

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

# Dissertação de Mestrado

Desenvolvimento de catalisadores alternativos para degradação de corantes orgânicos em meio aquoso.

Leilany Oliveira Silva

Orientador: Prof. Dr. Genebaldo Sales Nunes (in memoriam)

Co-Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alexilda Oliveira de Souza

Agosto/2014

## **BANCA EXAMINADORA**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alexilda Oliveira de Souza (Co-orientadora)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marluce Oliveira da Guarda Souza (UNEB)

Prof. Dr. Rodrigo Veiga Tenório de Albuquerque (UESB)

# LEILANY OLIVEIRA SILVA

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.

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

> Itapetinga 2014

543 Silva, Leilany Oliveira.

Desenvolvimento de catalisadores alternativos para degradação de corantes
orgânicos em meio aquoso. / Leilany Oliveira Silva. - Itapetinga: UESB, 2014.
84f.

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. Sob a orientação do Prof. D.Sc. Genebaldo Sales Nunes (*in memoriam*) e co-orientação da Prof<sup>a</sup>. D.Sc. Alexilda Oliveira de Souza.

1. Catalisadores - Óxidos de ferro - Fenton Heterogêneo. 2. Corantes orgânicos. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Programa de Pós-Graduação em Química. II. Nunes, Genebaldo Sales. III. Souza, Alexilda Oliveira de. IV. Título.

CDD(21): 543

Catalogação na fonte: Adalice Gustavo da Silva – CRB/5-535 Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemática para Desdobramento por Assunto:

1. Catalisadores - Óxidos de ferro - Fenton Heterogêneo

2. Corantes orgânicos

DEDICATÓRIA

Mestre, É assim que posso te chamar. Pois você me ensinou tantas coisas, Ajudou-me dar tantos passos. Talvez as pessoas achem que você apenas fez o básico, Mas para mim você fez o essencial para que eu pudesse dar meus passos firmes. Você foi mais que um professor, foi um amigo, foi meu guia... E sei que isso não é possível de se esquecer.

#### AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida, e pelas oportunidades, sem Ele eu nada seria e Ele é a única razão pela qual acredito que todos as coisas cooperam para o bem daqueles que O amam. Seu fôlego de vida em mim me foi sustento e me deu coragem para questionar realidades e propor sempre um novo mundo de possibilidades.

Ao Prof. Genebaldo Sales Nunes pela oportunidade, confiança, apoio e companheirismo.

A professora Alexilda Oliveira de Souza pela co-orientação, acolhimento, apoio e confiança.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UESB pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel e ao Grupo de Estudos em Cinética e Catálise (GECCAT) pelo apoio e colaboração na caracterização dos materiais.

Aos meus pais Narco da Silva e Maria Dajuda Oliveira Silva, pelo amor, apoio, pela educação, dedicação e por tudo que me ensinaram.

Aos meus irmãos Drieli, Lucas, e Nathielle pela força, incentivo, carinho e companheirismo.

Ao meu noivo Thadeu Araújo, pelo amor e paciência.

Aos meus amigos (as) Estefanine, Tiago, Roberto, Geane, e aos meus colegas em especial Amisson, Erlan e Alessandro que fizeram com que esta caminhada se tornasse mais leve.

À todos aqueles que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

Só existe um caminho ao conhecimento. Só há uma vereda à herança eterna que o mundo nos permite: Os livros.

#### 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 grandes quantidades da ampla variedade de corantes utilizados nos processos de tingimento são descartadas no meio ambiente de forma inadequada. Os Processos Oxidativos Avançados (POA's), estão entre os processos mais utilizados nos tratamentos dos efluentes têxteis, dentro deste, o processo Fenton heterogêneo tem se destacado. O processo Fenton é caracterizado pela reação do Fe<sup>2+</sup> e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio aquoso na presença de um catalisador à base de ferro. 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 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na oxidação do corante azul de metileno que foi utilizado como sistema modelo. Foram sintetizados óxido de ferro mássico ou materiais suportados do tipo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes concentrações de óxido de ferro (15, 30 e 45%). Os sólidos foram caracterizados por análise química elementar (fluorescência de raios X), difração de raios X, propriedades texturais (área superficial específica, volume de poros, tamanho de partícula) e redução a temperatura programada. Todos os catalisadores foram ativos frente à degradação do corante azul de metileno em meio aquoso. Notou-se, numa tendência geral, que o desempenho desses materiais variou com a natureza dos sólidos (mássico ou suportado) e com as variáveis empregadas na rota de síntese (temperatura de calcinação e concentração de ferro). Verificou-se que os sólidos mássicos foram mais eficientes que os suportados podendo vir a se constituir em um material com potencialidade para o tratamento de efluentes coloridos utilizando a reação do tipo Fenton heterogêneo.

#### Palavras chaves: Óxidos de ferro, corantes, azul de metileno, Fenton heterogêneo.

#### ABSTRACT

Textile industries use large quantities of water in the dying process, and the high potential for freshwater use, this branch of industry has greatly contributed to environmental contamination because large amounts of a wide range of dyes used in dyeing processes are discarded in environment inappropriately. The advanced oxidation processes (AOP's), is a process commonly used in textile treatment of effluents, within it, the Fenton heterogeneous process has emerged. The Fenton reaction is characterized by reaction  $Fe^{2+}$  and  $H_2O_2$  in medium aqueous. In order to obtain new catalysts for oxidation of organic contaminants in aqueous medium was studied in this work, the performance of catalysts based on iron oxide ( $Fe_2O_3$ ) in the oxidation of the dye methylene blue. Were synthesized iron oxide bulk and iron oxide supported type  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  with different concentrations of iron oxide (15, 30 and 45%). The solids were characterized by elemental chemical analysis, X-ray diffraction, textural properties (Specific surface area, porosity measurements and particle size) and temperature programmed reduction. All catalysts were active against the degradation of the dye methylene blue in aqueous medium. It was noted in a general tendency that the performance of these materials vary with the nature of the solid (bulk or supported materials) and the variables used in the synthesis (calcination temperature and iron concentration). It was found that the solid bulk were more efficient than the supported and may eventually constitute a material with potential for the treatment of colored effluents using heterogeneous Fenton reaction.

#### Keywords: Iron oxides, dyes, methylene blue, heterogeneous Fenton

## SIMBOLOS E ABREVIATURAS

BET	Brunauer, Emett e Teller
CA	Carvão Ativado
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
UESB	Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
UV	Ultravioleta
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
JCPDS	Joint Committee Powder Difraction Standard
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TPR	Reduction Programmed Temperature

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Ilustração das etapas que ocorrem em uma indústria têxtil	20
Figura 2	Exemplo da estrutura química de um corante	22
Figura 3	Estrutura molecular do corante ácido violeta	22
Figura 4	Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo	23
	o grupo sulfatoetilsufona como centro reativo da molécula.	
Figura 5	Exemplo de corante solubilizado temporariamente através de	23
	reação de hidrólise. (Corante Vermelho do congo).	
Figura 6	Exemplo do processo de redução do corante a cuba com ditionito	24
	de sódio	
Figura 7	Exemplo de corante direto (Vermelho Congo) contendo grupos	24
	diazo como grupos cromóforos.	
Figura 8	Exemplo da reação contendo grupos tiossulfato com íon sulfeto e	25
	consequente formação dos corantes com pontes de dissulfeto.	
Figura 9	Exemplo de tintura da lã com o corante pré-metalizado (VII)	25
	cromo/corante 1:1 através do grupo amino como ligante e o centro	
	metálico do corante.	
Figura 10	Exemplo de corante branqueador corante branqueador (corante	26
	fluorescente 32), contendo o grupo triazina usado no branqueador	
	de algodão, poliamida, lã e papel.	
Figura 11	Fórmula estrutural do Ácido Pícrico	26
Figura 12	Fórmula estrutural do Violeta Cristal	27
Figura 13	Fórmula estrutural do Fluoresceína	27
Figura 14	Fórmula estrutural do Azul de Metileno	29
Figura 15	Esquema de métodos de tratamento de efluentes e algumas de suas	29
	principais técnicas	
Figura 16	Esquema de uma estação de tratamento de efluentes têxteis	31
	utilizando lodo ativado, tipicamente empregado para efluentes	
	têxteis.	
Figura 17	Filtração de contaminantes por vários métodos	34
Figura 18	Representação esquemática da fotocatálise heterogênea.	41

Figura 19	Estrutura cristalina da magnetita.	48
Figura 20	Estrutura cristalina da hematita.	48
Figura 21	Estrutura cristalina da maguemita.	49
Figura 22	Estrutura cristalina da goethita.	50
Figura 23	Difratograma de raios X da alumina.	56
Figura 24	Perfis de DRX para as amostras F300, F500 e F600.	57
Figura 25	Perfis de DRX para as amostras FA15, FA30 e FA45.	59
Figura 26	Perfis de TPR das amostras F300, F500 e F600.	64
Figura 27	Perfis de TPR das amostras FA15, FA30 e FA45.	65
Figura 28	Micrografias para os compósitos de ferro F300, F500 e F600.	68
Figura 29	Micrografias para os compósitos de ferro FA15, FA30 e FA45.	69
Figura 30	Gráfico representativo da remoção do AM pelas amostras F300,	73
	F500 e F600.	
Figura 31	Gráfico representativo da remoção de AM pelas amostras FA15,	74
	FA30 e FA45.	

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Substâncias aplicadas durante as etapas de processamento da Indústria têxtil.	20
Tabela 2.	Características de alguns processos de separação por membranas com aplicação industrial.	33
Tabela 3.	Reagentes e gases utilizados.	51
Tabela 4.	Descrição das amostras sintetizadas.	52
Tabela 5.	Valores da distância interplanar para alumina (γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).	56
Tabela 6.	Valores da distância interplanar para catalisadores mássicos F300, F500 e F600.	57
Tabela 7.	Valores da distância interplanar dos catalisadores suportados em alumina FA15, FA30 e FA45.	59
Tabela 8.	Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ ), volume dos poros ( $V_P$ ), tamanho dos poros ( $T_P$ ) e diâmetro médio das partículas ( $D_P$ ) das amostras (FA15, FA30, FA45, F300, F500, F600).	62
Tabela 9.	Resultados da degradação do azul de metileno pela amostra F300.	72
Tabela 10.	Resultados da degradação do azul de metileno pela amostra F500.	72
Tabela 11.	Resultados da degradação do azul de metileno pela amostra F600.	72
Tabela 12.	Resultados da degradação do azul de metileno pela amostra FA15.	73
Tabela 13.	Resultados da degradação do azul de metileno pela amostra FA30.	73
Tabela 14.	Resultados da degradação do azul de metileno pela amostra FA45.	74

# SUMÁRIO

1. Introdução	15
2. Objetivos	17
2.1. Objetivo Geral	17
2.2. Objetivos Específicos	17
3. REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1. O setor Têxtil e os Problemas Ambientais	18
3.2. Classificação dos Corantes Têxteis	19
3.3. Técnicas de tratamento pra remoção de corantes	29
3.4. Processos Biológicos de Tratamento	30
3.4.1. Biorremediação	30
3.4.2. Lodos Ativados	30
3.5. Processos Físicos	32
3.5.1. Osmose Reversa	32
3.5.2. Adsorção	34
3.5.3. Carvão ativado	34
3.6. Processos Oxidativos Avançados (POAs)	36
3.6.1. Processo da Fotólise	38
3.6.2. Ozonização	38
3.6.3. Fotocatálise Heterogênea	
3.6.4. Processo Fenton	41
3.6.5. Processo Fenton Heterogêneo	44
3.7. Óxidos de Ferro	47
3.7.1. Magnetita	47

3.7.2. Hematita	48
3.7.3. Maghemita	49
3.7.4. Goethita	49
4. PARTE EXPERIMENTAL	51
4.1. Materiais utilizados	51
4.2. Obtenção dos catalisadores	51
4.2.1 Síntese do óxido de ferro mássico	51
4.2.2 Síntese do material suportado	52
4.3. Descrição das amostras	52
4.3.1. Caracterização dos materiais	53
4.3.2. Composição Química: Quantificação do ferro	53
4.4. Difração de Raios X (DRX)	53
4.4.1. Área Superficial Específica (BET)	53
4.4.2. Temperatura Termoprogramada	54
4.5. Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)	54
4.5.1. Avaliação Catalítica das amostras na degradação do azul de metileno	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1. Difração de Raios X	56
5.2. Área Superficial Específica (BET)	62
5.3. Redução Termoprogramada (TPR)	63
5.4. Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)	67
5.5. Resultados da degradação do azul de metileno	71
6. CONCLUSÃO	76
7. TRABALHOS FUTUROS	77
8. REFERÊNCIAS	78

#### 1. Introdução

A presença de compostos orgânicos em efluentes aquosos, produzidos por diferentes ramos industriais, tem sido motivo de preocupação, pois representa uma das formas de contaminação das águas superficiais e do solo. Tais espécies são indesejadas devido ao elevado potencial tóxico para os seres vivos.

Muitas indústrias, entre as quais se destacam as de tintas, têxtil, papel e alimentos usam corantes para tingir seus produtos e também consomem um volume substancial de água. O setor têxtil é atualmente responsável por grande parte da economia dos países desenvolvidos e a principal atividade econômica de alguns países em desenvolvimento. As indústrias têxteis utilizam grandes quantidades de água no processo de tingimento, além do alto potencial do uso de água doce, este ramo industrial tem contribuído muito para a contaminação ambiental, pois elevada quantidade de corantes são descartadas no meio ambiente de forma inadequada resultando em uma quantidade expressiva de água residual colorida.

Considerando que os corantes sintéticos e seus produtos de degradação promovem sérios problemas ambientais, a busca por métodos para remoção dessas espécies em meio aquoso tem recebido especial atenção. Os métodos devem ser economicamente viáveis e eficazes, uma vez que as técnicas convencionais de tratamento, como a coagulação, a flotação, a filtração, a troca iônica, a filtração por membranas, a adsorção entre outras são métodos dispendiosos e demandam elevado investimento financeiro para tratar grande quantidade de efluentes contendo corantes (KHALED, et al.; 2009). Além disso, os métodos destacados não degradam os poluentes, apenas os transferem para outra fase, ou seja, não são eficientes no tratamento de poluentes que não são facilmente adsorvidos ou voláteis (DUTTA et al., 2001). Diante do exposto, os métodos baseados em oxidação química, principalmente os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm ganhado destaque para o tratamento de poluentes orgânicos (DUTTA et al., 2001).

Os processos oxidativos avançados (POAs) envolvem a geração de radicais hidroxila que atacam a maior parte das moléculas orgânicas (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2013). Os POAs são métodos que visam a mineralização de poluentes, isto é a conversão totalmente a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O). Tais processos têm a capacidade de destruir contaminantes orgânicos dissolvidos, tais como os hidrocarbonetos halogenados (tricloroetano, tricloroetileno), compostos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno-BTXE), compostos orgânicos voláteis (COVs), pentaclorofenol (PCP), nitrofenóis,

detergentes e pesticidas, além de contaminantes inorgânicos, como cianetos, sulfetos e nitritos (SOON & HAMEED, 2011).

O Processo Fenton homogêneo é um dos mais simples métodos para a remoção de corantes em meio aquoso, a reação gera radical hidroxila na presença de Fe (II) e peróxido de hidrogênio. No entanto, os íons ferro que reagiram precisam ser separados do sistema no final da reação, o que requer um processo de remoção complexo. Um método alternativo é o uso de catalisadores heterogêneos na reação de Fenton. O processo Fenton Heterogêneo é viável, pois as espécies sólidas são mais fáceis de serem removidas do meio reacional. Além disso, no processo homogêneo é necessário o controle rígido do pH para uma faixa estreita que não deve variar muito de 3, enquanto que, no processo heterogêneo, pode-se trabalhar com uma faixa mais ampla de pH e ainda é possível a reutilização do catalisador (POURAN et al., 2013).

Nesse contexto, o objetivo do presente estudo foi sintetizar materiais alternativos à base de óxido de ferro mássico e suportado em alumina para aplicação como catalisadores no processo de degradação do corante azul de metileno em meio aquoso por um mecanismo tipo Fenton heterogêneo.

#### 2. Objetivos

#### 2.1. Objetivo Geral

Produzir catalisadores alternativos à base de óxido de ferro mássico ou suportado em alumina para degradação de corantes orgânicos em meio aquoso por um mecanismo do tipo Fenton-Heterogêneo.

#### 2.2. Objetivos Específicos

- (i) Sintetizar catalisadores à base de óxido de ferro mássico ou suportado em alumina.
- (ii) Caracterizar os diferentes materiais obtidos.
- (iii) Avaliar o desempenho catalítico dos materiais na degradação do corante azul de metileno.
- (iv) Comparar o desempenho dos diferentes materiais obtidos frente à reação em estudo.
- (v) Avaliar o efeito da temperatura de calcinação dos catalisadores mássicos.
- (vi) Avaliar o teor de ferro dos catalisadores suportados.

#### 3. Referencial teórico

#### 3.1. O setor têxtil e os problemas ambientais

Os efluentes líquidos gerados nos diversos segmentos industriais apresentam uma variedade de compostos orgânicos prejudicando em grande proporção o meio ambiente. Uma parcela importante dos poluentes orgânicos responsáveis pelo processo de contaminação ambiental é originada principalmente da indústria têxtil, cujas técnicas de produção utilizadas implicam em grande consumo de água e geração de águas residuais, onde a maioria não possui meios adequados de eliminação dos mesmos (BRITO et al., 2008). Ao longo da produção global de corantes sintéticos, 12 a 15% de corantes são perdidos como efluentes durante a atividade de processamento (NIDHEESH et al., 2013).

Os efeitos destes corantes sintéticos, principalmente uma classe denominada corantes azo são classificados como cancerígenos e, representam uma séria ameaça para a saúde humana e à qualidade da água, tornando-se uma questão de interesse vital. Tais corantes podem ter efeitos agudos e /ou crônicos nos organismos expostos, dependendo do tempo de exposição e a concentração do corante, podendo causar dermatite alérgica, irritação da pele, cancro, mutação, etc. (NIDHEESH et al., 2013). A descarga de águas residuais contendo corantes em córregos e rios naturais se torna um grave problema para a vida aquática e sua teia alimentar, por que os corantes absorvem e refletem a luz solar que entra na água podendo interferir no crescimento de bactérias e também impedir a fotossíntese nas plantas aquáticas (BHARATHI & RAMESH , 2013). O recurso hídrico contaminado por corantes é difícil de tratar, uma vez que os corantes são moléculas orgânicas recalcitrantes resistentes à digestão aeróbia e são estáveis frente à luz, calor e agentes oxidantes (NIDHEESH et al., 2013).

Devido à crescente exigência da sociedade civil, através de organizações não governamentais (ONGs) e da mídia, o poder público tem sido pressionado para tomar medidas que revertam esse quadro. Sendo criados órgãos responsáveis pelo controle ambiental. Em 1995 foi criado o Ministério do Meio Ambiente, de Recursos Hídricos e da Amazônia Legal e dois anos depois foi sancionada a Lei nº 9433/97 que definiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, cuja missão é de assegurar à atual e a futuras gerações a disponibilidade de água em padrões adequados aos seus mais diversos usos (BRITO et al., 2008).

Com o aumento da rigidez da legislação ambiental, estudos de métodos para o tratamento dos resíduos industriais tem se tornado cada vez mais importantes para as

indústrias que vem buscando seguir a legislação e se interessando cada vez mais pelos processos de tratamentos residuais.

#### 3.2. Classificação dos corantes têxteis

A tintura de tecidos é uma arte antiga, que promoveu uma enorme disponibilidade comercial de corantes. A tecnologia moderna no tingimento consiste de muitas etapas, que dependem da natureza da fibra têxtil, das características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, das propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras, (GUARATINI & ZANONI, 2000). A descoberta dos corantes sintéticos substituiu quase que na totalidade a utilização de corantes naturais, devido a maior produção, menor custo, cores mais vivas, melhor resistência a fatores ambientais e sua fácil aplicação. Estes fatores levaram a um consumo cada vez maior de corantes sintéticos em relação aos corantes naturais para a maioria das aplicações industriais em colorir seus produtos, tanto nas indústrias têxteis como nas de couro, cosméticos, papel, impressão e plástico. Destaca-se que cerca de 40.000 corantes e pigmentos são listados, e consistem em mais de 7.000 estruturas químicas diferentes (NIDHEESH et al., 2013).

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples fixação do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (GUARATINI & ZANONI, 2000). A Figura 1 ilustra as etapas de procedimentos na indústria têxtil, e algumas substâncias aplicadas em cada etapa de processamento estão descritas na Tabela 1.

Figura 1: Etapas de processamento da Indústria Têxtil.



Tabela 1: Substâncias aplicadas durante as etapas de processamento da Indústria têxtil.

Indústria têxtil		
Etapa	Substâncias utilizadas	
1.	Gomas, enzimas, amônia, ceras e gorduras.	
2.	Desinfetantes, inseticidas residuais, NaOH, sufactantes, gorduras, ceras, gomas,	
	agentes ante - estáticos, solventes gastos e enzimas.	
3.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , AOX, silicato de sódio ou estabilizador orgânico, agentes alcalinizantes.	
4.	Agentes alcalinizantes, NaOH.	
5.	Corantes, sais, metais, sufactantes, assistentes de processos orgânicos, ácido	
	sulfúrico, agentes alcalinizantes, formaldeído.	
6.	Ureia, solventes, corantes, metais e sais.	
7.	Resinas, ceras, sais, combinações cloradas, acetato, e solventes gastos.	

O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis para garantir propriedades que o consumidor exige como a beleza da cor, e outros padrões, sendo um deles o elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração. Para que os produtos têxteis possuam tais características no processo de tingimento, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento, e ser economicamente viável (GUARATINI & ZANONI, 2000). A fixação da molécula do corante

à fibra geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: iônica, de hidrogênio, de Van der Waals e covalente.

**Interações Iônicas -** São tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Interações de Van der Waals - São tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais  $\pi$  do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são "ancoradas" firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose (GUARATINI & ZANONI, 2000).

**Interações de Hidrogênio** - São tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante, e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontradas na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose (GUARATINI & ZANONI, 2000).

**Interações Covalentes** - São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão. (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Em uma molécula de corante há dois componentes principais: os cromóforos, responsáveis pela produção de cor, e o auxochromes, que é a parte responsável pela fixação do corante à fibra, podendo não apenas complementar o cromóforo como também tornar a molécula solúvel em água (NIDHEESH, et al., 2013). A Figura 2 ilustra a estrutura química de um corante.

#### Figura 2: Exemplo da estrutura química de um corante. Fonte: NIDHEESH, 2013.



Os corantes sintéticos são divididos de acordo com sua aplicação, eles podem ser ácidos, reativos, dispersos, a cuba, diretos, básicos e de enxofre, (BHARATHI & RAMESH, 2012), pré-metalizados e branqueadores.

**Corantes Ácidos** - o termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética (GUARATINI & ZANONI, 2000). A Figura 3 ilustra um corante ácido.





**Corantes Reativos** são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas, os principais corantes reativos contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose (GUARATINI & ZANONI, 2000). A Figura 4 representa uma reação de corante reativo.

Figura 4: Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo sulfatoetilsufona como centro reativo da molécula. Fonte: GUARATINI & ZANONI,

$$R - SO_2 - CH_2 - CH_2 - OSO_3Na \xrightarrow{OH^-} R - SO_2 - CH = CH_2 + Na_2SO_4$$
$$R - SO_2 - CH = CH_2 + O - celulose \xrightarrow{OH^-} R - SO_2 - CH_2 - CH_2 - O - celulose$$

**Corantes Dispersivos** constituem uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno, mas definido e influencia diretamente o processo e a qualidade da tintura. Usualmente o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila, a Figura 5 representa a reação de um corante dispersivo (GUARATINI & ZANONI, 2000).

# Figura 5: Exemplo de corante solubilizado temporariamente através de reação de hidrólise. (Corante Vermelho do congo). Fonte: GUARATINI & ZANONI, 2000.



**Corantes a Cuba** é uma grande e importante classe de corantes baseada 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). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra. A Figura 6 representa o processo de redução do corante a cuba (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Figura 6: Exemplo do processo de redução do corante a cuba com ditionito de sódio. Fonte: GUARATINI & ZANONI, 2000.

$O = C + C = C + S_2O_4^- + 4OH^-$	$\rightarrow$	-o-c ≠c -c <del>,</del> c -o-
corante		forma leuco

**Corantes Diretos** - Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água 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 7 é um exemplo de corante direto, (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Figura 7: Exemplo de corante direto (Vermelho Congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforos. Fonte: GUARATINI & ZANONI, 2000.



**Corantes de Enxofre -** É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (-  $S_n$  -), os quais são altamente insolúveis em água. 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 como: preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos, a Figura 8 ilustra reação contendo grupo tiossulfato com íon sulfeto (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Figura 8: exemplo da reação contendo grupos tiossulfato com íon sulfeto e consequente formação dos corantes com pontes de dissulfeto. Fonte: GUARATINI &

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

**Corantes Pré- Metalizados** são úteis principalmente para tintura de fibras proteicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição ortho em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura explorasse a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras proteicas. Exemplos mais comuns deste grupo são os complexos estáveis de cromo: corante (1:1) ou (1:2). A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito, a Figura 9 é um exemplo de tintura de lã com corante pré-metalizado (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Figura 9: Exemplo de tintura da lã com o corante pré-metalizado (VII) cromo/corante 1:1 através do grupo amino como ligante e o centro metálico do corante. Fonte: Guaratini & Zanoni, 2000.



**Corantes Branqueadores** - As fibras têxteis no estado bruto por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. Essa tonalidade tem sido diminuída na indústria ou na lavanderia pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados 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 (GUARATINI & ZANONI, 2000). A Figura 10 representa a estrutura de um corante branqueador.

Figura 10: Exemplo de corante branqueador (corante fluorescente 32), contendo o grupo triazina usado no branqueador de algodão, poliamida, lã e papel. Fonte: GUARATINI & ZANONI, 2000.



De acordo com a estrutura os corantes podem ser classificados como: Nitro, Trifenilmetano, Xanteno e Azo.

**Corantes Nitros** - São derivados de fenóis contendo pelo menos um grupo Nitro orto ou para em relação ao grupo hidroxila, um exemplo é o ácido pícrico cuja estrutura encontra-se ilustrada na Figura 11 (NIDHEESH, et al., 2013).





**Trifenilmetanos** - O átomo de carbono Central se une a dois anéis benzeno e a um grupo pquinoide. Os corantes trifenilmetano são estáveis à luz ou a lavagem, exceto quando aplicada a fibras acrílicas. Eles são usados em grandes quantidades para a coloração de papel, e fitas de máquina de escrever onde a solidez à luz não é tão importante. Esse tipo de corante pode ser ilustrado pelo violeta cristal como destacado na Figura 12 (NIDHEESH et al., 2013).

Figura 12: Fórmula estrutural do Violeta Cristal. Fonte: NUNES, 2014.



**Corantes Xanteno** - Obtido por condensação de fenóis com ácido ftálico anidrido na presença de cloreto de zinco, ácido sulfúrico, ou ácido oxálico. A fluoresceína faz parte dessa classe de corantes e sua estrutura está ilustrada na Figura 13 (NIDHEESH et al., 2013).





**Corantes Azo:** 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 ( $RN^{2+}$ ) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água (GUARATINI E ZANONI, 2000).

É o maior e mais importante grupo de corantes. Caracterizam-se por possuir um ou mais grupos azos em sua estrutura (—NON—) que faz ligações entre dois ou mais anéis aromáticos, (NIDHEESH et al., 2013). Azo corantes dispersos são utilizados principalmente na coloração de têxteis, tais como poliéster, nylon, acetato, celulose e acrílico, devido as suas cores brilhantes, de excelente estabilidade e facilidade de aplicação, porém, são tóxicos aos

organismos aquáticos, carcinogênico e mutagênico aos seres humanos (WANG et al., 2012), Segundo (SOUZA & ZALMORA, 2000) esta classe de azo corantes constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente, sua biotransformação pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica. Destes, pelo menos 3.000 corantes azo comerciais foram catalogados como cancerígenos e não têm sido mais produzidos por fabricantes responsáveis. Entretanto, a literatura especializada mostra que devido a problemas econômicos, países menos desenvolvidos como Brasil, México, Índia e Argentina, não têm cessado completamente a produção de alguns corantes à base de benzidinas de grande potencialidade econômica. Os quatro principais mecanismos de biotransformação envolvendo este tipo de corante são baseados principalmente em modificações devido a processos de oxidação, hidrólise, conjugação e redução, cuja velocidade de degradação é acelerada através de processos catalíticos enzimáticos. Assim, reações, tais como clivagem da ligação azo e formação de aminas nos processos de redução, hidroxilação da molécula ou parte dela em processos de oxidação, podem ser geradas rapidamente, uma vez que estas enzimas contribuem na degradação, sendo incapazes de diferenciar se os produtos gerados são nocivos ou não ao organismo.

O azul de metileno é um dos principais corantes da classe azo (Figura 14), é um corante básico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool. Usado em biologia para tingimento de células, impressão de chita, tinturaria, estamparia de algodão, indicador em reações de oxirredução e tingimento de couro. Na forma livre ele é utilizado como um antisséptico e em outras finalidades medicinais (NIDHEESH et al., 2013). A exposição aguda ao azul de metileno causa aumento nos batimentos cardíacos, vômitos, choque, a formação de corpos de Heinz, cianose, icterícia, quadriplégica e necrose do tecido nos os seres humanos (NIDHEESH et al., 2013).





#### Técnicas de tratamento empregadas para a remoção de corantes

Várias técnicas são utilizadas para remoção de corantes, com o objetivo de reduzir o seu impacto sobre o meio ambiente, geralmente estas técnicas de tratamento são classificadas em três categorias principais: tratamento biológico, físico e químico (WANG et al., 2012) algumas das principais técnicas utilizadas no tratamento biológico, físico e químico estão apresentadas na Figura 15 Para cada processo de tratamento há vantagens e desvantagens específicas, e sua eficiência está relacionada com o tipo de efluente que deve ser tratado.

Figura 15: Esquema de métodos de tratamento de efluentes e algumas de suas principais técnicas.



#### 3.3. Processos Biológicos de Tratamento

#### 3.3.1. Biorremediação

É o termo aplicado para descontaminação de água ou solo usando bioquímica, mais do que processos físicos e químicos (COLLINS, 2011).

A biorremediação é o processo mais utilizado na degradação de (Beteno, Tolueno e Xileno) BTX. Este processo é uma técnica de custo relativamente baixo que se fundamenta na oxidação biológica por microorganismos, decompondo a matéria orgânica em substâncias com menor poder poluente como dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e água ( $H_2O$ ) ou metano e dióxido de carbono ( $CH_4$  e  $CO_2$ ). Pesquisas desenvolvidas em regiões frias ou temperadas mostraram que diversos grupos de bactérias e fungos têm habilidade para degradar componentes do petróleo. A complexidade dos processos metabólicos necessários a essa degradação leva à formação de consórcios, com bactérias de diferentes gêneros e espécies, cada uma especializada em degradar uma ou várias frações do óleo derramado (TIBURTIUS et al., 2004).

A utilização de bactérias, como Pseudomonas sp<sup>2</sup> e Sphingomonas sp<sup>3</sup> tem sido reportadas na degradação de corantes. Estes microrganismos são particularmente úteis para degradação de azocorantes, pois tem a capacidade de realizar a clivagem redutiva nas ligações azo deste tipo de composto, fato este que geralmente está associado à enzima azoredutase. Pesquisas demonstram que fungo de decomposição branca Phanerochaete chrysosporium, tem a capacidade de mineralizar, além da lignina, pelo menos parcialmente, e em alguns casos completamente, uma variedade de poluentes resistentes à degradação. Encontrar um método capaz de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo tem sido uma grande motivação para pesquisadores, no entanto, na prática é muito difícil principalmente pela vasta diversidade, concentração e composição de espécies químicas presente em cada efluente. Os estudos de biodegradação expressa uma busca contínua de microorganismos capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a biaxo custo.

#### 3.3.2. Lodos ativados

Dentre os tratamentos convencionais biológicos a tecnologia por lodos ativados é normalmente utilizada para remoção de efluentes têxteis. Este processo reduz consideravelmente a DQO (Demanda Química de Oxigênio) do efluente, no entanto, é ineficaz para remoção de cor, pois ocorre pouca biodegradação de corantes. O método

consiste na degradação de compostos orgânicos em tanques de lodo, com sistemas biológicos aeróbicos e anaeróbicos, monitorando-se continuamente a temperatura, a demanda química de oxigênio (DQO) e os contaminantes a serem degradados (BRITO et al., 2008).

O pré-tratamento anaeróbico permite a degradação parcial de corantes azo e outros corantes solúveis em água enquanto que um subsequente tratamento aeróbico é necessário para se obter maior mineralização dos poluentes orgânicos. A maior parte dos efluentes de indústria têxtil é oriunda das etapas de tingimento e alguns corantes quando são resistentes aos tratamentos biológicos, apresentam lenta cinética de degradação.

No tratamento anaeróbio, pode ocorrer a degradação do grupamento azo, produzindo a descoloração do efluente, mas por outro lado, ocorre a produção de aminas aromáticas. Segundo (GUARATINI & ZANONI, 2000) processos biológicos combinados à outra técnica, podem ser muito promissores para o tratamento de efluentes. A Figura 16 ilustra um esquema de uma estação de efluentes utilizando lodo ativado.

# Figura 16: Esquema de uma estação de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado, tipicamente empregado para tratamento de efluente têxtil. Fonte: Adaptado de (KANZ & ZAMORA, 2002).



#### **3.4.** Processos físicos

Dentre os processos físicos utilizados para o tratamento de efluentes a utilização de tecnologias de membranas, como osmose reversa (OR), microfiltração (MF), nanofiltração

(NF) e ultrafitração (UF), têm se tornado muito atrativas devido ao fato de possibilitarem o reuso da água no processo industrial. Isto é especialmente interessante se analisarmos as perspectivas futuras não muito animadoras de escassez, elevação dos custos para captação de água e legislação cada vez mais restritiva para emissão de efluentes.

#### 3.4.1. Osmose Reversa

Na técnica de purificação através de membranas a água pode ser purificada de muitos íons e contaminantes, moléculas e pequenas partículas, incluindo vírus e bactérias pela passagem através de uma membrana na qual os buracos individuais chamados poros, são de tamanho uniforme e microscópico. O tamanho do poro da membrana deve ser menor do que o tamanho dos contaminantes (COLLINS, 2011).

Na osmose reversa a água é forçada sob alta pressão a passar através de uma membrana semipermeável composta por um material polimérico orgânico tal como acetato de celulose ou triacetato. Considerando que somente água (e outras moléculas menores) pode passar através dos poros, o líquido do outro lado da membrana é água pura. A solução do lado de impacto da membrana torna-se mais e mais concentrada em contaminantes e com o tempo é descartada. O procedimento é chamado Osmose Reversa porque, pelo uso de pressão, o fenômeno natural de osmose, pelo qual a água pura migraria espontaneamente através da membrana para dentro da solução e, por meio disso, diluindo-a – é revertido. Esse tipo de membrana é usado para remover íons metálicos alcalinos e alcalinos terrosos, bem como sais de metais pesados. Tem a desvantagem de a água precisar de um pré-tratamento, para remover partículas maiores, como bactérias, e assim minimizar a sujeira e degradação da membrana, é um processo de uso intensivo de energia, desperdiça água, pois uma grande quantidade de (um terço a metade) é descartada, podem causar problemas ambientais cumulativos, e os resíduos precisam de um pós-tratamento, (COLLINS, 2011).

Nos processos de microfiltração e ultrafiltração, uma membrana ou algumas outras barreiras análogas contendo poros de tamanhos de 0,002 a 10 µm de diâmetro (2 a 10.000 µm) é empregada para remover constituintes da água maiores que esses tamanhos. A água pode ser forçada através da barreira pela pressão ou pode ser passada através dela por sucção, através dela por sucção, deixando para trás grande parte das impurezas. Em uma versão moderna desta tecnologia, a barreira é composta de milhares de poros finos de tamanho similar (COLLINS, 2011). Nem a microfiltração, nem a ultrafiltração removem íons dissolvidos ou pequenas moléculas orgânicas.

32

Na nanofiltração a água é bombardeada sob pressão através de membranas finas que têm poros somente de 1nm de largura. Ao contrário da ultrafiltração a nanofiltração pode ser usada para águas leves uma vez que íons bivalentes  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  (cálcio e magnésio) são maiores do que os poros e não passam através deles. Íons monovalentes, como Na<sup>+</sup> (sódio) e Cl<sup>-</sup> (cloreto), também passam por nanofiltros, mas não através dos que possuem poros com tamanhos de subnanômetros (COLLINS, 2011). A Tabela 2 destaca as principais características de alguns processos de separação por membranas com aplicação industrial. Métodos de filtração de contaminantes estão ilustrados na Figura 17.

Tabela 2. Características de alguns processos de separação por membranas com aplicação industrial.

Processo de separação	Pressão	Tamanho do poro (nm)	Resíduo retido
	aplicada		
	(atm).		
Osmose Reversa (OR)	30 - 150	Tamanho do poro não	Todo material
		detectável.	solúvel em
			suspensão.
Microfiltração (MF)	1-3	20 - 1000	Material em
			suspensão
			bactérias (mm. >
			500.000)
Ultrafiltração (UF)	2-7	5-20	Coloides
			macromoléculas
			(m.m. > 5.000)
Nanofiltração (NF)	5-20	2-5	Macromoléculas

#### Figura 17: Filtração de contaminantes por vários métodos. Fonte: Adaptado (COLLINS, 2011).



#### 3.4.2. Adsorção

A adsorção é um processo de separação de equilíbrio bem conhecido eficaz na aplicação de descontaminação da água. É um processo que tem vantagem em termos de custo inicial, flexibilidade, facilidade de operação e insensibilidade aos poluentes tóxicos, não resulta na formação de substâncias nocivas (RAFATULLAH et al., 2010). Um adsorvente aceitável para a remoção de corantes necessita possuir as seguintes características: baixo custo, disponibilidade, alta capacidade e alta taxa de adsorção, alta seletividade e eficiência na remoção de diversos corantes, (DOTTO et al., 2011).

#### 3.4.3. Carvão ativado (CA)

Dentre os materiais mais empregados na remoção de poluentes do meio aquoso, o carvão ativado tem se destacado por apresentar excelentes características de adsorventes, (CASTRO et al., 2009). Apesar de estar disponível comercialmente, o carvão ativado (CA) é geralmente obtido a partir de materiais naturais, como a biomassa, de lenhite ou hulha. As propriedades de adsorção de cada carvão ativado são determinadas pela vegetação original e da extensão das alterações físco-químicas que ocorrem após a deposição (RAFATULLAHA et al., 2010).

No entanto, uma vez que o carvão não é um material puro, tem uma variedade de propriedades na superficíe, e assim diferentes propriedades de sorção. A capacidade de adsorção de hidrocarbonetos depende das fontes de matérias-primas utilizadas, a história de suas condições de preparação e tratamento, tais como temperatura de pirólise e tempo de ativação. Muitos outros fatores afetam ou podem afetar a capacidade de adsorção nas mesmas

condições de sorção química, tais como superficie, carga de superficíe e estrutura porosa. Um carvão ativado adequado não deve possuir apenas uma estrutura porosa, mais também a área superficial elevada, no entanto a adsorção não aumenta sempre com a área da superficíe, além da estrutura física, a capacidade de adsorção é influenciada pela natureza química da superficíe (RAFATULLAHA et al., 2010).

Segundo (CASTRO et al., 2009) o carvão ativado é usado em uma grande variedade de processos tais como filtração, purificação, desodorização e separação. Dependendo da natureza química de superfície, os carvões ativados podem ainda agir diretamente como catalisadores em diferentes reações químicas e suportes catalíticos, pois apresentam diversas características desejáveis, como alta estabilidade sob condições de reação, propriedades mecânicas adequadas e alta área superficial, mantendo a fase ativa catalítica em um estado altamente disperso (MAHAPATRA et al., 2012).

Estudos têm abordado o uso de carvão ativado e suas características benéficas na física, na química e em processos biológicos, já que ele se tornou um adsorvente mais versátil devido à sua grande área de superfície, polimodal estrutura porosa, elevada capacidade de adsorção e superfície com variável composição química. Enquanto na adsorção de corantes ele pode ser discutido como um tratamento individual, ele tem sido um mecanismo de acompanhamento para todos os métodos envolvendo remoção de corantes, seja como suporte de alta superficíe porosa, o material ou como um catalisador, mesmo sendo utilizado como suporte na maioria das vezes em reações cataliticas o uso dele como catalisador devido aos grupos de oxigênio em sua superficíe tem crescido rapidamente mesmo em processos de remoção de corantes. Outra vantagem que deixa o uso do carvão ativado atraente é a sua capacidade de adaptar sua funcionalização otimizando assim seu desempenho para facilitar o tratamento de águas residuais (têxtil), (MEZOHEGYI et al., 2012).

Carvões ativados provenientes de diferentes fontes têm sido estudados como catalisadores em reações envolvendo a oxidação de compostos orgânicos em água após serem impregnados com diferentes óxidos metálicos (CASTRO et al., 2009), no entanto, este processo ainda se constitui em um tratamento caro para aplicação em larga escala. Nesse sentido, a possibilidade de produzir carvões ativados de uma variedade de resíduos é uma alternativa para minimizar os custos. Alguns resíduos se destacam como fonte de biomassa para produção de carvões (bagaço de cana, caroço de abacate, caroço de jaca, casca de cupuaçú, caroço de cajá, casca de amendoim entre outros) de um grande número de produtos agrícolas, subprodutos que são descartados na natureza, (MAHAPATRA et al., 2012).

35
# **3.5. Processos oxidativos avançados (POAs)**

São definidos como os processos baseados na formação de radical hidroxila ( $\cdot$ OH), altamente oxidante. Devido ao seu alto potencial padrão de redução (2,8 V) e sua alta capacidade de oxidação, este radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O) e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos, (NOGUEIRA et al., ; BRITO et al., 2008; AGUIAR et al., 2007; RAUF E ASHRAF, 2009; HSUEH et al., 2006).

Processos oxidativos avançados constituem uma classe especial de técnicas de oxidação apontadas como promissoras e que geralmente envolvem baixas temperaturas e pressões, (BRITO et al., 2008) e têm recebido grande interesse no tratamento e pré-tratamento de compostos não biodegradáveis em água, na atmosfera e em solo contaminados (AGUIAR et al., 2007),

Estas espécies ativas reagem rapidamente com as moléculas orgânicas e tem baixa seletividade, (BRITO et al., 2008), dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila (NOGUEIRA et al., 2007) tais como a adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas ou por transferência eletrônica e reações radical-radical (NOGUEIRA et al., 2007), ou seja, os radicais hidroxila podem atuar como uma espécie nucleofílica ou como eletrofílica, inclusive em posições substituídas causando reações como desmetoxilação, desalogenação, desalquilação, desnitração, desaminação e descarboxilação (AGUIAR et al., 2007).

Segundo (NOGUEIRA et al., 2007) os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 01). Posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxidos (Equação 02), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO<sub>2</sub>, água e sais inorgânicos. A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos:

$$RH + \bullet OH \rightarrow R \bullet + H_2O \tag{01}$$

$$\mathbf{R} \bullet + \mathbf{O}_2 \to \mathbf{R}\mathbf{O}_2 \tag{02}$$

A adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações  $\pi$  resulta na formação de radicais orgânicos, como mostrado na Equação 03. Ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos:



E as reações de transferência eletrônica ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Equação 04).

$$RX + \bullet OH \to RX \bullet^+ + OH^-$$
(04)

Além das reações descritas, outras reações indesejáveis podem ocorrer no ponto de vista de oxidação de compostos orgânicos, pois consomem radicais radicalares prejudicando a eficiência do processo de oxidação, estas reações são exemplificadas nas Equações 05 e 06:

$$2 \bullet \mathrm{OH} \to \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 \tag{05}$$

$$H_2O_2 + \bullet OH \to HO_2 \bullet + H_2O \tag{06}$$

O resultado destas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies que não traz danos, tipicamente dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O) (BRITO et al., 2008, TIRBUTIUS et al., 2004). Diversos sistemas reacionais são empregados nos POA's, mas em todos eles se produzem radicais livres hidroxilas ( $\cdot$ OH) (BRITO et al., 2008). Vários processos de produção de radical hidroxila têm sido estudados e dentre os principais pode destacar a fotólise, a fotocatálise e a oxidação com peróxido de hidrogênio e ozônio e catalisadores como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA et al., 2007) e sais de ferro (AGUIAR et al., 2004).

#### 3.5.1. O Processo da Fotólise

Em função da elevada eficiência da radiação UV na destruição de microorganismos, a sua potencialidade tem sido avaliada quanto à remediação de resíduos, visando a sua desinfecção. Nos últimos anos pesquisadores tem utilizado esta tecnologia em tratamento de compostos voláteis, (TIBURTIUS et al., 2004, BRITO et al., 2008).

Na fotólise direta, moléculas orgânicas podem absorver fótons de radiação ultravioleta, gerando espécies eletronicamente excitadas que podem transferir elétrons para aceptores presentes no meio, formando radicais livres. Estas espécies radicalares podem reagir com oxigênio molecular, gerando radicais peroxi que tendem a decompor naturalmente, formando intermediários parcialmente oxidados.

#### 3.5.2. Ozonização

O ozônio é a forma triatômica do oxigênio, em fase aquosa se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radicalares, é um agente oxidante poderoso ( $E_0 = 2,08$  V) quando comparado a outros agentes oxidantes conhecidos como, por exemplo, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $E_0 = 1,78$  V) permitindo que esta espécie reaja com uma numerosa classe de compostos (KANZ et al., 2002).

O desenvolvimento da grande produção de geradores de ozônio com baixos custos de instalação e operação tem aumentado seu uso no tratamento de efluentes contendo poluentes nas ultimas década, em comparação com outros oxidantes, a água ozonizada é mais eficiente na degradação de poluentes e não é agressiva para a maioria dos organismos uma vez que nenhum aditivo é adicionado à água. É amplamente utilizada no tratamento de água potável, na desinfecção bacterial, na remoção de odor e de algas e na degradação de poluentes orgânicos. Entretanto, sua aplicação em grandes volumes de efluentes industriais é restrita, em função da demanda de energia elétrica (TIBURTIUS et al., 2004).

Em função do seu poder oxidante e da ausência de produtos de decomposição perigosos, o ozônio é um agente potencial no pré-tratamento de compostos refratários que, posteriormente, poderão ser removidos através de métodos convencionais. A ozonização de compostos dissolvidos em água constitui-se em um processo oxidativo avançado, uma vez que são gerados radicais hidroxila a partir da decomposição do ozônio e a reação pode ser catalisada pela presença de traços de outras substâncias, como metais de transição (TIBURTIUS et al., 2004).

No caso dos processos baseados em ozônio, a presença de moléculas sequestrantes de radicais livres tem um efeito significativo no desempenho da oxidação. Isto ocorre porque se requer um elevado consumo de ozônio para alcançar os níveis padrões de descarte do efluente contaminado, além de poderem levar à formação de coprodutos orgânicos mutagênicos, como o cloro aromático e aromático policondensados, dentre outros. A limitação por transferência de massa é um fator relevante a ser considerado no processo de oxidação por ozônio. Estes sistemas requerem a transferência das moléculas de ozônio da fase gasosa para a fase líquida, onde ocorre o ataque às moléculas orgânicas. Em muitos casos, a taxa de consumo de ozônio por unidade de volume pode ser tão elevada que a etapa de transferência de massa passa a limitar a velocidade da reação, reduzindo a eficiência do processo e elevando os custos de operação. Apesar de ser bastante potente, a ozonização isolada conduz a uma mineralização limitada de compostos orgânicos e micropoluentes de água potável ou efluentes industriais. Em função destas limitações, vários processos combinados de oxidação (tais como o O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/catalisadores etc.) vêm sendo investigados como métodos potenciais para o abatimento de compostos orgânicos em água (TIBURTIUS et al., 2004).

# 3.5.3. Fotocatálise Heterogênea

Dentro do contexto dos POAs, a fotocatálise heterogênea pode ser considerada uma técnica clássica, a partir da qual grande parte dos conceitos envolvidos nos processos oxidativos avançados foram esclarecidos. A degradação de compostos orgânicos através de fotocatálise heterogênea, assim como os princípios que fundamentam o processo tem sido bastante documentada, (OLIVEIRA et al., 2013).

A fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO<sub>2</sub>) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamadas de "band gap" (OLIVEIRA et al., 2013). A irradiação em comprimentos de onda menores que 385 nm produzem elétrons, e<sup>-</sup>, na banda de condução e lacunas, h<sup>+</sup>, na banda de valência dos óxidos metálicos. Os buracos na banda de valência do semicondutor podem reagir com os íons ou com as moléculas de água, produzindo radicais hidroxilas em ambos os casos (Equações 07 e 08), (COLLINS, 2011). A Figura 18 representa o esquema de um semicondutor.

$$h^{+} + H_2 O \rightarrow OH + H^{+}$$
(07)

$$h^+ + OH^- \to OH \tag{08}$$

Segundo (KANZ et al., 2002) embora a elevada eficiência na degradação de compostos orgânicos existe limitações que impedem o método de ser utilizado em maiores escalas dentre as mais importantes limitações estão:

- a) Necessidade de fontes artificiais de radiação, uma vez que grande parte dos fotocatalisadores apresenta uma lacuna na banda de valência correspondente à região ultravioleta.
- b) Dificuldades na penetração da radiação no meio de reação e dificuldades na separação dos fotocatalisadores, uma vez que estes são utilizados na forma de finas suspensões.
- c) Dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala, principalmente em função dos inconvenientes anteriores.

Segundo (COLLINS, 2011), o custo de energia elétrica necessária para gerar a luz UV necessária é normalmente o mais caro na operação de um sistema de POA. Com base nisso os métodos com dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) são mais caros em relação a outros processos de tratamento, uma vez que consideravelmente mais eletricidade é necessária para a destruição das moléculas dos poluentes. A luz solar poderia ser usada para fornecer a luz UV, mas somente cerca de 3% de luz situa-se na faixa apropriada e é absorvida pelo sólido. Um outro problema com o processo usando o TiO<sub>2</sub> é a dificuldade de separar vários reagentes e produtos das partículas de TiO<sub>2</sub> se o óxido metálico é usado na forma de pó fino. No entanto, há atualmente sistemas mais eficientes nos quais o dióxido de titânio em suspensão é eficientemente separado da água purificada e reciclado de volta para o fluxo de entrada.

Figura 18: Representação esquemática dos princípios da fotocatálise heterogênea (A: Espécies aceptoras, B: Espécies doadoras). Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA, 2013).



#### 3.6.4. Processo Fenton Homogêneo

H.J.H. Fenton, em 1894 relatou que íons ferrosos promovem a oxidação de ácido málico por peróxido de hidrogênio. Um trabalho subsequente demonstrou que a combinação de peróxido de hidrogênio  $(H_2O_2)$  - 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 de radicais hidroxilas tornou-se cada vez mais aparentes, e as reações de oxidação com radicais hidroxila têm sido estudadas com maior vigor (DUTTA et al., 2001).

O processo Fenton baseia-se em reações onde o peróxido de hidrogênio  $(H_2O_2)$  reage com íons de ferro formando radicais hidroxila (•OH) que apresenta alto valor de potencial padrão (E°) e poder oxidante capaz de degradar poluentes orgânicos e inorgânicos, (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2013; COSTA et al., 2005; NIDHEESH et al., 2013; KLAVARIOTI et al., 2009), o mecanismo da reação Fenton está representada na Equação 09.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO \cdot + HO^-$$
 (09)

Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon Fe (II) como na Equação 10:

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \tag{10}$$

Os íons férricos formados podem decompor  $H_2O_2$  cataliticamente a  $H_2O$  e  $O_2$ , cujos passos são dependentes do pH como mostrado nas Equações 11-15, formando também íons ferrosos e radicais.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow FeOOH^{2+} + H^+$$
 (11)

$$FeOOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2$$
 (12)

$$Fe^{2+} + HO_2^{-} \to Fe^{3+} + HO_2^{-}$$
 (13)

$$Fe^{3+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$$
 (14)

$$H_2O_2 + HO_2^{\cdot} \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O \tag{15}$$

Como pode ser visto na (Equação 15), o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) também pode atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HO<sub>2</sub> •), o qual apresenta um menor potencial de redução (Eo = 1,42 V *versus* ENH) que o radical hidroxila •OH, prejudicando, portanto, o processo de degradação. Isto ocorre na presença de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pois neste caso, a concentração de Fe<sup>2+</sup> no meio é baixa em relação à de Fe<sup>3+</sup>, uma vez que a reação entre Fe<sup>3+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 11) é muito mais lenta que a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de Fe<sup>2+</sup> (Equação 09).

Alguns fatores como pH, concentração de íons ferrosos, concentração de  $H_2O_2$  e temperatura afetam a eficiências das reações de Fenton. A reação Fenton é fortemente dependente do pH da solução devido ao ferro e ao peróxido de hidrogênio. Estudos demonstram que pH ótimo para a reação de Fenton é cerca de 3, independente do composto

alvo. A atividade do reagente de Fenton é reduzida a um pH mais elevado, devido a presença óxido e hidróxidos de ferro relativamente inativos e a formação do precipitado hidróxido de ferro. Na situação emergente, há uma geração menor de radicais hidroxila devido uma menor presença de íons ferro livre, e o potencial de oxidação destes radicais diminui com aumento de pH e auto decomposição de  $H_2O_2$  é acelerada em faixas altas de pH (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2013).

Há uma diminuição na eficiência de degradação a valores de pH muito baixos, pois existem espécies complexas de ferro [Fe  $(H_2O)_6$ ]<sup>2+</sup> que reagem mais lentamente com peróxido de hidrogênio do que outras espécies. Além disso, o peróxido de hidrogênio se solvatado na presença de alta concentração de íons de H<sup>+</sup> podem formar íon oxônio estável [H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> que tornam o peróxido de hidrogênio mais estável e reduz a sua reatividade com os íons ferrosos. Portanto, a eficiência do processo de Fenton de degradar compostos orgânicos é reduzida tanto em pH alto como em pH baixo. Assim, um adequado controle de pH aumenta a eficiência do processo (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2013).

Normalmente, a taxa de degradação aumenta com o aumento da concentração de íons ferrosos. No entanto, o grau de aumento é, por vezes, ineficiente acima de uma determinada concentração de íons ferroso. Além disso, um enorme aumento na concentração de íons ferrosos irá levar a um aumento na quantidade não utilizada de sais de ferro, o que irá contribuir para um aumento do teor de sólidos dissolvidos totais da corrente de efluente, (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2013).

A concentração de peróxido de hidrogênio tem um papel crucial para decidir a eficiência global do processo de degradação. Normalmente, tem-se observado que a porcentagem da degradação de poluentes aumenta com um aumento na concentração de peróxido de hidrogênio. No entanto, cuidados devem ser tomados ao selecionar a dose oxidante operacional.

A parte não utilizada de peróxido de hidrogênio durante o processo Fenton contribui para degradação de compostos orgânicos (DCO) e, por conseguinte, uma quantidade em excesso não é recomendada. Além disso, a presença de peróxido de hidrogênio é prejudicial a muitos organismos e irá afetar a eficiência global de degradação significativa, onde a oxidação de Fenton é utilizado como um pré-tratamento de oxidação biológica. Outro efeito negativo de peróxido de hidrogênio é a eliminação de radicais hidroxilo gerados, o que ocorre em grandes quantidades de peróxido de hidrogênio (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2013). Os estudos que representa efeito da temperatura sobre a taxa de

43

degradação são limitados, e as condições ambientais podem ser usadas com segurança com uma boa eficiência (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2013).

A reação de Fenton tem um curto tempo de reação entre os processos oxidativos avançados, outra vantagem é que não é necesário uma energia de entrada para ativar o peróxido de hidrogênio, oferecendo assim um custo eficaz de fonte de radicais hidroxila utilizando reagentes fáceis de manusear. A pricipal vantagem do processo Fenton é que não é necessário aparelhos complicados e sistemas pressurizados para o processo de oxidação, ferro e peróxido de hidrogêneo são econômicos e não tóxicos. As várias limitações podem dificultar o uso de Fenton convencional em aplicação comercial, uma vez que quando contaminantes alvos em águas residuais estão em níveis elevados, devido a este fator os tratamentos exigem um aumento proporcional na concentração de ambos os reagentes de Fenton para uma profunda mineralização dos compostos, aumentando assim os custos operacionais. Transporte e manuseio de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrado é comercialmente muito dificil. A oxidação pelo processo Fenton não é aplicável para soluções alcalinas ou lamas com fortes capacidades tamponantes. A regeneração do catalisador é impossível e exige estreita faixa de pH (NIDHEESH et al., 2013).

#### 3.6.5. Processo Fenton Heterogêneo

Em catálise heterogênea, o ferro é estabilizado no interior do espaço intercalar da estrutura do catalisador e pode efetivamente produzir radicais hidroxila a partir da oxidação de peróxido de hidrogênio de forma efetiva em uma ampla faixa de pH com valores não controlados sem precipitações de hidróxidos de ferro (POURAN et al., 2014). Vários catalisadores heterogêneos têm sido empregados em reações de Fenton, tais como materiais porosos como argila, ferro contendo zeólitas, e minerais de ferro. Há um extenso estudo sobre a utilização de óxidos de ferro em formas puras ou estruturalmente modificadas. Os óxidos de ferro são minerais abundantemente disponíveis presentes na crosta terrestre. Dos dezesseis óxidos de ferro conhecidos e hidróxidos, a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), goethita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), maghemita ( $\gamma$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são amplamente utilizados em processos de catálise heterogênea e têm sido alternativas atraentes para a remediação de solo, águas subterrâneas e de águas residuais poluídos (POURAN et al., 2014). Diferentes características físico-químicas destes óxidos os tornam mais ou menos favorável para as reações oxidativas, dentre estas características a área da superficíe, o tamanho e o volume dos poros, e a estrutura cristalina tem efeito sobre suas atividades catalíticas (POURAN et al., 2014).

O teor de íons Fe<sup>2+</sup> na estrutura do catalisador é influente nos sistema de oxidação Fenton, estes catalisadores sólidos quando presentes apresentam um poderoso potencial de degradação de poluentes recalcitrantes, como corantes e compostos fenólicos (POURAN et al., 2014). Os processos de catálise heterogênea está cada dia mais substituindo os processos homogêneos e em algumas aplicações tecnológicas particulamente para remediação ambiental, uma das vantagens é que espécies sólidas são mais fáceis de serem removidas do meio reacional.

As reações de Fenton heterogêneo e homogêneo ocorrem em processos semelhantes, o óxido de ferro ativa o  $H_2O_2$  para gerar radicais •OH, que pode oxidar completamente compostos orgânicos presentes no meio aquoso (REZENDE et al., 2012; GUIMARÃES et al., 2008). No processo Fenton homogêneo as alterações químicas que ocorrem são exclusivamente dependente da natureza das interações entre as substâncias que reagem entre os reagentes de fenton e os compostos para serem degradados.

Já no processo fenton heterogêneo ocorrem alterações físicas e químicas na superficíe do catalisador nos sítios ativos onde há transferência limitada de massa de moléculas do reagente quando adsorvidas na superficíe do catalisador, no final da reação, as moléculas de produto são dessorvidas e deixa os sítios ativos disponíveis para um novo conjunto de moléculas de reagentes para se ligar a superficíe e reagir, estas etapas faz com que as características das superficíe e da estrutura de poros se tornem importantes, uma vez que estes irão afetar fortemente o catalisador quanto a cinética eficiência e estabilidade em sua atividade catalítica na reação tipo Fenton. Ao considerar a um sólido de fase heterogênea, a sua densidade, o volume de poros, distribuição do tamanho de poros, a porosidade e a área de superfície tornam-se fatores importantes que têm de ser tomadas em consideração para aceder à reação. Baseado em IUPAC, tamanho dos poros são classificados em três regimes: microporosos (< 2 nm), mesoporosos (entre 2 e 50 nm), macroporosos (> 50 nm). Para reação heterogênea Fenton, muitos pesquisadores revelaram que a estrutura mesoporosa é preferível para degradação de corantes artificiais. Resumidamente, a superfície sólida pode ser concebida ou modificada para conferir uma maior atividade, seletividade e uma vida mais longa do catalisador.

No processo Fenton homogêneo os sítios podem ser ativados por Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>, já os locais ativos em processo Fenton heterogêneos a superficíe de íons de ferro existente em múltiplas formas [Fe (OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Fe (H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, [Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>, policátions de Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\alpha$ -FeOOH. As principais características do sistema Fenton homogêneo são as suas

condições de reagentes, ou seja,  $[Fe^{2+}]$ ,  $[Fe^{3+}]$ ,  $[H_2O_2]$  e as características de reação (pH e da concentração de constituintes orgânicos e inorgânicos).

O sistema Fenton homogêneo foi sabiamente aplicado em efluentes industriais reais, tais como a indústria química para a remoção de pesticidas no sul da Polônia, El-Nasr indústria farmacêutica para a remoção do antibiótico no Sudeste do Cairo, curtume estação de tratamento industrial no Brasil, Rio Damodar contém os vários efluentes industriais recalcitrantes na Índia, e com a aplicação de processos Fenton, resultaram na redução significativa de toxicidade, a melhoria da biodegradabilidade, cor, DQO, DBO, SST, graxa e óleo de remoção de odores, no entanto, o processo Fenton homogêneo se torna complicado porque envolve a adição de um pós-tratamento para neutralizar o pH antes liberado, além das várias limitações que o acompanha como: o custo operacional para estação de tratamento, tornou se caro devido o alto consumo de peróxido de hidrogênio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o custo representa uma grande bareira em países que não são ricos. Outras limitações como a formação de lodos por causa do processo de pós-tratamento, limitada faixa de pH no manuseio das reações (pH entre 2,5 – 3,5), limpador de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, elevadas perdas de ferro ao meio ambiente, e a dificuldade da recuperação de íons ferro já que águas residuais não podem ser descarregadas com íons ferro acima dos limites da União Européia (< 2 ppm).

Diante dos fatos relatados os catalisadores heterogêneos são mais fáceis de separar a partir de produtos líquidos, eles são corrosivos e ambientalmente benignos. Eles podem diminuir a concentração final de íons ferro em conjunto após o tratamento, assim, com o auxílio de radiação UV, os complexos de Fe<sup>3+</sup> formados podem ser destruídos, permitindo íons Fe<sup>3+</sup> a participar no ciclo catalítico Fenton.

Catalisador usado em Fenton tradicional é difícil de ser recuperado e reutilizado, conduzindo a um desperdício de reagentes. O processo Fenton Heterogênio utilizando catalisador sólido, é uma alternativa promissora para resolver ou minimizar os problemas do Fenton tradicional, (WANG et al., 2014) Uma razão importante para isto é que as espécies sólidas são mais fáceis de serem removidas do meio de reação. Compreender os mecanismos de oxidação química é uma das questões mais relevantes, a fim de planejar tratamentos químicos racionais de compostos orgânicos em águas residuais e, numa visão mais ampla, um passo fundamental na concepção de novos processos tecnológicos eficientes e de baixo custo para a remediação ambiental, progressivamente em larga escala em suas aplicações. (GUIMARAES et al., 2007).

# 3.7. Óxidos de Ferro

#### 3.7.1. Magnetita

A magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) é um mineral ferrimagnético que contém ferro em dois estados de oxidação, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. É uma fonte importante minério de ferro, que é um óxido de ferro misto com FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentando estrutura semelhante à montmorilonita, de espinélio invertida, com os íons O<sup>2-</sup> coordenados tanto a íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, nos interstícios octaédricos, quanto a íons Fe<sup>3+</sup> em interstícios tetraédricos. Como os íons Fe<sup>3+</sup> são divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas, não existe momento magnético resultante de presença destes íons (OLIVEIRA et al., 2013).

Entretanto, todos os íons  $Fe^{2+}$  residem nos interstícios octaédricos, sendo estes íons responsáveis pela magnetização de saturação ou, ainda, pelo comportamento magnético do material, (POURAM et al., 2014).

A magnetita apresenta importantes características para uso em reações do tipo Fenton, pois o espinélio contém íons  $Fe^{2+}$ , que tem importante papel como doador de elétrons para iniciar a reação Fenton. Além disso, os sítios octaédricos na estrutura da magnetita podem acomodar os íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  e, por isso, o  $Fe^{2+}$  pode ser facilmente oxidado de forma reversiva (COSTA et al. 2008,).

Segundo (POURAM et al., 2014), a magnetica é um óxido de ferro que ganhou destaque no processo Fenton devido as seguintes características: é o óxido de ferro mais abundante com espécies Fe II em sua estrutura, o que aumenta a produção de radicais hidroxila através da reação Fenton, a presença de a maior parte de locais octaédricos na sua estrutura é na superficíe do cristal onde ocorre a atividade catalítica devido principalmente aos cátions que se encontram nos locais octaédricos. A magnetita tem propriedades magnéticas o que facilita a separação de seus catalisadores do sistema da reação. A produção de sistemas mais ativos através da modificação das propriedades físico-químicas da magnetita, por substituição isoestrutural de ferro por diferentes metais de transição. Em comparação com outros óxidos de ferro a magnetita apresenta uma maior velocidade de dissolução, e consequentemente uma maior mobilidade dos elétrons devido a sua estrutura espinélio. A Figura 19 representa a estrutura cristalina para a magnetita.



Figura 19: Estrutura cristalina da Magnetita. Fonte: OLIVEIRA, 2013.

# 3.7.2. Hematita

A hematita é o óxido de ferro conhecido há mais tempo pelo homem e está presente em rochas e no solo. Sua cor é vermelho sangue, de onde se origina o nome (do grego haima = sangue). O óxido, de fórmula  $Fe_2O_3$ , consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por  $Fe^{3+}$  e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros. Ela é extremamente estável e muitas vezes é a última etapa na transformação de outros óxidos de ferro, devido a suas propriedades semicondutoras ela tem sido estudada em reações fotocatalíticas, (OLIVEIRA et al., 2013). A Figura 20 representa a estrutura cristalina da hematita.





# 3.7.3. Maghemita

A estrutura da maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é muito similar à da magnetita (estrutura cúbica de espinélio), porém a principal diferença é a presença de Fe<sup>3+</sup> como o único cátion na estrutura. Cada célula unitária (cúbica) contém uma média de 32 íons O<sup>2-</sup>, 21,33 íons Fe<sup>3+</sup> e 2,66 vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos. As vacâncias estão localizadas apenas nos sítios octaédricos. A maghemita é um óxido ferrimagnético à temperatura ambiente e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho de partículas e dos efeitos de superfície. Partículas maiores que 10 nm são magnéticas à temperatura ambiente, enquanto partículas menores são superparamagnéticas. Processos Fenton e foto-Fenton aplicados na presença de óxidos e oxidróxidos de ferro têm sido abundantemente relatados na literatura recente, principalmente em estudos de degradação envolvendo espécies de relevância ambiental (ex. corantes têxteis), (OLIVEIRA et al., 2013). A Figura 21 representa a estrutura cristalina da Maghemita

Figura 21: Fórmula cristalina da Maghemita. Fonte: OLIVEIRA, 2013.



# 3.7.4. Goethita

A goethita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é um mineral antiferromagnético do grupo dos oxidróxidos de ferro. Possui uma estrutura ortorrômbica com cada íon Fe<sup>3+</sup> coordenado com três íons O<sup>2-</sup> e três íons OH, formando octaedros. É um dos óxidos de ferro mais estáveis à temperatura ambiente. Entretanto, quando aquecida em temperaturas superiores a 200 °C, sofre desidroxilação para formar hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

A goethita é o tipo de mineral de ferro mais difundido em sistemas naturais. Este óxido é normalmente encontrado na natureza como partículas de tamanho pequeno, influenciando o transporte e o destino dos numerosos íons e espécies aquosas. Assim, seu comportamento superficial tem sido amplamente investigado para um considerável número de adsorbatos iônicos ambientalmente relevantes. A goethita natural contém impurezas de diferentes tipos de cátions metálicos, como Al<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, incorporados em sua estrutura. Estas impurezas têm um impacto significativo sobre as propriedades da superfície da goethita e, por isso, muitos pesquisadores têm estudado a associação de goethita com outros elementos análogos sintéticos.

A goethita possui uma estrutura menos compacta que outros óxidos de ferro, como a magnetita ou hematita que são óxidos comumente empregados nessas reações. Isso faz com que a substituição isomórfica na estrutura da goethita seja mais favorável, o que contribui para um considerável aumento na atividade catalítica em sistemas do tipo Fenton heterogêneo (OLIVEIRA et al., 2013).

Segundo (POURAM et al., 2014) a Goethita é um óxido de ferro usado como catalisador para degradação de compostos orgânicos por reações tipo Fenton, devido a sua capacidade de operação em uma ampla faixa de pH, o seu desempenho positivo com a luz do sol, pela sua maior estabilidade termodinâmica, ter baixo custo e ser ambientalmente amigável. A formula cristalina da goethita está ilustrada na Figura 22.



Figura 22: Fórmula Cristalina da Goethita. Fonte: OLIVEIRA, 2013.

# 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.

Tabela 3: Reagentes e gases utilizados.

Reagentes e gases utilizados	Procedência
Cloreto de ferro (III) hexahidratado P. A.	Quimis
Hidróxido de Sódio P. A.	Synth
Ácido nítrico P.A	Quimis
Ácido clorídrico P.A	Quimis
Peróxido de Hidrogênio P.A.	Merck
Carbonato de sódio P.A.	Quimis
Alumina Comercial	Fluka
Mistura Padrão 15% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	White Martins
N <sub>2</sub> 99,8 %	White Martins

# 4.2. Obtenção dos catalisadores

### 4.2.1. Síntese do óxido de ferro mássico

O óxido de ferro mássico foi produzido pelo método de co-precipitação em meio aquoso. Pesou-se 14 gramas de cloreto de ferro (III) hexahidratado (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) e transferiuse para um béquer contendo 50 ml de água (H<sub>2</sub>O) destilada, após a homogeneização foram acrescentados 2 ml de ácido clorídrico (HCl) concentrado. À solução resultante adicionou-se 500 ml de hidróxido de sódio (NaOH) 1,5 mol.L<sup>-1</sup>, 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 quatro vezes e seco em estufa a 100 °C por 12 h. O hidróxido seco foi dividido em três porções que foram calcinadas em mufla com temperatura programada por 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Cada porção foi calcinada em uma determinada temperatura: 300, 500 e 600 °C.

# 4.2.2. Síntese do óxido de ferro suportado

Na obtenção do material suportado, usou-se alumina comercial como suporte após tratamento térmico de 3 h a 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. A alumina foi impregnada com uma solução de cloreto de ferro (III) hexahidratado (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) com

concentração adequada para a obtenção de material com 15, 30 e 45% (m/m) de ferro. O suporte foi pesado e a massa transferida para um béquer contendo a solução de cloreto de ferro (III) hexahidratado (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) previamente preparada. A mistura ficou sob agitação magnética por 30 min à temperatura ambiente, após esse período, os materiais ficaram em repouso por 24 h. Após a impregnação, o sólido foi seco em estufa a 120 °C por 12 h e calcinado ao ar, a 500 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

# 4.3. Descrição das amostras

A descrição das amostras sintetizadas está destacada na Tabela 4.

Tabela 4: Descrição das amostras sintetizadas.

Amostras	Descrição
F300	Óxido de ferro calcinado a 300 °C.
F500	Óxido de ferro calcinado a 500 °C.
F600	Óxido de ferro calcinado a 600 °C.
FA15	Óxido de ferro suportado em alumina com 15% de Fe.
FA30	Óxido de ferro suportado em alumina com 30% de Fe.
FA45	Óxido de ferro suportado em alumina com 45% de Fe.

# 4.3.1. Caracterização dos Materiais

# 4.3.2. Composição Química: Quantificação do Ferro

Na quantificação do ferro, 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<sup>-1</sup>) 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. Difração de raios X (DRX)

As análises por difração de raios X foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda$ =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 16), que relaciona os ângulos,  $\Theta$  (teta), nos quais ocorre interferência construtiva para raios X de comprimento de onda  $\lambda$ , com o espaçamento d, das camadas de átomos da amostra (ATKINS & JONES, 2012) 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).

$$2d \, sen \, \Theta = \lambda \tag{16}$$

# 4.4.1. Caracterização Textural: área específica (BET), volume de poros, tamanho de poros 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<sup>-1</sup>, sob fluxo de nitrogênio (60 mL.min<sup>-1</sup>) 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 específica foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando os dados de adsorção.

#### 4.4.2. Redução Termoprogramada por Hidrogênio (H<sub>2</sub> - TPR)

Com o objetivo de obter os perfis de redução dos sólidos, foram realizados experimentos de redução termoprogramada, utilizando-se um equipamento Micromeritics TPD/TPR 2900 Analyser. Cerca de 0,25 g da amostra foi pesada e acondicionada em uma cela de quartzo, que foi conectada ao equipamento. A amostra foi submetida a um pré-tratamento para eliminar as impurezas e umidade. Em seguida foi aquecida a uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> sob fluxo de nitrogênio (50 mL.min<sup>-1</sup>) até atingir 160 °C, permanecendo nessa temperatura por 30 min. Ao fim desse processo, o nitrogênio foi substituído por uma mistura de análise composta por 5 % de hidrogênio em nitrogênio e esperou-se que a linha de base se estabilizasse. Foi preparada uma mistura de acetona e nitrogênio líquido e esta colocada no *trap*. Foi iniciado o aquecimento da amostra até 1000 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo da mistura de (60 mL.min<sup>-1</sup>).

# 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.

# 4.5.1. Avaliação Catalítica

Os catalisadores 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  $(1,65 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1})$  em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (8,25 × 10<sup>-3</sup> 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 a temperatura e pressão ambiente. Em cada intervalo de tempo previsto, foram adicionados 100  $\mu$ L de uma solução aquosa saturada de Sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) 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 17.

Conversão (%) = 
$$(A_0 - A/A_0) \times 100$$
 (17)

 $A_0 =$  valor de absorbância no tempo zero;

A = valor de absorbância no tempo t.

#### 5. Resultados e Discussão

# 5.1. Difração de Raios X

Os resultados de difração de raios X para os sólidos mássicos e suportados estão destacados nas Figuras 24 e 25 respectivamente.

Considerando o difratograma de raios x da amostra de alumina utilizada como suporte, notaram-se picos de difração próximos de  $(2\theta = 75^{\circ}, 67^{\circ}, 46^{\circ}, 37, 5^{\circ} e 35^{\circ})$  que são típicos da  $\gamma$ -alumina. O difratograma da alumina (Figura 23) evidenciou muitos picos de baixa intensidade devido a sua baixa cristalinidade (KITANO *et al.*, 2013; MITRAN *et al.*, 2013). Os valores da distância interplanar para alumina estão descritos na Tabela 5.

Ficha JCPDS 2000	Distância interplanar
10-0425	( <b>d</b> )
4,56	2,50
2,39	2,39
1,97	1,97
1,52	1,26
1,39	1,39

Tabela 5: Valores da distância interplanar para alumina (γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



Figura 23: Difratograma de raios X da alumina.

Todos os sólidos mássicos exibiram linhas de difração em valores de 2θ iguais a 24,8; 33,6; 35,8; 41,0; 50,0 ; 54,3; 57,6; 62,0; 64,5; 69,6 e 72,0 (JCPDS 2000), referentes à 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 da distância interplanar para os catalisadores estão descritos na Tabela 6.

FICHA JCPDS	FICHA JCPDS	DISTÂNCIA INTERPLANAR		LANAR
87-2334	87-1166		( <b>d</b> )	
MAGNETITA	HEMATITA	AMOSTRA	AMOSTRA	AMOSTRA
Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F300	F500	F600
2,96	2,69	3,58	3,58	3,58
2,53	2,51	2,66	2,66	2,66
2,42	2,29	2,5	2,5	2,5
2,09	2,20	2,19	2,19	2,19
1,92	2,07	1,82	1,82	1,82
1,71	1,84	1,68	1,68	1,68
1,61	1,69	1,59	1,59	1,59
1,48	1,48	1.49	1.49	1.49

Tabela 6: Valores da distância interplanar para catalisadores mássicos F300, F500 eF600.

1,32	1,44	1,44	1,44
	1,34	1,34	1,34
	1,31	1,31	1,31

# Figura 24: Difratograma de Raios X das amostras F300 (a), F500 (b) e F600 (c).



(a)



(b)



# (c)

A partir dos difratogramas dos materiais suportados verificou-se que esses sólidos exibiram reflexões referentes à alumina e reflexões referentes à hematita sugerindo que a estrutura cristalina de cada óxido não foi alterada em grande extensão indicando que não ocorreu a formação de uma única fase cristalina e sim a coexistência de fases cristalina características dos dois óxidos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Os valores da distância interplanar para os catalisadores suportados estão descritos na Tabela 7.

Ficha JCPDS 87-2334	Ficha JCPDS 87-1166	DISTANCIA INTERPLANAR (d)		
		FA15	FA30	FA45
2,96	2,69	3,7	3,7	3,7
2,53	2,51	2,7	2,7	2,7
2,42	2,29	2,1	2,1	2,1
2,09	2,20	1,93	1,93	1,93
1,92	2,07	1,85	1,85	1,85
1,71	1,84	1,47	1,47	1,47

Tabela 07: Valores da	distância interplanar do	s catalisadores	suportados e	m alumina
FA15, FA30 e FA45.				

1,61	1,69	1,45	1,45	1,45
1,48	1,48	1,39	1,39	1,39
1,32		1,34	1,34	1,34
		1,29	1,29	1,29

Figura 25: Difratograma de Raios X das amostras FA15 (a), FA30 (b) e FA45 (c).











(c)

# 5.2. Caracterização Textural: Área Específica (BET), Volume de Poros, Tamanho de Poros e Diâmetro Médio das Partículas.

Considerando as propriedades texturais destacadas na Tabela 8 constatou-se que a rota de síntese utilizada para produzir os materiais teve efeito significativo sobre as referidas propriedades.

Tabela 8: Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ ), volume dos poros ( $V_P$ ), tamanho dos poros
(T <sub>P</sub> ) e diâmetro médio das partículas (D <sub>P</sub> ) das amostras (F300, F500, F600, FA15, FA30,
FA45).

Amostras	$S_{BET} (m^2/g)$	$V_P (cm^3/g)$	T <sub>P</sub> (nm)	D <sub>P</sub> (nm)
F300	101,07	0,257	10,19	59,36
F500	49,74	0,240	19,30	120,62
F600	93,38	0,409	17,52	64,25
$Al_2O_3$	169,72	0,228	8,35	40,12
FA15	204, 21	0,349	9,50	40,78
FA30	137, 32	0,305	8,90	43,69
FA45	124,06	0,278	8,97	48,36

Considerando os resultados das propriedades texturais dos sólidos mássicos, notou-se que não houve um comportamento regular entre as amostras com o aumento da temperatura. Verificou-se a diminuição da área ao comparar a amostra F300 e F500, por outro lado, a amostra F600 não seguiu a tendência esperada e apresentou melhores valores dos parâmetros avaliados. Os materiais produzidos exibiram valores de área superficial específica interessante considerando que a hematita produzida pelo método de precipitação, apresenta normalmente baixos valores de área superficial na faixa de 20 à 30 m<sup>2</sup>/g.

Os materiais suportados (FA15, FA30 e FA45) evidenciaram área superficial especifica mais elevada que a apresentada pelo sólido mássico calcinado na mesma temperatura (F500). A alumina apresentou área de 169,72 m<sup>2</sup>/g e a deposição de 15% de levou à produção de um material suportado com maior área que a alumina. Por outro lado, o aumento da proporção de ferro levou à formação de materiais suportados com área superficial específica menor que a da alumina.

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 na Tabela 8 em que se observa uma variação de tamanho de poros na faixa de 8,9 a 19,3 nm.

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. Tal interesse é devido às características texturais diferenciadas desses materiais, como elevada área superficial específica, tamanho controlado de poros e facilidade de funcionalização (LYU et al., 2004 e DUAN et al., 2008).

# 5.3. Redução Termoprogramada por Hidrogênio (H<sub>2</sub> - TPR)

Os resultados de redução termoprogramada para os catalisadores mássicos e suportados estão destacados nas Figuras 26 e 27 respectivamente.

Considerando os perfis de redução dos sólidos mássicos, notou-se que tais materiais exibiram três picos de redução: o primeiro em torno de 450 °C, o segundo em temperatura próxima a 590 °C e o terceiro em torno de 780 °C. A partir dos difratogramas de raios X obtidos para esses materiais verificou-se a presença da hematita como única fase de óxido de ferro presente, dessa forma, pode-se inferir que os eventos de redução estão relacionados á redução da hematita para ferro metálico de acordo com as etapas destacadas nas Equações 18 a 20.

$$3 \operatorname{Fe}_2 O_{3(s)} + H_{2(g)} \rightarrow 2 \operatorname{Fe}_3 O_{4(s)} + H_2 O(l) \qquad T = 450 \,^{\circ}\mathrm{C}$$
(18)

$$\operatorname{Fe_3O_4(s)} + \operatorname{H_2(g)} \rightarrow \operatorname{3FeO}(s) + \operatorname{H_2O}(l) \qquad T = 590 \,^{\circ}\mathrm{C}$$
<sup>(19)</sup>

FeO (s) +  $H_{2(g)} \rightarrow Fe(s) + H_2O(l)$  T= 780 °C (20)

Figura 26: Perfis de TPR das amostras F300 (a), F500 (b) e F600 (c).



(a)



(b)



Figura 27: Perfis de TPR das amostras FA15 (a), FA30 (b) e FA45 (c).



(a)



(b)



Os óxidos de ferro suportados FA15, FA30 e FA45 apresentaram quatro picos de redução, o primeiro foi exibido em temperatura próxima a 450 °C, o segundo em torno de 540 °C, o terceiro ocorreu a aproximadamente 680 °C e um quarto pico surgiu provavelmente como um desdobramento do terceiro devido a uma forte interação entre as espécies de ferro e

o suporte, sugerindo que algumas espécies necessitaram de temperatura mais elevada para se reduzir a ferro metálico.

O primeiro pico pode ser relacionado à redução da hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para produzir magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), os demais picos podem ser atribuídos à redução da magnetita e formação do ferro metálico por meio da formação da fase FeO de acordo com as reações Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $\rightarrow$ FeO $\rightarrow$ Fe<sup>0</sup> destacadas nas Equações 18, 19 e 20 (CASTRO et al., 2009; COSTA et al., 2008).

# 5.4. Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas para avaliação da morfologia, homogeneidade e tamanho das partículas dos materiais sintetizados. A partir das melhores imagens obtidas, verificou-se em todas as micrografias, a presença de partículas com tamanhos e formas variadas. As micrografias dos materiais mássicos e suportados estão ilustradas nas Figuras 28 e 29 respectivamente.

De acordo com as imagens dos sólidos mássicos, notou-se a presença de pequenos agregados para todas as amostras. Contudo, é interessante observar que a temperatura de calcinação modificou significativamente a morfologia.

Nos materiais suportados notou-se que a superfície das partículas da alumina ficou recoberta de forma heterogênea por aglomerados de característica esponjosa que pode ser atribuído a deposição do óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que foi identificado nos difratogramas de raios X. Contudo, observa-se que os diferentes teores de óxidos de ferro depositado na superfície do suporte promoveram diferentes texturas nos sólidos produzidos. As imagens obtidas estão também de acordo com os resultados de caracterização textural em que foi possível observar que a presença e o aumento do teor de ferro promoveu a diminuição da área superficial específica em decorrência do aumento do tamanho médio das partículas.

Figura 28: Micrografia para os compósitos de ferro F300 (a), F500 (b) e F600 (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 29: Micrografias dos materiais suportados FA15 (a), FA30 (b) e FA45 (c).



(a)



(b)



(c)

# 5.5. Resultados da degradação do azul de metileno

Os resultados obtidos na degradação do corante azul de metileno pelos materiais produzidos estão destacados nas Tabelas 9, 10 e 11 para os sólidos mássicos (F300, F500 e F600), representados pela Figura 30 enquanto os resultados dos materiais suportados estão descritos nas Tabelas 12, 13 e 14 (FA15, FA30 e FA45), representados na Figura 31. Notou-

se que todos os sólidos foram ativos na degradação do azul de metileno em meio aquoso e que o desempenho variou com a natureza do sólido (mássico ou suportado).

Verificou-se, numa tendência geral, que a degradação do corante foi mais rápida nos primeiros 15 min de reação e depois o processo foi aumentando lentamente. De acordo com (MALIK E SAHA, 2003), toda reação de degradação pode ser dividida em uma reação de duas etapas, a primeira etapa é mais rápida e ocorre no inicio do processo e a segunda etapa é mais lenta e segue até o sistema entrar em equilíbrio. Esse comportamento ocorre porque os íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>) reagem muito rapidamente com o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para produzir grande quantidade de radicais hidroxila que reagem rapidamente com o corante. Dessa forma, nos primeiros minutos, as moléculas do corante são decompostas rapidamente. Na sequencia da reação os íons férricos produzidos na primeira fase reagem com o peróxido de hidrogênio para produzir hidroperóxido (radicais HOO<sup>-</sup>), reproduzindo íons ferrosos que reagem com 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. O Fe<sup>3+</sup> tem atividade catalítica menor em relação às espécies Fe<sup>2+</sup> podendo formar complexos com os substratos alvo ou com seus intermediários de degradação que pode produzir oxidantes mais fracos do que o radical hidroxila. Portanto, a reação se torna lenta com o passar do tempo devido à lenta produção de Fe<sup>2+</sup> a partir de Fe<sup>3+</sup>, a reação mais lenta pode ser referida como a fase de íons Fe<sup>3+</sup> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Os resultados de desempenho catalítico dos catalisadores mássicos (F300, F500 e F600) demonstraram que esses materiais foram eficientes na degradação do azul de metileno em meio aquoso. A amostra F600 foi a mais ativa na descoloração do azul de metileno atingindo a remoção de 89,78% do corante.
Amostras	Tempo	Abs.	X	Conc. Final	%
	(min)			(ppm)	
	15	0,929	6,105263	6,105263158	44,50%
	30	0,923	6,067669	6,067669173	44,84%
E200	60	0,830	5,484962	5,484962406	50,14%
F300	120	0,556	3,76817	3,768170426	65,74%
	180	0,446	3,078947	3,078947368	72,01%
	240	0,3265	2,330201	2,330200501	78,82%

Tabela 9: Resultados da degradação do azul de metileno pela amostra F300.

Tabela 10: Resultados da degradação do azul de metileno pela amostra F500.

Amostras	Tempo	Abs.	X	Conc. Final	%
	(min)			(ppm)	
	15	1,044	6,825815	6,825814536	37,95%
	30	1,00	6,550125	6,550125313	40,45%
E500	60	0,87	5,735589	5,735588972	47,86%
F300	120	0,774	5,134085	5,134085213	53,33%
	180	0,573	3,874687	3,874686717	64,78%
	240	0,404	2,815789	2,815789474	74,40%

Tabela 11: Resultados da degradação do azul de metileno pela amostra F600.

Amostras	Tempo	Abs.	X	Conc. Final	%
	(min)			(ppm)	
	15	0,498	3,404762	3,404761905	69,05%
	30	0,469	3,223058	3,223057644	70,70%
E600	60	0,385	2,696742	2,696741855	75,48%
1'000	120	0,353	2,496241	2,496240602	77,31%
	180	0,216	1,637845	1,637844612	85,11%
	240	0,134	1,12406	1,12406015	89,78%

Figura 30: Gráfico representativo da remoção do corante AM pelas amostras (a) F300, (b) F500 e (c) F600.



Tabela 12: Resultado da degradação do azul de metileno pela amostra FA15.

Amostras	Tempo	oo Abs. X		Conc. Final	%
	(min)			(ppm)	
	15	1,445	9,338346	9,338345865	15,11%
	30	1,442	9,319549	9,319548872	15,28%
FA 15	60	1,314	8,517544	8,51754386	22,57%
I'A IJ	120	1,188	7,72807	7,728070175	29,74%
	180	1,039	6,794486	6,794486216	38,23%
	240	0,928	6,098997	6,098997494	44,55%

Tabela 13: Resultado da degradação do azul de metileno pela amostra FA30.

Amostras	Tempo	Abs.	X	Conc. Final	%
	(min)			(ppm)	
	15	1,524	9,833333	9,833333333	10,61%
	30	1,5	9,682957	9,682957393	11,97%
EA 20	60	1,42	9,181704	9,181704261	16,53%
FA 30	120	1,261	8,185464	8,185463659	25,59%
	180	1,112	7,25188	7,251879699	34,07%
	240	1,012	6,625313	6,625313283	39,77%

Amostras	Tempo	Abs.	X	Conc. Final	%
	(min)			(ppm)	
	15	1,552	10,00877	10,00877193	9,01%
	30	1,525	9,839599	9,839598997	10,55%
FA 45	60	1,519	9,802005	9,802005013	10,89%
FA 43	120	1,368	8,85589	8,855889724	19,49%
	180	1,33	8,617794	8,617794486	21,66%
	240	1,368	8,85589	8,855889724	19,49%

Tabela 14: Resultado da degradação do azul de metileno pela amostra FA45.

Figura 31: Gráfico representativo da remoção do corante AM pelas amostras (a) FA15, (b) FA30 e (c) FA45.



Considerando os materiais suportados verificou-se que essa série de catalisadores apresentou desempenho inferior quando comparada com o catalisador mássico F500. Pode-se sugerir que material suportado do tipo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Alumina é altamente estável dificultando a disponibilidade dos íons férricos para reação. Notou-se que o desempenho catalítico foi diminuindo com o aumento da concentração de ferro.

De acordo com KWAN & VOELKER (2003) e LIN & GUROL (1998), que estudaram a reação de Fenton heterogêneo utilizando óxidos de ferro como catalisador, as reações ocorrem pela adsorção e decomposição do peróxido de hidrogênio na superfície do catalisador e a taxa de produção de radicais hidroxila é proporcional à concentração de peróxido de hidrogênio e à área superficial do óxido de ferro.

É importante ressaltar que na ausência dos óxido de ferro mássico ou dos materiais suportados, 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.

A natureza do sólido (mássico ou suportado) foi uma variável importante na reação em estudo. Os sólidos mássicos foram mais eficientes que os suportados indicando que tais materiais tinham maior disponibilidade de sítios ativos para promover a formação do radical •OOH.

## 6. Conclusões

6.1. Foi possível obter sólidos baseados em óxido de ferro mássico utilizando o método de coprecipitação e sólidos suportado em alumina do tipo  $Fe_2O_3/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por meio da impregnação da alumina com solução de concentração adequada do cloreto de ferro (III) a partir da troca aniônica direta das espécies de ferro com os grupos hidroxila da superfície da alumina.

6.2. Os difratogramas de raios X indicaram a presença da hematita como única fase do óxido de ferro nos sólidos mássicos. Enquanto que nos sólidos suportados verificou-se a presença da gama alumina e da hematita como duas fases independentes sugerindo que a estrutura cristalina de cada óxido não foi alterada em grande extensão indicando que não ocorreu a formação de uma única fase cristalina e sim a coexistência de fases cristalina características dos dois óxidos ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

6.3. Verificou-se que, de uma maneira geral, os materiais apresentaram elevados valores de área superficial especifica levando-se em consideração a natureza dos sólidos e a elevada temperatura de calcinação.

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 (mássico ou suportado) foi uma variável importante na reação em estudo. Os sólidos mássicos foram mais eficientes que os suportados indicando que tais materiais tinham maior disponibilidade de sítios ativos ( $Fe^{2+}$ ) para promover a formação do radical •OOH.

6.5. Os sólidos mássicos à base de hematita 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.

## 7. Trabalhos Futuros

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

7.1. Síntese do óxido de ferro mássico utilizando diferentes precursores de ferro e 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 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

## 8. Referências

ADAK ASOK; BANDYOPADHYAY, MANAS; PAL, ANJALI. Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina. **Separation and Purification Technology** 44, p. 139–144. 2005.

ALVES, CLAYTON Q.; DAVID, JORGE M.; DAVID, JUCENI P.; BAHIA, MARCUS V.; AGUIAR, ROSANE M. Métodos para determinação de atividade antioxidante in vitro em substratos orgânicos. **Química Nova**, Vol. 33, N°. 10, p. 2202-2210, 2010.

ATKINS, PETER; JONES, LORETTA. Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5ª edição, Porto Alegre: Bookman, 2012. p. 874.

BABUPONNUSAMI, ARJUNAN; MUTHUKUMAR, KARUPPAN. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 1, p. 557-572. 2013.

BAIRD, COLLIN; CANN, MICHAEL. Química Ambiental 4<sup>a</sup> edição – Porto Alegre – Bookman, p. 2011.

BHARATHI, K. S.; RAMESH, S. T. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. **Appl Water Sci**, p. 3:773–790. 2013.

BRITO, JAILDES MARQUES; RANGEL, MARIA DO CARMO. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, vol. 31 nº. 1. P. 114 – 122, 2008.

CASTRO, CÍNTHIA S.; GUERREIRO, MÁRIO C.; OLIVEIRA, LUIZ C. A.; GONÇALVES, MARAÍSA. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Quimica Nova,** Vol. 32, N°. 6, p. 1561-1565, 2009.

COSTA, REGINA C.C.; LELIS, M.F.F.; OLIVEIRA, L.C.A.; FABRIS, J.D.; ARDISSON, J.D.; RIOS, R.R.V.A.; SILVA, LAGO C.N.; R.M. Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe3–xMxO4 (Fe, Co, Mn, Ni): The role of  $M^{2+}$  species on the reactivity to wards H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactions. Journal of Hazardous Materials B129 p. 171–178. 2006.

COSTA, REGINA C.C.; MOURA, FLÁVIA C.C.; ARDISSON, J.D.; FABRIS, J.D.; LAGO, R.M. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe0/Fe3O4 composites prepared by controlled reduction of iron oxides. **Applied Catalysis B: Environmental 83,** p. 131–139. 2008.

DOTTO, GUILHERME LUIZ; VIEIRA, MERY LUIZA GARCIA; GONÇALVES, JANAÍNA OLIVEIRA; PINTO, LUIZ ANTÔNIO DE ALMEIDA. Soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica **Quimica Nova**, vol. 34, nº. 07, p. 1193-1199, 2011.

DUAN, G.; LI, A.; YANG, X; LU, L.; WANG, X. Soft-template synthesis of  $ZrOC_2O_4$  nanocapsule with mesoporous core and microporous shell structure. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 116, p. 86-90, 2008.

DUTTA, KABITA; MUKHOPADHYAY, SUBRATA; BHATTACHARJEE, SEKHAR; CHAUDHURI, BASAB. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. **Journal of Hazardous Materials** B84, p. 57–71. 2001.

EL-DESOKYA, HANAA S.; GHONEIM, MOHAMED M.; EL-SHEIKH, RAGAA; ZIDAN, NAGLAA M. Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electro-generated Fenton's reagente. **Journal of Hazardous Materials** 175, p. 858–865. 2010.

FIORUCCI, ANTÔNIO ROGÉRIO; SOARES, MÁRLON HERBERT FLORA BARBOSA; CAVALHEIRO, ÉDER TADEU GOMES. Ácidos Orgânicos: dos primórdios da química experimental à sua presença em nosso cotidiano. **Química Nova na Escola**, nº 15, 2002.

GUARATINI, CLÁUDIA C. I.; ZANONI, MARIA VALNICE B. Corantes têxteis. **Química Nova.** Vol. 23, n° 1. SP, 2000.

GUIMARÃES, IARA R.; OLIVEIRA, LUIZ C.A.; QUEIROZ, PAULO F.; RAMALHO; TEODORICO C., PEREIRA MARCIO; FABRIS, JOSÉ D. ; ARDISSON, JOSÉ D. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. **Applied Catalysis A: General** 347, p. 89–93. 2008.

HSUEH, C.L.; HUANG Y.H.; CHEN; C.Y. Novel activated alumina-supported iron oxidecomposite as a heterogeneouscatalyst for photooxidative degradation of reactive black 5. Journal of Hazardous Materials B129, p. 228–233. 2006.

KHALED, AZZA; NEMR, AHMED EL; EL-SIKAILY, AMANY; ABDELWAHAB, OLA. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbono. **Desalination 238**, p. 210–232. 2009.

KITANO, T.; OKAZAKI, S.; SHISHIDO, T.; TERAMURA, K.; TANAKA, T.Brønsted acid generation of alumina-supported molybdenum oxide calcined at high temperatures: Characterization by acid-catalyzed reactions and spectroscopic methods. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 371, p. 21- 28, 2013.

KLAVARIOTI, MARIA; MANTZAVINOS, DIONISSIOS; KASSINOS, DESPO. Oxidation processes Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced. **Environment International 35**, p. 402–417. 2009.

KUNZ, AIRTON; PERALTA-ZAMORA, PATRICIO; MORAES, SANDRA GOMES DE; DURÁN, NELSON. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, Vol. 25, nº 1, p. 78-82, 2002.

KWAN, W. P.; VOLLKER, B. M. M; Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. Environ. Sci. Technol. 37, p. 1150-1158, 2003.

LI, ZHEN; SHENG, JIAYI; WANG, YAN; XU, YIMING. Enhanced photocatalytic activity and stability of alumina supported hematite for azo-dye degradation in aerated aqueous suspension. Journal of Hazardous Materials 254 – 255, p. 18–25. 2013.

80

LIN, S.S.; GUROL, M.D; Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. **Environ. Sci. Technol.,32**, p. 1417-1423, 1998.

LONGHINOTTI, ELISANE; FURLAN, LÍGIA; LARANJEIRA, MAURO C.M.; FÁVERE, VALFREDO T. DE; GONÇALVES, NORBERTO SANCHES. Adsorção de Azul de Metileno e Croconato Amarelo pelo Biopolímero Quitina. **Química Nova**, 19 (3), 1996.

LYU,Y.Y.; YI,S.H.; SHON, J.K.; CHANG,S.; PU, L.S.; LEE, S.Y.; 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, v. 126, p. 2310-2311, 2004.

MAHAPATRAA, KALYANI; RAMTEKEB, D.S.; PALIWALA, L.J. Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 95, p. 79–86. 2012.

MALIK, P.K. E SAHA, S.K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. **Separation and Purification Technology** 31, p. 241 a 250. 2003.

MEZOHEGYI, GERGO; ZEE, FRANK P. VAN DER; FONT, JOSEP; FORTUNY, AGUSTÍ; FABREGAT, AZAEL. To wards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbono. Journal of Environmental Management 102, p. 148 e 164. 2012.

MITRAN, G.; PAVEL, O.; MARCU, I. Molybdena–vanadia supported on alumina: Effective catalysts for the esterification reaction of acetic acid with n-butanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.370, p.104-110, 2013.

NIDHEESH, PUTHIYA VEETIL; GANDHIMATHI, RAJAN; RAMESH, SRIKRISHNAPERUMAL THANGA. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. **Environ Sci Pollut Res** 20, p. 2099–2132. 2013.

NOGUEIRA, RAQUEL F. PUPO, ALAM G. TROVÓ, MILADY RENATA A. DA SILVA E RICARDO D. VILLA. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, Vol. 30, nº. 2, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, LUIZ C. A; FABRIS, JOSÉ D; PEREIRA, MÁRCIO C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, Vol. 36, nº. 1, 123-130. 2013.

POURAN, SHIMA RAHIM; RAMAN, ABDUL AZIZ ABDUL; DAUD, WAN MOHD ASHRI WAN. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production** 64, p. 24-35. 2014.

RAFATULLAHA, MOHD.; SULAIMANA, OTHMAN; HASHIMA, ROKIAH; AHMADB, ANEES. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. Journal of Hazardous Materials 177, p. 70–80. 2010.

RAUF, M.A.; ASHRAF, S. SALMAN. Radiation induced degradation of dyes—An overview. Journal of Hazardous Materials 166, p. 6 – 16. 2009.

REZENDE, CARLOS C.; NETO, JONAS L.; SILVA, ADILSON C.; LIMA, VERÔNICA M.; PEREIRA, MÁRCIO C.; OLIVEIRA, LUIZ C.A. Synthesis and characterization of iron/niobium composites: Catalyst for dye wastewater treatments. **Catalysis Communications** 26, p. 209-213. 2012.

SOON, A.N.; HAMEED, B.H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination** 269, p. 1–16 13. 2011.

TIBURTIUS, ELAINE REGINA LOPES E PERALTA-ZAMORA, PATRICIO. Contaminação de águas por btxs e processos utilizados na remediação de sítios Contaminados. **Química Nova**, Vol. 27, N°. 3, p. 441-446. 2004.

82

WANG, LIANGGUI. Application of activated carbon derived from 'waste' bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Journal of Environmental Management 102, p. 79 e 87. 2012.

YUAN, SONGHU; GOU, NA; ALSHAWABKEH, AKRAM N.; GU, APRIL Z. Efficient degradation of contaminants of emerging concerns by a new electro-Fenton process with Ti/MMO cathode. **Chemosphere**, 93 p. 2796-2804. 2013.

ZHANG, SHU-JUAN; YU, HAN-QING; LI, QIAN-RONG. Radiolytic degradation of Acid Orange 7: A mechanistic study. **Chemosphere** 61, p. 1003–1011. 2005.

## Anexo 1

Resultados	da	análise	química	por	fluore	scência	de	raios	Х	dos	materiais	suportados	(FA15,
FA30 e FA	45)												

Amostras	%Fe (nominal)	% Fe (obtida) ±
		0,03
FA15	15	13,06
FA30	30	27,73
FA45	45	38,34