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

CRISTIANE DOS SANTOS SOARES

Desenvolvimento de catalisadores do tipo Fenton Heterogêneo para degradação de azo corantes

> ITAPETINGA-BA MAIO / 2019

CRISTIANE DOS SANTOS SOARES

Desenvolvimento de catalisadores do tipo Fenton Heterogêneo para degradação de azo corantes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Profa. Dra. Alexilda Oliveira de Souza

ITAPETINGA-BA MAIO / 2019

 S676d Soares, Cristiane dos Santos.
 Desenvolvimento de catalisadores do tipo Fenton Heterogêneo para degradação de azo corantes / Cristiane dos Santos Soares.- Jequié, 2019. 73f.

> (Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, sob orientação da Profa. Dra. Alexilda Oliveira de Souza)

1.Fenton heterogêneo 2.Azo corantes 3.Óxidos de ferro 4.Catalisadores I.Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia II.Título

CDD – 371

Rafaella Câncio Portela de Sousa - CRB 5/1710. Bibliotecária - UESB - Jequié

TERMO DE APROVAÇÃO

CRISTIANE DOS SANTOS SOARES

Desenvolvimento de catalisadores do tipo Fenton heterogêneo para degradação de azo corantes

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

COMISSÃO EXAMINADORA

plexifica Oliveria de souza

Profa. Dra. Alexilda Oliveira de Souza (UNICAMP, Campinas-SP, 2001) (Orientadora)

aroldo Jose dos Soute:

Prof. Dr. Haroldo José dos Santos (UFBA, Salvador - BA, 2017)

1 at

Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes (UFBA, Salvador - BA, 2011)

Dissertação aprovada pelo Colegiado do Curso de Pós-graduação em Química em <u>30</u> / <u>05</u> / <u>2019</u>

AGRADECIMENTOS

"Cada pessoa que passa em nossa vida, passa sozinha, é porque cada pessoa é única e nenhuma substitui a outra! Cada pessoa que passa em nossa vida passa sozinha e não nos deixa só porque deixa um pouco de si e leva um pouquinho de nós. Essa é a mais bela responsabilidade da vida e a prova de que as pessoas não se encontram por acaso". É com estas palavras do Charles Chaplin que inicio meus agradecimentos aqueles que fizeram e fazem parte da minha vida e que contribuíram para a realização deste trabalho.

Primeiramente agradeço à Deus por estar sempre presente em minha vida, guiando meus passos e concedendo saúde e forças para seguir adiante.

Aos meus pais Hélio e Zelita pelo apoio e carinho que sempre dedicaram a mim.

Aos meus irmãos Nilzete e Cleiton pelo incentivo e apoio psicológico nos momentos em que mais precisei.

À professora Alexilda pela confiança depositada, me proporcionando a oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa, onde tive a oportunidade de adquirir uma gama de conhecimentos, os quais contribuíram para meu enriquecimento profissional e pessoal e também pela sua orientação e dedicação concedida ao longo da pesquisa.

À senhora Eulália, Joelma e Sid por todo carinho e incentivo que tiveram comigo no período em que estive em Jequié.

Aos colegas do Laboratório de Catálise e Química de Materiais: Márcio, Marta e Fábio Welligton.

Aos amigos Henrique e Érica pelo apoio e também pela ajuda indispensável durante os experimentos.

À Naty pelos momentos de descontração e incentivo.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Química da UESB que com muita competência e paciência compartilharam conosco seus conhecimentos.

Ao professor Luiz Nieto pela colaboração e apoio com as medidas de microscopia eletrônica de varredura.

À Sirlene Barbosa pelo apoio com as medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001 pela bolsa concedida.

Enfim, a todos que torceram e que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

"Se a vida é nossa maior escola, façamos o possível para não passar um dia sequer sem aprender. Aprenda a valorizar o essencial, mais do que o superficial. Aceite e respeite a sua realidade. Sua história, seu caminho, isso é tudo que você tem. Entenda que as coisas são como são. Não por nossa culpa. Não por culpa de ninguém. Esse é apenas o fluxo. Pare de reclamar e aprenda a agradecer. Os conflitos não são castigos, é crescimento. Momentos em que somos incitados a olhar mais para dentro e refletir sobre tudo aquilo que temos cultivado e carregado em nosso coração. Aprenda que quando situações se repetem a vida quer nos ensinar lições importantes." Wandy Luz

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Estrutura planar do corante azul de metileno	07
Figura 3.2. Efeitos tóxicos do azul de metileno	08
Figura 3.3. Estrutura do corante violeta cristal	09
Figura 3.4. Estrutura cristalina da hematita	24
Figura 3.5. Estrutura cristalina da magnetita	25
Figura 3.6. Estrutura cristalina da maghemita	26
Figura 4.1 Representação esquemática da síntese do óxido de ferro	29
Figura 4.2. Aparato experimental utilizado nos estudos cinéticos	31
Figura 5.1. Difratogramas de raios X para as amostras calcinadas a 300 °C	33
Figura 5.2. Difratogramas de raios X para as amostras calcinadas a 500 °C	34
Figura 5.3. Espectros FTIR dos óxidos de ferro nas fases hematita, magn	netita e
maghemita	36
Figura 5.4. Espectros FTIR das amostras OF1-300, OF2-300 e	OF3-
300	38
Figura 5.5. Espectros FTIR entre 1000 e 400 cm ⁻¹ das amostras OF1-500,OF2	2-500 e
OF3-500	38
Figura 5.6. Espectros FTIR das amostras OF1-500, OF2-500 e O	F3-500
Figura 5.6. Espectros FTIR das amostras OF1-500, OF2-500 e O	F3-500
Figura 5.6. Espectros FTIR das amostras OF1-500, OF2-500 e OF Figura 5.7. Espectros FTIR entre 1000 e 400 cm ⁻¹ das amostras OF1-500, OF	F3-500 39 F2-500
Figura 5.6. Espectros FTIR das amostras OF1-500, OF2-500 e OF Figura 5.7. Espectros FTIR entre 1000 e 400 cm ⁻¹ das amostras OF1-500, OF e OF3-500	F3-500 39 F2-500 40
 Figura 5.6. Espectros FTIR das amostras OF1-500, OF2-500 e OF Figura 5.7. Espectros FTIR entre 1000 e 400 cm⁻¹ das amostras OF1-500, OF e OF3-500 Figura 5.8. Imagens de MEV das amostras OF1-300, OF2-300 e OF3-300 	F3-500 39 F2-500 40 41
 Figura 5.6. Espectros FTIR das amostras OF1-500, OF2-500 e OF Figura 5.7. Espectros FTIR entre 1000 e 400 cm⁻¹ das amostras OF1-500, OF e OF3-500 Figura 5.8. Imagens de MEV das amostras OF1-300, OF2-300 e OF3-300 Figura 5.9. Imagens de MEV das amostras OF1-500, OF2-500 e OF3-500 	F3-500 F3-500 F2-500 40 41 42
 Figura 5.6. Espectros FTIR das amostras OF1-500, OF2-500 e OF Figura 5.7. Espectros FTIR entre 1000 e 400 cm⁻¹ das amostras OF1-500, OF e OF3-500 Figura 5.8. Imagens de MEV das amostras OF1-300, OF2-300 e OF3-300 Figura 5.9. Imagens de MEV das amostras OF1-500, OF2-500 e OF3-500 Figura 5.10. Cinética de adsorção do AM dos sólidos calcinados a 300 °C 	F3-500 F3-500 F2-500 40 41 42 44
 Figura 5.6. Espectros FTIR das amostras OF1-500, OF2-500 e OF Figura 5.7. Espectros FTIR entre 1000 e 400 cm⁻¹ das amostras OF1-500, OF e OF3-500 Figura 5.8. Imagens de MEV das amostras OF1-300, OF2-300 e OF3-300 Figura 5.9. Imagens de MEV das amostras OF1-500, OF2-500 e OF3-500 Figura 5.10. Cinética de adsorção do AM dos sólidos calcinados a 300 °C Figura 5.11. Cinética de adsorção do VC dos sólidos calcinados a 300 °C 	F3-500 F3-500 F2-500 40 41 42 44 44
 Figura 5.6. Espectros FTIR das amostras OF1-500, OF2-500 e OF Figura 5.7. Espectros FTIR entre 1000 e 400 cm⁻¹ das amostras OF1-500, OF e OF3-500. Figura 5.8. Imagens de MEV das amostras OF1-300, OF2-300 e OF3-300 Figura 5.9. Imagens de MEV das amostras OF1-500, OF2-500 e OF3-500 Figura 5.10. Cinética de adsorção do AM dos sólidos calcinados a 300 °C Figura 5.12. Cinética de degradação do AM dos sólidos calcinados a 300 °C 	F3-500 F3-500 F2-500 40 41 42 44 44 45
 Figura 5.6. Espectros FTIR das amostras OF1-500, OF2-500 e OF Figura 5.7. Espectros FTIR entre 1000 e 400 cm⁻¹ das amostras OF1-500, OF e OF3-500 Figura 5.8. Imagens de MEV das amostras OF1-300, OF2-300 e OF3-300 Figura 5.9. Imagens de MEV das amostras OF1-500, OF2-500 e OF3-500 Figura 5.10. Cinética de adsorção do AM dos sólidos calcinados a 300 °C Figura 5.12. Cinética de degradação do AM dos sólidos calcinados a 300 °C Figura 5.13. Cinética de degradação do VC dos sólidos calcinados a 300 °C 	F3-500 F3-500 F2-500 40 41 42 44 44 45 46
 Figura 5.6. Espectros FTIR das amostras OF1-500, OF2-500 e OF Figura 5.7. Espectros FTIR entre 1000 e 400 cm⁻¹ das amostras OF1-500, OF e OF3-500 Figura 5.8. Imagens de MEV das amostras OF1-300, OF2-300 e OF3-300 Figura 5.9. Imagens de MEV das amostras OF1-500, OF2-500 e OF3-500 Figura 5.10. Cinética de adsorção do AM dos sólidos calcinados a 300 °C Figura 5.12. Cinética de degradação do AM dos sólidos calcinados a 300 °C Figura 5.13. Cinética de adsorção do VC dos sólidos calcinados a 300 °C Figura 5.14. Cinética de adsorção do AM dos sólidos calcinados a 300 °C 	F3-500 F3-500 F2-500 40 41 42 44 44 45 46 47
 Figura 5.6. Espectros FTIR das amostras OF1-500, OF2-500 e OF Figura 5.7. Espectros FTIR entre 1000 e 400 cm⁻¹ das amostras OF1-500, OF e OF3-500 Figura 5.8. Imagens de MEV das amostras OF1-300, OF2-300 e OF3-300 Figura 5.9. Imagens de MEV das amostras OF1-500, OF2-500 e OF3-500 Figura 5.10. Cinética de adsorção do AM dos sólidos calcinados a 300 °C Figura 5.12. Cinética de degradação do AM dos sólidos calcinados a 300 °C Figura 5.13. Cinética de degradação do VC dos sólidos calcinados a 300 °C Figura 5.14. Cinética de adsorção do VC dos sólidos calcinados a 300 °C Figura 5.15. Cinética de adsorção do VC dos sólidos calcinados a 500 °C 	F3-500 F3-500 F2-500 40 41 42 44 44 45 46 47 47
 Figura 5.6. Espectros FTIR das amostras OF1-500, OF2-500 e OF Figura 5.7. Espectros FTIR entre 1000 e 400 cm⁻¹ das amostras OF1-500, OF e OF3-500 Figura 5.8. Imagens de MEV das amostras OF1-300, OF2-300 e OF3-300 Figura 5.9. Imagens de MEV das amostras OF1-500, OF2-500 e OF3-500 Figura 5.10. Cinética de adsorção do AM dos sólidos calcinados a 300 °C Figura 5.12. Cinética de degradação do AM dos sólidos calcinados a 300 °C Figura 5.13. Cinética de adsorção do VC dos sólidos calcinados a 300 °C Figura 5.14. Cinética de adsorção do AM dos sólidos calcinados a 500 °C Figura 5.15. Cinética de adsorção do VC dos sólidos calcinados a 500 °C Figura 5.16. Cinética de degradação do AM dos sólidos calcinados a 500 °C 	F3-500 F3-500 F2-500 40 41 42 44 44 45 46 47 47 49

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.	Principais classes de corantes têxteis	06
Tabela 3.2.	Potenciais de alguns oxidantes comuns	15
Tabela 3.3.	Sistemas típicos de processos oxidativos avançados	18
Tabela 3.4.	Óxidos, hidróxidos e óxidos-hidróxidos de ferro	23
Tabela 4.1.	Reagentes utilizados	27
Tabela 4.2.	Nomenclatura e descrição das amostras	28
Tabela 5.1.	Distâncias interplanares das amostras OF1-300, OF2-300 e OF3-300.	33
Tabela 5.2.	Distâncias interplanares das amostras OF1-500, OF2-500 e OF3-500.	34
Tabela 5.3.	Tamanho médio de cristalitos das amostras	35
Tabela 5.4.	Atribuições das principais bandas identificadas nos espectros FTIR d	os
	materiais	36

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Á	Angstrom	
AM	Azul de metileno	
°C	Graus Celsius	
D	Distância interplanar	
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio	
DQO	Demanda Química de Oxigênio	
DRX	Difração de raios X	
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier,	
	do inglês Fourier Transform infrared spectroscopy	
LCQM	Laboratório de Catálise e Química de Materiais	
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
MF	Microfiltração	
NF	Nanofiltração	
NM	Nanômetro	
рН	Potencial hidrogeniônico	
POA	Processos Oxidativos Avançados	
PPM	Parte por milhão	
RO	Osmose reversa, do inglês Reverse Osmosis	
RPM	Rotação por minuto	
тос	Carbono Orgânico Total, do inglês Total Organic Carbon	
UF	Ultrafiltração	
UV	Ultravioleta	
VC	Violeta cristal	

Desenvolvimento de catalisadores do tipo Fenton Heterogêneo para degradação de azo corantes

Autora: Cristiane dos Santos Soares Orientadora: Profa. Dra. Alexilda Oliveira de Souza

Resumo: O crescimento das atividades industriais está associado à tendência crescente de geração de resíduos, os quais por diversas vezes são dispostos no meio ambiente sem o devido tratamento. Muitos métodos têm sido propostos, porém há muitas limitações associadas principalmente ao custo e à eficiência dos tratamentos. Os processos oxidativos avançados têm sido aplicados com grande eficácia na remediação das águas residuais e entre estes processos o Fenton heterogêneo tem se destacado. O presente trabalho foi realizado com o objetivo de sintetizar óxidos de ferro com diferentes características texturais e avaliar a potencialidade dos mesmos frente à degradação de corantes orgânicos (azul de metileno e violeta cristal), através do processo Fenton heterogêneo. Os materiais foram sintetizados pelo método solgel não hidrolítico, utilizando nitrato de ferro III como sal precursor de ferro. Foram preparados dois conjuntos de materiais, um calcinado a 300 °C e o outro a 500 °C. Na etapa de lavagem foram utilizados diferentes solventes (água destilada, acetato de amônio e álcool etílico). Os materiais foram caracterizados por DRX, FTIR e MEV. Foram obtidos materiais tendo como única fase a hematita e materiais com misturas de fases hematita e maghemita tendo a hematita como fase majoritária. A lavagem dos materias influenciou nas propriedades dos mesmos. Os precursores lavados com acetato de amônio levou a produção de materiais que apresentaram uma maior eficiência para adsorção do que para degradação. Os precursores lavados com água e álcool etílico levou a produção de óxidos que apresentaram estruturas cristalinas semelhantes e comportamento também semelhante nos estudos cinéticos. Os maiores percentuais de degradação foram obtidos para o corante violeta cristal, tanto para os materiais calcinados a 300 °C como para aqueles calcinados a 500 °C. Os sólidos calcinados a 500 °C exibiram maior eficiência na remoção de ambos corantes.

Palavras chave: Fenton heterogêneo, azo corantes, óxidos de ferro, catalisadores.

Development of Heterogeneous Fenton-type catalysts for the degradation of azo dyes

Author: Cristiane dos Santos Soares Advisor: Dr. Prof. Alexilda Oliveira de Souza

Abstract: The growth of industrial activities is associated with an increasing trend of waste generation, which is often disposed of in the environment without proper treatment. Many methods have been proposed, but there are many limitations – mainly associated with cost and efficiency of treatments. Advanced oxidative processes have been applied with great effectiveness in the remediation of waste water, amongst which the heterogeneous Fenton process has stood out. This paper was drawn up with the objective of synthesizing iron oxides with different textural characteristics and evaluating their potential against the degradation of organic dyes (methylene blue and crystal violet) through the heterogeneous Fenton process. The materials were synthesized by the non-hydrolytic sol-gel method, using iron (III) nitrate as the precursor of iron salt. Two sets of materials were prepared - one calcined at 300 °C and the other at 500 °C. Different solvents (distilled water, ammonium acetate and ethyl alcohol) were used in the washing step. The materials were characterized by XRD, FTIR and MEV. Materials were obtained whose single phase was hematite and materials with mixtures of hematite and maghemite phases, with hematite as the major component. Washing the materials influenced their properties. Precursors washed with ammonium acetate led to the production of materials that had a higher efficiency for adsorption than for degradation. Precursors washed with water and ethyl alcohol led to the production of oxides that showed similar crystal structures and behavior in kinetic studies. The highest degradation percentages were obtained for crystal violet dye, both for materials calcined at 300 °C and those calcined at 500 °C. Solids calcined at 500 °C showed greater degradation efficiency for both dyes.

Key Words: Fenton heterogeneous, azo dyes, iron oxides, catalysts.

SUMÁRIO

1. Introdução01			
2. Objetivo03			
2.1.1.	Objetivo geral	03	
2.2.	Objetivos específicos	03	
3. Re	evisão bibliográfica	04	
3.1.	Atividades industriais do setor têxtil e os problemas ambientais	04	
3.2.	Corantes	05	
3.2.1.	Azul de metileno	07	
3.2.2.	Violeta cristal	08	
3.3.	Tratamento de efluentes com cor	10	
3.3.1.	Biodegradação	10	
3.3.2.	Coagulação/floculação	11	
3.3.3.	Separação por membrana	12	
3.3.4.	Adsorção	13	
3.4.	Processos oxidativos avançados	15	
3.4.1.	Reações de Fenton	18	
3.4.2.	Fenton heterogêneo	20	
3.5.	Óxidos de ferro	22	
3.5.1. Óxidos de ferro e suas aplicações			
3.5.2. Óxidos de ferro comuns			
3.5.2.	1. Hematita	24	
3.5.2.2	2. Magnetita	24	
3.5.2.3	3. Maghemita	25	
4. Me	etodologia	27	
4.1.	Procedência dos reagentes utilizados	27	
4.2.	Síntese dos materiais	27	
4.2.1.	Síntese dos óxidos de ferro	27	
4.2.2.	Descrição das amostras	28	
4.3.	Caracterização das amostras	29	
4.3.1.	Difração de raios X	29	
4.3.2.	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	30	
4.3.3.	Microscopia eletrônica de varredura.	30	

4.4.	Cinética de adsorção e degradação dos corantes		
5. Re	esultados e discussão		
5.1.	Difração de raios X		
5.2.	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier35		
5.3.	Microscopia eletrônica de varredura40		
5.4.	Avaliação catalítica43		
5.4.1.	Estudos cinéticos de adsorção e degradação dos corantes A	AM e VC	
	promovidos pelos materiais calcinados a 300 °C	43	
5.4.1.	1. Cinética de adsorção	43	
5.4.1.	2. Cinética de degradação	45	
5.4.2. Estudos cinéticos de adsorção e degradação dos corantes AM e VC			
	promovidos pelos materiais calcinados a 500 °C	46	
5.4.2.	1. Cinética de adsorção	46	
5.4.2.	2. Cinética de degradação		
6. Co	onclusões	50	
7. Trabalhos futuros51			
8. Referências bibliográficas52			

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental tornou-se um sério problema para a humanidade e tem agravado nas últimas décadas, pois a intensificação das atividades industriais leva ao aumento do descarte, de forma inadequada, de diversos contaminantes diretamente no meio ambiente. Apesar da existência de leis que exigem que todas as indústrias realizem o tratamento dos seus resíduos, muitas ainda não cumprem a lei e como resultado deste descaso, graves problemas ambientais são gerados, os quais incluem a contaminação do solo e da água, bem como o comprometimento da fauna e flora locais, além de causar sérios riscos à saúde humana.

Um setor industrial que vem causando preocupação para pesquisadores e ambientalistas é o setor têxtil, pois por conta da composição altamente tóxica de seus efluentes se constitui como uma fonte potencial de poluição para os recursos hídricos, quando não tratados adequadamente. Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis contêm uma alta carga de corantes, oriundos de etapas como tingimento e lavagem dos fios e a maioria destes corantes são recalcitrantes, ou seja, permanece no ambiente de forma inalterada, o que aumenta a dificuldade no tratamento de efluentes contendo estes poluentes orgânicos (ARAUJO e YOKOYAMA, 2006).

Diferentes métodos foram desenvolvidos para o tratamento dos efluentes industriais, os quais incluem biodegradação, coagulação, floculação, separação por membranas, adsorção, entre outros (SINGARE, 2019). A maioria destes métodos conduz somente a uma mudança de fase, onde o contaminante é transferido da fase líquida para a fase sólida. Uma alternativa para resolver esse inconveniente consiste na utilização de Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Os POAs têm se destacado como uma tecnologia alternativa para o tratamento de efluentes industriais contendo poluentes orgânicos. Esses processos consistem em um conjunto de métodos, baseados na geração de radicais oxidantes, especialmente os radicais hidroxilas, que são capazes de oxidarem espécies recalcitrantes, transformando-as em dióxido de carbono e água (MALIK *et al.*, 2018).

Dentre os processos oxidativos avançados, com potencial para o tratamento de efluentes contaminados por diferentes compostos orgânicos, o que vem ganhando destaque é o processo Fenton. Tal processo constitui-se num sistema eficiente, de baixo custo e de fácil operação, onde a reação entre os íons ferrosos e o peróxido de hidrogênio, leva à formação de radicais hidroxilas. No entanto, o sistema Fenton clássico ou Fenton em fase homogênea, demanda a utilização de elevadas

concentrações de íons Fe²⁺ (50-80 ppm), bem como precisa ser conduzido em pH ácido (2-4) para evitar a precipitação dos íons Fe³⁺ como hidróxido, que pode levar a uma poluição secundária devido à formação de lodo e, consequentemente, limitar a aplicação desse método (SRUTHI *et al.*, 2018).

Na perspectiva de superar as limitações do sistema homogêneo foi desenvolvido o processo Fenton heterogêneo, tal método consiste na utilização do peróxido de hidrogênio em conjunto com um material sólido contendo ferro mássico ou suportado (CUI *et al.*, 2019), dessa maneira, a formação do lodo é evitada aumentando a viabilidade de aplicação do método.

Nesse contexto, o objetivo da presente pesquisa consistiu na produção de materiais à base de óxidos de ferro, com vistas à aplicação dos mesmos como catalisadores na degradação de azo corantes em meio aquoso por um mecanismo do tipo Fenton heterogêneo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver catalisadores alternativos à base de óxidos de ferro mássicos para degradação de azo corantes em meio aquoso através de um mecanismo do tipo Fenton heterogêneo.

2.2. Objetivos Específicos

- Produzir óxidos de ferro com diferentes propriedades texturais e estruturais.
- > Caracterizar os diferentes materiais obtidos.
- Avaliar o desempenho catalítico dos materiais na degradação de azo corantes em meio aquoso.
- > Comparar o desempenho dos materiais obtidos frente à reação em estudo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Atividades industriais do setor têxtil e os problemas ambientais

Muitas atividades industriais geram grandes quantidades de compostos poluidores, que muitas vezes são descartados de maneira inadequada. Estes resíduos frequentemente contêm grandes quantidades de substâncias tóxicas que colocam em risco o meio ambiente e a saúde humana.

Neste contexto, o setor têxtil destaca-se por gerar grandes volumes de efluentes, os quais apresentam composição bastante heterogênea (SOUZA *et al.*, 2016). Estes efluentes apresentam forte coloração, elevada quantidade de sólidos suspensos, pH flutuante, temperatura e demanda química de oxigênio (DQO) elevadas, bem como considerável quantidade de metais potencialmente tóxicos (Cr, Ni ou Cu) (KHAN, EVANS e CHADWICK, 2011). A coloração forte é a principal característica destes efluentes, devido à grande quantidade de corantes que é perdida durante as etapas de tingimento e lavagem.

É estimado que cerca de 10.000 corantes são produzidos em escala industrial e destes, aproximadamente 2.000 são disponibilizados para o setor têxtil. No Brasil são consumidas cerca de 20 t/ano de corantes, e deste total cerca de 20% são descartados como efluentes, durante o processo de tingimento, devido à não fixação do corante à fibra (DALLAGO, SMANIOTTO e OLIVEIRA, 2005) e quando esta estimativa é projetada ao cenário mundial tem-se um descarte anual de cerca de 280.000 toneladas de corantes têxteis como efluente industrial (HUSSAIN e WAHAB, 2018).

As atividades do setor têxtil têm como fundamental característica a necessidade do uso de grandes volumes de água, cerca de 150 litros de água são consumidos para cada quilograma de algodão tingido (SABARATINAM *et al.*, 2017). Uma fábrica têxtil de médio porte com uma capacidade média de processamento de 800 kg de tecido consome diariamente cerca de 1,6 milhões de litros de água. Para a produção de um tecido acabado, suficiente para cobrir somente um sofá é necessário utilizar 500 galões de água (HUSSAIN e WAHAB, 2018), originando assim, grandes quantidades de efluentes altamente poluidores, os quais são motivo de grande preocupação, devido aos efeitos adversos que provocam ao meio ambiente. Segundo Dasgupta *et al.* (2015) o setor têxtil é um dos maiores consumidores mundiais de água e corantes, e o crescimento deste setor tem acarretado uma maior demanda por água,

que já se encontra em um estado preocupante de escassez e também tem contribuído para o comprometimento da qualidade da água potável disponível, devido ao descarte de seus efluentes coloridos nos corpos hídricos sem um tratamento prévio.

O tratamento do efluente colorido é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil, considerando que os corantes não pertencem a uma única classe de compostos químicos, mas apresentam grupos funcionais diferenciados, com grande variedade na reatividade, solubilidade, volatilidade, estabilidade, etc. Deste modo, são necessários métodos específicos para a remoção ou degradação dos mesmos (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

3.2. Corantes

Os corantes são compostos químicos amplamente utilizados por várias indústrias, tendo o setor têxtil como um dos maiores consumidores. De acordo com Gupta e Suhas (2009), existem milhares de tipos de corantes disponíveis comercialmente, com uma produção anual estimada entre $7x10^5 - 1x10^6$ toneladas de corantes artificiais, os quais são consumidos por indústrias de papel e celulose, curtume, tintas, têxteis, entre outras, e portanto, os efluentes destas indústrias, bem como os de plantas de fabricação de corantes, tendem a conter altas concentrações destes compostos. Gupta e Suhas (2009) ressaltam ainda que os corantes são considerados um dos piores poluentes para a sáude humana pois provocam diversos problemas, como irritação da pele e dos olhos, além da elevada carcinogenicidade.

Os corantes são descritos como combinações aromáticas sintéticas, providas de vários grupos funcionais, que em função da sua origem, alta estabilidade, complexidade da estrutura química e das propriedades xenobióticas apresentam baixa degradabilidade (BHATNAGHAR E JAIN, 2005; ROBINSON *et al.*, 2001). A contaminação de rios e lagos com estes compostos além de provocar uma poluição visual, pode levar ao desequilíbrio de todo o sistema ecológico, pois com suas coloraçõs intensas, os corantes são capazes de restringir a passagem da radiação solar, o que acarreta a diminuição das atividades fotossintéticas naturais, levando a alterações na biota aquática (DALLAGO, SMANIOTTO e OLIVEIRA, 2005).

Alguns dos grupos de corantes mais utilizados na indústria têxtil, classificados de acordo com sua estrutura química e o tipo de interação com o substrato, estão descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Principais classes de corantes têxteis ((Autora)
--	----------

Classes	Característica	Referências
Ácidos	Compostos aniônicos solúveis em água, apresentam alta estabilidade, sendo capazes de se manterem intactos durante o processo de tingimento, mesmo em severas condições de pH e temperatura. Caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, azina, xanteno, nitro e nitroso que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.	BASTIAN (2009); TROTMAN (1975)
Básicos	Compostos que apresentam um grupo amino ou nitrogênio, que formam prótons e, por isso também são conhecidos como corantes catiônicos. Apresentam certa toxidade devido a presença de alguns tipos de grupos ou funções como por exemplo a benzidina. São solúveis em água, apresentam cores fortes e são utilizados no tingimento de substratos acrílicos.	BASTIAN (2009); TROTMAN (1975)
Reativos	Possuem a capacidade de formar ligações químicas covalentes com grupos hidroxilas, tiois e aminas das fibras dos tecidos. São altamente solúveis em água e as estruturas mais comuns encontradas para estes compostos são azo, antraquinona e ftalocianina.	GUARATINI e ZANONI (2000)
Diretos	Possuem em sua estrutura um ou mais grupos amino e/ou sulfônicos. Alguns corantes pertencentes a este grupo são altamente tóxicos e potencialmente carcinogênicos, em que se destacam os corantes diretos à base de benzidina e seus metabólitos, como por exemplo as aminas aromáticas.	BAYARAMOGLU e ARICA, (2007)
Sulfurosos	Pertencem a uma classe de corantes que após aplicação, se caracterizam por compostos macromoleculares contendo pontes dissulfetos ou polissulfetos entre os anéis aromáticos. São corantes cuja aplicação é mais complexa, pois necessitam de procedimentos de redução e oxidação, devido a estes compostos serem praticamente insolúveis em água e em tal estado não apresentarem afinidade com as fibras celulósicas.	ROSA, BAPTISTA e SANTANA (2010)
A cuba	Apresentam pouca solubilidade em água, entretanto tornam- se solúveis quando são reduzidos em uma solução alcalina durante o processo de tintura. Possuem grande aplicação em tintura de algodão, embora sejam aplicados também em outros materiais, devido às suas excelentes propriedades de fixação.	GUARATINI e ZANONI (2000)
Branqueadores	Apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos. Estes compostos têm sido aplicados às fibras têxteis no estado bruto para diminuir a tonalidade amarelada apresentada por estes materiais, por se tratarem de materiais primariamente orgânicos.	GUARATINI e ZANONI, (2000)

De acordo com Franco *et al.* (2018), os corantes exibem várias estruturas (azo, cromóforo, antraquinona, arilmetano e grupo índigo) e propriedades químicas (solubilidade, reatividade e grupos funcionais). As estruturas destes compostos são formadas por dois grupos: os auxócromos e os cromóforos. Os auxócromos possuem a função de fixar a cor no substrato e são formados por grupos doadores e receptores de elétrons (CO, NO₂, OH⁻, OCH₃ e NCH₃). Os cromóforos são responsáveis pela cor,

estes grupos possuem sistemas com ligações duplas conjugadas (C=C, C=N-, C=O e –N=N-) (ZOLLINGER, 2003).

Segundo Guaratini e zanoni (2000) as características intrínsecas aos corantes fazem com que os mesmos sejam altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em muitos casos em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (1 mg/L). Este comportamento traz a desvantagem de provocar uma acentuada mudança da coloração dos corpos receptores, mesmo quando são lançados em pequenas quantidades, entretanto, traz a vantagem de serem facilmente detectáveis pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais.

Dentre os diversos corantes orgânicos de uso comum na indústria, serão destacados o azul de metileno e o violeta cristal, por serem frequentemente utilizados e devido aos efeitos adversos que estes compostos provocam na saúde humana (PAWAR *et al.*, 2018; GHAZALI, *et al.*, 2018).

3.2.1. Azul de metileno

O azul de metileno (AM) é um corante que possui uma ampla aplicação. Se trata de um composto orgânico, aromático heterocíclico, sólido verde escuro, solúvel em água e álcool, que produz uma solução azul inodora, com fórmula molecular C₁₆H₁₈ClN₃S e massa molar de 319,85 g/mol (KRISHNA *et al.*, 2016).



Figura 3.1. Estrutura planar do corante azul de metileno (CASTRO et al., 2009).

Trata-se de um corante básico que produz cátions em solução, que podem facilmente penetrar nas células e interagir com a superfície de membranas celulares carregadas negativamente, por isso é considerado mais tóxico do que os corantes aniônicos (MA *et al.*, 2017).

O AM é considerado um corante catiônico modelo nos estudos de adsorção, devido a sua estrutura planar (Figura 3.1), que faz com que o mesmo seja facilmente agregado, e também pelo fato de que as bandas de absorção das diferentes espécies (monômeros, dímeros, agregados e espécies protonadas) são bem conhecidas e aparecem em regiões distintas do espectro (LIU, OMER, OUYANG, 2018; NEUMANN *et al.*, 2000).

Este corante é muito utilizado em indústrias de algodão, papel, têxteis, couro, lã e seda (EI-ASHTOUKHY e FOUAD, 2015). É também utilizado na área de biologia para detectar ácidos nucléicos em tecidos, no tratamento de metemoglobinemia, em casos de envenenamento por cianeto (SHAKOOR e NASAR, 2017) e como agente de coloração para facilitar a visualização de certos fluidos corporais e tecidos durante cirurgias e exames diagnósticos (KRISHNA *et al.*, 2016). Apesar disto, este corante promove vários efeitos nocivos em seres humanos e animais (SHAKOOR e NASAR, 2017). Os efeitos tóxicos do azul de metileno são mostrados na Figura 3.2.



Figura 3.2. Efeitos tóxicos do azul de metileno (Adaptado SHAKOOR e NASAR, 2017).

Diante do exposto, justifica-se porque a remoção destes compostos das águas residuais tornou-se um assunto importante e de grande preocupação para ambientalistas e pesquisadores (MITTAL *et al.*, 2010).

3.2.2. Violeta Cristal

Violeta cristal (VC) também conhecido como violeta básica, violeta genciana e violeta de metilo 10B, é um outro corante de uso frequente, principalmente na indústria. Possui fórmula molecular C₂₅H₃₀N₃Cl, massa molar de 407,98 g/mol e

apresenta uma absorção máxima no comprimento de onda de 584-594 nm (MITTAL et al., 2010).



Figura 3.3. Estrutura do corante violeta cristal (MITTAL et al., 2010).

O corante violeta cristal é utilizado como indicador de pH. Na comunidade médica é aplicado como ingrediente ativo na coloração de Gram e como agente bacteriostático. No passado já foi utilizado para desinfetar a pele de humanos e animais (MITTAL *et al.,* 2010). Na indústria é amplamente utilizado para tingir algodão, acrílico, nylon, lã, couro, papel, plástico e seda (MIYAH *et al.,* 2017).

O corante VC é um composto catiônico que apresenta maior toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade que os corantes aniônicos (AHMAD e MIRZA, 2018), sua estrutura aromática complexa e estável faz com que o mesmo seja resistente à luz, calor e produtos químicos (NA *et al.*, 2015). É relatado por Bharagava *et al.* (2018) como um corante recalcitrante devido a sua persistência no meio ambiente por longas datas. Este corante orgânico apresenta uma alta capacidade de coloração, em concentrações menores que 0,1 mol/L produz uma perceptível coloração (RAJESH, SILAMBARASAN e RAMASAMY, 2014), e ao nível de ppb é considerado tóxico e possivelmente mutagênico para humanos e animais (FABRYANTY *et al.*, 2017).

Este corante provoca vários tipos de reações, como irritação nos olhos, causando sensibilização dolorosa à luz, havendo ainda a possibilidade de provocar lesões permanentes na córnea. Pode ser absorvido pela pele causando irritação na mesma e no aparelho digestivo. Em casos extremos pode levar a insuficiência respiratória e renal e cegueira permanente (MITTAL *et al.*, 2010). Sua inalação por um curto período de tempo provoca náuseas, vômito, dificuldade de respiração, sudorese profunda, diarréia, dor abdominal e hipermotilidade (FABRYANTY *et al.*, 2017).

Portanto, torna-se de grande importância o tratamento dos efluentes contendo estes corantes antes do seu despejo em corpos hídricos, a fim de reduzir os problemas causados pela exposição a estes compostos.

3.3.Tratamento de efluentes com cor

A grande diversidade e complexidade dos efluentes coloridos, aliadas às imposições da legislação ambiental que se tornam a cada dia mais exigentes, têm levado a busca por tecnologias que ofereçam o melhor e mais adequado tratamento, tendo como parâmetros, tempo, custo e eficiência nos processos que promovam a eliminação dos compostos tóxicos (KAMIDA *et al.*, 2005).

Khandegar e Saroha (2013) ressaltam que para a escolha de uma tecnologia adequada para o tratamento de um efluente é necessário uma análise minuciosa dos tipos e características dos contaminantes que deverão ser eliminados ou minimizados, já que a maioria dos processos e operações unitárias de tratamento são aplicáveis a classes específicas de contaminantes.

Segundo os autores citados anteriormente, na literatura são encontradas várias técnicas para remoção da cor dos efluentes, as mesmas podem ser classificadas em físicas, químicas, fisico-químicas e biológicas, que envolvem procedimentos tais como:

- Biodegradação
- Coagulação
- Floculação
- Separação por membrana
- Adsorção

Estes métodos convencionais disponíveis apresentam eficiência na remediação dos efluentes, mas apresentam também algumas limitações associadas a geração de grandes volumes de lodos, incrustação de membrana, mineralização incompleta do contaminante (MALIK *et al.*, 2018), e ausência de transformação química do contaminante, o qual será somente conduzido de uma fase para outra (KUMAR, SONAWANE e PANDIT, 2017).

Será apresentada a seguir uma descrição resumida dos principais métodos de tratamento dos efluentes com cor, bem como algumas de suas limitações.

3.3.1. Biodegradação

Os sistemas de biodegradação têm sido reconhecidos como uma alternativa para o tratamento de águas residuais contendo corantes, por se tratar de um tratamento ambientalmente benigno, no qual é utilizado uma grande variedade de microrganismos, tais como bactérias, fungos filamentosos, leveduras, algas e plantas (XIAO *et al.*, 2018). Os mesmos podem interagir com os corantes de várias maneiras. Estas podem incluir: ligação do corante à superfície celular por meio de compostos iônicos, interações covalentes, transporte de corante na célula, interações com enzimas que alteram as características dos corantes e interações com enzimas que promovam a decomposição destes compostos (NGUYEN e JUANG, 2013).

Os processos biológicos dividem-se em aeróbicos e anaeróbicos e devem atender à alguns aspectos importantes tais como a remoção da matéria orgânica, portanto, redução da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) do resíduo a ser tratado; degradação de compostos químicos orgânicos de difícil degradação (recalcitrantes) e fornecimento de um efluente em condições que não afete o equílibrio do sistema receptor final (rios e lagos) (MENDES *et al.*, 2005).

Os pesquisadores envolvidos nestes estudos buscam continuamente microrganismos versáteis, capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo operacional. Na prática, isto é muito difícil, principalmente em função da diversidade, concentração e composição de espécies químicas presentes em cada efluente (KUNS *et al.*, 2002). Muitos estudos demonstram que o tratamento biológico por si só não apresenta uma boa eficiência na degradação dos poluentes nos efluentes têxteis, sendo na maioria das vezes obtida somente uma mineralização parcial dos compostos (PUNZI *et al.*, 2015).

Segundo Mahmound e Freire (2007), algumas condições podem afetar a eficiência deste processo:

- A estreita faixa de condições ótimas (pH, temperatura, concentração de nutrientes, tempo de residência, etc.) nas quais os microrganismos são capazes de utilizarem os poluentes como fonte de energia.
- ii. A incapacidade dos processos biológicos para metabolizarem compostos recalcitrantes, muitos dos quais são desenvolvidos para controle de microrganismos (fungicidas, bactericidas, etc.) ou são altamente tóxicos para estas espécies.

3.3.2. Coagulação/floculação

Na indústria têxtil é comum o tratamento do efluente residual por processos de coagulação seguidos por flotação ou sedimentação (LUCAS *et al.*, 2008).

O processo de coagulação está fundamentado no uso de substâncias químicas que são dispersas nas águas residuais, alterando as características das partículas suspensas e fazendo com que as mesmas tendam a coalescer e formar flocos que sedimentam rapidamente (NGUYEN e JUANG, 2013).

O uso da técnica de coagulação/floculação usando polieletrólitos e/ou floculante inorgânicos para tratar o efluente têxtil apresenta variação em sua eficiência. O procedimento pode de fato promover a remoção da cor dos rejeitos, tratados logo na fonte de saída, ou seja, antes da descarga nos reservatórios a níveis de padrão permitidos. O resultado irá depender do tipo de corante a ser removido, composição, concentração e fluxo de produção do rejeito. No entanto, o uso de excesso de algum polieletrólito cuja finalidade é tornar a técnica mais eficiente, acrescenta ao efluente um resíduo potencial (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Além disso, o uso de alguns tipos de coagulantes inorgânicos causam problemas. Quando são utilizados sais de ferro, nota-se coloração indesejada (acastanhada) nos equipamentos, e os sais de alumínio podem causar problemas secundários de contaminação devido a grande quantidade de lodo com altos níveis de alumínio resídual levando á contaminação da água tratada. Foram relatados ainda casos de doenças de Alzheimer associados ao uso destes compostos (SOUZA *et al.*, 2016).

3.3.3. Separação por membrana

A utilização de tecnologias de membranas tem se tornado atrativa para o tratamento e recuperação de efluentes têxteis. Entre os processos de separação por membranas tem-se: osmose reversa (RO), nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF) (CHEN *et al.*, 2015).

No método de filtração por membranas ocorre o bloqueio da passagem do contaminante, através da obstrução física, adsorção química ou por uma combinação de ambos os processos que permite a remoção de uma grande quantidade de contaminantes (LI *et al.*, 2017). Especificamente, MF, UF e NF podem filtrar partículas de 0,5-5; 0,005-0,5 e 0,0007-0,005 µm, respectivamente e RO pode remover quase todos os contaminantes maiores que uma molécula de água. As membranas geralmente são feitas de fibras de tecidos, cerâmicas e materiais poliméricos ou metálicos (HOSLLET *et al.*, 2018).

As limitações relacionadas ao uso deste tipo de tecnologia estão associadas ao alto custo da membrana e equipamentos e a produtividade reduzida com o tempo devido à incrustação da membrana (KHANDEGAR e SAROHA, 2013).

3.3.4. Adsorção

O processo de adsorção é reconhecido como um método efetivo e econômico para descontaminação de águas. Por conta disso, a remoção de corantes de soluções aquosas utilizando processos de adsorção vem sendo bastante estudada. A maioria destes estudos está relacionada a remoção de corantes têxteis (DOTTO *et al.*, 2011; KAUSAR *et al.*, 2018; HERRERA-GONZÁLEZ, CALDERA-VILLALOBOS e PELÁEZ-CID, 2019; LIU *et al.*, 2019; BELBEL *et al.*, 2018).

Segundo Bhatnagar e Sillanpaa (2010) a adsorção é um fenômeno conhecido desde os tempos antigos, no entanto, os primeiros estudos quantitativos realizados foram relatados somente em 1773 por Scheele, utilizando adsorção de gases em carvão e argilas. Seguido por Lowitz que utilizou carvão para descolorir soluções de ácido tartárico. Kehl em 1793 observou fenômeno semelhante utilizando carvão vegetal. Entretanto, o termo adsorção foi proposto por Bois-Reymond e introduzido na literatura por Kayser. Desde então este processo tem sido amplamente utilizado para remoção de solutos em soluções.

A adsorção é uma operação de transferência de massa, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar em sua superfície alguns tipos de substâncias, presentes em líquidos e gases, possibilitando a separação dos componentes destes fluidos. Sendo a adsorção um fenômeno que ocorre na superfície externa do material adsorvente, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Por este motivo os materiais utilizados nestes processos apresentam porosidade. Os materiais onde a espécie química se acumula são chamados adsorvente ou adsorbente e a espécie que se acumula na inteface do material é chamada de adsorvato ou adsorbato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Durante o processo, primeiramente, ocorre transporte das moléculas do adsorvato da fase líquida para a camada limite que circunda o adsorvente. O transporte pode ocorrer por difusão ou por turbulência, dependendo das condições no entorno do adsorvente. Em seguida ocorre o transporte por difusão molecular do adsorvato, até a superfície externa do adsorvente. Após vencer a etapa que circunda

o adsorvente, conhecida por camada limite, o transporte do adsorvato ocorre no interior da superfície do adsorvente. Este transporte poderá ocorrer por meio da difusão molecular ao longo dos poros interconectados da partícula, até a chegada ao encontro de um sítio de adsorção vazio onde o processo realmente ocorre, ou seja onde finalmente acontecerá a interação entre adsorvente e adsorvato (ZAGO, 2010).

Neto *et al.* (2014) considera a adsorção como um fenômeno complexo, o qual é influenciado por diversos fatores:

- pH
- Concentração do corante
- Quantidade e tamanho da partícula do adsorvente
- Temperatura
- Estrutura do corante

Bhatnagar e Sillanpaa (2010) considera a adsorção como um método universal, devido à sua capacidade de remover diversos tipos de contaminantes em meio aquoso, utilizando um grande número de materiais adsorventes, incluindo carvão ativado, sílica gel, alumina ativada entre outros.

Dabrowski (2001) distingue a adsorção da absorção, destacando que a adsorção é um termo utilizado para o processo que ocorre na superfície do sólido, enquanto na absorção, a molécula do adsorvato adentra o interior do sólido, já o termo sorção é usado para denotar absorção e adsorção, quando ambos ocorrem simultaneamente ou não podem ser diferenciados.

O processo de adsorção pode ser classificado como químico ou físico (KAUSAR *et al*, 2018):

A adsorção física ou fisiossorção ocorre devido a existência de interações fracas entre o adsorvente e o adsorvato, como as forças de Van der Walls e a energia envolvida no processo é baixa. Se trata de um fenômeno reversível, onde ocorre a formação de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente (COELHO *et al.*, 2014).

A adsorção química ou quimiossorção ocorre devido a troca de elétrons entre a superfície do material adsorvente e a molécula do adsorvato. As interações entre as espécies envolvidas são mais fortes ocasionando a formação de ligações químicas (ligações iônicas ou covalentes polares). Este processo é geralmente irreversível (COELHO *et al.*, 2014).

A adsorção é um processo de grande importância tecnológica e ambiental, sendo ainda muito utilizada na indústria e em processos de proteção ambiental

(DABROWSKI, 2001), mas neste procedimento os contaminantes não são degradados ou eliminados, são apenas transferidos da fase líquida para a fase sólida. Nesta nova fase o volume é significativamente menor, mas o problema ainda persiste, pois o contaminante se encontra concentrado, não sendo efetivamente eliminado (FREIRE *et al.*, 2000).

3.4. Processos Oxidativos Avançados

Pesquisas recentes têm se concentrado na busca de alternativas mais eficientes para remoção da cor e de compostos recalcitrantes dos efluentes industriais. A atenção dos pesquisadores tem se voltado para um conjunto de eficientes processos de degradação, chamados de processos oxidativos avançados (POAs), que contrariamente a muitos procedimentos onde ocorre apenas a transferência de fases, estes processos conduzem à destruição dos poluentes, através de reações de degradação que envolvem principalmente os radicais hidroxilas (•OH). Este radical possui um elevado poder oxidante com um potencial redox de E° (•OH/H₂O) = 2,8V, capaz de mineralizar completamente os poluentes, levando a formação de CO₂, H₂O e óxidos de compostos inorgânicos (SHANKAR *et al.*, 2018). A Tabela 3.2 apresenta o potencial de alguns agentes oxidantes comuns, dentre os quais o próprio radical hidroxila. É possível verificar que o poder oxidante do radical hidroxila é inferior somente ao flúor.

Espécie	Potencial de oxidação (volt)
F	3,06
•OH	2,80
O ₃	2,07
H_2O_2	1,77
KmnO ₄	1,67
Cl ₂	1,36

Tabela 3.2. Potenciais de alguns oxidantes comuns (Adaptado: SILVA et al., 2015).

Nos processos oxidativos avançados os radicais hidroxilas produzidos in situ reagem de forma rápida e indiscriminadamente com os poluentes orgânicos, através

de diferentes mecanismos como descrito a seguir (NIDHEESH, ZHOU e OTURAN, 2018):

Abstração de átomo de hidrogênio

Os radicais hidroxilas promovem a oxidação dos compostos orgânicos, através da abstração de átomos de hidrogênio, levando à formação dos radicais orgânicos (Equação 1). Em seguida, o radical peróxido é formado através da adição de oxigênio molecular (Equação 2). A abstração de átomo de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos (FIOREZE, SANTOS, SCHMACHTENBERG, 2014).

•OH + RH \rightarrow R• + H₂O (Equação 1) R• + O₂ \rightarrow RO₂• (Equação 2)

Adição eletrofílica

A adição eletrofílica de radicais hidroxilas a compostos orgânicos que possuem ligações π, resulta na formação de radicais orgânicos (Equação 3). Este tipo de reação ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (FIOREZE, SANTOS, SCHMACHTENBERG, 2014).



<u>Transferência eletrônica</u>

Se trata de reações que ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio não são favorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Equação 4) (FIOREZE, SANTOS, SCHMACHTENBERG, 2014).

 $RX + \bullet OH \rightarrow RX^{\bullet+} + OH^-$ (Equação 4)

Todas essas reações produzem radicais orgânicos que iniciam uma série de reações em cadeia, incluindo reações com o oxigênio (formação de radicais peróxi), e os intermediários de reação formados sofrem reações de oxidação adicionais com os agentes oxidantes gerados (•OH, HO₂•, H₂O₂...), até mineralização completa do poluente (NIDHEESH, ZHOU e OTURAN, 2018).

Os processos oxidativos avançados compreendem uma série de métodos, como ozonização, oxidação eletroquímica, fotocatálise, processos Fenton, entre outros. Estes processos se diferenciam quanto aos sistemas de reações utilizados, no entanto, todos possuem uma característica química em comum, que é a utilização de um agente oxidante altamente reativo, como o radical hidroxila (ASGAR, RAMAN e DAUD, 2015). Este radical é formado a partir de reações que envolvem oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ou ozônio (O₃), semicondutores como dióxido de titânio (TiO₂), catalisadores como íons de metais de transição e irradiação como a ultravioleta (UV). Quando há presença de um catalisador sólido, esses processos são chamados heterogêneos, os demais processos são chamados homogêneos (ARAUJO, 2008). Os principais processos estão descritos na Tabela 3.3.

Machado (2007) apresenta uma série de vantagens dos POAs destacando-se:

- A mineralização do contaminante e não somente sua transferência de fase;
- Transformação de compostos refratários em compostos biodegradáveis;
- Permissão de combinação com outros processos (pré e pós tratamento);
- Apresentação de um elevado poder oxidante, com uma rápida cinética de reação;
- Possibilidade de tratamento in situ;
- Melhora as propriedades organolépticas da água tratada;
- Geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final;
- Quando utilizadas quantidades adequadas de oxidante são capazes de mineralizar os poluentes e não formar subprodutos e em muitos casos consomem menos energia, acarretando em menor custo.

Tabela 3.3. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados (ARAUJO, 2008). COM IRRADIAÇÃO O₃/ultravioleta (UV) H_2O_2/UV UV/US SISTEMAS HOMOGÊNEOS H₂O₂/Fe²⁺/UV (foto-fenton) SEM IRRADIAÇÃO O_3/H_2O_2 H_2O_2/Fe^{2+} ou Fe^{3+} (reação de Fenton) COM IRRADIAÇÃO TiO₂/O₃/UV TiO₂/H₂O₂/UV SISTEMAS HETEROGÊNEOS SEM IRRADIAÇÃO Fenton heterogêneo Eletro-fenton

3.4.1. Reações de Fenton

As reações de Fenton foram relatadas pela primeira vez em 1894, quando H.J.H Fenton reportou que íons ferrosos promoviam a oxidação de ácido tartárico, na presença de peróxido de hidrogênio (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014). Mais tarde, em 1934, Haber e Weiss propuseram que nas reações de Fenton eram gerados os radicais hidroxilas, um dos mais poderosos oxidantes conhecidos. O verdadeiro mecanismo que hoje é conhecido como Fenton clássico foi proposto por Barb e colaboradores, após uma série de revisões (PIGNATELLO, OLIVEROS e MACKAY, 2006).

O sistema Fenton clássico baseia-se na reação entre Fe²⁺ (catalisador) dissolvido e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em solução aquosa promovendo a oxidação de Fe²⁺ para Fe³⁺ e a geração de radicais hidroxilas OH• (Equação 5). Assim

os íons férricos formados reagem com H₂O₂, regenerando o catalisador e gerando radicais hidroperoxilas OOH• (Equação 6) (POURAN, RAMAN e DAUD, 2014).

 $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^ K_1 = 63 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ (Equação 5) $H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + OOH^- + H^+$ $K_2 = 0,001 - 0,01 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ (Equação 6)

O radical hidroxila formado na Equação 5 reage de maneira rápida e não seletiva com uma grande variedade de compostos orgânicos, como mostrado nas Equações 7 – 9 (DOUMIC *et al.*, 2013).

RH + OH• → H₂O + R• (Equação 7) R• + H₂O₂ → produtos intermediários (Equação 8) Produtos intermediários + OH• → CO₂ + H₂O + Sais inorgânicos (Equação 9)

A degradação do contaminante pode ocorrer ainda por via direta, onde os íons Fe²⁺ e Fe³⁺ podem reduzir ou oxidar diretamente a materia orgânica (Equações 10 e 11) (BRITO e SILVA, 2012).

 $Fe^{2+} + CI-RH \rightarrow Fe^{3+} + CI^{-} + RH$ (Equação 10) $Fe^{3+} + R \rightarrow Fe^{2+} + R^{+}$ (Equação 11)

Outras reações podem ocorrer durante o processo Fenton e podem afetar a eficiência do processo. A Equação 12 representa o sequestro do radical hidroxila pelo íon ferroso, o que causa um efeito inibitório na degradação do poluente. Como pode ser visto na Equação 13, o H_2O_2 também pode atuar como sequestrador do radical hidroxila formando o radical hidroperoxila (HOO•), o qual apresenta um menor potencial de oxidação (E° = 1,42 V). Estas reações geralmente ocorrem devido ao excesso das espécies Fe²⁺ e H_2O_2 no meio reacional (BAGAL e GOGATE, 2014).

 $Fe^{2+} + OH_{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + OH_{\bullet}$ (Equação 12) $H_2O_2 + OH_{\bullet} \rightarrow HOO_{\bullet} + H_2O$ (Equação 13)

O processo Fenton pode ser realizado à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Se trata de um processo simples, onde os reagentes necessários são prontamente disponíveis, fácil de armazenar e manusear, além de permitir a integração com outros processos de tratamento de água, como coagulação, filtração e tratamento biológico. O tempo de reação é o menor entre todos os POAs e o sistema de implementação do processo é simples, não necessitando de instalações complicadas de reatores. Desta forma, tem sido aplicado extensivamente em diversos tratamentos de efluentes como indústrias têxteis, indústrias petrolíferas, fábricas de papel, instalações de processamento de cortiças, tratamento de resíduos de lamas, lixiviados de aterros, solos contaminados, etc. (BOKARE e CHOI, 2014).

O pH é um dos principais fatores que afetam o desempenho do processo Fenton. Uma faixa ótima para a reação de Fenton é de 2,0 a 4,0. Em um pH acima de 5,0 as espécies Fe III precipitam na forma de hidróxido Fe(OH)₃ interrompendo a extensão do ciclo catalítico, já que irá diminuir a interação com o H₂O₂ e portanto, a produção dos radicais hidroxilas será afetada (DENG e ENGLENHARDT, 2006).

Para superar a limitação com relação ao pH foi proposto o desenvolvimento de sistemas em fase heterogênea. Nesse processo utiliza-se sistemas imobilizados de ferro em uma matriz ou mesmo óxidos de ferro, assim as espécies de ferro podem efetivamente produzir radicais hidroxilas a partir da oxidação do peróxido de hidrogênio, sob condições de pH não controlado e a possibilidade de precipitação do metal pode ser descartada (POURAN, RAMAN e DAUD, 2014).

3.4.2. Fenton heterogêneo

O uso de catalisadores sólidos em processos de oxidação catalítica em meio aquoso tem despertado o interesse da comunidade científica, uma vez que este processo é capaz de suprir os inconvenientes do processo Fenton homogêneo, o qual possui fatores limitantes que estão associados à geração de lodo que possui uma grande concentração de ferro (hidróxido férrico) e necessita ser separado do efluente tratado, dependência do ajuste de pH antes e após a reação, além da perda do catalisador no efluente (MUNOZ *et al.*, 2015).

A reação de Fenton em fase heterogênea foi descoberta 100 anos após a descoberta do Fenton clássico (He *et al.*, 2016) e consiste na utilização de peróxido de hidrogênio em conjunto com um catalisador sólido contendo ferro. O ferro se encontra estabilizado na estrutura do catalisador e pode efetivamente produzir radicais hidroxilas a partir da oxidação do peróxido de hidrogênio, sob condições de pH não controlado e sem precipitação de hidróxido de ferro (POURAN, RAMAN e DAUD, 2014).

De acodo com Costa e colaboradores (2006), o mecanismo para geração dos radicais a partir do peróxido de hidrogênio e óxidos ferro ainda não está bem claro, os mesmos sugerem que a etapa de iniciação se dá através da reação do peróxido de hidrogênio com espécies superficiais parcialmente reduzidas, por exemplo Fe^{2+} , de acordo com o mecanismo de Haber-Weiss, Equações 14 – 16.

$$\begin{split} & \mathsf{Fe}_{\mathsf{sup}^{2+}} + \mathsf{H}_2\mathsf{O}_2 \to \mathsf{Fe}_{\mathsf{sup}^{3+}} + \mathsf{OH}^\bullet + \mathsf{OH}^\bullet & (\mathsf{Equação} \ 14) \\ & \mathsf{H}_2\mathsf{O}_2 + \mathsf{OH}^\bullet \to \mathsf{H}_2\mathsf{O} + \mathsf{OOH}^\bullet & (\mathsf{Equação} \ 15) \\ & \mathsf{Fe}_{\mathsf{sup}^{3+}} + \mathsf{OOH}^\bullet \to \mathsf{Fe}_{\mathsf{sup}^{2+}} + \mathsf{H}^+ + \mathsf{O}_2 & (\mathsf{Equação} \ 16) \end{split}$$

Nos sistemas heterogêneos, o catalisador (sólido) constitui uma fase separada dos reagentes e produtos (fase heterogênea) e a reação química ocorre na interface entre as duas fases, sendo a velocidade da reação proporcional à área respectiva (ARAUJO, 2008). As etapas físicas e reações químicas ocorrem em sítios ativos na superfície do catalisador, onde a transferência de massa limita a adsorção das espécies reagentes. Ao final da reação, as espécies são dessorvidas e deixam os locais ativos disponíveis para um novo conjunto se fixarem à superfície do catalisador é um fator e reagirem (SOON, 2011). Desta forma, a estabilidade do catalisador é um fator importante que é muitas vezes avaliada pela magnitude da lixiviação de ferro no meio reacional (POURAN, RAMAN e DAUD, 2014).

No processo Fenton heterogêneo as características do catalisador tais como área superficial, densidade, porosidade, tamanho e distribuição dos poros devem ser levadas em consideração. Assim a superfície do catalisador pode ser projetada ou modificada para alcançar melhor desempenho catalítico (MIRZAEI *et al.*, 2017).

Uma ampla gama de materiais sólidos podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos nas reações de Fenton, como os óxidos de ferro: magnetita, hematita, goetita, pirita, lepidocrocita, entre outros (NIDHEESH, 2015). Além destes, podem ser utilizados ainda suportes catalíticos porosos para a imobilização de espécies de ferro como sílica, carvão ativado, resinas, zeólitas, alumina, etc. (NIDHEESH, 2015). O uso de catalisadores suportados fornece uma matriz que permite a dispersão de espécies do metal como partículas muito pequenas, diminuindo assim a sinterização da fase ativa e melhorando as propriedades térmicas e estabilidade química do catalisador (MUNOZ *et al.*, 2015).

O Fenton heterogêneo oferece algumas vantagens em relação ao Fenton homogêneo destacando-se (OLIVEIRA, FABRIS e PEREIRA, 2013; COSTA *et al.*, 2006, MIRZAEI *et al.*, 2017):

- i. Facilidade em todas as operações no tratamento dos efluentes, tais como carga/descarga, limpeza e reciclo dos tanques/reatores;
- Não necessitam das etapas de acidificação e posterior neutralização, evitando assim a geração do lodo;
- iii. O sistema pode ser reciclado/regenerado e são requeridas pequenas quantidades dos promotores à base de ferro.

Na catálise heterogênea no entanto, a taxa de oxidação é menor em comparação com a catálise homogênea devido a presença de uma pequena fração de ferro na superfície do catalisador (POURAN, ABDUL E DAUD, 2014), além disso pode ocorrer desativação do catalisador devido a uma possível lixiviação dos íons de ferro (TABET *et al.*, 2006).

3.5. Óxidos de ferro

3.5.1. Óxidos de ferro e suas aplicações

A utilização de óxidos de ferro pela humanidade teve início quando o homem pré-histórico passou a utilizar estes materiais de cores fortes para produzir pinturas em suas cavernas (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Desde então a utilização destes óxidos se expandiu enormemente sendo hoje aplicados em diversas áreas.

Dentre os processos mais importantes de aplicação para os óxidos de ferro destacam-se a fabricação de pigmentos, catalisadores, dispositivos médicos, elementos sensores, mídias de gravação e processos nanotecnológicos (NAVROTSKY, MAZEINA e MAJZLAN, 2008).

Na catálise estes materiais são aplicados principalmente em processos de síntese da amônia, conversão do monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas, desidrogenação oxidativa de buteno a butadieno, amoxidação do propeno a acrilonitrila e desidrogenação do etilbenzeno a estireno. Além disso, os diferentes tipos de óxidos de ferro podem ainda serem aplicados em processos de remediação ambiental como adsorventes de diferentes moléculas e íons e em processos de degradação de contaminantes pelo uso do processo Fenton heterogêneo (OLIVEIRA, FABRIS e PEREIRA, 2013).
Os óxidos de ferro são compostos encontrados em grande quantidade na crosta terrestre, além de serem facilmente sintetizados em laboratório, o que faz com que estes materiais apresentem um baixo custo. A sua extensa aplicação em processos tecnológicos e procedimentos industriais é devido ao seu comportamento químico redox e sua baixa toxicidade (CASTRO *et al.*, 2009).

São contabilizados 16 tipos de óxidos de ferro (goetita, wustita, lepidocrocita, ferridrita, feroxita, bernalita, entre outros) (Tabela 3.4), e na literatura os estudos mais comumente encontrados estão relacionados a hematita, magnetita e maghemita. Estes compostos podem se apresentar como hidróxidos de ferro e oxi-hidróxidos de ferro que são constituídos por ferro juntamente com oxigênio e/ou OH. Na maioria dos compostos, o ferro está presente no estado trivalente, porém três compostos contêm o ferro no estado bivalente o FeO, Fe(OH)₂ e Fe₃O₄ (FONSECA, GUILHERME e MORAES, 2016).

Hidróxidos e óxido-hidróxidos	Óxidos
Goetita (α-FeOOH)	Hematita (α-Fe ₂ O ₃)
Lepidrococita (γ-FeOOH)	Magnetita (Fe ₃ O ₄)
Akaganeita (β-FeOOH)	Maghemita (γ-Fe ₂ O ₃)
Schwertmanita [Fe16O16(OH)y(SO4)z · nH2O2]	β-Fe ₂ O ₃
Ferroxita (δ'-FeOOH)	ε-Fe ₂ O ₃
Alta pressão-FeOOH	Wustita (FeO)
Ferridrita (Fe5HO8+4H2O)	
Bernalita [Fe(OH) ₃]	
Hidróxido ferroso [Fe(OH)2]	

Tabela 3.4. Óxidos, hidróxidos e óxido-hidróxidos de ferro (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

3.5.2. Óxidos de ferro mais comuns

São encontrados vários tipos de óxidos de ferro na natureza, a seguir será abordado de maneira sucinta os mais comumente encontrados.

3.5.2.1. Hematita

A hematita é o óxido de ferro conhecido há mais tempo, ela está presente em rochas e no solo, é o óxido de maior ocorrência natural, sendo a principal fonte de ferro do mundo. Apresenta uma alta estabilidade em temperatura e pressão ambiente e é facilmente sintetizada, pois pode ser obtida a partir de outros óxidos de ferro, por se tratar do produto final na transformação destes óxidos (CAMPOS *et al.*, 2015). A Figura 3.4 ilustra a estrutura cristalina da hematita.

O nome atribuído a este óxido tem origem grega *haima*, que significa sangue, associado a coloração vermelho intensa que o mesmo apresenta (SILVA, PINEDA e BERGAMASCO, 2015).

Este óxido é formado por lâminas de octaedros que compartilham arestas, dois terços dos seus sítios são ocupados por Fe³⁺ e o restante é arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros (OLIVEIRA, FABRIS e PEREIRA, 2013).



Figura 3.4. Estutura cristalina da hematita (OLIVEIRA, FABRIS E PEREIRA, 2013).

3.5.2.2. Magnetita

A magnetita (Figura 3.5), da mesma forma que a hematita, é também um dos principais minerais de ferro, no qual este elemento se encontra presente em dois estados de oxidação Fe²⁺ e Fe³⁺, sendo um terço no estado de oxidação +2 e dois terços no estado de oxidação +3 (POURAN, RAMAN E DAUD, 2014). Consiste num óxido de ferro misto, formado por FeO e Fe₂O₃. Sua estrutura cúbica de espinélio invertida, se assemelha a da montmorilonita. Os íons O²⁻ são coordenados tanto a íons Fe²⁺ e Fe³⁺ nos interstícios octaédricos, quanto a íons Fe³⁺ em interstícios tetraédricos. O comportamento magnético deste óxido é devido aos íons Fe²⁺ que

ocupam os interstícios octaédricos. Uma vez que os íons Fe³⁺ são divididos igualmente entre as posições tetraédricas, não existe momento magnético resultante da presença destes íons (OLIVEIRA, FABRIS e PEREIRA, 2013). A magnetita é utilizada na industria eletrônica (produção de cabeça reprodutora de som e vídeo, e de disquetes), é também um mineral presente em abundância em inúmeras rochas (basalto, anfibolito, esteatito), sendo rara sua ocorrência na forma pura (SANTANA e RAMOS, 2008).



Figura 3.5. Estrutura cristalina da magnetita (OLIVEIRA, FABRIS E PEREIRA, 2013)

3.5.2.3. Maghemita

A maghemita é um óxido ferrimagnético à temperatura ambiente que apresenta estrutura semelhante à da magnetita, como pode ser observado na Figura 3.6, a diferença consiste no fato da maghemita apresentar somente cátions Fe no estado trivalente (SILVA, PINEDA e BERGAMASCO, 2015). Sua célula unitária cúbica contém uma média de 32 íons O²⁻, 21,33 íons Fe³⁺ e 2,66 vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos (OLIVEIRA, FABRIS E PEREIRA, 2013).

As propriedades magnéticas deste óxido dependem de características associadas principalmente ao tamanho de suas partículas. Assim, quando suas partículas exibem tamanhos superiores a 10 nanômetros, o mesmo possuirá propriedades magnéticas, enquanto que partículas menores são superparamagnéticas (OLIVEIRA, FABRIS E PEREIRA, 2013).



Figura 3.6. Estrutura cristalina da maghemita (OLIVEIRA, FABRIS E PEREIRA, 2013)

4. **METODOLOGIA**

4.1. Procedência dos reagentes utilizados

Os regentes utilizados no desenvolvimento da pesquisa estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Reagentes utilizados.				
Nome	Fórmula	Marca		
Nitrato de ferro	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Synth		
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec		
Acetato de amônio	CH ₃ COONH ₄	Química Moderna		
Álcool etílico	C ₂ H ₆ O	Reatec		
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Vetec		
Azul de metileno	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCI.3H ₂ O	Synth		
Violeta cristal	C ₂₅ H ₃₀ CIN ₃	Vetec		

4.2. Síntese dos materiais

A rota de síntese usada para o desenvolvimento dos materiais consistiu em adaptações de métodos já bem estabelecidos na literatura e na experiência acumulada pelo grupo de pesquisa na área de química do estado sólido e ciência dos materiais, com vistas a produzir sólidos com novas propriedades texturais e estruturais.

A representação esquemática da rota de síntese desenvolvida na presente pesquisa está ilustrada na Figura 4.1 e o procedimento experimental detalhado encontra-se descrito no item 4.2.1.

4.2.1. Síntese dos óxidos de ferro

O hidróxido de ferro foi preparado pelo método sol-gel não hidrolítico, reagindose 250 mL de uma solução aquosa de nitrato de ferro 1 mol.L⁻¹ com 250 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 3 mol.L⁻¹. As duas soluções foram adicionadas simultaneamente gota a gota, com o auxílio de uma bomba peristáltica, a um béquer contendo aproximadamente 50 mL de água destilada, sob agitação constante. A reação foi realizada à temperatura ambiente e na presença de oxigênio atmosférico. O gel formado foi mantido sob agitação magnética por 30 minutos para que as redes tridimensionais do gel fossem formadas homogeneamente. Concluída esta etapa, o gel obtido foi isolado por decantação e reservado para a etapa da lavagem.

O procedimento descrito foi realizado três vezes com vistas a produzir três géis e cada gel produzido foi lavado com um solvente diferente: água destilada, álcool etílico e acetato de amônio 0,5 mol.L⁻¹. Após a lavagem, os géis produzidos foram secos em estufa a 100 °C por 48 horas.

Para obtenção dos óxidos de ferro, cada gel seco obtido foi triturado e dividido em duas porções. Cada porção foi calcinada em uma determinada temperatura (300 °C e 500 °C) em forno mufla com taxa de aquecimento de 10 °C/min à pressão atmosférica e ao ar, por 2 horas.

4.2.2. Descrição das amostras

	,				
Amostra	Descrição				
OE1-300 e OE1-500	Óxidos de ferro lavados com água				
	destilada e calcinados a 300 °C e 500 °C				
	Óxidos de ferro lavados acetato de				
OF2-300 e OF2-500	amônio e calcinados a 300 °C e 500 °C				
	Óxidos de ferro lavados com álcool etílico				
013-300 6 013- 300	e calcinados a 300 °C e 500 °C				

Tabela 4.2. Nomenclatura e descrição das amostras.



Figura 4.1. Representação esquemática da síntese do óxido de ferro (Autora).

4.3. Caracterização das amostras

4.3.1. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos com o difratômetro Bruker D2 Phaser usando radiação CuK α (λ = 1,54180 Å), gerada a 30 kV e 10 mA e usando filtro de níquel de 1,0 mm e bloqueador de 1,0 mm. As reflexões foram obtidas no intervalo de ângulo 20 entre 10° e 100°, com velocidade de varredura de 2º min⁻¹.

Foi adotada a metodologia convencional de análise de pó proposta por Debye-Scherrer. As amostras pulverizadas em almofariz de porcelana foram acondicionadas em um porta-amostra de vidro. Os resultados foram analisados por comparação com as fichas cristalográficas JCPDS 01-089-0599 e JCPDS 00-025-1402. Na identificação das fases cristalinas presentes nas amostras, foi realizado o cálculo das distâncias interplanares das reflexões, por meio da Equação de Bragg (Equação 17), e comparado com os valores fornecidos nas fichas cristalográficas.

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \text{sen}\theta}$$
 (Equação 17)

O diâmetro médio de partícula (D_p) ou tamanho de cristalito foi obtido pela Equação de Debye-Scherrer (Equação 18). Neste método, a expressão *K* é uma constante que depende da forma das partículas, geralmente esféricas, assumindo um valor constante de 0,94. λ é comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ é ângulo de difração e β (2 θ) é a largura a meia altura da linha de difração com reflexão mais intensa, também conhecida pela sigla FWHM.

$$D_{p} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta(2\theta) \cdot \cos\theta}$$
 (Equação 18)

4.3.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos utilizando pastilhas de KBr, em um equipamento Shimadzu (IR Prestige-21), na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, em intervalos de 2 cm⁻¹.

4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio de bancada Phenon Pure com faixa óptica de 70 a 30.000x, ampliação fixa de 20x, resolução \leq 30 nm, zoom digital 12x, navegação óptica em preto e branco e tensão de aceleração de 5kV. Nas análises, foram produzidas micrografias com ampliações entre 1000x e 5000x.

4.4. Cinética de adsorção e degradação dos corantes

Os testes cinéticos de adsorção e degradação dos corantes azul de metileno (AM) e violeta cristal (VC) foram conduzidos seguindo o seguinte procedimento:

volumes de 13 mL da solução do corante na concentração de 10 ppm foram adicionados a tubos falcon de plástico contendo 0,026 g do catalisador e mantidos sob agitação constante em um aparato experimental desenvolvido no grupo de pesquisa e ilustrado na Figura 4.2 por um determinado período de tempo (15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos). Ao final do tempo estabelecido para cada sistema, os tubos foram levados a centrífuga por 10 minutos (3000 rpm) e em seguida foi feita análise do sobrenadante em espectrofotômetro UV/Vis no comprimento de onda de 665 nm para o corante azul de metileno e 584 nm para o violeta cristal. Os testes de degradação tiveram início após 120 minutos de adsorção prévia. Após este tempo, foi adicionado ao sistema 1 mL de H₂O₂ P.A., e os tubos retornavam à agitação por mais um período de tempo (15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos). Ao final de cada intervalo de tempo, eram adicionados 100 µL de uma solução aquosa saturada de sulfito de sódio, com o objetivo de finalizar a reação no tempo estabelecido. Os ensaios foram realizados em duplicatas. A eficiência de remoção dos corantes foi determinada com base nos valores de absorbância da solução inicial (A₀) e da absorbância média da solução no tempo t, conforme a Equação 19.



Remoção (%) =
$$\frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$
 (Equação 19)

Figura 4.2. Aparato experimental utilizado nos estudos cinéticos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos óxidos de ferro sintetizados estão ilustrados nas Figuras 5.1 e 5.2. Notou-se que todas as amostras apresentaram ordem à média e longa distância indicando a organização do retículo cristalino dos sólidos.

Considerando os padrões de difração apresentados pelas amostras calcinadas a 300 °C (Figura 5.1) observou-se que todos os sólidos exibiram perfis similares. As linhas de difração observadas estão centradas em valores de 20 próximos a 24°, 33°, 36°, 41°, 49°, 54°, 62° e 64° e são características da fase hematita. Os valores calculados para as distâncias interplanares desses materiais estão destacados na Tabela 5.1 e estão de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 01-089-0599 da hematita (Fe₂O₃). A amostra OF2-300 evidenciou reflexões mais estreitas e com maiores intensidades, indicando assim, uma maior cristalinidade em comparação com as demais amostras da série. Além disso, esta amostra também apresentou uma reflexão em 20 próximo a 30° que é característica da maghemita de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 00-025-1402. Estes resultados indicam que as amostras OF3-300 e OF1-300 são formadas apenas por hematita. Por outro lado, o material OF2-300 é constituído por uma mistura de fases (hematita e maghemita), sendo a hematita a fase majoritária.

De acordo com os difratogramas obtidos para as amostras calcinadas a temperatura de 500 °C (Figura 5.2) notou-se que esses materiais, da mesma forma que aqueles calcinados a 300 °C, também exibiram padrões de difração similares. As reflexões estão centradas em valores de 20 próximos a 24°, 33°, 36°, 41°, 50°, 54, 58°, 62°, 64°, 72° e 75° característicos da hematita. As reflexões em 20 próximas a 30° indicam a presença da fase maghemita. Os valores calculados para as distâncias interplanares desses materiais estão destacados na Tabela 5.2. Estes resultados indicam que foram sintetizados óxidos de ferro, onde coexistem as fases hematita e maghemita e a fase hematita é majoritária. Foi observado ainda que, o aumento da temperatura de calcinação levou a uma melhor definição das reflexões e maiores intensidades, indicando à formação de sólidos mais cristalinos nesta série de materiais.



Figura 5.1. Difratogramas de raios X para as amostras calcinadas a 300 °C.

JCPDS (01-089-0	599	Amo	stra	Amo	stra	Amo	stra
	(Fe2O3)		OF1	-300	OF2-	300	OF3-	300
2θ	d(Å)	(hkl)	20	d(Å)	20	d(Å)	2θ	d(Å)
24,169	3,679	(012)	24,184	3,680	24,204	3,677	24,154	3,684
33,193	2,697	(104)	33,210	2,698	33,231	2,696	33,208	2,698
35,656	2,516	(110)	35,687	2,516	35,706	2,514	35,658	2,518
40,896	2,205	(113)	40,906	2,206	40,922	2,205	40,903	2,206
49,506	1,840	(024)	49,504	1,841	49,527	1,840	49,534	1,840
54,126	1,693	(116)	54,126	1,694	54,151	1,694	54,132	1,694
62,050	1,485	(214)	62,517	1,486	62,543	1,485	62,516	1,486
64,050	1,453	(300)	64,053	1,454	64,076	1,453	64,053	1,454

 Tabela 5.1. Distâncias interplanares das amostras OF1-300, OF2-300 e OF3-300.



Figura 5.2. Difratogramas de raios X para as amostras calcinadas a 500 °C.

JCPDS (01-089-0)599	Amo	stra	Amo	stra	Amo	stra	
	(Fe ₂ O ₃)		OF1-500		OF1-500 OF2-500		500	500 OF3-500	
20	d(Å)	(hkl)	20	d(Â)	20	d(Å)	20	d(Å)	
24,169	3,679	(012)	24,162	3,683	24,177	3,677	24,168	3,682	
33,193	2,697	(104)	33,186	2,699	33,204	2,696	33,198	2,698	
35,656	2,516	(110)	35,654	2,518	35,660	2,514	35,667	2,517	
40,896	2,205	(113)	40,906	2,206	40,909	2,205	40,902	2,206	
49,506	1,840	(024)	49,517	1,841	49,503	1,840	49,527	1,840	
54,126	1,693	(116)	54,118	1,695	54,144	1,694	54,140	1,694	
57,670	1,597	(018)	57,633	1,599	57,639	1,599	57,648	1,599	
62,491	1,485	(214)	62,487	1,486	62,497	1,485	62,489	1,486	
64,050	1,453	(300)	64,067	1,453	64,064	1,453	64,065	1,453	
72,045	1,310	(10 <u>10</u>)	72,067	1,310	72,068	1,310	72,095	1,310	
75,515	1,258	(220)	75,518	1,259	75,538	1,259	75,522	1,259	

Tabela 5.2. Distâncias interplanares das amostras OF1-500, OF2-500 e OF3-500.

A partir da equação de Scherrer e utilizando a largura a meia altura da reflexão mais intensa obtida nos difratogramas de raios X, foram calculados os valores estimados para o tamanho médio dos cristalitos das amostras sintetizadas. Os resultados desse parâmetro estão apresentados na Tabela 5.3.

Tamanho médio dos cristalitos (nm)
20
25
36
40
20
29

 Tabela 5.3.
 Tamanho médio de cristalitos das amostras.

Com base nos valores destacados observa-se que as amostras calcinadas a temperatura de 300 °C apresentaram tamanho médio de cristalitos na ordem de 20-36 nm, enquanto que as amostras calcinadas a 500 °C apresentaram tamanhos maiores, de 25-40 nm. Verificou-se que, o aumento da temperatura de calcinação promoveu o aumento do tamanho médio dos cristalitos, provavelmente devido a coalescência de pequenos cristais (BABAY, MHIRI e TOUMI, 2014).

5.2. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier

A Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada neste trabalho como uma técnica qualitativa visando à identificação de grupos funcionais presentes nos materiais sintetizados, com base nas frequências vibracionais das moléculas. Para contribuir com a interpretação dos resultados, os principais modos vibracionais identificados nos materiais estão destacados na Tabela 5.3, bem como a Figura 5.3 ilustra os espectros de FTIR característicos dos óxidos de ferro nas fases hematita, magnetita e maghemita. Os espectros obtidos estão apresentados nas Figura 5.4 e 5.6.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Referência
3100-3600	Estiramento da ligação O-H	SWIATKOWSKI et al. (2004)
1630	Vibração de deformação angular das moléculas de água	FERREIRA <i>et al</i> . (2007)
1385 1500-1600	Estiramentos N=O	NIJS e VANSANT (1999)
2364	Estiramentos C-O	DAREZERESKI (2010)
481; 562		FERNANDES e KAWACHI (2010)
724; 694;638; 584; 558; 442; 396	Maghemita	JARLBRING et al. (2005)
454; 632; 795; 892; 1629		DAREZERESKI (2010)
447; 640		FERNANDES e KAWACHI (2010)
460; 544	Hematita	CAMENAR <i>et al.</i> (2018)
490; 690		KAR <i>et al</i> . (2013)
400; 600		DING et al. (2015)

Tabela 5.4. Atribuições das principais bandas identificadas no infravermelho dos materiais.



Figura 5.3. Espectros FTIR dos óxidos de ferro nas fases hematita, magnetita e maghemita (Adaptado de CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

Os espectros de FTIR correspondentes às amostras calcinadas à temperatura de 300 °C são mostrados na Figura 5.4. Verificou-se em todos os espectros a presença de bandas largas em torno de 3100-3600 cm⁻¹ atribuídas à vibração de estiramento O-H que podem ser associadas à presença de grupos hidroxílicos, bem como à presença de água adsorvida na superfície dos sólidos. Notou-se que na amostra OF3-300 esta banda exibiu maior intensidade. Considerando que a amostra em referência foi lavada com álcool etílico, composto químico que exibe grupos hidroxílicos em sua estrutura, é possível que a etapa de lavagem possa ter contribuído para um aumento desses grupos na superfície deste material. As bandas centradas em aproximadamente 1630 cm⁻¹ correspondem aos modos de deformação angular da molécula de água (SWIATKOWSKI et al, 2004). O método de síntese sol-gel é realizado em um ambiente aquoso, logo a presença destes grupos nos materiais sintetizados deve-se a metodologia empregada para obtenção dos óxidos. Outra banda proveniente da rota de síntese empregada foi observada nas amostras OF1-300 e OF3-300, centrada em torno de 1385 cm⁻¹ e é atribuída à presença de íons nitrato provenientes do sal precursor, que não foram totalmente eliminados na etapa de lavagem e calcinação (NIJS e VANSANT 1999). A ausência desta banda na amostra OF2-300 sugere que a lavagem com acetato de amônio promoveu a remoção completa destas espécies. A banda fraca observada em 2364 cm⁻¹ pode ser associada à vibração assimétrica da molécula de dióxido de carbono (DAREZERESHKI, 2010), provavelmente devido à contaminação atmosférica. No espectro da amostra OF2-300 é possível verificar bandas de absorção discretas em torno de 1550 e 1430 cm⁻¹ que confirmam a presença de grupos acetato provenientes da etapa de lavagem do sólido (PEREIRA, 2008). Para todas as amostras foi possível verificar vibrações entre 456-544 cm⁻¹ atribuídas aos estiramentos Fe-O (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Para uma melhor avaliação das vibrações Fe-O foram plotados os espectros com ampliação dessa região e o perfil exibido está ilustrado na Figura 5.5. Em todas as amostras verificou-se que esses modos vibracionais são semelhantes ao padrão da hematita (Figura 5.3).



Figura 5.4. Espectro no infravermelho das amostras OF1-300, OF2-300 e OF3-300.



Figura 5.5. Espectro no infravermelho entre 1000 e 400 cm⁻¹ das amostras OF1-300, OF2-300 e OF3-300.

Na Figura 5.6 estão apresentados os espectros de FTIR para as amostras calcinadas a 500 °C. Estas amostras, da mesma forma que as amostras calcinadas a temperatura de 300 °C, exibiram bandas relacionadas às vibrações de estiramento O-H correspondentes à presença de grupos hidroxilas e água adsorvida centradas em

3400 cm⁻¹, além das bandas relacionadas a deformação angular da molécula de água centradas em 1630 cm⁻¹. As bandas atribuídas à presença de íons nitrato também permanecem nas amostras OF1-500 e OF3-500. Apesar de apresentarem uma menor intensidade, a presença dessas bandas evidencia que a lavagem, bem como o tratamento térmico não foram eficientes para eliminação total destas espécies. Entre 456 e 544 cm⁻¹ foram identificados modos vibracionais atribuídos aos estiramentos Fe-O e de acordo com a Figura 5.7 verificou-se que os perfis dos modos vibracionais dessa região são característicos da hematita. Não foram observadas bandas referentes à presença da fase maghemita. Nos difratogramas de raios X, obtidos para esta série de amostras foi observado somente uma reflexão referente a esta fase, sugerindo que a mesma se encontra presente nas amostras em uma quantidade muito pequena, o que justifica a ausência de suas bandas características nos resultados de FTIR.



Figura 5.6. Espectro no infravermelho das amostras OF1-500, OF2-500 e OF3-500.



Figura 5.7. Espectro no infravermelho entre 1000 e 400 cm⁻¹ das amostras OF1-500, OF2-500 e OF3-500.

5.3. Microscopia eletrônica de varredura

Considerando a influência que as propriedades texturais dos sólidos exercem nos processos catalíticos, foi utilizada neste trabalho a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com vistas à avaliação da morfologia, homogeneidade e tamanho médio estimado das partículas dos materiais sintetizados. As imagens de MEV para os sólidos calcinados a 300 e 500 °C estão ilustradas nas Figuras 5.8 e 5.9 respectivamente.

A partir das melhores imagens obtidas notou-se que os materiais são constituídos por partículas fragmentadas e irregulares, as mesmas exibem formas variadas e uma ampla distribuição de tamanhos. Verificou-se que na superfície de todos os sólidos estão aderidas partículas menores que formam um aglomerado de cristais de pequenas dimensões. De maneira geral verificou-se que a temperatura de calcinação exerceu influência no tamanho das partículas. As amostras calcinadas a 500 °C exibiram um pequeno aumento no tamanho de suas partículas, este resultado corrobora com os resultados encontrados para o tamanho médio de cristalitos que mostram um aumento na faixa de 4-9 nm para as amostras calcinadas a 500 °C.



(a) OF1-300

(b) OF2- 300



(c) OF3-300

Figura 5.8. Imagens de MEV das amostras OF1-300 (a), OF2-300 (b) e OF3-300 (c).



(a) OF1-500

(b) OF2-500



(c) OF3-500

Figura 5.9. Imagens Mev das amostras OF1-500 (a), OF2-500 (b) e OF3-500 (c).

5.4. Avaliação Catalítica

Na ausência do peróxido de hidrogênio e presença de sólidos porosos, os corantes podem ser removidos do meio aquoso por mecanismos de adsorção. Portanto, antes de realizar os ensaios cinéticos de degradação foram realizados experimentos de adsorção, com vistas a confirmar se a remoção dos corantes foi conduzida por um processo catalítico ou de adsorção.

5.4.1 Estudos cinéticos de adsorção e degradação dos corantes AM e VC promovidas pelos materiais calcinados a 300 °C.

5.4.1.1 Cinética de Adsorção

Nas Figuras 5.10 e 5.11 são apresentados os resultados para os ensaios de adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal, respectivamente, utilizando os materiais calcinados a temperatura de 300 °C.

Através da análise das curvas cinéticas obtidas com base nos resultados de absorbância encontrados por espectrofotometria UV/VIS, foi possível observar que as amostras apresentaram comportamento semelhante na adsorção de ambos os corantes. As amostras OF1-300 e OF3-300 não apresentaram percentuais de adsorção significativos para estes corantes. Por outro lado, a amostra OF2-300 apresentou uma alta capacidade de adsorção. Nos primeiros 15 minutos do experimento foram obtidos 74,46% e 60,93% de remoção para AM e VC, respectivamente. Após 15 minutos, a adsorção foi se tornando mais lenta, provavelmente devido a indisponibilidade dos sítios ativos que foram se tornando saturados com o tempo. O equilíbrio foi alcançado por volta dos 30 minutos para o AM e 90 minutos para o VC, onde a eficiência de adsorção apresentou valores de 77,03% e 71,09% para AM e VC respectivamente. É possível que a alta eficiência de adsorção exibida por esta amostra tenha ocorrido devido a presença de grupos acetatos presentes na superfície deste sólido, exibidos nos resultados de FTIR, que formaram interações com as moléculas dos corantes. Segundo Silva, Pineda e Bergamasco (2015), o mecanismo de adsorção de poluentes orgânicos ocorre por meio de interações entre as moléculas do corante e espécies presentes nas superfícies dos óxidos. Estas interações ocorrem até que os sítios funcionais das superfícies estejam totalmente ocupados.



Figura 5.10. Cinética de adsorção do AM promovida pelos sólidos calcinados a 300 °C.



Figura 5.11. Cinética de adsorção do VC promovida pelos sólidos calcinados a 300 °C.

5.4.1.2 Cinética de degradação

Os resultados obtidos para a cinética de degradação dos corantes em estudo estão destacados nas Figuras 5.12 e 5.13. Foi observado que as amostras que não apresentaram considerável eficiência na adsorção, apresentaram uma maior eficiência na descoloração dos corantes nos ensaios cinéticos de degradação, principalmente do corante violeta cristal. Os percentuais de descoloração obtidos aos 120 minutos para as amostras OF1-300, OF2-300 e OF3-300 foram de respectivamente 12,86%, 90,10% e 15,44% para o corante azul de metileno e 39,87%, 94,30% e 66,47% para o violeta cristal. Para a amostra OF2-300 foi observada uma pequena diminuição na descoloração do corante AM ao adicionar o H₂O₂, o mesmo não foi observado para esta mesma amostra na degradação do corante VC. Comparando os resultados obtidos nos ensaios de adsorção e degradação para esta amostra foi verificado uma eficiência de degradação de pelo menos 13,07% para o corante AM e 23,21 para o VC. De acordo com Khataee, Gholami e Sheydaei (2016) a eficiência observada nos ensaios de degradação é devido à produção dos radicais reativos, que ocorre graças à interação do H2O2 com os íons de ferro presentes nas superfícies dos óxidos.



Figura 5.12. Cinética de degradação do AM promovida pelos sólidos calcinados a 300 °C.



Figura 5.13. Cinética de Degradação do VC promovida pelos sólidos calcinados a 300 °C.

5.4.2 Estudos cinéticos de adsorção e degradação dos corantes AM e VC promovidas pelos catalisadores calcinados a 500 °C.

5.4.2.1 Cinética de adsorção

Nas Figuras 5.14 e 5.15 são apresentados os resultados para os ensaios de adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal, respectivamente, utilizando os materiais calcinados a temperatura de 500 °C.

Para esta série de materiais, observa-se comportamento semelhante aqueles apresentados pelos materiais calcinados a 300 °C na adsorção de ambos os corantes. A amostra OF2-500 apresentou melhor eficiência com taxas de 53,23% e 52,21% de remoção para os corantes AM e VC, respectivamente. Para as amostras OF1-500 e OF3-500 os valores obtidos aos 120 minutos de ensaio foram de respectivamente 30,96% e 26,86% para o corante AM e 33,77% e 29,09% para o violeta cristal. Observa-se ainda que o equilíbrio foi alcançado aos 60 minutos na adsorção do corante azul de metileno e para o violeta cristal o mesmo foi alcançado em torno de 90 minutos.



Figura 5.14. Cinética de adsorção do AM promovida pelos sólidos calcinados a 500 °C.



→ OF1-500 → OF2-500 → OF3-500

Figura 5.15. Cinética de adsorção do VC promovida pelos sólidos calcinados a 500 °C.

5.4.2.2 Cinética de degradação

Na avaliação catalítica dos materiais calcinados a 500 °C (Figuras 5.16 e 5.17) notou-se uma maior eficiência destes na degradação do corante violeta cristal, onde foi possível observar que a descoloração ocorreu mais rapidamente. Considerando os 15 minutos iniciais de ensaio já foram obtidos percentuais de descoloração de 91,59%, 92,80% e 92,09% para as amostras OF1-500, OF2-500 e OF3-500, respectivamente, e ao final do processo, aos 120 minutos, a eficiência de remoção deste corante foi de 97,81%, 95,90% e 96,48%. Estes resultados sugerem que pelo menos 64,04%, 43,69% e 67,39% das moléculas do corante foram oxidadas.

Para o corante azul de metileno a cinética exibida foi mais lenta e crescente. Para as amostras OF1-500, OF2-500 e OF3-500 os percentuais de descoloração exibidos foram de respectivamente 36,61%, 51,25% e 35,11% aos 15 minutos, e ao final dos 120 minutos os percentuais de descoloração obtidos foram de 71,63%, 85,24% e 64,36%, isso indica uma degradação do corante de 40,67%, 32,01% e 37,50%.

De maneira geral verifica-se que as amostras calcinadas à temperatura de 500 °C apresentaram melhores eficiências nos ensaios de degradação que aquelas calcinadas à temperatura 300 °C. Foi verificado nos resultados de difração de raios X que as amostras calcinadas a temperatura de 500 °C apresentaram alterações em suas estruturas, tornando-se mais cristalinas. Nos espectros de FTIR observou-se uma diminuição na intensidade das bandas relacionadas à presença de íons nitrato, espécies capazes de bloquear os sítios ativos de ferro, impedindo assim a interação com o H₂O₂, e consequentemente a geração de radicais hidroxilas. A soma de todos estes fatores pode ter contribuído para o melhor desempenho catalítico demonstrado pelas amostras calcinadas a 500 °C.



Figura 5.16. Cinética de degradação do AM promovida pelos sólidos calcinados a 500 °C.



Figura 5.17. Cinética de degradação de VC promovida pelos sólidos calcinados a 500 °C.

49

6. CONCLUSÕES

6.1 Foi possível obter óxidos de ferro mássico utilizando o método sol-gel não hidrolítico e lavagem do gel precursor com água, acetato de amônio e etanol.

6.2 Os resultados de DRX indicaram que os óxidos oriundos do tratamento térmico a 300 °C são constituídos por hematita, com exceção da amostra OF2-300 que apresentou além da fase hematita a fase maghemita, sendo a fase hematita majoritária, e aqueles tratados termicamente a 500 °C são misturas das fases hematita e maghemita, com predominância da hematita.

6.3 A lavagem dos materiais com diferentes solventes influenciou nas propriedades de adsorção e catalítica indicando que foram produzidos óxidos com diferentes propriedades texturais e estruturais. Os precursores lavados com acetato de amônio produziram óxidos de ferro mais eficientes para adsorção do que para degradação. Já os precursores lavados com água e etanol produziram óxidos de ferro que apresentaram variações em seus comportamentos catalíticos.

6.4 Todos os materiais produzidos apresentaram atividade catalítica na degradação dos corantes avaliados. Notou-se que o desempenho foi melhor para remoção do corante violeta cristal, tanto para os materiais calcinados a 300 °C como para aqueles calcinados a 500 °C, sendo que os materiais mais promissores foram aqueles cujos precursores foram lavados com água e etanol e calcinados a 500 °C.

6.5 Com exceção das amostras OF2-300 e OF2-500 os demais óxidos de ferro demonstraram serem catalisadores promissores para aplicação em sistemas Fenton Heterogêneo. 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

7.1 Promover modificações na metodologia para obtenção dos óxidos cujo precursor foi lavado com acetato de amônio, fazendo uso de atmosfera inerte (N₂) durante calcinação dos materiais, visando obtenção da fase magnetita dos óxidos de ferro, que apresenta Fe²⁺ em sua estrutura e, portanto, poderá apresentar uma melhor eficiência nos processos Fenton heterogêneo.

7.2 Avaliar a atividade catalítica dos materiais em outros tipos de contaminantes como o fenol por exemplo.

7.3 Aumentar o tempo dos ensaios cinéticos de degradação para as amostras OF1-300 e OF3-300, pois as mesmas exibiram uma curva cinética crescente, indicando que os percentuais de degradação podem aumentar com o tempo. O mesmo é sugerido para as amostras OF1-500 e OF3-500 na degradação do corante azul de metileno.

7.4 Analisar os produtos de degradação gerados nos processos através da análise de carbono orgânico total (TOC).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, R.; MIRZA, A. Syntesis of Guar gum/bentonite a novel bionanocomposite: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies for the removal of Pb (II) and crystal violet dye. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 805-814, 2018.

AN, S.; LIU, X.; YANG, L.; ZHANG L. Enhancement removal of crystal violet dye using magnetic calcium ferrite nanoparticle: Study in single-and bynary-solute systems. **Chemical Engineering Research and Desing**, v. 94, p. 726-735, 2015.

ARAUJO, F. V. F. Estudo do processo fenton heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. 183f. Tese (Doutorado em ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H2O2/UV. **Química Nova**, v.29, n.1, p.11-14, 2006.

ASGAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A.W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxil radical for textile wastewater treatment: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 826-838, 2015.

BABAY, S.; MHIRI, T.; TOUMI, M. Syntesis, strutural and spectroscopic characterizations of maghemite γ-Fe2O3 prepared by one-step coprecipitacion route. **Journal of Molecular Struture**, v. 1085, p. 286-293, 2015.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.

BAGAL, M. V.; GOGATE, P. R. Wastewater treatmentusing hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 1, p. 1-14, 2014.

BASTIAN, E.Y.O., 2009. Guia técnico da indústria têxtil. Cestesb. Sinditêxtil, são Paulo.

BAYRAMOGLU, G.; ARICA, M. YAKUP. Biosorption of benzidine based textile dyes "direct blue 1 and direct red 128" using native and heat-treated. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 135-143, 2007.

BELBEL, A.; KHARROUBI, M.; JANOT, J.; ABDESSAMAD, M.; HAOUZI, A.; LEFKAIER, I. K.; BALME, S. Preparation and characterization of homoionic montmorillonite modified with ionic liquid: **Application in dye adsorption. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 558, p. 219-227, 2018.

BHARAGAVA, R. N.; MANI, S.; MULLA, S. I.; SARATALE, G. D. Degradation and decolourization potencial of na ligninolytic enzyme producing Aeromonas hydrophila

for Crystal violet dye and its phytotoxicity evaluation. **Ecotoxicology and Environmental safety**, v. 156, p. 166-175, 2018.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment- A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277-296, 2010.

BHATNAGAR, V.; JAIN, A. K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes fron water. **Journal Colloid and Interface Science**,v. 281, p. 49-55, 2005.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous materials**, v.275, p. 121-135, 2014.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

CASTRO, C. S.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: Ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H₂O₂. Química Nova, v. 32, n. 6, p. 1561-1565, 2009.

CAMPOS, E. A.; PINTO, D. V. B. S.; OLIVEIRA, J. I. S.; MATTOS, E. C.; DUTRA, R. C. L. Syntesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles – a short review. Journal of Aerospace Technology and Management, v. 7, n. 3, p. 267-276, 2015.

CAMENAR, E. L.; BACH, M. A.; CARVALHO, R. M.; MARANGONI, R.; ZATTA, L. Síntese e caracterização de hidróxidos e óxidos mistos Fe(III):AI com potencial aplicação como pigmentos obtidos a partir da mistura dos géis goethite e boehmite. **Cerâmica**, v. 64, p. 331-340, 2018.

CHEN, Q.; YANG, Y.; ZHOU, M.; LIU, M.; YU, S.; CONGIPE, G. Comparative study on the treatment of raw and biologically treated textile effluents through submerged nanofiltration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 284, p. 121-129, 2015.

COELHO, G. F.; GONÇALVES, A. C.; SOUZA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em água. **Journal of Agronomic Science**, v. 3, p. 291-317, 2014.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN. **The iron oxides**: Struture, properties, reactions, occurrences and uses. 2° edição. New York: Editora Wiley-VCH, 2003, 572 p.

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L.C.A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M. Novel active heterogeneous Fenton system based on $Fe_{3-x}M_xO_4$ (Fe, CO, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p. 171-178, 2006.

CUI, R.; YANG, B.; LI, S.; WANG, J.; MA, S. Heterogeneous Fenton catalysts prepared from modified-fly ash for NOx removal with H₂O₂. **Catalysis Communications**, v. 119, p. 180-184, 2019.

DABROWSKI, A. Adsorption – From theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science, v. 93, p. 135-224, 2001.

DALLAGO, R. M; SMANIOTTO, A; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DAREZESHKI, E. Synthesis of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles by wet chemical method at room temperature. **Materials Letters**, v. 64, p. 1471-1472, 2010.

DASGUPTA, J.; SIKDER, J.; CHAKRABORTY, S.; CURCIO, S.; DRIOLI, E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal of Environmental Management**, v. 147, p. 55-72, 2015.

DENG, Y.; ENGLENHARDT. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, v. 40, n.20, p. 3683-3694, 2006.

DING, J.; ZHONG, Q.; ZHANG, S.; CAI, W. Size and shape controlled synthesis and catalytic performance of iron aluminium mixed oxide nanoparticles for NO_x and SO₂ removal with hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 633-642, 2015.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, L. J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra diatomácea, quitina e quitosana: Estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

DOUMIC, L. I.; HAURE, P. M. CASSANELLO, M. C.; AYUDE, M. Mineralization and efficiency in the homogeneous Fenton Orange G oxidation. **Apllied catalysis B: Environmental**, v. 142-143, p. 214-221, 2013.

EI-ASHTOUKHY, E. -S. Z.; FOUAD, Y. O. Liquid-liquid extraction of methylene blue dye from aqueous solutions using sodium dodecylbenzenesulfonate as an extractant. **Alexandria Engineering Journal**, v. 54, p. 77-81, 2015.

FABRYANTY, R.; VALENCIA, C.; SOETAREDJO, F. E.; PUTRO, J. N.; SANTOSO, S. P.; KURNIAWAN, A.; JU, Y.; ISMADJI, S. Removal of Crystal violet dye by adsorption using bentonite-alginate composite. **Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 5677-5687, 2017.

FERREIRA, H. S.; OLIVEIRA, S. J. RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; MARTINS, L.; FIERRO, J. L. G.; MARCHETTI, S. G. Redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio sobre hematite contend cobre. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 611-615, 2007.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão**, **Educação e Tecnologia**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FRANCO, J. H.; SILVA, B. F.; DIAS, E. F.G.; CASTRO, A. A.; RAMALHO, T. C.; ZANONI, M. V.B. Influence of auxochrome group in disperse dyes bearing azo groups chomophore center in the biotransformation and molecular docking prediction by reductase enzyme: Implications and assessment for environmental toxixity of xenobiotics. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 160, p. 114-126, 2018.

FONSECA, L. C. GUILHERME, L. R. MORAES, M. J. síntese, caracterização e funcionalização com fosfato de nanopartículas de óxido de ferro. In III Congresso de Ensino pesquisa e Extensão da UEG, Pirenópolis-Go, Cepe, 2016.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v.23, n. 4, p.504-511, 2000.

GHAZALI, A.; SHIRANI, M.; SEMNANI, A.; ZARE-SHAHABADI, V.; NEKOEINIA, M. Optimization of Crystal violet adsorption onto date palm leaves as a potente biosorbent from aqueous solutions using response surface methodology and colony. **Journal Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 3942-3950, 2018.

GUARATINI, C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n.1, p. 71-78, 2000.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal. **Journal** of Envoronmental Management, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

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

HERRERA-GONZÁLEZ, A. M.; CALDERA-VILLALOBOS, M.; PELÁEZ-CID. Adsorption of textile dyes using na activated carbono and crosslinked polyvinyl phosphonic acid composite. **Journal Environmental Management**, v. 234, p. 237-244, 2019.

HOSSAIN, M. A.; AYODELE, B. V.; CHENG, C. K.; khan, M. R. Optimization of renewable hydrogen-rich syngas production from catalytic reforming of greenhouse gases (CH₄ and CO₂) over calcium iron oxide supported nickel catalyst. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 1, p. 177-194, 2017.

HOSLETT, J.; MASSARA, T. M.; MALAMIS, S.; AHMAD, D. BOOGAERT, I.; KATSOU, E.; AHMAD, B.; GHAZAL, H.; SIMONS, S. WROBEL, L.; JOUHARA, H. Surface water filtration using granular media and membranes. **Science of the Total Environmental**, v. 639, p. 1268-1282, 2018.

HUSSAIN, T.; WAHAB, A.; A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. **Journal of Clear Production**, v.198, p.806-819, 2018.

JARLBRING, M.; GUNNERIUSSON, L.; HUSSMANN, B.; FORSLING, W. Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions. **Colloid and Interface Science**, v. 285, p. 212-217, 2005.

KAMIDA, H. M.; DURRANT, L. R.; MONTEIRO, R. T. R.; ARMAS, E. D. Biodegradação de efluente têxtil por Pleurotus sajor-caju. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 629-632, 2005.

KAR, B.; SAHOO, H.; SWAGAT, S.; RATH, B. Investigations on different staches as depressants for iron ore flotation. **Minerals Engineering**, v. 49, p. 1-6, 2013.

KHATAEE, A.; GHOLAMI, P.; SHEYDAEY, M. Heterogeneous Fenton process by natural pyrite for removal of a textile dye from water: Effect of parameters and intermediate identification. **Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.58, p.366-373, 2016.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018.

KHAN, M. S.; EVANS, A. E. V.; CHADWICK, M. Flow segregation options to reduce effluent treatment plant running costs. In. International Conference on Chemical Engineering, Dhaka, Bangladesh, 2011.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent. **Journal Environmental Management**, v.128, p. 949-963, 2013.

KRISHNA, R; FERNANDES, D. M.; DIAS, C.; FREIRE, C.; VENTURA, J.; TITUS, E. Facile synthesis of Co/RGO nanocomposite for methylene blue dye removal. **Materials Today Proceedings**, v. 3, p. 2814-2821, 2016.

KUMAR, M. S.; SONAWANE, S. H. PANDIT, A. B. Degradation of methylene blue dye in aqueous solution using hydrodynamic cavitation based hybrid advanced oxidation processes. **Chemical Engineering and Processing**, v. 122, p. 288-295, 2017.

KUNS, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LUCAS, M.; JEREMIAS, P. F. P.; ANDREAUS, J.; BARCELLOS, I. O.; PERALTA-ZAMORA, P. Reutilização de efluente de tingimentos de fibras acrílicas póstratamento fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1362-1366, 2008.

LI, Q.; LI, Y.; MA, X.; DU, Q.; SUI, K.; WANG, D.; WANG, C.; LI, H.; XIA, Y. Filtration and adsorption properties of porous calcium alginate membrane for methylene blue removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 623-630, 2017.

LIU, C.; OMER, A. M.; OUYANG, X.; Adsorptive of cationic methylene blue dye using carboxymethyl cellulose/k-carrageenan/activated montmorillonite composite beads: Isotherm and kinetic studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p.823-833, 2018.

LIU, J.; WANG, N.; ZHANG, H.; BAEYENS, J. Adsorption of Congo red on Fe_xCo_{3-x}O₄ nanoparticles. **Journal Environmental Management**, v. 238, p. 473-483, 2019.

MA, D.; ZHU, B.; CAO, B.; WANG, J.; ZHANG, J. Fabrication of the novel hydrogel based on waste corn stalk for removal of methylene blue dye from aqueous solution. **Appied Surface Science**, v. 422, p. 944-952, 2017.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v.30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MALIK, S. N.; GHOSH, P. C.; VAIDYA, A. N.; MUDLIAR, S. N. Catalytic ozone pretreatment of complex textile effluent using Fe²⁺ and zero valent iron nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 357, p. 363-375, 2018.

MACHADO, L. L. Utilização de compósito carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis. 168f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MENDES, A. G.; CASTRO, H. F.; PEREIRA, E. B.; JÚNIOR, A. F. Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 296-305, 2005.

MIYAH, Y.; LAHRICHI, A.; IDRISSI, M.; BOUJRAF, S.; TAOUDA, H.; ZERROUQ, F. Assessment of adsorption kinetics for removal potencial of crystal violet dye from aqueous solutions using Moroccan pyrophyllite. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Science**, v.23, p. 20-28, 2017.

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

MITTAL, ALOK.; MITTAL, JYOTI.; MALVIYA, ARTI.; KAUR, DIPIKA.; GUPTA, V. K. Adsoption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 343, p. 463-473, 2010.

MUNOZ, M.; PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRIGUES, J. J. Preparation of magnetite based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 249-265, 2015.

NASCIMENTO, F. N.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção**: Aspectos teóricos e aplicações ambientais, Fortaleza: Editora UFC, 2014, 255.

NAVROTSKY, A.; MAZEINA, L.; MAJZLAN, J. Size-driven strutural and thermodinamic complexity in iron oxides. **Science**, v. 319, n. 5870, p. 1635-1638, 2008.

NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de materiais e processos**, v. 9, n. 1, p. 51-59, 2014.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, A. R.; CAVALHEIROS, S. C. C. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, p. 818-824, 2000.

NIJS, H.; BOCK, M.; VANSANT, E, F. Evaluation of the microporosity of pillared [Fe(CN)₆] – MgAI – LDHs. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 30, p. 243-253, 1999.

NGUYEN, T. A. JUANG, R. Treatment of waters containing sulfur dyes: A review. **Chemical Engineering Journal**, v.219, p.109-117, 2013.

NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution. **The royal society of chemistry**, v. 5, p. 40552-40577, 2015.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210-227, 2018.

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

PAWAR, R. R.; L.; G. P.; SAWANT, S. Y.; SHAHMORADI, B.; LEE, SEUNG-MOK. Porous synthetic hectorite clay-alginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 1315-1324, 2018.

PEREIRA, A. L. C.; BERROCAL, G. J. P.; MARCHETTI, S. G.; ALBORNOZ, A.; SOUZA, A. O.; RANGEL, M. C. A comparison between the precipitation and impregnation methods for water gas shoft catalysts. **Journal Molecular Catalysis**, v. 281, p. 66-72, 2008.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

POURAN, S. R.; ABDUL, A.; A. R.; DAUD, W. M. A. W. Review on the advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53-69, 2015.

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

PUNZI, M.; NILSSON, F.; ANBALAGAN, A,; SVENSSON, B.; JONSSON, K.; MATTIASSON, B.; JONSTRUP, M. Combined anaerobic-ozonation process for treatment of textile wastewater: Removal of acute toxicity and mutagenicity. Journal of Hazardous Materials, v. 292, p. 52-60, 2015.

RAJESH, P.; SILAMBARASAN.; RAMASAMY, P. Effect of crystal violet dye on the optical, dieletric, thermal and mechanical properties of <0 0 1> directed KDP single crystal.**Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 640-644, 2014.
ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in testile efluente: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative. **Bioreourse Technology**, v.77, p. 247-255, 2001.

ROSA, J. M.; BAPTISTA, E. A.; SANTANA, J. C. C. Reuso de efluentes têxteis gerados por tingimentos de algodão efetuados com corantes pretos. **Química têxtil**, v. 33, n. 101, 2010.

SABARATHINAM, S.; PRIYADHARSSHINI, U.; SAVITHA, S.; SIVAKUMAR, E.; SWAMINATHAN, K.; SUBRAMANIAM, S. Trichoderma asperellum laccase mediated Crystal violet degradation – Optmization of experimental conditions and characterization. **Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 222-231, 2017.

SANTANA, G. P.; RAMOS, A. M. Uma estratégia adaptada para síntese de magnetita. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 430-432, 2008.

SHAKOOR, S.; NASAR, A. Adsorptive treatment of hazardous methylene blue dye from artificially contaminated water using cucumis sativus peel waste as a low-cost adsorbent. **Groundwater for sustainable development**, v. 5, p. 152-159, 2017.

SHANKAR, B. K.; KETAN, S. D.; SURABHI, S.; PARTH, R. S. BHAGWAT, R. P.; ANIRUDDHA, B. P. Mineralization of alkyd resin wastewater: Feasibility of different advanced oxidation processes. **Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3690-3701, 2018.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 393-398, 2015.

SILVA, S.; LUVIELMO, M. M.; GEYER, M. C.; PRÁ, I. Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. **Semina: Ciências Agrárias, Londrina**, v. 32, n.2, p. 659-682, 2011.

SINGARE, P. U. Fluidized aerobic bio-reactor technology in treatment of textile effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n.1, 2019.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, n. 1-3, p. 103-129, 2011.

SOUZA, M. T. F.; ALMEIDA, C. A.; AMBROSIO, E.; SANTOS, L. B.; FREITAS, T. K. F.S.; MANHOLER, D. D.; CARVALHO, G. M. GARCIA, J. C. Extraction and use of cereus peruvianus cactos mucilage in the treatment of textile effluents. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Enginieers**, v. 67, p.174-183, 2016.

SRUTHI, T.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T.; NIDEESH, P. V. Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 210, p. 38-43, 2018.

SWIATKOWSKI, A.; PAKULA, M.; BINIAK, S.; WALCZYK, M. Influence of the surface chemistry of modified activated carbono on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions. **Carbon**, v. 42, p. 3057-3069, 2004.

TABET, D.; SAIDI, M.; HOUARI, M.; PICHAT, P.; KHALAF, H. Fe-pillared clay as a Fenton-type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation. **Journal of Environmental management**, v. 80, p. 342-346, 2006.

TROTMAN, E. R. **Dyeing and chemical technology of textile fibres**, Charles Griffin & Co. LTD, London, 1975.

WERLANG, E. B.; SCHNEIDER, R. C. S.; RODRIGUEZ, A. L. NIEDERSBERG, C. produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 3, n. 1, p. 156-167, 2013.

XIAO, X.; LI, T.; LU, X.; FENG, X.; HAN, X.; LI, W.; LI, Q.; YU, H.; A simple method for assaying anaerobic biodegradation of dyes. **Bioresource Technology**, V. 51, p. 204-209, 2018.

ZAGO, J. F. Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas. 182f. Tese (Doutorado em tecnologia ambiental e recursos hídricos) – Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

ZANONI, M. V.B.; CARNEIRO, P. A. O Descarte dos corantes. **Ciência Hoje**, V. 29, n.174, p. 61, 2001.

ZOLLINGER, Z.: Color Chemistry: Syntheses, properties and applications on organic dyes and pigments. 3nd Revised Editon, VCHA Zurich/Wiley VCH Weinhein, 2003, 641p.