 1,75-20,0 mmol L ⁻¹ [Fe ³⁺] = 0.1 mM Tamanho catalisador 0,25; 0,60; 0,80 mm	Sem irradiação	CSTR reator contínuo V_r = 0,92 L T = 10-70 °C Agitação = 200 rpm Fluxo = 10-200 mg min/mL t = 30-180 min.	pH = 3,0 T = 70 °C, [H ₂ O ₂] = 6 mmol L ⁻¹ , W/Q = 200 min mg / mL, DP2 t = 90 min 91% descoloração. 36% degradação.	Fenton Heterogêneo	Queirós et al., (2015)
Acetamiprid [ACTM]	pH = 2,8-7,0 [ACTM] = 100 µg L ⁻¹ [Fe ₂ O ₃ 7H ₂ O] = 1-3 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = (2:1)-(4:1)	LED UV 256 nm, P _s = 14 mW Irradiação = 20 W/m ² . LPL (Fluorescente) 254 nm P _s = 30 W Irradiação = 20 W/m ² .	Becker V_r = 25 mL S_{irrad} =15.2 cm ² T = 20 °C	pH = 2.8 LED >99% [H ₂ O ₂ :Fe] = (4:1) (2 e 3 mg L ⁻¹ Fe), t = 20 e 13 min. LPL >99% [H ₂ O ₂ :Fe]=(4:1) (2 e 3 mg L ⁻¹ Fe), t = 13 e 8 min	foto-Fenton homogêneo	Carra et al., (2015)
Azul de Metileno [AM]	[AM] = 1-75 mg L ⁻¹ [TiO ₂] = 1,4 g L ⁻¹	16 LED UV = 375nm P_s = 10mW	V_r (PVC) = 500 mL d_r =7,5 cm L =20 cm. Fluxo O₂ = 0 -4 L/min	Influência vazão O₂ sobre a v_{reação} : (0 a 1 L/min) Reator: Remoção >30% LED em todo o reator e num só plano. quantidade de LED-UVno volume irradiado: > # LED aumenta a v _{reação} 64 LED-UV/L e 135 mW irradia 100% Ats: 70,000 m ² /m ³ . 175 LED-UV/L e 10 mW irradia Ats: 100%.	Fotocatálise UV-LED	Kuipers et al., (2015)

Corante Acid Red B [ARB]	pH = 3,0 [Fe³⁺] = 0.6 1.2; 2.0 e 5,0 % m/m [ARB] = 100 mg L ⁻¹ [H₂O₂] = 334 mg L ⁻¹ [Fe₂O₃/ACF] = 175 mg L ⁻¹	Arco de (Xe) Ps = 150 W	Becker V_r = 250 mL V_i = 200 mL T = 25 °C	[Fe³⁺] = 1.2% m/m Descoloração >99% Degradação 43% t = 200 min.	Foto-Fenton Heterogêneo	Lan et al., (2015)
Rodamina B [RhB]	pH = 2,21–10,13 [Fe₂O₃-caolin] = 0,5-1,5 g L ⁻¹ [RhB] = 15 mgL ⁻¹ [H₂O₂] = 0.01-0.1 mol L ⁻¹	UV-(Hg) 420nm. Ps = 300 W	V_r = 100 mL	pH = 2,21 [Fe₂O₃-caolin] = 1,5g L ⁻¹ [H₂O₂] = 0.05 mol L ⁻¹ Degradação 98% t = 120min Degradação 96% (5 ciclos)	Foto Fenton Heterogêneo.	Guo et al., (2014)
Resorcinol	pH = 5,5 BF-H,S (areia) = 1,83 mM. BF-H,P (prato) =2.51 Mm Fe. [Resorcinol] =10 mg L ⁻¹ [H₂O₂] = 40 mg L ⁻¹ Catalisador = 1g L ⁻¹ BF-H,S (Betonita em pó). BF-H,P (Bentonita areia).	UV- (Hg) 350nm. Irrad =42.8W/m ²	Placa petri Pyrex V_r = 20 mL T = 28-32°C	Com BF-H,S Degradação 80% t = 100 min. Com BF-H,P Degradação 100% t = 80 min	Foto Fenton Heterogêneo.	González- bahamón et al., (2011)
Corante azo [Laranja II]	pH = 3,0 [Laranja II] =0,1 mmol L ⁻¹ [H₂O₂] = 6 mM [ACs-Fe] = 0.1g L ⁻¹	Sem irradiação	T = 30°C	Descoloração 90% t = 4 h	Fenton Heterogêneo	Duarte et al., (2011)
17-estradiol [E2]	pH = 2,99-11,15. [E2] = 272 g L ⁻¹ [H₂O₂] =9.7 mmol L ⁻¹ [FeOOH/resin] =5gL ⁻¹	UV-(Hg) 365nm. Ps =15W. Irradiação = 0.3mW/cm ²	d_r = 19 cm L =9 cm Agitação= 200rpm T = 20 °C UV/Solução 5 cm	pH = 6.56. Degradação 91% t = 22h	Foto Fenton Heterogêneo.	Zhao et al., (2010)

d_r= Diâmetro do reator, **L**= comprimento, **V_r**= volume reator, **Ps**= potência de saída, **S_{irrad}**= superfície irradiada, **V_i**= Volume de irradiação

Segundo o observado no levantamento bibliográfico os reatores fotoquímicos de maior uso em processos heterogêneos e cuja geometria está influenciada pela fonte de irradiação usada, podem ser agrupados como:

- 💡 Reator fotoquímico anular: consiste de dois tubos cilíndricos concêntricos, um de menor diâmetro que o outro, e uma lâmpada colocada no interior do cilindro menor;
- 💡 Reator fotoquímico cilíndrico coaxial: consiste de um tubo cilíndrico de paredes transparentes que usa uma ou várias lâmpadas colocadas simetricamente na parte exterior do cilindro, assegurando homogeneidade do campo irradiado;
- 💡 Reator fotoquímico retangular: (consta de um refletor parabólico, sob o qual é colocada uma lâmpada tubular paralela à área irradiada. A irradiância total atingida corresponde à soma da irradiância direta dada pela lâmpada e a irradiância refletida).

Por outro lado, observa-se que a tecnologia LED como fonte de irradiação em processos foto degradativos tem atingido um aumento considerável nos últimos 8 anos, sendo uma tecnologia relativamente nova que mostra grandes possibilidades para a degradação de diversos tipos de poluentes (CARRA et al., 2015). O comprimento de onda dos dispositivos LED mais usados encontra-se dentro da faixa UV (256 - 390 nm) com potência de saída (Ps) = 10-15 mW, que correspondem a potências muito baixas que resultam em baixo gasto energético quando comparadas com as lâmpadas UV de Hg com potências de saída (Ps) = 150 – 400 W. Também não foram observados trabalhos usando dispositivos LED-Vis (400 - 700 nm).

Os dispositivos LED-UV apresentam também um amplo uso em trabalhos desenvolvidos na área da Fotocatálise Heterogênea, frequentemente com catalisadores de TiO₂. Por outro lado, é importante destacar que no levantamento bibliográfico existem diversos artigos referentes a sistemas foto-Fenton heterogêneo configurados sob irradiação de lâmpadas LED-UV para a degradação de contaminantes orgânicos (GAO et al., 2016; VERMA et al., 2016). Também foi possível verificar que nestes estudos especialmente aos processos Fenton heterogêneo não são levadas em consideração variáveis como a velocidade de agitação do sistema que para muitos processos pode ser crítico, podendo gerar melhorias na transferência de massa, facilitando o contato entre as fases envolvidas (Catalisador-meio de reação), favorecendo portanto um aumento na velocidade de reação. Da mesma forma, não foram encontrados estudos relacionados ao consumo energético do processo degradativo.

No caso das concentrações iniciais do poluente e de H_2O_2 , existe um comportamento geral na qual o aumento da concentração de H_2O_2 favorece o processo degradativo. Em trabalho de LAN et al., (2015) é mencionado que foram usadas concentrações de peróxido de hidrogênio 3 vezes maiores que as concentrações do corante (acid red B) e em trabalho de DUARTE et al., (2011) a concentração de H_2O_2 era 60 vezes maior que a concentração do corante (Laranja II).

As doses de catalisador mais utilizadas encontram-se dentro de uma extensa faixa ($0,005 - 1,5 \text{ g L}^{-1}$). Por outro lado, quando avaliado o pH, um dos parâmetros de maior delimitação no processo foto-Fenton heterogêneo, foi relatado que os valores que favorecem melhor comportamento catalítico correspondem aqueles usados em meio ácido, $\text{pH} \approx 3,0$.

2. OBJETIVO

- Estudar o comportamento catalítico de diferentes argilominerais naturais e impregnados com ferro em fotoreator com fonte de radiação LED-UV e LED-Vis para a degradação dos antibióticos sulfatiazol (STZ) e cefalexina (CFX).

2.1. Objetivos Específicos

- Estudar o dimensionamento, geometria e materiais (nylon, teflon) para a construção do reator;
- Avaliar a eficiência do conjunto reator- LED-catalisador para a degradação dos antibióticos STZ e CFX pelo processo foto-Fenton heterogêneo;
- Caracterizar os materiais naturais (AN, AE, V, AN+A e N) e modificados pelas técnicas: Fluorescência de raios X (FRX), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de refletância difusa (ERD), Espectrometria de absorção ultravioleta-visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR), Área superficial específica (BET), Microscopia eletrônica de varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) com Espectrômetro de Raios X por energia dispersiva (EDS) e Potencial Zeta (PZ);
- Avaliar a atividade catalítica e estabilidade da argila natural e nontronita;
- Avaliar a eficiência de dispositivos LED mediante o cálculo da energia elétrica necessária para a degradação do antibiótico STZ;
- Identificar os principais produtos da degradação do fármaco STZ pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

- Fonte de alimentação regulável para bancada de 0-30 Volts
- Protoboard 102 (Wish)
- Placa de circuito 10x10 cm
- LED-Vis 460 nm
- LED-UV 370 nm
- Resistências 150, 402 e 680 Ω , todas a 1 W
- Agitador magnético (Fisatom)
- Forno de aquecimento (Fisatom)

3.2. Reagentes

- Argila natural para cerâmica e expandida (Loja Agrometa, Araraquara - SP)
- Vermiculita (Loja Agrometa, Araraquara - SP)
- Nontronita NAu-2 (Clay.org)
- Rejeito de mineração de ferro
- Sulfatiazol (STZ) (Riedel-de Haën) 99,9%
- Cefalexina (CFX) (Sigma-Aldrich) 99,9%
- Peróxido de Hidrogênio – 30% (m/m) (Synth)
- Metavanadato de amônio (Vetec química fina)
- Ácido sulfúrico concentrado (Synth) 95-98%
- Nitrato férrico nonaidratado (Mallinkrodt) 99.9%
- Sulfato ferroso heptaidratado (Fmaia) 99%
- Hidróxido de sódio (Synth) 97%
- Acetato de sódio (Proquímico)
- Cloridrato de hidroxilamina (Proquímico)
- Oxalato de potássio monohidratado (J.T. Baker)
- Cloreto férrico anidro (Vetec química fina)
- 1,10-fenantrolina monohidratada (Vetec química fina)
- Ácido acético (grau HPLC) (Quimex) 99,9%
- Permanganato de potássio (Synth)
- Oxalato de Potássio (Synth)
- Metanol (grau HPLC) (J.T. Baker) 99,9%
- Coumarina (Sigma) 99,9%

3.3. Fontes de irradiação LED – Solar

Foram construídas sobre placas de cobre (10 x 10 cm) três fontes de irradiação intercambiáveis, compostas por dispositivos LED-UV (370 ± 10 nm e 0,11W) e LED-Visível azul de alto brilho (460 ± 10 nm e 0,06W). Os sistemas foram alimentados por uma fonte de bancada ajustável de 0-25 V. Antes de construídos, estes sistemas foram simulados e testados no software Crocodile Clips v3.5 (Figura 10).

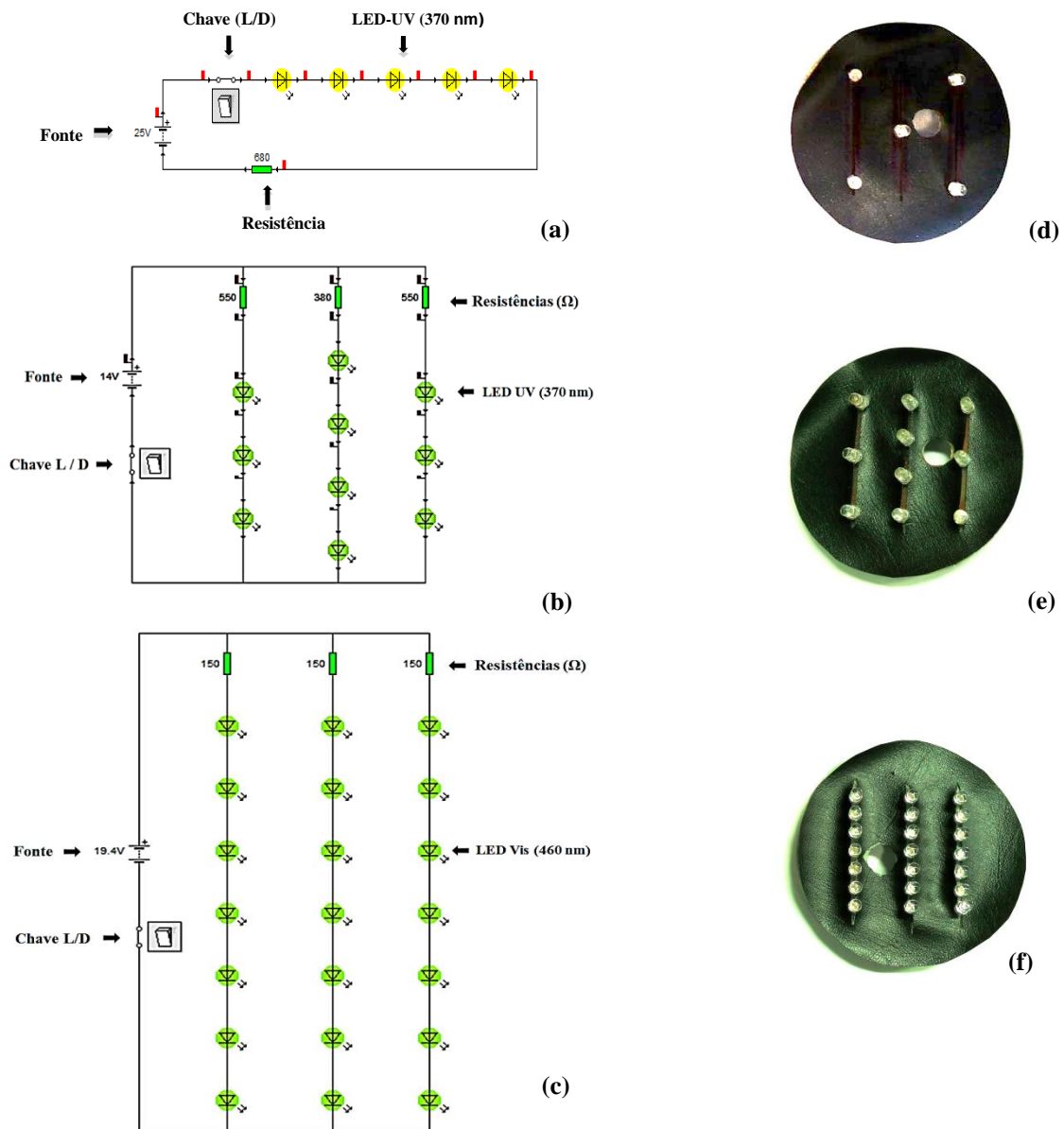


Figura 10. Simulação dos esquemas eletrônicos das fontes de irradiação: (a) 5-LED UV, (b) 10-LED UV e (c) 21-LED visível. Sistemas de irradiação construídos: (d) 5-LED UV (370 nm e 0,6 W), (e) 10-LED UV (370 nm e 1,2 W) e (f) 21-LED visível azul de alto brilho (460 nm e 1,3 W).

3.3.1. Determinação do espectro de emissão dos dispositivos LED-UV e LED-Vis

Os espectros de emissão dos dispositivos LED-UV-Vis foram determinados mediante um espectrofluorômetro Horiba Jobin Yvon, modelo fluorolog-3 FL3-122. Como fonte de excitação foi usado um diodo de laser de 980 nm acoplado a uma fibra ótica (diâmetro de 200 μm).

3.3.2. Medição actinométrica

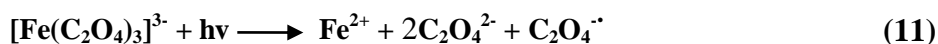
Para a determinação da irradiação absorvida no sistema foi usado o actinômetro químico ferrioxalato de potássio, que foi sintetizado de acordo com procedimento previamente descrito (CALVERT PITTS 1966; DEMAS 1981). O reator foi preenchido com 300 mL de solução de ferrioxalato de potássio 6 mmol L⁻¹ para a determinação da irradiância na faixa UV (370 \pm 10 nm) e 150 mmol L⁻¹ para a faixa visível (460 \pm 10 nm). Foram coletadas alíquotas de 5 mL nos tempos 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 min e transferidas a balões de 10 mL, para a determinação da concentração do íon ferroso gerado durante irradiação.

O cálculo do fluxo de fótons absorvidos (N_f) para cada lâmpada é determinado a partir da Eq. (10):

$$N_f = \frac{n\text{Fe}^{2+}}{\Phi * t} \quad (10)$$

Onde N_f : fluxo de fótons (Einstein/s); $n \text{Fe}^{2+}$: número de mols de Fe^{2+} ; Φ : rendimento quântico ($\Phi = 1,21$ a 365 nm) e ($\Phi = 0,92$ a 460 nm); t : tempo de irradiação (s).

A reação da fotólise do ferrioxalato que resulta na formação de Fe(II), Eq. (11) e (12) (NOGUEIRA et al., 2007)



3.4. Dimensionamento do reator e do sistema de agitação

As relações usadas para o dimensionamento do sistema de agitação do reator, de acordo com as medidas da altura do fluido ($H = 0,035$ m) e diâmetro do reator ($Z = 0,105$ m) escolhidos são mostrados na Tabela 6. Foram feitas algumas considerações para este dimensionamento referente à localização das fontes de irradiação, que foram posicionadas no topo do reator a 1 cm do meio de reação, já que era necessário irradiar a maior área possível, na menor altura possível, para atingir uma maior penetração, mudando portanto, a relação entre a altura do fluido e o diâmetro do reator $H/Z = 1$ de um reator padrão, para $H/Z = 1/2$ (Figura 11). Conseqüentemente, a relação entre a largura da chicana e o diâmetro de um reator padrão $B/Z = 1/10$ a $B/Z = 1/5$ mostraram ser efetivas em testes preliminares realizados em um reator protótipo. Outras relações (D/Z e W/D) foram mantidas iguais de acordo com o dimensionamento de um reator padrão.

Tabela 6. Dimensionamento do reator proposto

Dimensões	Geometria reator padrão *	Geometria reator proposto
D/Z	1/4 - 1/2	1/3
H/Z	1	1/3
B/Z	1/10 - 1/12	1/5
W/D	1/4 - 1/6	1/5

*(McCABE, 1995).

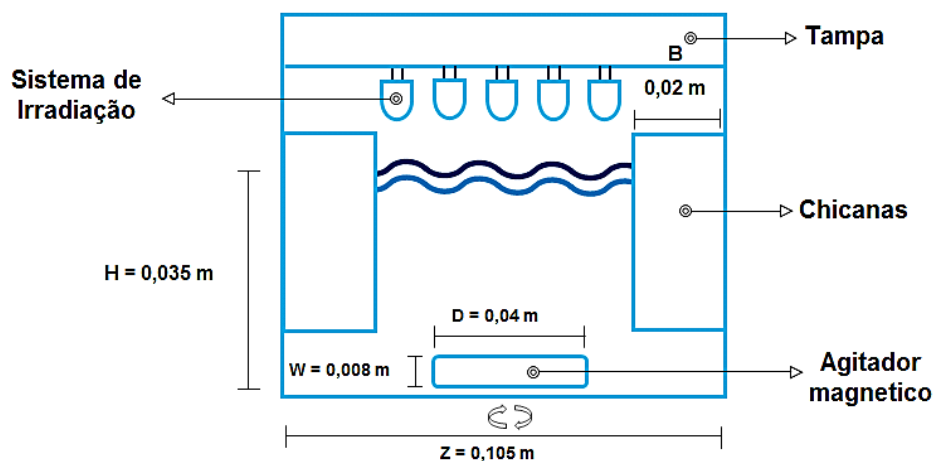


Figura 11. Representação esquemática do perfil do reator proposto, sendo: D = diâmetro do agitador, Z = diâmetro do reator, H = Altura do fluido, B = Largura da chicana e W = Altura do agitador.

Para verificar o comportamento geral e as características do fluido (tipo de escoamento) influência, assim como a geometria particular do reator, foi utilizado o numero adimensional de Reynolds (Re) Eq. (13) (McCABE, 2005):

$$Re = \frac{P * N * D^2}{\mu} \quad (13)$$

Onde P = Densidade (Kg/m³), N = Velocidade de rotação (rps), D = diâmetro do agitador (m), μ = Viscosidade do fluido (Kg/m*s).

Sendo que $Re < 10$ representa um escoamento laminar, não havendo necessidade de incluir chicanas no sistema. Valores de $10 < Re < 10.000$ indicam um escoamento transitório e finalmente se $Re > 10.000$ indica um escoamento turbulento, sendo necessário o uso de chicanas.

Considerando-se as relações geométricas para o dimensionamento do reator, foi construído um reator de teflon com dimensões: altura de 6,2 cm, diâmetro de 10,5 cm, espessura da parede 0,2 cm e capacidade máxima de 350 mL. Em seu interior, em disposição simétrica de 90°, conta com quatro chicanas (defletores) construídas também em teflon com medidas (2,8 x 2,0 x 0,2 cm), distantes 1,0 cm do fundo do recipiente, para evitar colisão com a barra magnética lisa com anel com dimensões (4,0 cm x 0,8 x 0,8 cm) (Figura 12).

As dimensões das chicanas foram projetadas e testadas experimentalmente para permitir eliminar o vórtice que se produz em um processo de agitação em altas velocidades, 1100 a 1300 rpm, e num volume de 300 mL, assim como, para melhorar a dispersão do catalisador no meio de reação. Na parte superior do reator, está posicionado o sistema de irradiação LED, além de disponibilizado um orifício de 1,0 cm de diâmetro para retirada de alíquotas, sem necessidade de abrir ou interromper o processo de degradação em curso.



Figura 12. (a) Conjunto reatores-lâmpada LED, acompanhado com fonte de alimentação (esquerda) e sistema de agitação magnético (direita) (b) Partes do reator e lâmpadas (c, d) Tipos de barras de agitação: forma de estrela, barra lisa com anel central (e) conjunto em funcionamento.

3.5. Consumo de energia elétrica por ordem (E_{EO})

A determinação do consumo de energia elétrica por ordem definida como o número de quilowatts-hora de energia elétrica necessária para reduzir a concentração de um poluente por uma ordem de magnitude (90%) de 1 m³ de água contaminada, foi determinada a partir da Eq. (14) (BOLTON E STEFAN, 2002).

$$E_{EO} = \frac{P * t * 1000}{V * 60 * \text{Log} \frac{C_i}{C_f}} \quad (14)$$

Onde P é a potência da fonte de irradiação (kW), t, o tempo de irradiação (min), V, volume (L) da solução no reator, Ci e Cf, concentração inicial e final do poluente, respectivamente .

3.6. Preparo dos catalisadores

Foram usados cinco materiais como suporte de ferro para o preparo dos catalisadores: argila natural, argila expandida, vermiculita, argila natural modificada com amido 70:30 (m/m) e Nontronita (Figura 13). A adição de amido na argila teve como objetivo a formação de poros após um pré-tratamento térmico a 450 °C (VENÂNCIO et al., 2008; D. TORIKAI et al., 2011). Para uma melhor compreensão dos gráficos e tabelas, os catalisadores serão nomeados de acordo com as seguintes siglas: Argila Natural (AN), Argila Expandida (AE), Vermiculita (V), Argila Natural + amido (AN+A) e Nontronita (N).

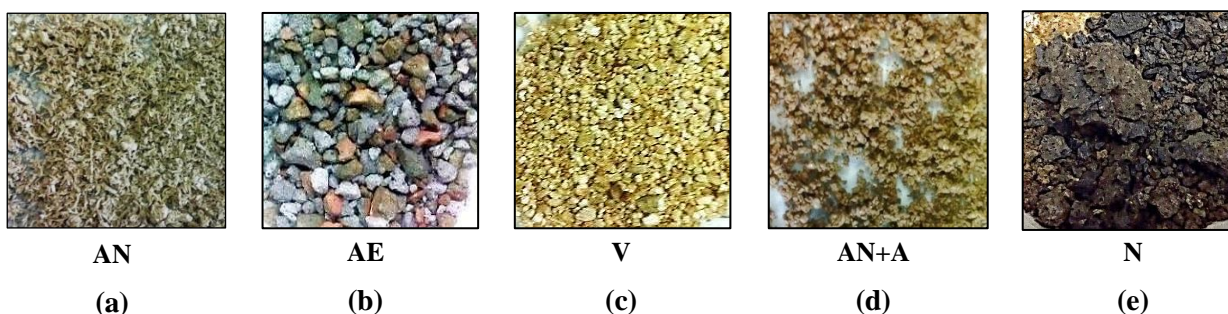


Figura 13. Aparência inicial dos materiais utilizados como suporte para ferro.

3.6.1. Moagem e Peneiramento.

O processo de moagem foi realizado por duas rotas diferentes. Os materiais (a), (b) e (e) de baixa resistência mecânica, foram triturados com auxílio de um almofariz cerâmico e os materiais (c) e (d), devido à sua alta resistência mecânica ou dificuldade para serem triturados, foram moídos em um moinho de bolas preenchendo 20% de seu volume com o material e 40% com esferas (Figura 14) (MCCABE, 1995).



Figura 14. Moinho de bolas (a) e esferas (zirconia) usadas: tamanho 0,005 m (b) e tamanho 0,001 m (c)

Experimentalmente foram usados dois tamanhos de esferas de zirconia (Figura 14) assim como foi determinada a velocidade crítica do moinho (166 rpm), mediante a Eq. (15), (LUZ et al., 2010;)

$$V_c = \frac{42,3}{\sqrt{D - d}} \quad (15)$$

Onde: V_c = Velocidade crítica do moinho (rpm); D = Diâmetro interno do moinho = 0,07 m; d = Diâmetro máximo das esferas = 0,005 m.

Este valor foi usado como referência, já que em vários testes experimentais foi determinada que uma boa eficiência na moagem só era atingida a uma $V_c = 220$ rpm em um período de 48 h por material. Após moagem todos os materiais foram passados por uma peneira de 80 mesh, para padronizar tamanhos $< 180 \mu\text{m}$, já que tamanhos menores, favorecem uma maior área superficial catalítica.

3.6.2. Tratamento térmico

Devido aos materiais apresentarem alto teor de água (H_2O intersticial), presença de material indesejável e certa plasticidade, foi necessário um pré-tratamento térmico para eliminar estas substâncias e conseguir um aumento controlado da porosidade, além de atingir a dureza apropriada. Este processo foi realizado mediante uma razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ por 90 min até atingir uma temperatura $225\text{ }^\circ\text{C}$, após esta temperatura, os materiais foram mantidos num patamar por 60 min para eliminação de água superficial. A seguir foi realizada uma segunda razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até alcançar uma temperatura final de $470\text{ }^\circ\text{C}$ para promover a eliminação de material orgânico indesejável (carbonatos, matéria vegetal), água intersticial, assim como, para garantir completa eliminação do amido (ponto de ignição $400\text{ }^\circ\text{C}$) promovendo um aumento na porosidade do material, no caso particular da argila natural modificada (VENÂNCIO et al., 2008).

Após o processo de moagem, peneiragem e tratamento térmico sob as mesmas condições, foram obtidos 50 gramas de cada material (Figura 15).



Figura 15. Materiais de suporte preparados: (a) argila natural, (b) argila expandida, (c) vermiculita, (d) argila natural modificada com amido 70:30 (m/m) e (e) Nontronita.

3.6.3. Impregnação de Ferro (Fe) por hidrólise forçada

Com a finalidade de imobilizar Fe sobre os materiais de suporte, foram realizadas várias impregnações por hidrólise forçada baseada nas propostas da literatura (ANDRADE, 2010; GONZÁLEZ-BAHAMÓN et al., 2011; HADJLTAIEF et al., 2014). Foram pesados 5,0 g dos materiais de suporte preparados e adicionados em 500 mL de soluções de $Fe(NO_3)_3$ ($0,03\text{ mol L}^{-1}$), estas impregnações foram realizadas em duas condições de pH: sem ajuste de ($pH < 1$) e com ajuste de pH para 5,0 e agitadas por três horas a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Foram também feitas impregnações com 10 g e 500 mL de solução $0,45\text{ mol L}^{-1}$ de $Fe(NO_3)_3$. Posteriormente os materiais impregnados foram filtrados a vácuo, secados a temperatura ambiente por 24 horas e submetidos a um tratamento térmico de 4 horas a $450, 600$ e $750\text{ }^\circ\text{C}$ para todos os materiais

executando a nontronita (600 °C). Após tratamento térmico, os materiais obtidos apresentaram uma cor avermelhada facilmente perceptível (Figura 16). A determinação de ferro incorporado foi realizada tomando alíquotas das soluções antes e depois da impregnação para determinar as concentrações de Fe residual e calcular por diferença o ferro incorporado no suporte (Item 5.4).

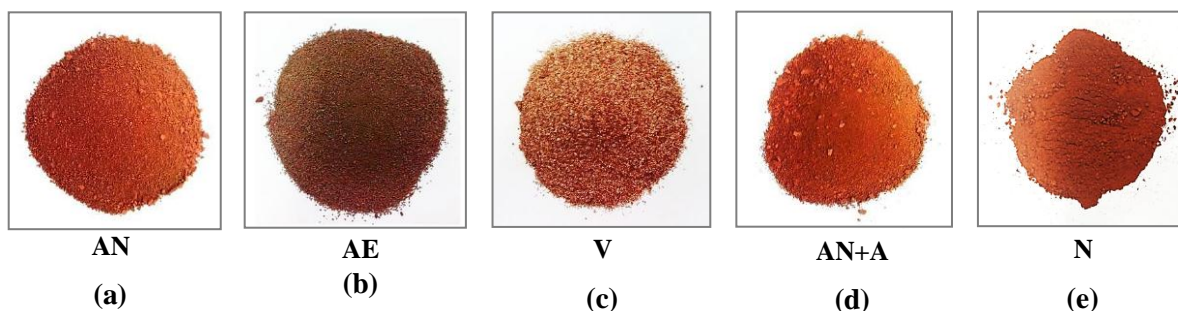


Figura 16. Imagens dos catalisadores após impregnação com Fe

3.7. Técnicas de caracterização

3.7.1. Fluorescência de raios X (ED-FRX)

A fluorescência de raios x foi utilizada para a identificação dos elementos presentes nos materiais suporte, assim como a composição em que eles se encontram. Para esta análise foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios x por energia dispersiva (Thermo Fischer, Scientific) onde o material foi submetido à irradiação de raios X mediante um tubo de Rh com um máximo de 4200 W. Este equipamento conta com quatro colimadores diferentes (0,15 mm, 0,40 mm, 1,00 mm e 2,60 mm) além de dois detectores: cintilação contador (SC) e contador proporcional de vazão (FPC).

3.7.2. Difractometria de raios X (DRX)

Análises por difração de raios x foram feitas em equipamento SIEMENS modelo D5000, DIFFRAC PLUS XRD Commander, com as seguintes especificações: corrente de emissão (30 mA), voltagem de aceleração (40 kV), variação de 2θ (1-70°) e velocidade 0,02°/1s com uso de goniômetro, para medidas de Difractometria em amostras sólidas, com geometria BRAGG – BRENTANO, θ - 2θ , Radiação Cu $K\alpha$, detector de Cintilação e Monocromador de Grafite. A identificação individual das diversas fases presentes nos

catalisadores em cada difratograma foi feita no programa Match 3 Crystallographic versão 3.3 com base de dados estandar COD_20180702.

3.7.3. Espectroscopia de reflectância difusa (ERD)

Os espectros de absorção de cada material foram obtidos no espectrômetro de reflectância (Agilent Technologies, Cary 60 UV-Vis) acoplado a uma fibra ótica que permite a análise de amostras líquidas e sólidas na faixa de 100 a 1200 nm. A banda proibida ("band-gap") de cada material foi calculada pelo gráfico de Tauc, fazendo uso da função de Kubelka-Munk, Eq. (16) (TAUC et al., 1966; WANJUN, 2016).

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

Onde: R= Reflectância em cada comprimento de onda (200-800 nm); KM (R) = Função de Kubelka-Munk.

3.7.4. Espectrometria de absorção no ultravioleta-visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR)

Para a identificação da composição mineralógica, tipo de estrutura e presença de umidade em composições heterogêneas das frações argila e nontronita, foram analisados os espectros de reflectância através da presença ou ausência de concavidade, inclinação e profundidade de bandas, fazendo uso de um espectrofotômetro de absorção na região do UV/Vis/NIR, modelo: Lambda 1050 da Perkin Elmer, com monocromador de duplo feixe, lâmpadas pré-alinhadas halogênas (tungstênio e deutério), faixa espectral total: 190 a 3300 nm, faixa fotométrica (UV/Vis/NIR): 0,0002 a 8A e largura de banda espectral: 0,05 nm – 5 nm UV/Vis e 0,2 nm – 20 nm NIR.

3.7.5. Determinação da área superficial específica (BET)

Para a determinação da área superficial específica, volume, e área de microporo foi utilizado o equipamento ASAP2010-Micromeritics, com transdutores de baixas ($p < 10$ mm Hg) e altas ($10 < p < 1000$ mm Hg) pressões, acoplado a uma bomba molecular extra. Para a eliminação de diversos tipos de impurezas presentes na superfície do catalisador, todas as

amostras foram submetidas preliminarmente a um tratamento a 100 °C sob vácuo (10-3 mm Hg) por 12 horas.

3.7.6. Microscopia eletrônica de varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) com Espectrômetro de Raios X por energia dispersiva (EDS)

Para determinar a morfologia dos catalisadores, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, marca JEOL, modelo 7500F de 2,00 kV, acoplado a um microanalisador de composição química elementar por energia dispersiva (EDS) As micrografias foram registradas com aumentos entre 10.000 – 100.000 vezes.

3.7.7. Determinação de Potencial Zeta (PZ)

Esta análise foi realizada para a determinação da carga eletrostática prevalente de cada catalisador de acordo com a variação do pH da solução; com auxílio de um analisador de potencial zeta (Malvern Zetasizer Nano ZS) com espalhamento de luz eletroforética, faixa de medição: 3,8 nm a 100 micra (diâmetro) e potência 100 VA.

3.8. Planejamento fatorial para avaliação da eficiência do reator LED

Para avaliar a eficiência do fotoreator, foi realizado um planejamento fatorial 2⁴, utilizando o software Microsoft Excel® junto com o complemento Action 2.9. Este planejamento é composto por dois níveis: (+/-) e quatro fatores: 1. Tipo de barra magnética, (sendo avaliados os efeitos de formas diferentes, uma barra lisa com anel, e outra em forma de estrela circular; 2. Presença ou ausência de chicanas; 3. Velocidade de rotação média e alta (500 e 1100 rpm); 4. Irradiância: 4,5 e 18,0 W/m², valores medidos com auxílio de um radiômetro PMA 2100 Solar Light Co e utilizando o sistema de irradiação 5 LED-UV (370 ± 10 nm e 0.6 W). Foi utilizada como variável resposta a porcentagem de degradação do antibiótico STZ após 60 min mediada pelo rejeito de mineração de ferro como catalisador.

3.9. Experimentos de degradação com dispositivos LED

Todos os experimentos de degradação foram realizados no reator descrito no item 3.4. Nos experimentos preliminares para avaliação dos cinco catalisadores (AN, AN+A, V, AE e N) foram adotadas as seguintes condições experimentais: dosagem de catalisador 0,5 e 1,0 g L⁻¹, concentração de STZ 150 µg L⁻¹, concentração de peróxido de hidrogênio 1,5 mmol L⁻¹ a pH 3,0. Inicialmente foi ajustado o pH da solução e adicionado o catalisador até atingir uma

mistura homogênea. Após 1 min, foi adicionado o peróxido de hidrogênio e tomada a primeira alíquota de 15 mL no tempo inicial. O reator foi fechado, as lâmpadas ligadas, e foram tomadas alíquotas em tempos predeterminados até um máximo de 240 min. Destas alíquotas, 5 mL foram utilizadas na determinação de ferro solúvel total, 5 mL para determinação de peróxido de hidrogênio residual e 5 mL na determinação da concentração de STZ por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD).

Todas as alíquotas foram filtradas através de uma membrana Nylon (NY) com 0,45 µm para separar o catalisador, condicionando-se previamente com água deionizada. Antes das análises por CLAE-DAD, com o objetivo de interromper a reação pela decomposição do peróxido de hidrogênio residual, a cada alíquota de 5 mL foram adicionados 200 µL da enzima catalase bovina 0,04 g L⁻¹ após ajuste e verificação do pH 6-8 com solução 0,1 mol L⁻¹ NaOH para evitar desnaturação. Posteriormente foram deixados em repouso por 10 min, filtrados e analisados.

Para a avaliação da eficiência do reator foram utilizadas as seguintes condições experimentais: dosagem de catalisador (rejeito de mineiro): 0,3 g L⁻¹ concentração de STZ 100 µg L⁻¹, peróxido de hidrogênio 1.0 mmol L⁻¹ e pH 2,5. O procedimento experimental utilizado foi o mesmo, variando-se unicamente os tempos de retirada das alíquotas em 10, 20, 40 e 60 min.

Para os experimentos de degradação de STZ e de cefalexina (CFX) simultaneamente, foram usadas concentrações iniciais de 150 µg L⁻¹ de cada fármaco (0,58 e 0,43 µmol L⁻¹ STZ e CFX respectivamente) e os mesmos procedimentos de análise mencionados nesta seção.

3.9.1. Experimentos de degradação sob radiação solar

Os experimentos sob radiação solar foram realizados no mês de dezembro em Araraquara (latitude: 21° 47' 40" S; longitude: 48° 10' 32" O; altitude: 664 m) no período das 11:00 às 13:00 h, com céu claro no mesmo reator porém sem a tampa para irradiação superior, análoga ao reator com LED. Os catalisadores usados foram AN+A 49% Fe e N 45% Fe, ambos calcinados a 600 °C sob as condições experimentais: pH: 3,0, dosagem 0,5 g L⁻¹, [H₂O₂]: 1,5 mmol L⁻¹, [STZ]: 150 µg L⁻¹, volume 300 mL e agitação: 1100 rpm.

A irradiância e a dose de energia solar acumulada durante os experimentos foram medidas com um radiômetro PMA 2100 Solar Light Co com um sensor na região UVA (320-400 nm) (Tabela 7). Os mesmos procedimentos e análises experimentais relatados no item 3.9 foram realizados após retirada das alíquotas.

Tabela 7. Dose de energia UVA solar acumulada durante 90 min de exposição no mês de dezembro

Tempo (min)	Dose UV (KJ*m⁻²)
0	0,000
5	10,490
10	21,085
20	42,608
40	86,167
60	130,57
90	197,06

3.9.2. Experimento de reuso dos catalisadores

Para os catalisadores com maior atividade catalítica AN+A 49% Fe e N 45% Fe foram realizados experimentos com 5 ciclos de reuso, nas mesmas condições experimentais iniciais (item 3.9). Foram tomadas alíquotas de 5 mL nos tempos 0 e 90 min de cada ciclo. Cada alíquota foi centrifugada durante 2 min a 4000 rpm. Após separação, a cada alíquota de 3 mL eram adicionados 200 µL de catalase e analisados por CLAE-DAD. O volume restante (2 mL) da alíquota com catalisador foi agitado vigorosamente e incorporado na solução de degradação.

Depois de finalizado cada ciclo de reuso, o catalisador foi separado por filtração a vácuo, lavado com água deionizada, secado a 90 °C por 30 min. Sendo posteriormente suspenso em nova solução de STZ e restabelecidas as concentrações iniciais.

3.10. Análises Químicas

3.10.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD)

A determinação da concentração dos fármacos STZ e CFX foi realizada usando um equipamento Shimadzu LC-20AT com detector de arranjo de diodos (DAD) SPD-M20A, coluna de fase reversa C-18 (250 mm x 4.60 mm x 5 µm) Phenomenex, com vazão de 1.0 mL min⁻¹, volume de injeção de 50 µL, modo isocrático de temperatura de eluição 40,0 °C. Para o STZ foi usada a fase móvel ácido acético 0.1% (v/v) / metanol (85:15), com detecção em 284 nm. Para a determinação simultânea de STZ e CFX foi usada a mesma fase móvel (80:20), com detecção em 260 nm. Com curvas analíticas: $Y_{STZ} = -427 + 225X$ com LD 4,8 e LQ 16,0 µg L⁻¹, tempo de retenção (t_r) 10,7 ± 0,05 min e $Y_{CFX} = -322 + 55X$ com LD 12,0 e LQ 37,0 µg L⁻¹, tempo de retenção (t_r) 9,43 ± 0,05 min.

3.10.2. Determinação de radicais hidroxila

A geração de radicais hidroxila foi estimada mediante a geração do composto fluorescente 7-hidroxicoumarina, produto da reação dos radicais com coumarina Eq (17) (MAEZONO et al. 2011).



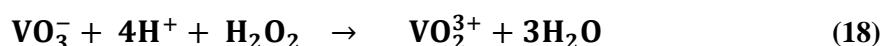
O produto fluorescente foi quantificado por cromatografia líquida de alta eficiência nas condições cromatográficas: Coluna Luna C18, volume de injeção 20 µL, vazão de 0,8 mL/min, fase móvel metanol/água (40:60), detector de fluorescência com comprimento de onda de excitação $\lambda = 332$ nm e de emissão $\lambda = 456$ nm. Experimentalmente foi realizada uma solução 1,0 mmol L⁻¹ de coumarina e realizou-se o experimento como mencionado no item 3.9 substituindo o STZ pela coumarina. Para a sua determinação foi construída uma curva analítica $Y = 524990,2 * X + 435,7$ com LD 0,004 e LQ 0,015 µmol L⁻¹.

3.10.3. Determinação de ferro solúvel total

A quantificação de ferro solúvel foi monitorada pelo método espectrofotométrico (espectrofotômetro Shimadzu UV mini-1240) baseado na reação entre os íons ferrosos e 1,10-fenantrolina, originando como produto desta reação um complexo de cor vermelha muito estável com absorção em 510 nm (SANDELL, 1959). Para a determinação de íon ferroso, foram retirados 5 mL da solução e filtrados em um membrana de nylon 0,45 µm. Posteriormente, foi adicionado 1 mL de acetato de sódio (1,2 mol L⁻¹) e 1 mL de 1,10-fenatrolina (5 mmol L⁻¹), completado o volume com água deionizada para 10 mL e aguardado pelo menos 10 min para a completa reação. Para a determinação de ferro solúvel total foi realizado o mesmo procedimento mencionando anteriormente, porém com adição de 1 mL de hidroxilamina (0,29 mol L⁻¹) para a redução de ferro (III) e completando o volume a 10 mL. Para a determinação da concentração de ferro total foi construída uma curva analítica $Y = -0,0121 + 0,0116 * X$ e LD 3,15 e LQ 10,5 µmol L⁻¹.

3.10.4. Determinação de peróxido de hidrogênio residual

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio residual foi baseada na reação entre o H₂O₂ com metavanadato de amônio Eq. (18) (NOGUEIRA et al., 2005).



Experimentalmente foi tomada uma alíquota de 5 ml da solução, filtrada em uma membrana de NY 0,45 µm. Está alíquota foi transferida a um balão volumétrico de 10 mL que continha previamente 1 mL de metavanadato de amônio (6,2 mmol L⁻¹). Após completado o volume, a absorbância em 450 nm foi medida e comparada a uma curva analítica $Y = 0,237 * X + 0,0021$ com LD 0,16 e LQ 0,50 mmol L⁻¹.

3.11. Extração em fase sólida (EFS)

A EFS foi realizada antes das análises por LC-MS/MS para pré-concentração de STZ e eliminação de possíveis interferentes. Foram utilizados cartuchos Oasis HLB (60 mg e 5 mL) (Waters, Milford, MA, USA) e equipamento SPE vacuum manifold, Phenomenex aho-6023. Este conjunto foi auxiliado por uma bomba a vácuo Tecnal TE-58.

Os cartuchos foram inicialmente condicionados com 5 mL de metanol, posterior adição de 5 mL de água e 5 mL de cada alíquota (pH 3,0). Posteriormente o cartucho foi seco por 20 min seguido de eluição com 5 mL de metanol. Após a eluição as amostras foram secadas com N₂ e ressuspensas em 0,5 mL de água deionizada.

3.12. Determinação dos produtos de degradação do STZ por LC-MS/MS

Para a separação cromatográfica foi utilizado um equipamento da Agilent 1200 Series, autosampler 1200 Series, com detector DAD 1260, bomba quaternaria 1200, e forno para coluna 1200 Series acoplado ao espectrômetro de massas. Coluna: Shim-Pack CLC ODS (250 x 4.6mm) 5 µm. As demais condições cromatográficas foram mencionadas no item 3.10.1.

Foi utilizado um espectrômetro de massas 3200 QTRAP (quadrupolo – ion trap linear), AB Sciex Ionização por electrospray (Turbo Ion Spray) no modo positivo. Parâmetros da fonte de ionização no modo positivo: Ion Spray: 5500 V, Curtain Gas: 15 psi, Temperatura: 650 °C, Gas 1: 50 psi, Gas 2: 50 psi, Interface heater: ON. Os demais parâmetros de ionização e fragmentação foram ajustados automaticamente através da infusão direta de 1 ppm do composto padrão: STZ nas condições para a utilização do software LightSight, AB Sciex.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectro de emissão das fontes de irradiação LED UV-Vis e medição actinométrica

Os espectros de emissão das fontes de irradiação LED mostraram picos estreitos no comprimento de onda 370 ± 10 nm que correspondem à faixa UVA e 460 ± 20 nm característico da faixa visível (espectro azul) (Figura 17).

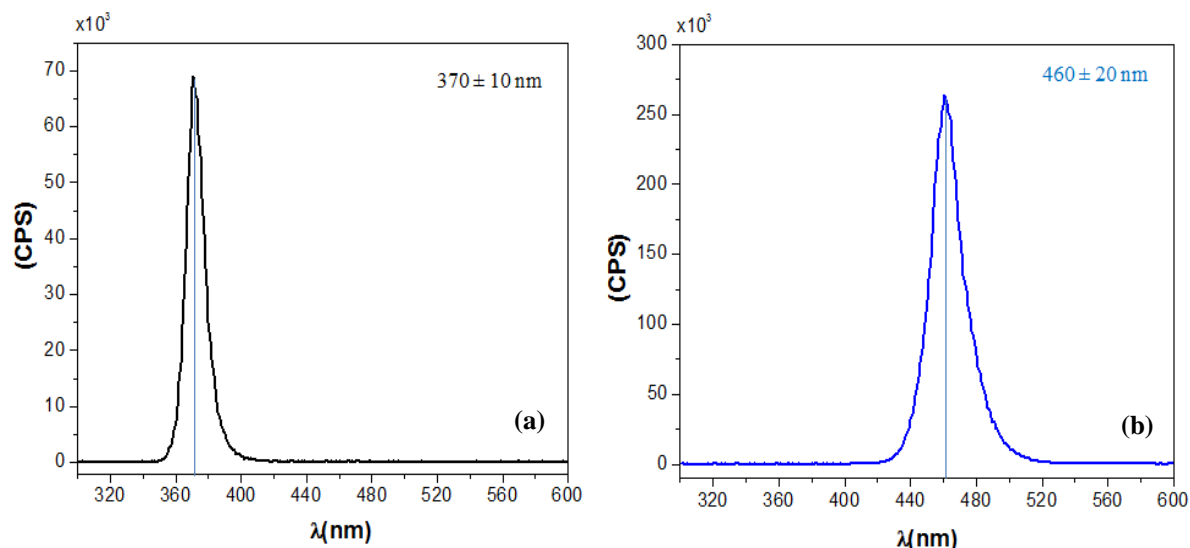


Figura 17. Espectro de emissão dos dispositivos (a) LED-UV e (b) LED-Vis.

Na Figura 18 é mostrado no eixo y o quociente entre o número de mols de Fe^{2+} gerado durante irradiação de ferrioxalato e o valor de rendimento quântico ($\Phi = 1,21$ a 370 nm e $\Phi = 0,92$ a 460 nm) em função do tempo de irradiação, onde a inclinação da reta corresponde ao valor de fluxo de fótons absorvidos (N_f) para cada sistema (Einstein/s).

De acordo com os resultados, o maior fluxo de fótons foi obtido com os dispositivos 10-LED-UV (1,2 W), seguido de 21-LED-Vis (1,3 W), com valores muito próximos. Quando comparados os valores de N_f atingidos pelos diferentes sistemas de irradiação (Fluorescência vs LED) é possível observar que os dispositivos LED apresentaram um maior fluxo de fótons, com valores 1,5, 4,0 e 4,5 vezes superiores à fonte lâmpada de fluorescência UV (Hg-Luz negra), e com potências de funcionamento 50, 25 e 23 vezes inferiores, o que se traduz em baixos consumos energéticos e ausência de aquecimento. Este resultado é interessante, já que devido à alta eficiência na conversão elétrica em luminosa destes dispositivos, possibilitam seu uso como sistemas de irradiação em processo como o foto-Fenton heterogêneo.

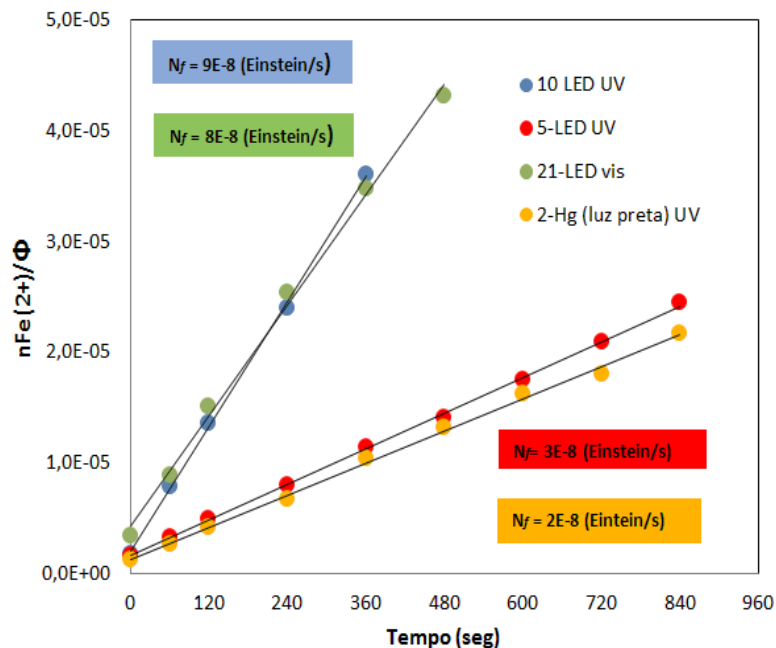


Figura 18. Determinação do fluxo de fótons para 5-LED-UV (0,6 W), 10-LED-UV (1,2 W), 21-LED-Vis (1,3 W) e 2-Hg (Luz preta) UV (30W).

4.2. Avaliação da eficiência do conjunto reator-LED-catalisador

Preliminar à construção e avaliação do reator, foi realizada a determinação do número adimensional de Reynolds (Re), com um valor de 27.700, demonstrando-se que o sistema apresenta um fluxo predominantemente turbulento em que o uso de chicanas (defletores) é conveniente para eliminar o vórtice presente no meio de reação e melhorar assim a dispersão do fluido no reator. O número de Reynolds também permite relacionar a influência entre as forças de inércia com as forças de viscosidade do fluido, cujos efeitos em elevados valores podem ser considerados desprezíveis devido ao sistema ser considerado de baixa viscosidade (McCABE, 1995).

Com o objetivo de avaliar a eficiência do reator no processo foto-Fenton heterogêneo foi realizado um planejamento fatorial 2^4 , composto por dois níveis (+/-) e quatro fatores (Tabela 8). Como catalisador foi usado o rejeito de mineiro de ferro, previamente estudado no laboratório de processos oxidativos avançados (LaPOA) (AYALA-DURÁN, 2016). Este material apresenta partículas micrométricas (75% <180 μm), área superficial de 26 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e absorção em ampla faixa UV-Vis (200-550 nm). Uma característica interessante deste catalisador é sua composição, com teor de ferro de 25,5%, essencialmente na forma de hematita (Fe_2O_3), e 7,9 % de óxidos de cério (CeO_2), além das suas vantagens econômicas e

ambientais, já que se trata de um material abundante (milhões de toneladas) e sem nenhum uso ou valor comercial (AYALA-DURÁN, 2016). As condições experimentais usadas nesta avaliação do reator foram: resíduo de mineração de ferro 0,3, 1,0 e 1,5 g L⁻¹; H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹; STZ: 100 µg L⁻¹; pH 2,5; 5-LED-UV (370 nm) potência 0,6 W.

Tabela 8. Ordem estatística da realização dos experimentos do planejamento 2⁴, como variável resposta (% degradação).

Experimentos	Barra magnética (1)*	Uso Chicanas (2)*	Rotação (rpm) (3)*	Irradiância (UV-LED) (W/m ²) (4)*	% Degradação (60 min)
1	Estrela (+1)	Sem (-1)	1100 (+1)	18 (+1)	100
2	Liso+anel (-1)	Sem (-1)	500 (-1)	4,5 (-1)	60
3	Estrela (+1)	Com (+1)	500 (-1)	4,5 (-1)	51
4	Estrela (+1)	Com (+1)	1100 (+1)	18 (+1)	100
5	Liso+anel (-1)	Com (+1)	1100 (+1)	4,5 (-1)	100
6	Estrela (+1)	Sem (-1)	1100 (+1)	4,5 (-1)	100
7	Liso+anel (-1)	Sem (-1)	1100 (+1)	18 (+1)	91
8	Liso+anel (-1)	Com (+1)	500 (-1)	4,5 (-1)	69
9	Estrela (+1)	Com (+1)	500 (-1)	18 (+1)	47
10	Liso+anel (-1)	Com (+1)	500 (-1)	18 (+1)	76
11	Liso+anel (-1)	Sem (-1)	1100 (+1)	4,5 (-1)	100
12	Estrela (+1)	Sem (-1)	500 (-1)	18 (+1)	52
13	Estrela (+1)	Sem (-1)	500 (-1)	4,5 (-1)	13
14	Estrela (+1)	Com (+1)	1100 (+1)	4,5 (-1)	79
15	Liso+anel (-1)	Com (+1)	1100 (+1)	18 (+1)	100
16	Liso+anel (-1)	Sem (-1)	500 (-1)	18 (+1)	63

Observou-se que as diferentes condições aplicadas resultaram em grande variação da degradação de STZ, de 13 ± 3% (barra de agitação: estrela, sem deflectores, 500 rpm, 4,5 W m⁻²) para 100%. De acordo com os resultados obtidos no planejamento 2⁴, foi possível gerar um gráfico de Pareto (Figura 19), que mostrou que a velocidade de rotação é o parâmetro de maior influência, dentro dos níveis testados, resultando na degradação de STZ acima de 79% para uma velocidade de rotação de 1100 rpm (nível +1), seguida pelo efeito resultante do tipo de barra magnética utilizada. No entanto, para este segundo parâmetro, o valor negativo (-2,97693) indica que o uso preferencialmente da barra lisa com anel central apresentaria um melhor efeito na degradação da STZ quando comparado com barra em forma de estrela. Finalmente, o gráfico de Pareto também confirma que a presença de defletores e o aumento da

irradiância de 4,5 (-1) a 18,0 Wm⁻² (+1) não têm efeitos significativos sobre a degradação. No caso da irradiância, a baixa influência pode estar relacionada às características do material que apresenta alta atividade catalítica na ausência de irradiação (Fenton heterogêneo) (AYALA-DURÁN, 2016). É importante mencionar que o resíduo possui baixa capacidade de adsorção levando a menos de 5% de remoção de STZ no escuro e na ausência de peróxido de hidrogênio (AYALA-DURÁN, 2016). No caso do uso de defletores, sua baixa influência na degradação pode estar relacionada à baixa dosagem de catalisador utilizada (0,3 g L⁻¹) ou também que o uso de chicanas apresenta um baixo efeito em reator de pequena escala.

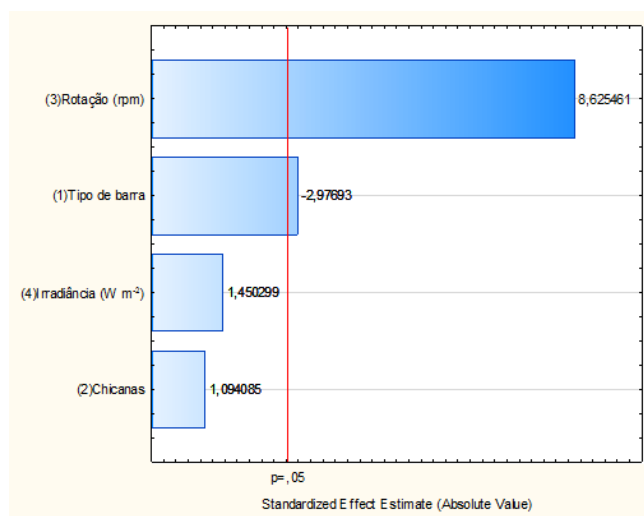


Figura 19. Gráfico de Pareto para o planejamento 2⁴

Ao analisar o efeito da velocidade de rotação, observou-se que a 1100 rpm, a degradação de STZ variou de 79% a > 96% nos 8 experimentos e a concentração de STZ ficou abaixo do limite de detecção (4,0 µg L⁻¹) após 60 min em 6 experimentos (Figura. 20a). Por outro lado, a degradação foi consideravelmente menor a uma velocidade de rotação de 500 rpm, alcançando entre 13 e 76% da degradação de STZ (Figura 20b). Estes resultados indicam que o controle de agitação é muito importante para atingir uma degradação eficiente.

Um ponto importante em relação ao efeito da velocidade de rotação é entender a relação que existe entre este parâmetro e as forças envolvidas em um processo de mistura, como por exemplo, a força de bombeamento que corresponde à quantidade de material disperso pelo impulsor no sistema, que depende da velocidade de rotação e o diâmetro do impulsor utilizado. Portanto, com um aumento na velocidade de rotação, é possível alcançar um equilíbrio dinâmico no processo, que foi obtido experimentalmente a 1100 rpm. Devido a esta mesma força, a escolha de um impulsor como barra lisa com anel central pode gerar um fluxo axial (como observado experimentalmente) no sistema de reação, resultando em menor

consumo de energia e dispersão uniforme do catalisador no volume da mistura. A obtenção de uma rotação eficiente (1100 rpm) também proporciona alto contato na interface e uma melhor resposta de degradação (HASHIMOTO et al., 2011; QI et al., 2015). Sendo que o fluido dentro do reator apresentou um regime de tipo turbulento, os mecanismos de distribuição favorecem altos gradientes de concentração, especialmente em torno do rotor, facilitando uma mistura muito mais rápida quando comparada a um regime laminar (QI et al., 2015).

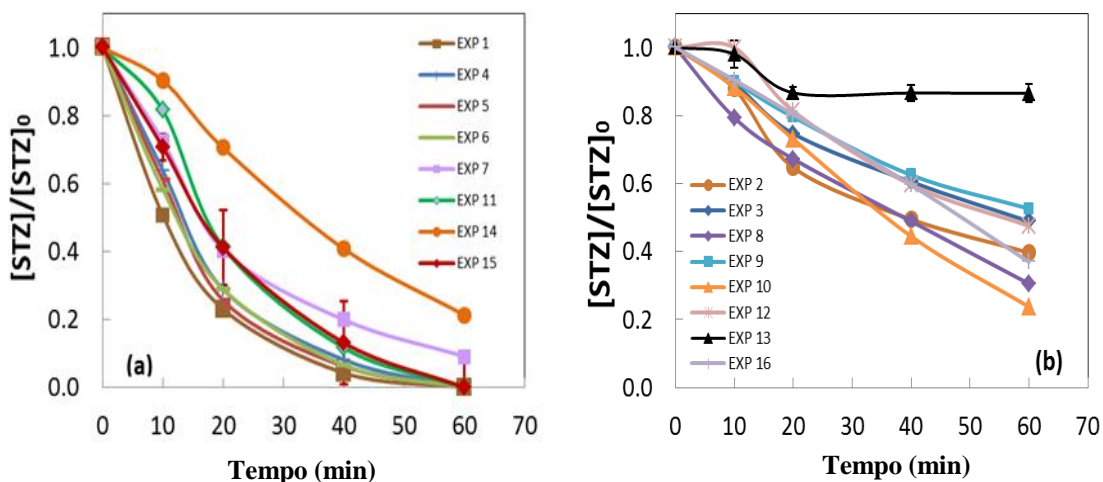


Figura 20. Efeito da velocidade de rotação na degradação de STZ. (a) 1100 rpm, (b) 500 rpm. **Condições experimentais:** resíduo de mineração de ferro $0,3 \text{ g L}^{-1}$; H_2O_2 : $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; STZ $100 \mu\text{g L}^{-1}$; pH 2,5; 5-LED-UV (370 nm) potência 0,6 W. Outras condições para os diferentes experimentos de acordo com a Tabela 8.

O aumento da dosagem do resíduo de mineração de ferro de $0,3$ para $1,0 \text{ g L}^{-1}$ sob as condições de experimento 15 (Tabela 8) promoveu aumento na taxa de degradação, reduzindo o tempo para atingir concentrações abaixo do limite de detecção de 60 min a 40 min (Figura 21a). Um aumento na dose do catalisador para $1,5 \text{ g L}^{-1}$ prejudicou o processo de degradação, possivelmente pela agregação das partículas do catalisador ou devido à limitação da transmissão de luz no meio reacional. Efeitos semelhantes foram observados em outras investigações, e podem ser atribuídos à redução da penetração da radiação UV na solução (JI et al., 2011; ZHONG et al., 2012).

Quando avaliado o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio nos diferentes experimentos todos mostraram baixo consumo de 5 a $23 \pm 7\%$ (Figura 21b e 22b). Alguns autores relatam que a produção de radicais hidroxilas em processos Fenton heterogêneo está diretamente relacionada à concentração de peróxido de hidrogênio presente em meio aquoso, enquanto sua baixa interação com a superfície do material de ferro pode limitar a geração de radical $\text{HO}\cdot$ (KWAN et al., 2003).

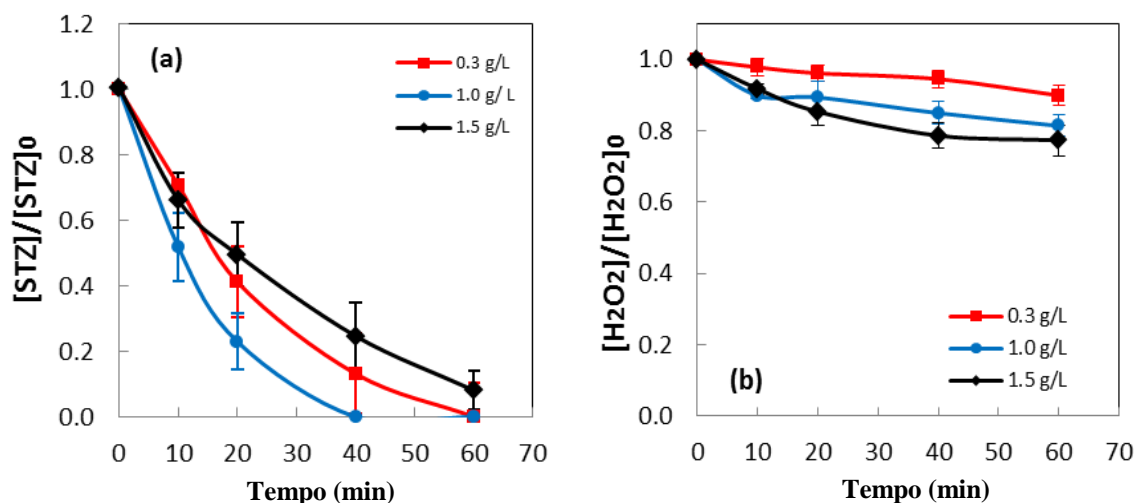


Figura 21. (a) Efeito da dose de resíduos de mineração de ferro na degradação de STZ e (b) consumo de peróxido de hidrogênio. **Condições experimentais:** H_2O_2 : $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; STZ $100 \mu\text{g L}^{-1}$; pH 2,5; velocidade de rotação: 1100 rpm, com chicanas, 5-LED-UV (370 nm) potência 0,6 W.

Devido aos valores de irradiação testados não apresentarem diferenças significativas como observado no gráfico de Pareto, foi realizado um experimento comparativo usando três tipos de lâmpadas, com diferentes potências e emissões (5 LED UV 370 nm com 0,6 W; 21 LED Vis 460 nm com 1,3 W e 2 Hg-UV luz negra com 30 W) aplicada nas condições do Experimento 15 (Figura 22a). Os resultados mostraram que estas fontes de irradiação produzem degradações equivalentes considerando os seus desvios experimentais apesar de possuir diferentes potências de funcionamento (50 e 23 vezes menores quando utilizada a tecnologia LED UV-Vis), o que demonstra as vantagens da tecnologia LED como fonte de irradiação. Por outro lado quando avaliado o controle no escuro foi verificado que o catalisador apresentou altos rendimentos mesmo em ausência de luz o que explicaria a irradiação ser um parâmetro não significativo para a degradação do STZ neste estudo, como observado no gráfico de Pareto (Figura 19).

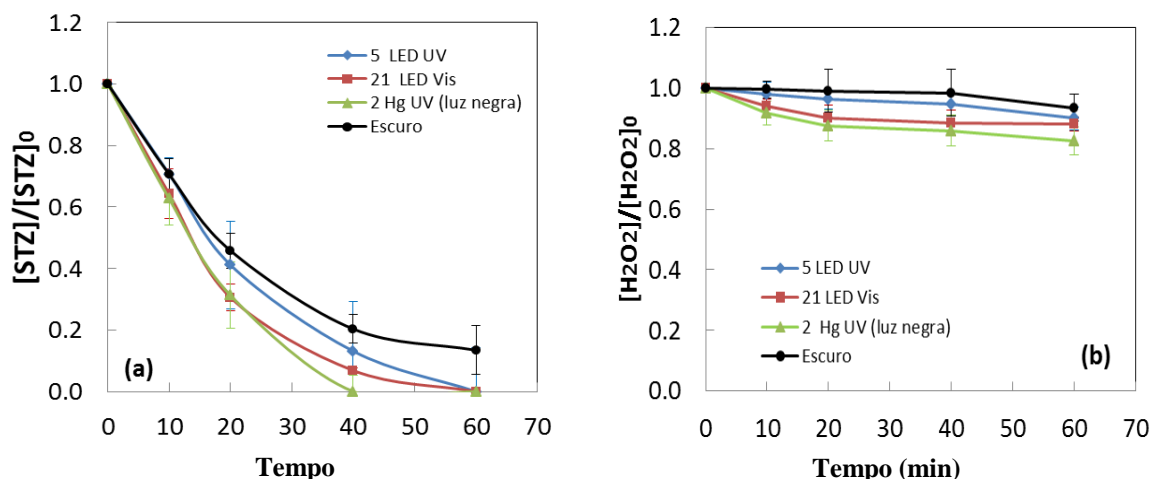


Figura 22. (a) Efeito da fonte de radiação na degradação de STZ e **(b)** consumo de peróxido de hidrogênio. **Condições experimentais:** resíduo de mineração de ferro com $0,3 \text{ g L}^{-1}$; H_2O_2 : $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; STZ $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; pH 2,5; velocidade de rotação: 1100 rpm; com chicanas.

No entanto, quando comparado o consumo de energia elétrica (E_{EO}) para as diferentes fontes de irradiação (Tabela 9), foi verificado que os dispositivos LED UV-Vis apresentam respectivamente, valores 38 e 22 vezes menor quando comparadas com as lâmpadas convencionais Hg-UV (luz negra) oferecendo assim uma alternativa promissora de iluminação de baixo custo para uso na degradação de processo como foto-Fenton heterogêneo.

Tabela 9. Consumo de energia elétrica por ordem (E_{EO})

Tipo Lâmpada	Potência (W)	E_{EO} ($\text{kW} \cdot \text{h m}^{-3} \text{ order}^{-1}$)
2 Hg-UV (Luz negra)	30	50
21 LED-Vis	1,3	2,3
5 LED-UV	0,6	1,3

A avaliação do conjunto (reator-lâmpada-catalisador) mostrou que a velocidade de rotação (agitação) tem a maior influência na determinação da eficiência do processo foto-Fenton heterogêneo, uma vez que a degradação de STZ foi consideravelmente maior usando rotação de 1100 rpm em comparação com 500 rpm. O tipo de barra magnética (lisa com anel central ou em forma de estrela) também desempenhou um papel importante, onde a barra lisa com anel central promove uma dispersão adequada do material e um melhor contato do

catalisador com o meio aquoso, resultando em melhor degradação de STZ sob condições idênticas. Esses parâmetros raramente são avaliados em processos de degradação heterogênea (por serem considerados óbvios), porém sua otimização mostrou que podem trazer melhorias significativas na eficiência de degradação. O uso da radiação com dispositivos LED UV e LED-Vis combinada com o resíduo de mineração como catalisador mostrou ser um sistema econômico e eficiente no processo foto-Fenton heterogêneo para a degradação de STZ, diminuindo sua concentração para níveis abaixo do limite de detecção (LD) com baixo consumo de energia e flexibilidade em relação à irradiação convencional Hg-UV (luz negra), além de ser um sistema ambientalmente benéfico e com potencial para o tratamento de efluentes.

4.3. Impregnação dos suportes de argila com ferro

Todos os materiais de suporte foram preparados nas mesmas condições, homogeneizados a tamanhos $< 180 \mu\text{m}$ e foram submetidos a diversas condições de impregnação como: concentrações de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ($0,03$ e $0,45 \text{ mol L}^{-1}$) e pH $0,6$ (da solução) e $5,0$ para avaliar as condições que propiciam uma melhor incorporação de ferro e finalmente comparar suas atividades catalíticas. Todas as condições experimentais, assim como as % de Fe incorporado nos materiais são mostradas na Tabela 10 e na Figura 23.

As porcentagens de ferro incorporado em meio fortemente ácido (pH $0,6$) e $0,03 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$ foram baixas, entre $0,6\%$ e $1,1\%$. Sendo a AN e AN+A os materiais que apresentaram maiores porcentagens de incorporação de Fe de $1,1$ e $1,0 \%$ (m/m) respectivamente. Os valores de argila expandida e vermiculita de $0,8$ e $0,6 \%$ mostram porcentagens inferiores às obtidas por GONZÁLEZ-BAHAMÓN et al., (2011) que mostraram 7% de incorporação sobre suportes de argila bentonita.

Os materiais previamente impregnados, passaram por um processo de re-impregnação nas mesmas condições. O processo de re-impregnação não foi favorecido, mostrando baixas porcentagens de ferro incorporado, entre $0,2\%$ e $0,5\%$, para os catalisadores V e AN+A. No caso dos outros catalisadores (AN e AE), foi verificado um aumento da massa de ferro em solução ao final do processo de impregnação, demonstrando que houve lixiviação do ferro presente no catalisador inicialmente impregnado. Comparando com os resultados de impregnação de González-Bahamón et al., (2011) foram obtidos valores 35% e 14% inferiores aos obtidos neste processo.

Para verificar se era possível atingir uma maior incorporação de ferro nos materiais de suporte (sem previa impregnação de ferro), foi aumentada a concentração da solução de ferro 15 vezes ($0,45 \text{ mol L}^{-1}$) e realizada uma nova impregnação. Esta etapa só foi realizada para os catalisadores AN e AN+A que alcançaram maior incorporação nas etapas preliminares de impregnação e re-impregnação. Os resultados demonstram que para o catalisador AN foram atingidas porcentagens de ferro incorporado onze vezes maiores que as obtidas na primeira impregnação (1,1% Fe), valores 1,7 vezes maiores que os registrados por GONZÁLEZ-BAHAMÓN et al. (2011). Entretanto, o catalisador AN+A apresentou porcentagem de ferro incorporado 7,4 e 4,7 vezes maior quando comparado aos mesmos resultados da impregnação (1,0% Fe) e re-impregnação (1,5% Fe), e equivalente aos registrados por González-Bahamón et al. (2011).

Ainda que estes últimos resultados mostrassem uma melhor incorporação de ferro, o pH 0,6 da solução parece limitar a formação de espécies como $[\text{FeOH}]^{2+}$ (CORNELL, SCHWERTMANN, 2000). Considerando as baixas quantidades de ferro incorporado nos suportes em meio fortemente ácido, o pH da solução de ferro foi aumentado para 5,0 a fim de permitir maior hidrólise e favorecer a impregnação de ferro no material.

A impregnação de ferro em pH 5,0 foi favorecida, resultando em incorporação de 49 e 45% de Fe, além de formação de hematita para a AN+A e N, com valores 6,5 e 6,0 vezes superiores aos obtidos na impregnação anterior (7,4% Fe e pH 0,6), e em torno de 7,0 e 6,4 vezes superiores aos obtidos por González-Bahamón et al., (2011). Além disso, no final do processo foi observado um aumento de massa e os catalisadores apresentaram uma coloração vermelho-sangue semelhante em todas as impregnações realizadas (Figura 23) (CORNELL, SCHWERTMANN, 2000).

Tabela 10. Quantidade de ferro impregnada nos diferentes materiais de suporte

Material	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (mol L ⁻¹)	pH solução	Fe _{total}	m Fe	Fe _{total}	m Fe	m Fe incorporado (mg)	% Fe solução	% Fe material
			Solução inicial	Solução inicial	Solução final	Solução final			
			(μmol L ⁻¹)	(mg)	(μmol L ⁻¹)	(mg)			
			Antes impregnação	Depois impregnação					
AN					60,5	338	109	24	1,1
AE	0,03	0,6	79	447	66,5	363	84	19	0,8
V					67,5	390	57	13	0,6
AN+A					61,5	343	104	23	1,0
AN			69	240	77	269	*	*	*
AE	0,03	0,6	84	291	91	315	*	*	*
V					68	213	23	0,5	0,2
AN+A					62	170	47	0,9	0,5
AN	0,45	0,6	61	4271	42	2909	1362	32	12,0
AN+A					50	3468	803	19	7,4
AN+A	0,46	5,0	68	4765	<LD	<LD	4765	<LD	49
N			57	4033	<LD	<LD	4033	<LD	45

* Sem incorporação de Fe
<LD Incorporação total de Fe

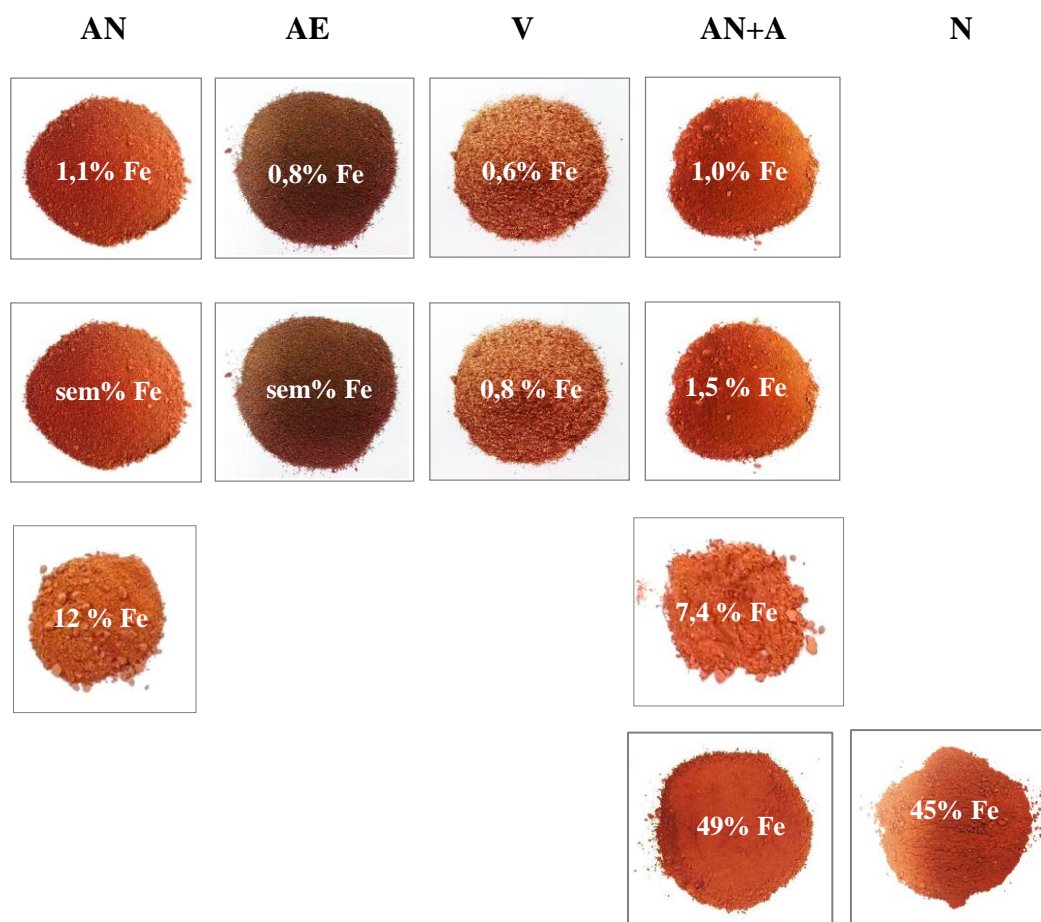


Figura 23. Imagem dos diferentes materiais de suportes obtidas após impregnação com Fe e respectivas quantidades.

4.4. Caracterização dos catalisadores AN+A e N

4.4.1. Fluorescência de raios X (FRX)

Os resultados da composição química das argilas do tipo esmectica estudadas (AN+A e N,) determinados a partir de análise semi-quantitativa, mostraram a presença de alguns óxidos de grande interesse pela sua conhecida atividade catalítica como Fe_2O_3 e TiO_2 (Tabela 11). No caso da argila natural foi determinado um total de 54 óxidos diferentes (Anexo A), a maioria em nível traço. O material possui um alto teor de sílica (SiO_2) que indica a presença de quartzo (Menezes et al., 2008), seguido de alumina (Al_2O_3), que indica a presença de gibsitita (Vieria et al., 2007) ou caulinita (BRITO et al., 2015). Também é possível observar que a razão entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresenta um valor 1,28 o que é indicativo de uma estrutura formada principalmente por silicatos. No caso dos percentuais de Fe_2O_3 , o ferro pode estar presente na forma de goethita ou hematita (VIERIA et al., 2007). Para a nontronita foram determinados

um total de 17 óxidos (Anexo B) com altos teor de SiO₂ e Fe₂O₃ relacionados com quartzo e goethita respectivamente, seguidos de baixos teor de Al₂O₃ relacionado com gibbsite, sendo considerados os demais óxidos traços (CERVINI-SILVA et al., 2018). Quando comparada os teores majoritários e minoritários com outros estudos da nontronita, foram encontrados valores similares para SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃ com 56; 38 e 3,1 (KEELING et al., 2000; CERVINI-SILVA et al., 2018).

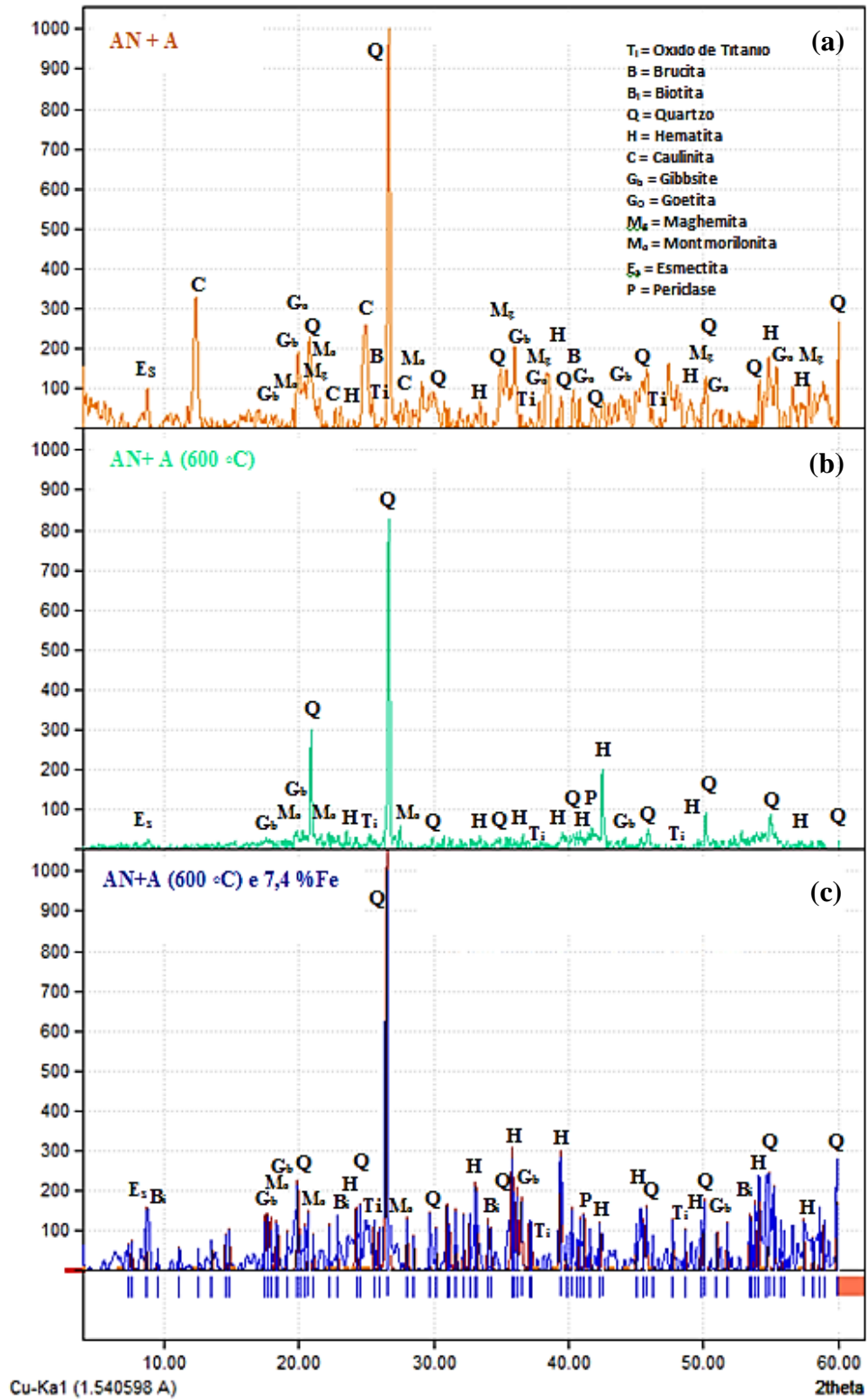
Tabela 11. Resultados da análise por fluorescência de raios X dos materiais de suporte (% m/m)

Amostra	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	K₂O	TiO₂	MgO
AN + A	49,72	38,73	6,77	1,88	1,29	0,72
N	41,50	2,93	42,10	0,10	0,30	0,88

4.4.2. Difractometria de raios X

Os resultados de DRX para os diversos argilominerais mostraram um material com presença de múltiplas fases cristalinas: Quartzo, Caulinita (picos com maior intensidade), Gibsite, Goethita, Maghemita e Hematita (fases que indicam a presença de Fe estrutural) assim como traços de TiO₂ e Brucita (Mg(OH)₂), o que concorda com os resultados obtidos por FRX para os óxidos com maiores intensidades (Figura 24 a, b, c, d). Também foi observada uma reflexão a 60° para os dois matérias que é característico de ordenamento lamelar.

A AN+A (Figura 24a) mostrou padrões clássicos do grupo das smectitas (E_s) em 8,2° assim como a presença de fase montmorilonita em 19, 20 e 21° (BRITO et al., 2015). Os picos de menor intensidade mostram fases em quantidades pequenas ou traços. Por outro lado, a AN+A calcinada a 600 °C (Figura 24b) mostra um difractograma com picos mais definidos e a formação de óxido de ferro em forma de Hematita. A presença da caulinita pode ser confirmada uma vez que após o tratamento térmico a 600 °C ocorre o desaparecimento dos seus picos característicos (possível desidroxilação da estrutura), localizados em 12°, 20° e 36° (Figura 24a, b, c, d) (MACIAS-QUIROGA et al., 2018), assim como a formação da fase Periclase (MgO). Finalmente é possível observar um aumento progressivo nas intensidades da fase hematita devido à incorporação de maior quantidade de ferro após impregnação assim como à transformação das fases de baixa intensidade como a maghemita e goethita após tratamento térmico a 600 °C (Figuras 24c, d).



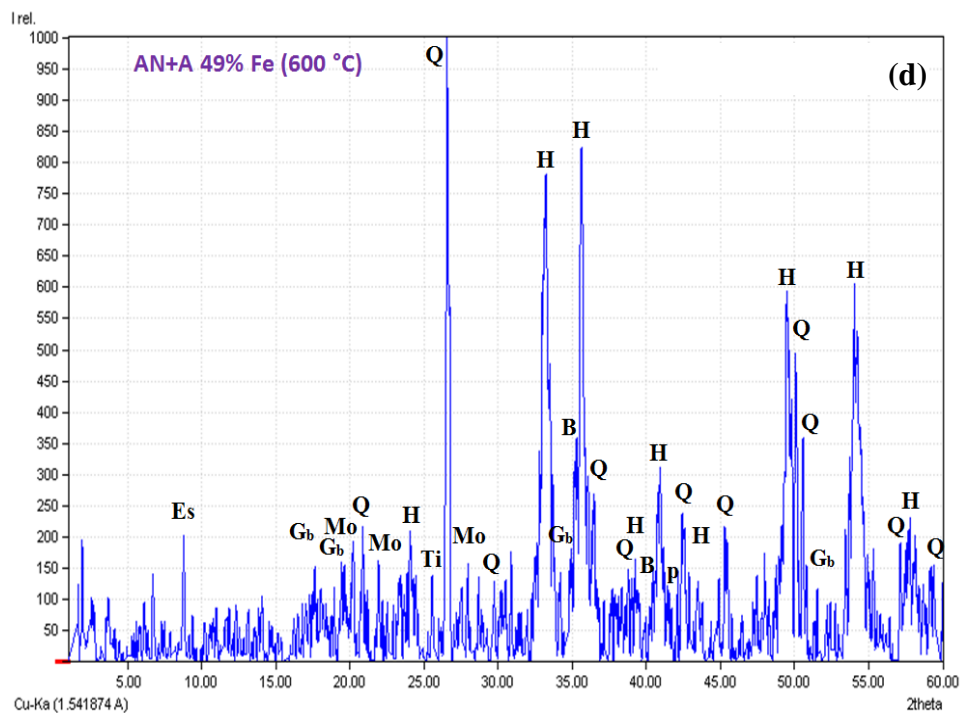


Figura 24. Difratoograma de raios X para: (a) argila natural + amido (sem nenhum tratamento), (b) argila natural + amido 600 °C, (c) argila natural + amido 600 °C e impregnada com 7,4% Fe, (d) argila natural + amido 600 °C e impregnada com 49% Fe.

Os resultados de DRX para as amostras de nontrinta mostraram espectros com menos fases de alta intensidade (Figura 25a, b, c). Entre as majoritárias foram determinados os picos representativos da nontronita (6,6°, 22,8°, 33,8°, 54°, 62° e 72°) e quartzo. Como fases minoritárias foram detectadas a presença de Gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e Goethita que concorda com os resultados de FRX, além dos picos representativos da fase montmorillonita.

Quando a nontronita foi submetida a tratamento térmico foi observado um deslocamento do pico 6,6 para 8,1. Por outro lado, quando foi submetida aos efeitos em conjunto de tratamento térmico e impregnação de ferro, foi observado o desaparecimento deste mesmo pico (Figura 25b). Este comportamento está relacionado com o rearranjo do espaço interlamelar da estrutura cristalina a temperaturas acima de 600 °C (GAVIN e CHEVRIER, 2010). Também foi observada a presença de picos melhor definidos e de maior intensidade da fase Hematita após os processos de tratamento térmico e impregnação de ferro sobre a estrutura, demonstrando a transformação e geração desta última (Figura 25c). Também é possível observar a presença da fase Quartzo devido à sua alta estabilidade a altas temperaturas.

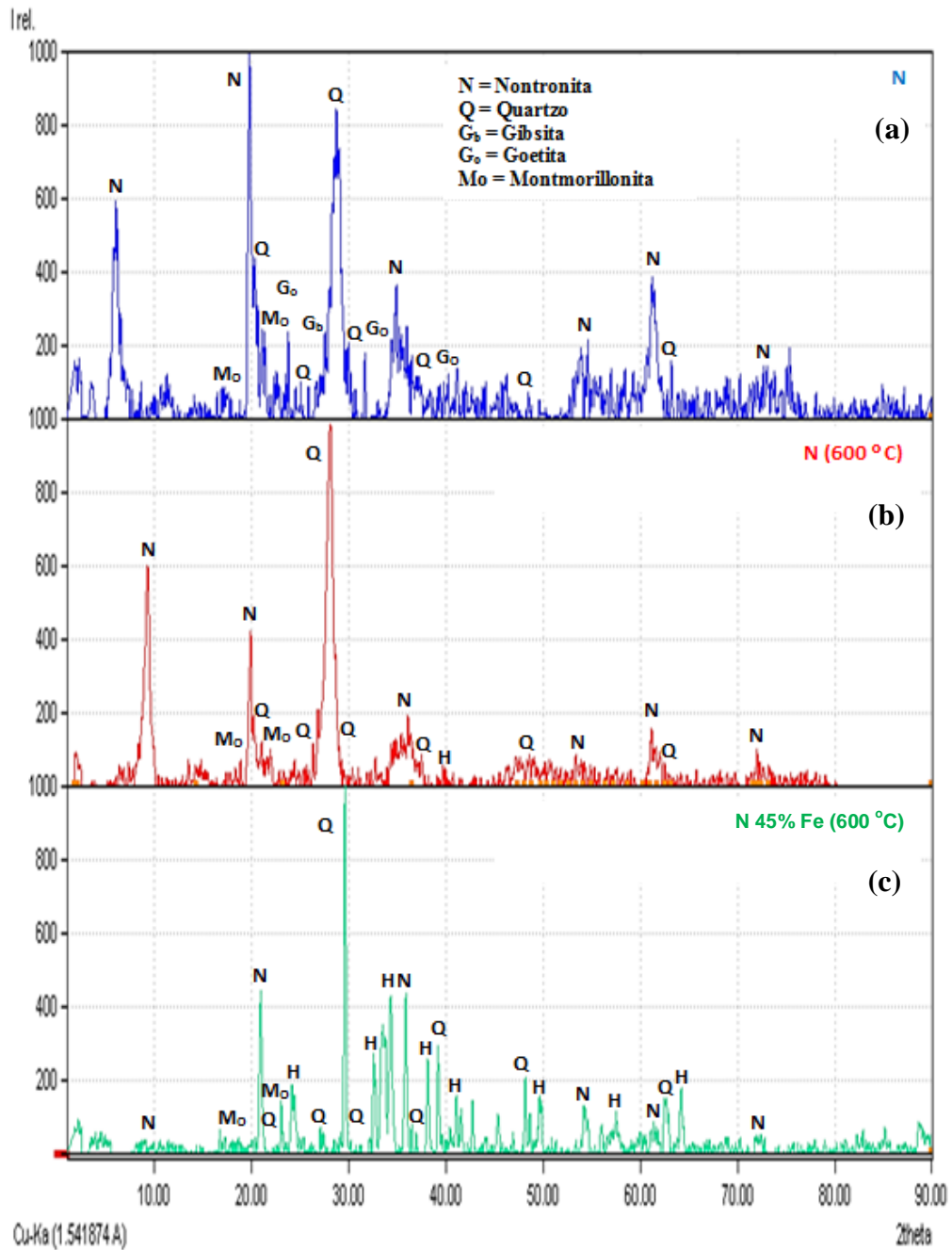


Figura 25. Difratoograma de raios X para: (a) Nontronita(sem nenhum tratamento), (b) Nontronita 600 °C, (c) Nontronita 600 °C e impregnada com 45% Fe e 600 °C.

4.4.3. Espectroscopia de refletância difusa (ERD)

Foi verificado que a AN+A e N em suas diversas condições (Figura 26a e b) apresentam uma alta absorção na faixa UVA e UVB (250 a 390 nm) do espectro eletromagnético, assim como uma absorção menos intensa entre 400 e 570 nm, que correspondem a bandas estreitas do espectro visível (roxo até verde). Este resultado demonstra

que a escolha das fontes de irradiação LED UV e LED-Vis com comprimentos de emissão 370 e 460 nm respectivamente, encontram-se dentro das faixas que permitiram uma boa interação entre a irradiação e o catalisador, o que foi comprovado com os resultados obtidos no processo foto-Fenton heterogêneo.

O valor da Energia da banda proibida ou "band-gap" (E_g) (Figura 26c, d) que representa a energia mínima necessária para excitar e promover a recombinação de elétrons-buraco, mostraram catalisadores com energias semelhantes ($\approx 1,9$ eV), excetuando o catalisador nontronita (3,42 eV) (Figura 26d). Estes resultados são comparáveis com os E_g de alguns óxidos de ferro como hematita (1,9 – 2,3 eV), maghemita (2,0 eV) e goethita (2,1 eV), sendo estas duas últimas espécies termicamente instáveis, podendo ser convertidas em hematita (α -Fe₂O₃) quando submetidas a temperaturas entre 370 – 600 °C). Por outro lado, é possível afirmar que os E_g dos catalisadores obtidos, especialmente aqueles calcinados e impregnados estão relacionados com a formação de hematita (como verificado por DRX) (RUALES-LONFAT et al., 2015; SCHWERTMANN, 2000), assim como a pequena variação no E_g pode estar relacionada com a mudança na simetria da rede cristalina de α -Fe₂O₃ conformada sobre a superfície do suporte catalítico, que está relacionada com a presença de aglomerados amorfos, mesmo quando incorporada uma maior quantidade de ferro (KAMAR et al., 2015). Estes resultados também demonstram que pode existir um efeito sinérgico entre os processos foto-Fento heterogêneo e fotocatalise (este ultimo inferior) devido à pequena presença de semicondutores na composição dos catalisadores, especialmente associado a óxidos como TiO₂, CeO₂, V₂O₅ (WANG et al, 2012).

No caso da nontronita foi possível verificar que quando submetido aos processos de tratamento térmicos e impregnação de Fe houve uma diminuição significativa da banda proibida (Figura 26d). Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da densidade eletrônica em torno do Fe devido à sua incorporação ou substituição de cátions, como por exemplo, Al³⁺ na estrutura tetraédrica do argilomineral após o processo de impregnação mantendo assim uma estrutura cristalina melhor definida (como observado nos MEV, Figura 31 a-d) (LIU et al., 2014; BOUAZIZI et al., 2016).

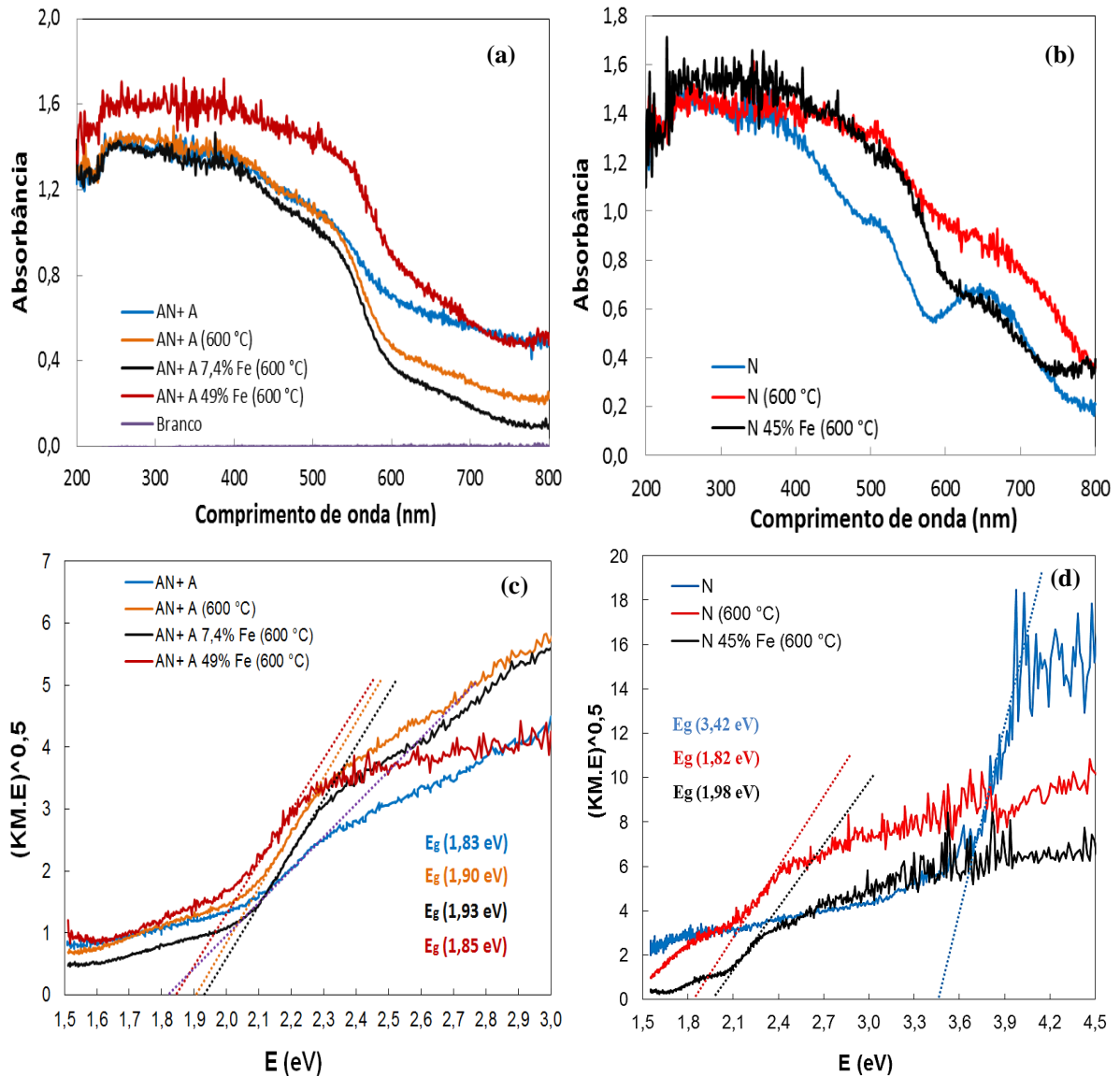


Figura 26. Espectros de absorção (a) argila natural + amido (b) nontronita e determinação de energia de band-gap (E_g) (c) argila natural + amido (d) nontronita.

4.4.4. Espectrometria de absorção no ultravioleta-visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR)

Os espectros de reflectância na região UV-Vis-Infravermelho próximo, foram graficados de acordo com o fator de refletância que é o valor de refletância dividido por 100, em função do comprimento de onda para a AN+A e N nas diversas condições de estudo (Figura 27a, b). Os resultados mostraram bandas específicas resultantes das interações eletrônicas e vibracionais dos átomos ou moléculas constituintes dos catalisadores a comprimentos de ondas específicos, sendo observada a presença de óxidos de ferro

representada pela inflexão da curva entre 450-600 nm e 800-1000 nm com bandas características em 476-493, 650 e 900-930 nm para Goethita (G_o) e 521-565 e 845-870 nm para a Hematita (H) (MORRIS et al., 1985; DEMATTÊ et al., 2015). Também foram atribuídas as bandas 1400 e 1900 nm a vibrações moleculares do grupo OH da H_2O , assim como a presença de uma larga concavidade característica de minerais com formação 2:1 como a montmorilonita com banda em 1900 nm e presença de Gibsita (Gb) na banda 2260 nm (DEMATTÊ et al., 2015).

Quando os materiais foram submetidos a tratamento térmico (600 °C) e impregnação de ferro é apreciável a formação de uma concavidade mais acentuada na faixa 800-1000 nm que indica preferencialmente a formação de cristais de Hematita. Também foi observada a diminuição da intensidade do pico em 1400 nm referente a perda de H_2O intersticial, diminuição e reordenamento estrutural de OH em 1400 e 1900 nm, assim como a diminuição ou perda da banda Gb devida à desidroxilação do $Al(OH)_3$, resultados que estão coerentes com os mostrados na análise de DRX para essas mesmas condições (DEMATTÊ et al., 2015).

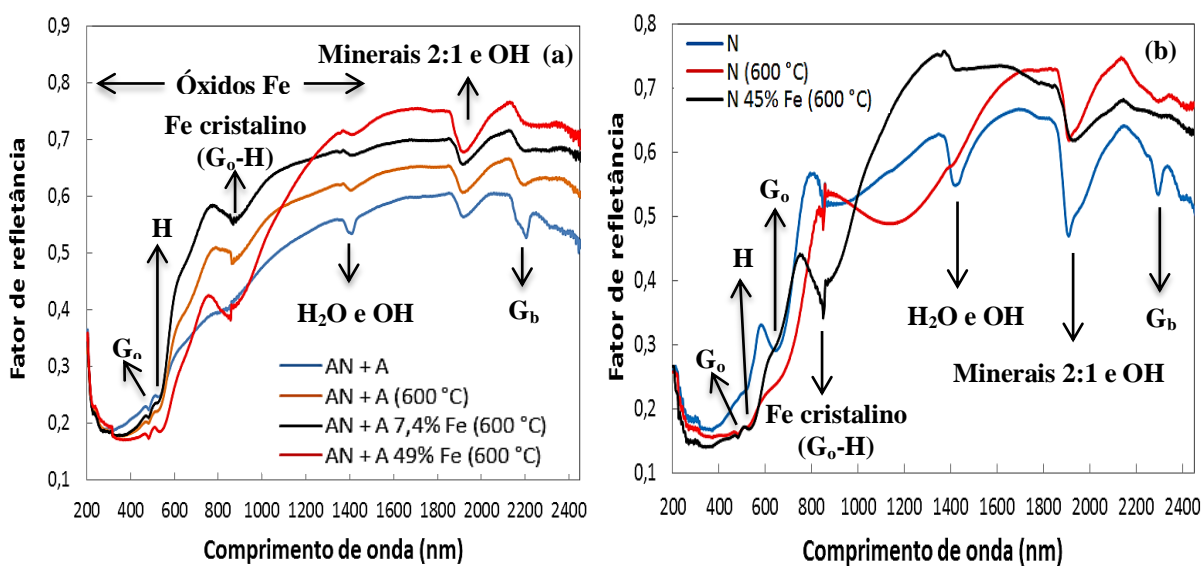


Figura 27. Espectros de reflectancia dos catalisadores (a) argila natural + amido e (b) nontronita nas diversas condições de estudo.

4.4.5. Área superficial específica (BET) da argila natural e nontronita

Quando comparada a área superficial para os dois catalisadores com maior incorporação de ferro (AN+A 49%Fe e N 45% Fe), foi verificado que a N apresenta área de

4,3 m²g⁻¹, 5,8 vezes menor, quando comparada com a AN+A e não foi possível determinar o volume e área de microporo. Também foi verificado que tanto a AN como a N apresentaram área superficial próximas às mencionadas por alguns autores, entre 19,9 e 57,9 m²g⁻¹ para AN (METZ et al., 2005; EISAZADEH & EISAZADEH, 2015; SILVESTRI et al., 2017) e N entre 10,5 e 11,7 m² g⁻¹ (JAISI et al., 2009; LIU et al 2014). Outra consideração importante a mencionar é que a calcinação a 600 °C da AN+A 49%Fe resultou em diminuição da área superficial quando comparada com AN+A. Este comportamento já foi relatado por outros autores que atingiram altas eficiências catalíticas com catalisadores com menores áreas específicas, por exemplo, quando foram imobilizados óxidos de ferro em montmorilonita ou vermiculita após processos de calcinação (WANG et al., 2016; JIN et al., 2017).

O tratamento térmico da AN +A a 600 °C resultou em pequeno aumento na área superficial do material de 32,4 para 34,0 m²g⁻¹, que pode estar relacionado com o pré-tratamento térmico a 470 °C ao que foi submetido este material como parte do seu preparo inicial (Tabela 12).

Por outro lado, quando comparados os catalisadores tratados termicamente e impregnados, todos mostraram variações da área superficial específica. Esta variação pode estar influenciada pelo efeito do pH usado durante a impregnação dos catalisadores: sendo o catalisador AN+A 7,4%Fe (600 °C) impregnado a pH fortemente ácido (pH 0,6) o catalisador com maior área superficial 44,6 m²g⁻¹ quando comparado com os catalisadores: AN+A 49% Fe (600 °C) e N 45% Fe (600 °C) impregnados a pH 5,0 com menor área 24,9 e 4,3 m²g⁻¹ respectivamente. Este resultado no aumento da área pode estar relacionado com a perda de carbonatos ou pela substituição de cátions trocáveis por ions H⁺ assim como pela liberação de diversos cátions como, por exemplo, Al³⁺ nos sítios tetraédricos e octaédricos, mas deixando praticamente intactos os grupos SiO₂ (BHATTACHARYYA et al., 2006). No entanto, uma diminuição da área no material também pode estar relacionada ao efeito em conjunto do tratamento térmico e impregnação de Fe que produz inicialmente a formação de microporos no material os quais posteriormente são preenchidos pela alta incorporação de ferro (MICHELE et al., 2017).

Tabela 12. Área superficial específica dos catalisadores

Amostra	BET (m²g⁻¹)	Volume de microporos (cm³g⁻¹)	Área de microporos (m²g⁻¹)	pH Impregnação
AN+A	32,4 ± 0,1	-	-	0,6
AN+A (600 °C)	34,0 ± 0,2	0,0029	6,6	0,6
AN+A 7,4% Fe (600 °C)	44,6 ± 0,3	0,0030	7,2	0,6
AN+A 49% Fe (600 °C)	24,9 ± 1,9	0,0398	83,2	5,0
N 45% Fe (600 °C)	4,3 ± 0,1	-	-	5,0

4.4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta resolução (FEG-MEV) acoplada a EDS

As micrografias dos materiais AN+A como e sem tratamento a 600 °C mostram materiais com uma morfologia de característica lamelar, com diversos tamanhos e conformações maciças, altamente aglomeradas de difícil identificação visual (Figura 28a, c). As lamelas tendem a ser compridas apresentando entrecruzamento espacial, com pouca textura (aparência mais lisa). Na seção tracejada em amarelo (Figura 28c) se observa a separação de um conjunto de lamelas possivelmente devido ao tratamento térmico a 600 °C e maior presença de poros no material. A análise de EDS confirmou a presença de O, Fe, Mg, Al, Si, como elementos majoritários e que são característicos deste tipo de argilominerais (Figura 28b, d).

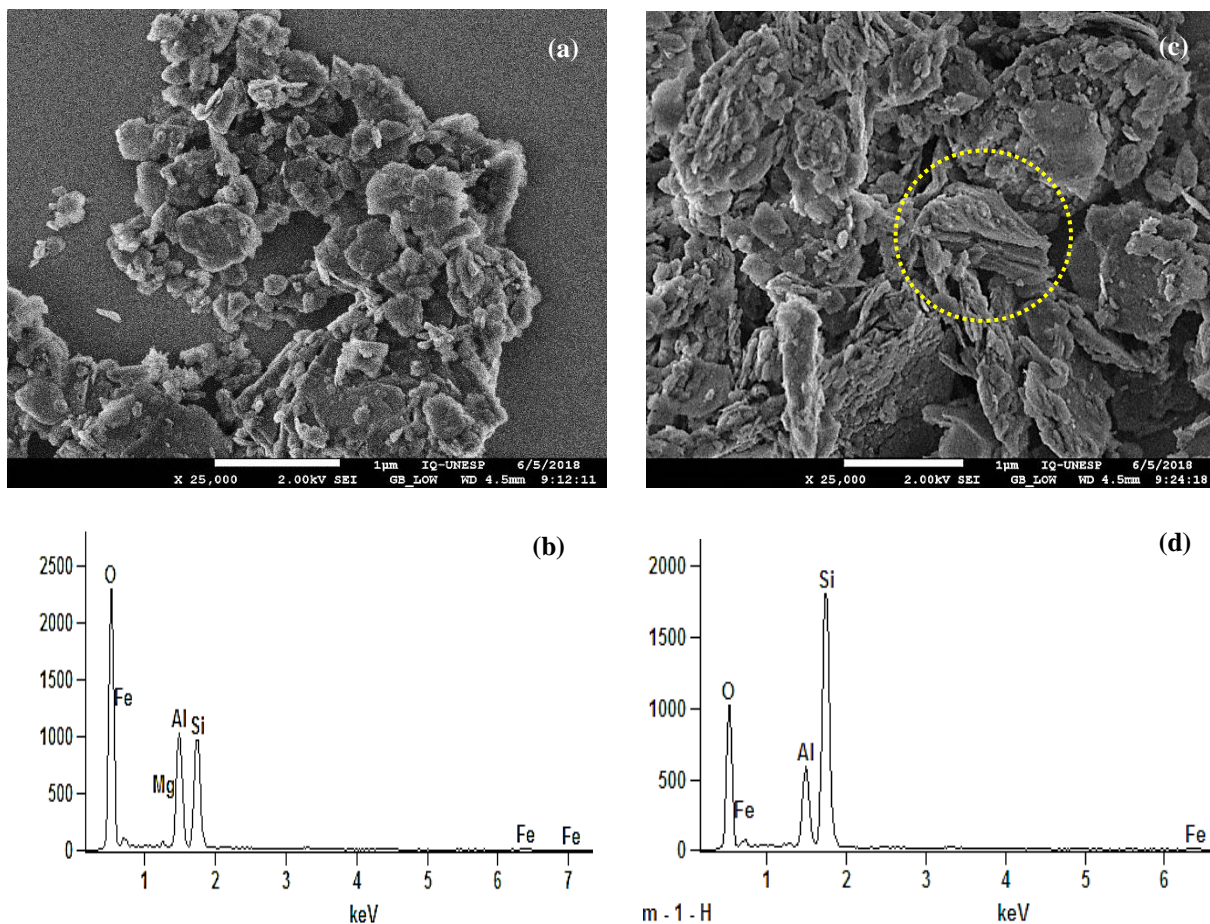


Figura 28. Micrografias FEG- MEV: (a) argila natural + amido (c) argila natural + amido (600 °C) e Análise de Espectroscopia de energia dispersa (EDS) (b) argila natural + amido (d) argila natural + amido (600 °C).

As micrografias dos materiais: AN+A 7,4 e 49% Fe mostram material de natureza lamelar com presença de algumas partículas de menor tamanho (seção indicada em azul) assim como, conjuntos de aglomerados de difícil identificação de material mais texturizado e com presença de alta granulometria na superfície (seção tracejada em amarelo) (Figura 29a, c). Uma consideração importante a mencionar está em que o hábito cristalino da hematita pode apresentar estruturas com pequenos cristais fibro-radiais ou agregados altamente fibrosos, formando estruturas complexas com aparência botroidais ou estalactíticas (MUSEU HE, 2019). A análise por EDS confirma, a presença de O, Fe, Al, Si, como elementos majoritários, sendo observado um aumento na intensidade do pico do Fe (Figura 29b, d).

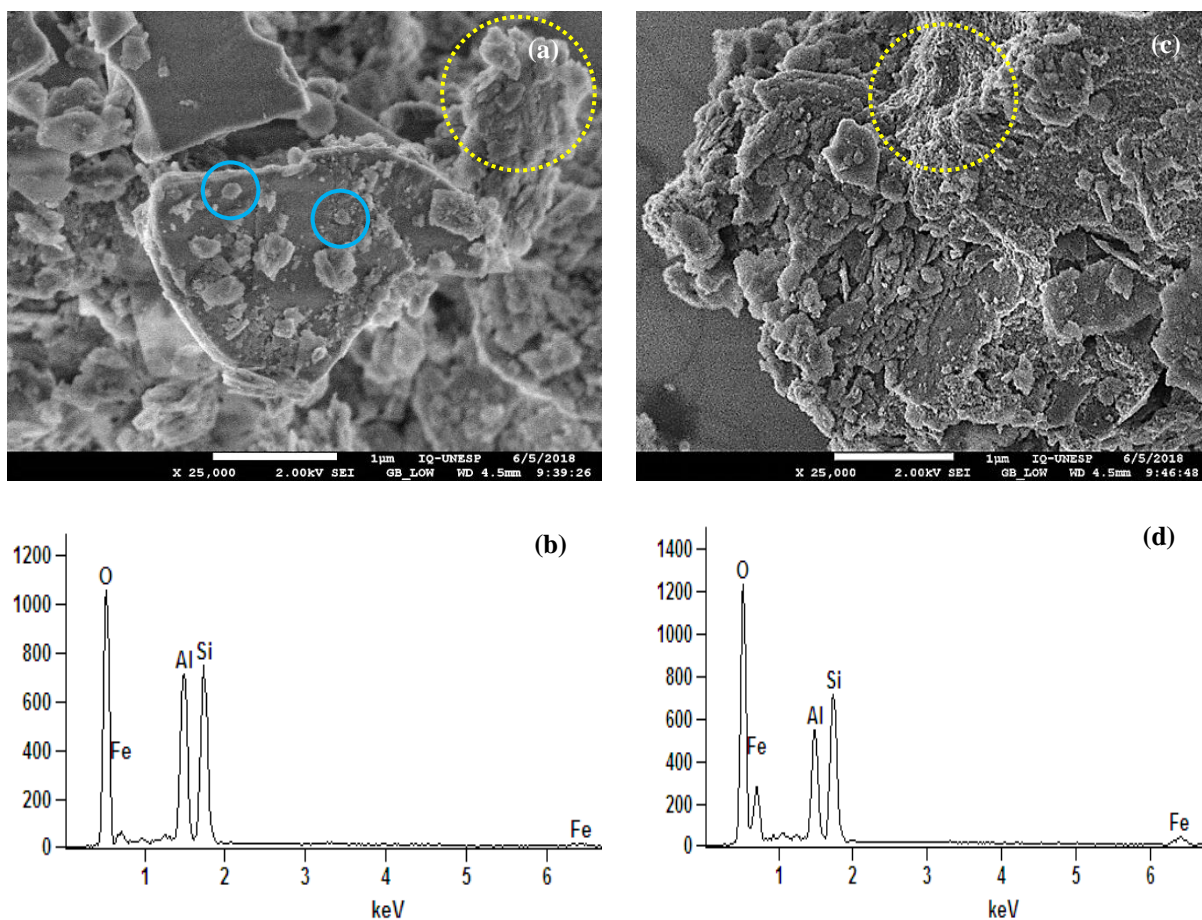


Figura 29. Micrografias FEG- MEV: **(a)** argila natural + amido (600 °C) e (7,5% Fe) **(c)** argila natural + amido (600 °C) e (49% Fe) e Análise de Espectroscopia de energia dispersa (EDS) **(b)** argila natural + amido (600 °C) e (7,5% Fe) **(d)** argila natural + amido (600 °C) e (49% Fe).

As micrografias da nontronita sem e com tratamento térmico a 600 °C mostram um material com um habito predominantemente criptocristalino, com formas lamelares maciças, que podem ser encontradas em forma reticular ou esferulíticas de alta compactação (seção tracejada em amarelo) (Figura 30a, c). Por outro lado quando comparado o efeito do tratamento térmico a 600 °C é observada a abertura das lamelas (seção tracejada em azul) sem formação de poros. A análise de EDS (Figura 30b, d) confirma, a presença de O, Fe, Mg, Al, Si, como elementos majoritários.

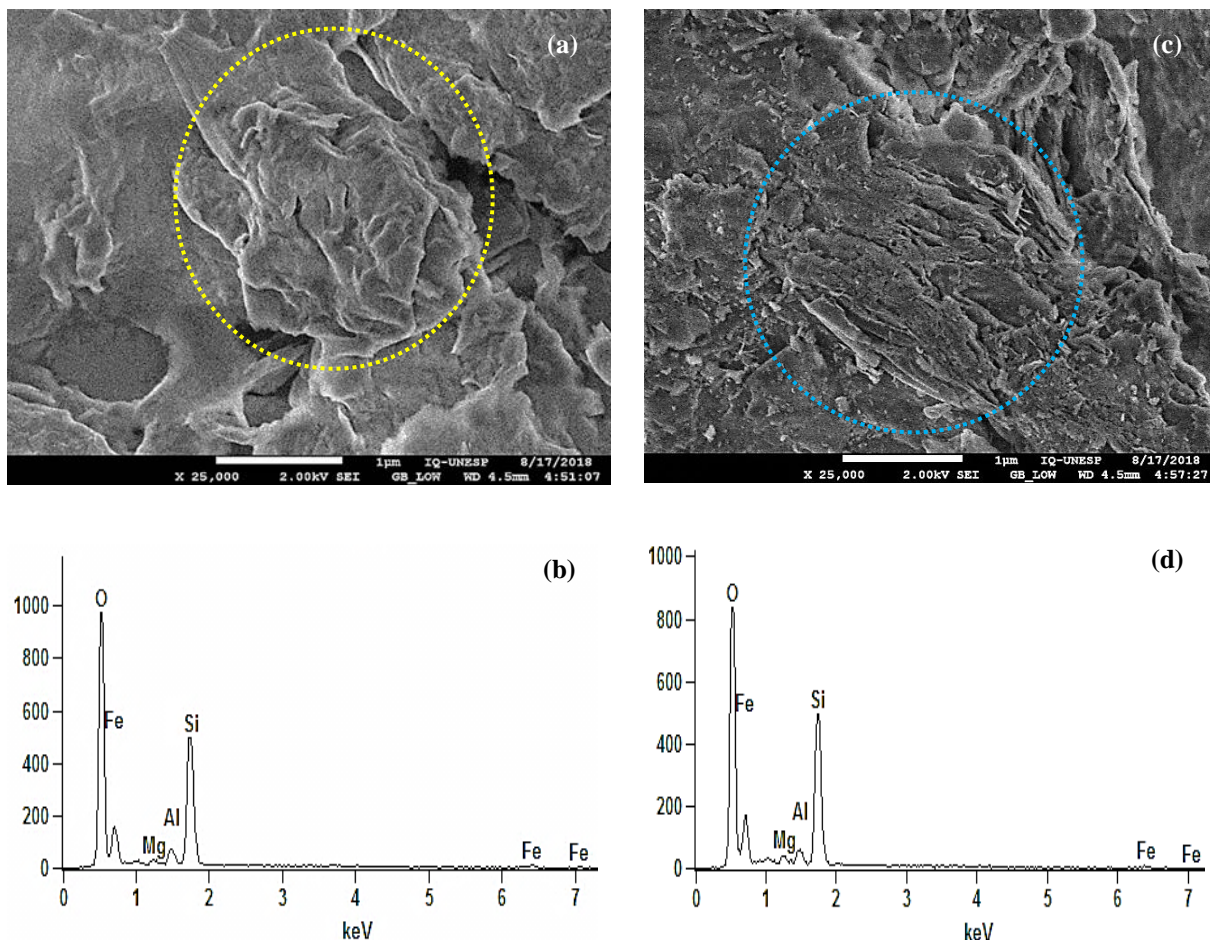


Figura 30. Micrografias FEG- MEV: (a) Nontronita (c) Nontronita (600 °C). Análise de Espectroscopia de energia dispersa (EDS) (b) Nontronita (d) Nontronita (600 °C).

Finalmente, as micrografias da N submetida a tratamento térmico e impregnação com ferro ampliadas 25.000 e 50.000 vezes (Figura 31a, b, c, d) mostraram dois conjuntos de partículas com tamanhos bem diferenciados. Uma delas de tamanho menor (seções tracejadas em vermelho) com distribuição heterogênea e maior cristalinidade em forma isolada em algumas zonas (Figura 31a), assim como grandes conformações de aglomerados (Figura 31d) espalhadas sobre a superfície maciça da nontronita (Seções tracejadas em amarelo) e ausência de microporos como verificado no análise BET (Tabela 11). Em algumas das micrografias é possível observar com limitada clareza os hábitos cristalinos característicos da hematita e nontronita com formas de tipo romboédrica e hexagonal respectivamente (Figura 32). A análise de EDS (Figura 31e) confirma a presença de O, Fe, Na, e Si, como elementos majoritários, assim como mostra o desaparecimento do pico de Al e o subsequente aumento de Fe, que pode estar relacionado com a incorporação ou substituição catiônica de Al^{3+} por

Fe³⁺ (BOUAZIZI et al., 2016). Além da presença de sódio residual após processo de lavagem do catalisador.

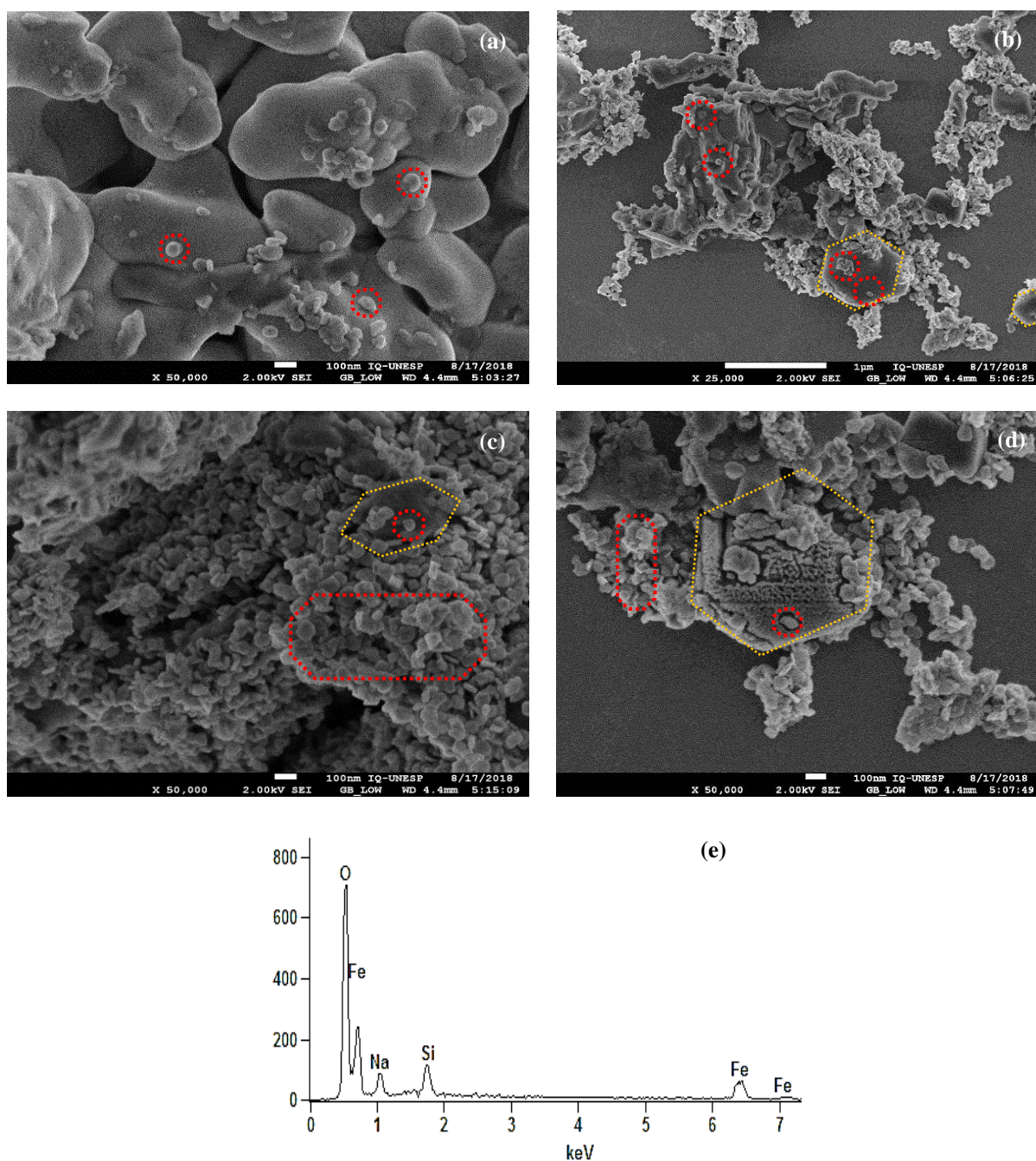


Figura 31. Micrografias FEG-MEV de diferentes seções e ampliações (a-d) da Nontronita (600 °C) e (45% Fe). Análise de Espectroscopia de energia dispersa (EDS) (e) Nontronita (600 °C) e (45% Fe).

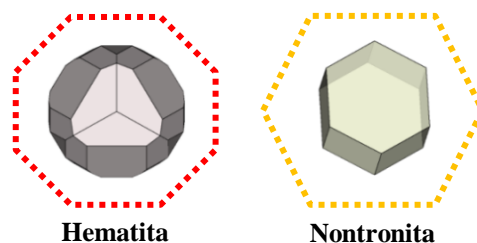


Figura 32. Formas cristalográficas (a) Hematita, (b) Nontronita (Fonte: Banco de dados, Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert, 2019).

4.4.7. Potencial Zeta (PZ)

Quando avaliado o PZ do catalisador AN+A (Figura 33), este mostrou uma superfície com carga negativa em toda a faixa de pH devido à presença de grupos hidroxila na estrutura lamelar ou pela alta substituição isomórfica do Si^{4+} por Fe^{3+} nas folhas tetraédricas (BALOYI et al., 2018). Este resultado concorda com os citados na literatura onde a argila natural apresenta potencial zeta negativo na mesma faixa de pH, e sem relato do ponto isoelétrico (ZHOU et al., 2010; MOMA et al., 2018).

Por outro lado, este resultado é interessante já que a interação entre catalisador e meio de reação (H_2O_2) pode ser explicada pela eletronegatividade na superfície do material que permite uma maior concentração de prótons nos sítios ativos, facilitando a adsorção do H_2O_2 e posterior geração de radicais hidroxilas necessária no processo Fenton heterogêneo (BALOYI et al., 2018).

Outro fator associado a sua eficiência catalítica devido às cargas pode estar relacionada com o tratamento térmico, já que este promove um reordenamento estrutural (formação de cristais de hematita, como mostrado na análise UV-Vis-NIR), alterando a densidade e, portanto a proximidade dos sítios ativos na superfície, facilitando a ocorrência das reações redox $\equiv\text{Fe}(\text{III}) / \equiv\text{Fe}(\text{II})$ (PHAM et al., 2009; JIN et al., 2016).

Quando analisados os valores correspondentes à N (Figura 33), foi verificada a presença de cargas negativas na mesma faixa de pH, excetuando os valores $\text{pH} = 3,0$ (7,22 mV) e $4,0$ (3,67 mV) além da presença de 2 pontos isoelétricos a $\text{pH} 2,4$ e $4,2$. Comportamentos semelhantes foram encontrados em materiais como caulinitas sendo atribuído um dos pontos isoelétricos ao argilomineral e o outro à lixiviação em meio ácido de íons Si^{4+} ou Al^{3+} (YUKSELEN E KAYA, 2002; AU E LEONG, 2016).

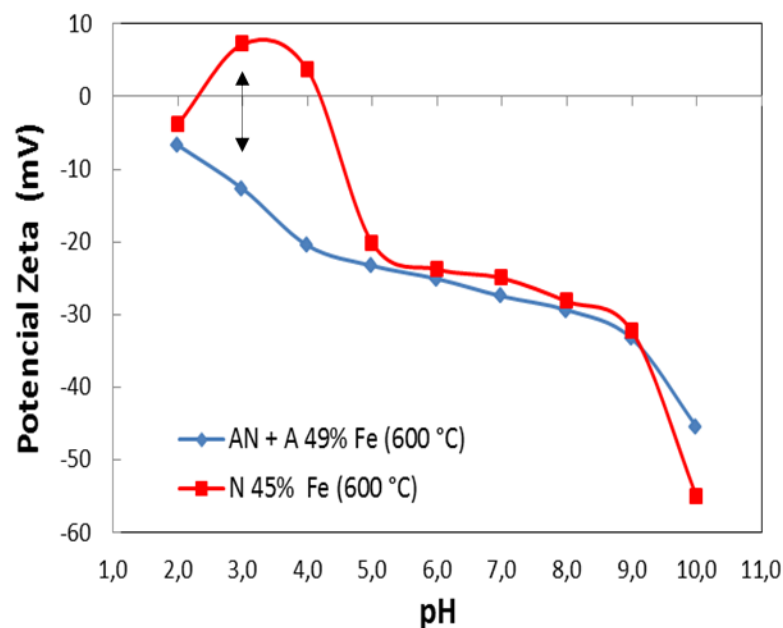


Figura 33. Variação do potencial zeta (mV) da argila natural + amido e nontronita em função do pH.

A atividade catalítica também pode estar relacionada com a interação resultante das cargas superficiais presentes nos catalisadores: AN+A 49% Fe e N 45% Fe e o antibiótico STZ a um determinado pH da solução. A partir da simulação pelo software livre CurTiPot (Figura 34) é possível observar os valores de pK1 e pK2 representados pela intersecção das curvas das diversas formas do STZ, assim como é verificado que a $\text{pH} < 2$ a molécula encontra-se na forma catiônica devido à protonação do grupo amina. Quando o valor de pH encontra-se na faixa de 3 a 6 a forma neutra é predominante e a partir de $\text{pH} > 7$ ocorre a formação da espécie aniônica. Quando analisadas as interações (catalisadores-STZ) a $\text{pH} 3,0$ (linha azul tracejada), considerado o pH ideal deste processo, e usado no presente estudo, foi encontrado que os materiais apresentaram mecanismos de interação diferentes, sendo que a AN+A 49% Fe com carga $-12,7 \text{ mV}$, terá uma menor interação com a forma neutra (90%), assim como, uma maior interação com a espécie catiônica (10%). No caso da N 45% Fe com carga $+7,2 \text{ mV}$, apresentará uma maior interação com a forma neutra e alta repulsão com a espécie catiônica (Figura 34).

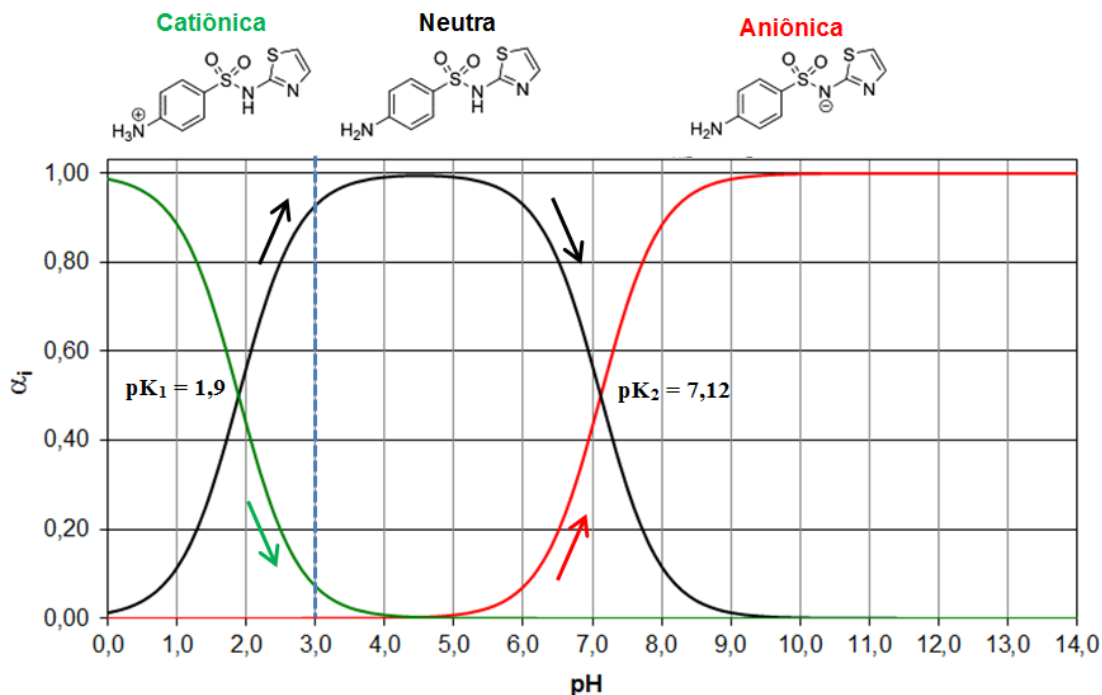


Figura 34. Distribuição das formas predominantes do STZ em função do pH.

Os resultados obtidos nas diversas caracterizações dos catalisadores AN+A e N, indicam que a atividade dos catalisadores tratados termicamente e impregnados com maior porcentagem de ferro pode estar mais influenciada pelas cargas eletrostáticas na superfície, pH do meio, assim como pela formação, geração e ordenamento cristalino de óxidos como a hematita sobre as argilas. Por outro lado, também foi verificado que propriedades como a área específica (BET) para estes mesmos materiais parecem ter menos influência na sua atividade, sendo suas áreas em alguns casos inclusos menores que as obtidas antes da sua modificação.

4.5. Degradação de sulfatiazol com catalisadores impregnados com ferro

Experimentos preliminares de degradação do antibiótico STZ foram realizados para entender os efeitos da impregnação e determinar as condições ideais a serem usadas no processo Fenton heterogêneo. Para isso foi usado o conjunto: reator-lâmpada LED UV e catalisadores Argila Natural (AN), Argila Expandida (AE), Vermiculita (V) e Argila Natural e Amido (AN+A) nas condições: pH 3,0 sabendo-se que a esse pH o processo foto-Fenton heterogêneo é altamente favorecido (MELO, 2009). Para uma melhor compreensão dos gráficos os controles foram nomeados como: Foto-Fenton Heterogêneo (N %Fe + H₂O₂ + UV/Vis), Fenton heterogêneo (N %Fe + H₂O₂), Fotocatalítico (N %Fe + UV/Vis), Adsorção

(N %Fe), Peróxido de hidrogênio/Fotólise ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV/Vis}$), Peróxido de hidrogênio (H_2O_2), Fotólise (UV/Vis).

Quando avaliada a eficiência catalítica na degradação do STZ para os materiais AN, AE, V e AN+A, foi observado que todos mostraram uma atividade catalítica relativamente baixa. A AN, material com maior porcentagem de incorporação (1,1% Fe), mostrou uma diminuição da concentração do STZ de 30,0% após 60 min de irradiação, seguida pela AE com 24,0% (0,8% Fe). No caso da V e a AN+A, estes mostraram menor atividade catalítica com diminuição da concentração em 7,4 e 16,2% respectivamente (Figura 35a). Os experimentos controles realizados para comparar a eficiência catalítica da AN demonstraram que existe um aporte pouco significativo causado pelos efeitos da adsorção (7,0 %) e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (5,0 %) sendo o processo foto-Fenton heterogêneo o de principal contribuição na diminuição da concentração do STZ (Figura 35b).

Foi observado baixo consumo de H_2O_2 (Figura 35c, d; Figura 36b) (2%) ao longo do processo para todos os catalisadores. Isto pode estar relacionado com a baixa disponibilidade de ferro estrutural para interação com o H_2O_2 e, portanto a geração do radical $\text{HO}\cdot$. Também foi verificada a estabilidade dos catalisadores avaliando o ferro em solução, sendo obtidos resultados abaixo do limite de detecção (LD) para todos os catalisadores em solução, o que comprova que o processo está acontecendo essencialmente em fase heterogênea.

O consumo de H_2O_2 foi monitorado em todos os experimentos de degradação realizados, sendo que não foram observadas variações significativas, apresentando um consumo máximo de 20% da concentração, razão pela qual não serão apresentadas a suas figuras.

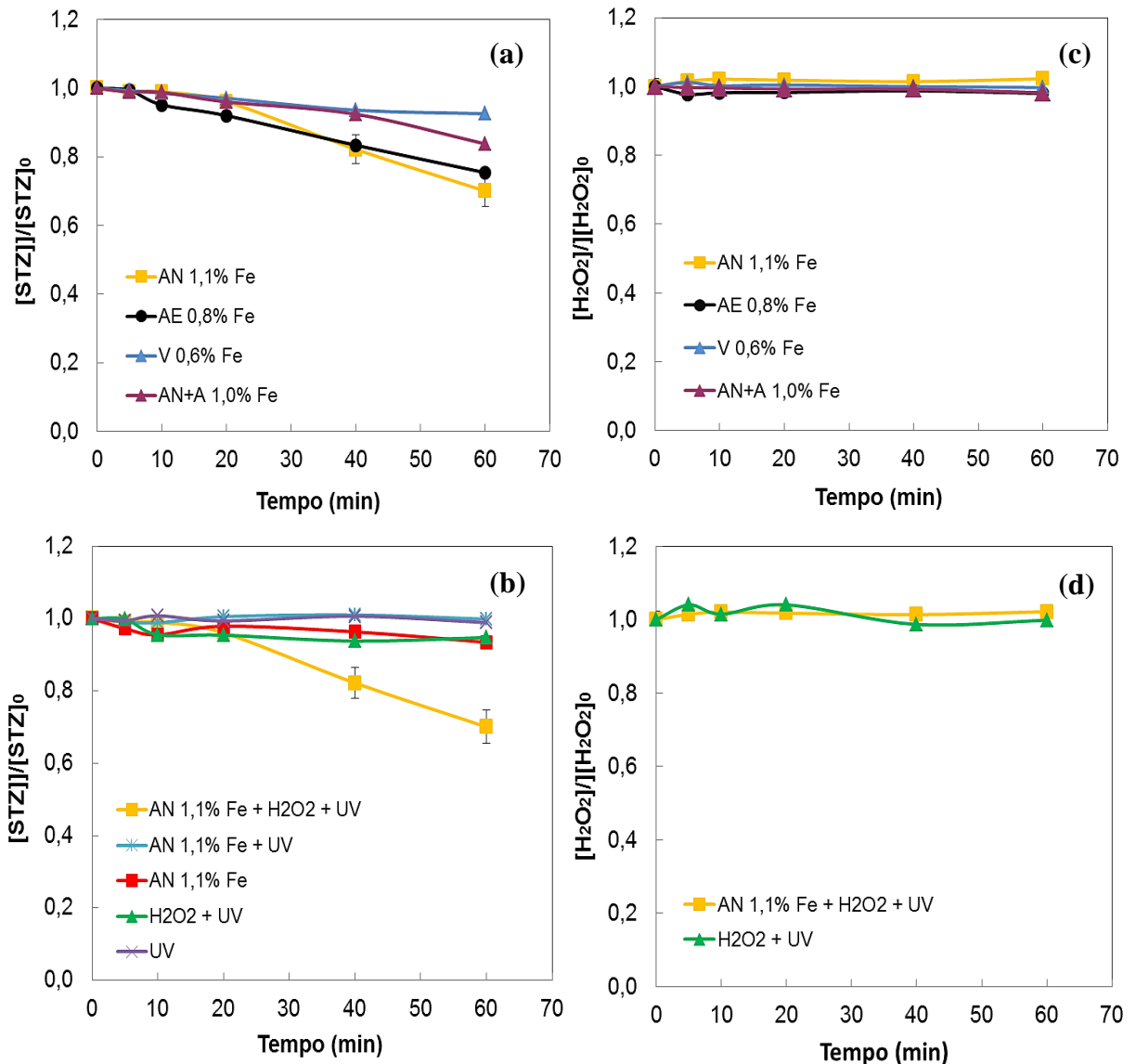


Figura 35. (a) Avaliação da atividade catalítica dos quatro catalisadores AN 1,1% Fe, AE 0,8% Fe, V 0,6% Fe e AN+A 1,0% Fe na degradação do STZ (b) Comparação do processo foto-Fenton heterogêneo e experimentos controle para o catalisador (AN 1,1% Fe); (c) e (d) Consumo de H₂O₂. **Condições experimentais:** pH: 3,0; STZ: 150 µg L⁻¹; Concentração de catalisador: 1,0 g L⁻¹ (450 °C); volume: 300 mL; H₂O₂: 1,5 mmol L⁻¹; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm).

Quando avaliada a atividade catalítica dos quatro catalisadores re-impregnados (AN sem % Fe, AE sem % Fe, V 0,8% Fe e AN+A 1,5% Fe), os resultados mostraram menores eficiências na degradação do STZ, inclusive quando comparadas com a primeira impregnação (AN 1,1% Fe, AE 0,8% Fe, V 0,6% Fe e AN+A 1,0% Fe), com porcentagens de degradação de apenas 3,0; 5,0 e 3,0% para os catalisadores AN, AE e V respectivamente, sendo a AN+A o material que atingiu uma maior diminuição da concentração do STZ (19%) (Figura 36a).

Outra consideração importante a mencionar, é que tanto os catalisadores AN e AN+A, que mostraram maior incorporação de ferro nas fases de impregnação e re-impregnação respectivamente, foram os que apresentaram melhor degradação do STZ, sendo escolhidos estes catalisadores para serem avaliados nas seguintes etapas.

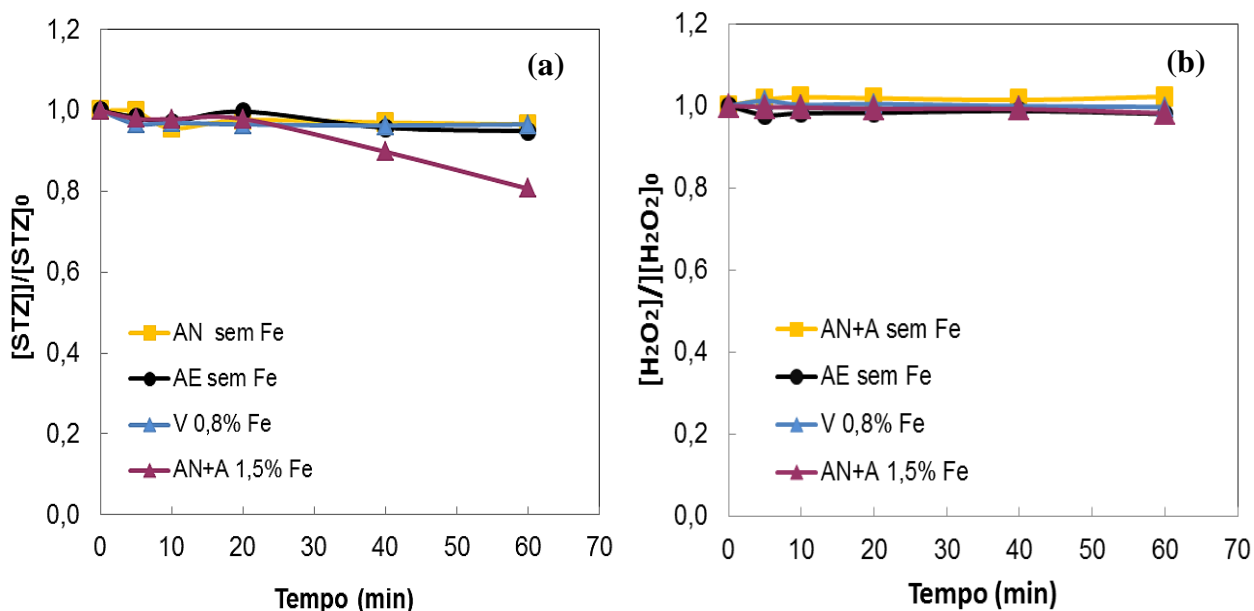


Figura 36. (a) Avaliação da atividade catalítica dos quatro catalisadores AN sem % Fe, AE sem % Fe, V 0,8% Fe e AN+A 1,5% Fe na degradação do STZ; (b) Consumo de H_2O_2 . **Condições experimentais:** pH: 3,0; STZ: $150 \mu g L^{-1}$; Concentração de catalisador: $1,0 g L^{-1}$ ($450^\circ C$); volume: 300 mL; H_2O_2 : $1,5 mmol L^{-1}$; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm).

Estudos relatam que o tratamento térmico produzem algumas espécies de óxidos ferro que podem aumentar a eficiência de processos Fenton, além de permitir uma melhor fixação do ferro incorporado dentro ou ao redor da estrutura de suporte (HASAN et al., 2012; ROSSI et al., 2012). Portanto os catalisadores AN 12% Fe e AN+A 7,4% Fe foram submetidos a tratamentos térmicos e posteriormente avaliada a sua atividade catalítica. Os resultados mostraram que a maior porcentagem de degradação foi atingida para o catalisador AN+A 7,4% Fe com 46% de degradação do STZ, seguido do catalisador AN 12% Fe com 20,0% de degradação (Figuras 37a, b) ambos com tratamento térmico a $600^\circ C$. Considerando que o catalisador com maior porcentagem de ferro incorporado não foi o que apresentou uma maior degradação do antibiótico, é possível que o processo esteja sendo influenciado pelo aumento na área superficial do catalisador AN+ A 7,4% Fe com $44,3 m^2 g^{-1}$ como resultado da modificação do amido e do tratamento térmico.

O tratamento térmico para o catalisador AN 12% Fe sem modificação com amido não mostrou diferenças significativas na degradação pelo processo foto-Fenton heterogêneo, nas temperaturas de 450, 600 e 750 °C (Figura 37a). Quando avaliado o catalisador AN+A 7,4% Fe (Figura 37b), este mostrou que o tratamento térmico a 600 °C, favorece a degradação do STZ em quase 50% quando comparada com a AN nas mesmas condições de experimento. Ressaltando que é importante realizar a avaliação do tratamento térmico neste tipo de materiais, já que como foi demonstrado, a temperatura de calcinação pode influenciar na atividade catalítica do material.

Experimentos controle foram realizados para o catalisador AN+A 7,4% Fe e 600 °C, que apresentou maior eficiência catalítica (Figura 37c). Os resultados mostraram baixas degradações produzidas pelos efeitos de: H₂O₂/UV (5,0%), adsorção (5,0%), fotocatalítica (3,0%) e fotólise direta (1%), sendo consideradas baixas suas contribuições no processo de degradação de STZ com os diferentes materiais. Portanto conclui-se que a diminuição da concentração do STZ é devida principalmente ao processo foto-Fenton heterogêneo.

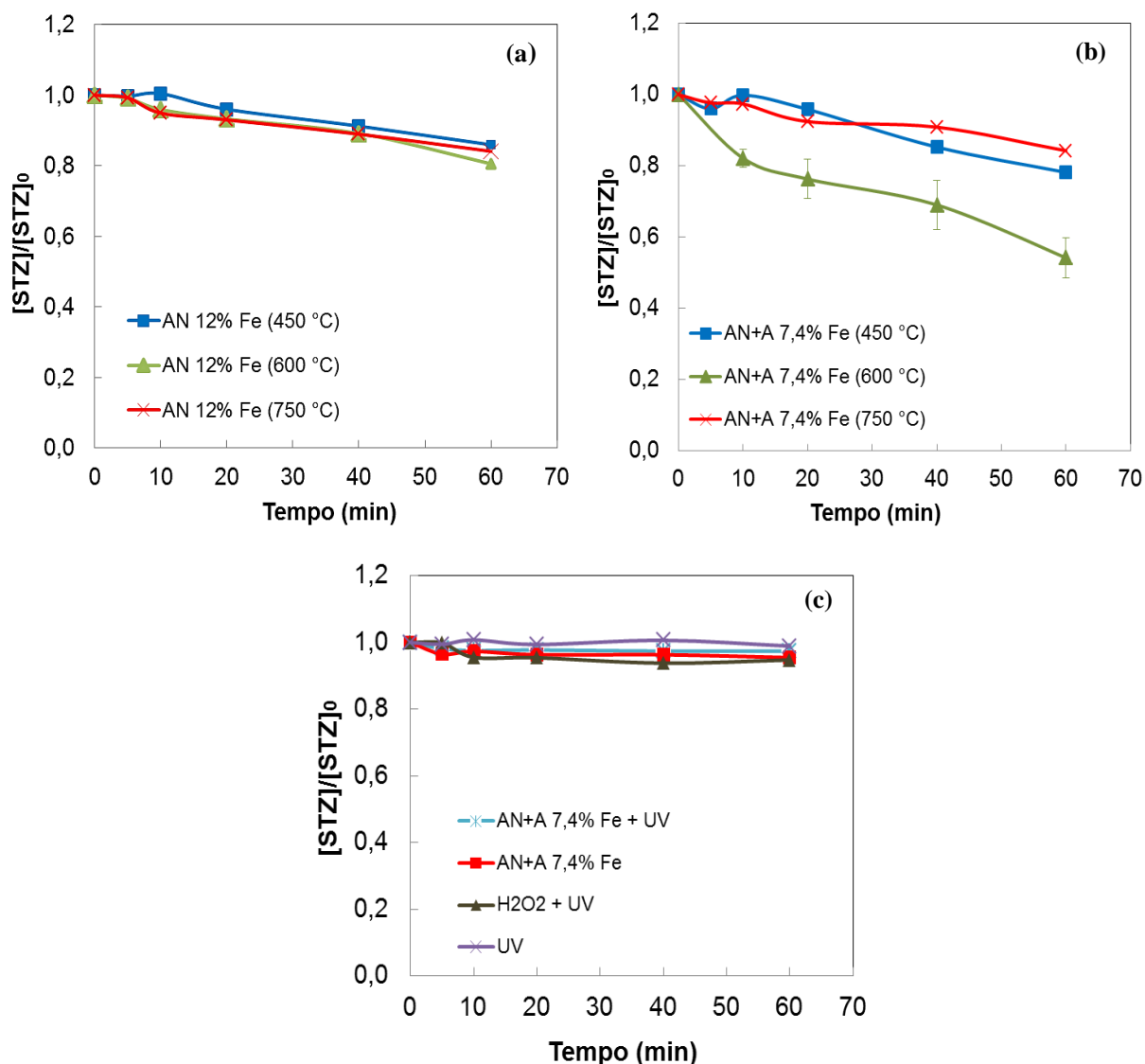


Figura 37. Efeitos do tratamento térmico na atividade catalítica de (a) AN 12%Fe; (b) AN+A 7,4% Fe para a degradação do STZ; (c) Experimentos controle para o catalisador (AN+A 7,4% Fe). **Condições experimentais:** pH: 3,0; STZ: 150 $\mu\text{g L}^{-1}$; Concentração de catalisador: 1,0 g L^{-1} (450, 600 e 750 °C); volume: 300 mL; H_2O_2 : 1,5 mmol L^{-1} ; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm).

Para o catalisador com melhor atividade catalítica (AN+A 7,4% Fe) foram realizados diversos experimentos comparativos para determinar as melhores condições experimentais. Quando comparada a atividade catalítica com e sem impregnação de ferro, sob as mesmas condições experimentais (Figuras 38a), foi observado que o material com impregnação apresenta o dobro de degradação do STZ, quando comparado com o material sem impregnação. Por outro lado, mesmo que o material sem impregnação tenha mostrado resultados inferiores, foi comprovado que com a quantidade de ferro natural presente na sua estrutura é possível alcançar um máximo de 20% na degradação do STZ.

Quando avaliado o aumento na concentração do catalisador de 0,5 para 1,0 g L⁻¹ (Figura 38b) foi observado que ambos catalisadores mostraram degradação do STZ próximas a 37%, estes resultados podem ser considerados análogos já que os valores da concentração 1,0 g L⁻¹ estão dentro do desvio do catalisador 0,5 g L⁻¹, mostrando assim, que é possível atingir a mesma degradação com as menores concentrações do catalisador.

Por outro lado, foi avaliada a concentração de H₂O₂ no processo (Figura 38c), mostrando que a condição ideal com maiores porcentagens de degradação foi obtida com a concentração 1,5 mmol L⁻¹, com porcentagens de degradação duas vezes superiores quando comparadas com as de 0,5 e 3,0 mmol L⁻¹, sendo a concentração de 0,5 mmol L⁻¹ insuficiente para gerar a quantidade necessária de radical hidroxila que permita a degradação do STZ. Quando a concentração de H₂O₂ encontra-se em excesso (3,0 mmol L⁻¹) são gerados diversos tipos de radicais, como, por exemplo, o radical hidroperoxila (HO₂•) considerado um oxidante fraco (E⁰ = 1,70 eV) quando comparado com o radical hidroxila (HO•) (E⁰ = 2,80 eV) que entram em competição reduzindo a cinética de degradação do STZ (LIN et al., 2015).

Existem estudos que certificam que os catalisadores argilosos apresentam uma cinética de degradação mais lenta, e pode ser efetiva após várias horas do processo e em vários ciclos de reuso (GONZÁLEZ-BAHAMÓN et al., 2011). Portanto, foi realizado um experimento degradativo usando o catalisador de AN+A 7,4% Fe nas melhores condições de degradação obtidas, sendo possível atingir 94% de degradação após 4 horas do processo (Figura 38d).

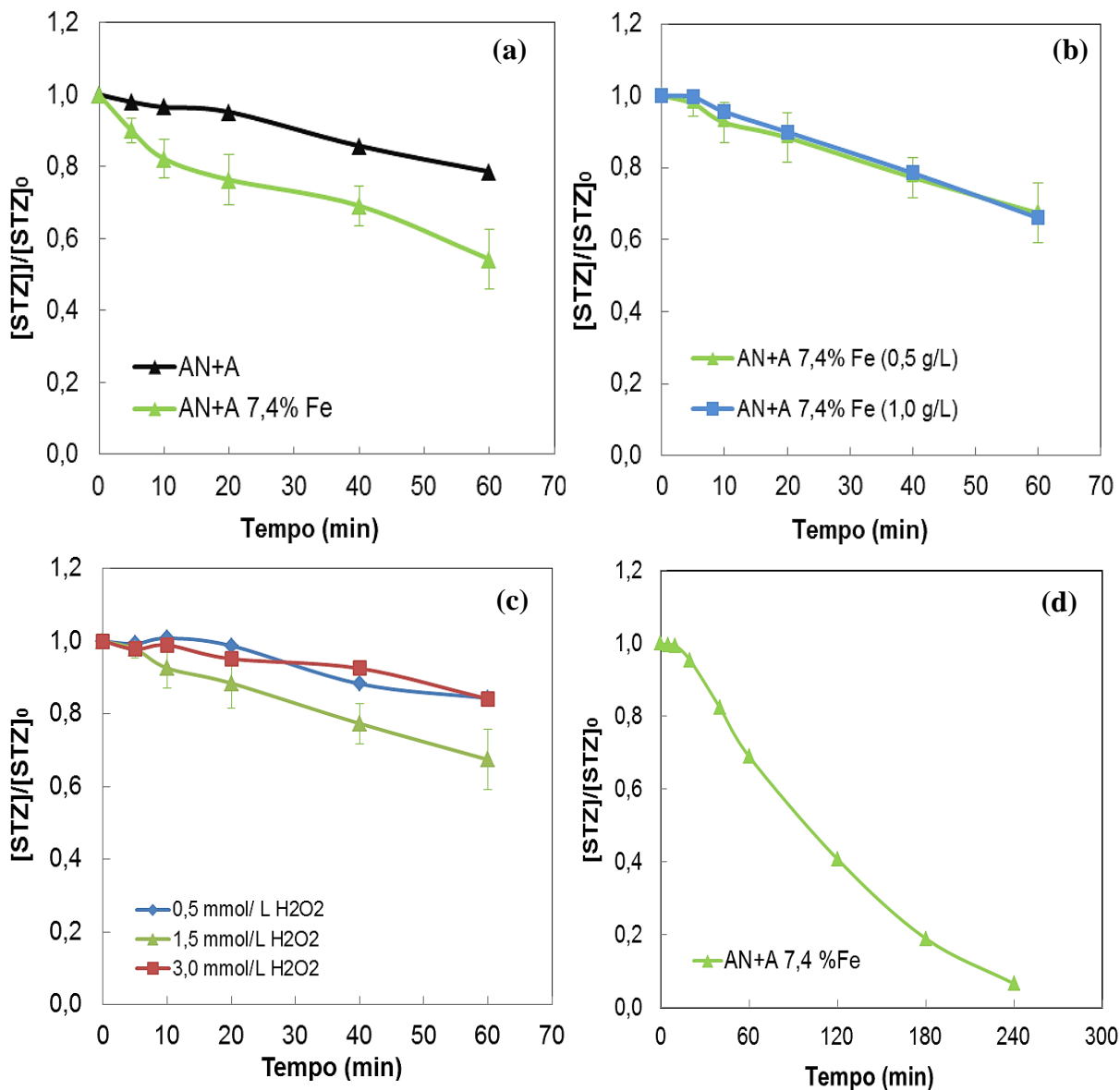


Figura 38. (a) Efeito da impregnação de ferro no catalisador AN+A 7,4% Fe (b) Efeito no aumento da concentração de catalisador (AN+A 7,4% Fe) (c) Efeitos no aumento da concentração de H_2O_2 . **Condições experimentais:** pH: 3,0; STZ: $150 \mu\text{g L}^{-1}$; Concentração de catalisador: 0,5 e $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ($600 \text{ }^\circ\text{C}$); volume: 300 mL; H_2O_2 : 0,5; 1,5 e $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm).

Quando comparada a atividade dos catalisadores AN+A 7,4% Fe (Figura 38d) com AN+A 49% Fe (Figura 39a) nas mesmas condições experimentais, é possível observar que um aumento na porcentagem de ferro impregnado, favorece a velocidade de degradação passando de 32% a >97% (<LD) em 60 min de experimento, respectivamente. Isto demonstra que o aumento das espécies de ferro como a hematita que podem ser incorporadas ou geradas por tratamento térmico a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ favorece o desempenho deste material, assim como diminui o tempo do processo de 240 min para 90 min.

Uma consideração importante refere-se ao catalisador N 45% Fe, que apesar de resultar em rápida degradação de STZ nos primeiros 20 min atingindo 64% de degradação, após este tempo não há atividade catalítica (Figura 39b). Este comportamento pode ser explicado por efeito de lixiviação de sílica ou alumina da estrutura da nontronita no meio ácido de reação, que resultou no aumento do pH 3,0 para 7,6, afetando drasticamente a geração de radicais HO• e portanto o desempenho catalítico (CERVINI-SILVA et al., 2018).

Quando comparada a degradação do STZ em diferentes condições de controle (Figura 39a, b), foi observado que a maior degradação ocorreu por processo fotocatalítico na ausência de peróxido de hidrogênio com porcentagens de 18 e 14 % respectivamente. Ainda que estes valores sejam menores aos obtidos pelo processo foto-Fenton heterogêneo, estão relacionados ao processo de fotocatalise heterogênea o qual não foi observado nos outros materiais. Isto pode ser devido aos argilominerais serem materiais terrosos, que contêm na sua composição, óxidos de espécies semicondutoras como TiO₂ (Tabela 11), que podem atuar como fotocatalisadores e contribuir parcialmente no processo degradativo (GONZÁLEZ-BAHAMÓN et al., 2011; FIORENTIN et al., 2014). Também foram realizados experimentos de degradação utilizando os catalisadores AN+A 49% Fe e N 45% Fe a pH 6,0 nas mesmas condições experimentais. Os resultados mostraram diminuição acentuada da atividade catalítica a este pH com porcentagens de 44% e 5% na degradação de STZ respectivamente.

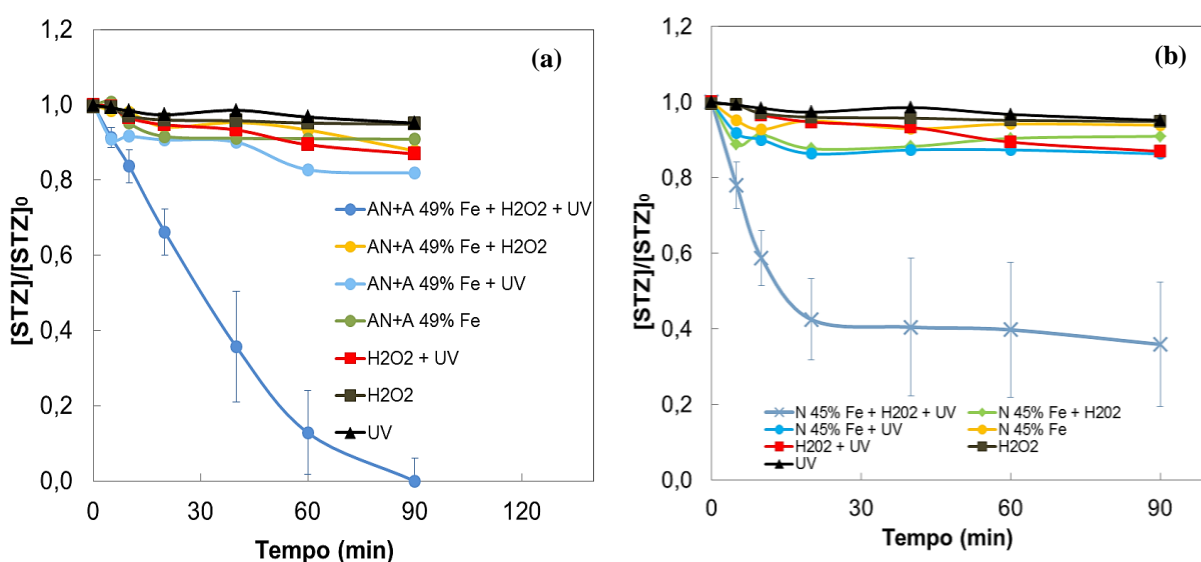


Figura 39. Avaliação da atividade catalítica de (a) AN+A 49% Fe, (b) N 45% Fe na degradação do STZ. **Condições experimentais:** pH: 3,0; STZ: 150 $\mu\text{g L}^{-1}$; Concentração de catalisador: 0,5 g L^{-1} (600 °C); volume: 300 mL; H₂O₂: 1,5 mmol L^{-1} ; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm).

A degradação de STZ com irradiação LED-UV e LED-Vis comparada nas melhores condições experimentais mostrou resultados semelhantes, 87 e 84 % em 60 min, respectivamente, com AN+A 49% Fe (Figura 40a). Quando analisados os resultados com a N 45% Fe, estes mostraram uma cinética de degradação maior quando utilizada a lâmpada LED-Vis (Figura 40b). Também foi observado que para este mesmo catalisador após 20 min de experimento independentemente da fonte de irradiação usada, a degradação é interrompida e não apresenta mais atividade catalítica.

Os resultados quando utilizada irradiação solar mostraram que os catalisadores AN+ A 49% Fe e N 45% Fe, apresentam uma cinética de degradação ainda maior que os obtidos com dispositivos LED-UV e LED-Vis, demonstrando-se assim a sua versatilidade, diminuindo o custo energético do processo com o uso da irradiação solar.

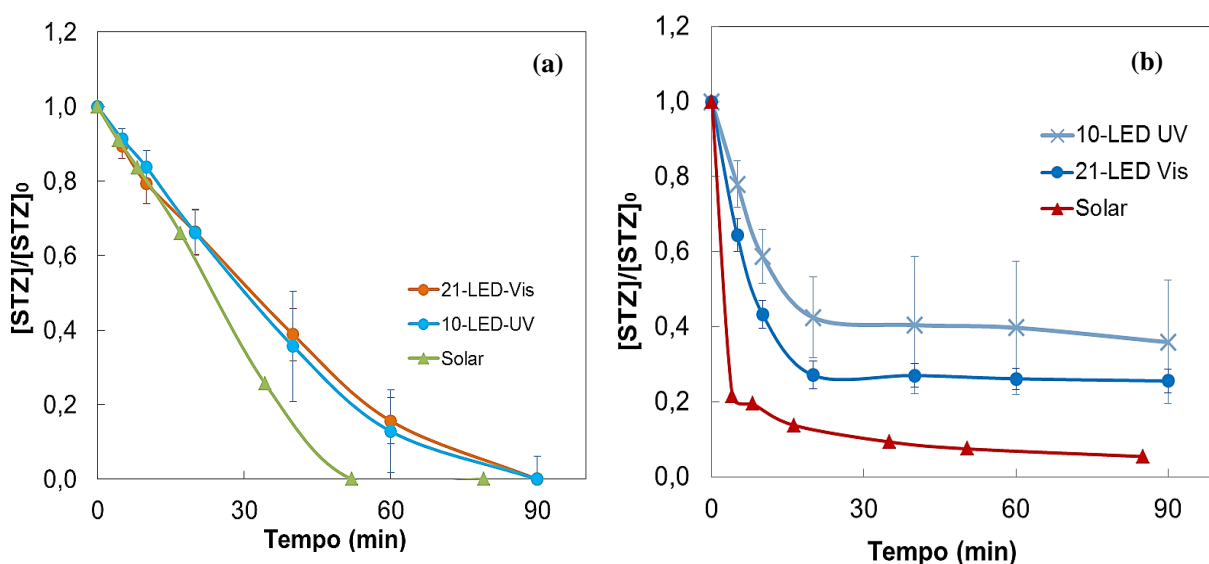


Figura 40. Comparação de diferentes fontes de irradiação (a) AN+A 49% Fe (b) N 45% Fe na degradação do STZ. **Condições experimentais:** pH: 3,0; STZ: $150 \mu\text{g L}^{-1}$; Concentração de catalisador: $0,5 \text{ g L}^{-1}$ (600°C); volume: 300 mL; H_2O_2 : $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm), LED Vis (460 nm) e solar.

Considerando que nas degradações com o catalisador N 45% Fe foi verificado o aumento do pH durante o processo de degradação (Figura 39b e 40b), a geração de $\text{HO}\cdot$ foi estimada a fim de avaliar o comportamento na interrupção da atividade catalítica após 20 min de experimento. Os resultados mostraram que quando usado o catalisador AN+A 49% Fe (Figura 41a), foi observada uma pequena variação do pH de 3,0 para 3,2 atingindo $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de radicais $\text{HO}\cdot$ acumulados sem prejuízo na degradação do STZ após 90 min. Por outro lado, com o catalisador N 45% Fe (Figura 41b), foi observado rápido aumento de pH de 3,0 para

7,6 em 90 min e mostrando um desfavorecimento acentuado na geração de radicais HO• que atingiu 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ao redor de 20 min, quando o pH atingiu um valor de 4,7, momento no qual a reação é completamente limitada explicando o comportamento observado nos experimentos de degradação. (Figura 39b e 40b). Esta informação concorda com os resultados obtidos no PZ (Figura 33) onde a pH 3 e 4 é possível observar uma forte interação entre cargas superficiais opostas entre a nontronita e o STZ. Alguns estudos também relatam que quando usados catalisadores com óxidos de ferro como goethita ou hematita, a maior concentração de espécies HO• foi alcançada a pH 3,0 e diminui à medida que o pH aumenta (LIN et al., 2015).

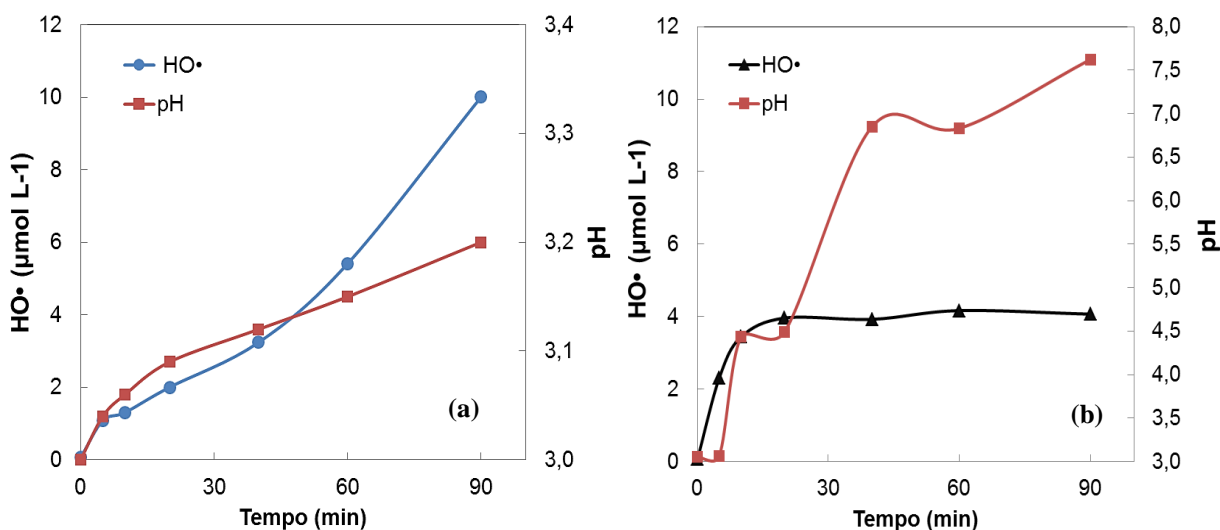


Figura 41. Geração de radical HO• e monitoramento do pH (a) AN+A 49% Fe (b) N 45% Fe
Condições experimentais: pH: 3,0; STZ: 150 $\mu\text{g L}^{-1}$; Concentração de catalisador: 0,5 g L^{-1} (600 °C);
 volume: 300 mL; H₂O₂: 1,5 mmol L^{-1} ; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm).

Considerando o acentuado aumento de pH nos experimentos com o catalisador N 45%Fe, foram realizados experimentos de degradação do STZ com controle contínuo do pH em $3,0 \pm 0,2$ (adição de H₂SO₄ 1 mol L^{-1}) usando dois tipos de irradiação LED (Figura 42a). Foi possível observar que o controle do pH permite um aumento da velocidade de degradação, alcançando valores <LD com os dois dispositivos LED-Vis e LED-UV, após 40 e 60 min respectivamente, porém adiciona um parâmetro a mais para ser controlado. O consumo de peróxido de hidrogênio aumentou consideravelmente quando foi continuamente controlado o pH 3,0, indicando que a produção de radical hidroxila é contínua e depende do pH do meio reacional (Figura 42b).

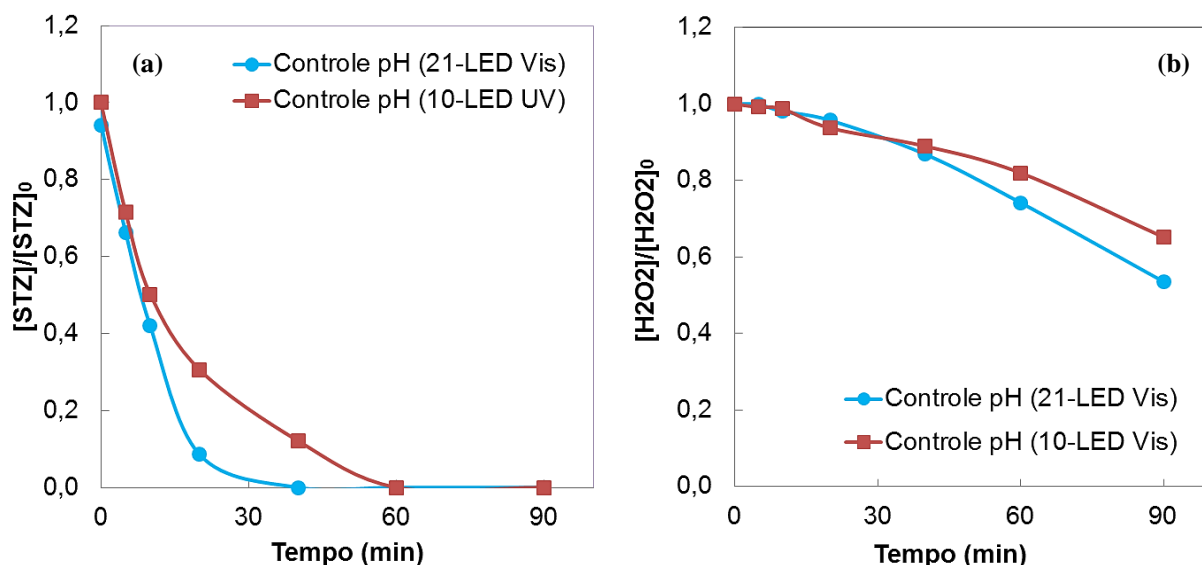


Figura 42. Degradação do STZ com ajuste contínuo de pH 3,0 para N 45% Fe (a) Degradação STZ (b) Consumo de peróxido de hidrogênio. **Condições experimentais:** pH: 3,0; STZ: 150 µg L⁻¹; Concentração de catalisador: 0,5 g L⁻¹ (600 °C); volume: 300 mL; H₂O₂: 1,5 mmol L⁻¹; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV- (370 nm) e LED Vis (460 nm).

4.5.1. Degradação Simultânea de STZ e CFX

A capacidade catalítica de AN + A 49% Fe e N 45% Fe para a degradação dos antibióticos STZ e CFX simultaneamente foi avaliada nas melhores condições experimentais: pH 3,0; STZ e CFX 150 µg L⁻¹; Concentração de catalisador: 0,5 g L⁻¹ (600 °C); H₂O₂: 1,5 mmol L⁻¹; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV- (370 nm).

Os resultados mostraram que com o catalisador AN+A 49% Fe a velocidade de degradação da CFX é maior que do STZ, atingindo concentrações < LD após 90 min, enquanto que somente 64% de STZ foram degradados após mesmo tempo (Figura 43a). Quando avaliado o catalisador N 45% Fe com controle contínuo a pH 3,0, foram observados comportamentos similares na degradação de ambos antibióticos, atingindo concentrações <LD após 20 min de experimento, mostrando uma cinética de degradação mais rápida com a N (Figura 43b). Os experimentos mostraram que sob as condições experimentais mencionadas e com a concentração de H₂O₂ 1,5 mmol L⁻¹ é possível atingir altas porcentagens de degradação para os dois antibióticos. Também foi possível observar que para ambos catalisadores a cinética de degradação da CFX foi um pouco maior. Este resultado pode estar relacionado com que o antibiótico CFX a diferença do STZ apresenta uma maior degradação pelos efeitos de UV e UV/H₂O₂ (TORKI. & FAGHIHIAN, 2017).

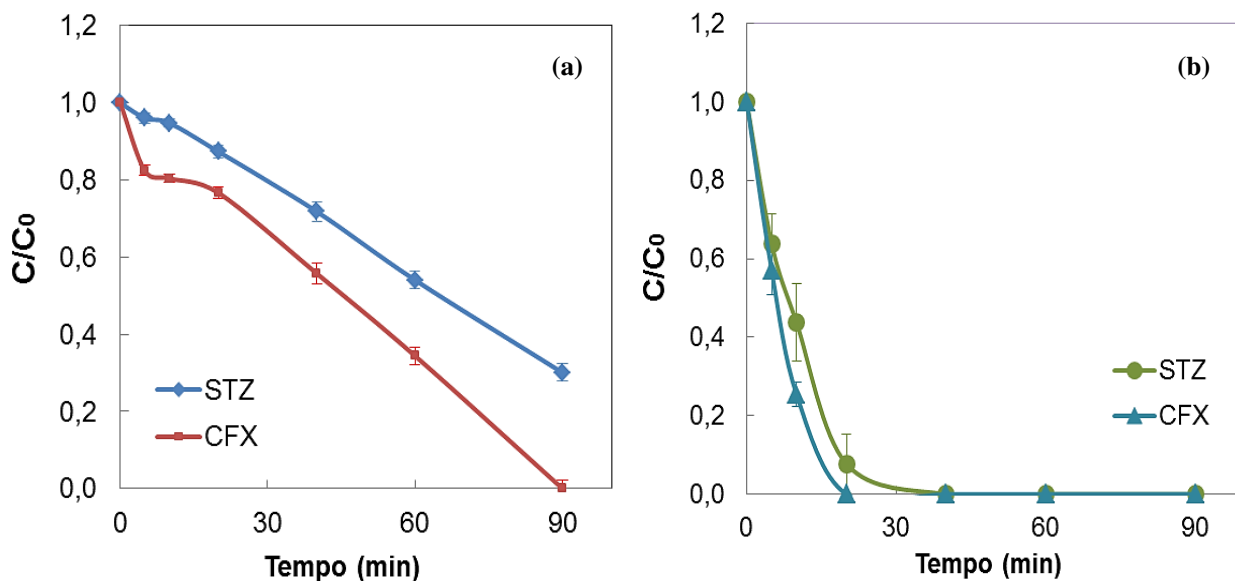


Figura 43. Degradação simultânea dos antibióticos STZ e CFX usando (a) AN+A 49% Fe (b) N 45% Fe (Ajuste contínuo pH 3,0). **Condições experimentais:** pH: 3,0; STZ e CFX: 150 $\mu\text{g L}^{-1}$; Concentração de catalisador: 0,5 g L^{-1} (600 °C); volume: 300 mL; H_2O_2 : 1,5 mmol L^{-1} ; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm).

4.5.2. Reuso dos catalisadores argila natural modificada com amido e nontronita

Os experimentos de reuso para o catalisador AN+A 49% Fe mostraram porcentagens de degradação do STZ >97% (<LD) nos dois primeiros ciclos. Após o quarto ciclo, a % de degradação cai para 93% sem perdas significativas na eficiência, sendo que no quinto ciclo decaimento maior é observado na degradação do STZ para 85%, sendo esta atribuída às perdas de pequena quantidade do material por retenção na membrana de filtração usada no processo de separação para a recuperação do material ou possível retenção dos produtos nos poros do catalisador (Figura 44). O experimento de reuso para a N45% Fe mostrou um catalisador eficiente sem perdas significativas até o terceiro ciclo (93%). A partir deste ciclo é observada uma diminuição contínua da eficiência de 78 e 47% para o quarto e quinto ciclo de reuso o que pode ser atribuído ao controle do pH a que foi submetido o material, aumentando as perdas de silicatos e aluminas em meio ácido, além de perdas no processo de lavagem, centrifugação, e secagem (Figura 44). Os dois materiais AN+A 49% Fe e N 45% Fe oferecem em geral bons resultados degradativos do STZ até três ciclos de reuso, além de serem requeridas baixas concentrações de peróxido de hidrogênio, o que indica a potencialidade deste tipo de catalisadores no processo foto-Fenton heterogêneo. Por outro lado, quando comparada com a eficiência dos dois catalisadores após o quarto ciclo de reuso, a N 45% Fe apresenta perdas significativas que estão influenciados com o pH de solução (3,0). No

entanto, a AN+A 49% Fe, mesmo sendo um catalisador de menor atividade catalítica, oferece melhores vantagens devido à sua estabilidade, bons resultados degradativos além de não requer o controle contínuo de pH.

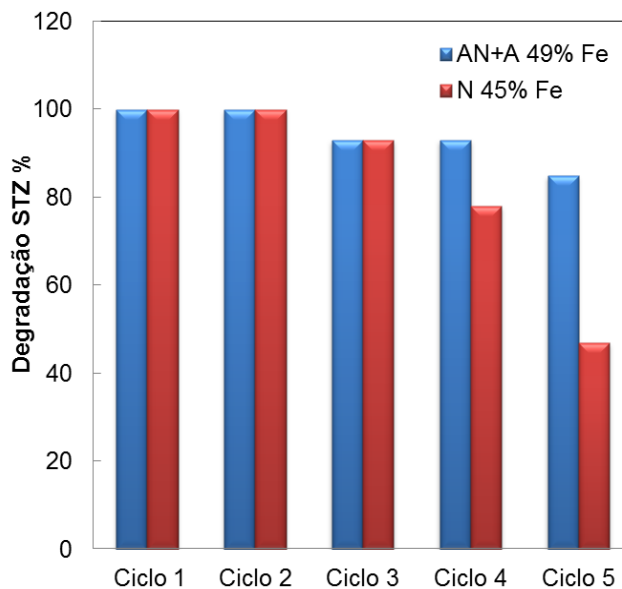


Figura 44. Avaliação da degradação do STZ após cinco ciclos de reuso de 90 min dos catalisadores: AN+A 49% Fe e N 45% Fe (Ajuste contínuo pH 3,0). **Condições experimentais:** pH: 3,0; STZ: 150 $\mu\text{g L}^{-1}$; Concentração de catalisador: 0,5 g L^{-1} (600 °C); volume: 300 mL; H_2O_2 : 1,5 mmol L^{-1} ; agitação: 1100 rpm e irradiação LED UV (370 nm).

4.5.3. Consumo de energia elétrica por ordem (E_{E0}) para diferentes materiais e fontes de irradiação

O consumo de energia elétrica necessária para degradar 90% de STZ presente em uma solução 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi calculada usando AN+A 49% Fe e N 45% Fe sob irradiação LED-UV e LED-Vis. Foi observado consumo energético $\leq 5,2 \text{ kW}\cdot\text{h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ com os dispositivos LED-UV-Vis e com potências de funcionamento muito baixas (Tabela 13). Demonstrando que os dispositivos LED oferecem uma alternativa promissora e com alta eficiência dentro do processo foto-Fenton heterogêneo. Quando analisados os valores de potências de funcionamento, fluxo de fótons e valores de E_{E0} , para os dos dispositivos LED, os resultados são considerados equivalentes, já que não apresentam nenhuma diferença significativa, tendo em consideração que o maior número de LED-Vis (21) compensam a maior energia dos LED-UV (10).

Tabela 13. Cálculo do consumo elétrico por ordem (E_{E0}) para os dispositivos LED UV-Vis

Catalisador	Lâmpadas	Potência (W)	E_{E0} ($\text{kW}\cdot\text{h m}^{-3}$ ordem ⁻¹)
AN+ A 49% Fe	21 LED-Vis	1,3	5,2
	10-LED-UV	1,1	4,1
N 45% Fe (ajuste contínuo pH)	21 LED-Vis	1,3	1,1
	10-LED-UV	1,1	1,3

4.6. Intermediários de degradação de STZ pelo processo foto-Fenton heterogêneo com argilas impregnadas com ferro

Os intermediários de degradação de STZ foram determinados em amostras retiradas para a AN+A 49% Fe no tempo 60 min e para N 45% Fe nos tempos 10, 20 e 40 min com concentração inicial de STZ de $150 \mu\text{g L}^{-1}$, com $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 e pH 3,0 sem controle de pH para a N 45% Fe, ambos sob irradiação LED UV (Tabela 14). Para a AN+A 49% Fe, este tempo foi escolhido já que apresentava uma degradação de 87% do STZ e no detector de DAD conseguia-se enxergar um novo pico formado. No caso da N 45% Fe foram selecionados os tempos de 10, 20, 40 min com degradação de 41, 58 e 60% do STZ. Passados 10 min de experimento, conseguia-se enxergar também picos de degradação no detector DAD e no tempo 20 min observou-se a estabilização da porcentagem de degradação. O espectro de massas de STZ apresenta um íon molecular $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 256 m/z no modo positivo. Todos os intermediários detectados, tempos de retenção, m/z e seus íons fragmento, são mostrados na Tabela 14.

A formação do intermediário de degradação com m/z 272 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (C3), foram formados inicialmente via hidroxilação do anel benzênico gerando o 4-hidroxi-N-(1,3-tiazol)-benzenossulfonamida. Ao ser quebrada a ligação S-N permite a geração em simultâneo de dois íons fragmentos. Um relacionado com a liberação do anel tiazol m/z = 101 e o outro com m/z = 173. A partir deste último e devido à eliminação de SO_2 e hidroxilação do anel benzênico são atribuídos os íons fragmento m/z = 109 e 124 respectivamente (Tabela 14).

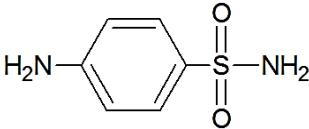
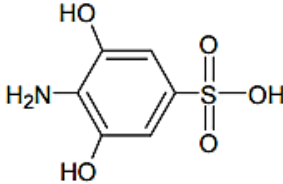
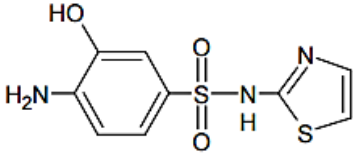
A formação do intermediário de degradação com m/z = 206 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (C2), esta relacionada com a hidroxilação múltipla no anel benzênico causada pelo ataque do radical $\text{HO}\cdot$, sendo inicialmente formado o 4-hidroxi-N-(1,3-tiazol)-benzenossulfonamida com posterior ruptura da ligação S-N e hidroxilação do grupo SO_2 . A formação dos íons

fragmentos ($m/z = 149$ e 118) está relacionada com abertura do anel benzênico e formação de ácidos dicarboxílicos (ácido maleico) (KIM et al., 2015).

Finalmente a formação do intermediário de degradação com $m/z = 173$ $[M+H]^+$ (C1), é promovida pela ruptura N- do anel tiazol. Deste íon precursor ($m/z = 173$) são gerados os íons fragmento ($m/z = 156$ e 92) produto da saída do-NH₂ e perda do SO₂ respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos na análise por LC-MS para a identificação de intermediários e relacionando-os com os resultados na degradação do antibiótico STZ pelo processo foto-Fenton heterogêneo, é possível afirmar que mesmo nas condições em que foi verificada completa eliminação de STZ, a presença de intermediários indica incompleta mineralização devido à presença produtos de degradação. Por outro lado, foi comprovado que a rota de degradação quando utilizados os catalisadores AN+A 49% Fe e N 45% Fe, ocorre essencialmente pela hidroxilação do anel benzênico, sendo confirmados que vários dos produtos da classe das sulfonamidas e detectados neste estudo ($m/z = 173, 206, 272$) já foram previamente detectados por outros autores (KIM et al., 2015; SÁGI et al., 2015; GE et al., 2018).

Tabela 14. Dados de LC/MS de intermediários detectados durante o processo foto-Fenton heterogêneo na degradação do STZ.

Intermediário	t _r (min)	[M+H] ⁺	Fragmentos principais (m/z)	Estrutura proposta [M+H] ⁺
C1	6,33	173	156 129 92	
C2	9,86	206	149 146 118	
C3	8,46	272	173 124 109 101	

5. CONCLUSÕES

A partir dos diferentes resultados obtidos neste trabalho é possível afirmar que o catalisador AN+A 49% Fe apresentou a maior atividade catalítica entre os catalisadores estudados, devido à sua alta estabilidade verificada pela ausência de ferro solúvel ($< LD$, $3,15 \mu\text{mol L}^{-1}$) após experimentos de degradação, bem como manutenção da atividade catalítica até quatro ciclos de reuso (93% de degradação de STZ). Este apresenta composição química própria de argilominerais: SiO_2 (48,7%), Al_2O_3 (38,7%), Fe_2O_3 (6,7 %) (m/m) como óxidos majoritários e uma área superficial específica de $24,9 \pm 1,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ o que possibilitou uma alta incorporação de ferro e formação de hematita amorfa ou cristalina. Estas características influenciaram positivamente no processo Fenton o que se traduz em elevadas porcentagens de degradações do STZ com concentrações $< LD$ em 60 min de reação. Adicionalmente, o catalisador AN+N mostrou-se versátil devido à sua absorção em ampla faixa de irradiação UV-Vis o que permite seu uso sob irradiação solar.

O tratamento térmico a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ permitiu a conversão de espécies como goethita, maghemita menos reativas em hematita, assim como a modificação com a adição de amido no catalisador, mostrou um aumento na área e volume de microporos o que permitiu a incorporação de uma alta quantidade de ferro na estrutura do material.

O catalisador AN+N 49% Fe apresenta um pequeno efeito fotocatalítico que contribuiu com 20% da degradação em 90 min. Também foram otimizadas as melhores condições de experimento para: Concentração de catalisador: $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ($600 \text{ }^\circ\text{C}$); H_2O_2 : $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$; agitação: 1100 rpm, irradiação LED-UV e LED Vis com baixas potência e consumo de energia, o que se traduz em baixa relação de custo-benefício para o processo foto-Fenton heterogêneo.

Os produtos de degradação identificados nas análises de LC-MS indicam que a rota de degradação ocorre essencialmente pela hidroxilação promovida pelo radical $\text{HO}\cdot$, além da ruptura da ligação N-anel tiazol, semelhante à relatada para processos homogêneos na literatura.

Finalmente é possível afirmar que o conjunto: reator-dispositivos LED-UV-Vis-catalisador AN+A 49% Fe demonstrou um bom desempenho, de acordo as altas porcentagens de degradação dos antibióticos STZ e CFX, atingidas com baixo consumo de energia, além de

mostrar a argila modificada com amido, um material promissor a ser utilizado como catalisador no processo foto-Fenton heterogêneo, considerando sua flexibilidade e relação custo-benefício.

REFERÊNCIAS

- ALTHEIDE, T. S.; CHEVRIER, V. F. & NOE DOBREA, E. Mineralogical characterization of acid weathered phyllosilicates with implications for secondary martian deposits. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 21, p. 6232–6248, 2010.
- AMETA, R. CHOHADIA A. K. JAIN, A. PUNJABI, P. B. - **Fenton and Photo-Fenton Processes Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment Emerging Green Chemical Technology**, 2018. chap.3, p. 49-87.
- AMMAR, H. B.; BRAHIM, M. BEN; ABDELHÉDI, R.; SAMET, Y. Enhanced degradation of metronidazole by sunlight via photo-Fenton process under gradual addition of hydrogen peroxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 420, p. 222–227, 2016.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. DE F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543–550, 2009.
- AN, S. Y.; SHIM, IN-B.; KIM, C. S. Easy synthesis and characterization of γ -Fe₂O₃ nanoparticles for biomedical applications. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 10Q909-1 – 10Q909-3, 2005.
- ANDRADE, F. V. **Preparação, caracterização e aplicação de um material catalisador para os processos fenton heterogêneo e fotocatalise heterogênea**, 2010. 67f. Dissertação (mestrado em Química) - Escola de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- ANVISA, **Anuário Estadístico Do Mercado Farmacêutico**, 2018. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/374947/3413536/Anu%C3%A1rio+Estat%C3%ADstico+do+Mercado+de+Medicamentos+2017/9f8fb420-e4b7-4a2e-8d76-6edf4b6cb856>. Acessado em: 18/12/2018.
- ARAUJO, F. V. F. **Estudo do processo Fenton heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 2008. 183 f. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- ARIAS, A. N.; ARRIOLA, E.; REYES CALLE, J.; BERRIO MESA, E.; FUENTES ZURITA, G. Mineralización de etilenglicol por foto-Fenton asistido con ferrioxalato. **Revista internacional de contaminación ambiental**, v. 32, n. 2, p. 213–226, 2016.
- AU, P.-I. & LEONG, Y.-K. Surface Chemistry and Rheology of Slurries of Kaolinite and Montmorillonite from Different Sources. **KONA Powder and Particle Journal**, v. 33, n. 0, p. 17–32, 2016.
- AWAD, Y. M.; KIM, S.C.; ABD EL-AZEEM, S. A. M.; KIM, K.-H.; KIM, K.-R.; KIM, K.; OK, Y. S. Veterinary antibiotics contamination in water, sediment, and soil near a swine manure composting facility. **Environmental Earth Sciences**, v.71, n. 3, p. 1433–1440, 2013.

AYALA-DURÁN, S. C. **Uso do resíduo de mineração de ferro em processo foto-Fenton heterogêneo para a degradação de sulfonamidas**. 2016. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2016.

AYDIN H.; MELIKE K.; SEMRA K.; ALIREZA K.; ÖZKAN A.; BILAL Y. Preparation of magnetite nanoparticles by high-energy planetary ball mill and its application for ciprofloxacin degradation through heterogeneous Fenton process. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 53–62, 2018.

AYODELE, O. B.; AUTA, H. S.; MD NOR, N. Artificial neural networks, optimization and kinetic modeling of amoxicillin degradation in photo-fenton process using aluminum pillared montmorillonite-supported ferrioxalate catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 50, p. 16311–16319, 2012.

AYOUB, H.; ROQUES-CARMES, T.; POTIER, O.; KOUBAISSY, B.; PONTVIANNE, S.; LENOUVEL, A.; HAMIEH, T. Iron-impregnated zeolite catalyst for efficient removal of micropollutants at very low concentration from Meurthe river. **Environmental Science and Pollution Research**, 2018.

BALAKRISHNA, K.; RATH, A.; PRAVEENKUMARREDDY, Y.; GURUGE, K. S. & SUBEDI, B. A. Review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 137, p. 113–120, 2017.

BALOYI, J.; NTHO, T. & MOMA, J. A Novel Synthesis Method of Al/Cr Pillared Clay and its Application in the Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 12, p. 3655–3668, 2018.

BARBOSA, R.; MORAIS, D. D. S.; ARAÚJO, E. M. & MÉLO, T. J. A. Caracterizações de argilas bentoníticas e síntese de argilas organofílicas para uso em nanocompósitos poliméricos: parte II. **Cerâmica**, v. 58, n. 348, p. 495–499, 2012.

BATISTA, A. P. S. & NOGUEIRA, R. F. P. Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation – Iron complexation and substituent group. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 232, p. 8–13, 2012.

BHATTACHARYYA, K. G. & Sen Gupta, S. Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 277, n. 1-3, p. 191–200, 2006.

BEL HADJLTAIEF, H.; COSTA, P. DA; BEAUNIER, P.; GÁLVEZ, M. E.; ZINA, BEN, M. Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment. **Applied Clay Science**, v. 91-92, p. 46–54, 2014.

BINH, V. N.; DANG, N.; ANH, N. T. K.; KY, L. X. & THAI, P. K. Antibiotics in the aquatic environment of Vietnam: Sources, concentrations, risk and control strategy. **Chemosphere**, v. 197, p. 438–450, 2018.

BOLTON, J. R.; STEFAN, M. I. Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions. **Research on Chemical Intermediates**, v. 28, p. 857–870, 2002.

BOUAZIZI, N.; AJALA, F.; BETTAIBI, A.; KHELIL, M.; BENGHNIA, A.; BARGOUGUI, R.; LOUHICHI, S.; LABIADH, L.; BEN SLAMA, R.; CHAOUACHI, B.; KHIROUNI, K.; HOUAS, A.; AZZOUZ, A. Metal-organo-zinc oxide materials: Investigation on the structural, optical and electrical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 656, p. 146–153, 2016.

BRAUN, A. M.; MAURETTE, M.-T.; OLIVEROS, E. **Photochemical technology**. J. Wiley & Sons. New York, California, 1991.

BRITO, I. P.; ALMEIDA, E. P.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R.; SILVA, V. J.; SANTANA, L. N. L. Avaliação de novos depósitos de argilas do Estado da Paraíba visando sua aplicação como matérias-primas cerâmicas, **Cerâmica**, v. 61 391–398, 2015.

CALVERT, J. G.; PITTS J.N. **Photochemistry**, 1st Edition, John Wiley & Sons Inc, Nova Jersey, 1973.

CARRA, I.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; MALATO, S.; AUTIN, O.; JEFFERSON, B.; JARVIS, P. Application of high intensity UVC-LED for the removal of acetamiprid with the photo-Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 690–696, 2015.

CARRIAZO, J.; SAAVEDRA, M.J.; MOLINA, M. F. XRD study on the intercalation-pillaring of a 2:1 clay mineral with aluminum polyoxocationic species. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, v. 3, p. 299–305, 2009.

CERVINI-SILVA, J.; PALACIOS, E.; GÓMEZ-VIDALES, V. Nontronite as natural source and growth template for (nano)maghemite [γ -Fe₂O₃] and (nano)Wüstite [Fe_{1-x}O]. **Applied Clay Science**, v.156, p. 178–186, 2018.

CHAKMA, S.; MOHOLKAR, V. S. Investigations in synergism of hybrid advanced oxidation processes with combinations of sonolysis + fenton process + UV for degradation of bisphenol A. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 16, p. 6855–6865, 2014.

CHAN, J. Y. T.; ANG, S. Y.; YE, E. Y.; SULLIVAN, M.; ZHANG, J., & LIN, M. Heterogeneous photo-Fenton reaction on hematite (α -Fe₂O₃){104}, {113} and {001} surface facets. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 17, p. 38, 2015.

CHAVES-BARQUERO, L. G.; LUONG, K. H.; MUNDY, C. J.; KNAPP, C. W.; HANSON, M. L.; WONG, C. S. The release of wastewater contaminants in the Arctic: A case study from Cambridge Bay, Nunavut, Canada. **Environmental Pollution**, v. 218, p. 542–550, 2016.

CHEN, J.; XIE, S. Overview of sulfonamide biodegradation and the relevant pathways and microorganisms. **Science of The Total Environment**, v. 640-641, p. 1465–1477, 2018.

CHEN, Q.; WU, P.; DANG, Z.; ZHU, N.; LI, P.; WU, J.; WANG, X. Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN. **Separation and Purification Technology**, v. 71, n. 3, p. 315–323, 2010.

- CHEN, Q.; WU, P.; LI, Y.; ZHU, N.; DANG, Z. Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2-3, p. 901–908, 2009.
- CHENG, M.; SONG, W.; MA, W.; CHEN, C.; ZHAO, J.; LIN, J. & ZHU, H. Catalytic activity of iron species in layered clays for photodegradation of organic dyes under visible irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77(3-4), p. 355–363. 2008.
- CHUNG, H. S.; CHOI, J.-H.; ABD EL-ATY, A. M.; LEE, Y.-J.; LEE, H. S.; KIM, S.; SHIM, J.-H. Simultaneous determination of seven multiclass veterinary antibiotics in surface water samples in the Republic of Korea using liquid chromatography with tandem mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 39(24), p. 4688–4699, 2016.
- CIHANOGLU, A.; GUNDUZ, G.; DUKKANCI, M. Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 687–699, 2015.
- CLARIZIA, L.; RUSSO D.; Di SOMMA, I.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358-371, 2017.
- COGO, J. M. **Caracterização e funcionalização de argila esmectita de alteração basáltica e utilização na remoção de corante com processo de adsorção: estudo da cinética e equilíbrio do processo**. 2011, 85 f. Dissertação(Mestrado em Geociências) -Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso. Cuiabá, 2011.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, c2003. 664 p.
- DAVIDIDOU, K.; MONTEAGUDO, J. M.; CHATZISYMEON, E.; DURAN, A.; EXPOSITO, A. J. Degradation and mineralization of antipyrine by UV-A LED photo-Fenton reaction intensified by ferrioxalate with addition of persulfate. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 227–235, 2017.
- DEMAS, J. N.; BOWMAN, W. D.; ZALEWSKI, E.F.; VELAPOLDI, R. A. Determination of the Quantum Yield of the Ferrioxalate Actinometer with Electrically Calibrated Radiometers, **Journal of Physical Chemistry A**, v. 85, p. 2766–2771, 1981.
- DEMATTÊ, J. A. M.; ARAÚJO, S. R.; FIORIO, P. R.; FONGARO, C. T.; NANNI, M. R. Espectroscopia VIS-NIR-SWIR na avaliação de solos ao longo de uma toposequência em Piracicaba (SP). **Revista Ciência Agrônômica**, v. 46, n. 4, p. 679–688, 2015.
- DEZOTTI, M. **Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos**. Escola piloto em engenharia química, editorial e paper, 1998.
- DIEZ A. M.; ROSALES E.; SANROMAN, M. A.; PAZOS, M. Assessment of LED-assisted electro-Fenton reactor for the treatment of winery wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 399–406, 2017.

DONG, H.; YUAN, X.; WANG, W.; QIANG Z. Occurrence and removal of antibiotics in ecological and conventional wastewater treatment processes: A field study. **Journal of Environmental Management**, v. 178, p. 11–19, 2016

DU, W.; WANG, H.; LIAN, Y. W-promoted Co-Mo-K/-Al₂O₃ catalysts for water-gas shift reaction. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 14, p. 1854–1867, 2010.

DUARTE, F.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MADEIRA, L. M. Influence of the characteristics of carbon materials on their behaviour as heterogeneous Fenton catalysts for the elimination of the azo dye Orange II from aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, n. 1-2, p. 109–115, 2011.

E-COMMERCE, **Tecnologia impulsiona desenvolvimento da indústria farmacêutica**, 2018. Disponível em: <https://ecommercenews.com.br/artigos/dicas-artigos/tecnologia-impulsiona-desenvolvimento-da-industria-farmaceutica/>. Acessado em: 17/12/2018.

EISAZADEH, A. & EISAZADEH, H. N₂-BET surface area and FESEM studies of lime-stabilized montmorillonitic and kaolinitic soils. **Environmental Earth Sciences**, v. 74-1, p. 377–384, 2015.

ESLINGER, E. & PEVEAR, D. **Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers**, Society of Economic Paleontologists and Mineralogist, USA, 1988

FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment Part A, General Topics**, v. 24, n. 1, p. 79–89, 1990.

FERGUSON, P. J.; BERNOT, M. J.; DOLL, J. C. & LAUER, T. E. Detection of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in near-shore habitats of southern Lake Michigan. **Science of The Total Environment**, 458-460, 187–196, 2013.

FIORENTIN, P.; SCROCCARO, A.; BERTANI, R. Commercial TiO₂ P25 activation : evaluation of efficacy in photodegradation processes of different radiating sources. **IEEE**, p. 1–5, 2014.

FLESSNER, U.; JONES, D.; ROZIÈRE, J.; ZAJAC, J.; STORARO, L.; LENARDA, M.; BUSCA, G. A. Study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 168(1-2), p. 247–256. 2001.

FORNAZARI, A. L. de T. **Degradação de fármacos em água pelo acoplamento dos processos ferro zero e Fenton**. 2015. 113 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

FRANK, C. D. S. **Concepção, construção e avaliação de fotorreatores catalisados na degradação de carga poluente e amoxicilina em efluente hospitalar**, 2008, 87 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Química Analítica, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria- RS, 2008.

GAO, Y.; GUO, Y.; ZHANG, H. Iron modified bentonite: Enhanced adsorption performance for organic pollutant and its regeneration by heterogeneous visible light photo-Fenton process at circumneutral pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 302, p. 105–113, 2016.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K. G.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A Review. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3-4, p. 182–192, 2010.

GAVIN, P., & CHEVRIER, V. Thermal alteration of nontronite and montmorillonite: Implications for the martian surface. **Icarus**, v. 208, n. 2, p. 721–734, 2010.

GE, P.; YU, H.; CHEN, J.; QU J.; LUO, Y. Photolysis mechanism of sulfonamide moiety in five-membered sulfonamides: A DFT study, **Chemosphere**, v. 197, p. 569-575, 2018.

GOMES, M. A. **Caracterização do rejeito de minério de ferro da mina de córrego do feijão**. 2009. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

GONZÁLEZ-BAHAMÓN, L. F.; HOYOS, D. F.; BENÍTEZ, N.; PULGARÍN, C. New Fe-immobilized natural bentonite plate used as photo-Fenton catalyst for organic pollutant degradation. **Chemosphere**, v. 82, n. 8, p. 1185–1189, 2011.

GUO, S.; ZHANG, G.; WANG, J. Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃-Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 433, p. 1–8, 2014.

HASAN, Z.; JEON, J. & JHUNG, S.H. Oxidative desulfurization of benzothiophene and thiophene with WO_x/ZrO₂ catalysts: Effect of calcination temperature of catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, v. 205–206, p.216–221, 2012.

HASHIMOTO, S.; NATAMI, K.; INOUE, Y. Mechanism of mixing enhancement with baffles in impeller-agitated vessel part I: A case study based on cross-sections of streak sheet. **Chemical Engineering Science**, v. 66, p. 4690–4701, 2011.

HE, J.; YANG, X.; MEN B.; WANG.; D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 39, p. 97-109, 2016.

HE, Z.; CHENG, X.; KYZAS, G. Z. & FU, J. Pharmaceuticals pollution of aquaculture and its management in China. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 781–789, 2016.

HU, Y.; JIANG, L.; ZHANG, T.; JIN, L.; HAN, Q.; ZHANG, D.; CUI, C. Occurrence and removal of sulfonamide antibiotics and antibiotic resistance genes in conventional and advanced drinking water treatment processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 360, p. 364–372, 2018.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5–7, p. 361–377, 1993.

IQVIA, **Venda de fármacos no Brasil**, 2018. Disponível em: <<https://www.iqvia.com/pt-br/locations/brazil>>. Acessado em: 16/12/2018.

JAISI, D. P.; DONG, H.; PLYMALE, A. E.; FREDRICKSON, J. K.; ZACHARA, J. M.; HEALD, S.; LIU, C. Reduction and long-term immobilization of technetium by Fe(II) associated with clay mineral nontronite, **Chemical Geology**, v. 264, p. 127–138, 2009.

JI, F.; LI, C.; ZHANG, J.; DENG, L. Heterogeneous photo-Fenton decolorization of methylene blue over $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1979–1984, 2011.

JI, K.; CHOI, K.; LEE, S.; PARK, S.; KHIM, J.S.; JO, E.H.; CHOI, K.; ZHANG, X.; GIESY, J. P. Effects of sulfathiazole, oxytetracycline and chlortetracycline on steroidogenesis in the human adrenocarcinoma (H295R) cell line and freshwater fish *Oryzias latipes*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p.494–502, 2010.

JI, K.; KIM, S.; HAN, S.; SEO, J.; LEE, S.; PARK, Y.; CHOI, K. Risk assessment of chlortetracycline, oxytetracycline, sulfamethazine, sulfathiazole, and erythromycin in aquatic environment: are the current environmental concentrations safe? **Ecotoxicology**, v. 21(7), p. 2031–2050, 2012.

JIN, M.; LONG, M.; SU, H.; PAN, Y.; ZHANG, Q.; WANG, J.; ZHOU, B.; ZHANG, Y. Magnetically separable maghemite/montmorillonite composite as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for phenol degradation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24-2, p. 1926–1937, 2016.

KEELING, J. L.; RAVEN, M. D.; GATES, W. P. Geology and characterization of two hydrothermal nontronites from weathered metamorphic rocks at the Uley graphite mine, South Australia. **Clays and Clay Minerals**, v. 48, n. 5, p. 537–548, 2000.

KIM, K.- S.; KAM, S. K.; MOK, Y. S. Elucidation of the degradation pathways of sulfonamide antibiotics in a dielectric barrier discharge plasma system, **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 31–42, 2015.

KUAN, C. C.; CHANG, S. Y.; SCHROEDER, S. L. M. Fenton-like oxidation of 4-chlorophenol: Homogeneous or heterogeneous. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 33, p. 8122–8129, 2015.

KUIPERS, J.; BRUNING, H.; YNTEMA, D.; RIJNAARTS, H. Chemistry Wirelessly powered ultraviolet light emitting diodes for photocatalytic oxidation. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 299, p. 25–30, 2015.

KUMAR, P.; RAWAT, N.; HANG, D.-R.; LEE, H.-N. & KUMAR, R. Controlling band gap and refractive index in dopant-free $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films. **Electronic Materials Letters**, v. 11, n. 1, p. 13–23, 2015.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 7, p. 1467–1476, 2002.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. **Environmental Science and Technology**, v. 37, p. 1150–1155, 2003,

KWON, B. G.; LEE, D. S.; KANG, N.; YOON, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 33, n. 9, p. 2110–2118, 1999.

- LAN, H.; WANG, A.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J. Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe₂O₃ supported on activated carbon fiber. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 167–172, 2015.
- LEÓN, M. A.; SERGIO, M.; BUSSI, J. Iron-pillared clays as catalysts for dye removal by the heterogeneous photo-Fenton technique. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 110, n. 1, p. 101–117, 2013.
- LI, H.; LI, Y.; XIANG, L.; HUANG, Q.; QIU, J.; ZHANG, H.; SIVAIHAH, M. V.; BARON, F.; BARRAULT, J.; PETIT, S. V. Heterogeneous photo-Fenton decolorization of Orange II over Al-pillared Fe-smectite: Response surface approach, degradation pathway, and toxicity evaluation, **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 32–41, 2015.
- LI, Y.; LI, Q.; ZHOU, K.; SUN, X.-L.; ZHAO, L.-R. & ZHANG, Y.-B. Occurrence and distribution of the environmental pollutant antibiotics in Gaoqiao mangrove area, China. **Chemosphere**, v. 147, p. 25–35, 2016.
- LIN, Z.-R., ZHAO, L., & DONG, Y.-H. Quantitative characterization of hydroxyl radical generation in a goethite-catalyzed Fenton-like reaction. **Chemosphere**, v. 141, p. 7–12, 2015.
- LIU, R.; XIAO, D.; GUO, Y.; WANG, Z. & LIU, J. A novel photosensitized Fenton reaction catalyzed by sandwiched iron in synthetic nontronite, **RSC Advances**, v. 4, n. 25, p. 12958–12963, 2014.
- LU, M. C.; CHEN, J. N.; HUANG, H. H. Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 46, n. 1, p. 131–136, 2002.
- MA, L.; ZHOU, M.; REN, G.; YANG, W.; LIANG, L. A highly energy-efficient flow-through electro-Fenton process for organic pollutants degradation. **Electrochimica Acta**, v. 200, p. 222–230, 2016.
- MACÍAS-QUIROGA, I. F.; GIRALDO-GÓMEZ, G. I. & SAMARIAN-GONZÁLEZ, N. R. Characterization of Colombian Clay and Its Potential Use as Adsorbent. **The Scientific World Journal**, v. 1, p. 11–12, 2018.
- MAEZONO, T.; TOKUMURA, M.; SEKINE, M. & KAWASE, Y. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process : Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. **Chemosphere**, v. 82, n. 10, p. 1422–1430, 2011.
- MALIK, P. K. Oxidation of safranin T in aqueous solution using Fenton's reagent: involvement of an Fe(III) chelate in the catalytic hydrogen peroxide oxidation of safranin. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, p. 2675–2681, 2004.
- MANSANO, S. Ciprofloxacina aos cladóceros daphnia magna e ceriodaphnia silvestrii. Periodico eletrônico **Forum Ambiental de alta paulista**, p. 76–88, 2012.
- MARCELINO, R. B. P.; FRADE, P. R.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis. **Revista UFMG**, v. 20, n. 2, p. 358–383, 2013.

McCABE, W. L. **Unit Operations of chemical engineering**, 7 ed., McGraw-Hill, New York, 2005.

MELO, S. A S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

MENEZES, R. R.; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba, **Cerâmica**, v. 54, p. 152–159, 2008.

METZ, V.; RAANAN, H.; PIEPER, H.; BOSBACH, D. & GANOR, J. Towards the establishment of a reliable proxy for the reactive surface area of smectite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 10, p. 2581–2591, 2005.

MICHAEL, I.; RIZZO, L.; McARDELL, C. S.; MANAIA, C.M. MERLIN, C.; SCHWARTZ, T.; DAGOT, C.; FATTA-KASSINOS, D. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. **Water Research**, v. 47, p. 957-995, 2013.

MOMA, J.; BALOYI, J. & NTHO, T. Synthesis and characterization of an efficient and stable Al/Fe pillared clay catalyst for the catalytic wet air oxidation of phenol. **RSC Advances**, v. 8, n. 53, p. 30115–30124, 2018.

MONCAYO-LASSO, A.; TORRES-PALMA, R. A.; KIWI, J.; BENÍTEZ, N.; PULGARIN, C. Bacterial inactivation and organic oxidation via immobilized photo-Fenton reagent on structured silica surfaces. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3-4, p. 577–583, 2008.

MONTAGNER C. C.; SODRÉ, F. F.; ACAYABA, R. D.; VIDAL, C.; CAMPESTRINI, I.; LOCATELLI, M. A.; PESCARA, I. C.; ALBUQUERQUE, A. F.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM W. F. Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 00, n. 00, p. 1–19, 2019.

MORRIS, R. V.; LAUER, H. V.; LAWSON, C. A.; GIBSON, E. K.; NACE, G. A. & STEWART, C. Spectral and other physicochemical properties of submicron powders of hematite (α -Fe₂O₃), maghemite (γ -Fe₂O₃), magnetite (Fe₃O₄), goethite (α -FeOOH), and lepidocrocite (γ -FeOOH). **Journal of Geophysical Research**, v. 90, n. B4, p. 3126–3144, 1985.

MUSEU HE, **Base de dados mineralógica, Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert**, Disponível em: <https://museuhe.com.br/mineral/hematita-hematite/>, Acesso em: 31 de jan. 2019.

NA, G.; ZHANG, W.; ZHOU, S.; GAO, H.; LU, Z.; WU, X.; LI, R.; QIU, L.; CAI, Y.; YAO, Z. Sulfonamide antibiotics in the Northern Yellow Sea are related to resistant bacteria: Implications for antibiotic resistance genes. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, p. 70–75, 2014.

NETO, É. T.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Chemical modification of clays: scientific and technological challenges for obtaining new value-added products, **Química Nova**, v. 32, n.3, p. 809–817, 2009.

NICHELA, D. A.; DONADELLI, J. A.; CARAM, B. F.; HADDOU, M.; RODRIGUEZ NIETO, F. J.; OLIVEROS, E. & GARCÍA EINSCHLAG, F. S. Iron cycling during the autocatalytic decomposition of benzoic acid derivatives by Fenton-like and photo-Fenton techniques. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170-171, p. 312–321, 2015.

NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, n. 51, p. 40552–40577, 2015.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. D.; VILLA, R. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

NOYA, C.; LEÓN, A. DE; SERGIO, M. pH influence in photo-fenton processes using Fe-PILCS as catalyst, **Avances En Ciencias E Ingeniería**, v. 2, n. 4, p. 35–45, 2011.

OBRA, D.LA I., ESTEBAN-GARCÍA, B.; GARCÍA-SÁNCHEZ, J. L.; CASAS-LÓPEZ, J. L. & SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Low cost UVA-LED as a radiation source for the photo-Fenton process: a new approach for micropollutant removal from urban wastewater. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 16(1), p. 72–78, 2017.

OLIVEIRA L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

OLIVEIRA, G. M.d; GRIS, L. R. S.; MARQUES, L. D. L.; LANG, E. S. Metallation of ligands with biological activity: Synthesis and x-ray characterization of the new sulfathiazolato complexes of gold(I) and silver(I): [(Sulfathiazolato)AuPPh₃] and [Ag(sulfathiazolato)]₂ (sulfathiazoto = N1-2-thiazolyl-sulfanilamide). **Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 633, n. 4, p. 610–614, 2007.

PADHYE, L. P.; YAO, H.; KUNG'U, F. T. & HUANG, C.-H. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. **Water Research**, v. 51, p. 266–276, 2014.

PALOMINOS, R. A; MORA, A.; MONDACA, M. A.; PÉREZ-MOYA, M.; MANSILLA, H. D. Oxolinic acid photo-oxidation using immobilized TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 460–464, 2008.

PENG, K. & YANG, H. Carbon hybridized montmorillonite nanosheets: preparation, structural evolution and enhanced adsorption performance. **Chemical Communications**, v. 53, n. 45, p. 6085–6088, 2017.

PHAM, A. L.-T.; LEE, C.; DOYLE, F. M.; SEDLAK, D. L. A silica-supported iron oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values. **Environmental Science & Technology**, v. 43, p.8930–8935, 2009.

PINHEIRO. MD SAUDE, drogas e antibióticos, 2016. Disponível em: <http://www.mdsaude.com/2016/08/bactrim-sulfametoxazol-trimetoprima.html>. Acessado em: 24/7/2016.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n.5, p. 944–951, 1992.

PIGNATELLO, J. J.; MACKAY, E. O.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36:1, p. 1-84, 2006.

PIRES, M. DOS S.; NOGUEIRA, F. G. E.; TORRES, J. A.; LACERDA, L. C. T.; CORRÊA, S.; PEREIRA, M. C. & RAMALHO, T. C. Experimental and theoretical study on the reactivity of maghemite doped with Cu²⁺ in oxidation reactions: structural and thermodynamic properties towards a Fenton catalyst. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1926–1937, 2016,

POSSATTO, J. F. **Desenvolvimento de um reator fotoquímico microcontrolado, utilizando diodos emissores de luz (leds) como fonte de excitação luminosa**, 2011, 96 f., Dissertação (Mestrado em Química)- Química Tecnológica, Universidade Federal De Sao Carlos, São Carlos, 2011.

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24-35, 2014.

PUC-RIO. **Processos Oxidativos Avançados** 2016. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/6043/6043_6.PDF. Acesso em: 12 Jan. 2016.

QI, W. K.; GUO, Y. L.; XUE, M.; DU, J. R.; LI, W.; LI, Y. Y. Effect of viscosity on the mixing efficiency in a self-agitation anaerobic baffled reactor. **Bioprocess Engineering**, v. 38, p. 905–910, 2015.

QUEIRÓS, S.; MORAIS, V.; RODRIGUES, C. S. D.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a continuous stirred tank reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 141, p. 235–245, 2015.

RAJESHWAR, K. & IBANEZ, J. **Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement**. Academic Press, Los Angeles, California, Estados Unidos de América, 1997.

RATKAJ, M.; MILJANIĆ, S. Adsorption mechanisms of sulfathiazole on gold, silver and copper surfaces studied by SERS. **Vibrational Spectroscopy**, v. 74, p. 104–109, 2014.

- REGITANO, J. B.; LEAL, R. M. P. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal Brasileira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 3, p. 601–616, 2010.
- REZENDE, M. J. C. & PINTO, A. C. Esterification of fatty acids using acid-activated Brazilian smectite natural clay as a catalyst, **Renewable Energy**, v. 92, p. 171–177, 2016.
- RIBEIRO, M. C. M.; STARLING, M. C. V. M.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C.. Textile wastewater reuse after additional treatment by Fenton's reagent. **Environmental Science and Pollution Research**, v.24 (7), p. 6165–6175, 2016.
- ROSSI, A.F.; AMARAL-SILVA N.; MARTINS, R. C.; QUI NTA-FERREIRA, R. M. Heterogeneous Fenton using ceria based catalysts: Effects of the calcination temperature in the process efficiency. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111–112, p.254–263, 2011.
- RUALES-LONFAT, C.; BARONA, J. F.; SIENKIEWICZ, A.; BENSIMON, M.; VÉLEZ-COLMENARES J.; BENÍTEZ, N.; PULGARÍN. C. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167 p. 497–508, 2015.
- RUALES-LONFAT, C.; BARONA, J. F.; SIENKIEWICZ, A.; BENSIMON, M.; VÉLEZ-COLMENARES, J.; BENÍTEZ, N. & PULGARÍN, C. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166-167, p. 497–508, 2015.
- SÁGI, G.; CSAY, T.; SZABÓ, L.; PÁTZAY, G.; CSONKA E.; TAKÁCS E.; WOJNÁROVITS L. Analytical approaches to the OH radical induced degradation of sulfonamide antibiotics in dilute aqueous solutions. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 106, p. 52–60, 2015.
- SANDELL, E. B. **Colorimetric determination of trace of metals**. 3rd ed. New York: Interscience, 1959. 673 p.
- ŞANLI, S.; ALTUN, Y.; ŞANLI, N.; ALSANCAK, G.; BELTRAN, J. L. Solvent effects on pKa values of some substituted sulfonamides in acetonitrile-water binary mixtures by the UV-spectroscopy method. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 11, p. 3014–3020, 2009.
- SANTOS, C. P. F.; MELO D. M. A.; MELO M. A. F. SOBRINHO E. V. Efeitos de surfactantes na organofilização de argilas bentoníticas para uso em fluidos de perfuração de base microemulsionada **Cerâmica**, v.48(308), p.178–182, 2002.
- SANTOS, L. V.; MEIRELES, A. M.; LANGE, L. C. Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H₂O₂. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 8–12, 2015.
- SASHKINA, K. A.; PARKHOMCHUK, E. V.; RUDINA, N. A.; PARMON, V. N. The role of zeolite Fe-ZSM-5 porous structure for heterogeneous Fenton catalyst activity and stability. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 189, p. 181–188, 2014.

SÉTIFI, N.; DEBBACHE, N.; SEHILI, T.; HALIMI, O. Heterogeneous Fenton-like oxidation of naproxen using synthesized goethite-montmorillonite nanocomposite. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v., 370, p. 67–74, 2019.

SILVA, J. P. A.; CARNEIRO, L. M.; ROBERTO, I. C. Assessment of advanced oxidative processes based on heterogeneous catalysis as a detoxification method of rice straw hemicellulose hydrolysate and their effect on ethanol production by *Pichia stipitis*. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 4, n. 3, p. 225–236, 2014.

SILVESTRI, S. & FOLETTI, E. L. Preparation and characterization of Fe₂O₃/TiO₂/clay plates and their use as photocatalysts. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 14057–14062, 2017.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 1/8/2015.

TORIKAI, D.; BARAZANI, B.; ONO, E.; SANTOS, M. F. M., SUSUKI, C.K. In: 55^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 29 de maio a 01 de junho de 2011, Porto de Galinhas, PE, Brasil. 2011.

TORKI, F. & FAGHIHIAN, H. Photocatalytic activity of NiS, NiO and coupled NiS–NiO for degradation of pharmaceutical pollutant cephalexin under visible light. **RSC Advances**, v. 7(86), p. 54651–54661. 2017.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGUERA, A.; SIRTORI, C.; FERNANDEZ-ALBA, A. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: persistence toxicity and photoproducts assessment. **Chemosphere**, v. 77, p. 1292–1298, 2009.

VALCÁRCEL, Y.; ALONSO, S. G.; RODRÍGUEZ-GIL, J. L.; CASTAÑO, A.; MONTERO, J. C.; CRIADO-ALVAREZ, J. J.; CATALÁ, M. Seasonal variation of pharmaceutically active compounds in surface (Tagus River) and tap water (Central Spain). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 3, p. 1396–1412, 2012.

VENÂNCIO, S. A.; GUTIERRES, T. F.; SARRUF, B. J. M.; MIRANDA, P. E. V. Oxidação direta do etanol no anodo de PaCOS, **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 13, p. 560–568, 2008.

VERMA, S.; NAKAMURA, S.; SILLANPAA, M. Application of UV-C LED activated PMS for the degradation of anatoxin-a. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 122–129, 2016.

VIEIRA, C. M. F., TERRONES, L. A., SÁNCHEZ, R., & MONTEIRO, S. N. Características e efeito da fração granulométrica < 2 µm no comportamento de queima de uma argila. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 249–254, 2007.

WANG, C.; LIU, H.; SUN, Z. (2012). Heterogeneous Photo-Fenton Reaction Catalyzed by Nanosized Iron Oxides for Water Treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1–10, 2012.

WANG, L., WANG, X., YIN, J., Wang, C. Insights into the physicochemical characteristics from vermiculite to silica nanosheets. **Applied Clay Science**, v. 132-133, p. 17–23, 2016.

WANJUN, M.; QIANHONG, Y.; XINGLIANG, L.; HONGYUAN, W.; YUAN J. Hydrothermal Synthesis of WO₃ Nanowires in the Presence of Guanidine Sulfate and Its Photocatalytic Activity, **Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science Edition**, v 31, p. 731–735, 2016.

WEN, H.; GUA, L.; YU, H.; QIAO, X.; ZHANG, D.; Y, J. Radical assisted iron impregnation on preparing sewage sludge derived Fe/ carbon as highly stable catalyst for heterogeneous Fenton reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 328, p. 737–747, 2017.

YU, J.; ZHU, Z.; ZHANG, H.; CHEN, T.; QIU, Y.; XU, Z.; YIN, D. Efficient removal of several estrogens in water by Fe-hydrochar composite and related interactive effect mechanism of H₂O₂ and iron with persistent free radicals from hydrochar of pinewood. **Science of The Total Environment**, v. 658, p. 1013–1022, 2019.

YUKSELEN, Y.; KAYA, A. zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolysable metal ions, **Water, Air, and Soil Pollution - Kluwer Academic Publishers**. v. 145. p 155–168, 2003.

ZENG, Q.; DONG, H.; WANG, X.; YU, T. & CUI, W. Degradation of 1, 4-dioxane by hydroxyl radicals produced from clay minerals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 331, p. 88–98, 2017.

ZHANG, G.; GAO, Y.; ZHANG, Y.; GUO, Y. Fe₂O₃-pillared rectorite as an efficient and stable fenton-like heterogeneous catalyst for photodegradation of organic contaminants. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 16, p. 6384–6389, 2010.

ZHAO, L.; LIN, Z.-R.; MA, X.-H.; DONG, Y.-H. Catalytic activity of different iron oxides: Insight from pollutant degradation and hydroxyl radical formation in heterogeneous Fenton-like systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 352, p. 343–351, 2018.

ZHAO, Y.; JIANGYONG, H.; CHEN, H. Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-Fenton catalyst -FeOOH/resin. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 212, n. 2-3, p. 94–100, 2010.

ZHONG, Y.; LIANG, X.; ZHONG, Y.; ZHU, J.; ZHU, S.; YUAN, P.; HE, H.; ZHANG, J. Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: Catalyst characterization, performance and degradation products. **Water Research**, v. 46, p. 4633–4644, 2012.

ZHOU, J.; WU, P.; DANG, Z.; ZHU, N.; LI, P.; WU, J.; WANG X. Polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 1035–1044, 2010.

ZUCCATO, E.; CALAMARI, D.; NATANGELO, M.; FANELLI, R. Presence of therapeutic drugs in the environment. **The Lancet**, v. 355, p. 1789-1790, 2000.

ZWIENER, C., FRIMMEL, F.H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. **Water Research**, v. 34, n. 6, p. 1881–1885, 2000.

ANEXO A. Resultado de Fluorescencia de Raios X (FRX) para AN+A

A_ARGILA1 bruta
 RTI INTERNATIONAL
 3040 Cornwallis Road
 NC 27709 Research Triangle Park - US

C:\UQ5\USER\ARL\JOB\JOB.319 2018-02-08
 ARGILA1

ARL PFX-056 Rh 60kv LiF200 LiF220 Ge111 AX03 Method : UQ 10mm
 C:\UQ5\USER\ARL\App1\AnySample.kap 2017-11-09
 Calculated as : Oxides Matrix (Shape & ImpFc) : 1|Teflon
 X-ray path = Vacuum Film type = No supporting film
 Case number = 0 All known
 Eff.Diam. = 25.0 mm Eff.Area = 490.6 mm2
 KnownConc = 0 %
 Rest = 0 % Viewed Mass = 18000.00 mg
 Dil/Sample = 0 Sample Height = 5.00 mm

Compound	m/m%	StdErr	El	Weight%	StdErr
SiO2	49.72	0.25	Si	23.24	0.12
Al2O3	38.73	0.24	Al	20.49	0.13
Fe2O3	6.77	0.13	Fe	4.73	0.09
K2O	1.88	0.07	K	1.56	0.06
TiO2	1.29	0.06	Ti	0.771	0.034
MgO	0.721	0.036	Mg	0.435	0.022
Na2O	0.166	0.008	Na	0.123	0.006
P	0.143	0.007	P	0.143	0.007
Ag2O	0.139	0.007	Ag	0.130	0.006
CaO	0.0593	0.0030	Ca	0.0424	0.0021
S	0.0385	0.0019	S	0.0385	0.0019
ZrO2	0.0371	0.0019	Zr	0.0275	0.0014
CeO2	0.0311	0.0019	Ce	0.0253	0.0015
V2O5	0.0292	0.0015	V	0.0164	0.0008
PbO	0.0256	0.0013	Pb	0.0238	0.0012
Cl	0.0211	0.0011	Cl	0.0211	0.0011
Cr2O3	0.0201	0.0010	Cr	0.0138	0.0007
ZnO	0.0177	0.0009	Zn	0.0142	0.0007
BaO	0.0149	0.0007	Ba	0.0133	0.0007
Rb2O	0.0147	0.0007	Rb	0.0134	0.0007
Nd2O3	0.0128	0.0010	Nd	0.0110	0.0008
MnO	0.0105	0.0005	Mn	0.0081	0.0004
CuO	0.0096	0.0005	Cu	0.0077	0.0004
Co3O4	0.0084	0.0004	Co	0.0062	0.0003
Dy2O3	0.0083	0.0013	Dy	0.0072	0.0011
HfO2	0.0082	0.0009	Hf	0.0070	0.0007
Re2O7	0.0069	0.0008	Re	0.0053	0.0006
Yb2O3	0.0068	0.0007	Yb	0.0060	0.0006
Y2O3	0.0064	0.0003	Y	0.0050	0.0003
NiO	0.0063	0.0004	Ni	0.0050	0.0003
SrO	0.0060	0.0003	Sr	0.0051	0.0003
Pr6O11	0.0057	0.0016	Pr	0.0047	0.0013
Ga2O3	0.0052	0.0003	Ga	0.0039	0.0002
PtO2	0.0052	0.0005	Pt	0.0045	0.0004
Bi2O3	0.0046	0.0004	Bi	0.0041	0.0003
Ar	0.0045	0.0008	Ar	0.0045	0.0008

ANEXO B. Resultado de Fluorescência de Raios X (FRX) para N



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo
Laboratório de Caracterização Tecnológica
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 CEP 05508-030 São Paulo - SP www.lct.poli.usp.br
Tel: 11 3091-5151 e-mail: lct@lct.poli.usp.br



RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA

RELATÓRIO: FRX 137-19

REQ: 0196-19

DATA: 13/03/2019

CLIENTE: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

1. MÉTODO: Os teores apresentados foram dosados em amostra prensada, na calibração STD-1 (Standardless), relativa a análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em espectrômetro de fluorescência de raios X, marca Malvern Panalytical, modelo Zetium. Os valores foram normalizados a 100%. A Perda ao Fogo (PF) foi realizada a 1.020°C por 2h.

2. RESULTADOS:

Nº LCT	1353
Amostra	Nontronita natural
Na ₂ O (%)	0,29
MgO (%)	0,88
Al ₂ O ₃ (%)	2,93
SiO ₂ (%)	41,5
P ₂ O ₅ (%)	0,03
SO ₃ (%)	0,02
Cl (%)	0,03
K ₂ O (%)	0,10
CaO (%)	1,73
TiO ₂ (%)	0,30
V ₂ O ₅ (%)	0,04
Fe ₂ O ₃ (%)	42,1
NiO (%)	0,03
ZnO (%)	0,03
SrO (%)	0,02
ZrO ₂ (%)	<0,01
SnO ₂ (%)	0,08
PF (%)	9,89

0,01% - limite de quantificação FRX

Profa. Dra. Carina Ulsen
Coordenadora do LCT

Dra. Maria Manuela Tassinari
Pesquisadora Sênior

Saulo Colenci
Pesquisador
CRQ 04262337-4^ºR

NOTA: Os resultados expostos acima referem-se apenas à(s) alíquota(s) enviada(s) ao LCT; a representatividade da(s) mesma(s) é de inteira responsabilidade do cliente.

Verifique a autenticidade deste documento em www.lct.poli.usp.br utilizando o código **NIQA-UQHA-GRTA-ARKB**

Relatório FRX 137-19

Página 1 de 1

ANEXO C. Espectro dos intermediários da degradação do sulfatiazol m/z 173, 206 e 272 e seus respectivos íons fragmentos.

