



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



**SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO MODIFICADOS COM CÉRIO
PARA A DEGRADAÇÃO DA CEFALOXINA POR PROCESSOS
FENTON HETEROGÊNEO**

AMANDA SANTOS DE LIMA

Araraquara

2019

AMANDA SANTOS DE LIMA

**SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO MODIFICADOS COM CÉRIO
PARA A DEGRADAÇÃO DA CEFALLEXINA POR PROCESSOS
FENTON HETEROGÊNEO**

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

Orientadora: Prof^a. Dra. Raquel Fernandes Pupo
Nogueira

Araraquara

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

L732s Lima, Amanda Santos de
 Síntese de óxidos de ferro modificados com cério para a
 degradação da cefalexina por processos Fenton
 heterogêneo / Amanda Santos de Lima. –
 Araraquara : [s.n.], 2019
 83 f. : il.

 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
 Instituto de Química

 Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

 1. Cefalosporinas. 2. Magnetita. 3. Nanopartículas.
 4. Fenton. 5. Reações de radicais livres. I. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Síntese de óxidos de ferro modificados com cério para a degradação da cefalexina por processos Fenton heterogêneo"

AUTORA: AMANDA SANTOS DE LIMA

ORIENTADORA: RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA

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

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

Prof.ª Dr.ª MARIA DEL PILAR TABOADA SOTOMAYOR
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS SILVA COSTA TEIXEIRA
Departamento de Engenharia Química / Escola Politécnica - USP - São Paulo

Araraquara, 07 de agosto de 2019

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Amanda Santos de Lima
Naturalidade: brasileira
Nome em citações bibliográficas: LIMA, A. S.
E-mail: amandasnts@hotmail.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2019

Mestrado em Química (andamento)
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Instituto de Química.
Araraquara, São Paulo - Brasil
Orientadora: Raquel Fernandes Pupo Nogueira
Bolsista: CNPq

2017

Graduação em Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Pato Branco, Paraná - Brasil
Trabalho de graduação: Influência das propriedades estruturais de filmes de TiO₂ obtidos por PEO na fotocatalise do ciprofloxacino.
Orientadora: Mariana de Souza Sikora

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos Completos Publicados Em Periódicos

LIMA, A.S.; SIMON, A.P.; SIKORA, M.S. Efeito da concentração de íons fluoreto na morfologia e microestrutura de filmes de TiO₂ crescidos eletroquimicamente a partir de Ti ASTM F67 e Ti ASTM F136. **Synergismus Scientifica UTFPR**, v. 12, p. 141-146, 2017.

SIMON, A. P.; LIMA, A.S.; SIKORA, M.S. Influência da agitação do meio na morfologia e microestrutura de coatings de TiO₂ crescidos em substratos de Ti ASTM F67 e Ti ASTM F136. **Synergismus Scientifica UTFPR**, v. 12, p. 147-152, 2017.

LIMA, A.S.; CICERI, M.E.F.; SIKORA, M.S. Descontaminação química e microbiológica de efluentes por fotocatalise. **Hydro (São Paulo)**, v. XI, p. 34-41, 2017.

LIMA, A.S.; SIKORA, M.S. Fotodegradação do alaranjado de metila usando filmes nanoporosos de TiO₂, TiO₂/Ag, TiO₂/N. **Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 11, p. 57-67, 2015.

LIMA, A.S.; SIKORA, M.S. Degradação de corantes modelo por fotólise. **Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 11, p. 110-119, 2015.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

OLIVEIRA, E. M.; LIMA, A. S.; SIKORA, M. S. Descoloração da Rodamina B por processos eletroquímicos e fotoquímicos. XXII SICITE, 2017, Londrina, 2017.

LIMA, A. S.; CICERI, M. E. F.; SIKORA, M. S. Descontaminação química e microbiológica de efluentes por fotocatalise usando filmes de TiO₂NT. 27º Encontro Técnico AESabesp - Congresso Nacional de Saneamento e Meio Ambiente, 2016, São Paulo.

LIMA, A. S.; SIMON, A. P.; SIKORA, M. S. Efeito da concentração de íons fluoreto na morfologia e microestrutura de filmes de TiO₂ crescidos eletroquimicamente a partir de Ti ASTM F67 e Ti ASTM F136. III SIMTEQ e XIV Semana Acadêmica de Química, 2016, Pato Branco.

SIMON, A. P.; LIMA, A. S.; SIKORA, M. S. Influência da agitação do meio na morfologia e microestrutura de “coatings” de TiO₂ crescidos em substratos de Ti ASTM F67 e Ti ASTM F136. III SIMTEQ e XIV Semana Acadêmica de Química, 2016, Pato Branco.

SIMON, A. P.; LIMA, A. S.; FERREIRA, C. H.; SANTOS, V. A. Q.; SIKORA, M. S. Desenvolvimento de “coatings” visando o melhoramento da biocompatibilidade em próteses ortopédicas de titânio. 6º Seminário de Extensão e Inovação da UTFPR, 2016, Francisco Beltrão. Anais do 6º Seminário de Extensão e Inovação da UTFPR, 2016.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

LIMA, A. S.; SIKORA, M. S. Estudo da influência do pH no processo de fotólise. III Congresso de Ciência e Tecnologia da UTFPR Câmpus Dois Vizinhos, 2015, Dois Vizinhos

LIMA, A. S.; SIKORA, M. S. Estudo da degradação do alaranjado de metila utilizando filmes de TiO₂, TiO₂/Ag, TiO₂/N em meio ácido. III Congresso de Ciência e Tecnologia da UTFPR Câmpus Dois Vizinhos, 2015, Dois Vizinhos.

FALCHI, P. F.; LIMA, A. S.; FIDLER, F.; MANDELLI, M. K. L. M.; SIKORA, M. S. Filmes porosos de TiO₂ crescidos por anodização potenciostática. III Congresso de Ciência e Tecnologia da UTFPR Câmpus Dois Vizinhos, 2015, Dois Vizinhos.

Resumos publicados em anais de congressos

LIMA, A. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Influence of the temperature and insertion of cerium on morphology of magnetite nanoparticles. XVIII Brazil MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú. (Aceito)

SIKORA, M. S.; SIMON, A.P.; LIMA, A.S. Influence of fluoride concentration in the osseointegration capacity of TiO₂ films grown from Ti ASTM F67 and Ti ASTM F136 by anodization. XV Brazilia MRS Meeting, 2016, Campinas.

SIKORA, M. S.; FERREIRA, C. H.; LIMA, A. S.; NUNES, S. C.; SANTOS, V. A. Q.; PEREIRA, E. C. The effect of the morphology in the biological and chemical decontamination using TiO₂ films synthesized by Plasma Electrolytic Oxidation. XV Brazilian MRS Meeting, 2016, Campinas.

SIMON, A. P.; LIMA, A. S.; SIKORA, M. Analysis of annealing effects on osseointegration in vitro of TiO₂ coatings formed from Ti ATSM F67 e Ti ATSM F136. XV Brazilian MRS Meeting, 2016, Campinas.

SIMON, A. P.; LIMA, A. S.; SIKORA, M. S. Influence of diffusional parameters on morphology of TiO₂ coatings and in its application as biomaterial. XV Brazilian MRS Meeting, 2016, Campinas.

LIMA, A. S.; SIMON, A. P.; SIKORA, M. S. Influence of experimental parameters on the structural properties of TiO₂ films grown electrochemically. XV Brazilian MRS Meeting, 2016, Campinas.

PEREIRA, C. A. A.; NAVA, M. R.; LIMA, A. S.; MARQUES, R. G. Synthesis employed sol-gel process and heterogeneous photocatalysis applications of TiO₂ precursor silver-doped. XV Brazilian MRS Meeting, 2016, Campinas.

SIKORA, M. S.; SIMON, A. P.; LIMA, A. S. Investigação da Biocompatibilidade in vitro de Ti ASTM F67, F136 e nanotubos de TiO₂ crescidos eletroquimicamente. 9º COLAOB - Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2016, Foz do Iguaçu.

LIMA, A. S.; SIMON, A. P.; SIKORA, M. S. Estudo da degradação do cloridrato de ciprofloxacino usando diferentes filmes de tio₂ crescidos eletroquimicamente. XXI Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR, 2016, Francisco Beltrão.

SIMON, A. P.; LIMA, A. S.; FERREIRA, C. H.; SANTOS, V. A. Q.; SIKORA, M. S. Síntese de filmes anódicos de TiO₂ crescidos por anodização potencioástaicas e investigação de sua biocompatibilidade. XXI Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR, 2016, Francisco Beltrão.

LIMA, A. S.; SIKORA, M. S. Estudo da degradação de corantes por fotocátalise usando filmes de TiO₂ obtidos por anodização potencioestática. XX Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR, 2015, Campo Mourão.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- Workshop “Visible light photocatalysis” do IQSC-USP. 2019.
- "Escola de Verão em Química" do Instituto de Química da UNESP. 2017.
- 48º Semana da Química do Instituto de Química da UNESP. 2017.
- Semana Nacional de Ciência e Tecnologia. 2017.
- Workshop de Empreendedorismo do Instituto de Química da UNESP. 2017.
- XVIII Brazil MRS Meeting, 2016.
- III Simpósio de Tecnologia Química - XIV Semana Acadêmica de Química.
- XXI Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR, 2016.
- 27º Encontro Técnico AESabesp - Congresso Nacional de Saneamento e Meio Ambiente, 2016.

- III SIMTEQ e XIV Semana Acadêmica de Química, 2016.
- XX Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR, 2015.
- III Congresso de Ciência e Tecnologia da UTFPR Câmpus Dois Vizinhos, 2015.
- Biocombustíveis Sustentáveis para a Aviação no Brasil. 2014.
- Ciclo de Conferências - Biodiversidade e Ciclagem de Nutrientes - FAPESP. 2014.
- II Simpósio de Tecnologia Química - XIII Semana Acadêmica de Química. 2014.
- Semana do Meio Ambiente de Pato Branco. 2014.
- XII Semana Acadêmica de Química. 2013.
- Semana Acadêmica de Química - Faculdades Oswaldo Cruz. 2012.
- Ciclo de Conferências Ano internacional da Química - Fontes alternativas de energia e mudanças climáticas - FAPESP. 2011.
- Semana Acadêmica de Química - Faculdades Oswaldo Cruz. 2011.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela sabedoria e força dada ao passar pelas adversidades encontradas nessa caminhada, pela oportunidade e, principalmente, por se fazer presente a todo o momento em minha vida.

Aos meus pais, Severino e Célia, e minha irmã, Maria Eduarda, os meus mais sinceros agradecimentos. Muito obrigada por acreditarem em mim e por todo o suporte dada nessa caminhada, vocês foram fundamentais para a conclusão de mais uma etapa. Eu amo muitíssimo vocês!

Ao meu querido Lael, por todo o suporte, carinho, amor, conselhos e conhecimento compartilhado em mais uma etapa. Muito obrigada por estar ao meu lado e por sempre me impulsionar. Infinito!

A professora Raquel, por toda paciência, sugestões, correções e conhecimento compartilhado nesse período, o meu crescimento, profissional e pessoal, foi grande. Muitíssimo obrigada pela orientação!

Ao grupo LaPOA, Gabriela, Hernan, Igrayne, Manuel, Nayara e Saidy, por toda ajuda, conhecimento e sugestões compartilhadas. Em especial aos que foram mais que suporte nessa caminhada, Elissandro, Fauller e Karla, obrigada por todos os momentos.

Ao IQ-UNESP e todos seus funcionários, em especial aos professores e pesquisadores por contribuírem no meu crescimento acadêmico.

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

Agradeço ao grupo de Eletroquímica Aplicada ao Ambiente e Saúde, especialmente à Prof^a. Maria del Pilar Taboada Sotomayor pela utilização do equipamento de Espectroscopia de reflectância difusa.

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

Agradeço ao Laboratorio de Materiales Nanoestructurados, Facultad de Ciencias da Universidad Nacional de Ingeniería – Peru, especialmente ao Prof. Abel Gutarra pelas medidas de Magnetometria de amostra vibrante.

Aos demais familiares e amigos, de Araraquara, São Paulo e Pato Branco, que contribuíram de alguma forma para a conclusão de mais essa etapa. Serei eternamente grata.

“E você aprende que realmente pode suportar...que realmente é forte,
e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode
mais.”

William Shakespeare

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a atividade catalítica de óxidos de ferro modificados com diferentes quantidades de cério (0, 0,55, 1,1 e 2,2% m/m) e submetidos a tratamento térmico em duas diferentes temperaturas (70 e 140 °C) na degradação da cefalexina (CFX) por processos Fenton e foto-Fenton, utilizando como fonte de irradiação os dispositivos LED na faixa do visível ($\lambda = 460$ nm), visto que pouco foi explorado na literatura sobre a variação dessas modificações. Os materiais sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios-X, Espectroscopia de Reflectância Difusa, Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução, área superficial específica, Magnetometria de Amostra Vibrante e Potencial Zeta. Foi observado que com o tratamento térmico a 140 °C ocorreu a conversão da fase cristalina magnetita (MGT) para a fase cristalina maghemita (MAG) verificada pela mudança de coloração dos materiais e um deslocamento no pico do difratograma, o que não foi observado a 70 °C. Todos os materiais apresentaram absorção na faixa UVA, UVB e visível, no entanto os materiais submetidos a tratamento térmico a 70 °C apresentam maior absorção nos comprimento de onda >500 nm. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que a inserção de cério nos óxidos de ferro proporciona uma perda da forma esférica uniforme das partículas, apresentando esferas irregulares. A área superficial específica foi influenciada tanto pela modificação com cério quanto pelo tratamento térmico. Foi observado que com a menor quantidade de cério (0,55% m/m) há um aumento na área superficial específica de 91,2 a 171,6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ em relação ao óxido de ferro puro que diminui com a inserção de maiores quantidade de cério (99,2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para 2,2% m/m). O mesmo comportamento foi observado para as amostras tratadas a 140 °C, no entanto, com menores áreas. A magnetometria de amostra vibrante confirmou que houve a mudança de fase nos materiais submetidos a 140 °C com a diminuição da curva de histerese do material puro e que a inserção de cério também conferiu um perda da propriedade magnética do material. A atividade catalítica dos materiais foi avaliada frente à degradação da CFX inicialmente a pH = 6,0, avaliando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (1,0 3,0 e 5,0 mmol L^{-1}), diferentes concentrações de catalisador (0,125, 0,250 e 0,500 g L^{-1}) sob irradiação de dispositivos LED visível. Foi observado que o material apresentava baixa atividade e um alto consumo de peróxido de hidrogênio em pH 6,0, pois estava decompondo o peróxido de hidrogênio em água e oxigênio. Porém em pH 3,5 foi verificada uma alta produção de radicais hidroxilas e este pH foi então escolhido como pH de trabalho. O aumento na quantidade de cério e a temperatura foram fatores importantes na eficiência catalítica da degradação da CFX pelo processo Fenton, que teve como destaque o material C140-11, que degradou 0,05 mg de CFX por m^2 de catalisador com uma dosagem de catalisador de 0,125 g L^{-1} e 1,0 mmol L^{-1} de H_2O_2 após 150 min. Todos os materiais se mostraram estáveis e não apresentaram lixiviação de ferro, indicando que todas as degradações ocorriam somente no meio heterogêneo. A identificação de intermediários de degradação da CFX indicaram a hidroxilação como principal rota de degradação.

Palavras chaves: Cefalosporinas, Magnetita, Maghemita, Processos Oxidativos Avançados.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the catalytic activity of iron oxides modified with different amounts of cerium (0, 0.55, 1.1 and 2.2% w/w) and submitted to different heat treatment temperatures (70 and 140 °C) for the degradation of cephalexin (CFX) by Fenton and photo-Fenton processes, using LED devices in the visible range ($\lambda = 460$ nm) as irradiation source, a little has been explored in the literature about the variation of these modifications. The materials were characterized by the techniques of X-ray diffraction, diffuse reflectance spectroscopy, high resolution scanning electron microscopy, specific surface area, vibrating sample magnetometry and zeta potential. It was observed that with the thermal treatment at 140 °C the conversion of the magnetite crystalline phase (MGT) to the maghemite crystalline phase (MAG), verified by the color change of the materials and a displacement at the peak of the diffractogram occurred, which was not observed at 70 °C. All materials presented absorption in the UVA, UVB and visible range, however the materials submitted to thermal treatment at 70 °C presented a higher absorption in the wavelength >500 nm. Scanning electron microscopy showed that the insertion of cerium in the iron oxides resulted in a loss of the uniform spherical shape of the particles, presenting irregular spheres. The specific surface area was influenced by both the cerium modification and heat treatment. It was observed that with the lowest amount of cerium (0.55% w/w) there is an increase in the specific surface area from 91.2 to 171.6 m² g⁻¹ relative to the pure iron oxide that decreases with the insertion of greater amount of cerium (99.2 m² g⁻¹ for 2.2% w/w). The same behavior was observed for samples treated at 140 °C, however, with smaller areas. Vibrating sample magnetometry confirmed that there was a phase change in the materials subjected to 140 °C with the decrease in the hysteresis curve of the pure material and that the insertion of cerium also conferred a loss of the magnetic property of the material. The catalytic activity of the materials was evaluated against the CFX degradation initially at pH 6.0, evaluating different concentrations of hydrogen peroxide (1.0, 3.0 and 5.0 mmol L⁻¹), different concentrations of catalyst (0.125, 0.250 and 0.500 g L⁻¹) under irradiation of visible LED devices. It was observed that the material presented low activity and a high consumption of hydrogen peroxide at pH 6.0, because it was decomposing the hydrogen peroxide into water and oxygen. However at pH 3.5 a high production of hydroxyl radicals was observed and this was chosen as working pH. The increase in the amount of cerium and the temperature were important factors in the catalytic efficiency of CFX degradation by the Fenton process, in which the material C140-11 was highlighted, which degraded 0.05 mg of CFX per m² of catalyst with a catalyst dosage of 0.125 g L⁻¹ and 1.0 mmol L⁻¹ of H₂O₂ after 150 min. All materials were stable and showed no iron leaching, indicating that all degradations occurred only in the heterogeneous medium. Identification of CFX degradation intermediates indicated hydroxylation as the major route of degradation.

Keywords: Cephalosporins, Magnetite, Maghemite, Advanced Oxidative Processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas para o tratamento de efluentes. Fonte: P & Q Engenharia Jr, 2018.	21
Figura 2. Tipos de processos Fenton. Fonte: Adaptado de (NIDHEESH, 2015).....	24
Figura 3. Estruturas cristalinas dos principais óxidos de ferro. A – hematita, B – magnetita, C – maghemita. Fonte: (WU et al., 2015).	27
Figura 4. Estrutura da MGT. Fonte: (ARNDT et al., 2016).....	27
Figura 5. Etapas da síntese dos materiais. A – solução de ferro e cério; B – solução com a adição de base; C – suspensão durante agitação magnética; D – suspensão obtida ao final da síntese; E - material seco obtido ao final da etapa de tratamento térmico.....	34
Figura 6. Sistema de degradação com agitação mecânica e LED-Vis ($\lambda = 460$ nm) A – Desligado, C – Ligado e Sistema de irradiação LED-Vis interna do sistema de degradação B – Desligado e D – Ligado.	37
Figura 7. Imagens dos materiais obtidos após serem submetidos a tratamento térmico a 70 °C, M70 (A) e a 140 °C, M140 (B).....	43
Figura 8. Difratogramas dos materiais puro e modificados com cério após a etapa de tratamento térmico. A – amostras tratadas a 70 °C: (—) M70, (—) C70-22, (—) C70-11, (—) C70-05; B – amostras a 140 °C: (—) M140, (—) C140-22, (—) C140-11, (—) C140-05.	44
Figura 9. Variação do tamanho de cristalito com a temperatura e com a %Ce. (—) 70 °C, (—) 140 °C.....	46
Figura 10. Espectro de reflectância dos materiais sintetizados. A – amostras a 70 °C: (—) M70, (—) C70-22, (—) C70-05; B – amostras a 140 °C: (—) M140, (—) C140-22, (—) C140-05.	46
Figura 11. Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos materiais sintetizados por coprecipitação com diferentes conteúdos de Ce e tratamentos térmicos. Todas as micrografias estão com ampliação de 100k. A – M70, B – M140, C – C70-05, D – C140-05, E – C70-11, F – C140-11, G – C70-22, H – C140-22.	47
Figura 12. A - Variação da área superficial específica com a temperatura e com a % Ce, B - Variação da área de microporo com a temperatura e com a % Ce (—) 70 °C, (—) 140 °C.	50
Figura 13. A – Curva de magnetização, B – Ampliação da região central da curva. (—) M70, (—) M140, (—) C70-22.	51

Figura 14. Variação do potencial zeta em função do pH para o material C7011.....	52
Figura 15. Distribuição das espécies de CFX em função do pH.	53
Figura 16. Espectro de absorção da CFX na concentração 40 mg L ⁻¹ em água. (—) pH = 6,0 (—) pH = 3,5.....	54
Figura 17. Cromatograma da CFX em água a 0,9 mg L ⁻¹ e pH = 3,5.	55
Figura 18. Curva analítica para o fármaco CFX em água a pH = 6 com n = 3.	55
Figura 19. Recuperação de CFX após filtrações em diferentes filtros. SF: solução sem filtrar; 1F-4F: primeira à quarta filtração. (■) PVDF, (■) NY, (■) PTFE.	57
Figura 20. A - Degradação de CFX (A, C, E) e concentração de peróxido de hidrogênio residual (B, D, F) em diferentes doses de catalisador e concentrações de H ₂ O ₂ . Condições experimentais: CFX = 0,90 ± 0,02 mg L ⁻¹ ; pH 6; H ₂ O ₂ = 1,0 (A e B); 3,0 (C e D); 5,0 mmol L ⁻¹ (D e F); (—) 0,125 g L ⁻¹ ; (—) 0,25 g L ⁻¹ ; (—) 0,5 g L ⁻¹ C7022; ADS: Adsorção por 30 min (escuro).	59
Figura 21. A - Concentração de HO• acumulada no meio reacional. B – Peróxido de hidrogênio residual. Condições experimentais: H ₂ O ₂ = 3,0 mmol L ⁻¹ , dose de catalisador C70-22= 0,125 g L ⁻¹ ; (—) pH = 6; (—) pH = 3,5.....	60
Figura 22. Avaliação da influência do pH na CFX. (—) pH = 6; (—) pH = 3,5; (—) adição de 0,1 mol L ⁻¹ ; (—) adição de 0,2 mol L ⁻¹	61
Figura 23. Avaliação da capacidade de adsorção dos materiais sintetizados. Condições experimentais: pH = 3,5; H ₂ O ₂ = 1,0 mmol L ⁻¹ ; dose de catalisador = 0,125 g L ⁻¹ ; CFX = 0,9 mg L ⁻¹ . A – amostras a 70 °C: (—) M70, (—) C70-22, (—) C70-11, (—) C70-05; B – amostras a 140 °C: (—) M140, (—) C140-22, (—) C140-11, (—) C140-05. Todos os experimentos de adsorção foram realizados em duplicata.....	62
Figura 24. Avaliação fotocatalítica dos materiais sintetizados. Condições experimentais: pH = 3,5; dose de catalisador = 0,125 g L ⁻¹ ; CFX = 0,9 mg L ⁻¹ . (—) M70, (—) C70-22, (—) C70-11, (—) C70-05, (—) M140, (—) C140-22, (—) C140-11, (—) C140-05, (—) Ausência de catalisador.	63
Figura 25. A - Degradação de CFX (A e C) e peróxido de hidrogênio residual (B e D) (escuro). Condições experimentais: pH = 3,5; H ₂ O ₂ = 1,0 mmol L ⁻¹ ; dose de catalisador = 0,125 g L ⁻¹ ; CFX = 0,9 mg L ⁻¹ . A e B – amostras a 70 °C: (—) M70, (—) C70-22, (—) C70-11, (—) C70-05; C e D – amostras a 140 °C: (—) M140, (—) C140-22, (—) C140-11, (—) C140-05, (—) Efeito do H ₂ O ₂ no escuro.	64

Figura 26. Quantidade de CFX degradada no processo Fenton (escuro) normalizada pela área superficial específica de cada material. Condições experimentais: pH = 3,5, H ₂ O ₂ = 1,0 mmol L ⁻¹ ; dose de catalisador = 0,125 g L ⁻¹	65
Figura 27. Degradação de CFX por processo foto-Fenton com os diferentes materiais tratados a 70 °C: (A e B) e a 140 °C (C e D). Condições experimentais: pH = 3,5; H ₂ O ₂ = 1,0 mmol L ⁻¹ ; dose de catalisador = 0,125 g L ⁻¹ ; CFX = 0,9 mg L ⁻¹ . A e B – amostras a 70 °C: () M70, () C70-22, () C70-11, () C70-05; C e D – amostras a 140 °C: () M140, () C140-22, () C140-11, () C140-05, () Fotólise H ₂ O ₂	66
Figura 28. Quantidade de CFX degradada no processo foto-Fenton normalizada pela área superficial específica de cada material. Condições experimentais: pH = 3,5, H ₂ O ₂ = 1,0 mmol L ⁻¹ ; dose de catalisador = 0,125 g L ⁻¹ , LED visível.....	67
Figura 29. Cromatogramas de amostras retiradas durante degradação de CFX com o catalisador C7011 empregado no processo Fenton.....	68
Figura 30. Rota de degradação da CFX por processo Fenton mediado por C7011.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estrutura e propriedades do fármaco CFX.	20
Tabela 2. Dados de ocorrência da CFX no ambiente.	21
Tabela 3. Condições adotadas no preparo dos diferentes catalisadores.	33
Tabela 4. Resultados obtidos da análise actinométrica.	37
Tabela 5. Condições cromatográficas para a determinação do fármaco CFX.....	38
Tabela 6. Especificações do cartucho Sep-Pak®.	40
Tabela 7. Condições cromatográficas para a separação cromatográfica da CFX no LC-MS/MS.	42
Tabela 8. Tamanhos de cristalito dos materiais sintetizados calculados pela equação de Sherrer.	45
Tabela 9. Média dos tamanho de partículas.	48
Tabela 10. Área superficial específica dos materiais sintetizados.....	49
Tabela 11. Parâmetros da curva analítica para a CFX.....	56
Tabela 12. Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo.	56
Tabela 13. Intermediários detectados durante o processo Fenton heterogêneo na degradação da CFX.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	Método Brunauer, Emmett, Teller para área superficial específica
CE	Contaminantes Emergentes
CFX	Cefalexina
DAD	Diode array detector (detector de arranjo de fotodiodos)
DRX	Difratometria de raios X
EFS	Extração em fase sólida
ERD	Espectroscopia de refletância difusa
ETE	Estação de tratamento de esgoto
HPLC	High performance liquid chromatography (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
LC-MS/MS	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas
LD	Limite de detecção
LED	Light Emitting Diode (Diodo de Emissor de Luz)
LQ	Limite de quantificação
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
MGT	Magnetita
MAG	Maghemita
NY	Nylon
POA	Processos oxidativos avançados
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
PZ	Potencial Zeta
UV	Ultravioleta
VSM	Vibrating Sample Magnetometer (Magnetometria de Amostra Vibrante)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Contaminantes emergentes	19
1.2	Processos oxidativos avançados	23
1.2.1	Processos Fenton	23
1.3	Óxidos de ferro	26
1.3.1	Magnetita.....	27
1.3.2	Maghemita.....	28
1.4	Degradação de CFX por fotocatalise heterogênea e foto-Fenton heterogêneo	28
1.5	Modificação de óxidos de ferro	29
1.5.1	Modificação do óxido com cério	30
2	OBJETIVOS	31
2.1	Objetivo geral.....	31
2.2	Objetivos específicos	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	Reagentes	32
3.2	Síntese da óxido puro e modificado.....	32
3.3	Caracterização do óxido puro e modificado.....	34
3.3.1	Difratometria de raios X	34
3.3.2	Espectroscopia de reflectância difusa.....	34
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução com emissão de campo	35
3.3.4	Área superficial específica.....	35
3.3.5	Magnetometria de Amostra Vibrante	35
3.3.6	Potencial zeta.....	35
3.4	Experimentos de degradação	36
3.5	Análises químicas	38

3.5.1	Determinação de cefalexina por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD – UV-VIS)	38
3.5.2	Verificação dos filtros usados na separação das magnetitas	39
3.5.3	Determinação da concentração residual de H ₂ O ₂	39
3.5.4	Determinação da concentração de ferro solúvel total.....	39
3.5.5	Determinação de radicais hidroxila	40
3.5.6	Extração em fase sólida	40
3.5.7	Identificação dos produtos de degradação	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	Caracterização dos materiais.....	43
4.1.1	Difratometria de raios X.....	43
4.1.2	Espectroscopia de reflectância difusa.....	46
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura	47
4.1.4	Área superficial específica	48
4.1.5	Magnetometria de amostra vibrante.....	50
4.1.6	Potencial zeta	51
4.2	Aspectos analíticos da determinação de cefalexina por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD – UV-Vis)	54
4.3	Verificação dos filtros usados na separação das magnetitas	57
4.4	Degradação da CFX mediada por óxido de ferro puro e modificado com Ce.....	58
4.4.1	Degradação utilizando dispositivos LED visível	58
4.4.2	Produtos de degradação da CFX pelo processo Fenton.....	67
5	CONCLUSÃO	71
	REFERÊNCIAS	72
	ANEXO A. Espectros de massas dos intermediários da degradação da CFX e íons fragmentos.	
	82	
	ANEXO B. Fragmentos identificados dos produtos de degradação da CFX.	83

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contaminantes emergentes

Uma grande quantidade de substâncias que melhoram a qualidade da vida humana são produzidas e consumidas em todo o mundo, os fertilizantes e fármacos são um grande exemplo. Os fármacos presentes hoje no mercado, como os antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, quimioterápicos, são utilizados para o tratamento de diversas doenças e que por consequência proporcionaram um aumento na expectativa de vida da população. Muitas doenças fatais no passado são hoje facilmente curadas em virtude de novos medicamentos.

Apesar dos muitos benefícios, os resíduos e efluentes gerados a partir dessa produção e consumo podem atingir as águas, atmosfera e solo por diferentes caminhos, como pelo descarte inadequado de efluentes industriais, domésticos e agrícolas. Algumas substâncias presentes nesses efluentes são classificadas como contaminantes emergente (CE), contaminantes de interesse ou de preocupação emergente, como os fármacos, cujos limites no ambiente ainda não são regulamentados, porém apresentam grande potencial de impacto ao ambiente e à saúde humana, e que mesmo quando encontrados em baixas concentrações (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$) podem acumular no solo e na água e apresentar consequências, uma vez que ainda são biologicamente ativos (ARRUDA, 2011; BRITO; MELO; NETO, 2012; RICHARDSON; KIMURA, 2016).

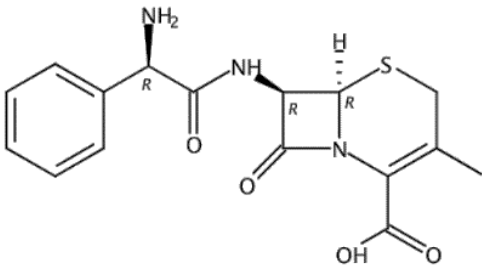
O primeiro antibiótico descoberto foi a penicilina em 1928 por Alexandre Fleming. Os antibióticos são substâncias que agem de diferentes formas contra as bactérias, permitindo a cura de diversas doenças infecciosas e considerados um grupo importante de compostos ativos que podem ser utilizados tanto em humanos como na medicina veterinária (KÜMMERER, 2009; DINH *et al.*, 2011). Depois de administrados eles podem ser excretados de 5-90% na sua forma inalterada ou como metabólitos, dependendo das propriedades químicas (JJEMBA, 2002; KÜMMERER, 2009; SARMAH; MEYER; BOXALL, 2006; DINH *et al.*, 2011). Muitos antibióticos já foram identificados em concentrações de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ e até mg L^{-1} em efluentes hospitalares (DUONG *et al.*, 2008; CHANG *et al.*, 2010), estações de tratamento de esgoto (HERNÁNDEZ *et al.*, 2019) e águas superficiais (DINH *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2011; DENG *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2018).

Esse grupo de fármacos vem ganhando grande atenção no meio científico, uma vez que quando descartados de forma inadequada além de afetar os organismos aquáticos podem produzir mutações nas bactérias e desenvolver a sua resistência devido aos mecanismos

presentes nesses organismos para se defenderem quando são expostas repetidas vezes e por longos períodos a essas substâncias, sendo isso uma defesa natural que é transferida para os outros organismos das gerações seguintes, razão pela qual são classificados como um grupo de risco prioritário (HUANG *et al.*, 2011; GAO *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2013; GAFFNEY *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2017a; ANVISA 2017). Segundo a ANVISA atualmente 700 mil pessoas morrem todo o ano no mundo por doenças provocadas por bactérias resistentes a antibióticos (ANVISA, 2017).

A cefalexina (CFX) é um antibiótico semi-sintético da família das cefalosporinas de primeira geração, o segundo grupo de antibióticos mais consumido no mundo e altamente prescrito no Brasil, segundo dados da Intercontinental Medical Statistics Health Brasil (IMS Health Brasil) as vendas de antibióticos de 2008 a 2012 para os 11 medicamentos representaram 96% do total de vendas de antibióticos no período, sendo que a CFX era o terceiro mais consumido com 1,96 gramas/ 1000 habitantes por dia (Tabela. 1) (MOURA *et al.*, 2015). As cefalosporinas apresentam um anel β -lactâmico em sua estrutura e um amplo espectro de aplicação, prescrito para o tratamento de infecções do trato respiratório, pele, ossos, bexiga e rins (PAULA; ALMEIDA, 2010; WATKINSON *et al.*, 2009; HOMEM; SANTOS, 2011).

Tabela 1. Estrutura e propriedades do fármaco CFX.

Estrutura química	Fórmula química	Massa molar	pka
	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₄ S	347,37 g mol ⁻¹	3,45 e 7,47

Apenas 10% da CFX são metabolizados pelo organismo, sendo os outros 90% excretados pela urina na sua forma inalterada, podendo atingir os corpos hídricos, como rios e lagos, e afetar o ambiente aquático caso não seja removida em estações de tratamento de esgoto (BANSAL; VERMA, 2017a; MIRZAEI *et al.*, 2018). Um estudo realizado na Austrália reportou a resistência de bactérias Gram negativas, predominantemente *Vibrio* spp. e

Aeromonas spp, e bactérias Gram-positivas isoladas de peixes de viveiro, crustáceos e água de tanques de criação de larvas de caranguejo a diversos antibióticos, dentre eles a CFX (AKINBOWALE; PENG; BARTON, 2006). A CFX permanece ativa mesmo após os tratamentos físicos, químicos e biológicos, presentes nas estações de tratamento de esgoto (ETE) (Figura 1).



Figura 1. Etapas para o tratamento de efluentes. Fonte: P & Q Engenharia Jr, 2018.

A evidência da sua baixa biotransformação pode ser confirmada pela sua ocorrência no ambiente reportada pela literatura em diferentes matrizes aquáticas (Tabela 2).

Tabela 2. Dados de ocorrência da CFX no ambiente.

Matriz	Local	CFX (ng L ⁻¹)	Referência
Água superficial	São Paulo (Brasil)	22	(MONTAGNER <i>et al.</i> , 2019)
Água de rio	Queensland (Austrália)	100	(WATKINSON <i>et al.</i> , 2009)
Água de rio	Rio Atibaia (Brasil)	2422	(LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011)

Continuação Tabela 2

<i>Água marinha</i>	Porto de Victoria (Hong Kong)	6-140	(MINH <i>et al.</i> , 2009)
<i>Água de fazendas aquícolas</i>	Tainan (Taiwan)	172	(LAI <i>et al.</i> , 2018)
<i>Efluente hospitalar</i>	Queensland (Austrália)	10000	(WATKINSON <i>et al.</i> , 2009)
<i>Efluente hospitalar</i>	Xinxiang (China)	2392	(WANG; WANG; YANG, 2018)
<i>Efluente doméstico</i>	Queensland (Austrália)	64000	(WATKINSON <i>et al.</i> , 2009)
<i>Efluente de ETE</i>	Teerã (Irã)	523,3-977,7	(MIRZAEI <i>et al.</i> , 2018)
<i>Efluente de ETE</i>	Hong Kong	170-5070	(MINH <i>et al.</i> , 2009)
<i>Efluente de ETE</i>	Queensland (Austrália)	250	(WATKINSON <i>et al.</i> , 2009)
<i>Efluente de ETAR</i>	Teerã (Irã)	28,93	(MIRZAEI <i>et al.</i> , 2019)

As questões ambientais que envolvem problemas causados pelo desenvolvimento industrial e crescimento populacional têm sido bastante discutidas. Durante muito tempo não houve uma devida preocupação com tratamentos adequados e a forma correta de descarte dos efluentes industriais e domésticos, bastante complexos. Os processos convencionais aplicados hoje nas ETE se mostram deficientes para a remoção de uma gama de substâncias presentes nos efluentes, como os antibióticos, levando-as de forma inalterada aos corpos hídricos (BAPTISTUCCI, 2012; ZHANG *et al.*, 2013; VAN DOORSLAER *et al.*, 2014; DERA KHSHAN *et al.*, 2016).

Tendo em mente todos os problemas relatados anteriormente, outros processos complementares estão sendo investigados para aperfeiçoamento do tratamento desses efluentes, para que eliminem este tipo de contaminantes mesmo em baixas concentrações. Dentre os muitos processos disponíveis, os Processos Oxidativos Avançados (POA) são uma possibilidade promissora para a remoção dos CE.

1.2 Processos oxidativos avançados

Os POA foram propostos inicialmente para o tratamento de água na década de 80 e são baseados na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), altamente reativos e, conseqüentemente, pouco seletivos, que podem oxidar uma grande gama de compostos. Esses radicais podem atacar os contaminantes e mudar a sua estrutura, oxidando, degradando e, podendo chegar à sua completa mineralização (CO_2 e H_2O). Devido à sua simplicidade, alta eficiência na degradação e à possibilidade de mineralização dos contaminantes recalcitrantes, eles ganharam muito destaque no meio científico (TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, 2004; HOFMANN *et al.*, 2007; SALIMI *et al.*, 2017; MIKLOS *et al.*, 2018). Os POA podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos, dependendo da quantidade de fases presentes, e quanto à utilização, ou não, de fontes de radiação. No presente trabalho maior foco será dado aos processos Fenton heterogêneo, com e sem irradiação.

1.2.1 Processos Fenton

O processo Fenton recebe esse nome em homenagem a Henry J. Fenton, primeiro a relatar, em 1894, que o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) poderia ser ativado por sais de Fe(II) em meio ácido (FENTON, 1894). Porém somente um século depois a reação de Fenton ganhou maior importância, sendo aplicada em oxidação de compostos orgânicos visando aplicações ambientais (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; MIRZAEI *et al.*, 2017). A reação ocorre entre os íons de ferro(II) e H_2O_2 , em condições ácidas, conforme mostrado na Equação (1):



A rápida decomposição dos contaminantes acontece por reações que envolvem $\text{HO}\bullet$, abstração do hidrogênio (Equação 2), adição eletrofílica do radical aos compostos orgânicos que apresentem ligações π , que tem como consequência a formação de radicais orgânicos (Equação 3) e transferência eletrônica, que ocorrem quando as reações descritas anteriormente não são favorecidas (Equação 4) (NOGUEIRA *et al.*, 2007; NIDHEESH, 2015; MIRZAEI *et al.*, 2017).



Com o consumo de Fe^{2+} e formação de Fe^{3+} , a taxa de reação diminui pois a reação de H_2O_2 com Fe^{3+} é muito mais lenta que com Fe^{2+} . A eficiência de oxidação também diminui devido à formação do radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$) de menor potencial padrão de redução ($E^\circ = 1,65 \text{ V}$) quando comparado com $\text{HO}\bullet$ ($E^\circ = 2,75 \text{ V}$), sendo essa uma etapa limitante do processo (Equação 5).



Os íons Fe^{2+} consumidos durante a reação de Fenton (Equação 1) são regenerados por reação adicional de íons de Fe^{3+} com H_2O_2 (Equação 5) ou com o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$), conforme mostrado na Equação (6) abaixo:



Existem algumas condições que podem aumentar a velocidade de degradação e de redução do Fe^{3+} no processo Fenton e as classificações recebidas por esses processos podem ser verificados na Figura 2.

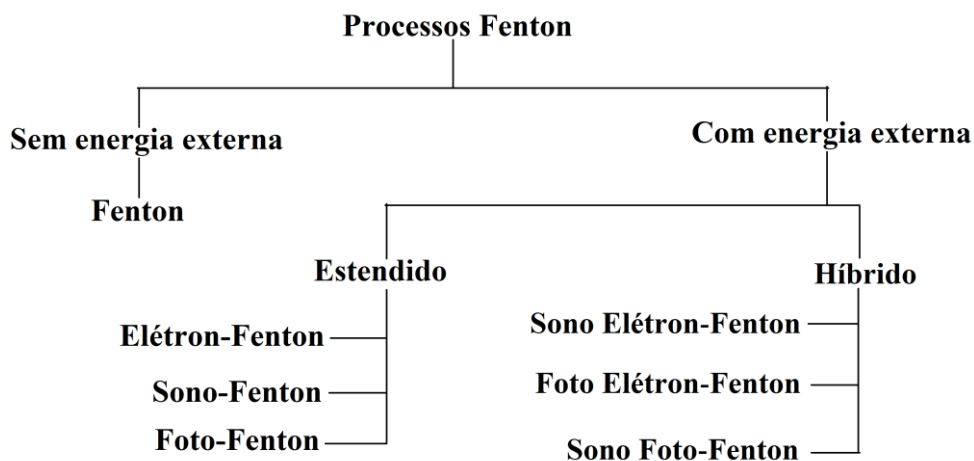


Figura 2. Tipos de processos Fenton. Fonte: Adaptado de (NIDHEESH, 2015).

Dentre as variações dos processos apresentados anteriormente, o foto-Fenton é a combinação do H_2O_2 , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e da radiação UV ou UV/visível, produzindo mais radicais hidroxila, com o aumento da velocidade de redução de Fe^{3+} , que consequentemente aumenta a taxa de degradação (NIDHEESH, 2015). As reações envolvidas são descritas abaixo pelas Equações (7) – (9).



Os complexos de Fe^{3+} quando irradiados promovem um elétron (e^-) do orbital centrado no ligante para o centrado no metal, acarretando a redução do Fe(III), oxidando o ligante e assim formando radical hidroxila (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Sob radiação $\lambda < 300 \text{ nm}$ ocorre a fotólise direta do H_2O_2 com a formação de radicais hidroxila (Equação 9) contribuindo para a degradação dos compostos. Já os íons de Fe^{2+} formados pela irradiação (Equação 8) reagem com o H_2O_2 (Equação 1), continuando assim as reações Fenton. O processo foto-Fenton ainda apresenta a vantagem de poder utilizar a energia solar como fonte de radiação, favorecendo a razão custo/benefício (NOGUEIRA *et al.*, 2007; VILLA; DA SILVA; NOGUEIRA, 2007; DE LA OBRA *et al.*, 2017; GUERRA *et al.*, 2019; SORIANO-MOLINA *et al.*, 2019).

Todas as reações descritas anteriormente ocorrem em meio homogêneo mediadas por sais de ferro (reagente Fenton + radiação), que apesar de serem muito eficientes na degradação dos contaminantes, apresentam algumas desvantagens, como a dependência de um meio ácido (pH entre 2,5 e 4,0), que acarreta custos para correções de pH antes e depois do processo, formação de um lodo de hidróxido de ferro (III) e sua posterior remoção, o que eleva os custos (POURAN; RAMAN; DAUD, 2014; MIRZAEI *et al.*, 2017). Todos esses fatores limitam a aplicação do processo Fenton em meio homogêneo em escala industrial. Neste sentido os processos Fenton/foto-Fenton em meio heterogêneo empregando um catalisador sólido contendo Fe, como os minerais de ferro, surgem como uma boa alternativa para o processo. Nesse caso é utilizado um catalisador/material sólido, a reação ocorre na interface entre a fase sólida e aquosa e a geração de radicais ocorre pela ativação de H_2O_2 por espécie de ferro presentes no material. As reações envolvidas no processo são mostradas nas Equações 10-13 com velocidade proporcional à respectiva área superficial específica.



Em que $\equiv$ representa a superfície do material sólido.

O processo Fenton heterogêneo apresenta vantagens em relação ao homogêneo, como a maior faixa de pH do efluente em que o processo pode ser aplicado, eliminando assim as etapas de ajuste de pH, além do catalisador ser facilmente separado ao final do tratamento e utilizado outras vezes, resultando em um baixo custo/benefício ao processo; porém uma grande desvantagem do processo está na sua baixa reprodutibilidade nas taxas de degradação, relacionada ao fato do material não apresentar homogeneidade em toda a sua extensão, além da menor eficiência devido a limitações por transferência de massa (NIDHEESH, 2015).

1.3 Óxidos de ferro

Com a ideia de substituir o ferro dissolvido por catalisadores sólidos nas reações de Fenton, surgiu uma variedade de sistemas contendo ferro no estado sólido para a degradação de contaminantes como argilas (GAO; GUO; ZHANG, 2016; BRIENZA *et al.*, 2018), materiais com ferro imobilizados (LAN *et al.*, 2015; BENZAQUÉN *et al.*, 2017; RAMBU *et al.*, 2018; LUMBAQUE *et al.*, 2019) e os óxidos de ferro (PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.*, 2015; MECHAKRA *et al.*, 2016; SHUAI *et al.*, 2019).

O ferro é o quarto elemento mais abundante da litosfera, representando 5,1% em massa, e seus óxidos, encontrados em altas concentrações no ambiente, apresentam forte capacidade de adsorção, abundância natural, baixo custo e são considerados compostos de baixa toxicidade. São conhecidos dezesseis óxidos e hidróxidos de ferro, entre os quais a magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são muito estudadas na catálise heterogênea por apresentarem grande potencial de degradação, tanto em processos fotocatalíticos como em processo Fenton para a degradação de compostos recalcitrantes (Figura 3) (XU *et al.*, 2012; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; POURAN; RAMAN; DAUD, 2014).

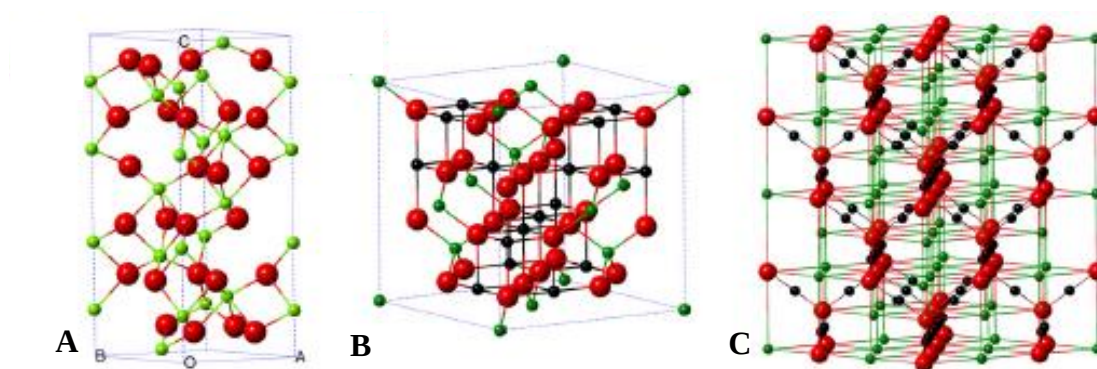


Figura 3. Estruturas cristalinas dos principais óxidos de ferro. A – hematita, B – magnetita, C – maghemita.

Fonte: (WU *et al.*, 2015).

1.3.1 Magnetita

A magnetita é um óxido metálico com estrutura espinélio inverso cúbico de configuração AB_2O_4 , no qual metade dos sítios octaédricos são ocupados por Fe^{2+} e os sítios remanescentes octaédricos e os tetraédricos por Fe^{3+} , sendo representada por $(Fe^{3+})_{tet}[Fe^{2+}Fe^{3+}]_{oct}O_4$ (Figura 4).

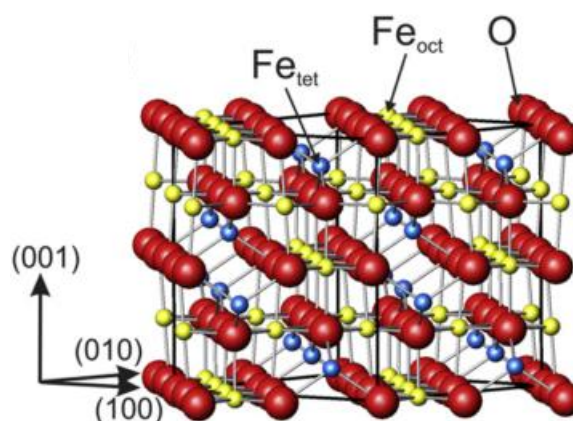


Figura 4. Estrutura da MGT. Fonte: (ARNDT *et al.*, 2016).

Esse óxido vem sendo muito estudado em processos Fenton, pois além de sua ocorrência natural, as suas propriedades magnéticas facilitam a etapa de separação e a presença de $Fe(II)$ na sua estrutura, responsável pelo comportamento magnético do material, favorece o processo Fenton em presença de H_2O_2 para a geração de radical hidroxila (YANG *et al.*, 2009; POURAN; ABDUL RAMAN; WAN DAUD, 2014; NIDHEESH, 2015; PARKINSON, 2016).

Além da sua ocorrência natural, esse material também chama atenção devido à possibilidade de ser sintetizado em laboratório. Na literatura são reportados diversos métodos de preparação, como processo sol-gel (AKBAR *et al.*, 2015), reação hidrotérmica (LIANG *et al.*, 2010) e co-precipitação (AHMADI; HOSSEINI; MASOUDI, 2011; APHESTEGUY *et al.*, 2015; KHALIL, 2015; GOGOI *et al.*, 2017; KLENCŠÁR *et al.*, 2019), sendo esta última a mais utilizada devido à possibilidade de controle do tamanho de partícula e à sua simplicidade.

1.3.2 Maghemita

A maghemita (MAG) é um óxido ferromagnético à temperatura ambiente e as propriedades magnéticas dependem do tamanho de partícula, representada como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. É um semicondutor do tipo n e considerado uma forma da MGT completamente oxidada, que só apresenta Fe^{3+} em sua estrutura e por isso apresenta uma estrutura similar à MGT, de espinélio cúbico (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). A diferença entre a MGT e a MAG é tão pequena que no DRX, por exemplo, as diferenças podem passar despercebidas uma vez que ambos os óxidos têm uma estrutura espinélio inverso, com uma pequena alteração, como o deslocamento para ângulos maiores, principalmente dos planos principais (CUENCA *et al.*, 2016).

A sua ocorrência é natural e também pode ser sintetizada em laboratório utilizando as mesmas técnicas da MGT como sol-gel, hidrotérmica e co-precipitação, com a única diferença no seu tratamento térmico, com a utilização de temperaturas mais altas para se ter a completa oxidação de Fe(II) (SHOKROLLAHI, 2017).

1.4 Degradação de CFX por fotocatalise heterogênea e foto-Fenton heterogêneo

São relatados na literatura diversos trabalhos que aplicam os POA, principalmente foto-Fenton e fotocatalise heterogênea para a degradação da CFX, sendo que a maioria dos estudos utilizam processos fotocatalíticos (WANG, 2012; NEZAMZADEH-EJHIEH, 2015; BANSAL *et al.*, 2016; NGUYEN; ZHANG; YANG, 2017; TORKI; FAGHIHIAN, 2017a, 2017b; WU *et al.*, 2017b; VERMA, 2017a, 2017b, 2018; LI *et al.*, 2018; ANTONIN *et al.*, 2019).

Bansal e Verma, (2017b) estudaram a degradação de CFX (50 mg L^{-1}) utilizando dióxido de titânio imobilizado em esferas de argila, areia de fundição e cinzas, um misto do processo fotocatalítico e foto-Fenton. Naquele trabalho, a melhor condição alcançada foi em $\text{pH} = 3,5$, concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 = 150 \text{ mg L}^{-1}$ atingindo 89% de degradação após 4 h de experimento. O autor relata que a utilização de um tampão, para manter o pH em 3,5, melhorou

muito a eficiência do processo, já que após 60 min o pH aumentava para 6,0, e a lixiviação de ferro no meio ácido facilitou a degradação do composto alvo com a combinação de dois processos.

Já na degradação de CFX em diferentes concentrações utilizando um material que combinava polipirrol (PPY) e magnetita como suporte para o fotocatalisador NiS sob radiação UV e solar, a percentagem de degradação aumentou com o aumento da dose de catalisador (0,2 a 0,4 g L⁻¹) (TORKI; FAGHIHIAN, 2017c). O autor explicou que com o aumento da dosagem, aumentou o número total de sítios de adsorção disponíveis, sendo assim mais moléculas de CFX foram adsorvidas e interagiram com os radicais; porém em dose mais alta, a agregação das partículas resultou em menor área de superfície e aumentou o espalhamento de luz recebida. Nas condições otimizadas foi possível obter 100% de degradação sob radiação UV e 85% sob radiação solar após 360 min, e o estudo cinético mostrou que a maior cinética de degradação ocorreu nos primeiros 30 min.

Na degradação de CFX por processo foto-Fenton utilizando submicro esferas de MGT modificadas com Zn sob radiação visível, os resultados dos experimentos realizados utilizando 0,10 g de catalisador, 100 mL de uma solução de 10 mg L⁻¹ de CFX e 0,1 mL de H₂O₂ (30% m/m) mostraram que os mesocristais modificados com Zn apresentaram uma boa atividade, cerca de 90% de degradação de CFX após 180 min (NGUYEN; ZHANG; YANG, 2017). Por outro lado, somente 18% foram removidos pela MGT pura sob as mesmas condições e 12% com a MGT com Zn, o que indica que a estrutura mesocristal dopada com Zn favorece a degradação.

1.5 Modificação de óxidos de ferro

Apesar dos óxidos de ferro serem uma ótima alternativa para a aplicação como catalisadores em processo Fenton, o processo heterogêneo resulta uma menor taxa de degradação quando comparada ao processo homogêneo, sendo a sua maior desvantagem (NIDHEESH, 2015). Estudos mostram que a incorporação de metais de transição aos óxidos como as magnetitas, aumentam a sua atividade catalítica e metais como o Ti, Mn, V, Cr são relatados na literatura por aumentarem as taxas de degradação, uma vez que as substituições melhoram a adsorção dos contaminantes orgânicos, do H₂O₂ na superfície da magnetita e a área superficial específica (ZHONG *et al.*, 2014; WEI *et al.*, 2015).

1.5.1 Modificação do óxido com cério

O cério é um metal de transição interna (Terras Raras) que apresenta estados de oxidação 3+ (reduzida) e 4+ (oxidada) responsáveis pela alta capacidade de armazenamento de oxigênio na sua superfície.

Estudos reportam sobre a incorporação de cério, tanto na forma de substituição na rede cristalina como pela impregnação ou mistura do seu óxido (CeO_2) no óxido de ferro (PADALA; JOHRI; ZAIDI, 2012, 2016a; GAN et al., 2017; SHAW et al., 2017; QI et al., 2017; KHATAEE; HASSANDOOST; RAHIM POURAN, 2018). Alguns trabalhos que aplicam esse material em fotocatalise e Fenton heterogêneo reportam uma melhora na eficiência do material modificado com cério, atribuída ao aumento da área superficial específica, à uma mudança na morfologia do material ou a diminuição do *Band Gap* devido à distorção causada pelo Ce, proporcionando uma melhora na atividade catalítica atribuída ao efeito sinérgico entre $\equiv\text{Fe}^{2+}$ e $\equiv\text{Ce}^{4+}$, que acelera a transferência de elétrons no sistema de reação (GOGOI et al., 2017; LI et al., 2017).

No entanto, pouco foi explorado sobre a modificação desses óxidos com diferentes porcentagens de quantidades de Ce incorporados à sua estrutura e, muito menos, quando submetidos a diferentes temperaturas na etapa de tratamento térmico e a sua influência no comportamento catalítico, o que estimulou o presente estudo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Esse trabalho teve como objetivo investigar a influência das propriedades estruturais de óxidos de ferro modificados com diferentes quantidades de Ce e submetidos a diferentes tratamentos térmicos na degradação da CFX por processos Fenton heterogêneo.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar óxidos de ferro modificados com cério com diferentes porcentagens;
- ✓ Caracterizar os materiais sintetizados pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa (ERD), microscopia eletrônica de varredura de alto campo (MEV), adsorção e dessorção de N₂ pelo método de BET (BET), magnetometria de amostra vibrante (VMS) e espalhamento de luz dinâmico (DLS);
- ✓ Estudar os processos Fenton heterogêneos e verificar a influência do pH, dose de catalisador, concentração de peróxido de hidrogênio na degradação de CFX e o efeito da irradiação;
- ✓ Identificar os produtos de degradação e elucidar a rota de degradação de CFX por óxidos de ferro modificados com Ce.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

- 1,10-fenantrolina monohidratada (Vetec) 99,5%
- Acetato de sódio (Synth) 99,0 – 100,5%
- Ácido acético glacial grau HPLC (Macron) 99,9%
- Ácido clorídrico (Scharlau) 37%
- Ácido sulfúrico concentrado (Synth) 95-98%
- Catalase bovina (Sigma-Aldrich)
- Cefalexina (Sigma-Aldrich) 99,9%
- Cloreto de ferro (III) hexahidratado P.A. (Synth) 97%
- Cloreto de ferro (II) tetra hidratado (Sigma-Aldrich) 98%
- Cloridrato de hidroxilamina (Synth) 96,0%
- Coumarina (Sigma-Aldrich) 99%
- Hidróxido de amônio P.A. (Synth) 27%
- Hidróxido de sódio (Synth) 97%
- Metanol grau HPLC (J.T. Baker) 99,9%
- Metavanadato de amônio (Vetec) 99,0%
- Nitrato de cério (III) hexahidratado (Sigma-Aldrich) 98%
- Oxalato de potássio monohidratado (Synth) 98,5-10,0%
- Peróxido de hidrogênio P.A. (Synth) 30% (m/m)

3.2 Síntese da óxido puro e modificado

Foram preparados óxidos de ferro sem Ce, e com três composições de Ce (0,55, 1,1, e 2,2 % m/m). Cada uma delas foi submetida a tratamento térmico a duas temperaturas diferentes, totalizando oito diferentes catalisadores (Tabela 3).

A síntese dos catalisadores foi realizada pelo método de co-precipitação conforme a metodologia descrita por Gogoi *et al.* (2017) com algumas modificações. Inicialmente foi realizada uma etapa de desoxigenação da água, borbulhando gás nitrogênio (N₂) por 15 minutos a uma vazão de 5 L min⁻¹ para eliminar o oxigênio da água e evitar uma possível oxidação do Fe(II) Posteriormente foram preparadas soluções de FeCl₃ (0,44 mol L⁻¹), FeCl₂ (0,22 mol L⁻¹) e soluções de diferentes concentrações de Ce(NO₃)₃ conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Condições adotadas no preparo dos diferentes catalisadores.

Amostra	Concentração de Ce (mmol L⁻¹)	Temperatura (°C)	%Ce (m/m)
M70	0	70	0
M140	0	140	0
C70-05	2,1	70	0,55
C140-05	2,1	140	0,55
C70-11	4,1	70	1,1
C140-11	4,1	140	1,1
C70-22	8,1	70	2,2
C140-22	8,1	140	2,2

As soluções foram misturadas sob agitação vigorosa na seguinte ordem: FeCl₂ (última solução a ser preparada devido à rápida oxidação do Fe²⁺ para Fe³⁺), FeCl₃ e Ce(NO₃)₃, sendo essa última adicionada minutos depois de misturar as soluções de Fe(II) com Fe(III). A solução ficou sob agitação por 30 min e posteriormente foi iniciada adição de NH₄OH (27 % v/v) gota a gota até atingir pH = 8,5 para a precipitação do óxido de ferro. A solução obtida foi agitada por mais 20 min e deixada em repouso por 20 h para envelhecimento, etapa importante para o material formado se estabilizar.

No dia seguinte, o material decantado foi lavado seis vezes com água destilada. A cada lavagem foi necessário esperar que o material decantasse, o que foi auxiliado por um imã. Para a sétima lavagem, foi adicionada água que foi retirada somente no dia seguinte. Após centrifugação a 3000 rpm por 15 min, os materiais obtidos foram submetidos a duas rampas de aquecimento de 3 °C min⁻¹ até 70 °C ou até 140 °C, permanecendo nesse patamar por 12 h. A temperatura de 140 °C foi escolhida uma vez que acima de 150 °C ocorre a conversão completa da magnetita para maghemita pela oxidação do ferro (II).

A Figura 5 mostra as imagens das etapas de obtenção dos materiais descritas acima.



Figura 5. Etapas da síntese dos materiais. A – solução de ferro e cério; B – solução com a adição de base; C – suspensão durante agitação magnética; D – suspensão obtida ao final da síntese; E - material seco obtido ao final da etapa de tratamento térmico.

3.2 Caracterização do óxido puro e modificado

3.2.1 Difratometria de raios X

As magnetitas foram caracterizadas pela técnica de difratometria de raios X (DRX) no equipamento SIEMENS, modelo D5000, DIFFRAC PLUS XRD Commander, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$, corrente de emissão de 30 mA e operando a 40 kV de 15 a 105° (2 θ) com velocidade de 0,01 ° s⁻¹.

3.2.2 Espectroscopia de reflectância difusa

A espectroscopia de reflectância difusa (ERD) também foi utilizada para caracterizar o material com o intuito de verificar a faixa do espectro eletromagnético que os materiais obtidos absorvem. A conversão de reflectância a absorbância foi realizada automaticamente pelo equipamento. As análises foram realizadas no equipamento Agilent Technologies, Cary 60 UV-Vis, acoplado a fibra ótica, em uma faixa de 100 a 1200 nm.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução com emissão de campo

Os materiais foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para a avaliação da morfologia. Estas foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IQ-UNESP utilizando o equipamento da marca JEOL, modelo JSM-7500F, com software de operação PC-SEM v 2.1.0.3. equipado com detectores de elétrons secundários retroespalhados.

As amostras foram dispersas em 1,5 mL de 2-propanol com auxílio de ultrassom por 20 min, com o objetivo de se obter uma melhor dispersão do material.

3.2.4 Área superficial específica

A determinação da área superficial específica, volume de microporo e área de microporo foi feita pela técnica de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio utilizando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET) em 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. Com o intuito de eliminar possíveis impurezas presentes na superfície do catalisador, as amostras foram submetidas a um tratamento preliminar a 70 °C sob vácuo (10-3 mm Hg) por 12 horas.

3.2.5 Magnetometria de Amostra Vibrante

A técnica de magnetometria de amostra vibrante (VSM) foi utilizada para verificar as propriedades magnéticas de alguns materiais sintetizados, M70, M140 e C70-22, com a mudança de temperatura e com a inserção de cério. As análises foram realizadas no Laboratorio de Materiales Nanoestructurados, Facultad de Ciencias da Universidad Nacional de Ingeniería - Peru. O equipamento é de construção própria, cujos detalhes técnicos são reportados por Jordán *et al.* (2018).

3.2.6 Potencial zeta

A determinação do potencial zeta (PZ) foi feita para a determinação da carga eletrostática prevalente no catalisador conforme a variação do pH da solução. Foi utilizado o equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS com espalhamento de luz eletroforética, com faixa de medição de 3,8 nm a 100 μ m de diâmetro e potência 100 VA.

3.3 Experimentos de degradação

Todos os experimentos de degradação tanto pelo processo Fenton, como o foto-Fenton, foram realizados com uma solução $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ de CFX.

Os primeiros experimentos de degradação foram realizados em um reator com volume de 100 mL, com duas lâmpadas de luz negra ($\lambda = 365 \text{ nm}$) posicionadas sobre a solução e agitação magnética. Porém foi verificado que o material não estava sendo dispersado de maneira homogênea, ficando aderido à barra magnética devido ao alto magnetismo do material. Assim, foi montado um reator cilíndrico coaxial com agitação mecânica (Figura 6). O sistema de degradação utilizado era composto de um agitador mecânico, uma fita de 1,5 m de comprimento com 120 LED-Vis ($\lambda = 460 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$; potência total de 7,2 W) posicionadas internamente em um cilindro de nylon com um frasco de vidro contendo 250 mL da solução de CFX situada no interior, no qual foram retiradas 8 alíquotas no volume de 10 mL em tempos determinados, $t = \{0, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 150\}$. Em cada uma das alíquotas foi adicionado 50 μL de uma solução de $0,04 \text{ g L}^{-1}$ de catalase nos experimentos que utilizavam H_2O_2 . A catalase decompõe o H_2O_2 , parando as reações envolvidas.

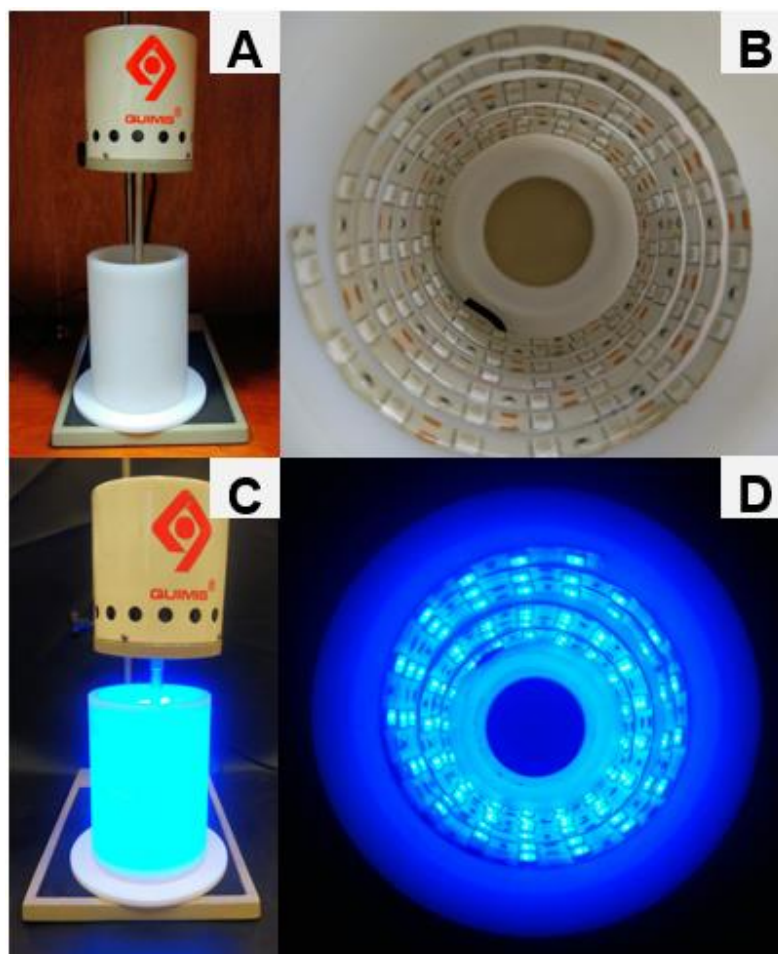


Figura 6. Sistema de degradação com agitação mecânica e LED-Vis ($\lambda = 460 \text{ nm}$) A – Desligado, C – Ligado e Sistema de irradiação LED-Vis interna do sistema de degradação B – Desligado e D – Ligado.

Para verificar se o vidro poderia filtrar parte da radiação e interferir nos resultados de degradação foi realizada uma análise actinométrica com irradiação de solução de ferrioxalato de potássio 6 mmol L^{-1} por 120 s (CALVERT PITTS, 1966) a fim comparar os frasco de vidro e em tubos de quartzo. Como não houve diferença significativa, os experimentos de degradação foram realizados no vidro de boro silicato (Tabela 4).

Tabela 4. Resultados obtidos da análise actinométrica.

Amostra	$[\text{Fe}^{2+}] \text{ (}\mu\text{mol/L)}$
Vidro	0,9885
Quartzo	0,9567

3.4 Análises químicas

3.4.1 Determinação de cefalexina por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD – UV-VIS)

Para determinar a concentração do fármaco CFX durante os experimentos de degradação foi utilizado o cromatógrafo a líquido Shimadzu LC 20AT Prominence com detector de arranjo de diodos SPD-M20 e o método reportado por Pedroni *et al.*, 2001 com algumas modificações.

Inicialmente foi preparada uma solução estoque de 40,0 mg L⁻¹ pela dissolução de 10 mg de CFX em 250 mL de água destilada e deixada sob agitação durante a noite. A partir dessa solução, foram preparadas 10 soluções na faixa de concentração entre 0,025 mg L⁻¹ e 1,5 mg L⁻¹. As condições cromatográficas utilizadas para a construção da curva analítica são apresentadas na Tabela 5:

Tabela 5. Condições cromatográficas para a determinação do fármaco CFX.

Parâmetros	Condições
Coluna cromatográfica	Kinetex Core-Shell C18, 150 mm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro e tamanho de partículas de 5 µm, Phenomenex
Temperatura da coluna	40 °C
Fase móvel	Ácido acético 1% (v/v):metanol 90:10
Eluição	Isocrático
Vazão da fase móvel (mL min ⁻¹)	0,8
Volume de injeção (µL)	20
Comprimento de onda de detecção (nm)	260
Tempo de retenção (min)	6,5
Tempo da corrida (min)	9,0

3.4.2 Verificação dos filtros usados na separação dos óxidos de ferro

Para verificar qual o filtro apresentava a menor retenção de CFX para ser utilizado na separação do catalisador durante os experimentos de degradação, foram avaliados diferentes tipos de filtros. Também foram avaliadas quantas vezes o filtro poderia ser utilizado sem interferir nos resultados e quantas lavagens seriam necessárias.

Os filtros utilizados foram os de nylon (NY) de 17 mm de diâmetro e tamanho de poro de 0,22 µm, fluoreto de polivinilideno (PVDF) de 25 mm de diâmetro e tamanho de poro de 0,45 µm, politetrafluoroetileno (PTFE) de 13 mm de diâmetro e tamanho de poro de 0,45 µm. Uma solução de CFX na concentração de 0,90 mg L⁻¹ foi preparada a partir de uma solução estoque de concentração 40,0 mg L⁻¹ e 10,0 mL foram filtrados através dos diferentes filtros. As dez primeiras gotas de cada etapa de filtração eram descartadas e o volume posterior coletado e analisado. Posteriormente, antes de uma nova filtração, um volume de 5 mL de água foi utilizado para lavar os filtros por duas vezes. Todas as amostras foram analisadas segundo o método cromatográfico descrito anteriormente no item 3.5.1.

3.4.3 Determinação da concentração residual de H₂O₂

A análise teve como objetivo verificar o desempenho dos materiais sintetizados baseado na capacidade de decomposição de H₂O₂ durante o processo Fenton heterogêneo. O método é baseado na reação do H₂O₂ com o metavanadato de amônio 6,2 mmol L⁻¹ (Equação 14), segundo o qual foram adicionados 1,0 mL de metavanadato de amônio, 5,0 mL da amostra previamente filtrada e completado até o volume com água destilada em um balão de 10 mL. As absorbâncias foram medidas em 450 nm no espectrofotômetro UV mini-1240/Shimadzu (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005).



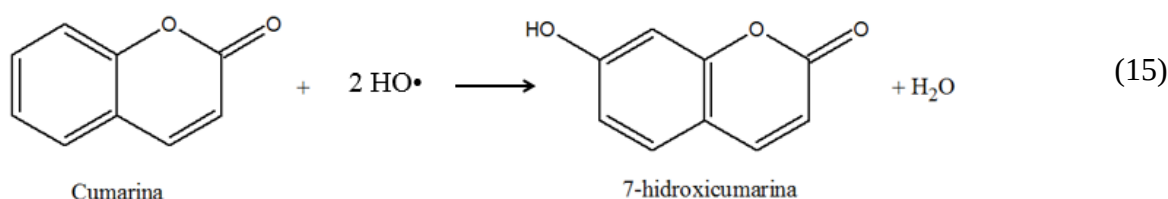
3.4.4 Determinação da concentração de ferro solúvel total

A análise teve como objetivo verificar a estabilidade dos materiais sintetizados quanto à lixiviação de ferro ao final do processo foto-Fenton heterogêneo. O método é baseado na reação dos íons ferrosos com a 1,10-fenantrolina que tem como produto um complexo estável de coloração vermelha. A um balão volumétrico de 10,0 mL foram adicionados 5,0 mL da amostra previamente filtrada, 1 gota de ácido clorídrico (6 mol L⁻¹), 1,0 mL de hidroxilamina (0,29 mol

L⁻¹), 1,0 mL de acetato de sódio (1,2 mol L⁻¹), 1,0 mL de 1,10-fenantrolina (5,0 mmol L⁻¹) e completado até o volume (SANDELL, 1959). As absorvâncias foram medidas em 510 nm no espectrofotômetro UV mini-1240/Shimadzu. Os reagentes foram adicionados na sequência descrita anteriormente respeitando os passos: acidificação, redução, tamponamento e complexação.

3.4.5 Determinação de radicais hidroxila

A concentração de radical hidroxila (HO•) no meio durante decomposição de peróxido foi estimada segundo a metodologia de MAEZONO *et al.* (2011), no qual a cumarina é utilizada em excesso (1 mmol L⁻¹) na presença dos catalisadores e na ausência da CFX. A cumarina reage com o HO• e forma a 7-hidroxycumarina (Equação 15), produto fluorescente que foi quantificado por HPLC com detector de fluorescência com detecção em $\lambda = 456$ nm e excitação em $\lambda = 332$ nm utilizando coluna Luna C18, volume de injeção 20 μ L, vazão de 0,8 mL min⁻¹ e fase móvel metanol/água (40:60).



3.4.6 Extração em fase sólida

A extração em fase sólida (EFS) foi realizada para eliminar a catalase, utilizada ao fim dos experimentos de degradação para decompor o H₂O₂ remanescente nas amostras antes das análises por LC-MS/MS para permitir a detecção de produtos de degradação e eliminar outros possíveis interferentes. Para tal, foram utilizados cartuchos Sep-Pak® C18 Classic (Waters) (Tabela 6).

Tabela 6. Especificações do cartucho Sep-Pak®.

Formato/Tipo	Cartucho Clássico
Modo	Fase Reversa

<i>Continuação Tabela 6</i>	
Tamanho da partícula	55-105 μm
Tamanho do poro	125 Å
Substrato Sorvente	Sílica
Massa Sorvente	360 mg
Faixa de pH	2 - 8

Inicialmente os cartuchos foram condicionados com 5 mL de metanol e 5 mL de água ultrapura. Posteriormente foram introduzidos 5,0 mL da amostra e o cartucho foi secado por 20 min sob fluxo de N_2 , seguido por eluição com 5 mL de metanol. A primeira análise foi realizada com as amostras em metanol, porém não foi possível realizar a análise, uma vez que a amostra apresentou um interferente. Este foi eliminado quando retirado 1 mL da solução em metanol, secado com N_2 e ressuspendido em 1 mL de água ultrapura. Essa etapa foi realizada somente para a mudar o solvente em que a amostra seria analisada.

3.4.7 Identificação dos produtos de degradação

Os produtos de degradação da CFX foram identificados nas condições que resultaram em maior taxa de degradação de CFX: processo Fenton, utilizando $0,125 \text{ g L}^{-1}$ do material C70-11, 1 mmol L^{-1} de H_2O_2 em $\text{pH} = 3,5$. Foi utilizado um cromatógrafo Agilent 1200 Series, autosampler 1200 Series, detector DAD 1260, bomba quaternária 1200 e forno para coluna 1200 Series, acoplado a um espectrômetro de massas 3200 QTRAP (quadrupolo – ion trap linear), AB Sciex, com ionização por electrospray (Turbo Ion Spray) no modo positivo nas condições descritas na Tabela 7. 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 parâmetros de ionização e fragmentação foram ajustados automaticamente por infusão direta de solução padrão 10 mg L^{-1} de CFX nas condições para a utilização do software LightSight, AB Sciex.

Tabela 7. Condições cromatográficas para a separação cromatográfica da CFX no LC-MS/MS.

Parâmetros	Condições
Coluna cromatográfica	Kinetex Core-Shell C18, 150 mm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro e tamanho de partículas de 5 µm, Phenomenex
Temperatura da coluna	40 °C
Fase móvel	Ácido acético 1% (A):metanol (B)
Eluição	Gradiente 0 – 10 min (5 – 80 %B); 10 – 10,5 min (80 – 95 %B); 10,5 – 11,5 min (95 %B); 11,5 – 12,1 min (95 – 5 %B)
Tempo total (min)	17
Vazão da fase móvel (mL min ⁻¹)	0,8
Volume de injeção (µL)	20

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais

Após a síntese dos catalisadores sem Ce notou-se a diferença de coloração entre os materiais submetidos ao tratamento térmico a 70 °C e a 140 °C, tanto com como sem cério (Figura 7). Segundo Schwetmann; Cornell (2000) a MGT apresenta uma coloração marrom escura, próxima do preto, enquanto a MAG apresenta uma coloração avermelhada. De acordo com as imagens obtidas nos materiais submetidos a 140 °C houve uma conversão da fase MGT para a fase MAG.

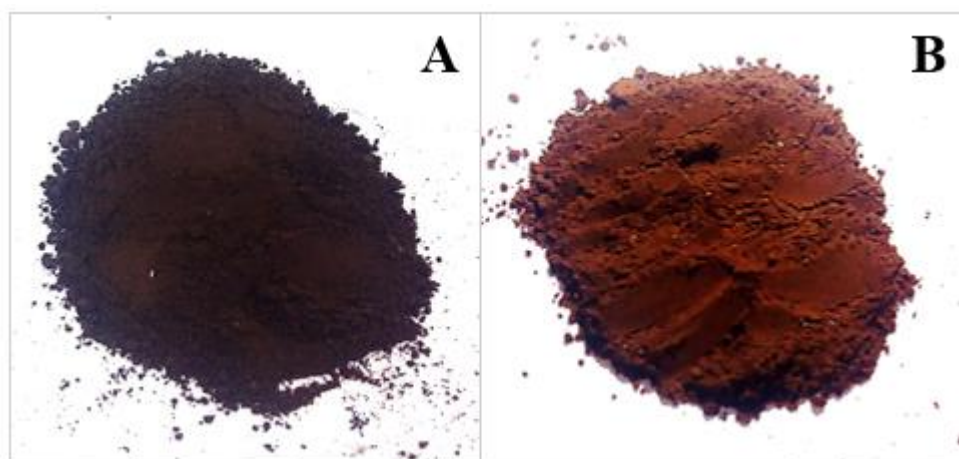


Figura 7. Imagens dos materiais obtidos após serem submetidos a tratamento térmico a 70 °C, M70 (A) e a 140 °C, M140 (B).

4.1.1 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X dos materiais preparados mostraram picos característicos da estrutura espinélica cúbica da MGT na amostra M70 (JCPDS 1-1111). Porém com a inserção de cério na estrutura no material, todos apresentaram um deslocamento para ângulos maiores, o que é característico de uma modificação na estrutura, causada nesse caso pela inserção de cério no material (Figura 8.A).

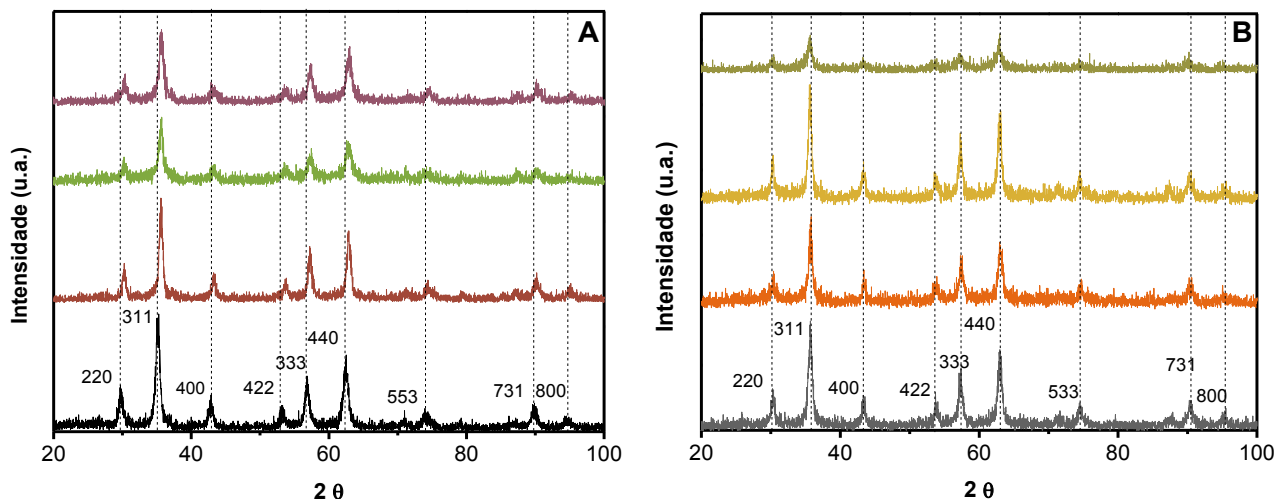


Figura 8. Difratogramas dos materiais puro e modificados com cério após a etapa de tratamento térmico. A – amostras tratadas a 70 °C: (—) M70, (—) C70-22, (—) C70-11, (—) C70-05; B – amostras a 140 °C: (—) M140, (—) C140-22, (—) C140-11, (—) C140-05.

Já as mostras tratadas a 140 °C modificadas com Ce não apresentaram deslocamentos quando comparados com o material sem modificação, M140, comportamento esperado, uma vez que o material foi convertido, ao menos parcialmente, para a fase cristalina maghemita. Quanto à intensidade dos picos e os ruídos dos difratogramas, há uma diminuição e um aumento devido à inserção de cério no material. Nenhum pico característico de Ce foi observado nos difratogramas, indicando que ou o Ce foi incorporado na rede cristalina do material ou o tamanho das partículas é muito pequeno e devido à alta dispersão no material não são detectados pela técnica (SHI; YANG; YAO, 2012). Porém o aumento do ruído, a diminuição de intensidade e principalmente o deslocamento dos picos evidenciam a inserção do cério.

Pelos difratogramas, também foi possível calcular o tamanho de cristalito de cada material (Tabela 8) pela equação de Scherrer (HE *et al.*, 2016) (Equação 16):

$$D_{(311)} = \frac{0,9 \lambda}{\omega \cos(\Theta)} \quad (16)$$

Em que ω é a largura à meia altura do pico de difração principal (311), λ é o comprimento de onda dos raios X (Cu K_{α} = 0,154056 nm) e Θ é o ângulo de difração do pico principal.

Tabela 8. Tamanhos de cristalito dos materiais sintetizados calculados pela equação de Sherrer.

Material	Tamanho de cristalito (nm)
M70	10,79
C70-05	8,58
C70-11	12,52
C70-22	12,87
M140	11,60
C140-05	9,83
C140-11	13,35
C140-22	12,30

É possível observar claramente que com o aumento do conteúdo de Ce, há um aumento no tamanho de cristalito dos materiais, com exceção das amostras C70-05, C140-05, com a menor composição de cério, e C140-22 com a maior composição de cério. Em um trabalho em que foi estudada a substituição com Gd na MGT, elemento também pertencente à série dos lantanídeos assim como o Ce, mostrou que a dopagem tem um efeito no crescimento de cristais de MGT utilizando o método de co-precipitação (ZHANG *et al.*, 2017). Esse aumento pode ser devido à substituição de Fe(II) octaédricos, com raio iônico de 0,87 Å, pelo Ce(IV), com maior raio iônico, de 1,02 Å, que causa uma distorção na estrutura cristalina do material, verificada pelas variações no tamanho de cristalito.

Foi observado que com o tratamento térmico a 140 °C houve um aumento no tamanho de cristalito com relação a 70 °C, com exceção do C140-22 que apresentou uma pequena diminuição. Segundo a literatura, quanto maior a temperatura no tratamento térmico, maior a cristalinidade e maior o tamanho de grão (BABAY; MHIRI; TOUMI, 2015).

Os efeitos da temperatura e %Ce relatados anteriormente são visualizados na Figura 9.

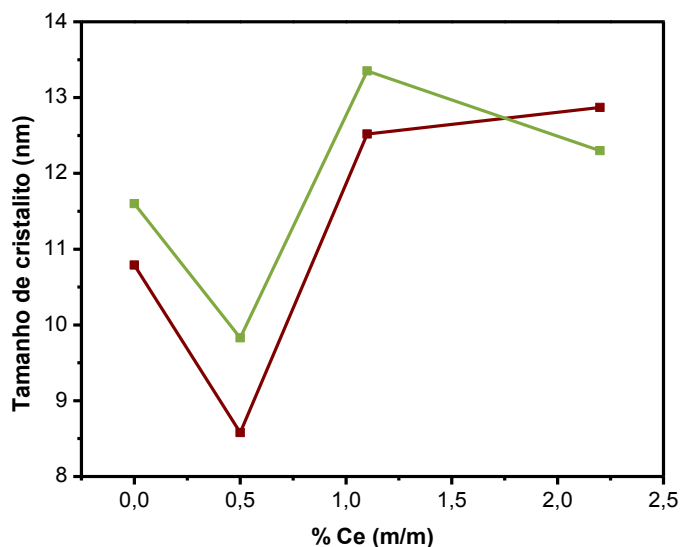


Figura 9. Variação do tamanho de cristalito com a temperatura e com a %Ce. (—) 70 °C, (—) 140 °C.

4.1.2 Espectroscopia de reflectância difusa

Pela análise de ERD foi possível verificar que a absorção dos catalisadores analisados é muito semelhante, com diferença somente nos materiais tratados a 70 °C que apresentam uma maior absorbância em comprimentos de onda acima de 500 nm quando comparado com os materiais submetidos ao tratamento térmico a 140 °C. Todos os materiais apresentaram absorção no ultravioleta e no visível, o que permite utilização dos material sob radiação ultravioleta, visível e solar (Figura 10).

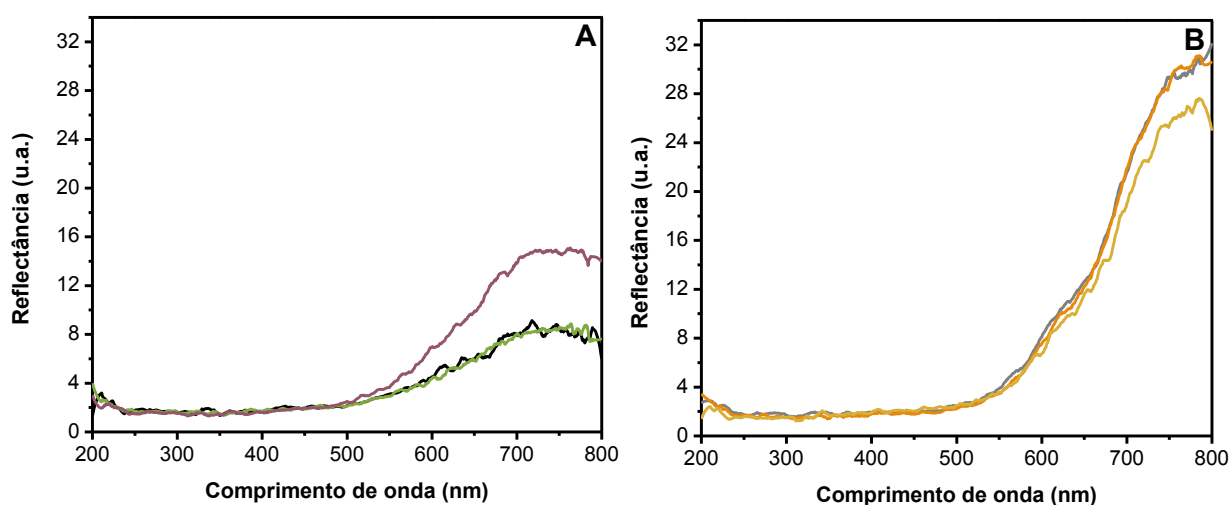


Figura 10. Espectro de reflectância dos materiais sintetizados. A – amostras a 70 °C: (—) M70, (—) C70-22, (—) C70-05; B – amostras a 140 °C: (—) M140, (—) C140-22, (—) C140-05.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

Foram observadas mudanças de morfologia com a inserção de cério no óxido nos diferentes materiais sintetizados. Comparando os materiais puros com os modificados com cério é perceptível que com o aumento da porcentagem de cério no material há uma perda da forma de esferas mais uniformes, apresentando formas não tão definidas (Figura 11).

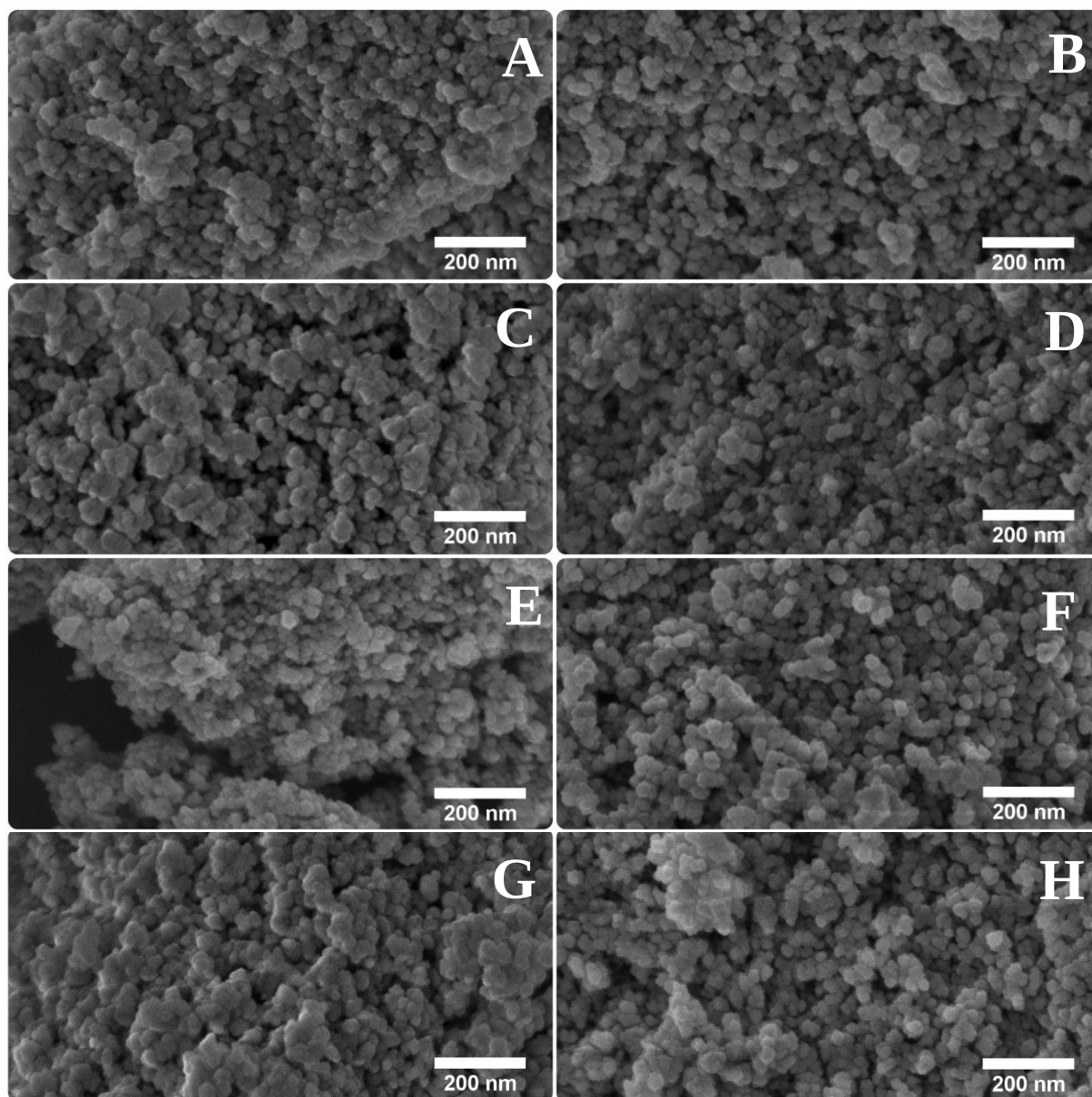


Figura 11. Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos materiais sintetizados por co-precipitação com diferentes conteúdos de Ce e tratamentos térmicos. Todas as micrografias estão com ampliação de 100k. A – M70, B – M140, C – C70-05, D – C140-05, E – C70-11, F – C140-11, G – C70-22, H – C140-22.

Segundo Khataee; Hassandoost; Rahim Pouran (2018), na síntese por co-precipitação utilizando cloretos, a morfologia das partículas se assemelha a esferas e que com o aumento da quantidade de Ce, a superfície apresenta formas irregulares, sugerindo que a dopagem com Ce dificulta a etapa de precipitação na síntese, modificando assim a forma do material obtido e perdendo a sua definição (QI *et al.*, 2017). Por outro lado, não foram observadas mudanças significativas de morfologia com as diferentes temperaturas adotadas no tratamento térmico.

Pelas micrografias apresentadas anteriormente, foi possível obter os tamanhos de partícula de cada material, média de 30 partículas de duas regiões distintas, com o auxílio do *software* ImageJ, os quais não apresentaram diferenças significativas quanto à inserção de Ce ou com a temperatura (Tabela 9).

Tabela 9. Média dos tamanho de partículas.

Amostra	Tamanho de partícula (nm)
M70	24,2
C70-05	22,8
C70-11	21,1
C70-22	20,2
M140	25,7
C140-05	23,6
C140-11	21,8
C140-22	21,7

4.1.4 Área superficial específica

As amostras tratadas a 70 °C mostraram um padrão com relação à área superficial específica (BET), com a inserção de uma pequena quantidade de Ce há um grande aumento da área superficial específica (S_{BET}), passando de 91,2 para 171,6 com a inserção de 0,55% de Ce, aumento de 1,88 vezes. Porém, com o aumento da porcentagem de cério esse valor decresce, sendo que a amostra com a maior quantidade de cério apresenta uma S_{BET} semelhante à do material puro (Tabela 10).

Tabela 10. Área superficial específica dos materiais sintetizados.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	Área de microporo (m^2/g)	Volume de microporo (cm^3/g)
M70	$91,2 \pm 0,4$	7,42	0,00254
C70-05	$171,6 \pm 0,4$	13,37	0,00473
C70-11	$139,9 \pm 0,4$	10,84	0,00372
C70-22	$99,2 \pm 0,3$	9,54	0,00370
M140	$98,1 \pm 0,6$	7,50	0,00247
C140-05	$112,0 \pm 0,6$	20,32	0,00892
C140-11	$86,4 \pm 1,7$	21,30	0,00961
C140-22	$85,4 \pm 0,3$	9,61	0,00371

As amostras submetidas a 140 °C apresentaram o mesmo comportamento em que, com a menor porcentagem de Ce houve um aumento da área superficial específica de 98,1 para 112,0, porém menor do que com o material tratado a 70 °C (Figura 12). O aumento da área superficial específica com a incorporação de Ce na estrutura da magnetita preparada pela rota de co-precipitação foi previamente relatado (KHATAEE; HASSANDOOST; RAHIM POURAN, 2018). Já a área de microporo teve comportamento semelhante à área superficial específica, quanto as modificações com cério, porém os materiais submetidos a menores temperaturas apresentaram uma maior área de microporo quando comparada com os materiais submetidos a maiores temperaturas.

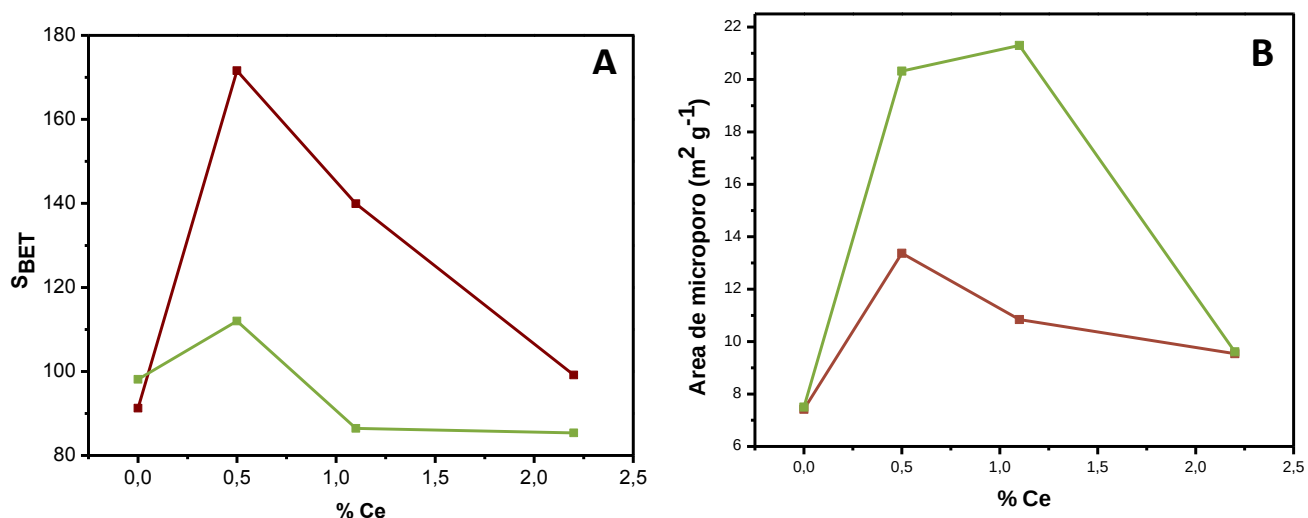


Figura 12. A - Variação da área superficial específica com a temperatura e com a % Ce, B - Variação da área de microporo com a temperatura e com a % Ce (—) 70 °C, (—) 140 °C.

4.1.5 Magnetometria de amostra vibrante

A análise de VMS apresenta a variação da magnetização com o campo magnético aplicado sobre os materiais sintetizados (Figura 13). Foi possível verificar que a magnetização da amostra pura submetida a tratamento térmico a 140 °C foi menor do que a magnetização da amostra tratada a 70 °C devido provavelmente a uma mudança de fase parcial de MGT (M70) para MAG (M140) (Figura 13A). Já a amostra C70-22 apresenta grande diminuição da magnetização com a inserção de Ce(IV) devido ao momento magnético zero do Ce(IV) que substitui Fe(II) magnético nos sítios octaédricos, resultando em fracas interações entre Ce(IV) e Fe(III) (PADALIA; JOHRI; ZAIDI, 2012, 2016b).

A ampliação da região central permite visualizar que as amostras apresentam características de materiais superparamagnéticos, materiais que só apresentam magnetização na presença de um campo magnético externo e que não apresentam curva de histerese durante os ciclos de magnetização de cada material (Figura 13B) (LAURENT et al., 2011).

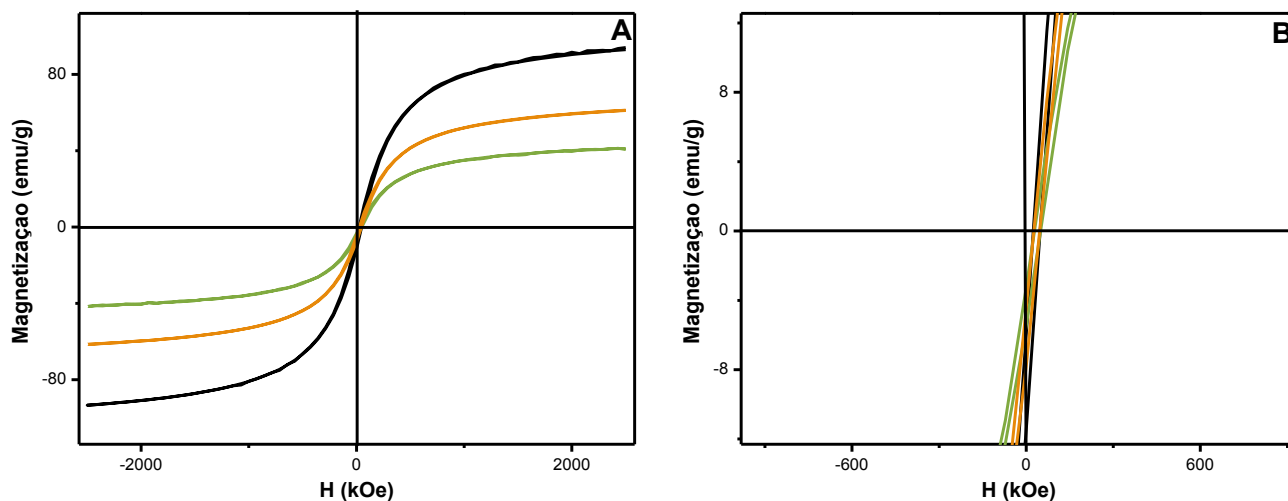


Figura 13. A – Curva de magnetização, B – Ampliação da região central da curva. (—) M70, (—) M140, (—) C70-22.

4.1.6 Potencial zeta

O PZ está relacionado com o estado de dispersão e agregação de partículas em suspensões, pois se trata de um indicador da carga superficial de partículas, quanto maior o potencial zeta do material, maior a probabilidade de se ter uma suspensão estável, uma vez que as partículas carregadas repelem-se e essa força de repulsão é superior à tendência de agregação natural.

A característica da superfície do material C70-11 foi estudada pela curva de PZ em função do pH da solução e mostrou que sua superfície apresenta carga positiva em meio ácido e negativa em meio básico conforme observado na Figura 14.

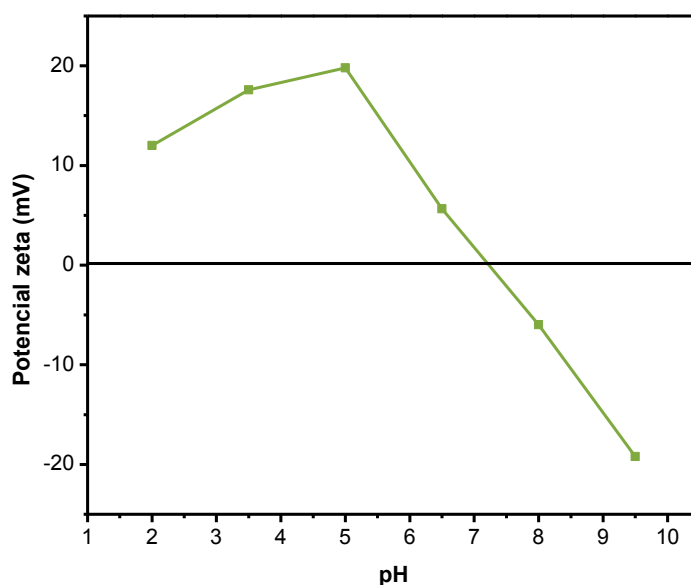
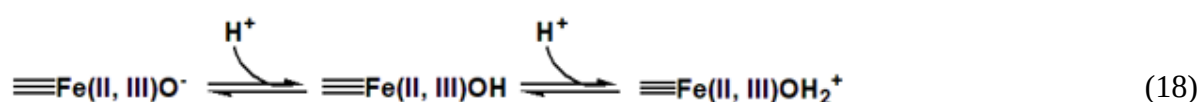
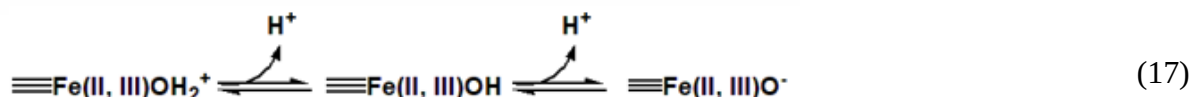


Figura 14. Variação do potencial zeta em função do pH para o material C7011.

A MGT apresenta característica hidrofóbica e em meio aquoso, ao interagir com as moléculas de água, se torna hidratada, e apresenta uma superfície coberta por grupos OH, acarretando na dissociação de agrupamento ácidos, superfície com carga negativa, e básicos, superfície com carga positiva (BALTAR, 2010) (Equação 17-18).



Em meio ácido as partículas de MGT são protonadas, tendo como componente majoritário $\equiv\text{Fe(II,III)}\text{OH}_2^+$ e apresentando um potencial zeta positivo. Com o aumento do pH os valores de potencial zeta diminuem devido à formação da espécie Fe(II, III)OH , próximas ao ponto isoelétrico, que nesse caso foi em $\text{pH} = 7,2$. Já em meio básico, há a formação das espécies $\equiv\text{Fe(II,III)}\text{O}^-$ que conferem ao material uma superfície de carga negativa (NUNES et al., 2008).

Com o auxílio do *software* CurTiPot foi calculada a distribuição das espécies de CFX em função do pH (Figura 15). É observado que em $\text{pH} < 3,5$ a molécula encontra-se

predominantemente na forma catiônica, na faixa 5 a 6 a forma neutra é predominante e em valores de pH > 7,5 há formação da espécie aniônica.

Analisando as interações entre o material C70-11 e a CFX em pH 3,5, valor empregado no estudo de degradação, o material apresentou uma carga de +17,6 mV, sendo assim terá uma maior interação do material com a forma neutra (50%) e uma alta repulsão com a espécie catiônica (50%) devido à repulsão de cargas.

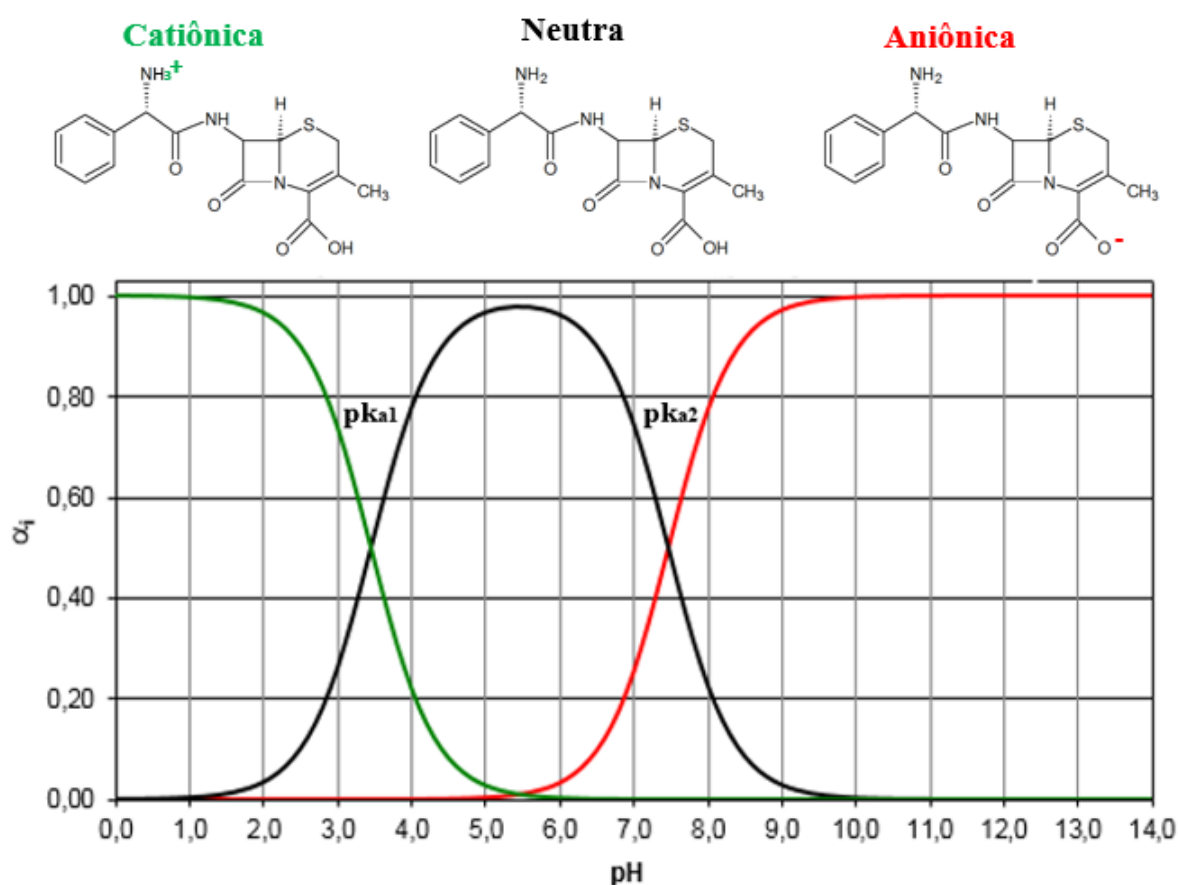


Figura 15. Distribuição das espécies de CFX em função do pH.

Os primeiros experimentos foram realizados em pH 6, porém a degradação não foi favorecida apesar de maior interação entre CFX e a MGT, uma vez que esse não é o fator predominante para a eficiência de degradação e que será discutido no item 4.4.1.

4.2 Aspectos analíticos da determinação de cefalexina por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD – UV-Vis)

Previamente à determinação cromatográfica, foi registrado o espectro de absorção molecular no UV-Vis do antibiótico CFX a fim de determinar o comprimento de onda para sua detecção cromatográfica que mostrou dois picos de absorção em 198 nm e em 260 nm. O comprimento de onda de 260 nm foi escolhido para ser usado na detecção por HPLC uma vez que muitas substâncias absorvem próximo ao 200 nm, inclusive o metanol (177 nm) usado na fase móvel, o que prejudicaria a sensibilidade da análise (Figura 16).

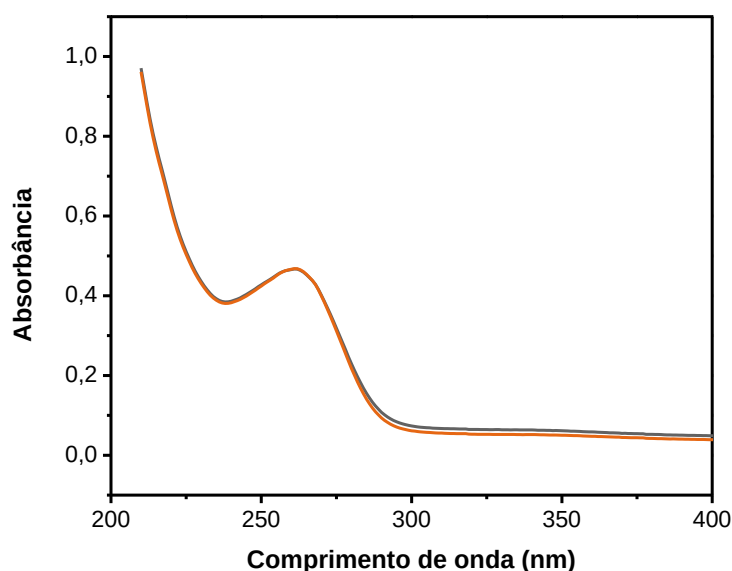


Figura 16. Espectro de absorção da CFX na concentração 40 mg L⁻¹ em água. (—) pH = 6,0 (—) pH = 3,5.

Tendo escolhido o comprimento de onda para detecção, o tempo de retenção da CFX foi de 6,5 min nas condições do método cromatográfico descrito anteriormente (3.5.1) e sem encaudamento (Figura 17).

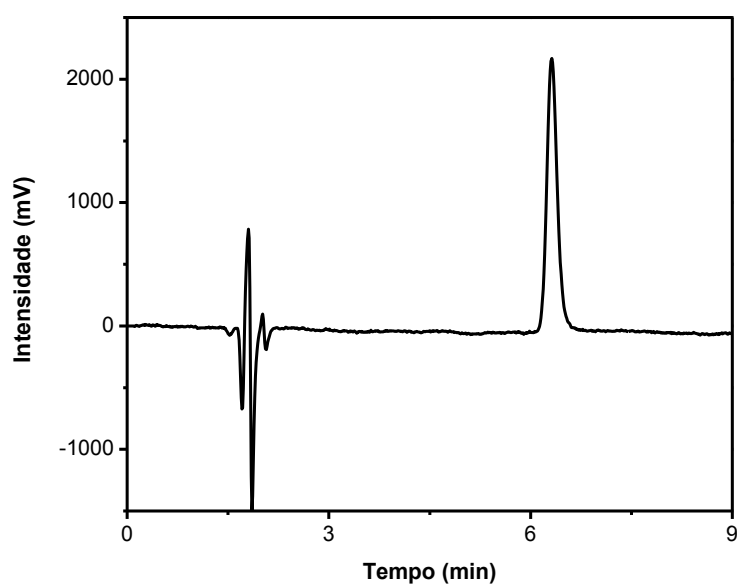


Figura 17. Cromatograma da CFX em água a $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 3,5$.

Posteriormente foi construída a curva analítica (Figura 18) para verificar o intervalo de linearidade, determinar os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) e o coeficiente de correlação (r).

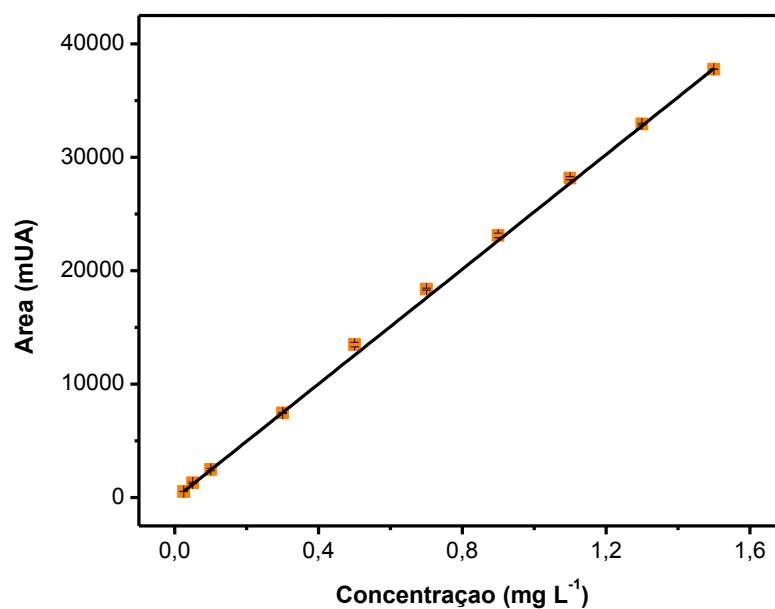


Figura 18. Curva analítica para o fármaco CFX em água a $\text{pH} = 6$ com $n = 3$.

O limite de detecção foi calculado de acordo com a Equação (19):

$$LD = \frac{3 s}{S} \quad (19)$$

No qual s é a estimativa do desvio padrão do intercepto e S a inclinação da curva analítica ou coeficiente angular.

O limite de quantificação foi calculado de acordo com a Equação (20):

$$LQ = \frac{10 s}{S} \quad (20)$$

A Tabela 11 mostra os valores obtidos para LD e LQ, e o coeficiente de correlação linear (r).

Tabela 11. Parâmetros da curva analítica para a CFX.

Equação da reta	Faixa linear (mg L⁻¹)	r²	LD (mg L⁻¹)	LQ (mg L⁻¹)
$y = 25354 x + 143,7$	0,03 – 1,5	0,9992	0,01	0,04

Para verificar a faixa linear, que é a tendência do método analítico em produzir resultados diretamente proporcionais à concentração, foi realizado o teste de ajuste do modelo linear segundo a Análise de Variância (ANOVA). Esse ajuste foi realizado mediante a razão das médias quadráticas de linearidade (MQL) e do erro bruto (MQEP) (Tabela 12) (PIMENTEL; NETO, 1996).

Tabela 12. Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo.

Fonte	v	Média quadrática
Modelo (MQR)	1	$1,1 \cdot 10^9$
Residual (MQE)	28	$1,4 \cdot 10^4$
Linearidade (MQL)	10	$2,4 \cdot 10^6$
Erro puro (MQEP)	18	$1,2 \cdot 10^6$
Total (MQC)	29	$3,8 \cdot 10^7$

O valor obtido para o $F_{\text{calculado}}$ (MQL/MQEP) foi de 1,98, menor que o F_{tabelado} de 2,87, com nível de confiança de 95%, indicando que não há falta de ajuste no modelo, o que mostra que a faixa de trabalho é considerada linear.

O teste F de significância da regressão (MQR/MQE) também foi realizado e o valor obtido $F_{\text{calculado}}$ foi de 78559,8, maior que o F_{tabelado} , 5,6 com nível de confiança de 95%, indicando que a regressão é linear, e portanto, o modelo de regressão linear proposto, atende à faixa de concentração definida.

4.3 Verificação dos filtros usados na separação dos óxidos de ferro

Essa etapa foi realizada com o intuito de verificar qual filtro apresentaria menor retenção da CFX na etapa de filtração das alíquotas dos experimentos de degradação, uma vez que muitos fármacos podem ter uma retenção significativa e superestimar os resultados obtidos, e também avaliar a possibilidade de utilização de um mesmo filtro mais de uma vez. Para tal foi calculada a porcentagem de recuperação de CFX em cada filtro (Figura 19).

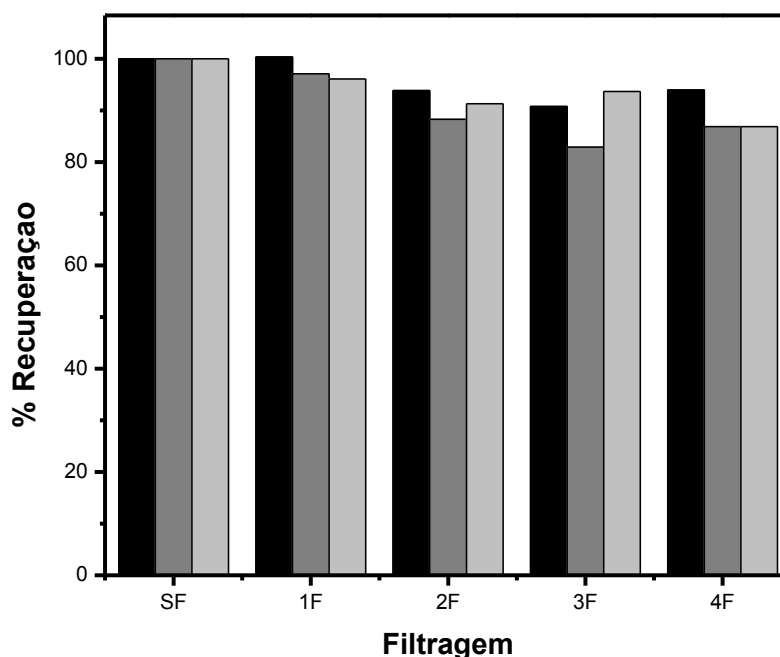


Figura 19. Recuperação de CFX após filtrações em diferentes filtros. SF: solução sem filtrar; 1F-4F: primeira à quarta filtração. (■) PVDF, (■) NY, (■) PTFE.

Verificou-se que o filtro PVDF apresentou melhor desempenho durante as filtrações, uma vez que apresentou maior recuperação (> 90 %) em todas as quatro filtrações. Os filtros de NY e PTFE mostraram retenção de 2,3 % e 3,9 %, respectivamente, já na primeira filtração,

chegando ao final da quarta etapa com uma recuperação de 86,9 % para os dois filtros. Portanto, nos experimentos de degradação, foram utilizados os filtros de PVDF e com uso de até no máximo três vezes, que resultaram em recuperação de pelo menos 94 %.

4.4 Degradação da CFX mediada por óxido de ferro puro e modificado com Ce

4.4.1 Degradação utilizando dispositivos LED visível

Inicialmente os experimentos foram realizados em pH 6, com o intuito de evitar etapas de correção de pH antes e ao final de cada experimento de degradação, o que é vantajoso para uma aplicação em larga escala. Todos os experimentos de degradação foram realizados utilizando radiação de dispositivos LED visível, a não ser os especificados (escuro).

Foram estudadas condições experimentais com o catalisador com maior porcentagem de cério (C70-22) em pH 6 e avaliadas três concentrações de peróxido de hidrogênio, 1,0, 3,0 e 5,0 mmol L⁻¹ e para cada concentração de H₂O₂ foram avaliadas três doses de catalisador, 0,125, 0,25 e 0,5 g L⁻¹ (Figura 20).

Pode-se verificar que a diferença na eficiência de degradação com as diferentes doses de catalisador a uma mesma concentração inicial de H₂O₂ em pH 6 é muito pequena. Porém, com o aumento da concentração de H₂O₂ há um aumento de até 16,6 % na taxa de degradação. Por outro lado observa-se um alto consumo de H₂O₂ em todas as condições estudadas e diretamente proporcional à dose de catalisador. Na maior dose observamos, na condição de menor concentração de H₂O₂ (1 mmol L⁻¹), que em 60 min de reação o peróxido de hidrogênio já havia se esgotado o que poderia limitar a reação, prejudicando o desempenho do catalisador em doses maiores.

Porém, mesmo com o aumento da concentração de H₂O₂ para 5 mmol L⁻¹ no meio reacional o aumento da degradação não foi significativo, o que sugere que esteja ocorrendo a sua decomposição a H₂O e O₂ (Equação 21).



Este efeito foi anteriormente observado com goethitas contendo nióbio, no qual foi verificado que o aumento do conteúdo de nióbio no mineral aumentou a decomposição de H₂O₂ em H₂O e O₂ (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

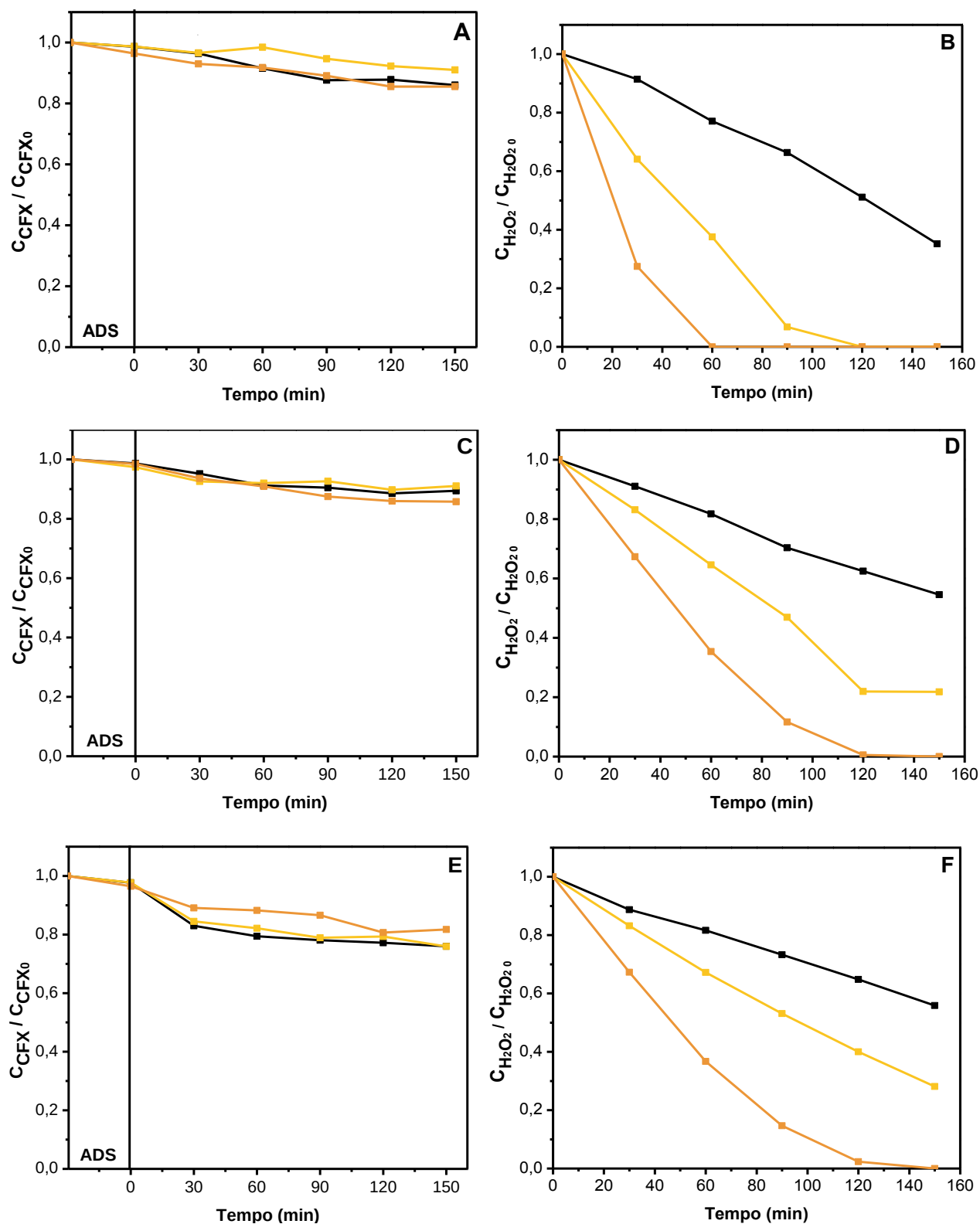


Figura 20. A - Degradação de CFX (A, C, E) e concentração de peróxido de hidrogênio residual (B, D, F) em diferentes doses de catalisador e concentrações de H_2O_2 . Condições experimentais: CFX = $0,90 \pm 0,02$ mg L⁻¹; pH 6; H_2O_2 = 1,0 (A e B); 3,0 (C e D); 5,0 mmol L⁻¹ (D e F); (—■—) 0,125 g L⁻¹; (—■—) 0,25 g L⁻¹; (—■—) 0,5 g L⁻¹ C7022; ADS: Adsorção por 30 min (escuro).

Sendo assim, foram feitos experimentos foto-Fenton em que foi estimada a concentração de $\text{HO}\cdot$ acumulada no meio com o objetivo de verificar se esse consumo de H_2O_2 estava relacionado à geração de $\text{HO}\cdot$ ou somente à decomposição de H_2O_2 em H_2O e O_2 , conforme descrito anteriormente. Assim foi realizada a quantificação em meio neutro e em meio ácido, com o intuito de verificar se com a diminuição do pH a decomposição do H_2O_2 em $\text{HO}\cdot$ seria favorecida (Figura 21).

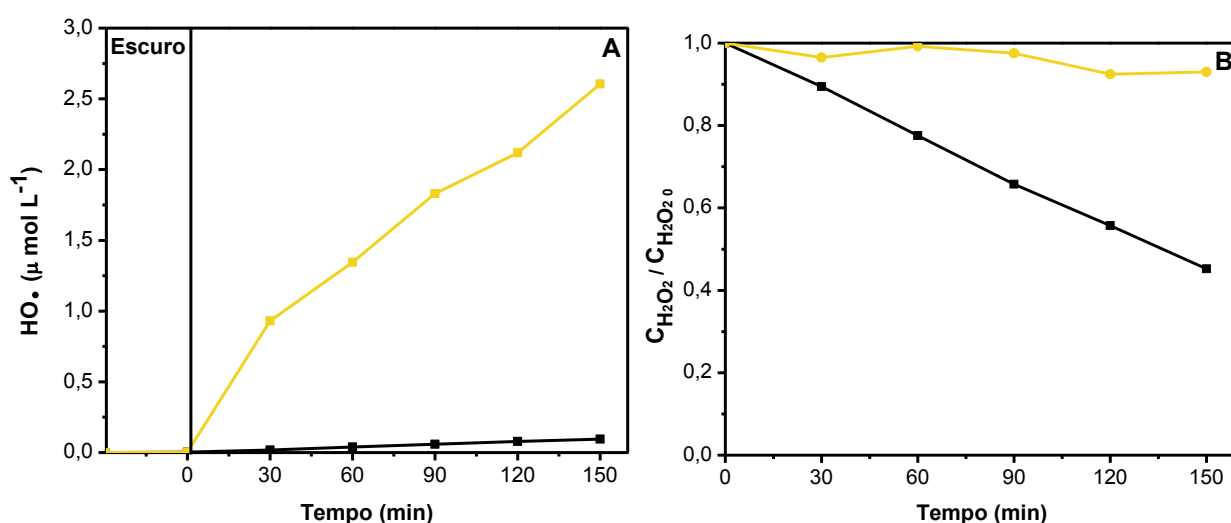


Figura 21. A - Concentração de $\text{HO}\cdot$ acumulada no meio reacional. B – Peróxido de hidrogênio residual. Condições experimentais: $\text{H}_2\text{O}_2 = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$, dose de catalisador C70-22= $0,125 \text{ g L}^{-1}$; (—■—) pH = 6; (—■—) pH = 3,5.

Foi possível verificar que em pH 6 a produção de $\text{HO}\cdot$ é muito inferior quando comparado com pH 3,5, justificando a baixa taxa de degradação da CFX. Nesse sentido pode-se concluir que a capacidade do material em gerar $\text{HO}\cdot$ em pH 6 é muito baixa, favorecendo a decomposição em H_2O e O_2 o que justifica seu alto consumo sem resultar em degradação.

Sabendo que é necessário meio ácido (pH = 3,5) para que o material decomponha peróxido de hidrogênio a radical hidroxila, os experimentos posteriores foram feitos em pH 3,5, com concentração inicial de H_2O_2 de 1 mmol L^{-1} e a dose de catalisador de $0,125 \text{ g L}^{-1}$. As alíquotas ($v = 8,0 \text{ mL}$) eram submetidas a uma etapa de neutralização com 1 gota de $\text{NaOH } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$, necessária antes da adição da enzima catalase bovina, para interromper a reação pelo consumo H_2O_2 , o que ocorre em pH entre 6 e 8.

Porém em pH 3,5 observou-se que havia uma diminuição da área do pico referente à CFX em relação à área medida do padrão em pH 6. Suspeitou-se que a neutralização pudesse resultar em uma diminuição da absorbância da CFX. Então injetaram-se amostras contendo 0,9

mg L⁻¹ de CFX no pH natural da solução (pH = 6), no pH = 3,5 e duas soluções com diferentes concentrações de NaOH (adição de uma gota de NaOH 0,1 e 0,2 mol L⁻¹ a 8 mL de solução de CFX), conforme realizado nos experimentos catalíticos (Figura 22).

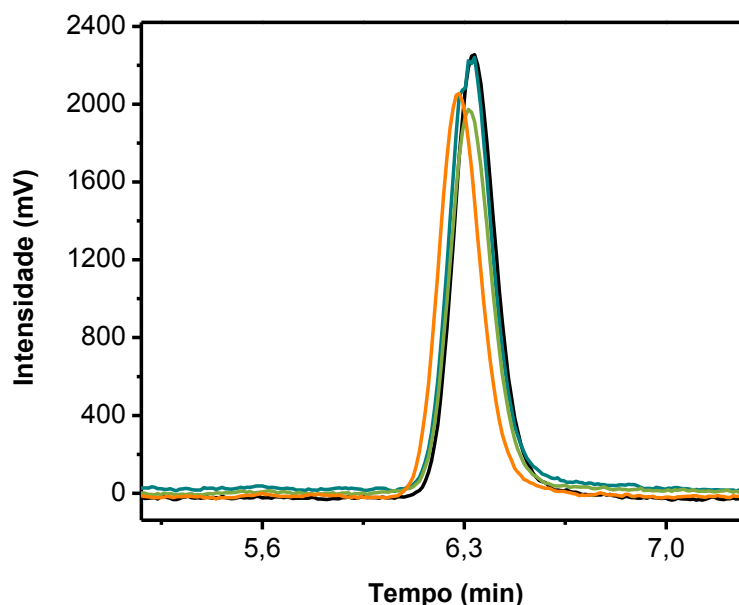


Figura 22. Avaliação da influência do pH na CFX. (—) pH = 6; (—) pH = 3,5; (—) adição de 0,1 mol L⁻¹; (—) adição de 0,2 mol L⁻¹.

Observou-se que a adição de base influencia na quantificação de CFX e que quanto maior a concentração de base, menor a área do pico. Em um estudo realizado anteriormente com antibióticos que apresentam anéis β -lactâmicos (ampicilina, cefalotina e cefoxitina) como a CFX, foi avaliada a estabilidade desses anéis em soluções com diferentes valores de pH e os resultados demonstram que os antibióticos β -lactâmicos sofrem hidrólise em meio básico (MITCHELL *et al.*, 2014). Sendo assim, avaliou-se a adição de diferentes volumes e concentrações de NaOH, a fim de estabelecer o melhor procedimento para neutralização da solução antes da adição da solução de catalase, sem que houvesse variação significativa da área no cromatograma. Foi adotado nos experimentos posteriores de degradação em meio ácido a adição de 10 μ L de uma solução 0,2 mol L⁻¹ de NaOH a um volume de 8,0 mL de amostra de CFX, que resultou em pH = 6,9, ideal para a catalase bovina e que evitou a hidrólise da CFX uma vez que não foi observada alteração significativa da área do pico.

Experimentos na ausência de H₂O₂ e no escuro foram feitos com o intuito de verificar a capacidade de adsorção dos materiais e qual seria o tempo inicial de estabilização necessário antes de iniciar cada experimento (Figura 23).

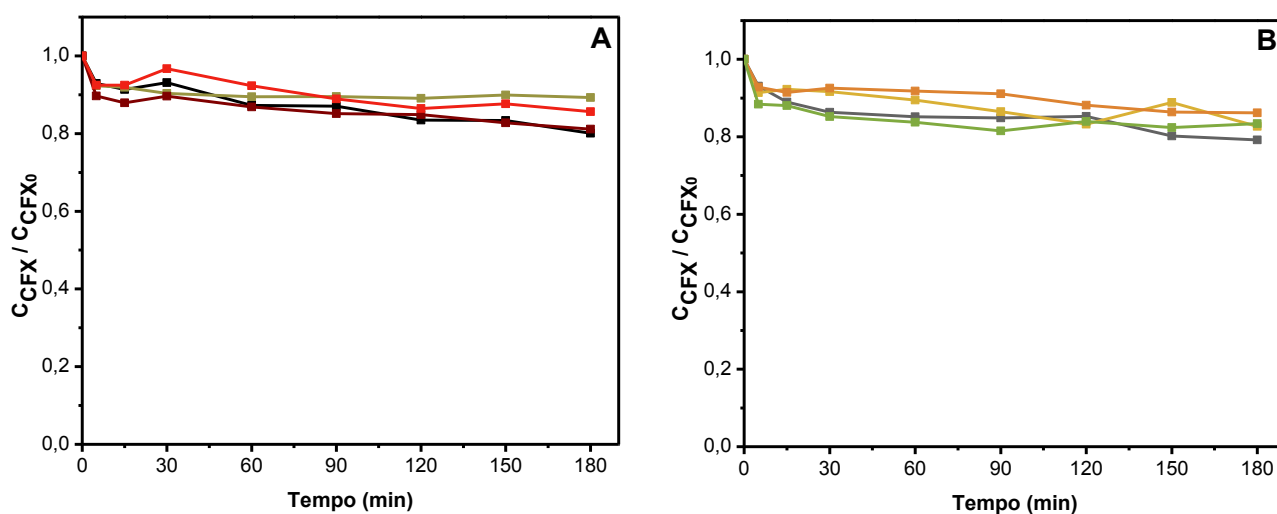


Figura 23. Avaliação da capacidade de adsorção dos materiais sintetizados. Condições experimentais: pH = 3,5; $H_2O_2 = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; dose de catalisador = $0,125 \text{ g L}^{-1}$; CFX = $0,9 \text{ mg L}^{-1}$. A – amostras a 70 °C: (—) M70, (—) C70-22, (—) C70-11, (—) C70-05; B – amostras a 140 °C: (—) M140, (—) C140-22, (—) C140-11, (—) C140-05. Todos os experimentos de adsorção foram realizados em duplicata.

Os experimentos mostraram que o material apresenta baixa capacidade de adsorção, sendo que maior adsorção de CFX foi observada com os materiais puros resultando ao final de 180 min em 20% de adsorção. Sendo assim foi adotado para os experimentos catalíticos um tempo de adsorção de somente 30 min, para homogeneização da solução e equilíbrio do meio reacional.

O segundo controle realizado foi o de atividade fotocatalítica na ausência de H_2O_2 no qual foi verificado que os materiais também não apresentavam essa atividade, tendo comportamento parecido com a adsorção, que atingiu no máximo 20% com o M140, mostrando que o único processo envolvido nestas condições é de adsorção (Figura 24). Também verificou-se que não ocorre fotólise direta significativa de CFX, na ausência de catalisador e peróxido de hidrogênio. Este resultado já era esperado uma vez que conforme mostrado no item 4.2 a CFX absorve em 260 nm e a fonte de radiação empregada (LED visível) no trabalho emite em 460 nm.

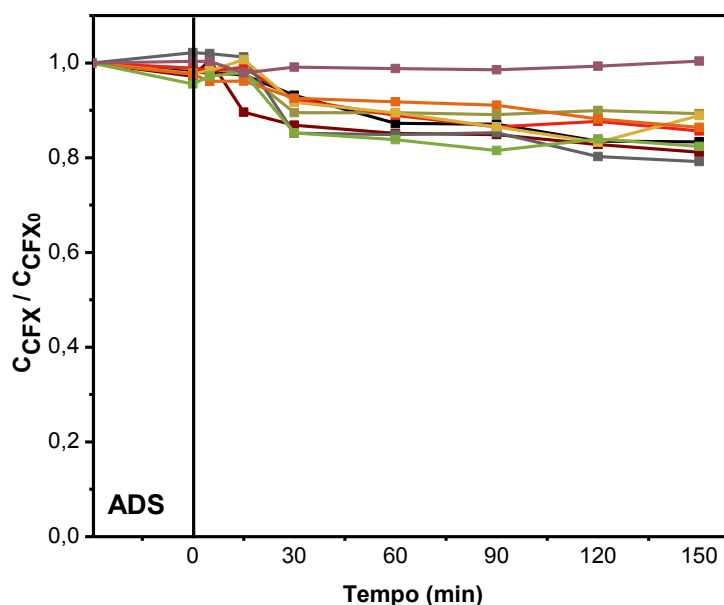


Figura 24. Avaliação fotocatalítica dos materiais sintetizados. Condições experimentais: pH = 3,5; dose de catalisador = 0,125 g L⁻¹; CFX = 0,9 mg L⁻¹. (—) M70, (—) C70-22, (—) C70-11, (—) C70-05, (—) M140, (—) C140-22, (—) C140-11, (—) C140-05, (—) Ausência de catalisador.

Quando avaliada a eficiência catalítica dos materiais sintetizados para processo Fenton, na presença de peróxido de hidrogênio e ausência de fonte de radiação, foi observado que todos os materiais apresentaram atividade catalítica. Porém os experimentos na ausência de catalisador mostraram uma contribuição da fotólise do peróxido de hidrogênio resultando em degradação de 30% de CFX ao final de 150 min (Figura 25).

O material com 1,1 % de Ce tratado tanto a 70 °C como em 140 °C foi o que apresentou a maior atividade catalítica, chegando ao final de 150 min a uma degradação de 56% e 58%, respectivamente. Porém o material tratado a 140 °C apresentou grandes desvios entre replicatas. A conversão parcial do material da fase cristalina MGT para a fase cristalina MAG, citado anteriormente nos itens 4.1 e no 4.1.1, pode ter resultado em um material heterogêneo resultando assim em uma grande variação na degradação em experimentos em replicatas.

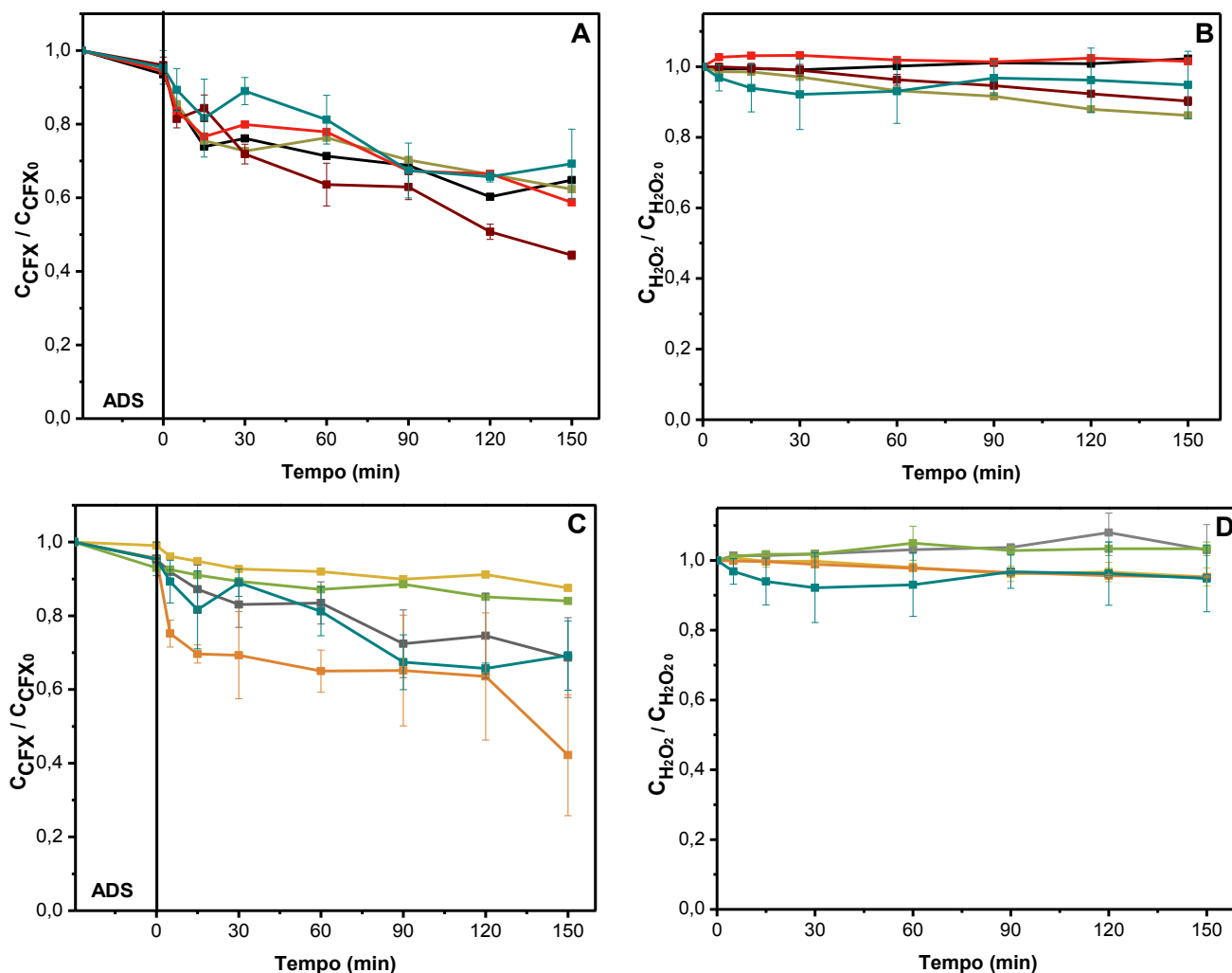


Figura 25. A - Degradação de CFX (A e C) e peróxido de hidrogênio residual (B e D) (escuro). Condições experimentais: pH = 3,5; $H_2O_2 = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; dose de catalisador = $0,125 \text{ g L}^{-1}$; CFX = $0,9 \text{ mg L}^{-1}$. A e B – amostras a 70 °C: (—) M70, (—) C70-22, (—) C70-11, (—) C70-05; C e D – amostras a 140 °C: (—) M140, (—) C140-22, (—) C140-11, (—) C140-05, (—) Efeito do H_2O_2 no escuro.

Normalizando os resultados de quantidade de CFX degradada pela área superficial específica de cada material presente em $0,125 \text{ g L}^{-1}$ (Figura 26) foi possível perceber que o tratamento térmico a 140 °C influenciou negativamente o processo, com exceção do C140-11, que se destacou dentre os materiais. Notou-se que a inserção de cério aumentou significativamente a atividade catalítica do material C140-11.

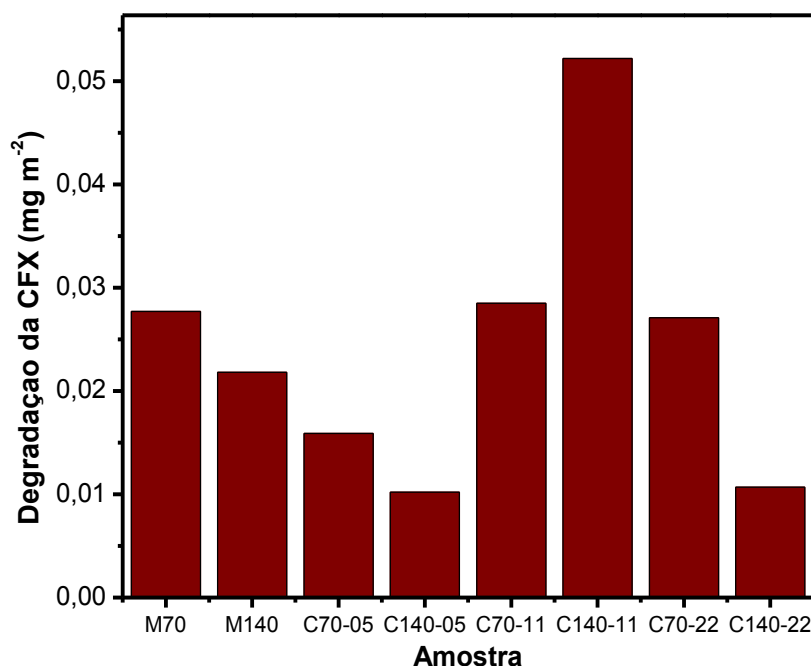


Figura 26. Quantidade de CFX degradada no processo Fenton (escuro) normalizada pela área superficial específica de cada material. Condições experimentais: pH = 3,5, H₂O₂ = 1,0 mmol L⁻¹; dose de catalisador = 0,125 g L⁻¹.

Nos experimentos sob irradiação de dispositivos LED visível, foto-Fenton, o comportamento dos materiais foi muito semelhante ao do processo Fenton no escuro e com pequenas variações nas degradações (Figura 27). Porém nesse caso os materiais C70-05 e M140 apresentaram maior atividade catalítica, com 53% e 52% de degradação, respectivamente. Comparando as porcentagens de degradação de todos os materiais empregados no Fenton e no foto-Fenton, a maioria apresentou um aumento, porém vale ressaltar que o controle (H₂O₂ + LED) teve grande influência sobre o sistema.

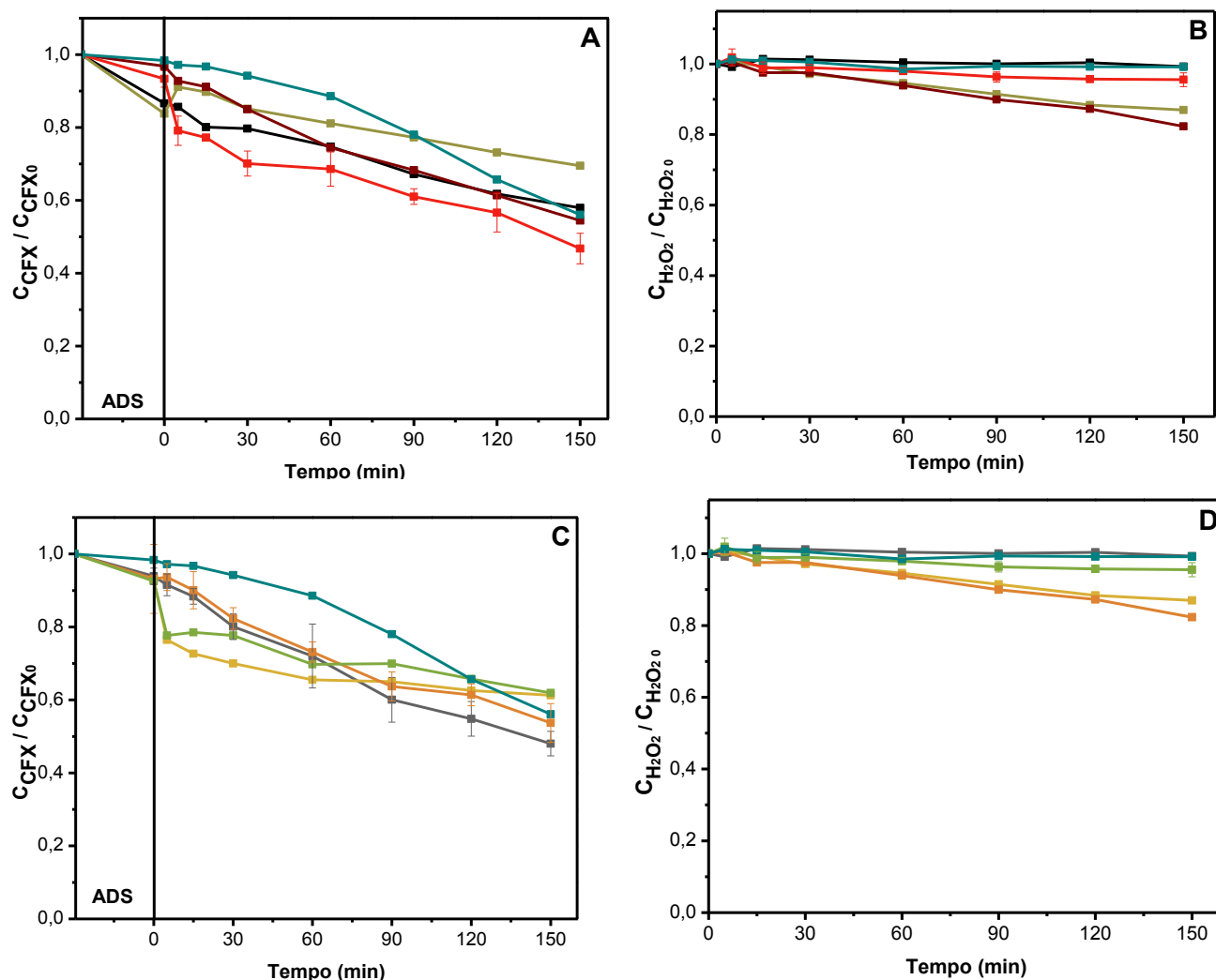


Figura 27. Degradação de CFX por processo foto-Fenton com os diferentes materiais tratados a 70 °C: (A e B) e a 140 °C (C e D). Condições experimentais: pH = 3,5; H₂O₂ = 1,0 mmol L⁻¹; dose de catalisador = 0,125 g L⁻¹; CFX = 0,9 mg L⁻¹. A e B – amostras a 70 °C: (—) M70, (—) C70-22, (—) C70-11, (—) C70-05; C e D – amostras a 140 °C: (—) M140, (—) C140-22, (—) C140-11, (—) C140-05, (—) Fotólise H₂O₂.

Normalizando os resultados da quantidade de CFX degradada por processo foto-Fenton pela área superficial específica de cada material presente em 0,125 g L⁻¹, foi possível perceber os materiais tratados a 140 °C apresentaram uma maior atividade (Figura 27). Nos experimentos foto-Fenton todos os materiais submetidos a um tratamento térmico a 140 °C apresentaram uma melhora na sua resposta catalítica quando comparados a tratamento a 70 °C. Porém a modificação com cério não se mostrou favorável no processo foto-Fenton. Todos os materiais apresentaram uma diminuição na degradação com a inserção de cério, principalmente os materiais submetidos ao tratamento térmico a 70 °C, a única exceção foi o material C140-11 que apresentou a mesma atividade que o material puro (M140).

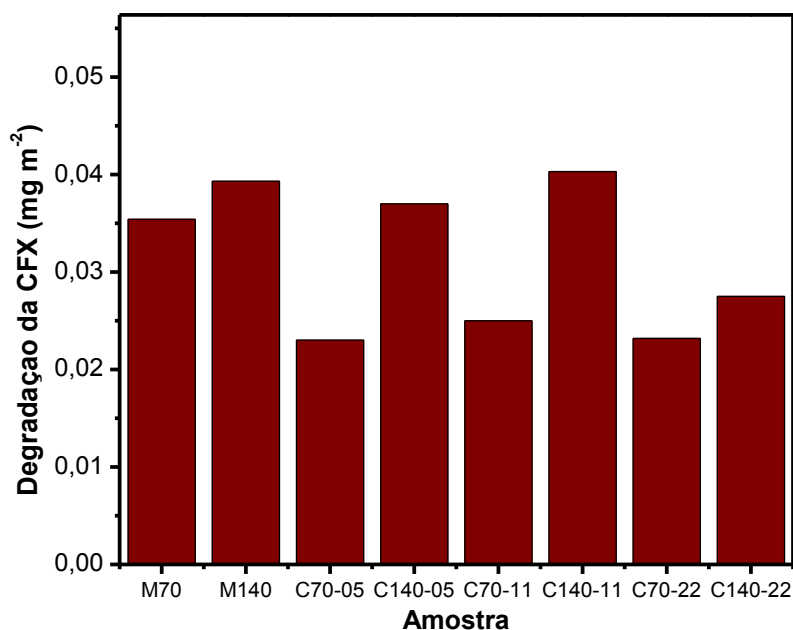


Figura 28. Quantidade de CFX degradada no processo foto-Fenton normalizada pela área superficial específica de cada material. Condições experimentais: pH = 3,5, H₂O₂ = 1,0 mmol L⁻¹; dose de catalisador = 0,125 g L⁻¹, LED visível.

Vale ressaltar que nenhum dos experimentos apresentaram lixiviação de ferro na solução, mostrando que todos os experimentos aconteceram somente em meio heterogêneo.

4.4.2 Produtos de degradação da CFX pelo processo Fenton

Os intermediários de degradação da CFX foram determinados para o material C70-11 em amostras nos tempos 0, 15, 30, 60, 120 e 150 min, em meio ácido (pH = 3,5) e concentração de CFX = 0,9 mg L⁻¹. Esses tempos foram escolhidos uma vez que foi possível detectar produtos de degradação com detector de DAD (Figura 29). Não houve diferença no perfil dos cromatogramas de degradação dos outros materiais sintetizados, sendo assim não houve a necessidade identificar os produtos na degradação dos outros materiais.

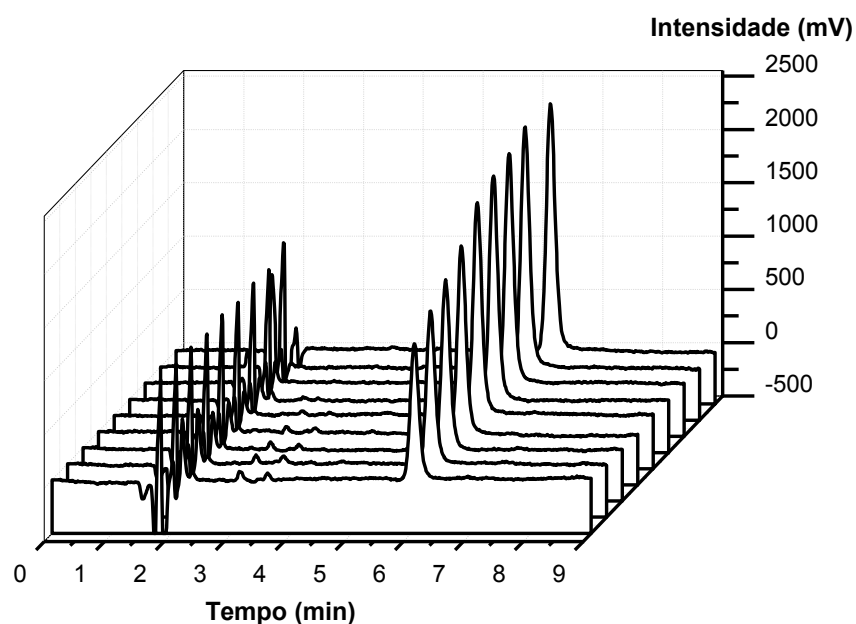


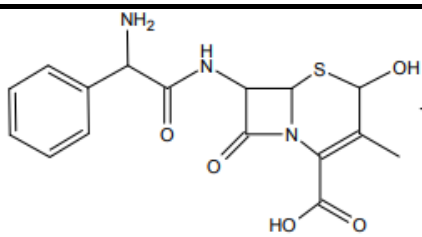
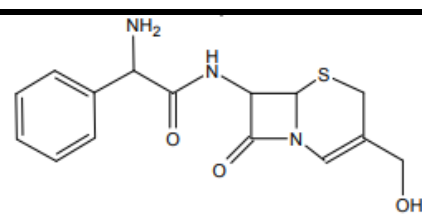
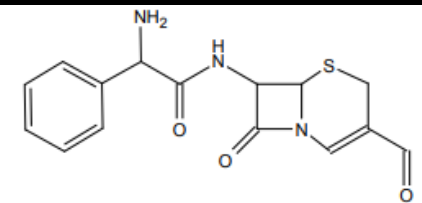
Figura 29. Cromatogramas de amostras retiradas durante degradação de CFX com o catalisador C7011 empregado no processo Fenton.

O espectro de massas da CFX apresenta um íon molecular $[M+H]^+$ de m/z 348 no modo positivo e os produtos identificados bem como os fragmentos detectados podem ser vistos na Tabela 13.

Tabela 13. Intermediários detectados durante o processo Fenton heterogêneo na degradação da CFX.

Fórmula molecular	t_r	$[M+H]^+$	Principais fragmentos (m/z)	Estrutura proposta
$C_{16}H_{17}N_3O_4S$ (CFX)	5,15	348	174 158 140 118 106	
$C_{16}H_{13}N_3O_6S$	8,92	376	158 140	

Continuação Tabela 13

$C_{16}H_{17}N_3O_5S$	2,15	364	346 106	
$C_{15}H_{17}N_3O_3S$	5,46	320	157 113 106	
$C_{15}H_{15}N_3O_3S$	6,03	318	128	

Inicialmente os intermediários $m/z = 364$ (detectado entre 30 e 120 min) e $m/z = 320$ (detectado entre 60 e 120 min) $[M+H]^+$ são formados a partir da CFX, $m/z = 348 [M+H]^+$.

O intermediário $m/z = 364 [M+H]^+$ sofre ataque radicalar ($HO\bullet$) no anel tiazolidínico e tem a entrada de um $-OH$. Esse intermediário apresenta dois fragmentos, $m/z = 106$, relacionado com a liberação do anel benzênico ligado ao $C-NH_2$, e o $m/z = 346$.

Na sequência, há formação do intermediário de $m/z = 376$ (detectado em 60 min) $[M+H]^+$, produto de ataque radicalar e a formação de uma dupla ligação no anel β -lactâmico, resultando na perda de dois hidrogênios.

A formação do intermediário de degradação com $m/z = 320 [M+H]^+$ está relacionada novamente com o ataque radicalar seguida de perda do grupo $-COOH$. Dois íons fragmentos estão relacionados com esse intermediário, o $m/z = 157$ e o $m/z = 113$. Devido à baixa concentração desse intermediário não foi possível obter o MS2.

O intermediário de $m/z = 318$ (detectado entre 15 e 120 min) $[M+H]^+$ é formado na sequência, sendo produto da perda de dois hidrogênios relacionado à oxidação do $-OH$ para $=O$ e apresenta um fragmento de $m/z = 128$.

Os intermediários de degradação identificados na análise por LC-MS/MS permitem propor uma rota de degradação apresentada na Figura 30.

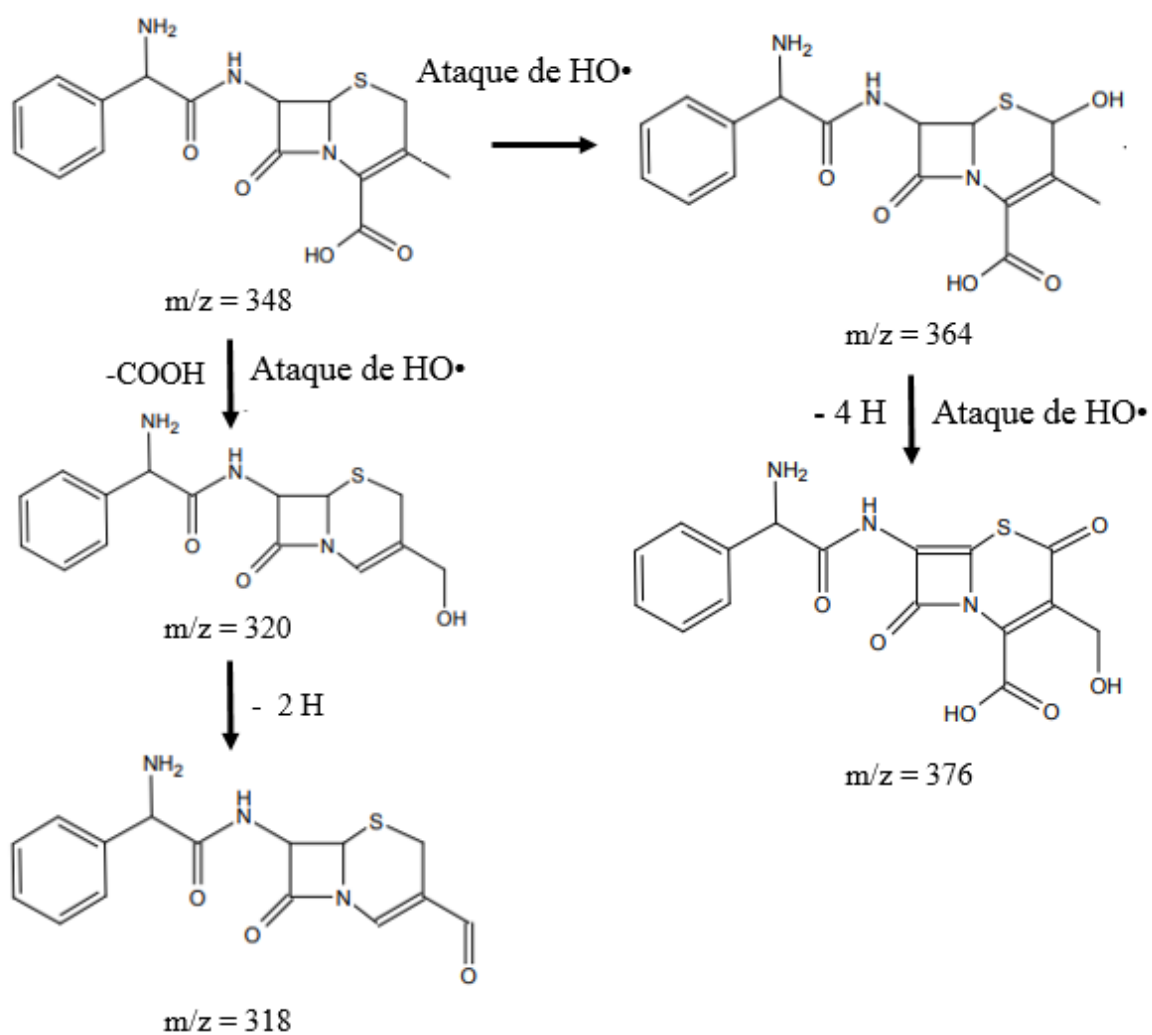


Figura 30. Rota de degradação da CFX por processo Fenton mediado por C7011.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível verificar que todos os materiais apresentaram alta estabilidade nos processos de degradação por Fenton e foto-Fenton avaliada pela ausência de lixiviação de ferro para solução ao final dos experimentos. Os ensaios de degradação mostraram que a luz visível (LED 460 nm) não exerce grande influência na degradação, sendo o processo Fenton mais recomendado mostrando-se mais econômico devido à economia de energia. Todos os experimentos apresentaram boas respostas catalíticas, 52 – 58% de degradação, e uma relação de custo-benefício favorável, uma vez que foram utilizadas baixas concentrações de H_2O_2 (1 mmol L^{-1}) e baixas doses de catalisador ($0,125 \text{ g L}^{-1}$). O material C140-11 foi o que mais se destacou apresentando a mais alta atividade catalítica no processo Fenton heterogêneo.

A incorporação de cério e o tratamento térmico exerceram influência na morfologia do material. A modificação com cério promoveu um aumento da área superficial específica, uma mudança na morfologia do material com a perda da sua forma esférica e uma perda da propriedade magnética. Já o tratamento térmico promoveu a conversão de fases (MGT → MAG) verificada inicialmente pela mudança de coloração do material e confirmada depois pelos deslocamentos dos picos dos materiais submetidos a 140°C a ângulos mais altos. Essa conversão conferiu uma heterogeneidade ao material, verificado pelos desvios apresentados nos experimentos catalíticos.

Os produtos de degradação identificados pela análise de LC-MS/MS indicaram que a rota de degradação ocorre pela hidroxilação promovida pelo ataque do radicalar ($\text{HO}\bullet$).

REFERÊNCIAS

- AHMADI, R.; HOSSEINI, H. R. M.; MASOUDI, A. Avrami behavior of magnetite nanoparticles formation in co-precipitation process. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 47, n. 2, p. 211–218, 2011.
- AJOUDANIAN, N.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. Enhanced photocatalytic activity of nickel oxide supported on clinoptilolite nanoparticles for the photodegradation of aqueous cephalixin. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 36, p. 162–169, 2015.
- AKBAR, A., RIAZ, S., HUSSAIN, S. S., NASEEM, S. Magnetic properties of sol-gel deposited magnetite thin films. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 10, p. 5395-5399, 2015.
- AKINBOWALE, O. L.; PENG, H.; BARTON, M. D. Antimicrobial resistance in bacteria isolated from aquaculture sources in Australia. **Journal of Applied Microbiology**, v. 100, n. 5, p. 1103–1113, 2006.
- ANTONIN, V. S., AQUINO, J. M., SILVA, B. F., SILVA, A. J., ROCHA-FILHO, R. C. Comparative study on the degradation of cephalixin by four electrochemical advanced oxidation processes: Evolution of oxidation intermediates and antimicrobial activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, n. February, p. 1104–1112, 2019.
- ANVISA, P. **Boletim consumo e saúde**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111522/3215539/Boletim+Consumo+e+Saúde+Setembro+2017+-+Ano+10+-+Nº+48/2e55a026-cfc0-4a7a-b90b-faa9f54ceacf>. Acesso em: 18 jun. 2019.
- APHESTEGUY, J. C., KURLYANDSKAYA, G. V., DE CELIS, J. P., SAFRONOV, A. P., SCHEGOLEVA, N. N. Magnetite nanoparticles prepared by co-precipitation method in different conditions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 161, p. 243–249, 2015.
- ARNDT, B., BLIEM, R., GAMBA, O., van der HOEVEN, J. E. S., NOEI, H., DIEBOLD, U., PARKINSON, G. S., STIERLE, A. Atomic structure and stability of magnetite Fe₃O₄(001): An X-ray view. **Surface Science**, v. 653, p. 76–81, 2016.
- ARRUDA, B. C. **Novas alternativas para remoção de contaminantes emergentes presentes em efluentes urbano por processos avançados de oxidação**. Orientador: Tânia Mara Pizzolato. Monografia (Bacharel em Química Industrial) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- BABAY, S.; MHIRI, T.; TOUMI, M. Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite γ -Fe₂O₃ prepared by one-step coprecipitation route. **Journal of Molecular Structure**, v. 1085, p. 286–293, 2015.
- BALTAR, C. A. M. Flotação no Tratamento de Minérios. 2ª edição. **Editora Universitária da UFPE**, v. 238, 2010.

BANSAL, P., VERMA, A., AGGARWAL, K., SINGH, A., Gupta, S. Investigations on the degradation of an antibiotic Cephalexin using suspended and supported TiO₂: Mineralization and durability studies. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, n. 7, p. 1269–1276, 2016.

BANSAL, P.; VERMA, A. Synergistic effect of dual process (photocatalysis and photo-Fenton) for the degradation of Cephalexin using TiO₂ immobilized novel clay beads with waste fly ash/foundry sand. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 342, p. 131–142, 2017a.

BANSAL, P.; VERMA, A. Synergistic effect of dual process (photocatalysis and photo-Fenton) for the degradation of Cephalexin using TiO₂ immobilized novel clay beads with waste fly ash/foundry sand. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 342, p. 131–142, 2017b.

BANSAL, P.; VERMA, A. Pilot-scale single-step reactor combining photocatalysis and photo-Fenton aiming at faster removal of Cephalexin. **Journal of Cleaner Production**, v. 195, p. 540–551, 2018.

BAPTISTUCCI, C. B. **Degradação do antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processo oxidativo avançado baseado em ozônio**. Orientador: Antonio Carlos Silva Costa Teixeira. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BENZAQUÉN, T. B., CUELLO, N. I., ALFANO, O. M., EIMER, G. A. Degradation of Atrazine over a heterogeneous photo-fenton process with iron modified MCM-41 materials. **Catalysis Today**, v. 296, n. January, p. 51–58, 2017.

BRIENZA, M., NIR, S., PLANTARD, G., GOETZ, V., CHIRON, S. Combining micelle-clay sorption to solar photo-fenton for domestic wastewater treatment and water reuse in irrigation. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 18971–18978, 2018.

BRITO, C. R.; MELO, I. P.; NETO, J. Tratabilidade química e biológica de efluente farmacêutico contendo ciprofloxacino. **REA - Revista de estudos ambientais**, v. 14, n. 3, p. 6–16, 2012.

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

CHANG, X., MEYER, M. T., LIU, X., ZHAO, Q., CHEN, H., CHEN, J., QIU, Z., YANG, L., CAO, J., SHU, W. Determination of antibiotics in sewage from hospitals , nursery and slaughter house , wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 5, p. 1444–1450, 2010.

CUENCA, J. A., BUGLER, K., TAYLOR, S., MORGAN, D., WILLIAMS, P., BAUER, J., PORCH, A. Study of the magnetite to maghemite transition using microwave permittivity and permeability measurements. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 28, n. 10, 2016.

DE LA OBRA, I., PONCE-ROBLES, L., MIRALLES-CUEVAS, S., OLLER, I., MALATO, S., PÉREZ, J. S. Microcontaminant removal in secondary effluents by solar photo-Fenton at circumneutral pH in raceway pond reactors. **Catalysis Today**, v. 287, p. 10–14, 2017.

DENG, W., LI, N., ZHENG, H., LIN, H. Occurrence and risk assessment of antibiotics in river water in Hong Kong. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 125, p. 121–127, 2016.

DERAKHSHAN, Z., MOKHTARI, M., BABAIE, F., AHMADI, R. M., EHRAMPOOSH, M. H., & FARAMARZIAN, M. Removal Methods of Antibiotic Compounds from Aqueous Environments – A Review. **Journal of Environmental Health and Sustainable Development**, v. 1, n. 1, p. 43–62, 2016.

DINH, Q. T., ALLIOT, F., MOREAU-GUIGON, E., EURIN, J., CHEVREUIL, M., & LABADIE, P. Measurement of trace levels of antibiotics in river water using on-line enrichment and triple-quadrupole LC – MS / MS. **Talanta**, v. 85, n. 3, p. 1238–1245, 2011.

DUONG, H A., PHAM, N., NGUYEN, H. T., HOANG, T. T., PHAM, H. V., PHAM, V. C., BERG, M., GIGER, W., ALDER, A. C. Occurrence , fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi , Vietnam. **Chemosphere**, v. 72, p. 968–973, 2008.

FENTON, H. J. H. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899–910, 1894.

GAFFNEYA, V. J., CARDOSO, V. V., RODRIGUESB, A., FERREIRAB, E., BENOLIELB, M. J., ALMEIDAA, C. M. Análise de fármacos em águas por spe-uplc-esi-MS/MS. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 138–149, 2014.

GAN, G., LIU, J., ZHU, Z., YANG, Z., ZHANG, C., HOU, X. A novel magnetic nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ composite prepared by oxidation-precipitation process and its application for degradation of orange G in aqueous solution as Fenton-like heterogeneous catalyst. **Chemosphere**, v. 168, p. 254–263, 2017.

GAO, L., SHI, Y., LI, W., NIU, H., LIU, J., CAI, Y. Chemosphere Occurrence of antibiotics in eight sewage treatment plants in Beijing , China. **Chemosphere**, v. 86, n. 6, p. 665–671, 2012.

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.

GOGOI, A., NAVGIRE, M., SARMA, K. C., GOGOI, P. Fe₃O₄-CeO₂metal oxide nanocomposite as a Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of catechol. **Chemical Engineering Journal**, v. 311, p. 153–162, 2017.

GUERRA, M. H., ALBEROLA, I. O., RODRIGUEZ, S. M., LÓPEZ, A. A., MERINO, A. A., LOPERA, A. E. C., ALONSO, J. Q. Oxidation mechanisms of amoxicillin and paracetamol in the photo-Fenton solar process. **Water Research**, v. 156, p. 232–240, 2019.

HE, Y., SUTTON, N. B., RIJNAARTS, H. H., & LANGENHOFF, A. A. Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 132–141, 2016.

HERNÁNDEZ, F., CALISTO-ULLOA, N., GÓMEZ-FUENTES, C., GÓMEZ, M., FERRER, J., GONZÁLEZ-ROCHA, G., BELLO-TOLEDO, H., BOTERO-COY, A. M., BOIX, C., IBÁÑEZ, M., MONTORY, M. Occurrence of antibiotics and bacterial resistance in wastewater and sea water from the Antarctic. **Journal of Hazardous Materials**, v. 363, n. July 2018, p. 447–456, 2019.

HOFMANN, J., FREIER, U., WECKES, M., HOHMANN, S. Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H₂O₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, n. 1–4, p. 447–451, 2007.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2304–2347, 2011.

HUANG, C. H., RENEW, J. E., SMEBY, K. L., PINKSTON, K., & SEDLAK, D. L. Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis. **Journal of contemporary water research and education**, v. 120, n. 1, p. 30–40, 2011.

JJEMBA, P. K. The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land : a review. **Agriculture, Ecosystems & Environment**. v. 93, p. 267–278, 2002.

JORDÁN, D., GONZÁLEZ-CHÁVEZ, D., LAURA, D., HILARIO, L. L., MONTEBLANCO, E., GUTARRA, A., & AVILÉS-FÉLIX, L. Detection of magnetic moment in thin films with a home-made vibrating sample magnetometer. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 456, n. February, p. 56–61, 2018.

KHALIL, M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 279–284, 2015.

KHATAEE, A.; HASSANDOOST, R.; RAHIM POURAN, S. Cerium-substituted magnetite: Fabrication, characterization and sonocatalytic activity assessment. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 41, n. October 2017, p. 626–640, 2018.

KLENCŠÁR, Z., ÁBRAHÁM, A., SZABÓ, L., SZABÓ, E. G., STICHLAUTNER, S., KUZMANN, E., HOMONNAY, Z., TOLNAI, G. The effect of preparation conditions on magnetite nanoparticles obtained via chemical co-precipitation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 223, n. April 2018, p. 122–132, 2019.

KÜMMERER, K. Chemosphere Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417–434, 2009.

LAI, W. W. P., LIN, Y. C., WANG, Y. H., GUO, Y. L., LIN, A. Y. C. Occurrence of Emerging Contaminants in Aquaculture Waters: Cross-Contamination between Aquaculture Systems and Surrounding Waters. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 229, n. 8, 2018.

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.

ESTRADA, A. L.; LI, Y. Y.; WANG, A. Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227–228, p. 41–48, 2012.

LAURENT, S., DUTZ, S., HÄFELI, U. O., MAHMOUDI, M. Magnetic fluid hyperthermia: focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Advances in colloid and interface science**, 166, n. 1-2, p. 8-23, 2011.

LI, K., ZHAO, Y., SONG, C., GUO, X. Magnetic ordered mesoporous Fe₃O₄/CeO₂ composites with synergy of adsorption and Fenton catalysis. **Applied Surface Science**, v. 425, p. 526–534, 2017.

LI, N., TIAN, Y., ZHAO, J., ZHANG, J., ZUO, W., KONG, L., CUI, H. Z-scheme 2D/3D g-C₃N₄@ZnO with enhanced photocatalytic activity for cephalexin oxidation under solar light. **Chemical Engineering Journal**, v. 352, n. 73, p. 412–422, 2018.

LIANG, J., LI, L., LUO, M., FANG, J., HU, Y. Synthesis and properties of magnetite Fe₃O₄ via a simple hydrothermal route. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 8, p. 1422–1425, 2010.

LIU, X., LU, S., GUO, W., XI, B., WANG, W. Antibiotics in the aquatic environments: A review of lakes, China. **Science of the Total Environment**, v. 627, p. 1195–1208, 2018.

LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of Antibiotics in Brazilian Surface Waters Using Liquid Chromatography–Electrospray Tandem Mass Spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, n. 3, p. 385–393, 2011.

LUMBAQUE, E. C., BECKER, R. W., ARAÚJO, D. S., DALLEGRAVE, A., FRACARI, T. O., LAVAYEN, V., SIRTORI, C. Degradation of pharmaceuticals in different water matrices by a solar homo/heterogeneous photo-Fenton process over modified alginate spheres. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 7, p. 6532–6544, 2019.

MAEZONO, T., TOKUMURA, M., SEKINE, M., KAWASE, Y. Chemosphere 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.

MECHAKRA, H., SEHILI, T., KRIBECHE, M. A., AYACHI, A. A., ROSSIGNOL, S., GEORGE, C. Use of natural iron oxide as heterogeneous catalyst in photo-Fenton-like oxidation of chlorophenylurea herbicide in aqueous solution: Reaction monitoring and degradation pathways. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 317, p. 140–150, 2016.

MIKLOS, D. B., REMY, C., JEKEL, M., LINDEN, K. G., DREWES, J. E., HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.

MINH, T. B., LEUNG, H. W., LOI, I. H., CHAN, W. H., SO, M. K., MAO, J. Q., CHOI, D., LAM, J. C.W., ZHENG, G., MARTIN, M., LEE, J. H.W., LAM, P. K.S., RICHARDSON, B. J. Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 7, p. 1052–1062, 2009.

MIRZAEI, A., CHEN, Z., HAGHIGHAT, F., YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogonous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665–688, 2017.

MIRZAEI, R., YUNESIAN, M., NASSERI, S., GHOLAMI, M., JALILZADEH, E., SHOEIBI, S., MESDAGHINIA, A. Occurrence and fate of most prescribed antibiotics in different water environments of Tehran , Iran. **Science of the Total Environment**, v. 619–620, p. 446–459, 2018.

MIRZAEI, R., MESDAGHINIA, A., HOSEINI, S. S., YUNESIAN, M. Antibiotics in urban wastewater and rivers of Tehran, Iran: Consumption, mass load, occurrence, and ecological risk. **Chemosphere**, v. 221, p. 55–66, 2019.

MITCHELL, S. M., ULLMAN, J. L., TEEL, A. L., WATTS, R. J. PH and temperature effects on the hydrolysis of three β -lactam antibiotics: Ampicillin, cefalotin and cefoxitin. **Science of the Total Environment**, v. 466–467, p. 547–555, 2014.

MONTAGNER, C., SODRÉ, F., ACAYABA, R., VIDAL, C., CAMPESTRINI, I., LOCATELLI, M., PESCARA, I., ALBUQUERQUE, A., UMBUZEIRO, G., JARDIM, W. 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. 0, n. 0, p. 1–19, 2019.

MOURA, M. L., BOSZCZOWSKI, I., MORTARI, N., BARROZO, L. V., NETO, F. C., LOBO, R. D. L., LIMA, A. C. P., LEVIN, A. S. The impact of restricting over-the-counter sales of antimicrobial drugs: Preliminary analysis of national data. **Medicine (United States)**, v. 94, n. 38, 2015.

NGUYEN, X. S.; ZHANG, G.; YANG, X. Mesocrystalline Zn-Doped Fe_3O_4 Hollow Submicrospheres: Formation Mechanism and Enhanced Photo-Fenton Catalytic Performance. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 10, p. 8900–8909, 2017.

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

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

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

NUNES, J. S., VASCONCELOS, C. D., DANTAS, T. N. C., PEREIRA, M. R., & FONSECA, J. L. C. Preparation of acrylic latexes with dispersed magnetite nanoparticles. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 29, n. 5, p. 769-774, 2008.

OLIVEIRA, L. C., GONÇALVES, M., OLIVEIRA, D. Q., GUARIEIRO, A. L., & PEREIRA, M. C. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 925-929, 2007.

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.

PADALIA, D.; JOHRI, U. C.; ZAIDI, M. G. H. Study of cerium doped magnetite (Fe₃O₄:Ce)/PMMA nanocomposites. **Physica B: Condensed Matter**, v. 407, n. 5, p. 838-843, 2012.

PADALIA, D.; JOHRI, U. C.; ZAIDI, M. G. H. Effect of cerium substitution on structural and magnetic properties of magnetite nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 169, p. 89-95, 2016a.

PADALIA, D.; JOHRI, U. C.; ZAIDI, M. G. H. Effect of cerium substitution on structural and magnetic properties of magnetite nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 169, p. 89-95, 2016b.

PARKINSON, G. S. Iron oxide surfaces. **Surface Science Reports**, v. 71, n. 1, p. 272-365, 2016.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M., PEREIRA, N., LIMA, R., FARIA, J. L., GOMES, H. T., SILVA, A. M. Degradation of diphenhydramine by photo-Fenton using magnetically recoverable iron oxide nanoparticles as catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p. 45-52, 2015.

PAULA, C. E. R. DE; ALMEIDA, V. G. K. Determinação espectrofotométrica de cefalexina em formulações farmacêuticas explorando a sua reação de transferência de carga com a quinalizarina. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 914-919, 2010.

P & Q Engenharia Jr. **Ete e eta: um cuidado indispensável com a água**. Disponível em: <https://peqengenhariajr.com.br/ete-e-eta-um-cuidado-indispensavel-com-agua/>. Acesso em: 16 jun. 2019.

PEDRONI, H. C., CUNHA, A. C. B. D., ADAMS, M. M., PIZZOLATO, T. M. Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de fármacos em nível de traços em meio aquoso. **Salão de Iniciação Científica (13.: 2001: Porto Alegre). Livro de resumos. Porto Alegre: UFRGS, 2001., 2001.**

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; 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, n. 1, p. 1-84, 2006.

PIMENTEL, M. F.; NETO, B. DE B. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, v. 13, n. 3, p. 268-277, 1996.

QI, Z., JOSHI, T. P., LIU, R., LIU, H., QU, J. Synthesis of Ce(III)-doped Fe₃O₄ magnetic particles for efficient removal of antimony from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 329, p. 193–204, 2017.

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

RAMBU, A. P., NADEJDE, C., SCHNEIDER, R. J., NEAMTU, M. Thin films containing oxalate-capped iron oxide nanomaterials deposited on glass substrate for fast Fenton degradation of some micropollutants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 7, p. 6802–6813, 2018.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical chemistry**, v. 88, n. 1, p. 546-582, 2015.

SALIMI, M., ESRAFILI, A., GHOLAMI, M., JAFARI, A. J., KALANTARY, R. R., FARZADKIA, M., KERMANI, M., SOBHI, H. R. Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, n. 8, 2017.

SANDELL, E. B. **Colorimetric determination of traces of metals**. Interscience Publishers: New York, 1950.

SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A. A global perspective on the use , sales , exposure pathways , occurrence , fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. **Chemosphere**, v. 65, p. 725–759, 2006.

SCHWERTMANN, Udo; CORNELL, Rochelle M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. John Wiley & Sons, 2008.

SHAW, S. K., ALLA, S. K., MEENA, S. S., MANDAL, R. K., PRASAD, N. K. Stabilization of temperature during magnetic hyperthermia by Ce substituted magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 434, p. 181–186, 2017.

SHI, Z.; YANG, X.; YAO, S. Photocatalytic activity of cerium-doped mesoporous TiO₂coated Fe₃O₄magnetic composite under UV and visible light. **Journal of Rare Earths**, v. 30, n. 4, p. 355–360, 2012.

SHOKROLLAHI, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, n. October 2016, p. 74–81, 2017.

SHUAI, W., GU, C., FANG, G., ZHOU, D., GAO, J. Effects of iron (hydr)oxides on the degradation of diethyl phthalate ester in heterogeneous (photo)-Fenton reactions. **Journal of Environmental Sciences**, v. 80, n. Iii, p. 5–13, 2019.

SORIANO-MOLINA, P., SÁNCHEZ, J. G., MALATO, S., PLAZA-BOLAÑOS, P., AGÜERA, A., PÉREZ, J. S. On the design and operation of solar photo-Fenton open reactors for the removal of contaminants of emerging concern from WWTP effluents at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 256, n. April, p. 117801, 2019.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. de F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Caderno temático**, v. 3, p. 83, 2004.

TORKI, F.; FAGHIHIAN, H. Sunlight-assisted decomposition of cephalexin by novel synthesized NiS-PPY-Fe₃O₄nanophotocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 338, p. 49–59, 2017a.

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, n. 86, p. 54651–54661, 2017b.

VAN DOORSLAER, X., DEWULF, J., VAN LANGENHOVE, H., DEMEESTERE, K. Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants. **Science of the Total Environment**, v. 500–501, p. 250–269, 2014.

VILLA, R. D.; APOLINÁRIO DA SILVA, M. R.; PUPO NOGUEIRA, R. F. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1799–1803, 2007.

WANG, Q.; WANG, P.; YANG, Q. Occurrence and diversity of antibiotic resistance in untreated hospital wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 621, p. 990–999, 2018.

WATKINSON, A. J., MURBY, E. J., KOLPIN, D. W., & COSTANZO, S. D. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2711–2723, 2009.

WEI, G., LIANG, X., HE, Z., LIAO, Y., XIE, Z., LIU, P., JI, S., HE, H., LI, D., ZHANG, J. Heterogeneous activation of Oxone by substituted magnetites Fe₃-xM_xO₄ (Cr, Mn, Co, Ni) for degradation of Acid Orange II at neutral pH. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 398, p. 86–94, 2015.

WU, H., FENG, Q., YANG, H., ALAM, E., GAO, B., GU, D. Modified biochar supported Ag/Fe nanoparticles used for removal of cephalexin in solution: Characterization, kinetics and mechanisms. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 517, p. 63–71, 2017a.

WU, H., FENG, Q., YANG, H., ALAM, E., GAO, B., GU, D. Modified biochar supported Ag/Fe nanoparticles used for removal of cephalexin in solution: Characterization, kinetics and mechanisms. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 517, p. 63–71, 2017b.

WU, W., WU, Z., YU, T., JIANG, C., KIM, W. S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles : synthesis , surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 2, p. 23501, 2015.

XU, P., ZENG, G. M., HUANG, D. L., FENG, C. L., HU, S., ZHAO, M. H., LAI, C., WEI, Z., HUANG, C., XIE, G. X., LIU, Z. F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of the Total Environment**, 2012.

YANG, J. F., YING, G. G., ZHAO, J. L., TAO, R., SU, H. C., LIU, Y. S. Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers , China. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 46, n. 3, p. 272-280, 2011.

YANG, S., HE, H., WU, D., CHEN, D., MA, Y., LI, X., ZHU, J., YUAN, P. Degradation of Methylene Blue by Heterogeneous Fenton Reaction Using Titanomagnetite at Neutral pH Values: Process and Affecting Factors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 22, p. 9915–9921, 2009.

ZHANG, H., MALIK, V., MALLAPRAGADA, S., AKINC, M. Synthesis and characterization of Gd-doped magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 423, n. October 2016, p. 386–394, 2017.

ZHANG, J., CHANG, V. W., GIANNIS, A., & WANG, J. Y. Science of the Total Environment Removal of cytostatic drugs from aquatic environment : A review. **Science of the Total Environment, The**, v. 445–446, p. 281–298, 2013.

ZHONG, Y., LIANG, X., HE, Z., TAN, W., ZHU, J., YUAN, P., ZHU, R., HE, H. The constraints of transition metal substitutions (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) in magnetite on its catalytic activity in heterogeneous Fenton and UV/Fenton reaction: From the perspective of hydroxyl radical generation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150–151, p. 612–618, 2014.

ZHU, Y., JOHNSON, T. A., SU, J., QIAO, M., GUO, G., STEDTFELD, R. D., HASHSHAM, S. A., TIEDJE, J. M. Diverse and abundant antibiotic resistance genes in Chinese swine farms. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, n. 9, p. 3435–3440, 26 fev. 2013.

ANEXO A. Espectros de massas dos intermediários da degradação da CFX e íons fragmentos.

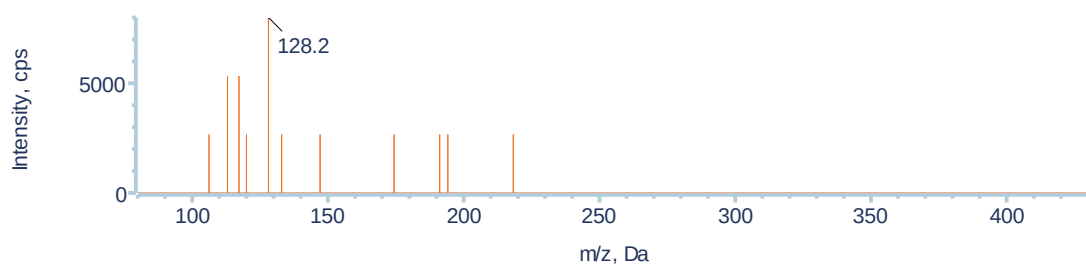


Figura 1: XIC* m/z 318.

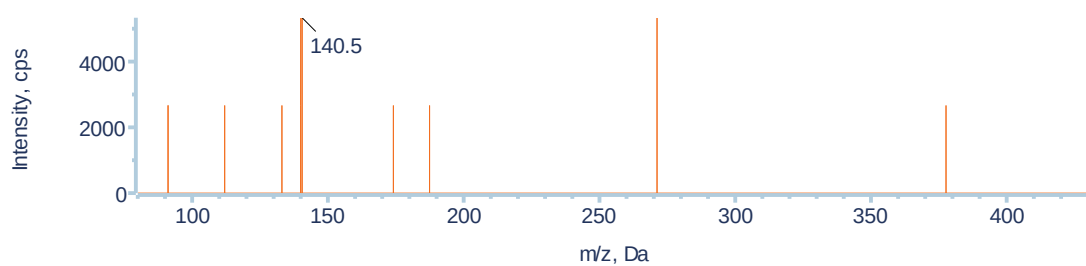


Figura 2: XIC* de m/z 376.

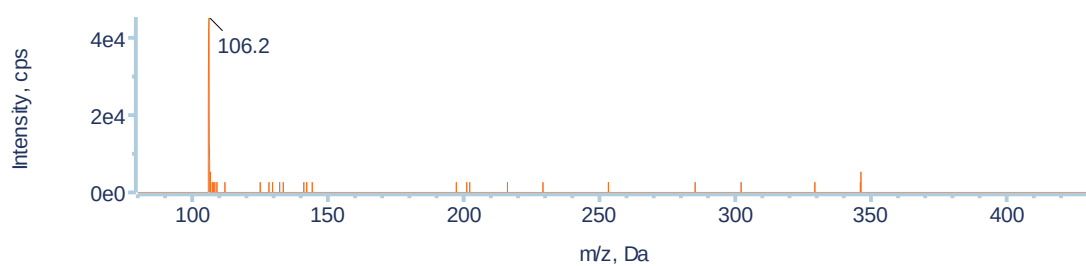


Figura 3: XIC* de m/z 364.

* Cromatograma de íon extraído

ANEXO B. Fragmentos identificados dos produtos de degradação da CFX.

