

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

THIAGO JOSÉ ONÓRIO ROCHA

Efeito do método de preparação no desempenho catalítico de materiais do tipo Fe₂O₃ frente à reação de Fenton Heterogêneo.

> JÉQUIÉ - BA AGOSTO/2015

THIAGO JOSÉ ONÓRIO ROCHA

Efeito do método de preparação no desempenho catalítico de materiais do tipo Fe₂O₃ frente à reação de Fenton Heterogêneo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós–Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Genebaldo Sales Nunes (*in memoriam*) Co-orientadora: Profa. Dra. Alexilda Oliveira de Souza

> JEQUIÉ - BA AGOSTO/2015

Rocha, Thiago José Onório. Efeito do método de preparação no desempenho catalítico de materiais do tipo Fe2O3 gente a reação de Fenton Heterogêneos/Thiago José Onório Rocha.- Jequié, UESB, 2015. 79 f: il.; 30cm. (Anexos)
Dissertação de Mestrado (Pós-graduação em Química)-Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2015. Orientador: Prof^o. Dr^o. Genebaldo Sales Nunes.
1. Catalisadores à base de óxidos de ferro – Oxidação do corante azul de metileno 2. Fenton heterogêneo – Processo oxidativo avançado I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia II. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA - UESB PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUIMICA-PGQUI

Thiago José Onório Rocha

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia com requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 04/08/2015.

Comissão Examinadora:

plexipola Oliveira de souza

Profa. Dra. Alexida Oliveira de Souza (UNICAMP, Campinas/SP, 2001) (Co-orientadora)

Profa. Dra. Cristiane Martins Veloso (UFBA, Salvador, 2009) Prof. Dr. Rodrigo Veiga Tenório Albuquerque (UFBA, Salvador, 2011)

Dedico este trabalho Ao meu professor orientador Genebaldo (*in memoriam*), aos meus pais e colegas que tanto contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por todos os auxílios prestados no decorrer deste período tão importante para a minha carreira.

Aos meus pais e irmãos pelos esforços que fizeram para que eu chegasse até aqui.

Ao meu orientador Genebaldo Sales Nunes (*in memoriam*) que desde a minha graduação já o tinha como um professor competente e profundamente preocupado com aprendizado do aluno.

À minha o co-orientadora Alexilda Oliveira de Souza pela ajuda em todos os momentos deste trabalho, pelas orientações e paciência.

Ao professor Fabio Welligton Andrade de Jesus e a professora Débora Andrade pelos auxílios em minhas dificuldades.

Aos professores Djalma Menezes Oliveira e Marluce Oliveira da Guarda Souza pela colaboração na caracterização dos materiais.

Aos amigos Lucas, Mateus, Erlan, Diego, Amisson que sempre me ajudaram em tudo que precisava.

A Kisla, sempre presente no laboratório e disponível a me ajudar todas as vezes que precisei.

A Tamires pela contribuição e esclarecimento de dúvidas

A Alexandra e Clissiane pelos bons momentos juntos, nos estudos ou fora deles.

Ao PGQUI e a todos os colegas e professores envolvidos.

A UESB pela minha formação e oportunidade de realizar o mestrado.

A CAPES pela bolsa concedida

LISTA DE FIGURAS

		Pág.			
Figura 1.	Exemplo de corante reativo Azul QR-19	4			
Figura 2.	Exemplo de corante direto (I-corante Vermelho Congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforo	5			
Figura 3.	Exemplo de corante azóico (Vermelho drimaren X6BN)	6			
Figura 4.	Estrutura Molecular do corante ácido Violeta	7			
Figura 5.	Exemplo do processo de redução do corante á cuba com ditionito de sódio	7			
Figura 6.	Exemplo da reação de corantes contendo grupo tiossulfato com íon sulfeto e subsequente formação dos corantes com pontes de dissulfeto	8			
Figura 7.	Exemplo de corante solubilizado temporariamente através de reação de hidrólise (V – Corante Vermelho de Ionamina KA)	9			
Figura 8.	Exemplo de tintura de lã com o corante pré-metalizado (VII) cromo/corante 1:1 através do grupo amino como ligante e centro metálico do corante	9			
Figura 9.	Exemplo de corante branqueador ((VII) corante fluorecente 32) contendo o grupo triazina usado no branqueador de algodão, poliamida, lá e papel.	10			
Figura 10.	Estrutura do corante: Azul de metileno	11			
Figura 11.	Estrutura cristalina da hematita	12			
Figura 12.	Estrutura cristalina da magnetita	13			
Figura 13.	Estrutura cristalina da goetita	13			
Figura 14.	Estrutura cristalina da maghemita	14			
Figura 15.	Reação de adição eletrofílica	17			
Figura 16.	Difratogramas de raios-x das amostras FNH300 e FNH500				
Figura 17.	Difratogramas de raios-x das amostras FSH300 e FSH500				
Figura 18.	Difratogramas de raios-x das amostras FCH300 e FCH500	32			

Figura 19.	Micrografias dos materiais FNH300 (a) e FNH500 (b)	36
Figura 20.	Micrografias dos materiais FSH300 (a) e FSH500 (b)	37
Figura 21.	Micrografias dos materiais FCH300 (a) e FCH500 (b)	38
Figura 22.	Isoterma de Fisissorção da amostra FNH300	41
Figura 23.	Isoterma de Fisissorção da amostra FNH500	42
Figura 24.	Isoterma de Fisissorção da amostra FSH300	42
Figura 25.	Isoterma de Fisissorção da amostra FSH500	43
Figura 26.	Isoterma de Fisissorção da amostra FCH300	43
Figura 27.	Isoterma de Fisissorção da amostra FCH500	44
Figura 28.	Modelos de Isotermas de Adsorção de Nitrogênio	45
Figura 29.	Modelos de histerese em isotermas	45
Figura 30.	Espectroscopia no Infravermelho FNH300	62
Figura 31.	Espectroscopia no Infravermelho FNH500	62
Figura 32.	Espectroscopia no Infravermelho FSH300	63
Figura 33.	Espectroscopia no Infravermelho FSH500	63
Figura 34.	Espectroscopia no Infravermelho FCH300	64
Figura 35.	Espectroscopia no Infravermelho FCH500	65

LISTA DE TABELAS

		Pág.
Tabela 1.	Potencial de oxidação	16
Tabela 2.	Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados	19
Tabela 3.	Reagentes e gases utilizados	23
Tabela 4.	Descrição das amostras sintetizadas	25
Tabela 5.	FRX das amostras FNH300 e FNH500	29
Tabela 6.	FRX das amostras FSH300 e FSH500	29
Tabela 7.	FRX das amostras FCH300 e FCH500	30
Tabela 8.	Valores das distâncias interplanares (d) das amostras (serie	
	nitrato) e as atribuições de fase de acordo com a ficha N°	32
	86-0550 JCPDS 2000 Hematita	
Tabela 9.	Valores das distâncias interplanares (d) das amostras (serie	
	sulfato) e as atribuições de fase de acordo com a ficha N°	33
	86-0550 JCPDS 2000 Hematita	
Tabela 10.	Valores das distâncias interplanares (d) das amostras (serie	
	cloreto) e as atribuições de fase de acordo com a ficha N°	33
	86-0550 JCPDS 2000 Hematita	
Tabela 11.	Principais modos vibracionais identificados a partir dos	34
	espectros FTIR das amostras FNH300 e FNH500	01
Tabela 12.	Principais modos vibracionais identificados a partir dos	34
	espectros FTIR das amostras FSH300 e FSH500	01
Tabela 13.	Principais modos vibracionais identificados a partir dos	34
	espectros FTIR das amostras FCH300 e FCH500	
Tabela 14.	Área Superficial Específica (SBET), volume dos poros (VP),	
	tamanho dos poros (TP) e diâmetro médio das partículas	39
	(DP) da serie do nitrato	
Tabela 15.	Área Superficial Específica (SBET), volume dos poros (VP),	
	tamanho dos poros (TP) e diâmetro médio das partículas	39
	(DP) da serie do cloreto	
Tatela 16.	Área Superficial Específica (SBET), volume dos poros (VP),	
	tamanho dos poros (TP) e diâmetro médio das partículas	39
	(DP) da serie do sulfato	

Tabela 11.	Tipos	das	isc	otermas	de	ads	sorção	o f	ísica	е	suas	лл
	caracte	rística	IS									
Tabele 18.	Tipos d	e hist	eres	se e suas	cara	cteri	ísticas					46
Tabela 19.	Resulta	dos	da	degrada	ção	do	azul	de	meti	leno	pela	17
	amostra	a FNH	1300)								47
Tabela 20.	Resulta	dos	da	degrada	ção	do	azul	de	meti	leno	pela	17
	amostra	a FNH	1500)								47
Tabela 21.	Resulta	dos	da	degrada	ção	do	azul	de	meti	leno	pela	10
	amostra	a FSH	300)								40
Tabela 22.	Resulta	dos	da	degrada	ção	do	azul	de	meti	leno	pela	10
	amostra	a FSH	1500)								40
Tabela 23.	Resulta	dos	da	degrada	ção	do	azul	de	meti	leno	pela	40
	amostra	a FCH	1300)								48
Tabela 24.	Resulta	dos	da	degrada	ção	do	azul	de	meti	leno	pela	40
	amostra	a FCH	1500)								49

SIMBOLOS E ABREVIATURAS

Sg-BET	Área superficial específica - Brunauer-Emmett-
	Teller
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
ONGs	Organização não Governamental
POAs	Processos Oxidativos Avançados
UV	Ultravioleta
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis

Resumo

As indústrias têxteis utilizam grandes quantidades de água no processo de tingimento. Além do alto potencial de uso de água doce, este ramo industrial tem contribuído muito para a contaminação ambiental, pois elevadas quantidades de corantes são descartadas no meio ambiente sem tratamento. Estes prejudicam a vida aquática devido a cor características, o que dificulta a entrada de luz no meio, afetando processos como a fotossíntese. Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são os mais utilizados nos tratamentos dos efluentes têxteis, dentro deste, o processo Fenton heterogêneo tem se destacado. O processo Fenton está caracterizado pela reação dos Fe²⁺/Fe³⁺ e o H₂O₂ em meio aquoso. Com o objetivo de obter novos catalisadores para oxidação de contaminantes orgânicos em meio aquoso, estudou-se neste trabalho, o desempenho de catalisadores à base de óxido de ferro (Fe₂O₃) para a oxidação do corante azul de metileno. Foram produzidos óxidos de ferro mássicos utilizando diferentes sais precursores de ferro (nitrato, sulfato e cloreto). Os sólidos foram caracterizados por fluorescência de raios-X, difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier, propriedades texturais (área superficial específica, tamanho de poro, volume de poro e tamanho de partícula) e microscopia eletrônica de varredura. Todos os catalisadores foram ativos na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso. Notou-se como uma tendência geral que o desempenho destes materiais dependeu das variáveis utilizadas na síntese (sais precursores de ferro e temperatura de calcinação). Verificou-se que os sólidos produzidos utilizando nitrato e cloreto foram mais eficientes, removendo, em apenas 180 minutos, até 75% e 72% da cor respectivamente. Devido à simples e econômica síntese, combinadas com sua eficiência na catálise, estes sólidos podem vir a se constituir em catalisadores com potencial para o tratamento de efluentes coloridos, usando a reação de Fenton heterogêneo.

Palavras-Chave: Óxidos de ferro, corantes, azul de metileno, Fenton heterogêneo

ABSTRACT

Textile industries use large amounts of water in the dyeing process. In addition to the high potential for freshwater use, this industry has greatly contributed to environmental contamination, because large amounts of dyes are discarded in the environment without the proper treatment. These dyes are damaging to the aquatic life due to their color, which prevents the entry of light in the environment, affecting processes such as photosynthesis. The Advanced Oxidation Processes (AOPs) are the most used in the treatment of textile effluents, among which the heterogeneous Fenton process has stood out. The Fenton process is characterized by the reaction of ions Fe²⁺/Fe³⁺ and H₂O₂ in aqueous media. In order to obtain new catalysts for oxidation of organic contaminants in aqueous media, in this work it was studied the performance of iron oxide (Fe₂O₃) based catalysts for oxidation of methylene blue dye. Mass iron oxides were produced using different precursor salts (nitrate, sulphate and chloride). The solids were characterized by x-ray fluorescence, x-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, textural properties (specific surface area, pore size, pore volume, and particle size) and scanning electron microscopy. All the catalysts were active in the degradation of methylene blue in aqueous medium. It was noted a general trend whereby the performance of these materials depended on the variables used in the synthesis (iron salt precursors and calcination temperature). It was found that the solids produced using nitrate and chloride were the most efficient and removed, in just 180 minutes, up to 75% and 72% of the color, respectively. Due to a simple and economical synthesis, combined with their efficiency in the catalysis, these solids could become potential catalysts for the treatment of colored effluents, using the heterogeneous Fenton reaction.

Key Words: Iron oxides, coloring agents, methylene blue, Heterogeneous Fenton.

SUMÁRIO

1.	Intr	oduç	ão	1
2.	Obj	etivo	9S	3
	2.1.	Obj	etivo Geral	3
	2.2.	Obj	etivos Específicos	3
3.	Ref	eren	cial teórico	4
	3.1.	Tra	tamento de efluentes com cor	4
	3.2.	Cor	antes	5
	3.2	.1.	Utilização dos corantes	5
	3.2	.2.	Classificação dos corantes	6
	3.2	.3.	Escolha do corante (Azul de metileno)	12
	3.3.	Óxi	dos de Ferro	13
	3.3	.1.	Óxidos de ferro como catalisadores	16
	3.4.	Pro	cessos oxidativos avançados (POA's)	16
	3.4	.1.	Abstração de átomo de hidrogênio	17
	3.4	.2.	Adição eletrofílica	18
	3.4	.3.	Transferência de elétrons	18
	3.4	.4.	Reações radical-radical	18
	3.5.	Rea	ação de Fenton	20
	3.5	.1.	Fenton Homogêneo	21
	3.5	.2.	Fenton Heterogêneo	22
4.	Mat	teriai	s e Métodos	24
	4.1.	Mat	teriais utilizados	24
	4.2.	Obt	enção dos materiais	24
	4.2	.1.	Síntese do óxido de ferro utilizando nitrato de ferro como sal precursor	24
	4.2	.2.	Síntese do óxido de ferro utilizando sulfato de ferro como sal precursor	25
	4.2	.3.	Síntese do óxido de ferro utilizando cloreto de ferro como sal precursor	25
	4.3.	Des	scrição das amostras	25
	4.4.	Car	acterização dos Materiais	26
	4.4	.1.	Fluorescência de Raios-X	26
	4.4	.2.	Difração de raios X (DRX)	27
	4.4	.3.	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier	27
	4.4 diâi	.4. metro	Caracterização Textural: área específica, volume de poro, tamanho de poro o médio de partículas.	e 27

4.4.5. Microscopia Elet		5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28		
2	4.5.	Avaliação Catalítica	28		
5.	Res	sultados e Discussão	30		
5	5.1.	Fluorescência de Raios X (FRX)	30		
5	5.2.	Difração de Raios X (DRX)	31		
5	5.3.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	34		
5	5.4.	Microscopia de varredura eletrônica (MEV)	36		
5	5.5. Caracterização Textural: área específica, volume de poro, tamanho de poro e diâmetro médio de partículas				
5	5.6.	Resultados da avaliação catalítica frente à reação de Fenton Heterogêneo	48		
6.	Con	nclusões	52		
7.	Trat	balhos Futuros	53		
8.	8. Referências 54				
AN	ANEXO 1 61				

1. Introdução

O descarte inadequado de compostos orgânicos em diferentes efluentes industriais tem provocado sérios problemas aos recursos hídricos. Dentre esses compostos destacam-se os agrotóxicos [1], toxinas produzidas por cianobactérias [2], fármacos [3] e resíduos de indústrias têxteis [4].

Os corantes descartados inadequadamente em meio aquoso têm promovido diversos problemas ambientais, dificultando a propagação da luz solar no meio, o que prejudica o processo de fotossíntese de alguns seres aquáticos, podendo levar todo um sistema ecológico ao desequilíbrio.

Apesar do tratamento à base de coagulação química eliminar diversos poluentes, existe uma deficiência quanto à remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos como relatado por Kunz e colaboradores [5]. Os Processos biológicos envolvendo microrganismos com bactérias [6] também são usados como uma ferramenta para reverter a poluição, no entanto, existe uma ampla variedade de compostos que são resistentes ao processo [7].

A adsorção de poluentes por meios de materiais como os carvões ativados atende parte da carência dos outros métodos, entretanto, tal processo conduz apenas a uma mudança de fase, transferindo o problema da fase liquida para a fase sólida, pois não há degradação dos poluentes [8].

Os processos oxidativos avançados constituem-se em uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes, degradando ou mineralizando os contaminantes orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos [9]. O principal mecanismo do processo é a geração de radicais hidroxilas, que são extremamente reativos, não seletivos e capazes de reagirem rapidamente com quase todos os compostos orgânicos.

Um processo oxidativo de destaque é a reação de Fenton, que utiliza Fe^{2+} e H_2O_2 para a geração de radicais hidroxilas, trata-se de um sistema eficiente, porém, o processo Fenton homogêneo leva à geração de lodo, pela precipitação de Fe^{3+} como hidróxido, $Fe(OH)_3$ [4]. Por outro lado, a reação de Fenton Heterogêneo utiliza a fonte de ferro na forma sólida ou seja, suportado ou como um composto mássico. Nesta condição, não existe a formação de lodo, tornado o processo mais limpo.

Diante do exposto, a proposta deste trabalho foi desenvolver materiais alternativos, de baixo custo, à base de óxidos de ferro do tipo Fe₂O₃ para aplicação como catalisadores frente à reação de Fenton Heterogêneo.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Produzir catalisadores alternativos à base de óxido de ferro mássico utilizando diferentes rotas de síntese para aplicação na degradação de corantes orgânicos em meio aquoso por um mecanismo do tipo Fenton Heterogêneo.

2.2. Objetivos Específicos

- (i) Sintetizar materiais à base de óxido de ferro mássico utilizando três sais precursores de ferro: nitrato de ferro, sulfato de ferro e cloreto de ferro;
- (ii) Caracterizar os diferentes materiais obtidos;
- (iii) Avaliar o desempenho catalítico dos materiais na degradação do corante azul de metileno;
- (iv) Avaliar o efeito do método de preparação sobre o desempenho catalítico;
- (v) Avaliar o efeito da temperatura de calcinação sobre o desempenho catalítico.

3. Referencial teórico

3.1. Tratamento de efluentes com cor

O tratamento de efluentes contendo corantes é uma preocupação crescente na indústria têxtil devido ao visível impacto estético de um lançamento colorido sobre um corpo hídrico receptor, bem como a possíveis problemas de toxicidade. À medida que a legislação ambiental se torna mais exigente, a efetividade e a redução do custo dos processos de tratamento se tornam mais importantes [10].

Os processos biológicos são vistos como uma alternativa para minimizar estes problemas. A grande motivação de todos os pesquisadores envolvidos em estudos de biodegradação pode ser expressa pela busca contínua de microrganismos versáteis, capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo operacional. Na prática, isto é muito difícil principalmente em função da diversidade, concentração e composição de espécies químicas presentes em cada efluente [5].

Segundo Rodriguez e colaboradores [11], duas condições podem afetar a eficiência deste processo. (1) A não disponibilidade de enzimas quem possam degradar os poluentes das águas residuais; (2) O resíduo orgânicos pode ser biodegradado, mas o efluente contém substâncias orgânicas ou inorgânicas que inibem gravemente a biodegradação ou são tóxicos para com microrganismos.

Os tratamentos físico-químicos, baseados em coagulação química permite a redução dos sólidos suspensos, das partículas coloidais, material flutuante, cor e compostos tóxicos [12]. O método pode efetivamente remover a coloração de rejeitos tratados logo na fonte de saída, ou seja, antes da descarga nos reservatórios a níveis de padrão permitidos. O resultado depende do tipo de corante a ser removido, composição, concentração e fluxo de produção do rejeito. Entretanto, para se obter uma alta eficiência da técnica normalmente utiliza-se um excesso de polieletrólito (Al₂(SO₄)₃, amônia, etc.), que por sua vez irá acrescentar um resíduo potencial no efluente [13].

O uso de carvão ativado na remoção de cor por adsorção é muito efetivo na remoção de corantes catiônicos mordentes e ácidos e em menor extensão de corantes dispersos, diretos, *vat* e reativos. A eficiência de remoção depende do tipo

4

de carvão utilizado e das características da água residuária. As taxas de remoção podem ser melhoradas pelo uso de altas doses, apesar de a regeneração e a reutilização resultam em uma perda de performance [10]. No entanto trata-se de uma mudança de fase o que onde o problema é passado da fase líquida para sólida, pois não existe degradação do poluente.

Como uma alternativa para suprir essas deficiências, os processos oxidativos tem se tornado objeto de estudo que será tratado mais adiante neste trabalho.

3.2. Corantes

3.2.1. Utilização dos corantes

Os corantes são utilizados em uma vasta área industrial, destacando-se o emprego desses compostos nas indústrias têxteis, nas indústrias de papeis e celuloses, nas indústrias farmacêuticas entre outras. Essa ampla aplicabilidade dos corantes torna inevitável a produção de resíduos proveniente do processo de sua produção e utilização. O processo de tingimento no ramo têxtil é conhecido por ser um dos principais contribuintes para a poluição ambiental [14], além de ser um dos maiores consumidores de água do mundo. Outro fator preocupante é que mais de 15% dos corantes são perdidos em águas residuais sem tratamento durante seus processos de síntese e tingimento [15].

Considerado como um dos efluentes industriais mais difíceis de tratar, os efluentes produzidos pelo setor têxtil são caracterizados pela alta alcalinidade, elevada demanda bioquímica de oxigênio, elevada demanda química de oxigênio, bem como grandes quantidade de sólidos totais dissolvidos, mesmo em concentrações de corantes abaixo de 1 kg/d³ [16]. Os problemas destacados evidenciam que o descarte inadequado dos corantes sem um tratamento prévio pode vir a provocar sérios problemas ambientais, não só gerar efluentes coloridos, mas também porque muitos dos corantes liberados e seus produtos de degradação são tóxicos, cancerígenos ou mutagênicos, devido principalmente à presença de agentes cancerígenos, tais como benzidina, naftaleno e outros compostos aromáticos [17], [18].

5

3.2.2. Classificação dos corantes

Os corantes são constituídos por dois grupos principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. São classificados de acordo com a cor, natureza química ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibras [19]. Podem ser também classificados como aniônicos (direto, ácido e reativo), catiônicos (básicos) e não iônico (dispersos). Os cromóforos dos corantes aniônicos e não iônicos consistem principalmente de grupos azo ou tipo antraquinona. Corantes do tipo antraquinona são mais resistentes à degradação devido às suas estruturas aromáticos. Os corantes do tipo azo são os mais amplamente utilizados e são responsáveis por 60% das estruturas totais de corantes conhecidos [20].

Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são descritos na seleção a seguir [13], [21]–[24]:

Corantes Reativos – Contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm os grupos azo ou antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química ocorre diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose (Figura 1). Um exemplo é o tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona, conforme Equações 1 e 2:



Figura 1. Exemplo de corante reativo Azul QR-19 Fonte: Souza [4]

$$R-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3Na \xrightarrow{OH^-} R-SO_2-CH=CH_2 + Na_2SO_4$$
(1)

 $R-SO_2-CH=CH_2 + O$ -celulose $\xrightarrow{OH^2}$ $R-SO_2-CH_2-O$ -celulose (2)

Este grupo de corantes apresenta como principais características uma elevada solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade.

Corantes Diretos - Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água e capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazo, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos. A Figura 2 ilustra a estrutura de um corante direto.



Figura 2. Exemplo de corante direto (I-corante Vermelho Congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforo Fonte: Guaratini [13]

Os corantes diretos têm uma grande comercialização, pois apresentam a vantagem de promover alto grau de exaustão durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.

Corantes Azóicos - São compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como

agente de acoplamento (e.g. naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio (RN₂⁺) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água. A Figura 3 ilustra um corante azóico.



Figura 3. Exemplo de corante azóico (Vermelho drimaren X6BN) Fonte: Dallago [25]

O fato de usar um sistema de produção do corante diretamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel, esta classe de corantes permite um método de tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade.

Corantes Ácidos - O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos (Figura 4). Os grupos sulfônicos ionizáveis tornam o corante solúvel em água e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato, etc.) se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.



Figura 4. Estrutura Molecular do corante ácido Violeta Fonte: Guaratini [13]

Corantes à Cuba - É uma classe de corantes bastante importante devido a ampla aplicabilidade, os corantes que constituem esta classe são baseados nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco) como pode ser visto na ilustração da Figura 5. Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra.



Fonte: Guaratini [13]

Neste tipo de corante, o grupo carbonila pode estar situado no grupo etilênico ou em subunidades alicíclicas, onde n=1: índigo, n=2: antraquinona, n=4: pirantrona,

etc. A maior aplicação deste tipo de corante tem sido na tintura de algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também têm sido utilizados. Entretanto, como a produção química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o custo desta classe de corantes tem sido bastante alto.

Corantes de Enxofre - É uma classe de corantes que após a aplicação se caracteriza por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (- Sn⁻), os quais são altamente insolúveis em água exemplo na Figura 6. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel, são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos.

 $R - S - SO_3^{-+} + S^{2-} \longrightarrow R - S^{-+} + S - SO_3^{2-}$ corante $R - S - SO_3^{-+} + R - S^{--} \longrightarrow R - S - S - R + SO_3^{2--}$

Figura 6. Exemplo da reação de corantes contendo grupo tiossulfato com íon sulfeto e subsequente formação dos corantes com pontes de dissulfeto Fonte: Guaratini [13]

Corantes Dispersivos – Esta classe de corantes é formada por compostos insolúveis em água e são aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas por meio de uma suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). Durante o processo de tingimento, tais corantes sofrem hidrólise e a fase originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose (Figura 7). O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno e influencia diretamente no processo e na qualidade do tingimento. Normalmente o processo de tingimento do tecido ocorre na presença de agentes dispersantes que possuem longas cadeias, estes agentes estabilizam a suspensão do corante e facilita o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica.



Figura 7. Exemplo de corante solubilizado temporariamente através de reação de hidrólise (V – Corante Vermelho de Ionamina KA) Fonte: Guaratini [13]

Corantes Pré- Metalizados – São corantes importantes para aplicação no tingimento de fibras protéicas e poliamida, são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Para adesão do corante à fibra do tecido é necessária a interação entre o metal e os grupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como os grupos presentes nas fibras proteicas (Figura 8). A desvantagem ecológica deste tipo de corante está relacionada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas residuais.



Figura 8. Exemplo de tintura de lã com o corante pré-metalizado (VII) cromo/corante 1:1 através do grupo amino como ligante e centro metálico do corante Fonte: Guaratini [13]

Corantes Branqueadores – Também denominados de branqueadores ópticos ou branqueadores fluorescentes, são corantes que apresentam em sua estrutura grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-)

associados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta. Estes corantes são aplicados para promover o clareamento de fibras têxteis no estado bruto, pois por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. Um exemplo de corante branqueador é ilustrado na Figura 9.



Figura 9. Exemplo de corante branqueador ((VII) corante fluorecente 32) contendo o grupo triazina usado no branqueador de algodão, poliamida, lá e papel. Fonte: Guaratini [13]

A maioria dos corantes é resistente à descoloração, exposição à luz e a muitos produtos químicos, pois estes compostos possuem estrutura complexa [26]. Vários são os casos em que as degradações dos corantes são difíceis e que precisam de um tratamento especial envolvendo técnicas mais eficientes e com baixos custos.

3.2.3. Escolha do corante (Azul de metileno)

Para este trabalho foi escolhido o corante básico azo, azul de metileno, usado extensivamente para o tingimento e impressão de algodão, seda, etc. Este corante tem ampla aplicabilidade em diversos campos como na química, biologia, medicina e piscicultura. É um composto da classe das fenotiazinas que apresenta uma estrutura aromática heterocíclica plana, sendo caracterizado espectroscopicamente por uma banda de absorção eletrônica intensa na região espectral do vermelho (~664 nm) [27], [28]. Este corante foi escolhido para servir como modelo nos estudos deste trabalho, com o objetivo de ter um melhor entendimento do processo. A Figura 10 ilustra a estrutura do corante azul de metileno.



Figura 10. Estrutura da forma catiônica do azul de metileno Fonte: Pereira [29]

3.3. Óxidos de Ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, com 4,7% em massa, sendo, também, o elemento químico mais presente no núcleo terrestre [30].

Os estados de oxidação do ferro, mais comuns, são 2+ e 3+ que permitem ao ferro formar inúmeros sais e complexos [31]. São conhecidos diversos minérios de ferro: hematita (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄), limonita (FeO.OH) e siderita (FeCO₃) entre outros [32].

Pode ocorrer também no estado de oxidação 6+, que possui certa estabilidade em soluções alcalinas, entretanto, se decompõe originando a espécie Fe⁺³ em soluções neutras e ácidas [33].

O ferro metálico puro é branco, não muito duro e bastante reativo. Dissolve-se a frio em ácidos diluídos e não-oxidantes, formando espécies Fe²⁺ e liberando hidrogênio. Entre os óxidos de metais de transição, os óxidos de ferro representam uma importante classe de materiais que podem ser utilizados em uma variedade de aplicações, incluindo catálise [34].

A hidrólise do cloreto férrico (FeCl₃) produz um precipitado gelatinoso amarelo-castanho do óxido hidratado $Fe_2O_3(H_2O)_n$, que contém FeO.OH. Aquecendo-se $Fe_2O_3(H_2O)_m$, a 200 °C, forma-se a hematita, vermelho-castanho. A estrutura deste composto é de um reticulo hexagonal de empacotamento denso de íons O^{2+} , com íons Fe^{3+} ocupando dois terços dos interstícios octaédricos como ilustrado na Figura 11 [35], [36].

13



Figura 11. Estrutura cristalina da hematita Fonte: Oliveira [36]

O interesse em hematita (α-Fe₂O₃) tem aumentado devido à sua atividade catalítica, propriedade magnética [37], [38] e aplicação no tratamento de água[34], [39]

A hematita é o mais antigo dos óxidos de ferro conhecidos e encontra-se difundida em rochas e solos. É também conhecido como óxido férrico, ocre vermelho e minério de ferro. É extremamente estável em condições ambientes, e muitas vezes é o produto final da transformação de outros óxidos de ferro [40].

A magnetita (Fe₃O₄) apresenta normalmente uma estrutura octaédrica, usualmente maciça e granular. Possui brilho metálico, elevada dureza, traço preto e caráter fortemente magnético, comportando-se como um imã natural [41]. Apresenta estados de oxidação 2⁺ e 3⁺, possuindo um terço de seu estado de oxidação 3⁺. A Figura 12 ilustra a estrutura cristalina da magnetita.



Figura 12. Estrutura cristalina da magnetita Fonte: Oliveira [36]

A Goetita (α -FeOOH) possui 63% em massa de ferro e assim como a hematita, possui uma alta estabilidade termodinâmica. Com estrutura ortorrômbica com cada íon Fe³⁺ coordenando com três íons O²⁻ e três íons OH⁻, formando octaedros como pode ser verificado a partir da Figura 13 [36].



Figura 13. Estrutura cristalina da goetita Fonte: Oliveira [36]

A Maghemita (γ-Fe₂O₃) assim como a magnetita, possui propriedades ferrimagnéticas, interagindo com campos magnéticos além de estrutura muito semelhante. A principal diferença entre eles é a presença de Fe³⁺ como único cátion na estrutura como pode ser observado na estrutura destacada na Figura 14 [36].



Figura 14. Estrutura cristalina da maghemita Fonte: Oliveira [36]

3.3.1. Óxidos de ferro como catalisadores

A utilização de óxidos de ferro com catalisadores é bastante comum em diversos processos como a degradação de fármacos [42], combustão [43] degradação de corantes [44], síntese de amônia [45], desidrogenação [46] dentre tantas outras utilizações.

O baixo custo e a alta eficiência [36] tornam a aplicação dos óxidos de ferro uma boa alternativa em processos que envolvam a sínteses de produtos ou o combate à poluição causada por diversos poluentes orgânicos presentes em água.

3.4. Processos oxidativos avançados (POA's)

Como uma alternativa no tratamento de várias matrizes ambientais, os processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado nos últimos anos, pois contrariamente a muitos procedimentos onde ocorrem apenas a transferência de fases, os POAs conduzem à destruição dos poluentes através de reações de degradação que envolvem principalmente os radicais hidroxila. Como produtos da degradação completa, são gerados CO₂ e H₂O (Equação 3), em casos de degradação parcial geralmente ocorre um aumento da biodegrabilidade dos poluentes, facilitando a finalização do processo por meios de técnicas biológicas.

•OH + matéria orgânica_(aq)
$$\rightarrow$$
 CO₂ + H₂O (3)

As espécies •OH têm um elevado poder de oxidação (E°=2,8 V) conforme a Equação 4, são extremamente reativas e de reduzida seletividade, capazes de atacar uma diversidade de moléculas orgânicas [47], seu potencial de oxidação só não é mais forte do que o do flúor conforme pode ser verificado na Tabela 1.

•OH +
$$e^-$$
 + H⁺ \rightarrow H₂O E^0 =2,8 V (4)

Tabela 1. Potencial de oxidação

Espécies	Potencial de oxidação (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Átomo de oxigênio	2,42
Ozônio	2,07
Peroxido de hidrogênio	1,78
Cloro	1,36

Os radicais hidroxila podem ser formados a partir de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO₂) e irradiação ultravioleta (UV) [48]. Uma vez gerados, os radicais hidroxila atacam praticamente todos os compostos orgânicos. No entanto, o ozônio, em alguns casos, dependendo da composição química do efluente pode conduzir à formação de intermediários com maior grau de toxicidade [5], [25], [49] o dióxido de titânio possui baixa solubilidade e a utilização da irradiação UV torna o processo mais caro. Dependendo da natureza das espécies orgânicas, são possíveis os seguintes mecanismos [50]:

- (1) Abstração de hidrogênio.
- (2) Adição eletrofílica.
- (3) Transferência de elétrons.
- (4) Reações radical-radical

3.4.1. Abstração de átomo de hidrogênio

Neste mecanismo ocorre a formação de radicais orgânicos (•R), que se ligam ao oxigênio molecular (O₂) gerando radicais orgânicos peróxido (•RO₂), que por sua vez, iniciam reações oxidativas em cadeia, resultando na mineralização do substrato. As cadeias intermediárias iniciam reações térmicas de degradação oxidativa, que conduz, finalmente, para o dióxido de carbono, água e sais inorgânicos [50].

$RH+ \bullet OH \rightarrow \bullet R + H_2O$	(5)
•R + $O_2 \rightarrow RO_2$ •	(6)

3.4.2. Adição eletrofílica

Neste caso, os radicais hidroxila são ligados aos compostos orgânicos formando radicais orgânicos (•RO), na adição eletrofílica o ataque pelo radical hidroxila, na presença de oxigênio, inicia um conjunto de reações oxidativas que conduzem a mineralização (Figura 15). Como uma regra geral, a taxa de destruição de um contaminante é aproximadamente proporcional à constante de velocidade para o contaminante com o radical hidroxila [51].



Figura 15. Reação de adição eletrofílica

Fonte: Autor

3.4.3. Transferência de elétrons

Conforme Legrini e colaboradores [50] a transferência de elétrons ocorre quando a abstração de hidrogênio e a adição eletrofílica são desfavoráveis. Este mecanismo promove a oxidação dos compostos (R⁺) e formação de ânions hidroxila (OH⁻) conforme a equação 7.

$$\mathsf{RX} + \bullet \mathsf{OH} \to \mathsf{RX} \bullet^+ + \mathsf{OH}^- \tag{7}$$

3.4.4. Reações radical-radical

Ainda conforme Legrini e colaboradores [50] um excesso de H₂O₂ levam os radicais •OH a formarem HO₂• que são menos reativos e não parecem contribuir com a degradação oxidativa dos substratos orgânicos (Equações 8 e 9).

$2 \bullet OH \to H_2O_2$	(8)
$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow HO_2 \bullet + H_2O$	(9)

Com base nos mecanismos descritos é possível perceber o poder destrutivo dos POA's que, de forma geral, apresentam muitas vantagens quando comparados aos processos de tratamento convencionais:

(1) Podem mineralizar o poluente, não somente o transferindo de fase;

(2) Dependendo do processo, podem não formar subprodutos se utilizado oxidante suficiente, ou se formam em baixa concentração;

(3) São usados para degradar compostos refratários, transformando-os em biodegradáveis ou reduzindo sua toxicidade, podendo assim ser utilizados em conjunto com outros processos (geralmente biológicos) como pós e/ou pré-tratamento;

(4) Tem forte poder oxidante, com alta velocidade de degradação; geralmente não necessitam de pós-tratamento ou disposição final;

(5) Melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;

(6) Em alguns casos pode consumir menos energia, acarretando menor custo;

(7) Podem ser utilizados para tratar baixas concentrações de poluentes, como por exemplo, na faixa de microgramas por litro (ou ppb) e possibilitam tratamento in situ.

Considerando os vários processos que promovem à formação dos radicais descritos, existem os processos homogêneos, onde o catalisador e o substrato formam uma única fase e os sistemas heterogêneos, quando o substrato e o catalisador formam um sistema com mais de uma fase, geralmente, são processos que possuem catalisadores na forma sólida. Estes sistemas homogêneos e heterogêneos podem ser submetidos à irradiação ou não, como destacado na Tabela 2.

19

	COM IRRADIAÇÃO			
	O ₃ /ultravioleta (UV)			
	H ₂ O ₂ /UV			
	UV/US			
SISTEMAS HOMOGÊNEOS	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (Foto-Fenton)			
	SEM IRRADIAÇÃO			
	O ₃ /H ₂ O ₂			
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ ou Fe ³⁺ (Reação de			
	Fenton)			
	COM IRRADIAÇÃO			
	TiO ₂ /O ₃ /UV			
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV			
SISTEMAS HETEROGENEUS	SEM IRRADIAÇÃO			
	Fenton Heterogêneo			
	Eletro-Fenton			

Fonte: Adaptado de Huang [52]

O grande sucesso desses processos é devido ao fato de apresentarem constantes de velocidade elevadas, usualmente, da ordem de $10^6 - 10^9$ L.mol⁻¹.s⁻¹ [52].

3.5. Reação de Fenton

H.J.H. Fenton [53] relatou em 1894 que íons ferrosos promoviam a oxidação de ácido málico na presença de peróxido de hidrogênio. Um trabalho subsequente demonstrou que a combinação do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e um sal ferroso chamado "reagente de Fenton" promovia a oxidação de uma grande variedade de compostos orgânicos. Cerca de 40 anos depois, Haber e Weiss propôs que o radical hidroxila era o oxidante real em tais sistemas. Na década de 1940, Merz e Waters propuseram um mecanismo para determinar a suscetibilidade relativa de vários substratos ao ataque do radical hidroxila. Desde então, a importância dos radicais

hidroxila tornou-se cada vez mais evidente e as reações de oxidação com radicais hidroxila têm sido bastante estudadas [54].

3.5.1. Fenton Homogêneo

Este processo oxidativo é baseado na formação de radical hidroxila com íons Fe²⁺ e H₂O₂. O radical é formado *in situ* como mostra a Equação 10 [55].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + {}^{-}OH$$
 (10)
K = 76 M⁻¹.s⁻¹

O uso isolado de H₂O₂ não leva à oxidação de contaminantes de forma eficiente, necessitando de um ativador para o processo [56]. Por isso a necessidade de um catalisador. O íon ferro, que catalisa de forma mais eficiente do que os raios UV [57], reduzem o peroxido como mostra a Equação 10, gerando •OH para a degradação dos compostos orgânicos.

Outras reações podem ocorrer gerando produtos de pouco interesse na degradação como [55], [56]:

$$Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$$
 (11)
K = 3,2x10⁸ M⁻¹.s⁻¹

 $H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow HO_2 \bullet + H_2O$ (12) K = 3,3x10⁷ M⁻¹.s⁻¹

O pH é um fator que interfere na eficiência do tratamento, o H₂O₂ pode ser decomposto pelos íons férricos dependendo das condições como mostram as Equações 13 -16 [58]–[61].

$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightleftharpoons FeOOH^{2+} + H^+$	k = 0,001-0,01 M ⁻¹ s ⁻¹	(13)
$FeOOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2 \bullet$		(14)
$Fe^{2+} + HO_{2^{\bullet}} \rightarrow Fe^{3+} + HO_{2^{-}}$	k = 1,3 x 10 ⁶ M ⁻¹ s ⁻¹	(15)
$Fe^{3+} + HO_2 \bullet \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	k = 1,2 x 10 ⁶ M ⁻¹ s ⁻¹	(16)
Dentre as desvantagens da reação de Fenton homogêneo destacam-se:

- (1) Necessidade do ajuste do pH, uma vez que é preciso que esteja próximo de 3.
- (2) Necessidade de utilização de bases para a neutralização do meio, o que pode gerar lodo.
- (3) Problema ambiental gerado no descarte do lodo.

3.5.2. Fenton Heterogêneo

Para superar as desvantagens do processo Fenton homogêneo, e também considerando a possibilidade de recuperar o catalisador, algumas tentativas foram feitas para desenvolver catalisadores heterogêneos, preparados pela incorporação de íons Fe ou óxidos de Fe em suportes porosos [62]–[65].

No processo fenton heterogêneo a produção do radical hidroxila ocorre através da ativação de H₂O₂ por ferro em uma matriz sólida. Segundo Pereira [29], o desenvolvimento de sistemas do tipo Fenton heterogêneo apresenta vantagens em relação aos sistemas Fenton homogêneos. Algumas, são:

(1) São sistemas que facilitam todas as operações no tratamento dos efluentes como: carga/descarga, limpeza e reciclo dos tanques/reatores.

(2) Operam em pH neutro, não necessitando das etapas de acidificação para pH
 = 3 e posterior neutralização, evitando, assim, a geração de lodo.

(3) O sistema pode ser reciclado/regenerado.

(4) Como sistema catalítico, são requeridas apenas pequenas quantidades dos promotores à base de ferro.

Lin e Gurol [66] estudando a decomposição catalítica do H_2O_2 relatam que o mecanismo do processo Fenton heterogêneo envolve uma complexa série de reações na superfície do catalisador produzindo radicais HO• e HO₂•, que pode ser resumido de acordo com as reações descritas nas Equações 17-21 (o símbolo \equiv se refere à espécies superficiais):

 $\equiv Fe^{3+}OH + H_2O_2 \rightleftharpoons (H_2O_2)_s$ (17)

 $(H_2O_2)s \to \equiv Fe^{2+} + HO_2^* + H_2O$ (18)

$\exists Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow \exists Fe^{3+} HO + HO \bullet$	(19)
$HO_2 \stackrel{\bullet}{\rightarrow} H^+ + O_2 \stackrel{\bullet}{\rightarrow}$	(20)
$\equiv Fe^{3+}OH + HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-} \rightarrow \equiv Fe^{2+} + H_2O/HO^{-} + O_2$	(21)

Muitos trabalhos foram reportados tratando da degradação de poluentes orgânicos por meio dos processos heterogêneos utilizando diversas fontes de ferro: goetita [47], ferro em pó [67], ferridrita [68], magnetita [69] e hematita [70].

No entanto, a maior parte dos óxidos de ferro estão disponíveis apenas na forma de pós finos ou são gerados em suspensões aquosas como flocos de hidróxido ou de gel. Em tais formas, estes óxidos podem manter as suas propriedades de adsorção, mas a aplicação fica limitada à configurações de reatores que incorporam com grandes bacias de sedimentação ou unidades de filtração. Sob tais condições, a separação sólido/líquido é bastante difícil [37].

Deve-se esclarecer ainda que, dentro de certos limites, a capacidade de degradação apresentada pelos sistemas Fenton é praticamente independente da natureza química das espécies submetidas a tratamento. Desta forma, espécies aromáticas e alicíclicas de diferentes naturezas podem ser degradadas com eficiência comparável, em tempos de tratamento relativamente próximos [56].

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais utilizados

Os reagentes e gases utilizados na síntese, caracterização e avaliação catalítica dos materiais produzidos estão destacados na Tabela 3.

Reagentes e gases utilizados	Procedência
Nitrato de ferro (III) nonahidratado P.A.	Vetec
Sulfato de ferro (II) heptahidratado P.A.	Vetec
Cloreto de ferro (III) hexahidratado P. A.	Quimis
Carbonato de sódio P.A.	Synth
Azul de metileno P.A.	Synth
Sulfito de sódio P.A.	Nuclear
Hidróxido de Sódio P.A.	Synth
Ácido nítrico P.A.	Quimis
Ácido clorídrico P.A.	Quimis
Peróxido de Hidrogênio P.A.	Merck
N ₂ 99,8 %	White Martins

 Tabela 3. Reagentes e gases utilizados

4.2. Obtenção dos materiais

Foram sintetizadas três séries de materiais pelo método sol-gel não hidrolítico variando-se o sal precursor de ferro:

- (i) Óxido de ferro utilizando nitrato de ferro como sal precursor
- (ii) Óxido de ferro utilizando sulfato de ferro como sal precursor
- (iii) Óxido de ferro utilizando cloreto de ferro como sal precursor

4.2.1. Síntese do óxido de ferro utilizando nitrato de ferro como sal precursor

Preparou-se 0,5 L de uma solução utilizando-se 0,37 mol.L⁻¹ de nitrato de ferro (III) nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O) e 0,5 L de uma solução 1,35 mol.L⁻¹ de

hidróxido de sódio. As soluções do nitrato de ferro e do hidróxido de sódio (agente precipitante) foram adicionadas simultaneamente (gota a gota), utilizando uma bomba peristáltica, a um béquer, contendo 50 mL de água, sob agitação constante, ajustou-se o pH do gel obtido para 10 e o mesmo foi mantido no meio reacional por 24 h, depois foi isolado por decantação e lavado 5 vezes com água destilada à 60°C. Em seguida, o material foi seco a 120 °C, triturado e dividido em duas porções que foram calcinadas em mufla com temperatura programada por duas horas, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Cada porção foi calcinada em uma determinada temperatura: 300 °C ou 500 °C.

4.2.2. Síntese do óxido de ferro utilizando sulfato de ferro como sal precursor

Preparou-se 0,5 L de uma solução utilizando-se 0,22 mol.L⁻¹ de sulfato de ferro (III) heptahidratado (Fe₂(SO₄)₃·7H₂O) e 0,5 L de uma solução 0,45 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio e realizou os mesmo procedimentos conforme o item 4.2.1.

4.2.3. Síntese do óxido de ferro utilizando cloreto de ferro como sal precursor

Preparou-se 0,05L de uma solução de 0,53 mol.L⁻¹ de cloreto de ferro (III) hexahidratado (FeCl₃·6H₂O) e após a homogeneização foram acrescentados 2 ml de ácido clorídrico (HCl) P.A. À solução resultante adicionou-se 500 ml de hidróxido de sódio (NaOH) 1,5 mol.L⁻¹, gota a gota utilizando uma bomba peristáltica. O gel produzido permaneceu no meio reacional, sob agitação magnética, durante 15 min. Em seguida, o gel foi lavado por decantação com água deionizada durante 4 vezes e seco em estufa a 120 °C por 12 h. O hidróxido seco foi dividido em duas porções que foram calcinadas em mufla com temperatura programada por 2 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Cada porção foi calcinada em 300 °C ou 500 °C.

4.3. Descrição das amostras

A descrição das amostras sintetizadas está destacada na Tabela 4.

I abela 4. Descrição das arrostras sintelizadas	Tabela 4.	Descrição	das amostras	sintetizadas
---	-----------	-----------	--------------	--------------

Amostras	Descrição
FNH300	Óxido de ferro produzido utilizando-se nitrato de ferro como sal precursor e calcinado a 300 °C.
FNH500	Óxido de ferro produzido utilizando-se nitrato de ferro como sal precursor e calcinado a 500 °C.
FSH300	Óxido de ferro produzido utilizando-se sulfato de ferro como sal precursor e calcinado a 300 °C.
FSH500	Óxido de ferro produzido utilizando-se sulfato de ferro como sal precursor e calcinado a 500 °C.
FCH300	Óxido de ferro produzido utilizando-se cloreto de ferro como sal precursor e calcinado a 300 °C.
FCH500	Óxido de ferro produzido utilizando-se cloreto de ferro como sal precursor e calcinado a 500 °C.

4.4. Caracterização dos Materiais

4.4.1. Fluorescência de Raios-X

As amostras foram submetidas à análise química via fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva em um equipamento da Shimadzu modelo EDX-720. Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos utilizando-se cerca de 300 mg do sólido na forma de um pó fino. O fundo do porta-amostra utilizado nas medidas foi forrado com um filme plástico de polietileno, que apresenta baixa absorção de raios X na faixa de energia de interesse. Durante as análises, foi passada uma corrente de hélio de alta pureza (vazão de 200 mL.min⁻¹) entre o porta-amostra e o detector para purgar o sistema. O analisador irradiou raios X na amostra e o sistema detectou os sinais de fluorescência gerados.

4.4.2. Difração de raios X (DRX)

As análises por difração de raios X foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando radiação CuK α (λ =1,54060 Å), gerada a 40KV e 30 mA com filtro de níquel. A amostra foi triturada, acondicionada em um porta-amostra de alumínio e compactada com uma lâmina de vidro. Os experimentos foram ajustados para uma varredura na faixa de 10 a 80° em 20.

A identificação das fases presentes nas amostras foi conduzida calculando-se as distâncias interplanares de cada reflexão utilizando a Lei de Bragg, (Equação 22), que relaciona os ângulos, Θ (teta), nos quais ocorre interferência construtiva para raios X de comprimento de onda λ , com o espaçamento d, das camadas de átomos da amostra [71] e depois, atribuindo-se as fases por comparação com as fichas cristalográficas de um banco de dados contendo as informações cristalográficas básicas ("Powder difraction database Joint Committee Powder Difraction Standard"-JCPDS).

 $2d \operatorname{sen}\Theta = \lambda$ (22)

4.4.3. Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de ATR-FTIR foram obtidos usando um espectrômetro Spectrum UATR TWO, Perkin Elmer, equipado com acessório de ATR. Os espectros foram coletados a temperatura de 22 \pm 1 °C e faixa espectral de 4000 a 450 cm⁻¹.

4.4.4. Caracterização Textural: área específica, volume de poro, tamanho de poro e diâmetro médio de partículas.

A determinação das propriedades texturais foi realizada através de técnicas de adsorção de nitrogênio, utilizando o Analisador Automático de Adsorção Física Micromeritics, modelo ASAP 2020. Pesou-se aproximadamente 0,3 g de amostra e colocou-se em uma cela de vidro, que foi evacuada até 10 µmHg e aquecida numa taxa de 10°C.min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio (60 mL.min⁻¹) até 160 °C, por 30 min,

para remover umidade e compostos voláteis da amostra. Posteriormente, o sólido foi pesado novamente e submetido a uma segunda etapa de limpeza sob vácuo de 1 µmHg. Em seguida, a cela foi imersa em nitrogênio líquido e foram realizadas as medidas. A área superficial específica é calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando os dados de adsorção.

4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi avaliada utilizando as imagens de MEV. Para obtenção das imagens utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDX) da Tescan modelo Vega 3 LMU com EDX acoplado ao MEV da Oxford instruments X-act, modelo 51-ADD0007 com filamento de tungstênio. Antes das análises as amostras foram aderidas ao porta amostra por meio de uma fita de carbono fina, e submetidas a um pré-tratamento que consistiu na deposição de uma camada fina de ouro com um metalizador Shimadzu, modelo IC50, com voltagem de aceleração de 3 kV e 20 kV, para promover uma condutividade elétrica melhor e, consequentemente, uma melhor definição de imagem. As imagens foram realizadas com ampliações de faixa de 500 a 1.000 vezes.

4.5. Avaliação Catalítica

Os óxidos produzidos foram testados na reação de degradação do corante azul de metileno (AM). Os experimentos foram conduzidos a partir da oxidação de 10 mL de uma solução aquosa do corante (6 ppm) em presença de H_2O_2 (8,25 × 10⁻³ mol), com 10 mg do catalisador, monitorada por medidas em espectrofotômetro UV/Vis (Shimadzu, modelo UVmini 1240) em 664 nm para o AM. As medidas foram obtidas em triplicatas, em temperatura ambiente, para as reações realizadas em intervalos de tempo de 15, 30, 45 60, 90, 120 e 180 e 240 min, sob agitação orbitalar a temperatura e pressão ambiente. Em cada intervalo de tempo previsto, foram adicionados 100 µL de uma solução aquosa saturada de Sulfito de sódio (Na₂SO₃) a cada sistema, com o objetivo de finalizar a reação, para ficar no tempo estabelecido. Em seguida, o material particulado foi separado por centrifugação por 15 min (40

rpm) e o sobrenadante, submetido à medida espectrofotométrica. A conversão em cada intervalo de tempo, foi determinada com base nos valores médios de absorbância conforme a Equação 23.

Conversão (%) =
$$(A_0 - A/A_0) \times 100$$
 (23)

A₀ = valor de absorbância no tempo zero;A = valor de absorbância no tempo t.

5. Resultados e Discussão

5.1. Fluorescência de Raios X (FRX)

As Tabelas 5, 6 e 7 destacam os resultados de composição química obtidos por FRX dos materiais das séries do nitrato, sulfato e cloreto respectivamente.

	Teor (%)		
Elemento	FNH300	FNH500	
Fe	66,95	66,88	
AI	0,62	0,22	
Si	0,25	0,15	
Mn	0,15	0,13	
Na	0,20	0,19	

Tabela 5. FRX das amostras	s FNH300 e FNH500
----------------------------	-------------------

Tabela 6. FRX das amostras FSH300 e FSH500

	Teor (%)		
Elemento	FSH300	FSH500	
Fe	68,03	67,97	
AI	0,19	0,15	
S	0,30	0,15	
Mn	0,38	0,36	
Na	0,24	0,27	

	Teor (%)	
Elemento	FCH300	FCH500
Fe	67,42	67,02
AI	0,29	0,43
CI	1,45	0,98
Mn	0,19	0,15
Na	0,25	0,23

Tabela 7. FRX das amostras FCH300 e FCH500

A partir dos resultados de fluorescência de raios X notou-se que todas as amostras produzidas são constituídas basicamente por óxido de ferro, verificou-se pequenas quantidades de AI, e Mn que são impurezas normalmente presentes nos sais precursores utilizados na síntese dos materiais, bem como de Na que provavelmente foi proveniente do agente precipitante utilizado (NaOH) e que não foi totalmente eliminado na etapa de lavagem. Verificou-se ainda a presença de enxofre (S) nas amostras produzidas com sulfato de ferro e de cloreto nas amostras preparadas utilizando cloreto de ferro como sal precursor sinalizando que esses contra íons não foram completamente removidos durante as etapas de lavagem e calcinação.

5.2. Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam os resultados de difração de raios X das três séries de materiais produzidos, série do nitrato, sulfato e cloreto, respectivamente. Notou-se padrões de difração semelhantes para todas as amostras com linhas de difração em valores de 20 próximos a 24, 33, 35, 41, 50, 54, 57, 62, 64 e 72 (JCPDS 2000), tais reflexões são características da fase hematita. A partir das distâncias interplanares calculadas confirmou-se a presença da hematita como única fase de óxido de ferro presente nestes materiais. Os valores das distâncias interplanares rabelas 8, 9 e 10.

31



Figura 16. Difratogramas de Raios-x das amostras FNH300 e FNH500



Figura 17. Difratogramas de Raios-x das amostras FSH300 e FSH500



Figura 18. Difratogramas de Raios-x das amostras FCH300 e FCH500

Todos os sólidos aquecidos a 500 °C exibiram padrões de difração com picos mais estreitos e bem definidos indicando uma estrutura mais cristalina, melhor ordenamento a média e longa distância, principalmente os materiais da série do nitrato.

Tabela 8. Valores das distâncias interplanares (d) das amostras (serie nitrato) e as atribuições de fase de acordo com a ficha N° 86-0550 JCPDS 2000 Hematita

Distâncias	interplana	res (d)
JCPDS 2000	FNH300	FNH500
hematita		
3,6823	3,6687	3,6391
2,6992	2,6915	2,6790
2,5177	2,5075	2,5021
2,0783	2,1995	2,1934
1,8411	1,8267	1,8302
1,6945	1,6880	1,6869
1,6365	-	-
1,5987	1,5954	1,5949
1,4861	1,4810	1,4806
1,4536	1,4495	1,4499
1,3111	1,3045	1,3048

1,2274 1,<u>2551 1,2214</u>

Tabela 9. Valores das distâncias interplanares (d) das amostras (serie sulfato) e as atribuições de fase de acordo com a ficha N° 86-0550 JCPDS 2000 Hematita

Distâncias Interplanares (d)		
N° 86-0550		
JCPDS 2000	FSH300	FSH500
hematita		
3,6823	-	3,6807
2,6992	2,6962	2,6994
2,5177	2,5129	2,5143
2,0783	2,0860	2,0869
1,8411	1,8462	1,8385
1,6945	1,7002	1,6909
1,6365	1,6066	-
1,5987	-	1,6045
1,4861	1,4738	1,4755
1,4536	-	1,4499
1,3111	1,3194	1,3127
1,2274	1,2729	1,2705

Tabela 10. Valores das distâncias interplanares (d) das amostras (serie cloreto) e as atribuições de fase de acordo com a ficha N° 86-0550 JCPDS 2000 Hematita

Distâncias Interplanares (d)		
N° 86-0550		
JCPDS 2000	FCH300	FCH500
hematita		
3,6823	3,6837	3,6777
2,6992	2,6994	2,6962
2,5177	2,5129	2,5184
2,0783	2,1964	2,2067
1,8411	1,8413	1,8364
1,6945	1,6938	1,6926
1,6365	-	-
1,5987	1,5954	1,6015
1,4861	1,4840	1,4857
1,4536	1,4499	1,4507
1,3111	1,3102	1,3111
1,2274	1,2605	1,2562

5.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

De acordo com os espectros no infravermelho (anexo 1) obtidos na região de 4000 a 450 cm-¹ foi possível identificar os modos vibracionais descritos nas Tabelas 11, 12 e 13. As atribuições das bandas foram baseadas em informações reportadas na literatura [72], [73].

Número de	onda (cm ⁻¹)	Modoc Vibracionaio
FNH300	FNH500	
3402,7	3425,9	Estiramentos O-H
1643,3	1646,0	Deformação H-O-H
1360,8	1368,6	Estiramentos N-O
800-1500	800-1500	Deformação Fe-OH
643,24	640,16	Estiramentos Fe-O
516,21	515,58	Estiramentos Fe-O

Tabela 11. Principais modos vibracionais identificados a partir dos espectros FTIR das amostras FNH300 e FNH500

Tabela 12. Principais modos vibracionais identificados a partir dos espectros FTIR das amostras FSH300 e FSH500

Número de	onda (cm ⁻¹)	Madaa Vibraaianaia
FSH300	FSH500	
3393,6	3746,4	Estiramentos O-H
1642,6	1646,0	Deformação H-O-H
800-1500	800-1500	Deformação Fe-OH
693,90	693,16	Estiramentos Fe-O
540,03	521,77	Estiramentos Fe-O

Tabela 13. Principais modos vibracionais identificados a partir dos espectros FTIR das amostras FCH300 e FCH500

Número de	onda (cm ⁻¹)	Madaa Vibraaianaia
FCH300	FCH500	
3749,5	3749,4	Estiramentos O-H
1631,7	1641,4	Deformação H-O-H
800-1500	800-1500	Deformação Fe-OH
674,23	644,94	Estiramentos Fe–O
E20.20	E40.04	Estiramentos Fe-O
520,28	518,34	Estiramentos Fe-O

Notou-se nos espectros das três séries de materiais, bandas largas e intensas na região de 3000-3900 cm⁻¹ que podem ser atribuídas aos modos de estiramento

(O-H) e uma banda estreita centrada em torno de 1600 cm⁻¹ devido à deformação (H-O-H) das moléculas de água adsorvidas nos sólidos. Verificou-se a diminuição da intensidade dessas bandas nas amostras calcinados a 500 °C em virtude da maior desidratação dos sólidos. A largura das bandas dos modos de estiramento (O-H) é característica de sistemas contendo ligações de hidrogênio, nos quais as moléculas de água encontram-se perturbadas por interações H₂O-H₂O. É importante destacar que as moléculas de água possuem três modos fundamentais de vibração, estiramentos O-H simétricos (v_1 , v_{sim}) e assimétricos (v_3 , v_{assim}), além da deformação H-O-H (v_2 , δ), todos ativos na região do infravermelho.

Observou-se nos materiais FNH300 e FNH500 a presença de bandas na região de número de onda próximos a 1360 cm⁻¹, que podem ser atribuídas ao estiramento N-O do NO₃⁻ provenientes do precursor de ferro utilizado na síntese (nitrato de ferro III). A amostra FNH300 exibiu também uma banda em número de onda próximo a 1000 cm⁻¹ que é característica da deformação do ânion NO₃⁻. Considerando a amostra FNH500 notou-se a diminuição da banda em 1360 cm⁻¹ indicando a liberação do nitrato com o aumento da temperatura de calcinação.

De acordo com os espectros dos óxidos produzidos utilizando cloreto de ferro como sal precursor, notou-se que nenhuma das amostras apresentou a banda característica do íon cloreto que absorve em torno de 700 cm⁻¹. Por outro lado, os resultados de FRX evidenciaram a presença de cloreto nas referidas amostras, indicando que essas espécies estão em pequenas quantidades e não promoveram modificações no espectro vibracional desses sólidos.

As Bandas na região de 800-1500 cm⁻¹ são atribuídas aos modos vibracionais da deformação dos grupos hidroxilas(δ_{O-H}). As bandas na região de 600-450 cm⁻¹, correspondem às vibrações de ligações Fe-O.

5.4. Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

As Figuras 19,20 e 21 ilustram as imagens de MEV dos materiais das três séries produzidas.

36



(a)



(b)

Figura 19. Micrografias dos materiais FNH300 (a) e FNH500 (b)





Figura 20. Micrografias dos materiais FSH300 (a) e FSH500 (b)



(a)



Figura 21. Micrografias dos materiais FCH300 (a) e FCH500 (b)

Considerando a produção de sólidos para aplicação como catalisadores, o processo de síntese deve ser cuidadosamente planejado para obtenção de materiais com propriedades adequadas e reprodutíveis, pois o tamanho de partícula e a morfologia influenciam diretamente no desempenho catalítico. Nesse sentido, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura dos sólidos produzidos com vistas a conhecer a morfologia, homogeneidade e tamanho das partículas e avaliar o efeito do método de preparação sobre essas propriedades.

A partir das melhores imagens obtidas verificou-se que foram produzidos sólidos sem uma morfologia definida, caracterizados por partículas de tamanhos e formas variadas, além de pequenos agregados. É importante destacar que a temperatura de calcinação e a rota de síntese promoveram modificações na morfologia dos materiais.

5.5. Caracterização Textural: área específica, volume de poro, tamanho de poro e diâmetro médio de partículas

Os resultados das propriedades texturais avaliadas estão destacados nas Tabelas 14,15 e 16. Notou-se que a utilização dos diferentes sais precursores de ferro levou à formação de sólidos com diferentes propriedades texturais.

Tabela 14. Área Superficial Específica (S_{BET}), volume dos poros (VP), tamanho dos poros (TP) e diâmetro médio das partículas (DP) da serie do nitrato

Amostras	S _{вет} (m²/g)	V _P (cm³/g)	T _P (nm)	D _P (nm)
FNH300	61,06	0,14	7,59	87,5
FNH500	24,85	0,10	16,01	140,4

Tabela 15. Área Superficial Específica (S_{BET}), volume dos poros (VP), tamanho dos poros (TP) e diâmetro médio das partículas (DP) da serie do sulfato

Amostras	S _{BET} (m²/g)	V _P (cm ³ /g)	T _P (nm)	D _P (nm)
FSH300	34,88	0,11	11,42	107,2
FSH500	35,11	0,11	11,90	109,8

Tabela 16. Área Superficial Específica (S_{BET}), volume dos poros (VP), tamanho dos poros (TP) e diâmetro médio das partículas (DP) da serie do cloreto

Amostras	S _{BET} (m²/g)	V _P (cm³/g)	T _P (nm)	D _P (nm)
FCH300	101,07	0,26	10,19	59,36
FCH500	49,74	0,24	19,30	120,62

De uma maneira geral todos os materiais evidenciaram bons resultados de área superficial levando em consideração que os óxidos de ferro apresentam normalmente baixos valores deste parâmetro, especialmente quando tratados termicamente, devido à tendência em sofrer sinterização. Demarchis e colaboradores [70] encontraram área com valores entre 12 a 53 m²/g em hematita sintetizadas em condições semelhantes e Vu e Marbán [74] valores entre 3 a 12 m²/g.

Os materiais produzidos com cloreto de ferro (série FCH) exibiram os maiores valores de área superficial, seguidos em ordem decrescente pela série do nitrato de ferro e sulfato de ferro. O aumento da temperatura de calcinação diminuiu os valores de áreas dos óxidos das séries FNH e FCH, entretanto, não promoveu modificação neste parâmetro nos óxidos da série FSH. No entanto, quando observado o diâmetro médio das partículas, os calcinados a 500 °C possuem maiores diâmetros.

As diferenças observadas nas propriedades texturais podem estar relacionadas com o crescimento dos cristalitos acompanhado de transformações de fase e com a sinterização entre os cristalitos, possivelmente devido a um mecanismo de difusão superficial.

De acordo com a IUPAC, os sólidos devem ser classificados com relação à sua porosidade, respeitando-se as faixas de tamanho dos poros: microporos (<2 nm); mesoporos (2 nm-50 nm) e macroporos (>50 nm). Nesse contexto, os sólidos desenvolvidos no presente trabalho são todos mesoporosos como pode ser observado pelos valores de tamanho de poros (T_p) descritos em que se observa uma variação de tamanho de poros na faixa de 7,59 a 19,30 nm o que sugere espaço suficiente para acoplar as moléculas de azul de metileno, cuja área é de 1,32 nm² [75].

Os materiais mesoporosos são bastante atrativos e têm sido tópico de várias pesquisas devido a muitas possibilidades de aplicação tecnológica nas áreas de

41

catálise [76], separação [77] e nanociência [78]. Tal interesse é devido às características texturais diferenciadas desses materiais, como elevada área superficial específica, tamanho controlado de poros e facilidade de funcionalização [78], [79].

As isotermas de fisissorção de N₂ dos materiais obtidos estão ilustradas nas Figuras 22, 23, 24, 25, 26 e 27. Considerando as informações destacadas na Tabela 17, sobre os tipos de isotermas de fisissorção e as principais características das mesmas respectivamente, verifica-se que os sólidos produzidos apresentaram o aspecto geral do modelo V (Figura 28), que se constitui numa variante do modelo H3 com histerese, sugerindo que os referidos materiais são mesoporosos.

O processo de histerese pode ser definido como a não-simultaneidade ou atraso do fenômeno de dessorção em relação à adsorção física e está sempre associada à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Verificando-se então que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, isto é, não há reversibilidade. O processo de histerese pode ser classificado em quatro tipos como pode ser verificado na Figura 29 e Tabela 16.



Figura 22. Isoterma de Fisissorção da amostra FNH300



Figura 23. Isoterma de Fisissorção da amostra FNH500



Figura 24. Isoterma de Fisissorção da amostra FSH300



Figura 25. Isoterma de Fisissorção da amostra FSH500



Figura 26. Isoterma de Fisissorção da amostra FCH300



Figura 27. Isoterma de Fisissorção da amostra FCH500

TIPOS	CARACTERÍSTICAS
I	Os materiais mesoporosos são bastante atrativos e têm sido tópico de várias pesquisas devido a muitas possibilidades de aplicação tecnológica principalmente nas áreas de catálise, separação e nanociência
II e III	A quantidade adsorvida tende para o infinito quando p/p ₀ → 1, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos.
IV e V	Correspondem respectivamente às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos (2 – 5 nm), nos quais ocorre o fenômeno da condensação capilar (histerese).
VI	Ocorre em superfícies uniformes não porosas, e representa uma adsorção camada a camada.

Tabela 15. Tipos das isotermas de adsorção física e suas características



Figura 28. Modelos de Isotermas de Adsorção de Nitrogênio



Figura 29. Modelos de histerese em isotermas

TIPOS	CARACTERÍSTICAS	
	Caracterizada por dois ramos da	
H1	isoterma quase vertical e paralelos.	
	Normalmente está associada a	
	materiais porosos constituídos por	
	aglomerados rígidos de partículas	
	esféricas de tamanho uniforme	
	ordenados regularmente.	
	Só o ramo de dessorção é praticamente	
H2	vertical. Muitos adsorventes porosos	
	originam este tipo de histerese, que	
	corresponde a uma distribuição de	
	tamanho e formas de poros definida.	
H3	Caracteriza-se por dois ramos da	
	isoterma assintóticos em relação à	
	vertical p/p ₀ = 1. Está associada a	
	agregados não rígidos de partículas em	
	forma de placa, originando poros em	
	fenda.	
H4	Caracteriza-se por dois ramos da	
	isoterma quase horizontal e paralelos	
	durante uma extensa gama de valores	
	da abcissa. Este tipo de histerese está	
	também associada a poros estreitos em	
	fenda e sua forma semelhante ao	
	caráter de isoterma do tipo I é sugestivo	
	de materiais microporosos.	

Tabela 16. Tipos de histerese e suas características

5.6. Resultados da avaliação catalítica frente à reação de Fenton Heterogêneo

Os resultados do desempenho catalítico estão destacados nas Tabelas 19 - 24, onde foi possível observar que todos os materiais produzidos foram ativos na degradação do corante azul de metileno, entretanto, os sólidos das séries do nitrato e do cloreto apresentaram os melhores resultados.

Amostras	Tempo (min)	Abs.	Conc. Final (ppm)	%
	15	0,617	3,71	38,21
	30	0,500	3,01	49,86
FNH300	60	0,428	2,58	56,98
	120	0,342	2,07	65,51
	180	0,244	1,49	75,24

 Tabela 17. Resultados da degradação do azul de metileno pela amostra FNH300

 Tabela 18. Resultados da degradação do azul de metileno pela amostra FNH500

Amostras	Tempo (min)	Abs.	Conc. Final (ppm)	%
	15	0,649	3,89	35,10
	30	0,567	3,41	43,24
FNH500	60	0,553	3,33	44,57
	120	0,399	2,40	59,92
	180	0,276	1,67	72,10

Tabela 19. Resultados da degradação do azul de metileno pela amostra FSH300

Amostras	Tempo (min)	Abs.	Conc. Final (ppm)	%
	15	0,911	5,37	9,06
	30	0,915	5,40	8,63
FSH300	60	0,879	5,33	12,24
	120	0,872	5,09	12,90
	180	0,856	5,20	14,52

Amostras	Tempo	Abs.	Conc. Final	0/
	(min)		(ppm)	70
	15	0,905	5,42	9,63
	30	0,861	5,16	14,03
FSH500	60	0,871	5,22	13,07
	120	0,803	4,81	19,75
	180	0,830	4,97	17,10

Tabela 20. Resultados da degradação do azul de metileno pela amostra FSH500

Tabela 21. Resultados da degradação do azul de metileno pela amostra FCH300

Amostras	Tempo (min)	Abs.	Conc. Final (ppm)	%
	15	0,929	6,11	44,50
	30	0,923	6,07	44,84
FCH300	60	0,830	5,48	50,14
	120	0,556	3,77	65,74
	180	0,446	3,08	72,01

 Tabela 22. Resultados da degradação do azul de metileno pela amostra FCH500

Amostras	Tempo (min)	Abs.	Conc. Final (ppm)	%
FCH500	15	1,044	6,82	37,95
	30	1,00	6,55	40,45
	60	0,87	5,73	47,86
	120	0,774	5,13	53,33
	180	0,573	3,87	64,78

Tendo em vista os resultados de difração de raios-X que indicaram a presença da hematita (Fe₂O₃) como única fase de óxido de ferro presente nos materiais produzidos, sugere-se que a formação inicial dos radicais hidroxila ocorre de acordo com a Equação 24. O radical hidroperóxido (*OOH) formado pode degradar os orgânicos presentes (*OOH + composto orgânico \rightarrow composto orgânico

oxidado), mas essa oxidação pode ser lenta ou dependendo da estabilidade, o composto pode não sofrer oxidação em virtude do baixo potencial do radical "OOH (1,25 V).

 $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(OOH)^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + \bullet OOH + H^+$ (24)

É importante ressaltar que na ausência do óxido de ferro, o peróxido de hidrogênio não foi capaz de decompor o corante no tempo de reação estudado, indicando que esses materiais atuaram como catalisadores para o processo de degradação do azul de metileno.

Verificou-se, numa tendência geral, que a degradação do corante foi mais rápida nos primeiros 15 minutos de reação e depois o processo foi aumentando lentamente. Toda reação de degradação pode ser dividida em uma reação de duas etapas, a primeira etapa é mais rápida e ocorre no início do processo e a segunda etapa é mais lenta e segue até o sistema entrar em equilíbrio. Esse comportamento ocorre porque os íons ferrosos (Fe³⁺) reagem muito rapidamente com o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para produzir grande quantidade de radicais hidroxila que reagem rapidamente com o corante [70]. Dessa forma, nos primeiros minutos, as moléculas do corante são decompostas rapidamente. Na sequência da reação, os íons férricos produzidos na primeira fase reagem com o peróxido de hidrogênio para produzir mais radicais hidroxila.

Os radicais assim formados são capazes de continuar a decomposição do corante, os radicais hidroperóxido tem uma capacidade inferior de oxidação, quando comparado aos radicais hidroxila, por isso a reação começa a ficar lenta com o passar do tempo.

Diante dos resultados obtidos, sugere-se que os catalisadores mais ativos apresentam em sua estrutura maior disponibilidade dos sítios ativos (Fe³⁺) para promover a degradação do corante de acordo com o mecanismo descrito. Não houve uma correlação direta entre os valores de área superficial e o desempenho catalítico dos óxidos de ferro, como pode ser analisado considerando os sólidos da série FNH. Verificou-se que a amostra FNH500, com área superficial de 24,85 m²/g, apresentou praticamente o mesmo potencial para degradar o azul de metileno que a

50

amostra FNH300, levando em consideração que tal amostra apresentou valor de área três vezes maior (61,06 m²/g). Outro destaque é para os óxidos da série FSH que exibiram áreas de 34,88 e 35,11 m²/g, superiores que a área da amostra FNH500 e, no entanto, o desempenho catalítico foi cinco vezes menor.

O procedimento experimental simples e de baixo custo utilizado no presente trabalho levou à formação de óxidos de ferro na forma de hematita com potencial para aplicação como catalisadores na degradação de corantes orgânicos em meio aquoso, especialmente os materiais produzidos utilizando nitrato ou cloreto como sal precursor de ferro.

6. Conclusões

6.1. Foi possível obter óxidos de ferro mássico utilizando o método de sol-gel não hidrolítico a partir de diferentes sais precursores de ferro (nitrato, sulfato e cloreto).

6.2. Os difratogramas de raios X indicaram a presença da hematita como única fase do óxido de ferro em todos os sólidos produzidos.

6.3. Verificou-se que, de uma maneira geral, os materiais apresentaram elevados valores de área superficial especifica levando-se em consideração que os óxidos de ferro apresentam normalmente baixos valores de área.

6.4. Todos os materiais foram capazes de degradar o azul de metileno através da reação de Fenton e verificou-se que a natureza do sólido foi uma variável importante na reação em estudo. Os sólidos produzidos utilizando nitrato e cloreto de ferro como sais precursores de ferro foram os mais eficientes o que sugere que tais materiais apresentam em sua estrutura maior disponibilidade de sítios ativos (Fe³⁺) para promover a formação do radical •OH.

6.5. Os sólidos mássicos à base de hematita produzidos neste trabalho foram eficientes frente à degradação do azul de metileno e considerando a rota de síntese simples e econômica para produção dos mesmos pode-se sugerir que estes materiais podem vir a se constituir numa alternativa tecnológica viável para o tratamento de efluentes coloridos.

52

7. Trabalhos Futuros

O desenvolvimento deste trabalho sugere os seguintes temas para estudos futuros:

7.1. Síntese do óxido de ferro utilizando diferentes agentes precipitantes.

7.2. Avaliação do comportamento dos óxidos frente a outros corantes utilizados pelas indústrias têxteis.

7.3. Síntese de óxidos de ferro na forma de magnetita (Fe₃O₄).

8. Referências

- [1] PIGNATI, W.; OLIVEIRA, N. P.; SILVA, A. M. C. DA. Vigilância aos agrotóxicos: quantificação do uso e previsão de impactos na saúde-trabalho-ambiente para os municípios brasileiros, Ciência & Saúde Coletiva, vol. 19, no. 12, pp. 4669–4678, 2014.
- [2] UTSUMI, A. G.; GALO, M. D. L. B. T.; TACHIBANA, V. M. Mapeamento de cianobactérias por meio da fluorescência da ficocianina e de análise geoestatística, Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, vol. 19, no. 3, pp. 273–279, Mar. 2015.
- [3] BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente, Quimica Nova, vol. 26, no. 4, pp. 523–530, 2003.
- [4] SOUZA, K. V. DE; ZAMORA, P. G. P.; ZAWADZKI, S. F. Esferas de Quitosana/Fe na Degradação do Corante Azul QR-19 por Processos Foto-Fenton Utilizando Luz Artificial ou Solar, Polímeros, vol. 20, no. 3, pp. 210–214, 2010.
- [5] KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, Quimica Nova, vol. 25, no. 1, pp. 78–82, 2002.
- [6] ZHAO, W.; WANG, C.; XU, L.; ZHAO, C.; LIANG, H.; QIU, L. Biodegradation of nicosulfuron by a novel Alcaligenes faecalis strain ZWS11, Journal of Environmental Sciences, vol. 35, pp. 151–162, 2015.
- [7] MANIMEKALAI, R.; SWAMINATHAN, T. Removal of hazardous compounds by lignin peroxidase from Phanerochaete chrysosporium, Bioprocess Engineering, vol. 22, no. 1, pp. 29–33, 2000.
- [8] MACHADO, L. L. Utilização de compósito carvão/Fe2O3 e pirita como catalisadores da pexoxidação de efluentes têxteis, 2007, 168f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
- [9] MARTINS, L. M.; SILVA, C. E. DA; NETO, J. M. M.; LIMA, Á. S.; MOREIRA, R. DE F. P. M. Aplicação de fenton, foto-fenton e UV/H2O2 no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC, Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 16, no. 3, pp. 261–270, 2011.
- [10] KAMMRADT, P. B. Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada, 2004, 107f, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recusros Hídricos e Ambiental), Departamento de Hidráulica e Saneament - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

- [11] RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARIN, C. Photo-fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: Biodegradability of the photo-treated solution, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 151, no. 1–3, pp. 129–135, 2002.
- [12] MOREIRA, J. M. DOS S. Tratamento Terciário do Lixiviado de um Aterro de Resíduos Urbanos pelos Processos Fenton e Foto-Fenton com Radiação Solar., 2009, 93f, Universidade do Porto, 2009.
- [13] GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes Têxteis, Química Nova, vol. 23, no. 1, pp. 71–78, 2000.
- [14] CHRISTIE, R. M. *Environmental Aspects of Textile Dyeing*, 1^a ed. Manchester: Woodhead Publishing Ltd, 2007.
- [15] PARK, H.; CHOI, W. Visible light and Fe(III)-mediated degradation of Acid Orange 7 in the absence of H2O2, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 159, no. 3, pp. 241–247, 2003.
- [16] KAUSHIK, P.; MALIK, A. Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential, Environment International, vol. 35, no. 1, pp. 127–141, 2009.
- [17] SUTEU, D.; ZAHARIA, C.; BILBA, D.; MURESAN, A.; MURESAN, R.; POPESCU, A. Decolorization wastewaters from the textile industry – physical methods, chemical methods, Industria Textila, vol. 60, no. 5, pp. 254–263, 2009.
- ZAHARIA, C.; SUTEU, D.; MURESAN, A.; MURESAN, R.; POPESCU, A. Textile Wastewater Treatment By Homogeneous Oxidation With Hydrogen Peroxide, Environmental Engineering and Management Journal, vol. 8, no. 6, pp. 1359–1369, 2009.
- [19] VIGO, T. L. Fundamentals of Dyes and Dyeing Processes for Textiles, in Textile Science and Technology, 1^a Ed., T. L. Vigo, Ed. New Orleans, LA, USA, 1994.
- [20] ALLEN, R. L. M. *The chemistry of azo dyes*, 1^a Ed. New York: Springer US, 1971.
- [21] ABRAHART, E. N. *Dyes and their intermediates*. London: Edward Arnold Ltd, 1977.
- [22] PETERS, R. H. **Textile Chemistry,** in *The Physical Chemistry of Dyeing*, vol. 3, Amsterdam: Elsevier, 1975, p. 902.
- [23] ALCÂNTARA, M. R.; DALTIN, D. A química do processamento têxtil, Química *nova*, vol. 19, no. 3. pp. 320–330, 1996.
- [24] VENKATARAMAN, K. *The Chemistry of Synthetic Dyes. The Reactive Dye*. New York: Academic Press.

- [25] DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. DE. **Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso, Química Nova**, vol. 28, no. 3, pp. 433–437, Jun. 2005.
- [26] PERUZZO, L. C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo, 2003, 93f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- [27] SANTIN, L. R. R.; DOS SANTOS, S. C.; NOVO, D. L. R.; BIANCHINI, D.; GEROLA, A. P.; BRAGA, G.; CAETANO, W.; MOREIRA, L. M.; BASTOS, E. L.; ROMANI, A. P.; DE OLIVEIRA, H. P. M. Study between solvatochromism and steady-state and time-resolved fluorescence measurements of the Methylene blue in binary mixtures, Dyes and Pigments, vol. 119, pp. 12–21, 2015.
- [28] TARDIVO, J. P.; DEL GIGLIO, A.; DE OLIVEIRA, C. S.; GABRIELLI, D. S.; JUNQUEIRA, H. C.; TADA, D. B.; SEVERINO, D.; DE FÁTIMA TURCHIELLO, R.; BAPTISTA, M. S. Methylene blue in photodynamic therapy: From basic mechanisms to clinical applications, Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, vol. 2, no. 3, pp. 175–191, 2005.
- [29] PEREIRA, M. C. Preparação de novos catalisadores do tipo fenton hetergêneos à base de óxidos de ferro formados em litologia de Itabirito, 2009, 129f, Tese (Doutorado em Ciencias - Química), Departamento de Química - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- [30] MARTINS, F. G. Estudo espectrofotométrico de oxidação no sistema Ferro (II)/ Tiocianato e seu aproveitamento analítico, 2002, 108f, Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química), Departamento de Química -Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.
- [31] SOUZA, M. G. O. DE. Utilização de nanopartículas de ferro na remediação de águas subterrâneas contaminadas por compostos orgânicos, 2007, 67f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Departamento de Enegenharia Metalúrgica - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- [32] MAHAN, B. H. *Química um curso Universitário*. São Paulo: Edgard Blucher, 1972.
- [33] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. *Inorganic Chemistry*, 2^a ed. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- [34] WAN, L.; SHI, K.; TIAN, X.; FU, H. Facile synthesis of iron oxide with wormlike morphology and their application in water treatment, Journal of Solid State Chemistry, vol. 181, no. 4, pp. 735–740, 2008.
- [35] LEE, J. D. Química inorgânica. Rio de Janeiro: Ed Edgard Blucher, 1980.

- [36] OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão, Química Nova, vol. 36, no. 1, pp. 123–130, 2013.
- [37] LAI, C. H.; CHEN, C. Y. Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media, Chemosphere, vol. 44, no. 5, pp. 1177–1184, 2001.
- [38] PELINO, M.; COLELLA, C.; CANTALINI, C.; FACCIO, M.; FERRI, G.; D'AMICO, A. Microstructure and electrical properties of an α-hematite ceramic humidity sensor, Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 7, no. 1–3, pp. 464–469, 1992.
- [39] ZHONG, L. S.; HU, J. S.; LIANG, H. P.; CAO, A. M.; SONG, W. G.; WAN, L. J. Selfassembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment, Advanced Materials, vol. 18, no. 18, pp. 2426–2431, 2006.
- [40] TEJA, A. S.; KOH, P.-Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, vol. 55, no. 1–2, pp. 22–45, 2009.
- [41] ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorverdor dos metais Cu2+, Pb2+, Ni2+ e Cd2+, em solução, 2000, 176f, Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000.
- [42] ARABPOUR, N.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. Modification of clinoptilolite nanoparticles with iron oxide: Increased composite catalytic activity for photodegradation of cotrimaxazole in aqueous suspension, Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 31, pp. 684–692, 2015.
- [43] LI, C.; SHEN, Y.; JIA, M.; SHENG, S. Catalytic combustion of formaldehyde on gold / iron-oxide catalysts, Catalysis Communications, vol. 9, no. 3, pp. 355–361, 2008.
- [44] NTAMPEGLIOTIS, K.; RIGA, A.; KARAYANNIS, V.; BONTOZOGLOU, V.; PAPAPOLYMEROU, G. Decolorization kinetics of Procion H-exl dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions., Journal of hazardous materials, vol. 136, no. 1, pp. 75–84, Aug. 2006.
- [45] LIU, H. Ammonia synthesis catalyst 100 years : Practice , enlightenment and challenge, Chinese Journal of Catalysis, vol. 35, no. 10, pp. 1619– 1640, 2014.
- [46] BIN, X.; HENGYONG, X. U.; WENZHAO, L. I. Highly Efficient Nano-sized Fe 2 O 3
 K 2 O Catalyst for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene, Chinese Journal of Catalysis, vol. 28, no. 10, pp. 841–843, 2007.
- [47] TEEL, A. L.; WARBERG, C. R.; ATKINSON, D. A.; WATTS, R. J. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene, Water Research, vol. 35, no. 4, pp. 977–984, 2001.
- [48] MANSILLA, H.; CRISTINAYEBER, M.; FREER, J.; RODRIGUEZ, J.; BAEZA, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry, Water Science and Technology, vol. 35, no. 4, pp. 273–278, 1997.
- [49] KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURAN, N.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J. Construção e Otimização de um Sistema para Produção e Aplicação de Ozônio em Escala de Laboratório, Química Nova, vol. 22, no. 3, pp. 425–428, 1999.
- [50] LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. Photochemical processes for water treatment, Chemical Reviews, vol. 93, no. 2, pp. 671–698, 1993.
- [51] SYSTEMS, S. E. The UV/Oxidation Handbook. Markham, 1994.
- [52] HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment, Waste Management, vol. 13, no. 5–7, pp. 361–377, 1993.
- [53] FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron, Journal of the Chemical Society, Transactions, vol. 65, p. 899, 1894.
- [54] DUTTA, K.; MUKHOPADHYAY, S.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHURI, B. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction., Journal of hazardous materials, vol. 84, no. 1, pp. 57–71, Jun. 2001.
- [55] SUN, J.-H.; SUN, S.-P.; WANG, G.-L.; QIAO, L.-P. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process, Dyes and Pigments, vol. 74, no. 3, pp. 647–652, Jan. 2007.
- [56] NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, Journal of Hazardous Materials, vol. 98, no. 1–3, pp. 33–50, Mar. 2003.
- [57] LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, Dyes and Pigments, vol. 71, no. 3, pp. 236–244, 2006.
- [58] NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, R. A. DA; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. DE. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton, Química Nova, vol. 30, no. 2, pp. 400–408, 2007.
- [59] RIGG, T.; TAYLOR, W.; WEISS, J. The Rate Constant of the Reaction between Hydrogen Peroxide and Ferrous Ions, The Journal of Chemical Physics, vol. 22, no. 4, p. 575, 1954.

- [60] WALLING, C.; GOOSEN, A. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates, Journal of the American Chemical Society, vol. 95, no. 9, pp. 2987–2991, 1973.
- [61] BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B.; TSANG, W. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electronsChemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 3: Propane, Journal of Physical and Chemical Reference Data, vol. 17, no. 2, p. 513, 1988.
- [62] GEMEAY, A. H.; MANSOUR, I. A.; EL-SHARKAWY, R. G.; ZAKI, A. B. Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 193, no. 1–2, pp. 109–120, 2003.
- [63] ISHTCHENKO, V. V.; HUDDERSMAN, K. D.; VITKOVSKAYA, R. F. Part 1. Production of a modified PAN fibrous catalyst and its optimisation towards the decomposition of hydrogen peroxide, Applied Catalysis A: General, vol. 242, no. 1, pp. 123–137, 2003.
- [64] LETAÏEF, S.; CASAL, B.; ARANDA, P.; MARTÍN-LUENGO, M. A.; RUIZ-HITZKY, E. Fecontaining pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation, Applied Clay Science, vol. 22, no. 6, pp. 263–277, 2003.
- [65] TACHIEV, G.; ROTH, J. A; BOWERS, A R. Kinetics of hydrogen peroxide decomposition with complexed and "free" iron catalysts, International Journal of Chemical Kinetics, vol. 32, no. 1, pp. 24–35, 2000.
- [66] LIN, S.-S.; GUROL, M. D. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide : Kinetics , Mechanism , and Implications, Environmental Science & Technology, vol. 32, no. 10, pp. 1417–1423, 1998.
- [67] BARBUSIŃSKI, K.; MAJEWSKI, J. Discoloration of azo dye acid red 18 by fenton reagent in the presence of iron powder, Polish Journal of Environmental Studies, vol. 12, no. 2, pp. 151–155, 2003.
- [68] BARREIRO, J. C.; CAPELATO, M. D.; MARTIN-NETO, L.; BRUUN HANSEN, H. C.
 Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H2O2/ferrihydrite system, Water Research, vol. 41, no. 1, pp. 55–62, 2007.
- [69] KHATAEE, A.; TASEIDIFAR, M.; KHORRAM, S.; SHEYDAEI, M.; JOO, S. W.
 Preparation of nanostructured magnetite with plasma for degradation of a cationic textile dye by the heterogeneous Fenton process, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 53, pp. 132–139, 2015.
- [70] DEMARCHIS, L.; MINELLA, M.; NISTICÒ, R.; MAURINO, V.; MINERO, C.; VIONE, D. Photo–Fenton reaction in the presence of morphologically controlled hematite as iron source, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 307–308, pp. 99–107, 2015.

- [71] ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- [72] SALA, O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. São Paulo: Unesp, 1996.
- [73] NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York, USA: John Wiley & Sons, 1986.
- [74] VU, T. T.; MARBÁN, G. Sacrificial template synthesis of high surface area metal oxides. Example: An excellent structured Fenton-like catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 152–153, pp. 51–58, 2014.
- [75] BONINI, A. DE O. Proposta de um método de ensaio para determinação do volume de azul de metileno adsorvido pela fração fina de solos tropicais, 2005, Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, Infra-Estrutura de Transporte), Departamento de Transportes - Universidade de São Paulo, 2005.
- [76] WU, W.; WAN, Z.; CHEN, W.; YANG, H.; ZHANG, D. A facile synthesis strategy for structural property control of mesoporous alumina and its effect on catalysis for biodiesel production, Advanced Powder Technology, vol. 25, no. 4, pp. 1220–1226, 2014.
- [77] CHAI, S. H.; FULVIO, P. F.; HILLESHEIM, P. C.; QIAO, Z. A.; MAHURIN, S. M.; DAI, S.
 "Brick-and-mortar" synthesis of free-standing mesoporous carbon nanocomposite membranes as supports of room temperature ionic liquids for CO2-N2 separation, Journal of Membrane Science, vol. 468, pp. 73–80, 2014.
- [78] LYU, Y.; YI, S. H.; SHON, J. K.; CHANG, S.; PU, L. S.; LEE, S.; YIE, J. E.; CHAR, K.; STUCKY, G. D.; KIM, J. M. Highly Stable Mesoporous Metal Oxides Using Nano-Propping Hybrid Gemini Surfactants, Journal of the American Chemical Society, vol. 126, no. 8, pp. 2310–2311, Mar. 2004.
- [79] DUAN, G.; LI, A.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X. Soft-template synthesis of ZrOC2O4 nanocapsule with mesoporous core and microporous shell structure, Microporous and Mesoporous Materials, vol. 116, no. 1–3, pp. 86–90, 2008.





Figura 30. Espectroscopia no Infravermelho FNH300



Figura 31. Espectroscopia no Infravermelho FNH500



Figura 32. Espectroscopia no Infravermelho FSH300



Figura 33. Espectroscopia no Infravermelho FSH500



Figura 34. Espectroscopia no Infravermelho FCH300



Figura 35. Espectroscopia no Infravermelho FCH500