

ANDRÉ CÉSAR BENTO

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZO VERMELHO ÁCIDO 8 POR PROCESSO
FOTO-FENTON HETEROGÊNEO UTILIZANDO $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ COMO CATALISADOR**

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

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

Araraquara

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

B478d Bento, André César
Degradação do corante azo vermelho ácido 8 por
processo foto-Fenton heterogêneo utilizando $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ como
catalisador / André César Bento. – Araraquara : [s.n.], 2016
120 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

1. Indústria têxtil. 2. Fenton. 3. Óxido de ferro.
4. Peróxido de hidrogênio. 5. Nanopartículas. I. Título.

ANDRÉ CÉSAR BENTO

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

Araraquara, 15 de setembro de 2016.

BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Raquel Fernandes Pupo Nogueira (Orientadora)
Instituto de Química/ UNESP/ Araraquara – SP



Profª Drª Marisa Spirandeli Crespi
Instituto de Química/ UNESP/ Araraquara – SP



Prof. Dr. José Mario de Aquino
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia/ UFSCar/ São Carlos – SP



Profª Drª Márcia Matiko Kondo
Instituto de Ciências Exatas/ UNIFEI/ Itajubá – MG



Prof. Dr. Evaldo Toniolo KUBASKI
Departamento de Engenharia de Materiais/ Universidade Estadual de Ponta Grossa/ UEPG – Ponta Grossa - PR

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: André César Bento

Nome em citações bibliográficas: BENTO, A. C.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2012 Doutorado em Química Analítica (Arar.).
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Degradação do corante azo vermelho ácido 8 por processo foto-Fenton heterogêneo utilizando $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ como catalisador.
Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira
Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Áreas do conhecimento: Química
- 2010 - 2012 Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais.
Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Ponta Grossa, Brasil
Título: Síntese e caracterização de espumas vítreas usando hidróxido de sódio como agente espumante, Ano de obtenção: 2012
Orientador: Sergio Mazurek Tebcherani
Palavras-chave: Espuma vítrea, Agente espumante, Porosidade, Hidróxido de sódio, Dióxido de titânio, Vidro reciclado
Áreas do conhecimento: Engenharia de Materiais e Metalúrgica
- 2002 - 2008 Graduação em Licenciatura Em Química.
Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Ponta Grossa, Brasil

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2012 - 2012	Curso de curta duração em Como fazer investimentos - básico. (Carga horária: 5h). Fundação Getúlio Vargas, FGV, Rio De Janeiro, Brasil
2012 - 2012	Curso de curta duração em Filosofia. (Carga horária: 30h). Fundação Getúlio Vargas, FGV, Rio De Janeiro, Brasil
2010 - 2010	Curso de curta duração em Treinamento Operacional em Equipamento Cary 50+ S. (Carga horária: 16h). Varian Indústria e Comércio, VARIAN, São Paulo, Brasil
2008 - 2008	Curso de curta duração em Emergências com gás cloro. (Carga horária: 8h). Cia de Saneamento do Paraná, SANEPAR, Brasil
2007 - 2007	Curso de curta duração em Treinamento emergencial em situações com vazamento. (Carga horária: 8h). Cia de Saneamento do Paraná, SANEPAR, Brasil
2007 - 2007	Curso de curta duração em Qualidade de águas: novos poluentes, novos desafios. (Carga horária: 5h). Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Ponta Grossa, Brasil
2007 - 2007	Curso de curta duração em Fundamentos de segurança química e gerenciamento de resíduos. (Carga horária: 12h). Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Ponta Grossa, Brasil

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

1. Cia de Saneamento do Paraná - SANEPAR

2006 - 2012 Vínculo: Servidor de empresa mista, Enquadramento funcional: Técnico de Produção, Carga horária: 36, Regime: Parcial

2. Instituto Agrônômico do Paraná - IAPAR

2003 - 2004 Vínculo: Estagiário, Enquadramento funcional: Laboratório, Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

1. BENTO, A. C.; KUBASKI, E. T.; SEQUINEL, T.; PIANARO, S. A.; VARELA, J. A.; TEBCHERANI, S. M.
Glass Foam of Macroporosity Using Glass Waste and Sodium Hydroxide as the Foaming Agent. *Ceramics International*. v.32, p.2423 - 2430, 2013.
Palavras-chave: Waste treatment, glass, TiO₂, Porosity, Environment, Sodium hydroxide
Home page: [<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.002>]

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. BENTO, A. C.; NOGUEIRA, R.F.P.
Influence of pH and titanium content on heterogeneous degradation of azo dye acid red 8 using titanomagnetite. In: 20th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water , Air and Soil (AOTs-20), 2014, San Diego.
Livro de resumos do AOTs-20. Ontario, Canada: Redox Technologies Inc., 2014. p.129 - 129
2. SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; KUBASKI, E. T.; BENTO, A. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A.
Crystallization of CCTO thin films under pressure and temperature influence In: XI Brazilian MRS Meeting, 2012, Florianópolis.
3. BERGER, D.; SEQUINEL, T.; ROSA, A. L. V.; SILVA, G. A. S.; AMARAL, P. R. P.; BENTO, A. C.; KUBASKI, E. T.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A.
Optical Properties of ZnO Thin Films: effect of the pressure treatment In: XI Brazilian MRS Meeting, 2012, Florianópolis.
4. SCHEIDT, G.; BENTO, A. C.; PIMENTA, J. O.; SEQUINEL, T.; KUBASKI, E. T.; TEBCHERANI, S. M.; PILEGGI, M.; VARELA, J. A.
Synthesis of silver oxide and titanium dioxide thin films using forced impregnation and bioactivity testing In: XI Brazilian MRS Meeting, 2012, Florianópolis.

5. BENTO, A. C.; MARTINS, M. N.; SILVA, W. I.; SEQUINEL, T.; KUBASKI, E. T.; TEBCHERANI, S. M.; PIANARO, S. A.; VARELA, J. A.
The use of Sodium Hydroxide as Foaming Agent to produce Glass Foams from Glass Waste In: XI Brazilian MRS Meeting, 2012, Florianópolis.
6. BENTO, A. C.; SEQUINEL, T.; KUBASKI, E. T.; TEBCHERANI, S. M.; CAVA, S.; VARELA, J. A.
Chemical synthesis of microspheres. In: X Encontro do SBPMat, 2011, Gramado.
7. PIMENTA, J. O.; KUBASKI, E. T.; SEQUINEL, T.; SCHMIDT, S.; BENTO, A. C.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A.
High gas pressure impregnation: temperature effect and microstructure in ceramic particles In: X Brazilian MRS Meeting, 2011, Gramado.
8. BENTO, A. C.; KUBASKI, E. T.; TEBCHERANI, S. M.; PIMENTA, J. O.; KAPLUM, S. M.; HOLZMANN, T. D.; SEQUINEL, T.
Obtaining of foams used milled float glass. In: X Encontro do SBPMat, 2011, Gramado.
9. KAPLUM, S. M.; SEQUINEL, T.; BENTO, A. C.; KUBASKI, E. T.; HOLZMANN, T. D.; TEBCHERANI, S. M.
Preparação e caracterização de filmes finos de ferrita modificadas com óxido de samário In: XX Encontro Anual de Iniciação Científica, 2011, Ponta Grossa.
10. BERGER, D.; SEQUINEL, T.; VARELA, J. A.; TEBCHERANI, S. M.; LAZARO, S. R.; BENTO, A. C.
Nanoindentation studies on glass-ceramic films surfaces obtained by pressure impregnation In: IX Brazilian MRS Meeting, 2010, Ouro Preto.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. BENTO, A. C.; NOGUEIRA, R.F.P.
Degradation of azo dye acid red 8 by heterogeneous photo-Fenton process. In: VIII Meeting on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes and II Iberoamerican Congress of Advanced Oxidation Technologies., 2015, Belo Horizonte.

2. ANDRADE, F.; KUBASKI, E. T.; BENTO, A. C.; SCHEIDT, G.; SILVA, R. M.; TEBCHERANI, S. M.
Síntese de monolitos porosos a partir de rejeitos de vidro plano In: 21º Encontro Anual de Iniciação Científica, 2012, Maringá.
3. KAPLUM, S. M.; TEBCHERANI, S. M.; SEQUINEL, T.; BENTO, A. C.; KUBASKI, E. T.; HOLZMANN, T. D.
Preparação e caracterização de filmes finos de ferrita modificadas com óxido de samário. In: XX Encontro Anual de Iniciação Científica, 2011, Ponta Grossa.
4. BENTO, A. C.; Danielle Berger; TEBCHERANI, S. M.; LAZARO, S. R.; CAVA, S.; SALVINO, J. O.; PIMENTA, J. O.
Estudo da substituição do titânio no sistema $\text{SnO}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$. In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau.

Apresentação de trabalho e palestra

1. BENTO, A. C.; NOGUEIRA, R.F.P.
Degradation of azo dye acid red 8 by heterogeneous photo-Fenton process. 2015. (Congresso, Apresentação de Trabalho)
Local: Engineering School; Cidade: Belo Horizonte; Evento: VIII Meeting on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes and II Iberoamerican Congress of Advanced Oxidation Technologies.; Inst. promotora/financiadora: Universidade Federal de Minas Gerais
2. NOGUEIRA, R.F.P.; PERINI, J. A. L.; SILVA, B. C.; BENTO, A. C.
Degradation of emerging contaminants by processes based on Fenton reaction. 2015. (Conferência ou palestra, Apresentação de Trabalho)
3. BENTO, A. C.; SEQUINEL, T.; KUBASKI, E. T.; PIMENTA, J. O.; TEBCHERANI, S. M.; CAVA, S.; VARELA, J. A.
Chemical synthesis of SnO_2 microspheres, 2011. (Congresso, Apresentação de Trabalho)
4. BENTO, A. C.; KUBASKI, E. T.; TEBCHERANI, S. M.; PIMENTA, J. O.; KAPLUM, S. M.; HOLZMANN, T. D.; SEQUINEL, T.
Obtaining of foams using milled float glass, 2011. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

5. BENTO, A. C.; BERGER, D.; TEBCHERANI, S. M.; LAZARO, S. R.; CAVA, S.; SALVINO, J. O.; PIMENTA, J. O.

Estudo da substituição do titânio no sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, 2008. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Patente

1. BENTO, A. C.; SEQUINEL, T.; KUBASKI, E. T.; KOVALESKI, J. L.; PILATTI, L. A.; TEBCHERANI, S. M.

Dispositivo indicador de temperatura à base de materiais termocrômicos, 2010. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: PI1003228-2. Data de depósito: 17/08/2010. Resumo: INPI N° 1003228-2, REVISTA 2105 - 10/05/2011.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

1. VIII Meeting on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes and II Iberoamerican Congress of Advanced Oxidation Technologies., 2015. (Congresso).
2. I Escola Internacional de Corantes: Análise, Degradação e Toxicidade, 2012. (Outra).
3. X Brazilian MRS Meeting, 2011. (Encontro).
4. Fórum das Licenciaturas da UEPG, 2008. (Outra).
5. XIV Encontro Nacional de Ensino de Química, 2008. (Encontro).
6. XIV Semana de Química da UEPG, 2008. (Outra).
7. XV Encontro de Química da Região Sul, 2007. (Encontro).
8. III Semana de Química - Borell, 2005. (Outra).
9. XIII Encontro de Química da Região Sul, 2005. (Encontro).
10. XII Encontro de Química da Região Sul, 2004. (Encontro).
11. XI Encontro de Química da Região Sul, 2003. (Encontro).
12. X Semana de Química, 2002. (Outra).

Dedico este trabalho aos meus pais que são exemplos
de dignidade, integridade e dedicação.

*"Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para
que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas
Graças a Deus, não sou o que era antes".*

(Marthin Luther King)

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não é resultado apenas de um esforço individual. Ele é fruto de diversas contribuições, dentre elas não poderia deixar de agradecer, a Prof^a. Dra. Raquel, que além de professora foi uma importante orientadora no Doutorado, agradeço por sua amizade, paciência e compreensão ao transmitir seus conhecimentos, me ensinando a crescer de forma pessoal e profissional.

Especialmente agradeço a minha família: minha mãe Ivete e meu pai Pedro por todas as lições valiosas que me ensinaram desde que eu nasci e por todo amor e dedicação que tiveram comigo durante toda minha vida.

A minha companheira de jornada Juliana pelo amor, apoio, ajuda e tolerância naqueles momentos de estresse.

Ao Sr. Antônio e a Sra. Onilde (D. Nega) que com simpatia e uma alegria contagiante me receberam em sua casa de braços abertos.

A todos amigos queridos que de uma forma ou de outra contribuíram com sua força e estímulo para que eu conseguisse completar este percurso.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UNESP, por partilharem seus conhecimentos.

A todos os funcionários do Instituto de Química da UNESP que, com seus trabalhos cotidianos, tornaram possível a produção do presente trabalho.

Aos colegas do grupo de pesquisa, pelas ricas trocas de experiências que tornamos possíveis durante esse percurso, pelos momentos de descontração e conversas muito importante durante todo o período do Doutorado.

Aos professores e pesquisadores Diego Tita, Evaldo Kubaski, Juliana Pimenta, Lilian Torquato, Peter Hammer e Vinícius Bezzon por se disponibilizarem a realizar as análises de meus materiais e ajudar a compreender os resultados.

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pesquisa de Ensino Superior, pela concessão de bolsa parcial que otimizou o desenvolvimento deste trabalho.

À FAPESP – Fundo de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento do projeto.

Ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química – UNESP.

A todos que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho fosse desenvolvido.

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a degradação do corante azo vermelho ácido 8 (AR8) por processo foto-Fenton utilizando catalisador sintetizado em laboratório com base na fórmula química $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, com diferentes valores de x . A degradação do corante foi estudada em água destilada sob irradiação com lâmpada ultravioleta. A estrutura e composição do catalisador foi caracterizada por difratometria de raios X (DRX) e a morfologia por microscopia eletrônica (MEV). A área superficial específica e as caracterizações composicionais da superfície e do material também foram avaliadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX). A concentração do corante foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a mineralização pela determinação de carbono orgânico dissolvido (COD). Foi observada uma melhor eficiência na degradação de AR8 com a menor concentração de H_2O_2 (3 mmol L^{-1}) utilizada. A variação de pH mostrou que o processo de degradação de AR8 apresenta uma ligeira dependência com o pH na faixa de pH de 2,6 – 5,6. A avaliação da concentração de titânio no catalisador mostrou que o aumento da concentração de Ti diminuiu a eficiência da degradação de AR8, porém, aumentou a estabilidade do material diminuindo a lixiviação de ferro para a solução. A decomposição de H_2O_2 no processo estudado foi influenciada pelo processo homogêneo, ferro em solução, e também pelos catalisadores que apresentam titânio em sua composição.

Palavras-chave: Corante têxtil. Foto-Fenton heterogêneo. Titanomaguemita.

ABSTRACT

In this work the degradation of the azo dye Acid Red 8 (AR8) by photo-Fenton process using catalyst synthesized in the laboratory based on $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, with x variation, was evaluated. The dye degradation was studied in distilled water using ultraviolet irradiation. The structure and composition of the catalyst was characterized by X-ray diffraction (XRD) and the morphology by electron microscopy (SEM). The specific surface area and compositional characterization of surface and material were also evaluated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and energy dispersive X-ray (EDX). Dye concentration was determined by high performance liquid chromatography (HPLC) and mineralization by dissolved organic carbon (DOC). Higher AR8 degradation efficiency was observed with lower concentrations of H_2O_2 (3 mmol L^{-1}) used. Degradation efficiency showed a slight dependence of the process in the pH range 2.6 to 5.6. Increasing Ti concentration decreased the AR8 degradation efficiency, however, increased the stability of the material decreasing the iron leaching to the solution. The decomposition of H_2O_2 in the studied process was influenced by the homogeneous process, iron in solution, and also by the catalysts with titanium in its composition.

Keywords: Textil dye. Heterogeneous foto-Fenton. Titanomaghemite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estruturas químicas dos principais grupos cromóforos. Fonte: Zille (2005).	30
Figura 2- Fórmula estrutural do corante vermelho ácido 8. Fonte: Sigma-Aldrich (2016).	33
Figura 3- Mecanismo Haber-Weiss para decomposição do peróxido de hidrogênio (PHAM et al., 2009).	42
Figura 4- Estrutura cristalina da hematita, os átomos de Fe octaédricos estão em destaque nos círculos amarelos na imagem superior. Fonte: Dzade et al. (2014)	44
Figura 5- Estrutura cristalina da magnetita. Fonte: Oliveira et al. (2013); Cornell e Schwertmann (2003).	46
Figura 6- Estrutura cristalina da maguemita. Fonte: Oliveira et al. (2013); Cornell e Schwertmann (2003).	47
Figura 7- Diagrama de fases do sistema Fe^{2+} - Fe^{3+} - Ti^{4+} , nas extremidades FeO (wüstita), Fe_2O_3 (hematita) e TiO_2 (rutilo). A maior série da solução sólida corresponde à magnetita-ulvospinelio (preto), hematita-ilmenita (vermelho), e "ferropseudobrookita"-pseudobrookita (azul) são mostradas pelas linhas sólidas. As linhas pontilhadas mostram tendências de oxidação por qualquer ganho de O ou perda Fe. Fonte: Pearce et al. (2010)	49
Figura 8- Rota utilizada no processo de síntese de $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, variando x.	54
Figura 9- Esquema do reator fotocatalítico utilizando irradiação artificial. 1- Duas lâmpadas de luz negra; 2- Caixa de madeira; 3- Reservatório; 4- Agitador magnético.	59
Figura 10- Curva termogravimétrica de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, em atmosfera de ar sintético. Massa inicial: 7,8314 mg.	65
Figura 11- Difrátogramas de raios X das amostras sintetizadas. a) CAT1; b) CAT2; c) CAT3 e d) CAT4.	68
Figura 12- Imagens de MEV de elétrons secundários das amostras do catalisador. a) CAT1; b) CAT2; c) CAT3 e d) CAT4.	70
Figura 13- Mapeamento da distribuição dos elementos na análise química da superfície do catalisador obtido pela técnica MEV/EDS. a) CAT1; b) CAT2; c) CAT3 e d) CAT4.	72
Figura 14- Espectros exploratórios de XPS da composição geral para as amostras. a) CAT1; b) CAT2; c) CAT3 e d) CAT4.	75
Figura 15- Espectros de alta resolução de Fe2p e Ti2p deconvoluídos da análise XPS das amostras. a) CAT1; b) CAT2; c) CAT3 e d) CAT4	78
Figura 16- Espectro de absorção do corante comercial AR8 (25 mg L^{-1}) em água.	82
Figura 17- Cromatogramas de solução de AR8 (25 mg L^{-1}) em diferentes proporções da fase móvel: metanol/acetato de amônio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).	83

Figura 18- Curva analítica para AR8 (25 mg L ⁻¹), fase móvel metanol/acetato de amônio (0,1 mol L ⁻¹) 28:72, detecção em 508 nm.	83
Figura 19- Avaliação da linearidade do método para a determinação do corante AR8.	84
Figura 20- Degradação de AR8 (25 mg L ⁻¹) em diferentes condições. Decaimento da absorbância (a) e de COD (b). Condições iniciais: CAT4: 1 g L ⁻¹ ; H ₂ O ₂ : 10 mmol L ⁻¹ ; pH 5,6.	88
Figura 21- Descoloração (a), degradação (b), mineralização (c) e constante de pseudo-primeira ordem da degradação de AR8 (<i>k</i> _{obs}) (d). Condições iniciais: AR8 (25 mg L ⁻¹), CAT3 (1 g L ⁻¹), H ₂ O ₂ (10 mmol L ⁻¹), sob irradiação.	89
Figura 22- Descoloração (a), degradação (b). Condições iniciais: AR8 (25 mg L ⁻¹), CAT2 (1 g L ⁻¹), pH 5,6 sob irradiação.	92
Figura 23- Cromatogramas CLAE-DAD (detecção em 508 nm) das alíquotas retiradas do experimento de degradação de AR8 após 0 min (1), 5 min (2), 10 min (3), 15 min (4) e 30 min (5). Condições iniciais: AR8 (25 mg L ⁻¹), CAT2 (1 g L ⁻¹), sob irradiação, pH 5,6.	93
Figura 24- Espectros UV-vis dos produtos de degradação de AR8 detectados após 15 min de experimento obtidos com detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD) sob condições hidrodinâmicas. Tempos de retenção: a) 3,73 min; b) 4,10 min; c) 4,54 min e d) 5,49 min.	94
Figura 25- Consumo de H ₂ O ₂ e mineralização após 90 min de experimento. Condições iniciais: AR8 (25 mg L ⁻¹), CAT2 (1 g L ⁻¹), pH 5,6 sob irradiação.	95
Figura 26- Efeito da quantidade de titânio na degradação de AR8, descoloração (a), degradação (b), mineralização (c). Condições iniciais: AR8 (25 mg L ⁻¹), catalisador (1 g L ⁻¹), H ₂ O ₂ (5 mmol L ⁻¹), pH 5,6 sob irradiação.	97
Figura 27- Lixiviação de ferro após 90 min de degradação de AR8 com os diferentes catalisadores com diferentes concentrações de Ti. Condições iniciais: AR8 (25 mg L ⁻¹), catalisador (1 g L ⁻¹), H ₂ O ₂ (5 mmol L ⁻¹), pH 5,6 sob irradiação.	98
Figura 28- Decomposição de H ₂ O ₂ após 90 min de experimento e proporção molar de H ₂ O ₂ decomposto por ferro total lixiviado em função do catalisador. Condições iniciais: catalisador (1 g L ⁻¹), H ₂ O ₂ (5 mmol L ⁻¹), pH 5,6 sob irradiação.	100
Figura 29- Avaliação do reuso do catalisador. Condições iniciais: AR8 (25 mg L ⁻¹), CAT3 (1 g L ⁻¹), H ₂ O ₂ (5 mmol L ⁻¹), pH 5,6 sob irradiação.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais características dos corantes utilizados na indústria têxtil.	32
Tabela 2- Potencial padrão de redução (E^0) de alguns oxidantes versus eletrodo normal de hidrogênio (ENH).	35
Tabela 3- Principais processos oxidativos avançados e suas principais reações de formação do radical hidroxila.	36
Tabela 4- Massas e volumes dos reagentes utilizados na síntese de $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$.	55
Tabela 5- Tamanho médio do cristalito para os catalisadores preparados.	69
Tabela 6- Área superficial específica, diâmetro de poros, área e volume de microporos do catalisador, analisados pelo método BET.	73
Tabela 7- Parâmetros da deconvolução dos espectros de XPS de Fe2p e Ti2p dos catalisadores.	79
Tabela 8- Quantidades relativas médias de Fe e Ti na superfície (XPS) e no volume total (EDX) dos catalisadores sintetizados.	80
Tabela 9- Comparação da relação Ti/Fe no volume e na superfície do catalisador usando a análise de EDX para o volume e XPS para a investigação da superfície.	81
Tabela 10- Equação da curva analítica, intervalo de linearidade, coeficiente de correlação (R), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para o corante.	85
Tabela 11- Carbono orgânico dissolvido nos filtrados de diferentes composições de filtros.	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Absorbância
AR8	Acid Red 8 (Corante vermelho ácido 8)
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
CAS	Chemical Abstracts Service (Registro de compostos químicos)
CI	Carbono Inorgânico
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
DAD	Diode Array Detector (Arranjo de fotodiodos)
DRX	Difração de Raios X
DTA	Differential Thermal Analysis (Análise térmica diferencial)
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de energia dispersiva)
EDX	Energy Dispersive X-ray (Fluorescência de raios X por energia dispersiva)
ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
FEG-SEM	Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo)
FWHM	Full Width at Half Maximum (Largura à meia altura)
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> (Padrões de difração de raios X para pó)
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NY	Nylon

POA	Processo Oxidativo Avançado
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Polivinilideno
RC	Regenerated Cellulose (Celulose regenerada)
TG	Thermogravimetry (Termogravimetria)
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta/ Visível
XPS	X-ray Photoelectron spectroscopy (Espetroscopia de fotoelétrons excitados por raios X)

LISTA DE SÍMBOLOS

$\square$	Vacância de cátions
$\equiv$	Superfície do sólido
E°	Potencial padrão de redução (V)
$h\nu$	Irradiação na região do UV-Vis
k_{obs}	Constante de velocidade inicial de degradação (min^{-1})
Λ	Comprimento de onda (nm)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	11
RESUMO	13
ABSTRACT	14
LISTA DE FIGURAS	15
LISTA DE TABELAS	17
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	18
LISTA DE SÍMBOLOS	20
SUMÁRIO	21
1 INTRODUÇÃO	23
2 REVISÃO DE LITERATURA	27
2.1 Poluentes emergentes	27
2.2 Corantes têxteis	29
2.3 Corantes ácidos	33
2.4 Processos Oxidativos Avançados (POA)	34
2.5 Processo Fenton	37
2.6 Processo foto-Fenton	38
2.7 Processo Fenton heterogêneo	40
2.8 Óxidos aplicados em processo Fenton heterogêneo	45
3 OBJETIVO	52
3.1 Objetivo geral	52
3.2 Objetivos específicos	52
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 Reagentes	53
4.2 Síntese do catalisador	54
4.3 Caracterização dos materiais sintetizados	56
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
4.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	56
4.3.3 Difratometria de Raios X (DRX)	56
4.3.4 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	57
4.3.5 Área superficial	58
4.3.6 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)	58

4.3.7	Análise térmica	58
4.4	Experimentos de degradação	59
4.5	Análises Químicas	60
4.5.1	Espectrofotometria de absorção no UV-Vis	60
4.5.2	Carbono Orgânico Dissolvido	61
4.5.3	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD)	61
4.5.4	Peróxido de hidrogênio	62
4.5.5	Determinação de ferro solúvel	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1	Caracterização	64
5.1.1	Difratometria de Raios X (DRX)	65
5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	69
5.1.3	Área superficial (BET)	73
5.1.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	74
5.2	Parâmetros cromatográficos aplicados na determinação de AR8 por CLAE-DAD	81
5.3	Escolha do filtro de seringa utilizado para separação do catalisador	85
5.4	Degradação de AR8	86
5.5	Influência do pH inicial na eficiência de degradação	88
5.6	Efeito da concentração inicial de peróxido na eficiência de degradação	91
5.7	Influência da composição de titânio no catalisador na degradação de AR8	96
6	CONCLUSÕES	102
	REFERÊNCIAS	104
	ANEXO A – Resultados de Fluorescência de Raios X (EDX)	117

1 INTRODUÇÃO

As atividades domésticas e industriais são responsáveis pela geração de grandes quantidades de águas residuais, cujo descarte nos meios hídricos naturais sem um adequado tratamento prévio constitui um sério problema para o ambiente. Além disso, o fato de a água ser um bem precioso (e por vezes, escassa), é necessário encontrar meios para que sua reutilização seja possível. Consequentemente, o desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento de águas residuais é de grande importância e vem sendo largamente estudado, de modo a atingir níveis de qualidade aceitáveis antes do momento de descarte, minimizando os efeitos adversos ao ambiente e à saúde pública.

Atualmente, existe uma grande preocupação mundial com a qualidade da água, devido ao tratamento incompleto dos resíduos e a utilização de diversos tipos de substâncias potencialmente tóxicas pela sociedade. Muitos recursos hídricos encontram-se contaminados com altos índices de substâncias orgânicas e inorgânicas prejudiciais à saúde humana e ao ambiente. Entre os contaminantes encontrados, grande parte são substâncias orgânicas como: fenóis, aminas, alcanos, alquenos, ácidos carboxílicos, aromáticos, corantes, surfactantes, pesticidas, dentre outros (MARTÍNEZ et al., 2005; FERRAZ et al., 2007; YEH et al., 2008).

Dentro deste contexto, um dos efluentes que merece destaque é o efluente gerado pela indústria têxtil, pois não existe legislação específica que controle o descarte de corantes no ambiente.

Os efluentes têxteis, em geral, passam por tratamentos físico-químicos como coagulação/floculação, separação por membranas (ultrafiltração, osmose inversa,

etc.) ou adsorção em carvão ativado, que apenas transferem os poluentes de uma fase para outra, não contribuindo para a sua completa eliminação (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; ZHANG et al., 2006).

Os efluentes têxteis, geralmente muito coloridos, quando descartados em ambientes aquáticos apresentam além de um problema estético óbvio, podem persistir no ambiente por longos períodos de tempo e prejudicar não só os processos fotossintéticos das plantas aquáticas, mas também os organismos vivos no geral, pois não apenas os corantes, mas também a degradação destes compostos pode levar à geração de substâncias carcinogênicas, que não são eliminadas nos processos comuns de tratamento de água (HAO et al., 2000; PINHEIRO et al., 2004; LUNA et al., 2014; RIBEIRO; UMBUZEIRO, 2014).

Os poluentes gerados nesses efluentes industriais apresentam alta estabilidade química e são difíceis de serem mineralizados completamente. As tecnologias empregadas usualmente não alcançam a remoção completa e efetiva desses compostos orgânicos, sendo nestes casos necessário adotar novos sistemas reativos ou mais efetivos que aqueles adotados em processos tradicionais de tratamento desses efluentes (ANDREOZZI et al., 1999; GUPTA et al., 2015).

A necessidade por novas alternativas tecnológicas para tratamento de substâncias não biodegradáveis tem ficado evidente, principalmente em função do crescente número de espécies que podem ser encontradas em matrizes ambientais. Dentro deste contexto se destacam os Processos de Oxidação Avançada (POA), que são técnicas baseadas na formação de espécies radicalares altamente oxidantes.

Dos diversos POA existentes, os processos Fenton ganham destaque, pois promovem uma eficiente degradação de diferentes espécies de poluentes, tendo um

bom desempenho quando utilizado em processos com pH menor que 4,0. Este processo gera radicais hidroxila na decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por ferro (II) (BARBENI et al., 1987; WATTS et al., 1990; SEDLAK; ANDREN, 1991; NEYENS; BAEYENS, 2003; NOGUEIRA et al., 2007).

O processo Fenton heterogêneo é de grande interesse, pois é um processo no qual a decomposição do peróxido de hidrogênio é catalisada por óxidos de ferro, não requer controle rígido de pH, como em processos de Fenton homogêneo. No processo Fenton heterogêneo não há a formação de resíduos contendo ferro, além de haver a possibilidade do reaproveitamento do catalisador.

A literatura tem apresentado alguns trabalhos relacionados ao sistema Fenton heterogêneo. A maioria se refere a catalisadores de ferro suportados em zeólitas (FUKUCHI et al., 2014; RACHE et al., 2014), argilas (GARRIDO-RAMÍREZ et al., 2010), e carvão (WANG et al., 2015; RIBEIRO et al., 2016) para a degradação de contaminantes orgânicos. Alguns trabalhos investigam a aplicação do processo Fenton heterogêneo na degradação de corantes têxteis (LI et al., 2013; BLANCO et al., 2014; RACHE et al., 2014). O uso de minerais de ferro em sistemas Fenton heterogêneo têm sido pouco investigados, sendo utilizado na minoria dos trabalhos encontrados na literatura (PARSONS, 2004; HE et al., 2015; GHIME et al., 2016).

Contudo, este processo ainda gera algumas controvérsias sobre o mecanismo envolvido no processo de degradação, o que demanda o estudo da atividade catalítica dos óxidos minerais para avaliar a ocorrência de processos homogêneos e heterogêneos (CHOU; HUANG, 1999; TEEL et al., 2001; LU et al., 2002).

Visando uma melhor compreensão desses processos, este trabalho estudou a degradação do corante vermelho ácido 8 (AR8), presente em muitos efluentes

têxteis, pelo processo foto-Fenton heterogêneo, utilizando um catalisador sintetizado com base na fórmula química $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Poluentes emergentes

Todos os dias, as indústrias, a agricultura e a população em geral, na utilização da água, liberam muitos compostos em efluentes. De fato, essas práticas agrícolas, descargas industriais e até mesmo do ser humano desempenham um papel importante na questão de poluentes em águas residuais. Todas estas práticas geram um grande volume de poluentes, causando uma preocupação com o possível impacto sobre a saúde humana (DEBLONDE et al., 2011).

Há décadas, muitos trabalhos na literatura têm relatado a presença de novos compostos em águas residuais e ambientes aquáticos, chamados de "poluentes emergentes". Estes poluentes emergentes são substâncias sem regulamentação, cujos efeitos sobre o ambiente e à saúde humana são desconhecidos (PHAM; PROULX, 1997; VOGELSANG et al., 2006; ROSAL et al., 2010). Somente após a identificação de hormônios, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal em matrizes ambientais por Ternes (1998), este tipo de contaminação começou a preocupar. Apesar de serem compostos com características químicas e aplicações bem distintas, eles foram agrupados em uma nomenclatura única e passaram a ser conhecidos pelo termo poluentes emergentes, ou ainda contaminantes emergentes.

Os contaminantes emergentes são compostos que têm sido detectados nos diferentes compartimentos ambientais, de origem antrópica e ocorrência natural, e podem apresentar riscos ao ecossistema. Estes compostos, ainda não possuem limites estabelecidos em legislação, e seus efeitos e presença no ambiente ainda são pouco conhecidos.

Diversas classes de compostos podem ser inseridas nesta classificação, agrotóxicos, drogas ilícitas, fármacos, produtos de higiene pessoal, protetores solares, estrogênios, alquifenóis e seus derivados, alguns subprodutos provenientes de processos de desinfecção de água, retardantes de chama, bromados, compostos perfluorados, siloxanos, benzotriazóis, ácidos naftalênicos, percloratos, líquidos iônicos, dioxinas, além de nanomateriais, desreguladores endócrinos, alguns microrganismos e toxinas de algas (RICHARDSON; TERNES, 2011).

As diferentes classes de poluentes emergentes têm sido detectadas em diferentes compartimentos ambientais, como solos e sedimentos, assim como em águas subterrâneas, superficiais e potáveis. As concentrações encontradas variam de acordo com o compartimento, com o poluente e com a região, mas normalmente está na ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. De um modo geral, as bacias hidrográficas situadas nas proximidades de áreas urbanas, estão mais expostas a este tipo de contaminação, uma vez que, os efluentes do esgoto doméstico e industrial são descartados nos corpos aquáticos desta região (HEBERER, 2002; PETROVIĆ et al., 2003; PÉREZ; BARCELÓ, 2007; MELO et al., 2009; LI et al., 2014; LI, 2014; MEFFE; BUSTAMANTE, 2014).

Diferentes classes de poluentes emergentes têm sido detectadas em diversas matrizes ambientais, entre elas estão os corantes sintéticos. Corantes sintéticos são usados extensivamente pela indústria têxtil, de curtimento de couro, alimentícia, gráfica, fotográfica, como aditivos em derivados de petróleo, na produção de papel e de produtos agrícolas. Os corantes sintéticos são de interesse industrial por apresentar características vantajosas quanto à eficácia da sua função, apresentando estabilidade à luz, distribuição uniforme, alto grau de fixação e resistência ao processo de lavagem. Porém se tornam um problema quando descartados pelos

efluentes industriais, sem nenhum tratamento prévio. (GUARATINI; ZANONI, 2000; KUNZ et al., 2002).

2.2 Corantes têxteis

Não se sabe ao certo qual a origem dos corantes têxteis. Existem alguns indícios de que as antigas civilizações do Egito já o utilizavam, uma vez que muitos tecidos coloridos foram encontrados em múmias. A história do Brasil mostra relação com a produção de corantes. A origem do nome do país vem da árvore “Pau Brasil”, da qual era extraído um pigmento capaz de tingir tecidos em vermelho, rosa ou marrom (DALLAGO et al., 2005).

No entanto, até meados do século XIX, somente corantes naturais extraídos de vegetais, insetos, moluscos e minerais, eram utilizados, e suas formas de extração e aplicação eram secretamente guardadas. Em 1856 o britânico William H. Perkin descobriu o primeiro corante sintético (Malva), de coloração púrpura, derivado do coque. A descoberta deste corante sintético, com interação mais efetiva com a seda, comparado aos demais corantes naturais, deu origem a primeira indústria de corante têxtil. A produção de corantes orgânicos sintéticos passou a ser comercializada em grande escala a partir de 1897, quando a BASF passou a produzir corantes sintéticos derivados do alcatrão de hulha (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Atualmente os corantes sintéticos são aplicados em uma grande variedade de produtos. Eles são empregados no tingimento de tecidos, papéis, celulose, plásticos, fotografias coloridas, alimentos, cosméticos e outros produtos industrializados especialmente por apresentarem maior uniformidade, estabilidade e poder tintorial

em relação às substâncias naturais (GAO et al., 2010; HE et al., 2012).

Dentro da infinidade de corantes empregados no setor industrial, existe uma gama de diferentes tipos, classificados de acordo com sua aplicação ou estrutura química. A classificação pela estrutura química está relacionada ao grupo cromóforo presente em sua estrutura, que possui absorção na região ultravioleta e visível devido às transições eletrônicas de um sistema conjugado de duplas ligações, como por exemplo: $>C=C<$, $>C=N-$, $>C=O$ e $-N=N-$, sendo o grupo responsável pela cor dos corantes. Ligado ao cromóforo estão os auxocromos, que são grupos saturados que alteram o comprimento de onda e a intensidade de absorção da molécula (ZOLLINGER, 2003; SANTOS et al., 2007).

A classificação em função do grupo cromóforo, apresenta de 20 a 30 grupos. Os grupos azo (monoazo, diazo, triazo, poliazo), antraquinona, ftalocianina e triarilmetano são os corantes quantitativamente mais importantes (LUCAS; PERES, 2006). A Figura 1 mostra as estruturas químicas dos cromóforos destes grupos de corantes. Já os auxocromos mais importantes são amina ($-NH_2$), carboxila ($-COOH$), sulfonato ($-SO_3H$) e hidroxila ($-OH$).

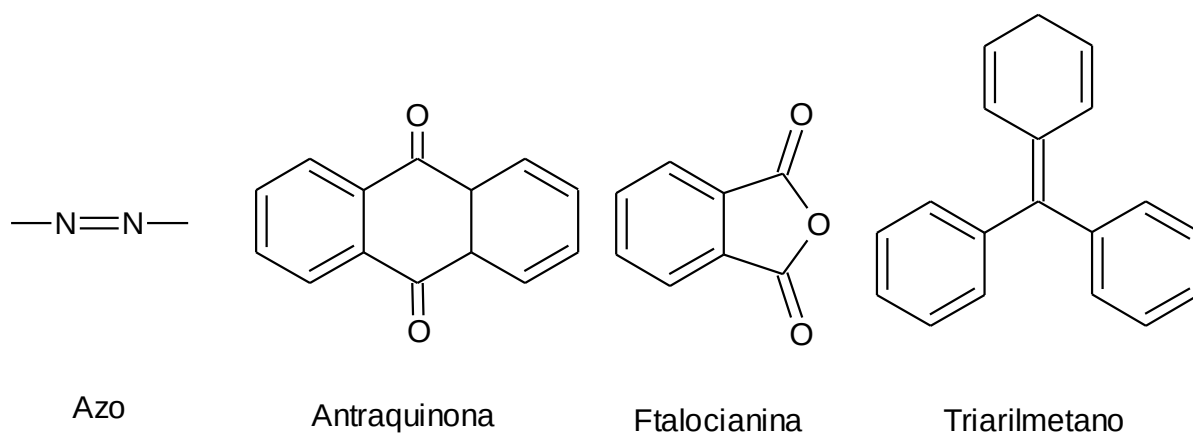


Figura 1- Estruturas químicas dos principais grupos cromóforos. Fonte: Zille (2005).

A classificação dos corantes conforme sua aplicação está relacionada com os auxocromos, que são os grupos que farão a ligação ao substrato. Os corantes

classificados pela sua aplicação podem ser: reativos, ácidos, diretos, básico, dispersos, aniônicos, dentre outros (GUARATINI; ZANONI, 2000; ZOLLINGER, 2003; SANTOS et al., 2007).

Mais de 65% da produção total de corantes no mundo são corantes do tipo azo (CARNEIRO et al., 2010). Os corantes azos podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida. São compostos de difícil biodegradabilidade, gerando dessa forma um aumento na toxicidade dos efluentes liberados ao final do processo (TANG; HUREN, 1995; GUARATINI; ZANONI, 2000).

No Brasil é estimado que o consumo per capita de fibra têxtil está em 7,0 kg por ano por habitante. A produção e o extenso consumo destes corantes podem gerar um grande impacto ambiental e sérios riscos à saúde (FORGACS et al., 2004). Na indústria têxtil, é estimado que uma grande quantidade do corante, de 20 a 50% dependendo do corante, não é fixado ao tecido durante o processo de tingimento, devido à má fixação à fibra, os corantes comerciais na maioria das vezes apresenta grau de pureza entre 30-75%. Estes corantes e derivados não fixados na fibra são descartados pela indústria como efluente (CHEN et al., 2006).

Um dos problemas relacionados com a liberação de efluentes contendo corantes azo é a presença de aminas aromáticas. Estes compostos podem ser formados pela clivagem da ligação azo e muitos deles são conhecidos por serem cancerígenos e mutagênicos (BROWN; DE VITO, 1993; GUARATINI; ZANONI, 2000; PINHEIRO et al., 2004). Outro problema do descarte de efluentes de indústrias têxteis em rios e lagos está relacionado à vida aquática porque a cor reduz a penetração da luz neste meio, e isto interfere na fotossíntese (ARAMI et al., 2005).

A Tabela 1 apresenta os principais corantes utilizados no tingimento têxtil. Neste trabalho será dada maior ênfase aos corantes ácidos.

Tabela 1- Principais características dos corantes utilizados na indústria têxtil.

Corante	Principais Características
Ácidos	Possuem em sua estrutura grupamentos sulfônicos (SO_3H e SO_2H), os quais lhes conferem um caráter ácido. São corantes bastante solúveis em água, cuja aplicação se dá em fibras nitrogenadas como a lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas. Não são recomendados para algodão, uma vez que não possuem afinidade com fibras celulósicas.
Básicos	Solúveis em água e produzem soluções coloridas catiônicas devido à presença de grupamento amino (NH_2). Suas aplicações são para a lã, seda, fibras acrílicas e acetato de celulose. Os corantes básicos apresentam cores bastante vivas, podendo ser até fosforescentes.
À tina	Os corantes à tina, com poucas exceções, são subdivididos em dois grupos: os indigóides e os antraquinônicos. Todos eles possuem, como característica química, a presença de um grupo cetônico ($>\text{C}=\text{O}$) e são essencialmente insolúveis em água. A solubilização desses corantes se dá por redução em solução alcalina.
Dispersos	São definidos como substâncias insolúveis em água que têm afinidade com uma ou mais fibras hidrofóbicas, a exemplo do acetato de celulose, geralmente aplicadas a partir de uma fina dispersão aquosa. São empregados para tingir nylon, triacetato, acrílicos e, principalmente, poliéster.
Diretos	São corantes que foram originalmente concebidos para tingir algodão. Formalmente, são definidos como corantes aniônicos para celulose, quando aplicados a partir de um banho aquoso contendo um eletrólito, que facilita a aproximação das moléculas de corante da fibra.
Ao Enxofre	São produtos insolúveis em água. Possuem uma boa solidez à luz e lavagem, mas resistem muito pouco ao cloro. São corantes derivados de ácido tiosulfônico, empregados geralmente para obtenção da cor preta, e utilizado em fibras celulósicas.
Reativos	Formam ligações covalentes estáveis com a fibra têxtil. Possuem como característica principal a presença do grupamento azo ($-\text{N}=\text{N}-$). São utilizados principalmente para tingir celulose e algodão.

Fonte: (ZILLE, 2005; ARAÚJO, 2008)

2.3 Corantes ácidos

O termo corante ácido corresponde a um grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Esses grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água e tem importância vital na ligação do corante a fibra protéica e em fibras de poliamida sintética (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Estes corantes têm como característica a presença de compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, em sua estrutura química o que fornece uma ampla faixa de coloração e grau de fixação (GUARATINI; ZANONI, 2000). O corante vermelho ácido 8 (AR8) (CAS 4787-93-3), com massa molar de $480,42 \text{ g mol}^{-1}$, é um corante aniônico do tipo ácido quanto à aplicação e do tipo azo quanto à classe química, por apresentar um grupo azo como centro cromóforo. Por tratar-se de um corante ácido apresenta alta solubilidade em água, pela presença de grupos sulfônicos (Figura 2).

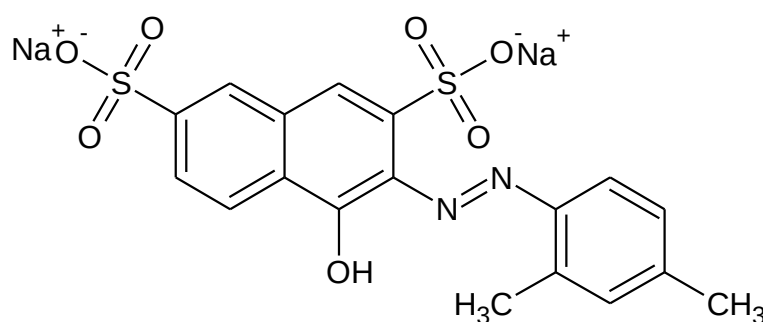


Figura 2- Fórmula estrutural do corante vermelho ácido 8. Fonte: Sigma-Aldrich (2016).

O corante AR8 é amplamente utilizado na tintura de couro que, assim como a lã e a seda, é um material constituído por longas cadeias poliméricas que apresenta em sua composição química grupos amino ($-\text{NH}_3^+$) e carboxilatos ($-\text{COO}^-$), capazes de atrair eletrostaticamente os corantes (DALLAGO et al., 2005). Devido às suas

excelentes propriedades de fixação, são bastante empregados pela indústria têxtil.

Devido à produção em grande escala, estes corantes podem gerar um grande impacto ambiental e são considerados nocivos apresentando sérios riscos à saúde e ao ambiente, uma vez que tem sido provado que corantes azos e seus constituintes são tóxicos à vida aquática (FORGACS et al., 2004; SPONZA; IŞIK, 2004). Portanto, são necessárias medidas eficazes de tratamento para estes compostos. Normalmente a adsorção em carvão ativado e a coagulação por um agente químico são aplicadas para efluentes têxteis. Contudo, esses métodos simplesmente transferem o corante da água para o sólido, sendo necessário um tratamento futuro para a solução efetiva desse problema (TANAKA et al., 2000).

Levando em consideração o alto risco do descarte desses corantes em corpos d'água, sistemas aquíferos e mananciais de abastecimentos, várias iniciativas vêm sendo desenvolvidas a fim de identificar, quantificar e degradar este tipo de poluente.

2.4 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os POA vêm atraindo grande interesse pela eficiência e sustentabilidade a longo prazo. Estes processos envolvem um conjunto de reações baseados na formação do radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (Eq. 1), um agente altamente oxidante. Devido ao seu alto potencial de oxidação (Tabela 2) e baixa seletividade, os radicais $\text{HO}\cdot$ podem reagir com uma vasta gama de compostos orgânicos, promovendo sua completa mineralização (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; PARSONS, 2004; BRITO; SILVA, 2012).



Tabela 2- Potencial padrão de redução (E°) de alguns oxidantes versus eletrodo normal de hidrogênio (ENH).

Espécie	E° (V)
$\text{F}_{2(g)} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{HF}$	3,08
$\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,73
$\text{O}_{(g)} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,43
$\text{O}_{3(g)} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{O}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}$	2,08
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,76
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{HClO} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}$	1,63
$\text{Cl}_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{ClO}_2^\bullet + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HClO}_2$	1,28
$\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,23

Fonte: Bratsch (1989)

Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais $\text{HO}^\bullet$ podem ser gerados com ou sem radiação ultravioleta. Na Tabela 3 são apresentados alguns desses processos e as principais reações envolvidas na geração de $\text{HO}^\bullet$.

Tabela 3- Principais processos oxidativos avançados e suas principais reações de formação do radical hidroxila.

Processo	Reagentes	Principais Reações
Fenton	H_2O_2/Fe^{2+}	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + OH^- + Fe^{3+}$
		$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + FeOOH^{2+}$
tipo Fenton	H_2O_2/Fe^{3+}	$FeOOH^{2+} \rightarrow HO_2^\bullet + Fe^{2+}$
		$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + OH^- + Fe^{3+}$
foto-Fenton	$H_2O_2/Fe^{2+}(Fe^{3+})/UV$	$Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^\bullet$
		$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + OH^- + Fe^{3+}$
Fenton heterogêneo	$H_2O_2/Fe^{2+}(Fe^{3+})$	$\equiv Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow \equiv Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+$
		$\equiv Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow \equiv Fe^{3+} + HO^\bullet + OH^-$
Fotocatálise heterogênea	$TiO_2/h\nu/O_2$	$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$
		$TiO_2(h^+) + H_2O_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO_{ad}^\bullet + H^+$
		$TiO_2(h^+) + HO_{ad}^- \rightarrow TiO_2 + HO_{ad}^\bullet$
		$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$
		$HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2^\bullet + O_3^-$
	O_3/H_2O_2	$HO_2^\bullet \rightleftharpoons H^+ + O_2^{\bullet-}$
		$O_2^{\bullet-} + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^{\bullet-}$
Ozonização		$O_3^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet \rightarrow HO^\bullet + O_2$
	O_3/UV	$O_3 + H_2O \xrightarrow{h\nu} H_2O_2 + O_2$
		$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^\bullet$
UV peróxido	H_2O_2/UV	$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^\bullet$

Fonte: adaptada de Andreozzi et al. (1999)

Devido a alta reatividade do radical hidroxila, os POA apresentam uma grande diversidade de aplicações. Os mecanismos de degradação incluem a abstração de hidrogênio de ligações C–H, O–H, N– H, adição à dupla ligação C=C e adição ao anel aromático, formando espécies radicalares. Os radicais formados reagem rapidamente para formar moléculas mais estáveis e podem reagir novamente com o radical hidroxila, levando à completa mineralização da matéria orgânica, ou à formação de substâncias biodegradáveis que possam ser tratadas por processos biológicos (LEGRINI et al., 1993).

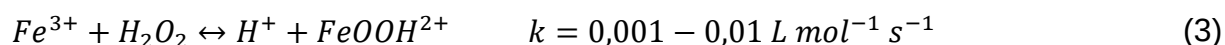
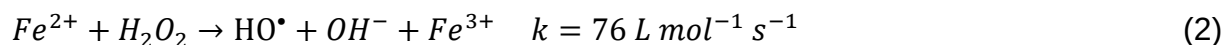
De uma forma geral, os POA são adequados para o tratamento de efluentes com presença de contaminantes recalcitrantes, cujo tratamento convencional seja ineficiente, com concentração orgânica baixa (TEIXEIRA, 2002).

2.5 Processo Fenton

A oxidação catalítica do ácido tartárico na presença de uma combinação de sais de Fe(II) e peróxido de hidrogênio foi relatada por Fenton (1894). Porém, o poder de oxidação da reação de Fenton foi atribuído ao radical hidroxila somente anos mais tarde por Haber e Weiss (1932), decorrente da decomposição catalítica do H_2O_2 em meio ácido. Este radical é uma espécie capaz de oxidar poluentes em uma reação espontânea no escuro (NOGUEIRA et al., 2007).

O mecanismo do processo Fenton consiste de um conjunto de reações, que utilizam os íons Fe(II) como catalisador para a decomposição de H_2O_2 e produção de $HO\cdot$ (Eq. 2) (HABER; WEISS, 1932). Os íons Fe(III) podem agir como catalisadores da degradação de peróxido de hidrogênio (Eq. 3 e 4). Estas reações ocorrem quando a concentração de peróxido de hidrogênio é alta, ocorrendo a formação do

radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$) que, por apresentar menor potencial de redução ($E^\circ = +1,42 \text{ V}$ versus EPH) diminui a eficiência de degradação dos compostos orgânicos (NEYENS; BAEYENS, 2003; NOGUEIRA et al., 2007).



A partir da década de 60 do século passado, o processo Fenton passou a ser aplicado em processos catalíticos (DAINTON; SEAMAN, 1959), entretanto, somente nos anos 80 a aplicação como um Processo Oxidativo Avançado para a destruição de compostos orgânicos começou a ser estudada (AL-HAYEK; DORE, 1985).

No processo Fenton, a oxidação pode não levar à completa mineralização dos poluentes, devido à complexação dos intermediários com os íons de Fe(III) podendo ocorrer competição por radicais $\text{HO}^\bullet$. A regeneração dos íons ferrosos é um processo lento e limitante, uma vez que o acúmulo de Fe(III) diminui a geração de $\text{HO}^\bullet$. Portanto, para aumentar a velocidade de regeneração do Fe(II) pode-se empregar radiação UV/Vis, processo conhecido como foto-Fenton (PIGNATELLO, 1992).

2.6 Processo foto-Fenton

A taxa de degradação de poluentes orgânicos pode ser fortemente acelerada pela incidência de radiação na região do UV-Vis. Nessas condições, ocorre a fotólise de aquocomplexos de Fe(III) para regeneração dos íons Fe(II) e geração de radical hidroxila adicional (Eq. 5) (ANDREOZZI et al., 1999).

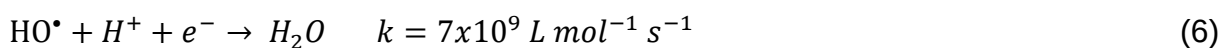


O Fe(II) regenerado pode reagir novamente com uma molécula de H₂O₂, dando continuidade à reação Fenton e a degradação do poluente. A regeneração dos íons Fe(II) é de grande importância, uma vez que a reação de Fe(III) com H₂O₂ é muito lenta, comparada à reação com Fe(II) (Eq. 3).

Pignatello (1992) comparou a utilização da reação de Fenton e foto-Fenton na degradação de um contaminante orgânico, ele observou um aumento na velocidade de degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D) sob irradiação na presença de peróxido de hidrogênio e Fe³⁺ em relação à reação na ausência de luz. Este efeito positivo da luz sobre a reação de degradação foi atribuído à foto-redução de Fe(III) a Fe(II), que reage com H₂O₂ dando prosseguimento à reação de Fenton.

A utilização do processo foto-Fenton ainda facilita a degradação de ácidos orgânicos de baixa massa molar, como o oxálico, acético e fórmico, que geralmente se formam na reação de Fenton e por reagirem fracamente com HO• não alcançam total mineralização. Na presença de luz esses ácidos são mineralizados devido à redução de Fe(III) pela incidência de irradiação (PIGNATELLO et al., 2006).

Tanto o processo Fenton quanto o processo foto-Fenton têm como principal limitação a dependência do pH, tendo uma máxima eficiência de degradação de poluentes em uma estreita faixa, que varia entre 2,5-3,0. Em valores de pH acima de 3,0, ocorre a precipitação dos íons Fe(III) na forma de hidróxido de ferro (III), diminuindo a interação com H₂O₂ e, conseqüentemente, resultando em menor geração de HO•. Em pH abaixo de 2,5 existe o sequestro do radical hidroxila pelos íons H⁺, diminuindo a eficiência da reação (Eq. 6) (SPINKS; WOODS, 1990).



Embora possa mineralizar vários compostos orgânicos, o sistema Fenton apresenta algumas desvantagens. Nesse tipo de sistema, a eficiência do processo é

altamente dependente do pH e vários autores têm observado que este fator é bastante importante no tratamento (BARBENI et al., 1987; WATTS et al., 1990; SEDLAK; ANDREN, 1991; NEYENS; BAEYENS, 2003; NOGUEIRA et al., 2007). Para se ajustar o pH do meio a 3, são utilizados grandes volumes de ácido, assim, antes desse efluente tratado ser descartado, são realizadas neutralizações com uma base, levando à formação de grandes quantidades de resíduo (lodo), que também deverão ser descartados adequadamente. Estas desvantagens podem ser contornadas, utilizando espécies imobilizadas de ferro (FENG et al., 2000), processo caracterizado como Fenton heterogêneo.

2.7 Processo Fenton heterogêneo

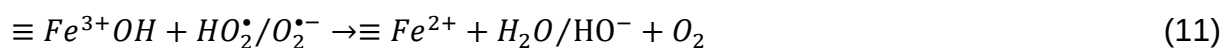
A reação de Fenton heterogêneo consiste na utilização de peróxido de hidrogênio em conjunto com um catalisador sólido que contém ferro. A fonte de ferro usada como catalisador para o processo Fenton pode ser uma superfície sólida incluindo óxidos minerais ou partículas de sílica contendo ferro, além do ferro adsorvido em outras substâncias como carvão e zeólitas (PARSONS, 2004).

O processo Fenton heterogêneo, catalisado por óxidos minerais, é um processo oxidativo no qual a destruição dos contaminantes é alcançada usando peróxido de hidrogênio na presença de óxido de ferro insolúvel (LIN; GUROL, 1996; WATTS; DILLY, 1996; ANDREOZZI et al., 2002). Neste processo, a reação química ocorre na interface entre as duas fases e possui a vantagem de não requerer controle rígido de pH.

O processo Fenton Heterogêneo foi patenteado com o nome de IROX por Gurol e Lin (1998) e pode ser empregado pelo uso de um óxido mineral (com

tamanho entre 10 µm a 5 mm), usualmente goetita (FeOOH) e um oxidante, usualmente o peróxido de hidrogênio. A goetita é geralmente empregada como catalisador em função de sua reação com H₂O₂ (PARSONS, 2004), porém outros óxidos minerais também podem ser utilizados.

O mecanismo do processo Fenton heterogêneo envolve uma complexa série de reações na superfície do catalisador produzindo radicais HO• e HO₂•, que pode ser resumido de acordo com as reações (Eq. 7-11: (o símbolo ≡ se refere à espécies superficiais) (LIN; GUROL, 1998).



Neste mecanismo, tanto Lin e Gurol (1998) quanto Kwan e Voelker (2003) assumem que não ocorre a dissolução do óxido de ferro e que as reações ocorrem pela adsorção e decomposição do peróxido de hidrogênio na superfície do catalisador. A produção de radicais hidroxila também é proporcional à concentração de peróxido de hidrogênio e à área superficial do óxido de ferro. Portanto, deve-se considerar que, se H₂O₂ estiver em excesso, pode haver saturação da superfície do minério pelo peróxido de hidrogênio, reduzindo assim a eficiência da reação (KWAN; VOELKER, 2003).

Pham et al. (2009) descrevem a decomposição do H₂O₂ iniciada na superfície de um catalisador como uma reação em cadeia pelo processo Haber e Weiss em condições ácidas. A oxidação de substâncias orgânicas durante a decomposição do

H_2O_2 foi atribuída à produção do radical $HO\bullet$ proveniente da reação do H_2O_2 com o ferro superficial, conforme mostrado na Figura 3 e no mecanismo (Eq. 12-19) que condiz com o mecanismo proposto por Lin e Gurol (1998).

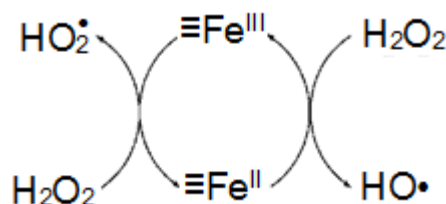
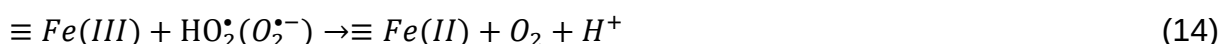
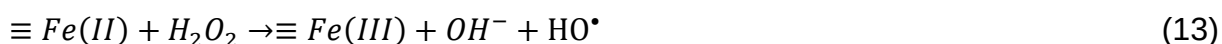
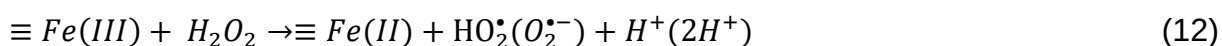
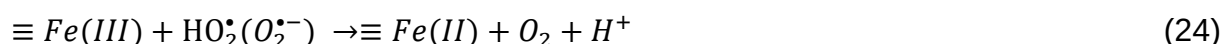
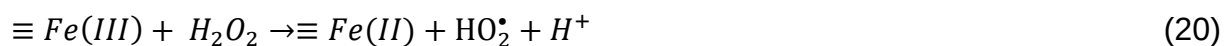


Figura 3- Mecanismo Haber-Weiss para decomposição do peróxido de hidrogênio (PHAM et al., 2009).



Pham et al. (2009) descreve também que a decomposição do H_2O_2 na superfície de óxidos de ferro pode ocorrer via mecanismo não radicalar, no qual o H_2O_2 é diretamente convertido em O_2 e H_2O por uma série de reações de transferência de dois elétrons, conforme a sequência de reações apresentadas (Eq. 20-25). Neste mecanismo, a principal reação envolve a transformação de H_2O_2 em O_2 e H_2O sem formação de $HO\bullet$.



Devido aos óxidos de ferro apresentarem uma área superficial relativamente elevada, alguns óxidos, usados como catalisadores heterogêneos, tais como, goetita (ANDREOZZI et al., 2002), ferridrita (KWAN; VOELKER, 2003), magnetita (HE et al., 2015), maguemita (EL-QANNI et al., 2016) e hematita (GHIME et al., 2016), têm mostrado eficiência na decomposição de diversos compostos orgânicos.

Dentre os óxidos de ferro mais empregados como catalisadores em processos Fenton, a goetita e a hematita se destacam. A goetita (α -FeOOH) é um oxi-hidróxi de ferro com estrutura ortorrômbica onde cada íon de Fe^{3+} é coordenado com três O^{2-} e três OH^- , formando octaedros. É antiferromagnética e estável termicamente, mas sob aquecimento pode mudar de fase formando hematita (α -Fe₂O₃). A hematita apresenta célula unitária hexagonal formada por pares de Fe(O)₆ octaédricos ligados nas arestas. É muito estável e fracamente ferromagnética à temperatura ambiente (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; OLIVEIRA et al., 2013). A estrutura cristalina desses óxidos é apresentada na Figura 4.

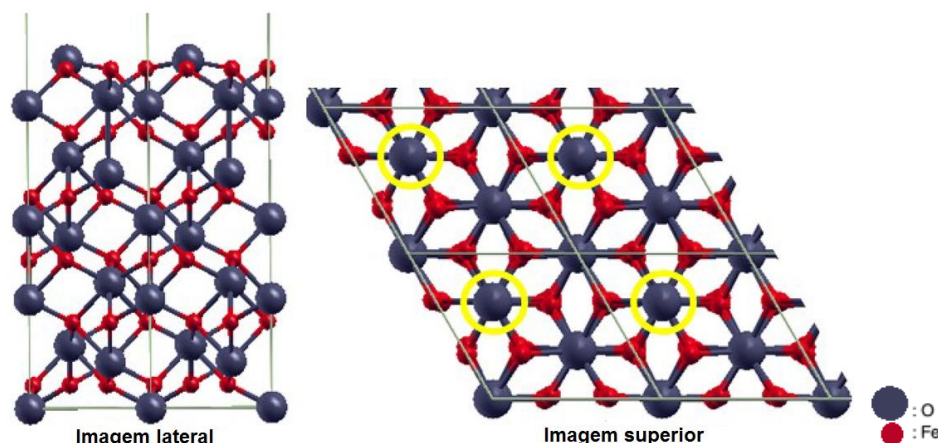


Figura 4- Estrutura cristalina da hematita, os átomos de Fe octaédricos estão em destaque nos círculos amarelos na imagem superior. Fonte: Dzade et al. (2014)

A decomposição do H_2O_2 por óxidos como a goetita e a hematita, foi estudada em ampla faixa de pH. Em meio ácido, o processo é controlado pelo ciclo de oxidação-redução do ferro superficial ou dissolvido. Em meio neutro a contribuição do Fe solúvel é menor, devido à baixa solubilidade do Fe(III) . Assim, em pH próximo da neutralidade, a decomposição do H_2O_2 é catalisada na superfície dos óxidos (HERNEY-RAMIREZ et al., 2010).

A oxidação de compostos orgânicos pelo processo Fenton heterogêneo ainda apresenta algumas controvérsias. Alguns autores propõem que o mecanismo da reação de Fenton heterogênea é iniciado pelas reações (8-10) e propagado pela presença de espécies dissolvidas na solução (CHOU; HUANG, 1999; TEEL et al., 2001; LU et al., 2002). Outros autores não consideram a presença destas espécies, alegando que, em $\text{pH} \geq 4$, a presença de ferro dissolvido é mínima devido à baixa solubilidade do Fe^{3+} nesta faixa de pH. Os autores também afirmam que a quantidade de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), gerada na fase aquosa, é insignificante frente àquela produzida na superfície do óxido (KWAN; VOELKER, 2003).

Em geral, nos catalisadores minerais a reação principal ocorre primeiramente na superfície do catalisador. Em pH abaixo de 4, a reação subsequente ocorre em solução, propagada pela dissolução de íons de ferro promovida por prótons. Se apenas Fe(III) está originalmente presente, Fe(II) é gerado pelas reações (7) e (8), iniciando as reações de oxidação (MATTA et al., 2007).

2.8 Óxidos aplicados em processo Fenton heterogêneo

Os óxidos de ferro são materiais com propriedades física e química muito interessantes devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas. Estes óxidos de ferro são aplicados em processos que envolve adsorção e catálise, campo em que têm atraído grande interesse, devido às suas propriedades redox (SCHWERTMANN; CORNELL, 1991).

Como já mencionado, os óxidos de ferro como magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) ou ferridrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), têm despertado interesse na aplicação em sistema Fenton heterogêneo. O objetivo da utilização dos óxidos de ferro é devido ao seu baixo custo, a operação em pH próximo da neutralidade e a possibilidade de ser reciclado diminuindo a geração de lodo (HERNEY-RAMIREZ et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2013).

Novos sistemas, envolvendo a inserção de diferentes metais de transição nos óxidos de ferro, têm a finalidade de facilitar as transferências eletrônicas e, conseqüentemente, maximizar a atividade catalítica do processo heterogêneo. Um exemplo, é a substituição de íons ferro por íons divalente (Co, Ni, Zn e Mn), trivalente (V e Cr) e tetravalente (Ti) na estrutura da magnetita formando $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$, que pode aumentar a eficiência de oxidação em valores de pH próximo de neutro

devido à uma significativa decomposição de H_2O_2 para geração de $\text{HO}\cdot$ (SIDHU et al., 1978; LIANG et al., 2010; ZHONG et al., 2012).

A magnetita (Fe_3O_4) é um mineral ferrimagnético que contém em sua estrutura ferro bivalente e trivalente (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Apresenta um sistema de cristalização cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido, apresentando estrutura semelhante à montmorilonita, com os íons O^{2-} coordenados a íons Fe^{3+} , nos interstícios octaédricos e tetraédricos, e a íons Fe^{2+} em interstícios octaédricos (Figura 5) (SCHWERTMANN; CORNELL, 1991). Os íons Fe^{2+} nos interstícios octaédricos são responsáveis pela magnetização de saturação e pelo comportamento magnético do material, devido aos íons Fe^{3+} estarem divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas, o que resulta em momento magnético nulo.

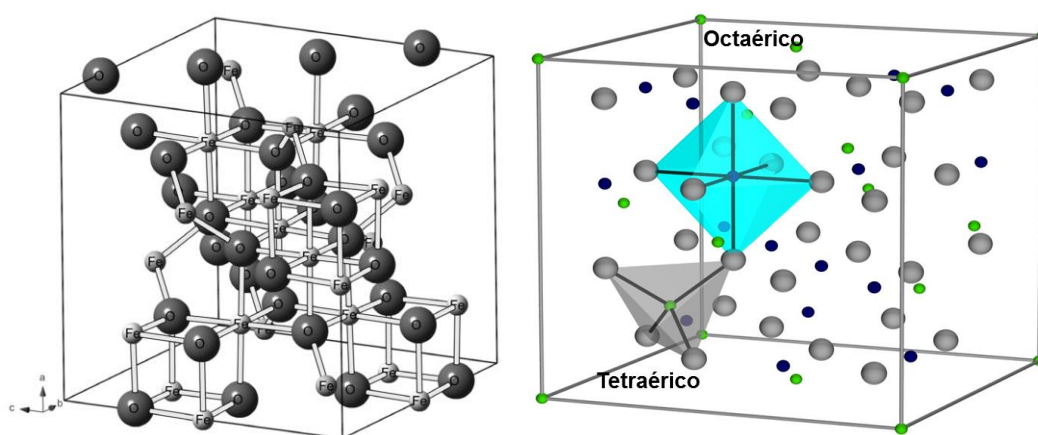


Figura 5- Estrutura cristalina da magnetita. Fonte: Oliveira et al. (2013); Cornell e Schwertmann (2003).

A magnetita é um óxido com características interessantes para a aplicação no sistema Fenton heterogêneo. Os íons Fe^{2+} , presentes na estrutura de espinélio deste material, desempenham um papel importante para o início da reação de Fenton (Eq. 2). A magnetita também apresenta os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em sua estrutura,

acomodados nos sítios octaédricos, permitindo que as espécies de Fe sejam reversivelmente oxidada e reduzida, sem haver alteração na estrutura (COSTA et al., 2006).

Outro óxido com interessantes características é a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), este óxido apresenta estrutura cúbica, similar à da magnetita, com 32 íons O^{2-} , $21\frac{1}{3}$ íons Fe^{3+} e $2\frac{1}{3}$ vacâncias. Porém a principal diferença é apresentar apenas Fe^{3+} na estrutura. A célula unitária é distribuída por sítios tetraédricos (oito íons Fe por célula unitária) e sítios octaédricos (o restante dos íons Fe e as vacâncias), portanto, a maguemita pode ser considerada como a magnetita totalmente oxidada. (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; KARUNAKARAN; SENTHILVELAN, 2006; GRAU-CRESPO et al., 2010).

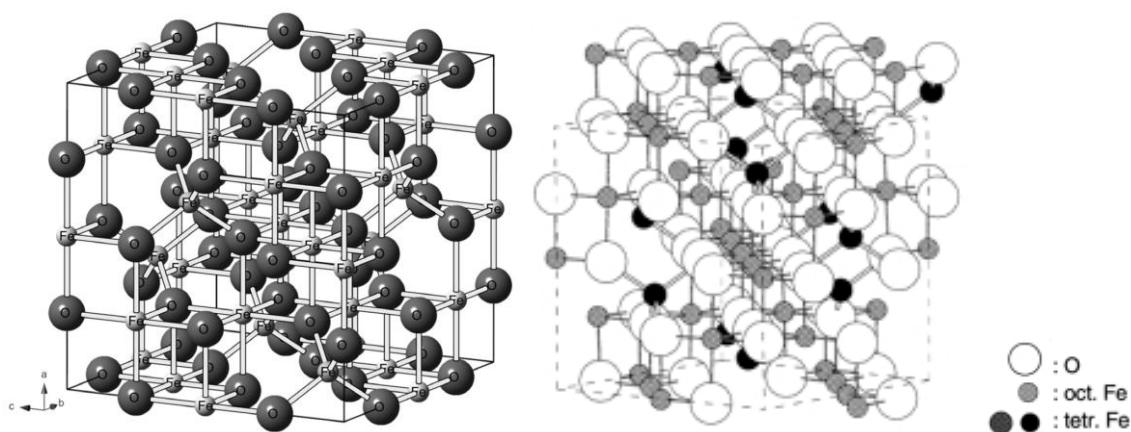


Figura 6- Estrutura cristalina da maguemita. Fonte: Oliveira et al. (2013); Cornell e Schwertmann (2003).

A maguemita, à temperatura ambiente, tem comportamento de um óxido ferrimagnético com propriedades magnéticas dependendo do tamanho das partículas e dos efeitos de superfície. Apresentam propriedades magnéticas, em temperatura ambiente, quando os diâmetros das partículas são maiores que 10 nm,

e são superparamagnéticas quando as partículas apresentam diâmetros menores (ARAUJO et al., 2002).

De maneira geral, a magnetita, apresenta fácil manipulação e preparo, constituindo-se de um material de baixo custo e fácil aplicabilidade, o que a torna um dos principais sistemas em estudo no campo das nanopartículas magnéticas. A maguemita, forma oxidada da magnetita, é ferrimagnética e metaestável, sob aquecimento ocorre mudança da sua estrutura cristalina de cúbica para hexagonal, originando a hematita. A hematita, diferentemente da magnetita e maguemita é um óxido antiferromagnético (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; JEONG et al., 2007; MARTINS; TRINDADE, 2012).

Alguns estudos realizados mostraram o potencial fotocatalítico da maguemita, para a degradação de compostos orgânicos (LAN et al., 2008; EL-QANNI et al., 2016; LAN et al., 2016).

Zhong et al. (2013) estudaram os efeitos da substituição de ferro com outros metais no desempenho fotocatalítico da magnetita em $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$ e Ni) avaliado na degradação de Tetrabromobisfenol A (TBBPA) por processo foto-Fenton. A substituição com estes metais aumentou a atividade catalítica na seguinte ordem: $\text{Co} < \text{Mn} < \text{Ti} \approx \text{Ni} < \text{Cr}$.

Em outro trabalho Zhong et al. (2014) compararam o efeito da substituição com Cr(III) , Mn(II) , Co(II) , Ni(II) e Ti(IV) em magnetita para a geração de $\text{HO}^\bullet$ em reação de Fenton heterogêneo. As substituições com Cr(III) , Mn(II) e Co(II) aumentaram a taxa de formação de $\text{HO}^\bullet$, enquanto Ni(II) e Ti(VI) mostraram um efeito negativo. Na reação foto-Fenton heterogêneo, a introdução de Ni(II) e Co(II) não mostrou alterações na eficiência de geração de $\text{HO}^\bullet$, entretanto a incorporação de Cr(III) , Ti(VI) e Mn(II) mostrou um efeito sinérgico sob irradiação UV aumentando

a atividade catalítica da magnetita pelo processo foto-Fenton heterogêneo.

A substituição de íons Fe na estrutura dos óxidos apresenta alguns análogos estruturais, apresentados pelo sistema de óxidos de ferro e titânio Fe-Ti-O que, sob certas condições, existem na forma de soluções sólidas com os dois metais, e suas composições podem ser representadas no diagrama ternário FeO-TiO₂-Fe₂O₃ (Figura 7).

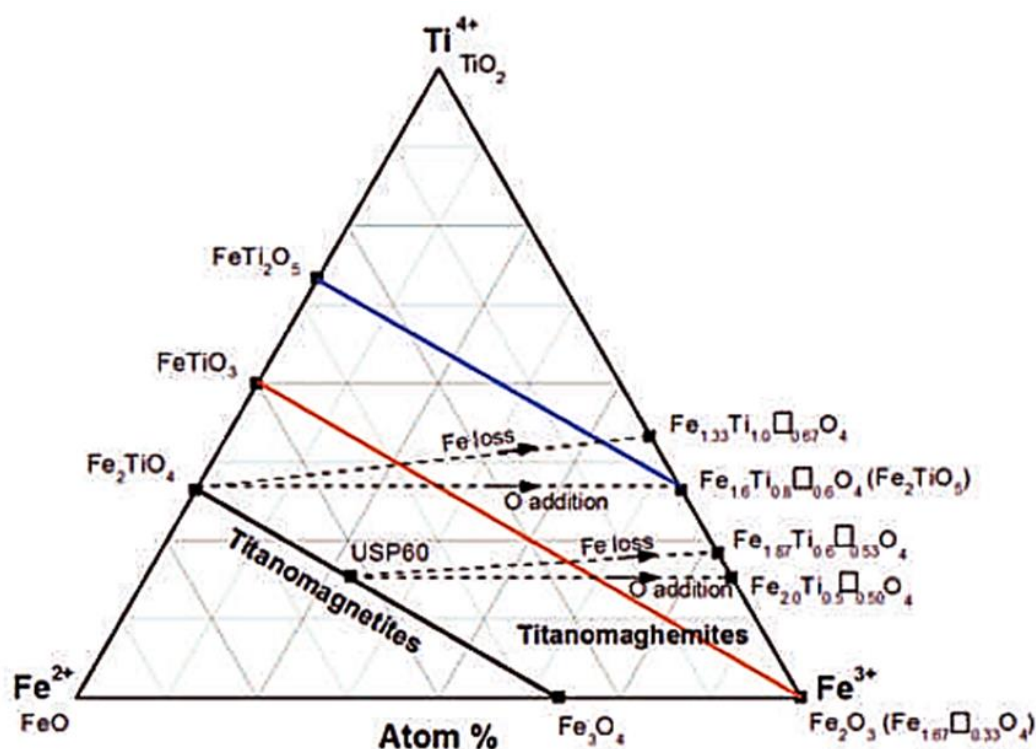


Figura 7- Diagrama de fases do sistema Fe²⁺-Fe³⁺-Ti⁴⁺, nas extremidades FeO (wüstita), Fe₂O₃ (hematita) e TiO₂ (rutilo). A maior série da solução sólida corresponde à magnetita-ulvospinel (preto), hematita-ilmenita (vermelho), e "ferropseudobrookita"-pseudobrookita (azul) são mostradas pelas linhas sólidas. As linhas pontilhadas mostram tendências de oxidação por qualquer ganho de O ou perda Fe. Fonte: Pearce et al. (2010)

Três séries principais da solução sólida foram identificadas neste sistema: magnetita-ulvospinel (Fe₃O₄-Fe₂TiO₄), que corresponde à série da titanomagnetita,

hematita-ilmenita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$), que corresponde à série da titanohematita e pseudo-brookita, "ferropseudobrookita", ($\text{Fe}_2\text{TiO}_5\text{-FeTi}_2\text{O}_5$) (BUDDINGTON; LINDSLEY, 1964; PEARCE et al., 2010).

A magnetita-ulvospinelio e os pares de hematita-ilmenita são os mais conhecidos. Este princípio envolve a substituição de dois íons Fe (III) por um Fe (II) e um Ti (IV), aumentando assim o tamanho da célula unitária.

O sistema ulvospinelio, Fe_2TiO_4 , tem uma estrutura de spinélio invertido, onde Ti^{IV} e Fe^{II} são distribuídos ao longo dos sítios tetraédricos em uma solução sólida chamada de titanomagnetita. A distribuição de cátions nesta solução sólida depende da temperatura de formação e velocidade de resfriamento, podendo apresentar quatro modelos diferentes, dependendo da temperatura de formação (TRESTMAN-MATTS et al., 1983; CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Um destes modelos é a titanomaguemita, Fe_2TiO_5 , que é formada pela oxidação da titanomagnetita, apresentando a mesma estrutura de spinélio, porém, com vacâncias de cátions em algumas posições, a distribuição detalhada de cátions e vacâncias ainda não são totalmente entendidas. A ilmenita corresponde aos outros dois modelos, dentro deste conjunto Fe-Ti-O, com duas estruturas diferentes, uma com estrutura de hematita e outra com estrutura de pseudorutilo (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Yang et al. (2009a) investigaram a descoloração do corante azul de metileno por processo Fenton heterogêneo utilizando titanomagnetita como catalisador, onde o catalisador foi sintetizado e os experimentos foram conduzidos em meio neutro (pH 6,8), na presença de H_2O_2 ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$). O catalisador demonstrou eficiência na descoloração do corante, o que os autores atribuem ao mecanismo de reação heterogênea envolvendo a adsorção do corante na superfície do catalisador e a

decomposição catalítica de H_2O_2 pela titanomagnetita para formar radical hidroxila.

A degradação de tetrabromobisphenol A (TBBPA) mediado por foto-Fenton heterogêneo utilizando titanomagnetita foi estudada por Zhong et al. (2012), num sistema com $0,125 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{Fe}_{2,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_4$ e 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 , alcançando quase completa degradação de TBBPA (20 mg L^{-1}) em 240 min de experimento sob irradiação UV em pH 6,5. Naquele trabalho os autores estudaram a influência da concentração de titânio na composição $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,98$) e a introdução de Ti^{4+} melhorou significativamente a atividade catalítica da magnetita, obtendo melhores resultados com na degradação de TBBPA com a maior concentração de titânio.

Recentemente a degradação de pentaclorofenol (PCP) foi estudada em diferentes condições de pH no sistema foto-Fenton heterogêneo utilizando maguemita como catalisador, resultando em remoção de 78%, 80% e 74% de PCP com pH inicial de 3,5, 5,0 e 7,0, respectivamente (LAN et al., 2016). Porém, não foram encontrados na literatura estudos utilizando titanomaguemita aplicada em processos Fenton heterogêneo.

Com base na revisão bibliográfica e nos objetivos desta pesquisa, é apresentada a seguir metodologia experimental empregada para o desenvolvimento do trabalho.

3 OBJETIVO

3.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é estudar a degradação do corante textil vermelho ácido 8 pelo processo foto-Fenton heterogêneo utilizando um material sintetizado e a base de óxido de ferro e titânio para utilizar em processo heterogêneo.

3.2 Objetivos específicos

- Preparar o catalisador de óxido misto de Fe e Ti por um método de precipitação direta;
- Caracterizar o catalisador para avaliar suas propriedades superficiais aplicadas na degradação fotocatalítica de AR8;
- Avaliar o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na eficiência de degradação;
- Avaliar a influência do pH na eficiência de degradação;
- Avaliar a influência da composição de titânio, na eficiência de degradação de AR8, bem como na estabilidade do material.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

- 3-((2,4-dimetilfenil)azo)-4-hidroxinaftaleno-2,7-disulfonado de sódio- Corante Acid Red 8 (AR8) (Sigma-Aldrich) – 40%
- Hidróxido de amônio (NH_4OH) (Synth) – 27% NH_3
- Metanol (CH_3OH) grau HPLC (Panreac) – 99,9%
- Acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) (Vetec) – 98%
- Sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Fmaia) – 99%
- Sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (J.T.Baker) – 74,5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- Tetraisopropóxido de titânio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) (Aldrich) – 97%
- Álcool isopropílico ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) (Synth) – 99,5%
- 1,10 orto-fenantrolina monohidratada ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Vetec) – 99,5%
- Metavanadato de amônio (NH_4VO_3) (Vetec) – 99%
- Catalase bovina (Sigma-Aldrich) – ≥ 10.000 unidades/mg de proteína
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) (Quemis) – 98%
- Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) (Synth) – 29% (m/m).
- Hidróxido de sódio (NaOH) (Synth) – 97%

4.2 Síntese do catalisador

Foram preparados quatro catalisadores com quantidades diferentes de Ti sintetizados com base na equação 26 ($x = 0; 0,5; 0,75$ e $0,95$) na síntese proposta por Guigue-Millot et al. (2001), os materiais obtidos foram denominados como CAT1, CAT2, CAT3 e CAT4, respectivamente, e a síntese foi realizada de acordo com a rota mostrada na Figura 8.

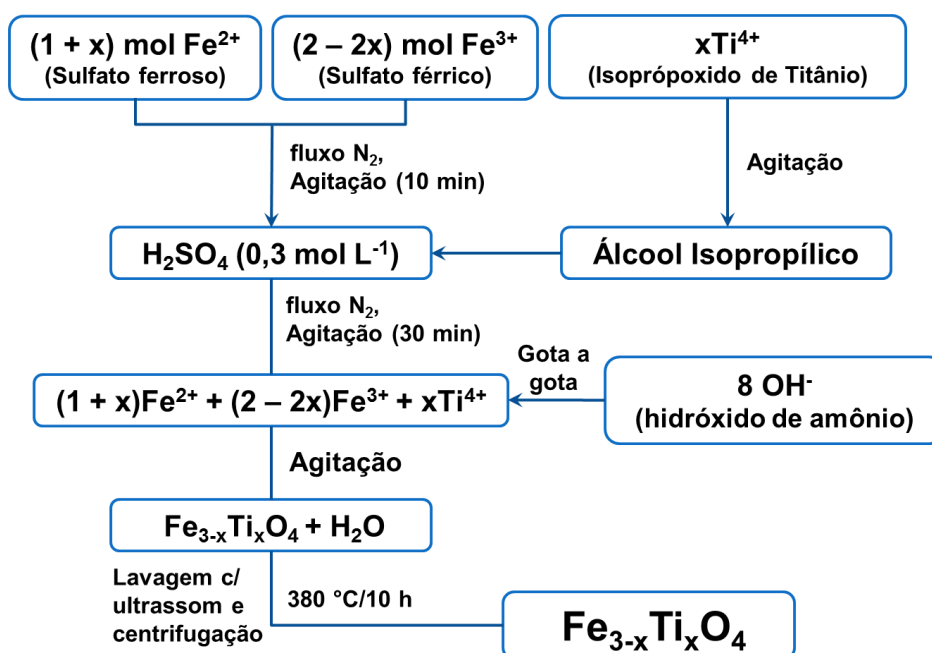
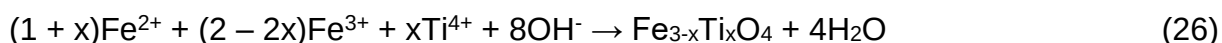


Figura 8- Rota utilizada no processo de síntese de $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, variando x .

No processo de síntese, quantidades adequadas dos sais sulfato ferroso e férrico foram dissolvidos em uma solução de ácido sulfúrico ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) sob fluxo de N_2 , seguido da adição de isoprópxido de titânio disperso em álcool isopropílico, as

massas e os volumes das soluções de Fe(II), Fe(III) e Ti(IV) utilizados na síntese foram variados em função de x e são apresentados na Tabela 4, respeitando a concentração dos cátions em $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. Após 30 min de agitação, foram adicionados, gota a gota, lentamente a essa mistura 60 mL de uma solução de hidróxido de amônio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) que levou à precipitação instantânea do catalisador.

Tabela 4- Massas e volumes dos reagentes utilizados na síntese de $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$.

Amostra	$\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (g)	H_2SO_4 ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) (mL)	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (mL)	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ (mL)
CAT1	1,201	3,455	43,1	0	0
CAT2	1,833	1,758	36,5	0,870	10
CAT3	2,157	0,887	33,3	1,315	15
CAT4	2,451	0,181	30,9	1,705	20

Durante a reação, o sistema foi continuamente agitado magneticamente a ~800 rpm e mantido por mais 30 min após o término da adição do hidróxido de amônio. As partículas foram posteriormente separadas por centrifugação a 4000 rpm por 10 min e lavadas com água deionizada em ultrassom por 10 min, seguido por uma nova centrifugação. Este processo foi repetido por 5 vezes para eliminar o ácido presente na solução até que o pH do sobrenadante estivesse próximo de neutro. Em seguida o material foi levado para secagem em estufa a 80°C por 24 h.

Posteriormente, a amostra foi submetida a um tratamento térmico a 380°C (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003) por 10 horas com uma taxa de aquecimento de 10°C/min .

4.3 Caracterização dos materiais sintetizados

Os materiais obtidos pela síntese foram submetidos as carecterizações que serão descritas a seguir.

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens das amostras dos materiais sintetizados foram obtidas em um microscópio JEOL modelo JSM-7500F (IQ-UNESP). O microscópio eletrônico de varredura assistido por emissão de campo é equipado com canhão de elétrons do tipo *Field Emission Gun* (FEG), permitindo a obtenção de imagens de alta resolução. Foram obtidas imagens em modo de elétrons secundários com acelerações entre 2kV e 20 kV e distância de trabalho inferior a 10 mm. As amostras foram dispersas em isopropanol utilizando-se ultrassom de ponteira por 5 min em banho de gelo e uma gota da dispersão foi depositada em substratos de silício.

4.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A partir de um espectrômetro acoplado ao microscópio eletrônico, informações microestruturais (composição química) das amostras foram obtidas pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (*Energy dispersive spectroscopy* - EDS) com detector Thermo Fisher Scientific Ultra Dry e o software de operação NSS 2.3.

4.3.3 Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento DRX Rigaku, modelo Ultima IV. Foi utilizada radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) com potência de 20

kV e corrente de 20 mA. As amostras secas foram previamente desaglomeradas em almofariz e suportadas em vidro. O ângulo de varredura, 2θ , variou de 15 graus a 90 graus e a varredura foi realizada com passo de 0,01 graus com aquisição de 1 s em cada passo.

O tamanho médio de cristalito para os catalisadores foi calculado utilizando os dados de DRX aplicando a equação de Scherrer (Eq. 27):

$$T = \frac{C\lambda}{(B_M^2 - B_S^2)^{1/2} \cos\theta} \quad (27)$$

onde T é o tamanho dos cristalitos, λ é o comprimento de onda dos raios X, θ é o ângulo de Bragg, e B é a largura total à meia altura (FWHMs - sigla do inglês *full width at half maximum*) do pico (em radianos) corrigida para ampliação instrumental. B_M e B_S são os FWHMs da amostra e de um padrão, respectivamente (SMART; MOORE, 2005).

4.3.4 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

As análises semi-quantitativas multielementar por EDX foram realizadas à temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer modelo EDX-720. Foi utilizada radiação $K\alpha$ com potência de 15 e 50 kV e corrente ajustável de até 70 μ A, utilizando um colimador de 10 mm sob vácuo, com contagem fixa de tempo de 100 s para cada grupo de análise. Grupos analisados:

Determinação de Na, Mg, P, S, Cl, K e Ca (15 kV)

Determinação de Fe, Ti, Cu e Zn (50 kV)

4.3.5 Área superficial

Isotermas de adsorção de nitrogênio foram registradas à temperatura do líquido em um aparelho de volumetria estática fornecida por Micromeritics (ASAP 2010). As amostras (0,2 g) foram colocadas, antes das medições a 130 °C durante 24 h sob vácuo em aproximadamente 10 μ Pa. A área superficial específica, o volume total do poro e o tamanho de poro médio de $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ sintetizado foi calculada de acordo com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (GREGG; SING, 1991).

4.3.6 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

As análises de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) foram obtidos em um equipamento UNI-SPECS UHV usando a linha Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV) a pressão menor que 10^{-7} Pa. O background inelástico dos espectros do Ti1s, O1s e Fe2p foram subtraídos usando o método de Shirley. As componentes espectrais foram deconvoluídas usando o perfil Gaussiano-Lorentziano e as energias de ligação dos espectros foram corrigidas usando a componente de hidrocarboneto fixada a 285,0 eV.

4.3.7 Análise térmica

A caracterização por análise termogravimétrica (TG) da amostra de sulfato de ferro (III), foi realizada em atmosfera dinâmica de ar sintético (100 mL min $^{-1}$) a uma taxa de aquecimento de 10 °C min $^{-1}$ desde a temperatura ambiente até 1000 °C em um analisador térmico TA Instruments modelo SDT 2960.

4.4 Experimentos de degradação

A concentração inicial do corante AR8 em todos os experimentos foi de 25 mg L⁻¹ do corante comercial (40% de pureza), concentração que permite a análise espectrofotométrica e cromatográfica para uma fácil comparação dos resultados com os diferentes catalisadores.

Todos os experimentos de degradação do corante foram realizados utilizando uma caixa fechada de madeira segundo o esquema mostrado na Figura 9. A suspensão contendo o catalisador foi submetida à irradiação de duas lâmpadas de luz negra de 15 W de potência cada, com emissão máxima no comprimento de onda de 365 nm. A irradiância média (320-400 nm) que atinge a solução é de 5 W m⁻², e foi medida utilizando um radiômetro PMA 2100 Solar Light Co com o sensor posicionado acima do agitador magnético.

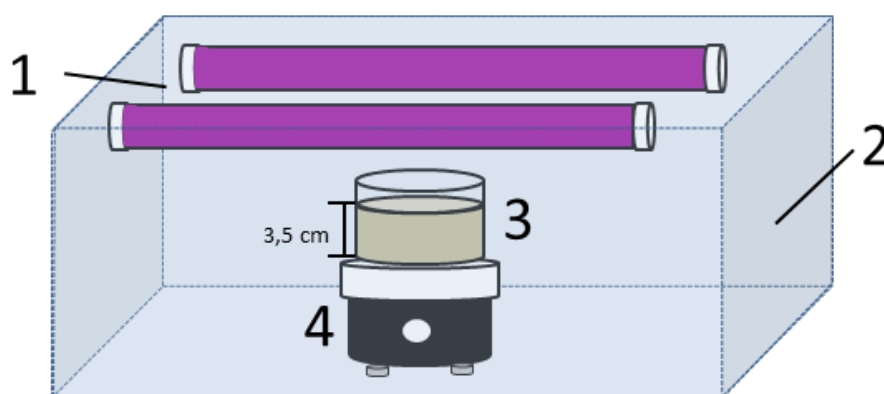


Figura 9- Esquema do reator fotocatalítico utilizando irradiação artificial. 1- Duas lâmpadas de luz negra; 2- Caixa de madeira; 3- Reservatório; 4- Agitador magnético.

Fonte: o autor.

Foi avaliada a influência de parâmetros como pH (2,6; 3,6; 5,6 e 7,2), concentração inicial de H_2O_2 (0, 3, 5 e 10 mol L^{-1}) e quantidade atômica de Ti nos catalisadores. A dose de catalisador nos experimentos foi de 0,1% (*m/v*) em um volume de 100 mL de solução de AR8. A contagem do tempo reacional foi iniciada quando o peróxido de hidrogênio foi adicionado e a lâmpada ligada simultaneamente. Durante todo o experimento foram coletadas alíquotas de 4 mL em intervalos de 15 min, que foram filtradas em filtros de seringa com membranas de polivinilideno (PVDF) com poros de 0,45 μm e submetidas a diferentes análises químicas para avaliar a degradação.

4.5 Análises Químicas

A eficiência da atividade fotocatalítica de $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ na degradação de AR8 foi avaliada pelo decaimento da absorbância do grupo cromóforo (descoloração) por espectrofotometria (UV-Vis), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), remoção de carbono orgânico dissolvido (mineralização) e o consumo de peróxido.

4.5.1 Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

A absorbância das alíquotas retiradas do processo de degradação de AR8 foi medida em 508 nm em espectrofotômetro Shimadzu UVmini 1240. A descoloração foi avaliada pelo decaimento da absorbância em 508 nm e expressa como absorbância normalizada (absorbância em determinado tempo de irradiação dividido pela absorção inicial, Abs/Abs_0) em função do tempo de irradiação decorrido.

4.5.2 Carbono Orgânico Dissolvido

A eficiência do processo de mineralização, conversão do carbono orgânico proveniente do corante a CO_2 e água, durante o processo de fotodegradação foi avaliada pela medida do decaimento da concentração do carbono orgânico dissolvido (COD) utilizando um analisador de carbono (TOC-5000A Shimadzu). O analisador de carbono faz medidas de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) em água. O COT é dado pela subtração $\text{CT} - \text{CI}$. Para a determinação de carbono total, a amostra é injetada em um tubo de combustão a 680°C contendo platina suportada em alumina onde ocorre a oxidação catalítica a CO_2 . Para a determinação de carbono inorgânico a amostra injetada reage com ácido fosfórico 25%, sendo que todo carbono inorgânico convertido a CO_2 é detectado por absorção no infravermelho não dispersivo. O carbono orgânico total inclui além do corante subprodutos formados em sua degradação. Como as amostras foram filtradas, os resultados referem-se a carbono orgânico dissolvido (COD).

A concentração inicial de carbono orgânico total do AR8 foi 10 mg L^{-1} e os resultados de mineralização foram expressos pela concentração relativa de COD em função do tempo de irradiação decorrido (COD/COD_0).

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

A análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em fase reversa foi feita em um cromatógrafo a líquido Shimadzu LC 20AT Prominence com detector de arranjo de diodos SPD-M20A, coluna Hyperclone C8-BDS 5μ (250 x 4,6 mm) (Phenomenex).

As condições cromatográficas utilizadas para a determinação do corante AR8, foram adaptadas a partir da literatura (CHEN et al., 1998):

- Fase móvel: acetato de amônio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e metanol (72:28).
- Vazão: $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.
- Temperatura da coluna: $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Comprimento de onda de detecção: 508 nm .

Antes de efetuar a análise cromatográfica, o pH das alíquotas filtradas foi ajustado entre 6 e 8 e posteriormente foi adicionada solução de catalase bovina às amostras ($100 \text{ }\mu\text{L}$, 2 g L^{-1}), para promover a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio a fim de interromper a reação (MALATO et al., 2002; ARSLAN-ALATON, 2007). As amostras foram mantidas sob agitação por 10 min e foram submetidas a uma nova filtração em membrana com poros de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$.

4.5.4 Peróxido de hidrogênio

O decaimento da concentração de peróxido de hidrogênio durante a degradação de AR8 foi monitorada espectrofotometricamente (Shimadzu UV mini-1240) pela geração de peroxovanádio (NOGUEIRA et al., 2005) formado pela reação de peróxido de hidrogênio com metavanado de amônio (Eq. 28), com máximo de absorção em 450 nm .



Para análise, foram adicionados $3,0 \text{ mL}$ de amostra em $1,0 \text{ mL}$ de metavanadato de amônio ($6,2 \text{ mmol L}^{-1}$) e completado o volume com água deionizada para $10,0 \text{ mL}$.

4.5.5 Determinação de ferro solúvel

A concentração de íon ferroso em solução ao final da degradação foi determinada por método espectrofotométrico baseado na reação entre os íons ferrosos e 1,10-fenantrolina, com absorção em 510 nm (SANDELL, 1959). Para análise, foram adicionados 3,0 mL de amostra a 1,0 mL de acetato de sódio ($1,2 \text{ mol L}^{-1}$) e 1,0 mL de 1,10-fenatrolina (5 mmol L^{-1}), completado o volume com água deionizada para 10,0 mL e aguardado pelo menos 10 min para a completa reação.

A concentração de ferro total foi determinada seguindo o mesmo procedimento para análise de íon ferroso sendo que para efetuar a redução de Fe^{3+} foi adicionado 1,0 mL de hidroxilamina ($0,29 \text{ mol L}^{-1}$) à solução, antes de completar o volume com água deionizada.

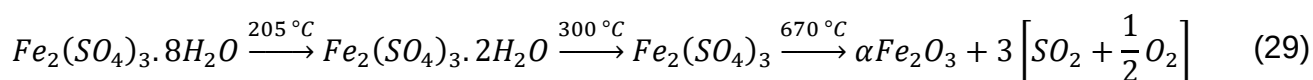
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, foi avaliada a degradação do corante têtil AR8 pelo processo foto-Fenton heterogêneo utilizando o material sintetizado como catalisador. Neste processo foi avaliado o efeito do pH inicial, a concentração inicial de peróxido de hidrogênio e a composição de titânio no catalisador na eficiência de degradação do corante.

5.1 Caracterização

Antes de iniciar a síntese dos materiais foi necessário realizar uma análise termogravimétrica (Figura 10) para verificar a quantidade molar de água do reagente $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ para o preparo das soluções durante o processo de síntese.

Todo o processo de decomposição, com base nos resultados da análise térmica, demonstrou que o reagente utilizado no processo de síntese contém oito moléculas de água em sua composição e as etapas de decomposição térmica desta análise são condizentes com a literatura (BRISTOTI et al., 1975) e podem ser resumidas pela equação 29:



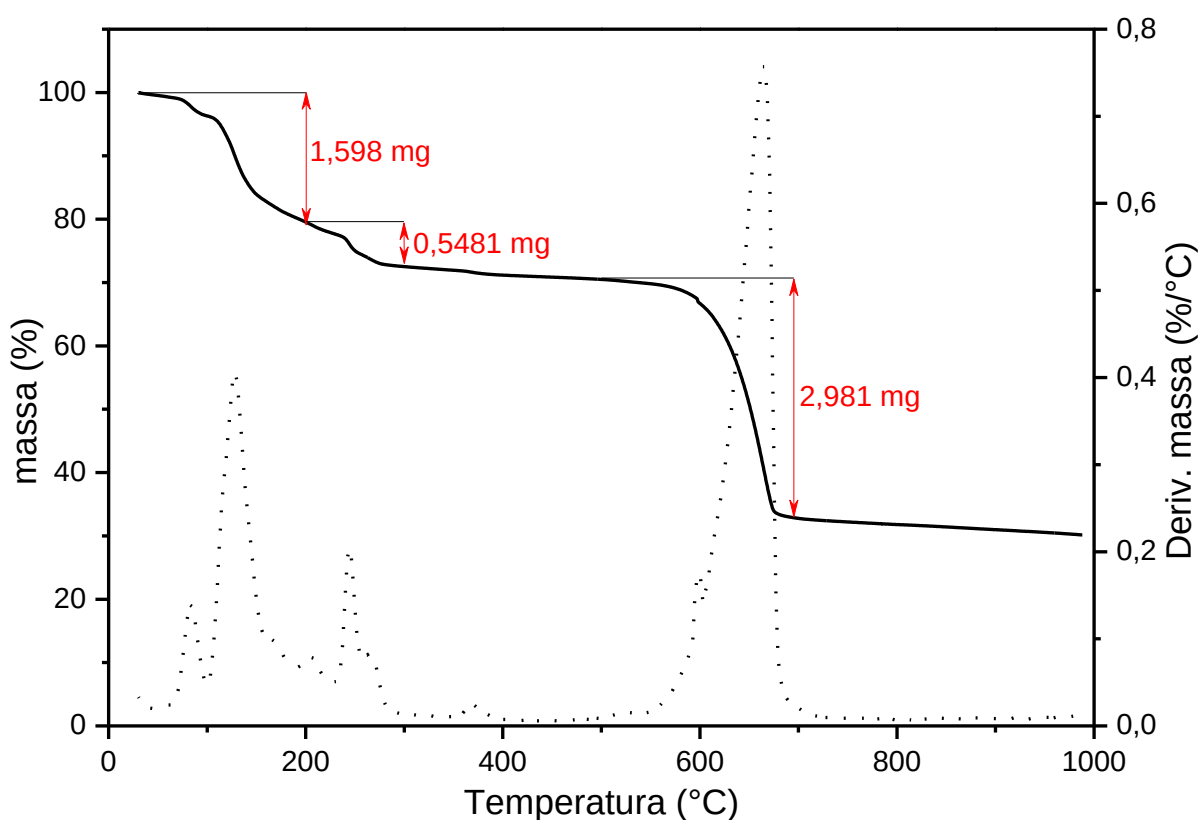


Figura 10- Curva termogravimétrica de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, em atmosfera de ar sintético. Massa inicial: 7,8314 mg.

5.1.1 Difractometria de Raios X (DRX)

A estrutura e pureza de fase do material sintetizado com variação da concentração de titânio foram verificadas pela técnica de difração de raios X e podem ser observadas na Figura 11. As posições e intensidades relativas dos picos observados pelo DRX estão de acordo com os padrões do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). O padrão (JCPDS 73-606) Fe_2O_3 , α -hematita foi identificado na amostra CAT1, sem titânio, assim como uma segunda fase, Fe_2O_3 hematita (JCPDS 33-664). Portanto, não houve a formação da maguemita. Isto ocorreu porque, na precipitação do óxido durante a síntese, a

solução estava muito ácida, ocorrendo a formação de hematita que é favorecida em $\text{pH} < 4$. A formação de maguemita ocorre em pH entre 4 e 9 (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A introdução de íons de Ti causa mudanças estruturais e de fase. A amostra CAT2 apresenta picos característicos da fase óxido de titânio e ferro (JCPDS 89-2812), nesta amostra também foi identificada uma segunda fase referente a Fe_2O_3 α -hematita (JCPDS 73-606).

A formação de hematita nas amostras CAT1 e CAT2 pode ser atribuída ao meio ácido da solução durante a síntese (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003) ou à oxidação dos íons Fe^{2+} no tratamento térmico que pode ocorrer entre 300 – 400 °C (YANG et al., 2009a). A intensidade relativa permite afirmar que a α -hematita, identificada nas amostras CAT1 e CAT2, está em maior quantidade em ambas as amostras. Para as amostras CAT3 e CAT4, o padrão de raios X foi identificado como sendo a mesma fase correspondente a $\text{Fe}_{0,23}(\text{Fe}_{1,95}\text{Ti}_{0,42})\text{O}_4$ titanomaguemita (JCPDS 84-1595). Na amostra CAT3, assim como na amostra CAT1, há um sinal entre 30 e 35°, porém, estes sinais não foram identificados como picos pelos softwares de banco de dados para padrões de raios X, sendo considerados como ruídos.

Na Figura 11 algumas diferenças nas posições dos picos entre os difratogramas das amostras e as cartas padrões de DRX são observadas. Há duas explicações para este fato, primeiramente porque com a substituição de átomos de Fe^{3+} por Ti^{4+} na estrutura cristalina os parâmetros de rede podem sofrer alterações (POOLE, 1964). Outra explicação é o forte ruído nos difratogramas das amostras analisadas que podem ter influenciado em um pequeno deslocamento dos picos nas amostras.

A identificação dos materiais, pela técnica de DRX, foi realizada avaliando apenas os picos de maior intensidade. A presença de forte ruído impossibilitou a avaliação dos picos de menor intensidade que são apresentados pelos padrões da análise. Estes ruídos apresentados na análise, impossibilitaram a execução de refinamento pelo método Rietveld (RIETVELD, 1969).

A presença desses ruídos ocorre porque o equipamento utilizado nesta análise é composto por um canhão de cobre, que emite radiação do feixe primário com comprimento de onda de $1,54056 \text{ \AA}$. A energia da radiação emitida pelo cobre correspondente a este comprimento de onda é muito alta para a profundidade de penetração de análise e a informação da composição que se refere exclusivamente para as camadas superficiais da amostra e o difratograma da amostra é prejudicado, portanto, amostras contendo ferro fluorescem fortemente com irradiação $\text{Cu-K}\alpha$. Sendo assim, para a análise de raios X de materiais com ferro em sua composição é necessário um potencial de ionização que emita um feixe com comprimento de onda de $1,9360 \text{ \AA}$ para uma efetiva transição eletrônica (WEST, 1984; JANSSENS, 2003).

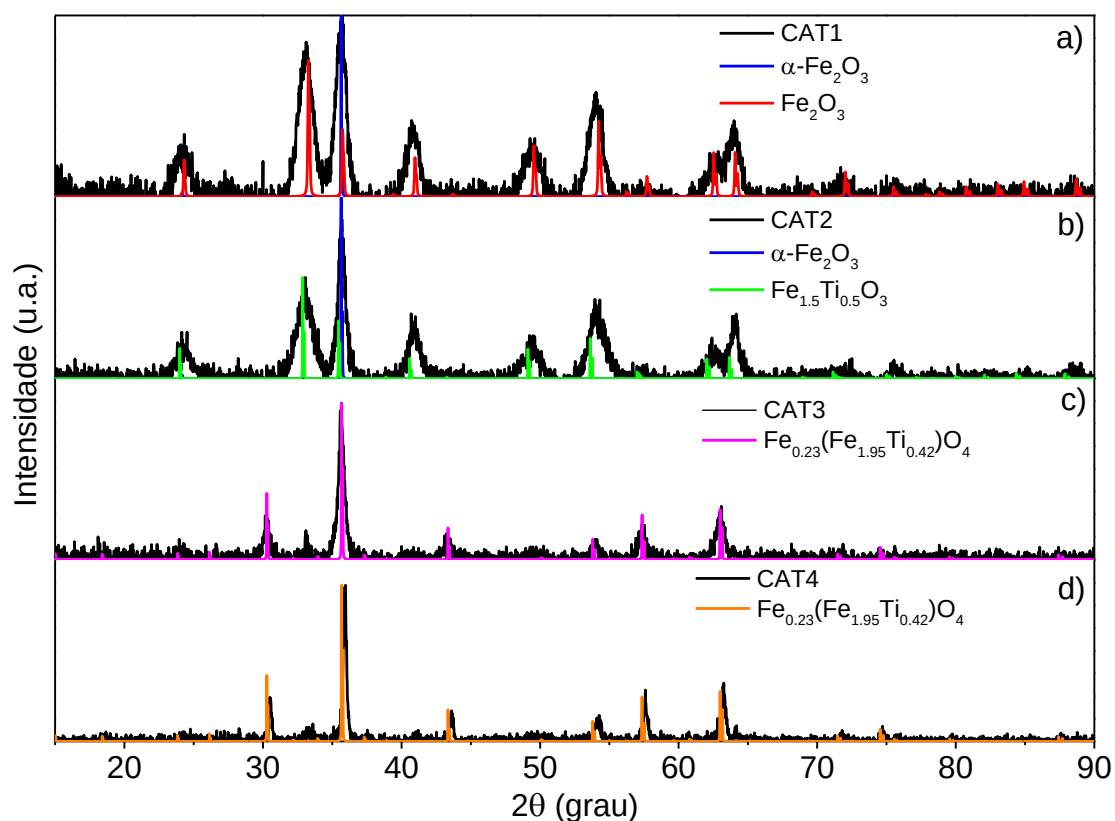


Figura 11- Difrátogramas de raios X das amostras sintetizadas. a) CAT1; b) CAT2; c) CAT3 e d) CAT4.

Todas as amostras apresentaram um pico de maior intensidade entre 35-38°, nas amostras CAT1 e CAT2 correspondente ao sistema romboédrico para a fase identificada ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e nas amostras CAT3 e CAT4 corresponde ao sistema cúbico. Os valores de tamanho médio de cristalito podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5- Tamanho médio do cristalito para os catalisadores preparados.

Catalisador	Estrutura cristalina	Tamanho do cristalito (nm)
CAT1	α -Hematita	$10,27 \pm 1,03$
	Hematita	$6,45 \pm 0,64$
CAT2	α - Hematita	$21,48 \pm 2,15$
	Óxido de titânio e ferro	$4,29 \pm 0,43$
CAT3	Titanomaguemita	$21,15 \pm 2,11$
CAT4	Titanomaguemita	$34,57 \pm 3,46$

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas imagens de MEV, são observados aglomerados de partículas com tamanhos > 100 nm, com alguns aglomerados de partículas menores nas amostras CAT1 e CAT2 (Figura 12a, b). Nas amostras contendo maior quantidade de titânio, a microestrutura do sistema muda notavelmente. São observados agregados com morfologia aproximadamente esférica com diâmetros nanométricos para as amostras CAT3 e CAT4 (Figura 12c, d) (< 100 nm), porém na amostra CAT4 (Figura 12d), ocorre o surgimento de partículas com morfologia acicular.

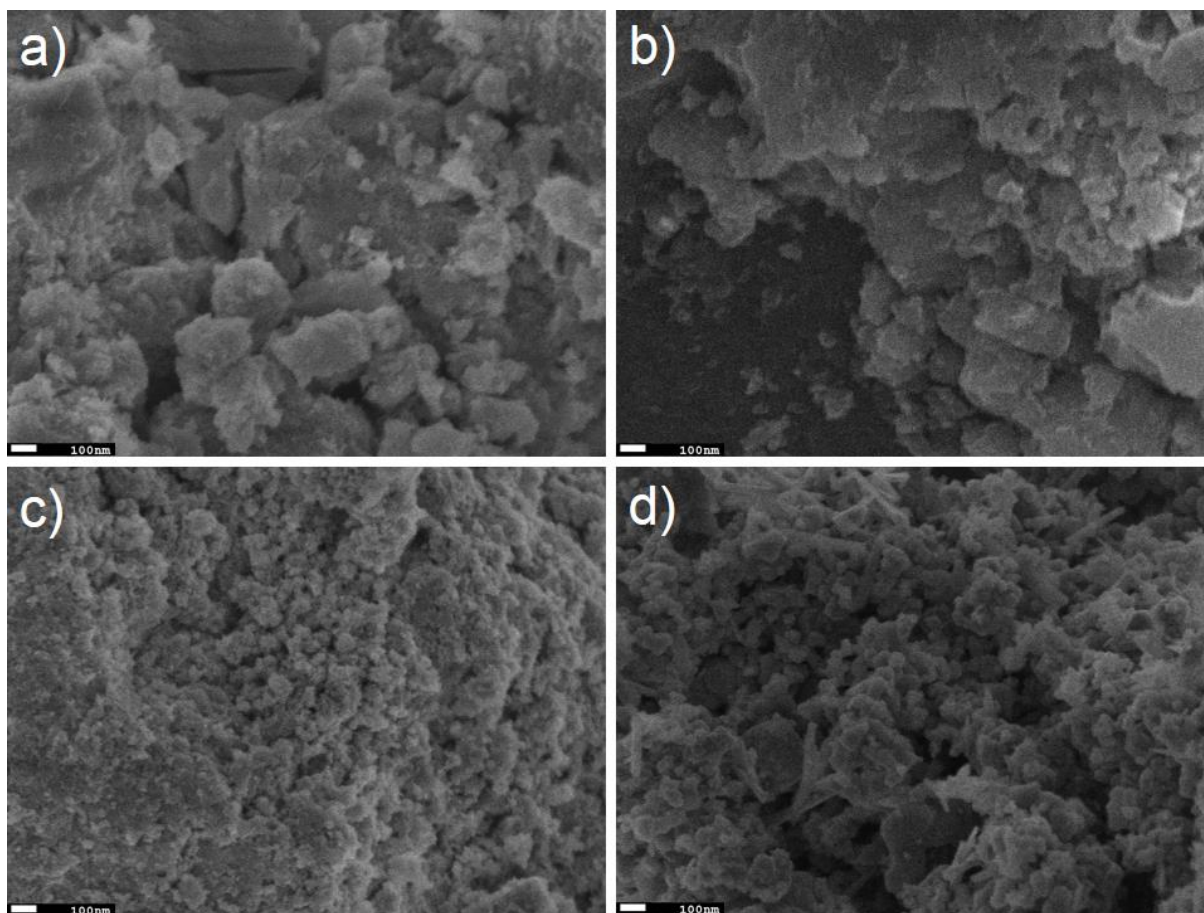


Figura 12- Imagens de MEV de elétrons secundários das amostras do catalisador. a) CAT1; b) CAT2; c) CAT3 e d) CAT4.

As amostras com maior quantidade de titânio apresentaram grandes diferenças de tamanho e morfologia com relação às demais, e esse aspecto pode estar relacionado à composição das amostras, como visto na análise de DRX das amostras CAT1 e CAT2 que apresentam hematita em maior quantidade, enquanto que as amostras CAT3 e CAT4 não apresentam mistura de fases, apresentando exclusivamente a composição de titanomaguemita. Fica evidente também que a introdução de maiores quantidades de titânio proporciona o surgimento de partículas em forma acicular, que não são observadas em outras composições, como em CAT4. Os aglomerados de partículas menores visualizados nas amostras CAT1 e CAT2 podem estar relacionados às composições da segunda fase referente a

hematita e ao óxido de titânio e ferro das amostras identificadas no DRX, respectivamente.

A análise composicional pelo sistema EDS (Figura 13), acoplado ao microscópio eletrônico, que permite identificar elementos de forma qualitativa com limite de detecção de 0,5 % em massa, mostrou que em todas as amostras analisadas os elementos precursores do material foram identificados, mostrando também a presença de enxofre, proveniente dos sulfatos de Fe (II) e Fe (III) utilizados na síntese e não identificado na análise de DRX. Ocorre também a presença de um pico característico de silício referente ao porta amostras de vidro utilizado na análise.

A amostra CAT4 (Figura 13d) foi submetida à análise composicional em três pontos distintos por apresentar mudanças em sua morfologia, que indicou a presença dos mesmos elementos em todos os pontos, comprovando não haver nenhuma diferença composicional ou erro na interpretação dos dados.

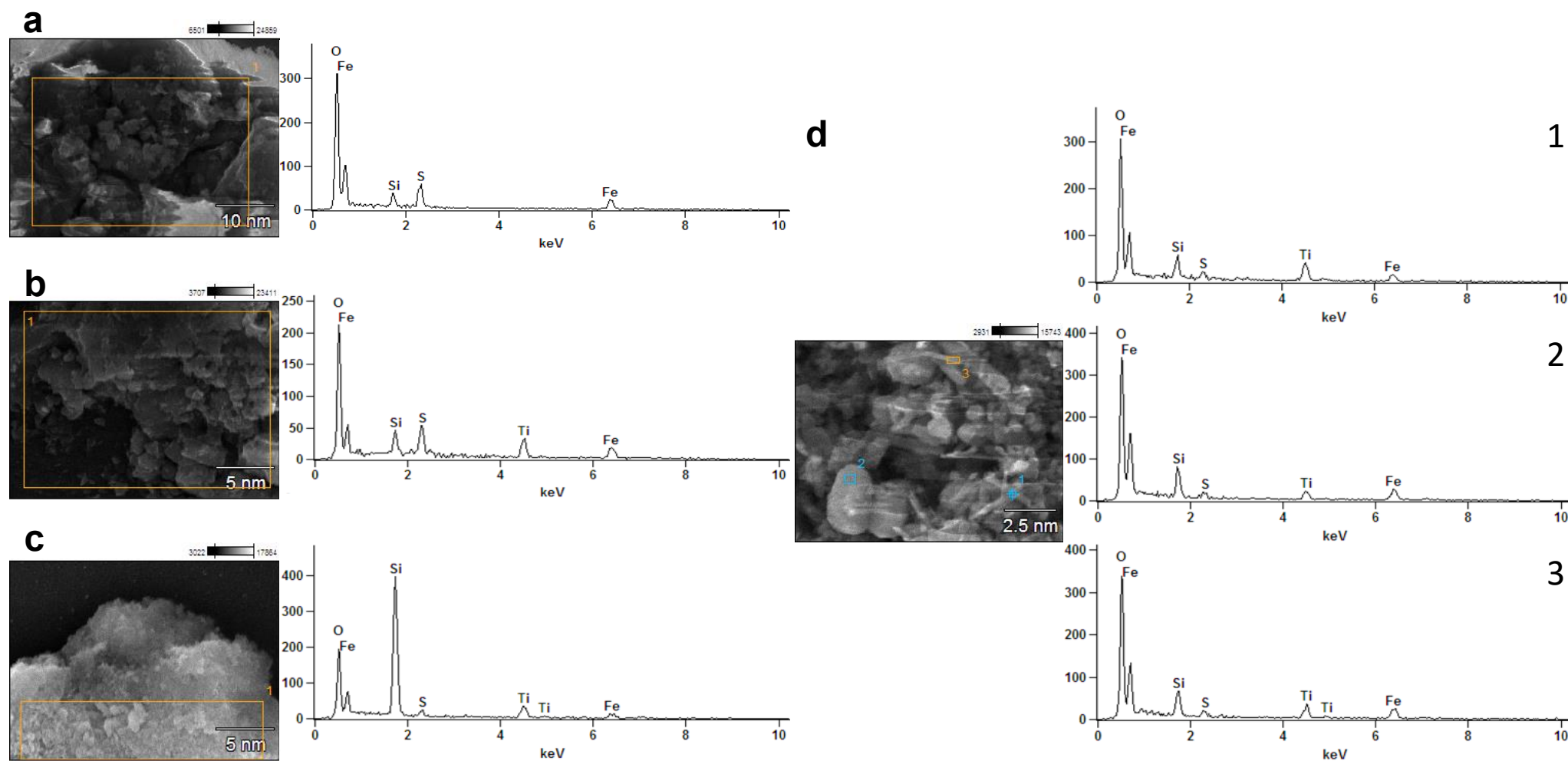


Figura 13- Mapeamento da distribuição dos elementos na análise química da superfície do catalisador obtido pela técnica MEV/EDS. a) CAT1; b) CAT2; c) CAT3 e d) CAT4.

5.1.3 Área superficial (BET)

As áreas superficiais específicas do material sintetizado neste trabalho apresentam uma similaridade quando a quantidade de Ti é aumentada, com excessão de CAT4 que mostra uma área superficial 50% maior que a amostra CAT1, sem titânio (Tabela 6). Entretanto nos resultados de diâmetro médio de poros e área dos poros, houve uma diminuição do diâmetro médio ($175,7 - 50,9 \text{ \AA}$) e um aumento exponencial da área de microporos com o aumento da quantidade de Ti nas amostras ($31,1 - 279,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), o que sugere que a introdução de titânio causa uma óbvia mudança na superfície do material.

Tabela 6- Área superficial específica, diâmetro de poros, área e volume de microporos do catalisador, analisados pelo método BET.

Amostra	Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros ($\text{\AA}$)	Área de microporos ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
CAT1	$250,8 \pm 4,6$	175,7	31,1	0,04
CAT2	$265,4 \pm 0,7$	71,3	119,5	0,07
CAT3	$245,5 \pm 1,6$	69,4	160,7	0,09
CAT4	$379,1 \pm 0,6$	50,9	279,3	0,19

As partículas de tamanhos nanométricos apresentam alterações na superfície, tais como maior quantidade de defeitos de superfície, comparadas a partículas maiores. Com o aumento da dimensão do cristalito de uma partícula, com

diâmetro inferior a 50 nm, ocorre a formação de defeitos superficiais, ou seja, a partícula sofre mudança de morfologia devido a uma maior densidade de defeitos, como mostram as imagens de MEV para a amostra CAT4, ocorrendo um aumento da área de superfície em comparação com as outras amostras (HARIHARAN, 2006; WANG et al., 2010).

5.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A análise de XPS foi realizada para caracterização composicional geral da superfície das amostras do catalisador. A Figura 14 mostra os espectros exploratórios das amostras do catalisador onde foram observados picos a 530 eV e 710 eV, os quais correspondem a O1s e Fe2p, respectivamente. Em todas as composições, o pico em 459 eV corresponde a Ti2p e, obviamente, só é observado nas composições em que houve adição de titânio.

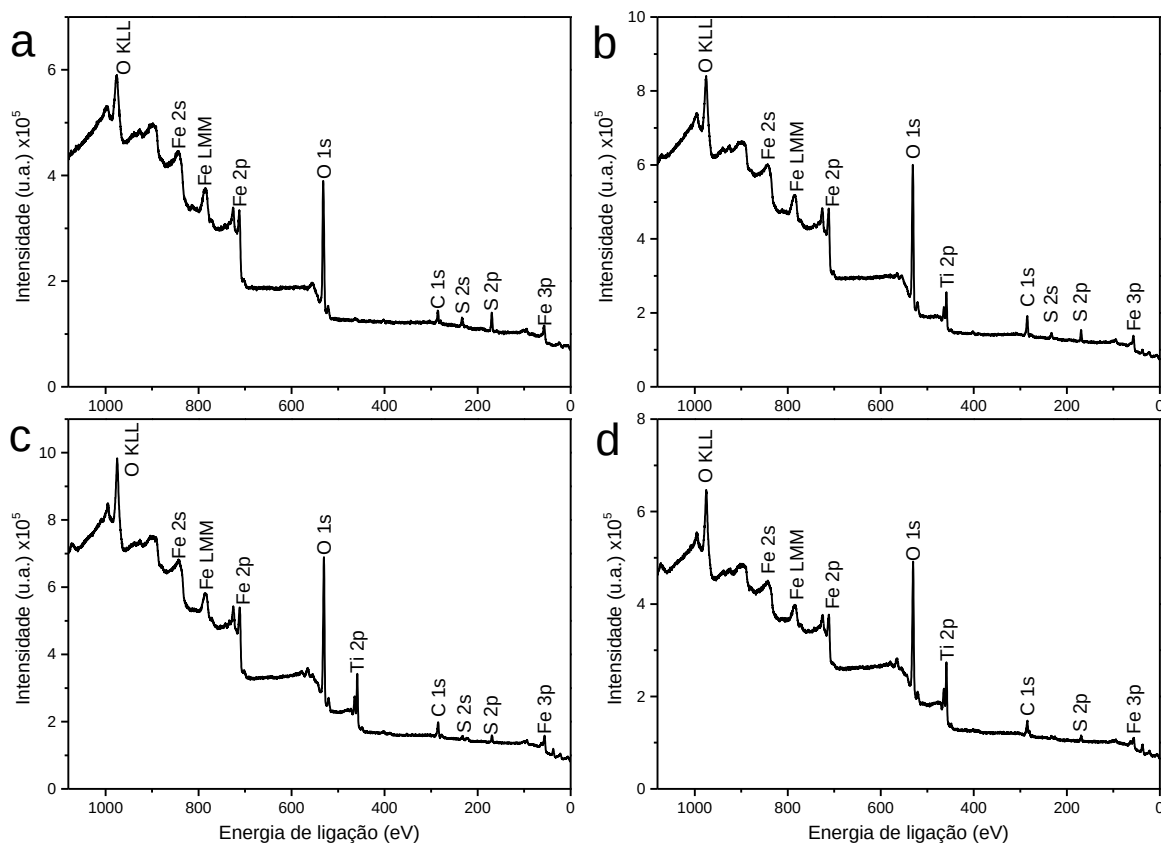


Figura 14- Espectros exploratórios de XPS da composição geral para as amostras. a) CAT1; b) CAT2; c) CAT3 e d) CAT4.

Os parâmetros da deconvolução dos espectros Fe2p e Ti2p mostram que a introdução de titânio causa alterações nos picos, causando uma leve diminuição principalmente nos sítios octaédricos (Tabela 7) de Fe^{2+} principalmente.

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), cristaliza na estrutura da alumina conhecida como corundum (PAULING; HENDRICKS, 1925), e apresenta estrutura semelhante a Al_2O_3 , com célula unitária hexagonal contendo 6 unidades estruturais de Fe_2O_3 , com cátions Fe(III) em dois terços dos interstícios octaédricos (PARKINSON, 2016).

A maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é mais frequentemente formada pela oxidação de Fe_3O_4 (embora também possa ser formada por desidratação de hidróxidos de Fe) e contém apenas Fe(III) no interior da estrutura de espinélio, apresentam vacâncias de

Fe que, portanto, são necessárias para garantir a neutralidade de carga, sua fórmula pode ser escrita por $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}[\text{Fe}_{40/3}^{3+}\square_{\text{Fe}8/3}]_{\text{oct}}\text{O}_{32}$ (onde $\square$ corresponde a vacância) (PARKINSON, 2016). A maguemita em solução sólida apresenta estrutura de espinélio invertido, e quando dopada com Ti(IV) pode haver a formação de um composto binário entre titanomagnetita-titanomaguemita. As titanomagnetitas, em condições adequadas, são oxidadas para formar titanomaguemitas onde as vacâncias normalmente ocupam sítios octaédricos e a estrutura de espinélio da titanomagnetita é mantida durante a oxidação (O'REILLY, 1983; PEARCE et al., 2012).

A introdução de titânio na magnetita pode alterar as propriedades físicas do material afetando a distribuição de íons Fe^{2+} entre os sítios tetraédricos e octaédricos e a distribuição catiônica do espinélio pode variar de acordo com as suas formas, tais como monocristais, pós nanocristalinos ou filmes finos (BOWLES et al., 2013; KIM et al., 2014).

Os valores de energia de ligação e atribuições mostrados nos espectros de alta resolução para a região do $\text{Fe}2p_{3/2}$ foram 709,4 eV (Fe^{2+} em sítio octaédrico), 710,4 e 711,3 eV (Fe^{3+} em sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente) (Figura 15).

No caso do espectro $\text{Fe}2p_{3/2}$, era esperado que os picos fossem influenciados por efeitos de campo ligante devido à estrutura cristalina do Fe (isto é, tetragonal, octaédrico), e à desordem cristalina na superfície do acoplamento de Fe^{III} . No caso de magnetita, Fe_3O_4 , existem três ambientes na estrutura cristalina do Fe (Fe^{II} octaédrico, Fe^{III} octaédrico, Fe^{III} tetraédrico), e, no caso da maguemita (γ - Fe_2O_3), existem dois (Fe^{III} octaédrico, Fe^{III} tetraédrico) (SHANNON, 1976; GROSVENOR et al., 2004; MURPHY et al., 2005). Assim, as diferentes coordenações e valências dos íons Fe resultam em diferentes desvios químicos dos componentes correspondentes nos

espectros de XPS.

Os resultados desta análise mostram que a contribuição de Fe(II) octaédrico é baixa, portanto, é possível afirmar que as amostras apresentam em sua composição, de maneira geral, apenas Fe(III) em sítios tetraédricos e octaédricos, e corroboram com os resultados da análise de raios X que mostram a formação de hematita e titanomaghemita, compostos que apresentam Fe(III) em sua composição. As contribuições para o espectro Fe 2p_{3/2} mostram uma sutil diferença para cada uma das amostras estudadas. Os valores das larguras dos picos deconvoluídos (FWHM) variaram entre 1,9 eV e 1,8 eV para o Fe³⁺_{tet} nas amostras CAT1 e CAT3, respectivamente.

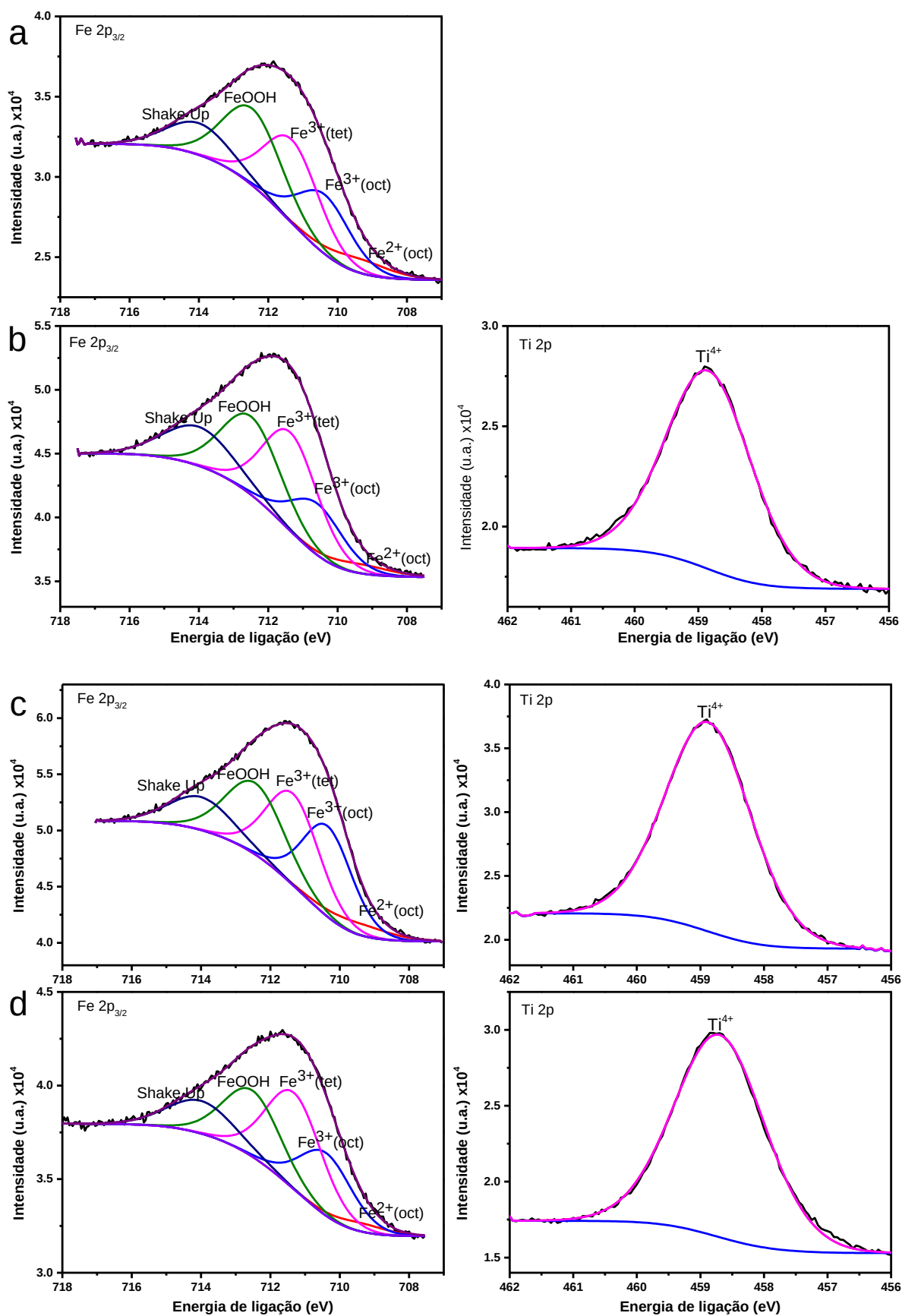


Figura 15- Espectros de alta resolução de Fe2p e Ti2p deconvoluídos da análise XPS das amostras. a) CAT1; b) CAT2; c) CAT3 e d) CAT4

Os espectros de alta resolução para a região do Ti2p com energia de ligação em 458,8 eV para Ti(IV), sugerem que o titânio foi introduzido na estrutura dos óxidos. Sabendo-se que as vacâncias são limitadas aos sítios octaédricos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), possivelmente Ti(IV) foi introduzido nos sítios correspondentes às vacâncias, pois não há uma grande variação com relação ao percentual da área dos picos com o aumento da quantidade de Ti introduzido nestes materiais (Tabela 7).

Tabela 7- Parâmetros da deconvolução dos espectros de XPS de Fe2p e Ti2p dos catalisadores.

Pico	Catalisadores							
	CAT1		CAT2		CAT3		CAT4	
	FWHM (eV)	%	FWHM (eV)	%	FWHM (eV)	%	FWHM (eV)	%
Fe ²⁺ (oct)	2,1	5,8	2,1	3,5	2,1	4,4	1,8	2,9
Fe ³⁺ (oct)	1,8	20,7	1,8	16,9	1,7	27,5	1,8	22,0
Fe ³⁺ (tet)	1,9	30,4	1,9	33,9	1,8	29,7	1,9	35,7
FeO-OH	2,0	29,7	2,0	28,5	2,0	25,6	1,9	25,1
Ti ⁴⁺			1,6	100	1,6	100	1,7	100

Os resultados da análise composicional são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8- Quantidades relativas médias de Fe e Ti na superfície (XPS) e no volume total (EDX) dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	EDX (% molar)		XPS (% molar)	
	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe 2p	Ti 2p
CAT1	87,45	-	12,5	-
CAT2	65,66	31,42	10,1	7,2
CAT3	54,06	40,52	10,9	11,0
CAT4	43,59	55,04	8,7	13,6

Os valores nominais de x em Fe_{3-x}Ti_xO₄ nos catalisadores foram calculados com base nas quantidades de Fe(II), Fe(III) e Ti(IV) adicionados no processo de síntese. Os valores de Ti/Fe no material foram calculados pelos resultados de EDX e os valores de Ti/Fe na superfície do material foram calculados pelos resultados de XPS (Tabela 9).

Os valores de x calculados usando os resultados obtidos nas análises de EDX (Anexo A) apresentaram valores próximos aos calculados, mostrando que houve a completa precipitação dos cátions no material na forma de óxido.

Tabela 9- Comparação da relação Ti/Fe no volume e na superfície do catalisador usando a análise de EDX para o volume e XPS para a investigação da superfície.

Amostra	X nominal	X (EDX)	Ti/Fe (EDX)	Ti/Fe (XPS)	Ti/Fe (XPS)*	Ti/Fe XPS/EDX
CAT2	0,54	0,58	0,24	0,71	0,82	2,96
CAT3	0,85	0,81	0,37	1,01	n.d.	2,73
CAT4	1,12	1,16	0,63	1,56	1,7	2,48

* Após utilização em processo de degradação de AR8; n.d.: não determinado.

Observa-se que a relação Ti/Fe obtida por XPS apresenta um valor até três vezes maior em comparação com Ti/Fe obtida por EDX (Ti/Fe XPS/EDX). Considerando que a profundidade da análise de XPS é de cerca de 3-5 nm, isso mostra que há uma maior quantidade de Ti na superfície em relação ao Ti no volume do material, ao contrário de Fe que tem uma menor quantidade superficial em relação ao volume do material. Observa-se também que esta tendência diminui conforme aumenta a quantidade de Ti no material, ou seja, aumenta a quantidade de Ti no volume em relação a superfície do material.

Guigue-Millot et al. (2001), ao utilizar titanomagnetita, mostraram que com o aumento de x, em $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, a tendência é de que haja predominância de cátions Fe^{3+} na superfície em comparação com o volume do material.

5.2 Parâmetros cromatográficos aplicados na determinação de AR8 por CLAE-DAD

As condições cromatográficas adotadas para a determinação de AR8 foram

baseadas no trabalho de Chen et al. (1998). O método da literatura descreve a detecção no comprimento de onda de 254 nm que foi utilizado para separação e identificação de vários corantes. Neste trabalho o monitoramento para a determinação de AR8 foi realizado no comprimento de onda de 508 nm, devido à maior absorção de AR8 neste comprimento de onda. O espectro de absorção no UV-vís do corante em estudo é mostrado na Figura 16.

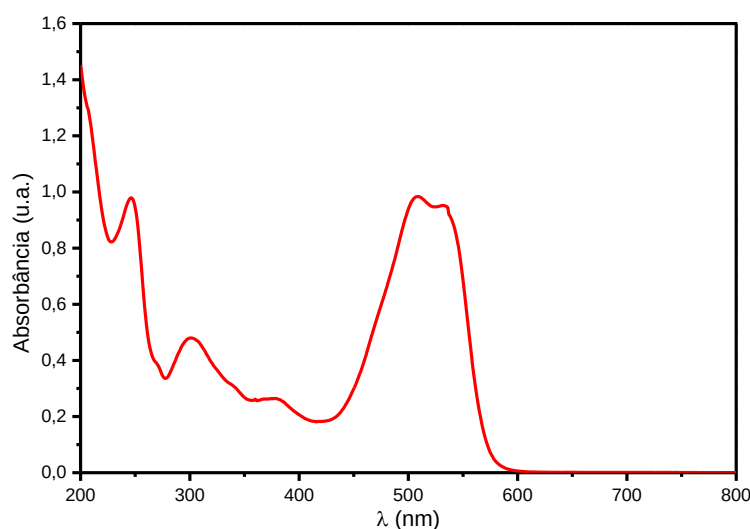


Figura 16- Espectro de absorção do corante comercial AR8 (25 mg L⁻¹) em água.

Ao testar o método de acordo com o trabalho da literatura, utilizando metanol: acetado de amônio (0,1 mol L⁻¹) na proporção 40:60, e substituindo a fase estacionária de C18 para C8, com menor cadeia carbônica que implica em menor interação do corante com a fase estacionária, o tempo de retenção foi de 6,99 min, sendo próximo ao volume morto em 3 min (Figura 17).

Considerando que as amostras seriam submetidas a um processo de fotodegradação e que produtos intermediários de degradação seriam formados, foi necessário aumentar o tempo de retenção do corante para um valor maior a fim de separar os possíveis intermediários.

Para isso, a proporção da fase móvel metanol:acetato de amônio foi variada

até 28:72 a qual resultou um tempo de retenção de 12,36 min, considerado adequado para separação de AR8 e possíveis produtos de degradação.

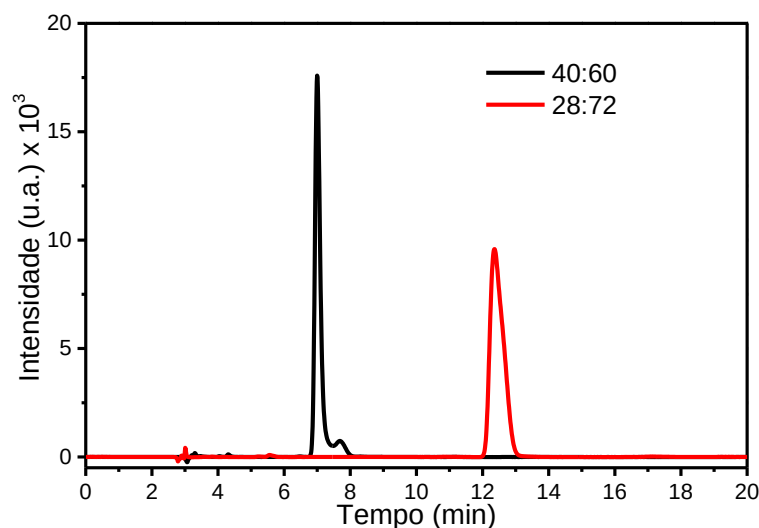


Figura 17- Cromatogramas de solução de AR8 (25 mg L⁻¹) em diferentes proporções da fase móvel: metanol/acetato de amônio (0,1 mol L⁻¹).

Estabelecidas as condições de eluição, a curva analítica foi construída com 11 pontos Figura 18, com três injeções para cada concentração, sendo dois pontos excluídos pelo teste de Huber (DAVIES, 1988; VALENTE et al., 2003) por estarem fora da faixa linear.

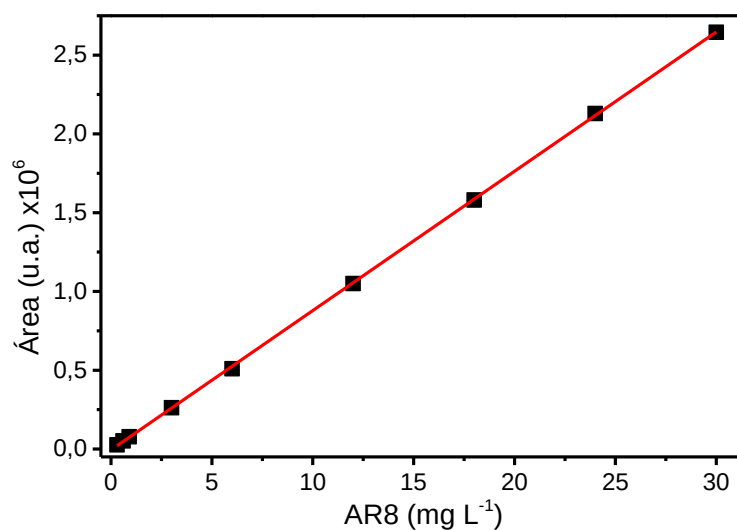


Figura 18- Curva analítica para AR8 (25 mg L⁻¹), fase móvel metanol/acetato de amônio (0,1 mol L⁻¹) 28:72, detecção em 508 nm.

Com base nos parâmetros da curva analítica os limites de detecção (LD) (Eq. 30) e quantificação (LQ) (Eq. 31) foram calculados aplicando as equações a seguir:

$$LD = \left(3 \frac{s}{S} \right) \quad (30)$$

$$LQ = \left(10 \frac{s}{S} \right) \quad (31)$$

em que s é o desvio padrão do coeficiente linear, S é o coeficiente angular da curva analítica.

A linearidade corresponde à capacidade do método de fornecer resultados proporcionais à concentração do corante, dentro de uma determinada faixa de concentração de trabalho (RIBANI et al., 2004). O intervalo de linearidade foi verificado a partir da representação gráfica da relação do sinal analítico/concentração do corante versus a concentração do mesmo para todos os níveis de concentração (Figura 19).

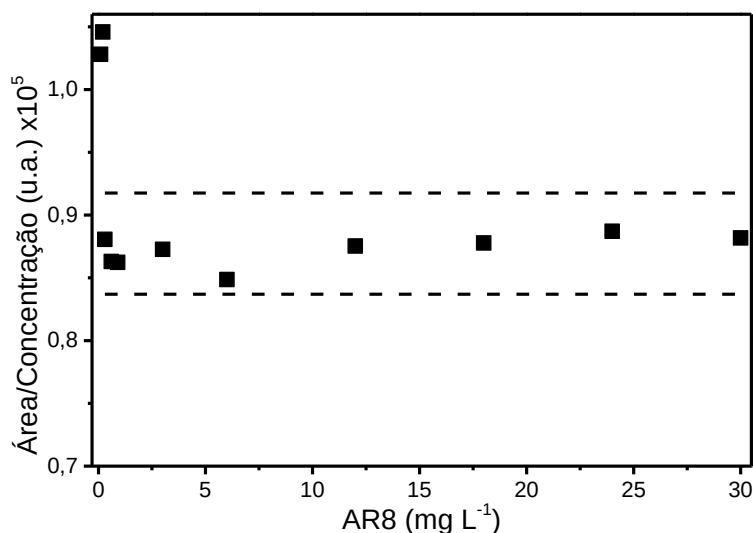


Figura 19- Avaliação da linearidade do método para a determinação do corante AR8.

Os valores referentes aos parâmetros cromatográficos determinados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10- Equação da curva analítica, intervalo de linearidade, coeficiente de correlação (R), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para o corante.

Curva analítica	Intervalo de linearidade (mg L ⁻¹)	R (n = 9)	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
$y = 88427,95x - 5694,05$	0,3 – 30	0,99992	0,14	0,45

5.3 Escolha do filtro de seringa utilizado para separação do catalisador

Para a separação do catalisador da solução e posteriores análises químicas do analito, foram utilizados filtros de seringa com porosidade de 0,45 µm. Como as amostras foram submetidas à análise quantitativa de carbono orgânico total, este filtro necessariamente deve apresentar estabilidade sem resultar em lixiviação de carbono. No laboratório haviam disponíveis filtros de quatro materiais distintos, nylon (NY), politetrafluoretileno (PTFE), fluoreto de polivinilideno (PVDF) e celulose regenerada (RC).

Para avaliar a estabilidade destes filtros, um volume de 4 mL de água deionizada foi filtrado e submetido à análise de COD. Este processo foi repetido por três vezes utilizando o mesmo filtro e os resultados são apresentados na Tabela 11. A água não filtrada apresentou resultado referente ao carbono orgânico total de 0,408 mg L⁻¹. Portanto, foi considerado que não houve lixiviação de carbono nos filtros que apresentaram valores iguais ou inferiores ao valor da água (PTFE e PVDF).

Tabela 11- Carbono orgânico dissolvido nos filtrados de diferentes composições de filtros.

Repetições	COD (mg L ⁻¹)			
	NY	PTFE	PVDF	RC
1	3,513	1,525	0,829	1,841
2	1,226	0,428	0,408	1,229
3	0,777	0,350	0,465	0,852

Dentre os quatro filtros testados, a membrada de PVDF foi escolhida para ser usada na separação do catalisador nos experimentos de degradação por apresentar maior estabilidade e menor lixiviação de carbono, sendo estabelecido que antes de proceder à filtração do catalisador, um processo de lavagem utilizando 10 mL de água deionizada seria realizado para condicionamento da membrana.

5.4 Degradação de AR8

Para avaliar a atividade catalítica do material sintetizado neste trabalho, uma série de experimentos controles foram realizados em pH natural do corante (pH=5,6), utilizando CAT4, 1 g L⁻¹ do catalisador (dose mais empregada em reações da fotocatalise heterogênea (MALATO et al., 2009)). Apesar de a literatura indicar uma faixa ótima de relação molar de H₂O₂/Fe em meio homogêneo entre 100 e 1000 (INCE; TEZCANLI, 1999; TORRADES et al., 2003; PIGNATELLO et al., 2006), considerando que a quantidade disponível de ferro na superfície do catalisador não é conhecida,

optou-se por adotar a concentração inicial de 10 mmol L⁻¹ de H₂O₂ para iniciar os estudos de degradação do AR8 (Figura 20).

As medidas de absorbância em 508 nm mostraram que não houve descoloração da solução de AR8 quando na presença de CAT4 no escuro na ausência de H₂O₂, o que sugere não haver adsorção do corante na superfície do catalisador. Na ausência do catalisador, AR8 quando exposto à irradiação com lâmpada UV não apresentou descoloração devido ao fato de que a lâmpada utilizada apresenta máxima emissão em 365 nm, região de baixa absorção do corante. Os mesmos resultados foram observados quando AR8 foi exposto à irradiação com lâmpada UV e na presença de H₂O₂ sem irradiação.

Na presença de CAT4 e H₂O₂ no escuro foi observada uma descoloração de aproximadamente 20% após 90 min de experimento, o que pode ser atribuído à possível degradação de AR8 via reação de Fenton heterogêneo. Isto pode ser afirmado considerando que não ocorreu degradação de AR8 na presença do catalisador sob irradiação sem H₂O₂, o que caracterizaria um processo de fotocatalise heterogênea. Em nenhum destes experimentos controle citados foi observada remoção de COD.

No experimento na presença de CAT4 e H₂O₂ sob irradiação houve total descoloração de AR8 em 30 min, enquanto que nos demais controles não houve descoloração do corante. A remoção de COD neste experimento foi de 50% em 90 min, o que mostrou um forte efeito sinérgico entre o catalisador e H₂O₂ sob irradiação para a descoloração e mineralização do corante.

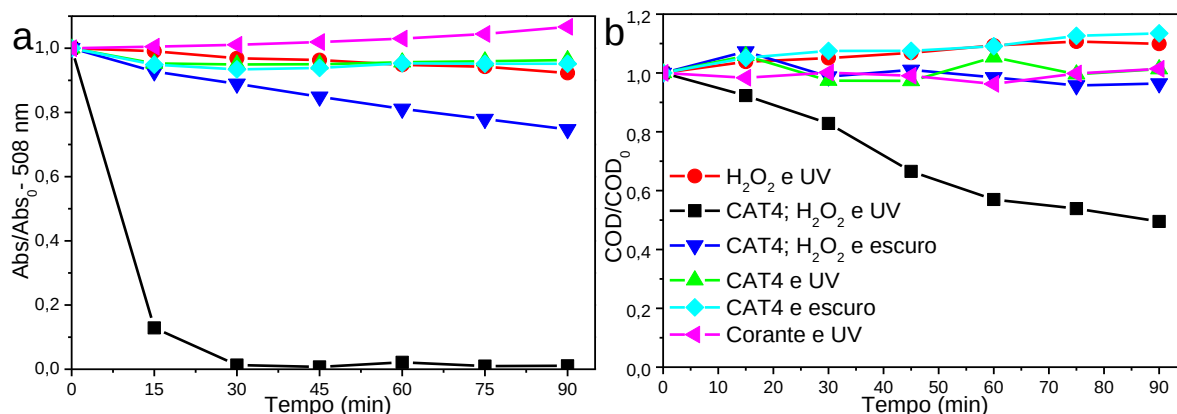


Figura 20- Degradação de AR8 (25 mg L⁻¹) em diferentes condições. Decaimento da absorbância (a) e de COD (b). Condições iniciais: CAT4: 1 g L⁻¹; H₂O₂: 10 mmol L⁻¹; pH 5,6.

5.5 Influência do pH inicial na eficiência de degradação

Os processos Fenton e foto-Fenton homogêneo têm sido amplamente utilizados para degradar diversos compostos orgânicos (DURÁN et al., 2011; HUANG et al., 2012). Apesar da sua elevada eficiência de oxidação, a reação de Fenton homogêneo, que é catalisada por Fe solúvel, tem como desvantagem a estreita faixa de pH em que a eficiência é máxima, entre 2,5 e 3,0, devido à rápida precipitação de Fe(OH)₃ em pH superior (GARRIDO-RAMÍREZ et al., 2010; ZHANG et al., 2014).

Para avaliar a influência do pH na degradação de AR8 foi utilizada a amostra CAT3 com uma concentração inicial de H₂O₂ de 10 mmol L⁻¹.

Foi observado que houve uma diminuição da descoloração de AR8 com o aumento do pH, entretanto esta diferença não foi significativa (teste t, P=0,05) (Figura 21). Após 90 min de experimento em todos os valores de pH avaliados houve descoloração total do corante (Figura 21a). Quando a concentração de AR8 foi monitorada, a diminuição da eficiência da degradação foi mais acentuada com o aumento do pH. Após 30 min de experimento em pH 2,6, 3,6 e 5,6 as concentrações

do corante estavam abaixo do limite de detecção, enquanto que em pH 7,2 houve uma menor degradação, 78% após 30 min.

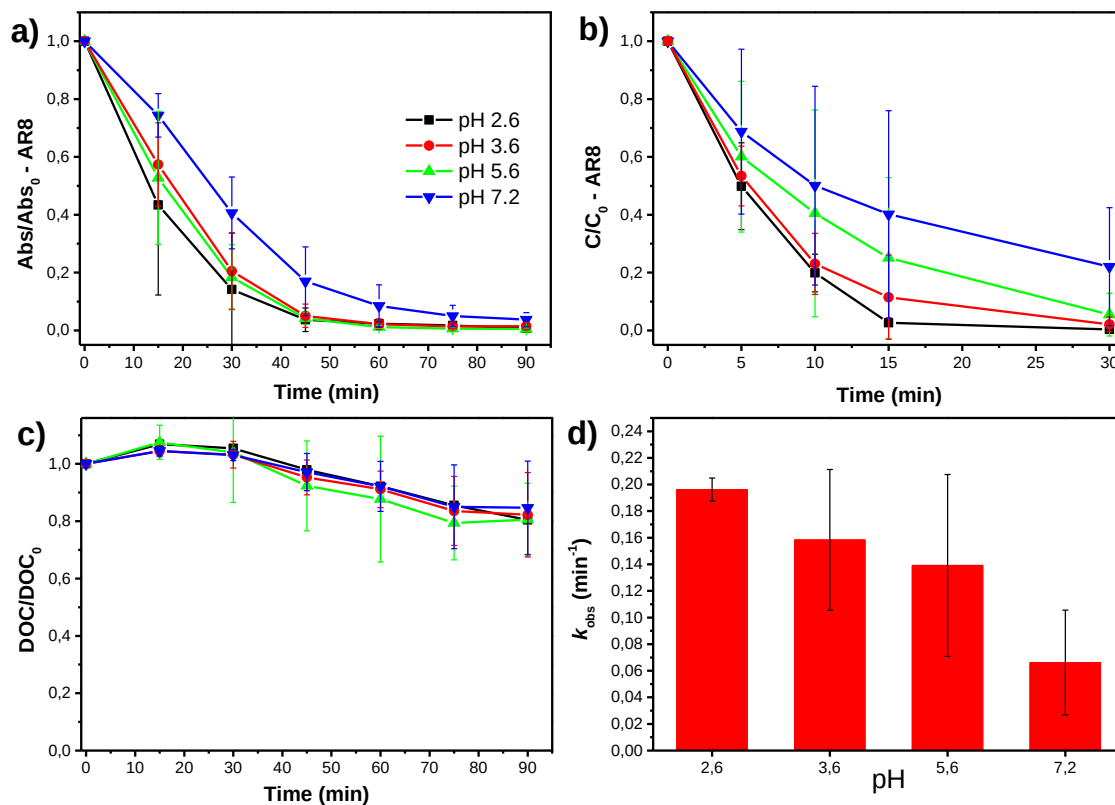


Figura 21- Descoloração (a), degradação (b), mineralização (c) e constante de pseudo-primeira ordem da degradação de AR8 (k_{obs}) (d). Condições iniciais: AR8 (25 mg L⁻¹), CAT3 (1 g L⁻¹), H₂O₂ (10 mmol L⁻¹), sob irradiação.

Nas condições estudadas, o processo de degradação seguiu uma cinética de pseudo primeira ordem (Eq. 32) (LIANG et al., 2010).

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{obs}t \quad (32)$$

Onde C_0 e C_t são as concentrações de AR8 inicial e no tempo t , respectivamente, e k_{obs} é a constante de pseudo primeira ordem observada.

As constantes de velocidade de pseudo primeira ordem (k_{obs}) para a degradação de AR8 nestes valores de pH (Figura 21d) mostraram ligeira dependência do processo na faixa de pH de 2,6 – 5,6 com um decaimento mais pronunciado em pH 7,2. A constante de velocidade diminui cerca de 26%, de 0,19 min^{-1} em pH 2,6 para 0,14 min^{-1} em pH 5,6. Isto indica que o processo Fenton heterogêneo mediado por CAT3, pode ser realizado em pH 5,6, com uma baixa diminuição na eficiência. No entanto, embora a remoção de COD não tenha mostrado qualquer diferença significativa na faixa de pH avaliado, uma baixa mineralização (20%) foi alcançada.

Os valores de k_{obs} indicam que a taxa de degradação diminui ligeiramente quando o pH aumenta de 2,6 a 5,6 e diminui drasticamente quando o pH é aumentado para 7,2, comportamento semelhante ao processo Fenton heterogêneo demonstrado por Wang, L. et al. (2016). O pH influencia fortemente a degradação de contaminantes em reação de Fenton em meio homogêneo. No entanto, processos Fenton heterogêneo geralmente mostram uma menor dependência com o pH. Foi mostrado que a eficiência de descoloração do corante Orange II utilizando ZnFe_2O_4 aumenta com o aumento do pH (2,2 – 7,0) e apresenta melhores resultados em pH 6 (CAI et al., 2016). Em geral, a reação de Fenton em meio heterogêneo pode ocorrer numa ampla faixa de valores de pH para a degradação catalítica de contaminantes. Wang, M. et al. (2016) mostram que na degradação de 4-clorofenol no sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@\beta\text{-ciclodextrina}/\text{H}_2\text{O}_2$ a redução do pH (pH 2) favoreceu a eficiência do processo, todavia a reação ainda foi eficiente em meio neutro e alcalino.

5.6 Efeito da concentração inicial de peróxido na eficiência de degradação

A concentração de peróxido de hidrogênio é um importante parâmetro no processo de fotodegradação, já que o excesso ou a falta deste reagente pode reduzir a eficiência do processo de degradação. O excesso de H_2O_2 pode atuar como sequestrador de radicais $\text{HO}\cdot$, (Eq. 34) e gerar radicais hidroperoxila (Eq. 33), que são muito menos reativos e não contribuem para a degradação oxidativa de substratos orgânicos, além de favorecer reações radical-radical (Eq. 33, 34) (PIGNATELLO, 1992). Por outro lado, a falta deste reagente pode interromper a reação de Fenton (SPINKS; WOODS, 1990; NOGUEIRA et al., 2007).



As concentrações mais elevadas de peróxido de hidrogênio podem não ter um efeito positivo na degradação de carbono orgânico total (COT) (NEAMTU et al., 2004; MAKHOTKINA et al., 2006). Este fato é atribuído ao sequestro de $\text{HO}\cdot$ por H_2O_2 (Eq. 8) formando o radical hidroperoxila ($\cdot\text{OOH}$), cujo potencial de oxidação e reatividade (1,7 V) é muito menor do que o radical hidroxila (2,8 V) e em consequência é menos eficiente no processo de oxidação (BIGDA, 1995; XIA et al., 2011).

Considerando os bons resultados obtidos na degradação do corante, considerou-se importante verificar a influência da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação. Nestes experimentos foi utilizado CAT2, em pH natural do corante (pH=5,6) e sob irradiação. Os experimentos foram realizados em duplicata e os valores médios são mostrados (Figura 22). Os dados de descoloração

mostram que a diferença de degradação obtida com as diferentes concentrações de H_2O_2 avaliadas (3, 5 e 10 mmol L^{-1}) é muito sutil, sendo que todos alcançaram a descoloração total aos 30 min de experimento (Figura 22a). Portanto, avaliando a descoloração de AR8, todas as concentrações de H_2O_2 utilizadas apresentaram bons resultados.

A velocidade de decaimento da concentração de AR8 (determinada por cromatografia) utilizando as concentrações de 3 e 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 foi mais alta que a descoloração, pois em 5 min de experimento houve 92% e 96% de decomposição (Figura 22b), respectivamente, e aos 15 min em todas as concentrações de H_2O_2 a degradação foi completa.

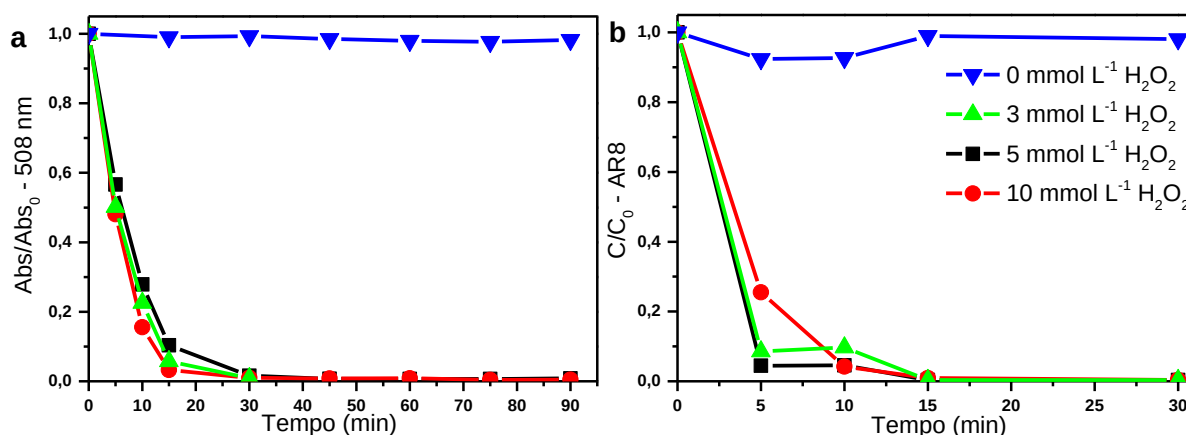


Figura 22- Descoloração (a), degradação (b). Condições iniciais: AR8 (25 mg L^{-1}), CAT2 (1 g L^{-1}), pH 5,6 sob irradiação.

Observa-se que a diminuição da concentração de AR8 é mais rápida do que a descoloração da solução, alcançando concentrações abaixo do limite de detecção após decorridos apenas 5 min do experimento, enquanto que a total descoloração ocorre somente após 15 min. Esta diferença entre a redução da absorbância e concentração de AR8 sugere que os produtos iniciais da degradação do corante mantêm o grupo cromóforo em sua estrutura, comportamento semelhante ao

observado na degradação de um corante disperso por processo foto-Fenton homogêneo (LEITE et al., 2016).

Os cromatogramas obtidos com comprimento de onda de detecção de 508 nm mostram a formação de produtos de degradação com tempos de retenção de 3,73; 4,10; 4,54 e 5,49 min (Figura 23).

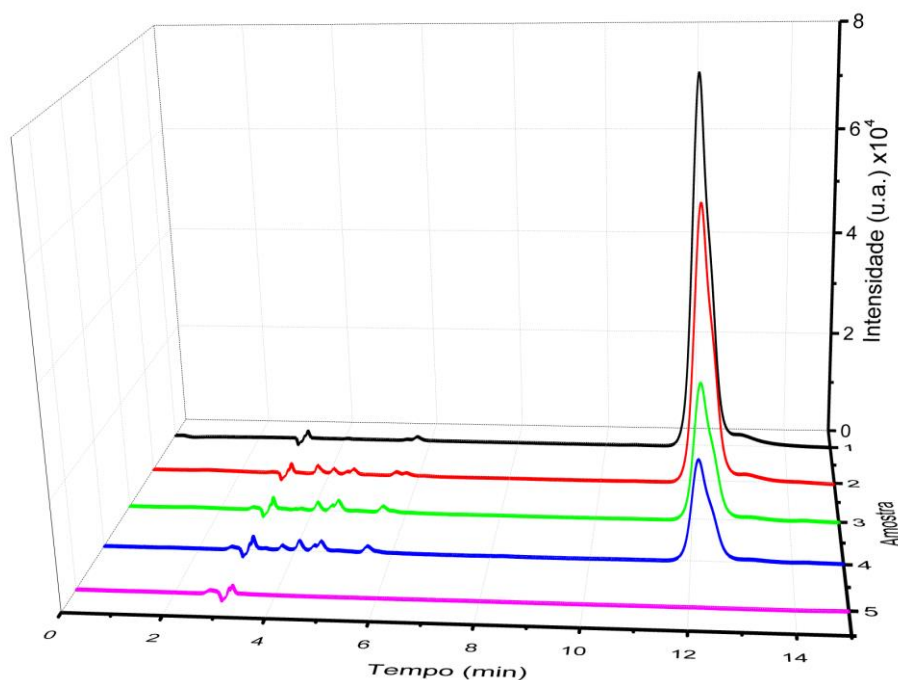


Figura 23- Cromatogramas CLAE-DAD (detecção em 508 nm) das alíquotas retiradas do experimento de degradação de AR8 após 0 min (1), 5 min (2), 10 min (3), 15 min (4) e 30 min (5). Condições iniciais: AR8 (25 mg L⁻¹), CAT2 (1 g L⁻¹), sob irradiação, pH 5,6.

Os espectros de absorção dos intermediários de degradação registrados sob condições hidrodinâmicas analisados por CLAE-DAD para a alíquota retirada aos 15 min de experimento de degradação de AR8, indicam que estes intermediários apresentam o grupo cromóforo azo ($-N=N-$), com absorção em aproximadamente 508 nm (Figura 24). As demais alíquotas retiradas e analisadas durante o processo de degradação do AR8 apresentaram espectros de absorção bastante semelhantes.

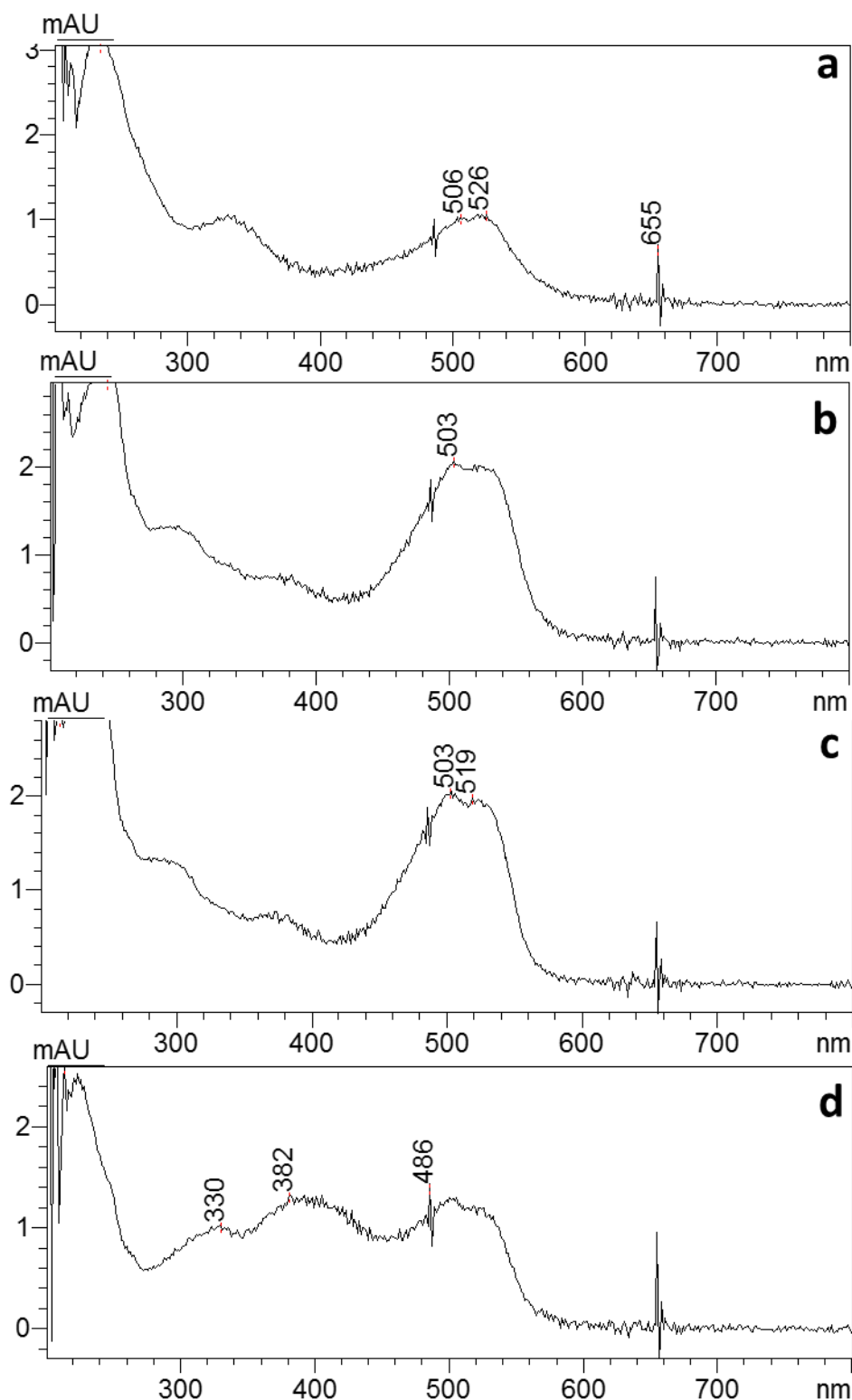


Figura 24- Espectros UV-vis dos produtos de degradação de AR8 detectados após 15 min de experimento obtidos com detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD) sob condições hidrodinâmicas. Tempos de retenção: a) 3,73 min; b) 4,10 min; c) 4,54 min e d) 5,49 min.

A maior remoção de COD (Figura 25) foi obtida com a concentração inicial de 3 mmol L⁻¹ de H₂O₂ atingindo 69% de mineralização em 90 min de experimento e um consumo de 100% do peróxido adicionado. No mesmo tempo, 41% do corante foi mineralizado utilizando 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂ com um consumo de 4,1 mmol L⁻¹ (82%) do H₂O₂. Com concentração inicial de H₂O₂ de 10 mmol L⁻¹ foi obtida uma mineralização de 54% em 90 min e consumindo 5,3 mmol L⁻¹ (67%) de H₂O₂. A mineralização de AR8 foi maior utilizando a menor concentração de H₂O₂. Por outro lado, a utilização da maior concentração inicial levou a um maior consumo de peróxido, mas não resultou em uma maior degradação. Neste caso o excesso de H₂O₂ pode ter atuado como sequestrador de radicais HO• e devido a isso ocorreu uma redução na eficiência do processo de degradação de AR8.

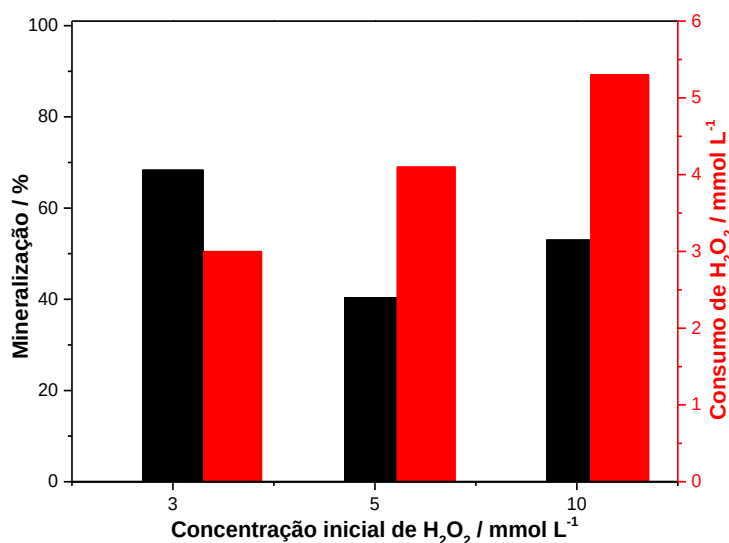


Figura 25- Consumo de H₂O₂ e mineralização após 90 min de experimento. Condições iniciais: AR8 (25 mg L⁻¹), CAT2 (1 g L⁻¹), pH 5,6 sob irradiação.

Estes experimentos demonstraram uma baixa dependência do processo com a concentração de H₂O₂, deixando evidente que para a degradação de AR8 a menor concentração de peróxido utilizada é suficiente. Porém o uso de H₂O₂ é essencial, pois não foi observada degradação de AR8 na ausência H₂O₂.

5.7 Influência da composição de titânio no catalisador na degradação de AR8

Para avaliar a influência da composição de titânio no material sintetizado foram realizados experimentos de degradação de AR8 utilizando 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂ em pH natural do corante (pH=5,6). A adição de titânio na composição não apresentou melhora da degradação de AR8. Em 15 min de experimento, foi observada total descoloração com o material sem titânio (CAT1), enquanto as amostras CAT2, CAT3 e CAT4 apresentaram 90%, 69% e 31% de descoloração após o mesmo intervalo de tempo, respectivamente (Figura 26a).

Como pode ser observado na Figura 26b, com CAT2, a eficiência do processo diminuiu alcançando 70% de degradação aos 5 min, com CAT3 apresentou uma degradação mais lenta, aos 5 min 27% do corante havia sido degradado e na amostra CAT4 a degradação foi de apenas 9% aos 5 min de experimento, apresentando este o pior desempenho de degradação em comparação aos demais materiais estudados, pois as demais composições resultaram em total degradação de AR8 aos 30 min, enquanto que com CAT4 neste mesmo tempo a degradação de AR8 foi de 72%.

A remoção de COD (Figura 26c) também foi prejudicada com o aumento da quantidade de titânio nas amostras resultando em 67% de mineralização aos 90 min com CAT1, enquanto que as demais amostras CAT2, CAT3 e CAT4 apresentam mineralização de 41%, 55% e 19%, respectivamente, no mesmo intervalo de tempo. Este comportamento motivou a determinação da concentração de ferro solúvel após os experimentos de degradação, para investigar se o processo de degradação de AR8 poderia estar ocorrendo pelo processo foto-Fenton homogêneo devido a uma

lixiviação de íons de ferro para a solução causada por uma possível instabilidade do catalisador.

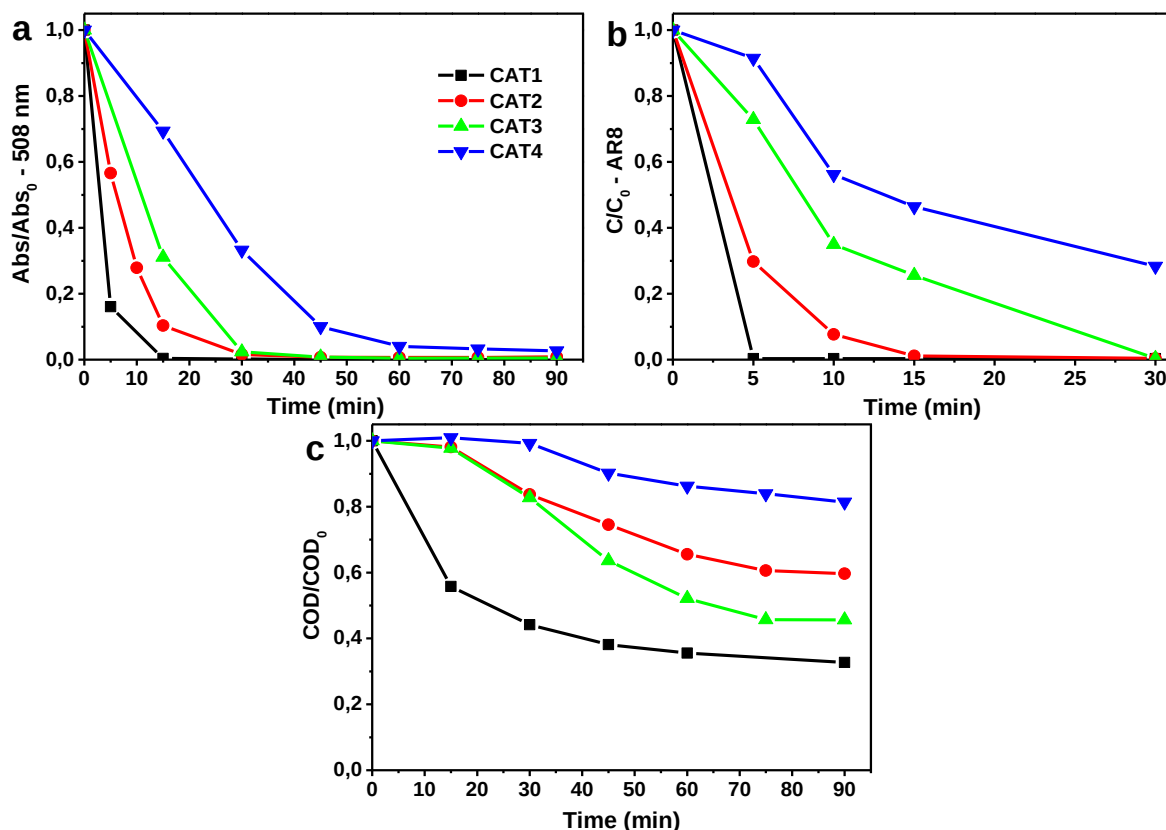


Figura 26- Efeito da quantidade de titânio na degradação de AR8, descoloração (a), degradação (b), mineralização (c). Condições iniciais: AR8 (25 mg L⁻¹), catalisador (1 g L⁻¹), H₂O₂ (5 mmol L⁻¹), pH 5,6 sob irradiação.

A concentração de ferro solúvel determinada ao final de 90 min foi de 0,099 mmol L⁻¹, o que corresponde a uma lixiviação de 0,91% do ferro total presente na amostra sem Ti (CAT1), considerando que a massa de catalisador utilizada era de 0,1 g em 100 mL (Figura 27). O aumento da concentração de Ti resultou em uma redução da lixiviação apresentando 0,052 (0,63%), 0,013 (0,19%) e 0,0065 mmol L⁻¹ (0,12%) de ferro total lixiviado para as amostras CAT2, CAT3 e CAT4, respectivamente. Apesar da baixa lixiviação, a relação Ti/Fe (XPS) (Tabela 9), mostrou que houve um ligeiro aumento da quantidade de Ti na superfície do

catalisador causada pela perda de Fe após ser submetido ao processo de degradação de AR8.

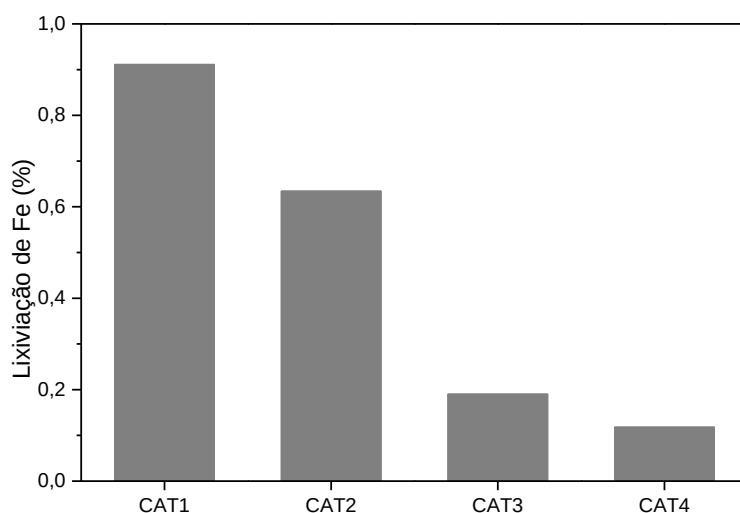


Figura 27- Lixiviação de ferro após 90 min de degradação de AR8 com os diferentes catalisadores com diferentes concentrações de Ti. Condições iniciais: AR8 (25 mg L^{-1}), catalisador (1 g L^{-1}), H_2O_2 (5 mmol L^{-1}), pH 5,6 sob irradiação.

Sabe-se que nos processos Fenton a eficiência da degradação é dependente da concentração de ferro em solução, e neste experimento, devido à lixiviação, foi encontrada uma concentração de aproximadamente $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe em solução, que representa a metade da concentração utilizada por Leite et al. (2016) na degradação de um corante disperso pelo processo Fenton homogêneo. Então, com a finalidade de comparar a eficiência de degradação do processo heterogêneo, foi realizado um experimento utilizando a amostra CAT1 (1 g L^{-1}) em água, pH 5,6, utilizando a mesma concentração de H_2O_2 sob irradiação por 30 min. Após este processo, o catalisador foi filtrado e a concentração de H_2O_2 foi medida e ajustada para 5 mmol L^{-1} , AR8 (25 mg L^{-1}) foi imediatamente adicionado à solução e exposto à irradiação. Neste experimento, após 5 min houve total descoloração e degradação

de AR8, e após 90 min houve 72% de mineralização, resultado igual ao obtido na presença do catalisador. Isso comprova que a degradação mediada pelo catalisador CAT1 foi favorecida pelo ferro em solução ou seja, processo foto-Fenton homogêneo.

Embora os catalisadores tenham apresentado uma baixa porcentagem de lixiviação, a concentração de Fe lixiviado de CAT1 foi suficiente para degradar AR8, estes resultados mostram que o aumento de Ti no material promove uma estabilização do material diminuindo a solubilização de Fe, o que é vantajoso.

Ambas as amostras CAT3 e CAT4 foram caracterizadas como titanomaguemita, que é uma forma oxidada da titanomagnetita, ambas apresentam uma estrutura de espinélio invertido similar, estudos utilizando titanomagnetita tem mostrado uma boa eficiência na degradação de compostos orgânicos no processo Fenton heterogêneo (YANG et al., 2009a; YANG et al., 2009b). O catalisador CAT1, que apresenta a hematita em sua composição, mostrou melhor eficiência na degradação de AR8 que pode ser atribuída aos íons ferro em solução. Martínez et al. (2007) demonstraram que utilizando hematita na oxidação de fenol por foto-Fenton heterogêneo, íons ferro foram lixiviados resultando em uma melhor eficiência no processo de degradação e destaca também que o pH do meio influencia diretamente na lixiviação e eficiência da degradação.

A capacidade do material para decompor H_2O_2 é uma característica importante uma vez que são gerados radicais $HO\bullet$ responsáveis pela degradação, o que foi avaliado neste trabalho para as diferentes composições sintetizadas, na ausência de AR8 (Figura 28). A composição sem titânio apresentou 85% de decomposição de H_2O_2 , e as amostras CAT2, CAT3 e CAT4 apresentaram 58, 64 e 51%, respectivamente.

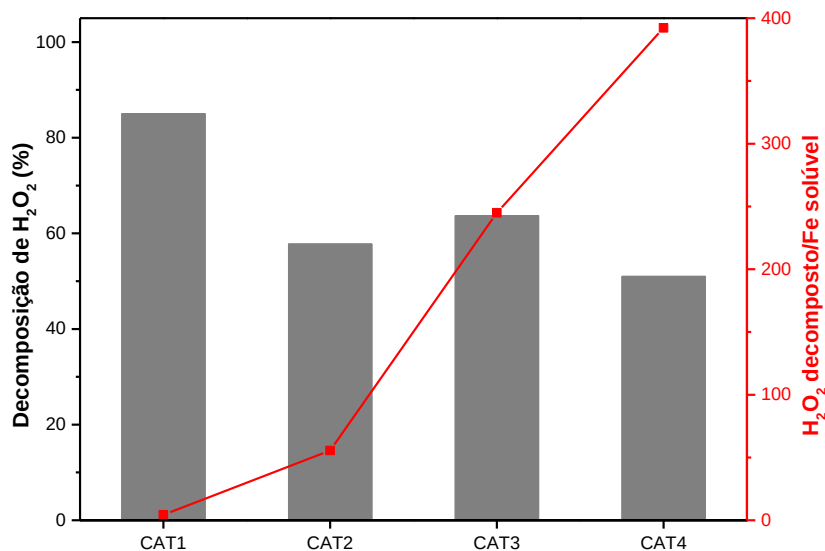


Figura 28- Decomposição de H₂O₂ após 90 min de experimento e proporção molar de H₂O₂ decomposto por ferro total lixiviado em função do catalisador. Condições iniciais: catalisador (1 g L⁻¹), H₂O₂ (5 mmol L⁻¹), pH 5,6 sob irradiação.

A composição que apresentou maior lixiviação de ferro demonstrou maior decomposição de H₂O₂, enquanto que as demais composições apresentaram resultados próximos com relação à eficiência de decomposição de H₂O₂. Considerando que foi observado um decréscimo de solubilização de Fe com o aumento de Ti nos catalisadores, foi comparada a razão entre a quantidade de H₂O₂ decomposto (mol de H₂O₂) e a quantidade de ferro dissolvido (mol de ferro total) com os diferentes catalisadores a fim de avaliar se a decomposição de H₂O₂ era predominantemente devido ao ferro solúvel ou ao catalisador. Observou-se que a razão H₂O₂/Fe aumenta acentuadamente com a concentração de Ti no material. Portanto, é possível afirmar que a decomposição de H₂O₂ não é influenciada apenas pela presença de Fe em solução, mas que o catalisador também influencia na decomposição de H₂O₂.

Outro fator analisado neste trabalho está relacionado ao reaproveitamento do

catalisador, uma vez que os processos catalíticos Fenton heterogêneo apresentam a vantagem da reutilização do catalisador.

O catalisador CAT3 foi reutilizado na degradação de AR8 após um processo de centrifugação e secagem do material em estufa (80 °C por 24h). O experimento mostra uma diminuição na atividade catalítica do catalisador, atingindo apenas 24% de degradação de AR8 e 62% de descoloração após um ciclo (Figura 29).

Como este catalisador foi levado à estufa sem passar por um processo de lavagem após o processo de degradação, e como a degradação em que ele foi submetido mostrou que ainda havia 45% de carbono orgânico presente na solução, é possível que a diminuição de sua eficiência tenha sido causada pela adsorção do carbono orgânico na superfície do catalisador durante o processo de secagem, o que é evidenciado pelo aumento de carbono orgânico com o decorrer do tempo do experimento. Além disso, o COD residual também compete com radicais gerados prejudicando a degradação de AR8.

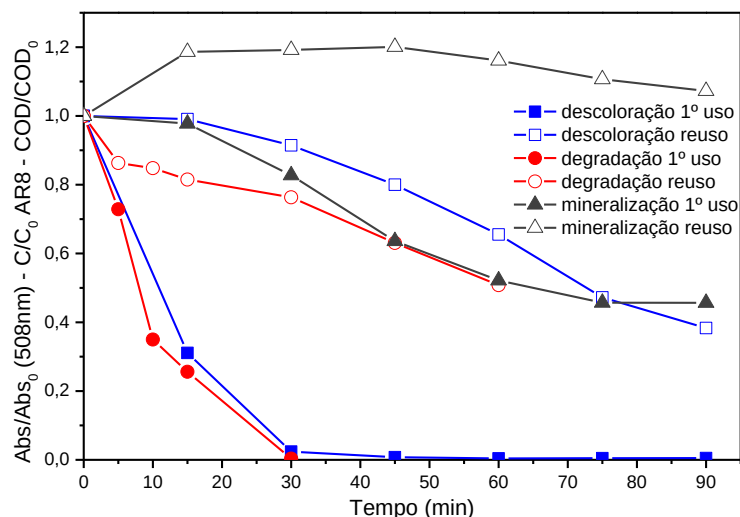


Figura 29- Avaliação do reuso do catalisador. Condições iniciais: AR8 (25 mg L⁻¹), CAT3 (1 g L⁻¹), H₂O₂ (5 mmol L⁻¹), pH 5,6 sob irradiação.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização mostraram que o método utilizado na síntese permitiu obter um catalisador com partículas de tamanho e morfologia variados, obtendo partículas com diâmetro inferior a 100 nm.

A caracterização por DRX mostrou que os materiais CAT1 e CAT2 apresentaram mistura de fases em solução sólida, com composição predominante de α -hematita, composição favorecida devido ao meio ácido do processo de síntese, enquanto que os materiais CAT3 e CAT4 foram caracterizadas com apenas uma composição, correspondente a titanomaguemita. Todos os catalisadores sintetizados apresentaram elevada área superficial ($250 - 380 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) característica para os materiais sintetizados.

Na caracterização superficial por XPS ficou evidente que nos materiais sintetizados ocorre predominância de Fe(III), e em comparação com os resultados obtidos por EDX, é possível concluir que a quantidade de Ti, em relação a Fe, é maior na superfície do que no volume do material.

A degradação de AR8 foi pouco influenciada pela concentração inicial de peróxido de hidrogênio, deixando evidente que para a degradação de AR8 utilizando CAT2 a menor concentração de peróxido utilizada (3 mmol L^{-1}) é suficiente.

Os resultados obtidos pela variação de pH mostraram uma ligeira dependência do processo na faixa de pH 2,6 – 5,6 ($k_{\text{obs}} = 0,19 \text{ min}^{-1}$ em pH 2,6 para $k_{\text{obs}} = 0,14 \text{ min}^{-1}$ em pH 5,6) com um decaimento menos pronunciado em pH 7,2. Porém, em pH mais elevado também resultou em uma considerável degradação do corante (78% em 30 min).

O aumento da concentração de Ti no material diminuiu a eficiência da

degradação de AR8. Entretanto, à medida que aumenta a concentração de Ti no material, aumenta sua estabilidade com menor lixiviação de ferro para a solução e aumenta a capacidade de decomposição de H_2O_2 por processo foto-Fenton heterogêneo. Portanto, apesar de os catalisadores apresentarem uma baixa porcentagem de lixiviação, a degradação mediada pelo material sem titânio ocorreu pelo processo homogêneo, enquanto que nas demais composições a influência do ferro em solução foi pequena.

Apesar da redução em sua eficiência, o material CAT4 apresentou total descoloração de AR8 após 60 min, 70% de degradação após 30 min e 20% de mineralização após 90 de experimento, demonstrando que a degradação do corante Acid Red 8 pelo processo Fenton Heterogêneo utilizando o catalisador sintetizado se mostrou eficiente.

Por fim, é possível afirmar que nas condições experimentais aqui estudadas, os catalisadores sintetizados com titânio em sua composição, apresentam boa atividade catalítica para serem usados como catalisador em reação foto-Fenton heterogêneo na degradação de corantes azo.

REFERÊNCIAS

- AL-HAYEK, N.; DORE, M. Oxydation des composes organiques par le reactif de fenton: Possibilites et limites oxidation of organic compounds by Fenton's reagent: Possibilities and limits. **Environmental Technology Letters**, v. 6, n. 1/11, p. 37-50, 1985.
- ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 36, n. 19, p. 4691-4698, 2002.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.
- ARAMI, M.; LIMAEE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; TABRIZI, N. S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, n. 2, p. 371-376, 2005.
- ARAÚJO, F. V. F. **Estudo do processo Fenton heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 2008. 183 f. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- ARAUJO, G. C.; SOUZA, A. O.; RANGEL, M. C.; PINHEIRO, E. A. Efeito da temperatura no desempenho catalítico de óxidos de ferro contendo cobre e alumínio. **Química Nova**, v. 25, p. 181-185, 2002.
- ARSLAN-ALATON, I. Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone. **Journal of Environmental Management**, v. 82, n. 2, p. 145-154, 2007.
- BARBENI, M.; MINERO, C.; PELIZZETTI, E.; BORGARELLO, E.; SERPONE, N. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent (Fe²⁺ + H₂O₂). **Chemosphere**, v. 16, n. 10, p. 2225-2237, 1987.
- BIGDA, R. J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995.
- BLANCO, M.; MARTINEZ, A.; MARCAIDE, A.; ARANZABE, E.; ARANZABE, A. Heterogeneous Fenton catalyst for the efficient removal of zo dyes in water. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 5, p. 490-499, 2014.
- BOWLES, J. A.; JACKSON, M. J.; BERQUÓ, T. S.; SØLHEID, P. A.; GEE, J. S. Inferred time- and temperature-dependent cation ordering in natural titanomagnetites. **Nature Communications**, 2013. doi:10.1038/ncomms2938.

- BRATSCH, S. G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 18, n. 1, p. 1-21, 1989.
- BRISTOTI, A.; VICCARO, P. J.; KUNRATH, J. I.; BRANDÃO, D. E. Mössbauer analysis and thermal decomposition studies of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. **Inorganic and Nuclear Chemistry Letters**, v. 11, n. 4, p. 253-258, 1975.
- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, n. 1, p. 36-47, 2012.
- BROWN, M. A.; DE VITO, S. C. Predicting azo dye toxicity. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 3, p. 249-324, 1993.
- BUDDINGTON, A. F.; LINDSLEY, D. H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. **Journal of Petrology**, v. 5, n. 2, p. 310-357, 1964.
- CAI, C.; ZHANG, Z.; LIU, J.; SHAN, N.; ZHANG, H.; DIONYSIOU, D. D. Visible light-assisted heterogeneous Fenton with ZnFe_2O_4 for the degradation of Orange II in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 456-468, 2016.
- CARNEIRO, P. A.; NOGUEIRA, R. F. P.; ZANONI, M. V. B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 127-132, 2007.
- CARNEIRO, P. A.; UMBUZEIRO, G. A.; OLIVEIRA, D. P.; ZANONI, M. V. B. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1/3, p. 694-699, 2010.
- CHEN, C.-C.; LU, C.-S.; CHUNG, Y.-C. Photocatalytic degradation of ethyl violet in aqueous solution mediated by TiO_2 suspensions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 181, n. 1, p. 120-125, 2006.
- CHEN, M.; MOIR, D.; BENOIT, F. M.; KUBWABO, C. Purification and identification of several sulphonated azo dyes using reversed-phase preparative high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 825, n. 1, p. 37-44, 1998.
- CHOU, S.; HUANG, C. Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 38, n. 12, p. 2719-2731, 1999.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**: structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2nd ed. completely rev. and extended. Weinheim: Wiley-VHC, 2003. 664 p.
- COSTA, R.; LELIS, M.; OLIVEIRA, L.; FABRIS, J.; ARDISSON, J.; RIOS, R.; SILVA, C.; LAGO, R. Novel active heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1/3, p. 171-178, 2006.

DAINTON, F. S.; SEAMAN, P. H. The polymerization of acrylonitrile in aqueous solution. Part I. The reaction catalyzed by Fenton's reagent at 25°C. **Journal of Polymer Science**, v. 39, n. 135, p. 279-297, 1959.

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.

DAVIES, P. L. Statistical evaluation of interlaboratory tests. **Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 331, n. 5, p. 513-519, 1988.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442-448, 2011.

DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J. M.; CARNICER, A. Photo-Fenton mineralization of synthetic apple-juice wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 102-107, 2011.

DZADE, N.; ROLDAN, A.; LEEUW, N. D. A density functional theory study of the adsorption of benzene on hematite (α -Fe₂O₃) surfaces. **Minerals**, v. 4, n. 1, p. 89-115, 2014.

EL-QANNI, A.; NASSAR, N. N.; VITALE, G.; HASSAN, A. Maghemite nanosorbents for methylene blue adsorption and subsequent catalytic thermo-oxidative decomposition: computational modeling and thermodynamics studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 461, p. 396-408, 2016.

FENG, W.; NANSHENG, D.; HELIN, H. Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1233-1238, 2000.

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

FERRAZ, W.; OLIVEIRA, L. C. A.; DALLAGO, R.; CONCEIÇÃO, L. Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton-like system: computational and empirical evidences. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 2, p. 131-134, 2007.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.

FUKUCHI, S.; NISHIMOTO, R.; FUKUSHIMA, M.; ZHU, Q. Effects of reducing agents on the degradation of 2,4,6-tribromophenol in a heterogeneous Fenton-like system with an iron-loaded natural zeolite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 411-419, 2014.

- GAO, J.-F.; ZHANG, Q.; SU, K.; WANG, J.-H. Competitive biosorption of Yellow 2G and reactive Brilliant Red K-2G onto inactive aerobic granules: simultaneous determination of two dyes by first-order derivative spectrophotometry and isotherm studies. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 15, p. 5793-5801, 2010.
- GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K. G.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — a review. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3/4, p. 182-192, 2010.
- GHIME, D.; MAHAJAN, J.; GHOSH, P. Decoloration of orange G by mineral hematite catalyzed Fenton-like process. **Environmental Engineering Science**, 2016. Ahead of print. doi:10.1089/ees.2015.0534.
- GRAU-CRESPO, R.; AL-BAITAI, A. Y.; SAADOUNE, I.; DE LEEUW, N. H. Vacancy ordering and electronic structure of γ -Fe₂O₃ (maghemite): a theoretical investigation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, n. 25, p. 1-7, 2010.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2nd ed. London: Academic Press, 1982. 303 p.
- GROSVENOR, A. P.; KOBE, B. A.; BIESINGER, M. C.; MCINTYRE, N. S. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, n. 12, p. 1564-1574, 2004.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.
- GUIGUE-MILLOT, N.; CHAMPION, Y.; HYTCH, M. J.; BERNARD, F.; BEGIN-COLIN, S.; PERRIAT, P. Chemical heterogeneities in nanometric titanomagnetites prepared by soft chemistry and studied ex situ: evidence for Fe-segregation and oxidation kinetics. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 29, p. 7125-7132, 2001.
- GUPTA, V. K.; KHAMPARIA, S.; TYAGI, I.; JASPAL, D.; MALVIYA, A. Decolorization of mixture of dyes: a critical review. **Global Journal of Environmental Science and Management**, v. 1, n. 1, p. 71-94, 2015.
- DREXEL UNIVERSITY, PHILADELPHIA (United States). M. D. Gurol; S.-S. Lin **Continuous catalytic oxidation process**. US 5755977A, 3 July 1996, 26 May 1998.
- HABER, F.; WEISS, J. Über die katalyse des hydroperoxydes. **Naturwissenschaften**, v. 20, n. 51, p. 948-950, 1932.
- HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P.-C. Decolorization of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 449-505, 2000.
- HARIHARAN, C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: revisited. **Applied Catalysis A: General**, v. 304, p. 55-61, 2006.

HE, H.; ZHONG, Y.; LIANG, X.; TAN, W.; ZHU, J.; WANG, C. Y. Natural magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1-10, 2015.

HE, Y.; GAO, J.-F.; FENG, F.-Q.; LIU, C.; PENG, Y.-Z.; WANG, S.-Y. The comparative study on the rapid decolorization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes by zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 8-18, 2012.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, n. 1/2, p. 5-17, 2002.

HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 1/2, p. 10-26, 2010.

HERNEY-RAMIREZ, J.; LAMPINEN, M.; VICENTE, M. A.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. Experimental design to optimize the oxidation of Orange II dye solution using a clay-based Fenton-like catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 2, p. 284-294, 2008.

HUANG, W.; BRIGANTE, M.; WU, F.; HANNA, K.; MAILHOT, G. Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 239, p. 17-23, 2012.

INCE, N. H.; TEZCANLI, G. Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 1, p. 183-190, 1999.

JANSSENS, K. X-ray fluorescence analysis. In: GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. (Ed.). **Handbook of spectroscopy**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2003. v. 1, chap. 11, p. 363-420.

JEONG, U.; TENG, X.; WANG, Y.; YANG, H.; XIA, Y. Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. **Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 33-60, 2007.

KARUNAKARAN, C.; SENTHILVELAN, S. Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: oxidation of aniline. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 1, p. 95-101, 2006.

KIM, K. J.; KOH, T. Y.; KIM, C. S.; LEE, Y. B. Effects of tetrahedral Fe²⁺ on the structural, magnetic and electronic properties of solution-based titanomagnetite thin films. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 64, n. 1, p. 93-97, 2014.

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

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 6, p. 1150-1158, 2003.

LAN, Q.; LI, F.; LIU, C.; LI, X.-Z. Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol with maghemite and oxalate under UV illumination. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 21, p. 7918-7923, 2008.

LAN, Q.; CAO, M.; YE, Z.; ZHU, J.; CHEN, M.; CHEN, X.; LIU, C. Effect of oxalate and pH on photodegradation of pentachlorophenol in heterogeneous irradiated maghemite system. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 328, p. 198-206, 2016.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LEITE, L. D. S.; MASELLI, B. D. S.; UMBUZEIRO, G. D. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Monitoring ecotoxicity of disperse red 1 dye during photo-Fenton degradation. **Chemosphere**, v. 148, p. 511-517, 2016.

LI, B.; DONG, Y.; DING, Z. Heterogeneous Fenton degradation of azo dyes catalyzed by modified polyacrylonitrile fiber Fe complexes: QSPR (quantitative structure property relationship) study. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 7, p. 1469-1476, 2013.

LI, J.; YE, Q.; GAN, J. Degradation and transformation products of acetaminophen in soil. **Water Research**, v. 49, p. 44-52, 2014.

LI, W. C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. **Environmental Pollution**, v. 187, p. 193-201, 2014.

LIANG, X.; ZHU, S.; ZHONG, Y.; ZHU, J.; YUAN, P.; HE, H.; ZHANG, J. The remarkable effect of vanadium doping on the adsorption and catalytic activity of magnetite in the decolorization of methylene blue. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, n. 1/2, p. 151-159, 2010.

LIN, S.-S.; GUROL, M. D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 10, p. 1417-1423, 1998.

LIN, S.-S.; GUROL, M. D. Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 9, p. 57-64, 1996.

LU, M.-C.; CHEN, J.-N.; HUANG, H.-H. Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 46, n. 1, p. 131-136, 2002.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p. 236-244, 2006.

- LUNA, L. A. V. D.; SILVA, T. H. G. da; NOGUEIRA, R. F. P.; KUMMROW, F.; UMBUZEIRO, G. A. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 276, p. 332-338, 2014.
- MAKHOTKINA, O. A.; KUZNETSOVA, E. V.; PREIS, S. V. Catalytic detoxification of 1,1-dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 68, n. 3/4, p. 85-91, 2006.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; CÁCERES, J.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A.; RODRÍGUEZ, A. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2/4, p. 209-220, 2002.
- MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.
- MARTÍNEZ, F.; CALLEJA, G.; MELERO, J. A.; MOLINA, R. Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 60, n. 3/4, p. 181-190, 2005.
- MARTÍNEZ, F.; CALLEJA, G.; MELERO, J. A.; MOLINA, R. Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, n. 1/4, p. 452-460, 2007.
- MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434-1446, 2012.
- MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. **Science of the Total Environment**, v. 385, n. 1/3, p. 242-251, 2007.
- MEFFE, R.; BUSTAMANTE, I. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: a first overview of the situation in Italy. **Science of the Total Environment**, v. 481, p. 280-295, 2014.
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, p. 188-197, 2009.
- MURPHY, S.; CAZACU, A.; BERDUNOV, N.; SHVETS, I. V.; MUKOVSKII, Y. M. Nanoscale pattern formation on the Fe₃O₄(1 1 1) surface. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290/291, p. 201-204, 2005.
- NEAMȚU, M.; ZAHARIA, C.; CATRINESCU, C.; YEDILER, A.; MACOVEANU, M.; KETTRUP, A. Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 48, n. 4, p. 287-294, 2004.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1/3, p. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVO, A. G.; SILVA, M. R. A. da; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundaments and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

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

O'REILLY, W. The identification of titanomaghemites: model mechanisms for the maghemitization and inversion processes and their magnetic consequences. **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, v. 31, n. 1, p. 65-76, 1983.

OULEGO, P.; VILLA-GARCIA, M. A.; LACA, A.; DIAZ, M. The effect of the synthetic route on the structural, textural, morphological and catalytic properties of iron(III) oxides and oxyhydroxides. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 23, p. 9446-9459, 2016.

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

PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA Publ., 2004. 356 p.

PAULING, L.; HENDRICKS, S. B. The crystal structures of hematite and corundum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 47, n. 3, p. 781-790, 1925.

PEARCE, C. I.; HENDERSON, C. M. B.; TELLING, N. D.; PATTRICK, R. A. D.; CHARNOCK, J. M.; COKER, V. S.; ARENHOLZ, E.; TUNA, F.; LAAN, G. V. D. Fe site occupancy in magnetite-ulvöspinel solid solutions: a new approach using X-ray magnetic circular dichroism. **American Mineralogist**, v. 95, n. 4, p. 425-439, 2010.

PEARCE, C. I.; QAFOKU, O.; LIU, J.; ARENHOLZ, E.; HEALD, S. M.; KUKKADAPU, R. K.; GORSKI, C. A.; HENDERSON, C. M. B.; ROSSO, K. M. Synthesis and properties of titanomagnetite ($Fe_{3-x}Ti_xO_4$) nanoparticles: a tunable solid-state Fe(II/III) redox system. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 387, n. 1, p. 24-38, 2012.

PÉREZ, S.; BARCELÓ, D. Application of advanced MS techniques to analysis and identification of human and microbial metabolites of pharmaceuticals in the aquatic environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 494-514, 2007.

PETROVIĆ, M.; GONZALEZ, S.; BARCELÓ, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 685-696, 2003.

PHAM, A. L.-T.; LEE, C.; DOYLE, F. M.; SEDLAK, D. L. A silica-supported iron oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 23, p. 8930-8935, 2009.

PHAM, T.-T.; PROULX, S. PCBs and PAHs in the Montreal urban community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence River. **Water Research**, v. 31, n. 8, p. 1887-1896, 1997.

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

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

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 121-139, 2004.

POOLE, C. P. The optical spectra and color of chromium containing solids. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 25, n. 11, p. 1169-1182, 1964.

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

RACHE, M. L.; GARCÍA, A. R.; ZEA, H. R.; SILVA, A. M. T.; MADEIRA, L. M.; RAMÍREZ, J. H. Azo-dye Orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst — kinetics with a model based on the Fermi's equation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 192-200, 2014.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, A. R.; UMBUZEIRO, G. D. A. Effects of a textile azo dye on mortality, regeneration, and reproductive performance of the planarian, *Girardia tigrina*. **Environmental Sciences Europe**, v. 26, n. 1, 2014. doi:10.1186/s12302-014-0022-5.

RIBEIRO, R. S.; SILVA, A. M. T.; FIGUEIREDO, J. L.; FARIA, J. L.; GOMES, H. T. Catalytic wet peroxide oxidation: a route towards the application of hybrid magnetic carbon nanocomposites for the degradation of organic pollutants. A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 428-460, 2016.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water analysis: emerging contaminants and current issues. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 12, p. 4614-4648, 2011.

RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.

ROSAL, R.; RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; PETRE, A.; GARCÍA-CALVO, E.; GÓMEZ, M. J.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 578-588, 2010.

SANDELL, E. B. **Colorimetric determination of traces of metals**. 3rd ed. New York: Interscience Publishers, 1959. 1032 p. (Chemical analysis, v. 3).

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2369-2385, 2007.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. Weinheim: Wiley-VCH, 1991. 137 p.

SEDLAK, D. L.; ANDREN, A. W. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. **Environmental Science & Technology**, v. 25, n. 4, p. 777-782, 1991.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.

SIDHU, P. S.; GILKES, R. J.; POSNER, A. M. The synthesis and some properties of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cd substituted magnetites. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 40, n. 3, p. 429-435, 1978.

SIGMA-ALDRICH. **Acid red 8**. Disponível em:

<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/214523?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 18 jul. 2016.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry: an introduction**. 3rd ed. New York: Taylor & Francis, 2005. 407 p.

SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J. **An introduction to radiation chemistry**. 3rd ed. New York: John Wiley, 1990. 574 p.

SPONZA, D. T.; IŞIK, M. Decolorization and inhibition kinetic of direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 34, n. 2, p. 147-158, 2004.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 327-333, 2000.

TANG, W. Z.; HUREN, A. UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 31, n. 9, p. 4157-4170, 1995.

TEEL, A. L.; WARBERG, C. R.; ATKINSON, D. A.; WATTS, R. J. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 977-984, 2001.

TEIXEIRA, C. P. A. B. **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados** 2002, 191 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3245-3260, 1998.

TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**, v. 53, n. 10, p. 1211-1220, 2003.

TRESTMAN-MATTS, A.; DORRIS, S. E.; KUMARAKRISHNAN, S.; MASON, T. O. Thermoelectric determination of cation distributions in $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, n. 12, p. 829-834, 1983.

VALENTE, L. P. V.; RIEDO, C. R. F.; AUGUSTO, F. Análise quantitativa por cromatografia. **Chemkeys**: Liberdade para Aprender. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/wp-content/themes/chemkeysbr/article.php?u=YW5hbGlzZS1xdWFudGl0YXRpdmcG9yLWNyb21hdG9ncmFmaWE=>>. Acesso em: 17 out. 2013.

VOGELSANG, C.; GRUNG, M.; JANTSCH, T. G.; TOLLEFSEN, K. E.; LILTVED, H. Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. **Water Research**, v. 40, n. 19, p. 3559-3570, 2006.

WANG, F.; WANG, J.; LIU, X. Direct evidence of a surface quenching effect on size-dependent luminescence of upconversion nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 122, n. 41, p. 7618-7622, 2010.

WANG, L.; ZHAO, Q.; HOU, J.; YAN, J.; ZHANG, F.; ZHAO, J.; DING, H.; LI, Y.; DING, L. One-step solvothermal synthesis of magnetic Fe_3O_4 -graphite composite for Fenton-like degradation of levofloxacin. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 51, n. 1, p. 52-62, 2016.

WANG, M.; FANG, G.; LIU, P.; ZHOU, D.; MA, C.; ZHANG, D.; ZHAN, J. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \beta$ -CD nanocomposite as heterogeneous Fenton-like catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol (4-CP). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 188, p. 113-122, 2016.

WANG, Y.; ZHAO, H.; ZHAO, G. Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 396-406, 2015.

WATTS, R. J.; DILLY, S. E. Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 51, n. 1, p. 209-224, 1996.

WATTS, R. J.; UDELL, M. D.; RAUCH, P. A.; LEUNG, S. W. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. **Hazardous Waste and Hazardous Materials**, v. 7, n. 4, p. 335-345, 1990.

WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 1984. 734 p.

XIA, M.; LONG, M.; YANG, Y.; CHEN, C.; CAI, W.; ZHOU, B. A highly active bimetallic oxides catalyst supported on Al-containing MCM-41 for Fenton oxidation of phenol solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 118-125, 2011.

YANG, S.; HE, H.; WU, D.; CHEN, D.; LIANG, X.; QIN, Z.; FAN, M.; ZHU, J.; YUAN, P. Decolorization of methylene blue by heterogeneous Fenton reaction using $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.78$) at neutral pH values. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3/4, p. 527-535, 2009a.

YANG, S.; HE, H.; WU, D.; CHEN, D.; MA, Y.; LI, X.; ZHU, J.; YUAN, P. Degradation of methylene blue by heterogeneous Fenton reaction using titanomagnetite at neutral pH values: process and affecting factors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 22, p. 9915-9921, 2009b.

YEH, C. K.-J.; HSU, C.-Y.; CHIU, C.-H.; HUANG, K.-L. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 2/3, p. 562-569, 2008.

ZHANG, Y.; ZHANG, K.; DAI, C.; ZHOU, X.; SI, H. An enhanced Fenton reaction catalyzed by natural heterogeneous pyrite for nitrobenzene degradation in an aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 438-445, 2014.

ZHONG, Y.; LIANG, X.; ZHU, J.; ZHU, S.; YUAN, P.; HE, H.; ZHANG, J. Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: catalyst characterization, performance and degradation products. **Water Research**, v. 46, n. 15, p. 4633-4644, 2012.

ZHONG, Y.; LIANG, X.; TAN, W.; ZHONG, Y.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P.; JIANG, Z. A comparative study about the effects of isomorphous substitution of transition metals (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) on the UV/Fenton catalytic activity of magnetite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 372, p. 29-34, 2013.

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

ZILLE, A. **Laccase reactions for textile applications**. 2005. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia Têxtil) - Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Guimarães, 2005.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry**: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. 3rd ed. rev. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 637 p.

ANEXO A – Resultados de Fluorescência de Raios X (EDX)

CAT 1

Sample : AM1BENTO_RF
 Operator: DOUGLAS
 Comment : need hole top on the cell : 5um PP
 Group : powd_vac_PP_0X_10_2C
 Date : 2016-08-16 13:45:52

Measurement Condition

Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	D.T. (%)
Ti-U	Rh 50	10-Auto	--	0 - 40	0.0 - 40.0	Live - 100	25
Na-Sc	Rh 15	72-Auto	--	0 - 20	0.0 - 4.4	Live - 99	26

Quantitative Result

Analyte	Result	(Std.Dev.)	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
====[No. 1 Layer]====< Layer1 >=====					
	5.000 um	(-----)	Fix	-----	-----
C3H6	100.000 %	(-----)	Fix	-----	-----
====[No. 2 Layer]====< Base >=====					
Fe2O3	87.455 %	(0.152)	Quan-FP	FeKa	334.637
SO3	12.545 %	(0.088)	Quan-FP	S Ka	3.341

CAT2

Sample : AM2BENTO_RF
 Operator: DOUGLAS
 Comment : need hole top on the cell : 5um PP
 Group : powd_vac_PP_0X_10_2C
 Date : 2016-08-16 14:11:13

Measurement Condition

Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	D.T. (%)
Ti-U	Rh 50	13-Auto	--	0 - 40	0.0 - 40.0	Live - 99	25
Na-Sc	Rh 15	70-Auto	--	0 - 20	0.0 - 4.4	Live - 99	24

Quantitative Result

Analyte	Result	(Std.Dev.)	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
====[No. 1 Layer]====< Layer1 >=====					
	5.000 um	(-----)	Fix	-----	-----
C3H6	100.000 %	(-----)	Fix	-----	-----
====[No. 2 Layer]====< Base >=====					
Fe2O3	65.661 %	(0.131)	Quan-FP	FeKa	196.564
TiO2	31.419 %	(0.112)	Quan-FP	TiKa	61.969
SO3	2.920 %	(0.042)	Quan-FP	S Ka	0.933

CAT3

Sample : AM3BENTO_RF
 Operator: DOUGLAS
 Comment : need hole top on the cell : 5um PP
 Group : powd_vac_PP_0X_10_2C
 Date : 2016-08-16 14:21:28

Measurement Condition

Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	D.T. (%)
Ti-U	Rh 50	14-Auto	--	0 - 40	0.0 - 40.0	Live - 99	25
Na-Sc	Rh 15	74-Auto	--	0 - 20	0.0 - 4.4	Live - 99	24

Quantitative Result

Analyte	Result	(Std.Dev.)	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
====[No. 1 Layer]====< Layer1 >=====					
	5.000 um	(-----)	Fix	-----	-----
C3H6	100.000 %	(-----)	Fix	-----	-----
====[No. 2 Layer]====< Base >=====					
Fe2O3	54.060 %	(0.119)	Quan-FP	FeKa	151.721
TiO2	40.517 %	(0.126)	Quan-FP	TiKa	76.107
SO3	5.423 %	(0.052)	Quan-FP	S Ka	1.809

CAT4

Sample : AM4BENTO_RF
 Operator: DOUGLAS
 Comment : need hole top on the cell : 5um PP
 Group : powd_vac_PP_0X_10_2C
 Date : 2016-08-16 14:31:42

Measurement Condition

Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	D.T. (%)
Ti-U	Rh 50	14-Auto	--	0 - 40	0.0 - 40.0	Live - 100	25
Na-Sc	Rh 15	74-Auto	--	0 - 20	0.0 - 4.4	Live - 99	26

Quantitative Result

Analyte	Result	(Std.Dev.)	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
====[No. 1 Layer]====< Layer1 >=====					
	5.000 um	(-----)	Fix	-----	-----
C3H6	100.000 %	(-----)	Fix	-----	-----
====[No. 2 Layer]====< Base >=====					
TiO2	55.038 %	(0.141)	Quan-FP	TiKa	111.408
Fe2O3	43.586 %	(0.106)	Quan-FP	FeKa	121.783
SO3	1.377 %	(0.027)	Quan-FP	S Ka	0.534