



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARIA LUISA RODRIGUES DE ALMEIDA RAMALHO

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 ATRAVÉS DO PROCESSO
FOTO-FENTON HETEROGÊNEO COM CATALISADOR À BASE DE ÓXIDOS
MISTOS DE FERRO E TITÂNIO**

Recife
2019

MARIA LUISA RODRIGUES DE ALMEIDA RAMALHO

DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 ATRAVÉS DO PROCESSO FOTO-FENTON HETEROGÊNEO COM CATALISADOR À BASE DE ÓXIDOS MISTOS DE FERRO E TITÂNIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Coorientadora: Profa. Dra. Vívian Stumpf Madeira

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

- R165d Ramalho, Maria Luisa Rodrigues de Almeida.
Degradação do corante Preto Reativo 5 através do processo foto-Fenton heterogêneo com catalisador à base de óxidos mistos de ferro e titânio / Maria Luisa Rodrigues de Almeida Ramalho. - 2019.
112 folhas, il., tabs., abr., sigl. e símb.
- Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Vívian Stumpf Madeira.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.
Inclui Referências, Apêndices e Anexo.
1. Engenharia Química. 2. Foto-Fenton. 3. Catálise. 4. TiO₂. 5. α-Fe₂O₃. 6. Corante.
I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade (Orientador). II. Madeira, Vívian Stumpf (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-110

MARIA LUISA RODRIGUES DE ALMEIDA RAMALHO

DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 ATRAVÉS DO PROCESSO FOTO-FENTON HETEROGÊNEO COM CATALISADOR À BASE DE ÓXIDOS MISTOS DE FERRO E TITÂNIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 19 de fevereiro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Aprovada em: 19/02/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Vívian Stumpf Madeira (Coorientadora)
Universidade Federal da Paraíba

Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Examinadora interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Otidene Rossiter Sá da Rocha (Examinadora interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Ary da Silva Maia (Examinador externo)
Universidade Federal da Paraíba

AGRADECIMENTOS

Ao fim de uma grade jornada, a gratidão, já existente durante o percurso, se torna ainda maior, e acompanha o sentimento de dever cumprido. O meu primeiro agradecimento é a Deus, que me concede a benção de viver com saúde, que me dá força para eu alcançar meus objetivos e me guia pelos caminhos da vida. Em seguida, agradeço à minha maravilhosa família, meus pais Vânia e Valmir e minha irmã Luana, que são meu alicerce, minha base, tudo de bom que existe em mim. A vocês o meu eterno amor e minha eterna gratidão.

Agradeço também aos meus orientadores nesse projeto. Ao professor José Geraldo, obrigada por toda atenção, pelas orientações acadêmicas e pela amizade cultivada ao longo desses anos. À professora Vívian Stumpf, obrigada pela dedicação, pela amizade, pelas conversas e por todos os conselhos passados com tanto carinho.

A Alexandre, meu melhor amigo e meu companheiro, que me faz querer ser sempre melhor e está dividindo comigo todas as alegrias e dificuldades dos caminhos, o meu muito obrigada com muito amor.

Aos amigos da graduação e da vida, que estão comigo em todos os momentos. Aos amigos do laboratório de catálise ambiental da Universidade Federal da Paraíba, em especial a Islanny, pela inestimável ajuda dada durante a execução desse projeto e pela preciosa amizade. A todos os amigos do laboratório de tecnologias limpas da Universidade Federal de Pernambuco. A Bruna e Sabino, que dividiram comigo a jornada do mestrado.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, que contribuíram para a minha formação nesse período.

Aos laboratórios que possibilitaram a realização das caracterizações dos materiais sintetizados neste trabalho.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco, FACEPE, pelo apoio financeiro.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste projeto.

RESUMO

As indústrias têxteis são fonte de desenvolvimento econômico no Nordeste brasileiro, principalmente no agreste pernambucano. O lançamento de efluentes coloridos leva ao desequilíbrio ecológico dos corpos hídricos, sendo necessária a aplicação de processos avançados no tratamento de efluentes. Os processos oxidativos avançados constituem tecnologias eficientes para degradação de corantes reativos. A fotocatalise e o foto-Fenton heterogêneo possibilitam a recuperação do catalisador para sua reutilização, e por ser possível o emprego de luz solar. Compostos de óxidos de ferro e titânio apresentam boas características para aplicação em reações fotocatalíticas ativadas por luz solar, pois aliam a elevada eficiência do TiO_2 com o baixo *bandgap* do óxido de ferro. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar catalisadores de óxidos de ferro e titânio utilizando o método Pechini modificado para degradação do corante Preto Reativo 5 utilizando processos oxidativos avançados, sob luz solar simulada. Os catalisadores foram sintetizados nas proporções mássicas 60:40 e 80:20 de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, sendo chamados 60Fe/Ti e 80Fe/Ti, respectivamente. Os precursores catalíticos foram calcinados nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C, codificados da seguinte forma: 60Fe/Ti-1 e 80Fe/Ti-1, calcinados a 500 °C; 60Fe/Ti-2 e 80Fe/Ti-2, calcinados a 600 °C; 60Fe/Ti-3 e 80Fe/Ti-3, calcinados a 700 °C. Foi realizada caracterização estrutural, textural, morfológica e óptica dos materiais e as amostras 60Fe/Ti-1 e 80Fe/Ti-1 apresentaram propriedades catalíticas promissoras, com fases da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, do TiO_2 anatase e do Fe_3O_4 , elevadas áreas superficiais específicas e valores de *bandgap* favoráveis para as trocas eletrônicas. Os seis catalisadores foram aplicados para fotocatalise e foto-Fenton heterogêneo na degradação do corante e o catalisador 60Fe/Ti-1 apresentou o melhor desempenho. O planejamento experimental 2^3 foi realizado e foram estabelecidas as melhores condições de reação: [catalisador] = 0,40 g L⁻¹, [H_2O_2] = 12 mM, [RB5] = 10 mg L⁻¹, pH 2,5 e vazão de ar de 0,5 L min⁻¹, atingindo 100% de eficiência na degradação do corante. A cinética da reação de degradação do corante foi avaliada utilizando o método das velocidades iniciais, por meio da variação da concentração inicial de corante e de catalisador. Os dados experimentais obtidos nas curvas cinéticas foram ajustados no modelo de equação de Langmuir-Hinshelwood. O catalisador 60Fe/Ti-1 teve sua estabilidade química avaliada por meio de testes de reuso, onde foram feitos 4 ciclos consecutivos e foi observada perda de apenas 10% na eficiência de degradação do corante ao final do quarto ciclo. O mecanismo de reação proposto foi elaborado com base no estudo cinético da variação dos parâmetros de reação e através da adição de sequestrantes de radicais $\cdot\text{OH}$ e da lacuna (h^+), onde foi observado que as duas espécies têm

grande importância na degradação do corante. A toxicidade do efluente tratado também foi avaliada utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*), no qual foi observado que mesmo após a completa degradação do corante, o efluente tratado apresentou caráter tóxico.

Palavras-chave: Foto-Fenton. Catálise. TiO_2 . $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Corante.

ABSTRACT

Textile industries are a source of economic development in the Brazilian Northeast, especially in rural Pernambuco region. However, the release of colored effluents leads to ecological imbalance of water bodies, requiring the application of advanced oxidative processes of wastewater treatment. Advanced Oxidative Processes are efficient technologies for the degradation of reactive dyes through the generation of hydroxyl radicals. Photocatalysis and heterogeneous photo-Fenton have a prominent position because they are processes that allow the recovery of the catalyst for reuse, and because it is possible to use sunlight in order to make the process more sustainable. Iron oxide and titanium compounds have good properties for application in photocatalytic reactions activated by sunlight, because they combine the high TiO_2 efficiency with the low bandgap energy of iron oxide producing promising catalysts. Thus, the objective of this work was to synthesize and characterize catalysts of iron and titanium oxides by modified Pechini method route for degradation of commercial Reactive Black 5 using heterogeneous photo-Fenton under simulated sunlight. Catalysts were synthesized with 60:40 and 80:20 mass proportions of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, called 60Fe/Ti and 80Fe/Ti, respectively. The catalytic precursors were calcined at the temperatures 500, 600 and 700 °C, named as follows: 60Fe/Ti-1 and 80Fe/Ti-1, calcined at 500 °C; 60Fe/Ti-2 and 80Fe/Ti-2, calcined at 600 °C; 60Fe/Ti-3 and 80Fe/Ti-3, calcined at 700 °C. Structural, textural, morphological and optical characterization of materials was made and the 60Fe/Ti-1 and 80Fe/Ti-1 samples had the most promising catalytic properties, with $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 anatase and Fe_3O_4 phases, high specific surface areas and bandgap values favorable for electronic exchanges. The catalysts were applied in photocatalysis and photo-Fenton heterogeneous for degradation of the textile dye. The 60Fe/Ti-1 catalyst showed the best performance and was selected for design of experiments 2^3 , which the best conditions were established in $[\text{catalyst}] = 0.4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12 \text{ mM}$, $[\text{RB5}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, pH 2.5 and air flow of 0.5 L min^{-1} , with 100% efficiency. The kinetic study was study using the initial velocity method, varying the initial concentration of dye and catalyst. The experimental data obtained in the kinetic curves were adjusted in the Langmuir-Hinshelwood equation model. The 60Fe/Ti-1 catalyst had its chemical stability evaluated with reuse tests, where 4 consecutive cycles were made and a loss of only 10% in the degradation efficiency of the dye at the end of the fourth cycle was observed. The proposed reaction mechanism was elaborated based on the kinetic study and through the addition of $\cdot\text{OH}$ radicals and vacancy (h^+), where it was observed that the two species have great importance in the degradation of the dye. The toxicity of the treated effluent was also evaluated through a

phytotoxicity test using lettuce seeds (*Lactuca sativa*), in which it was observed that even after the complete degradation of the dye, the treated effluent was toxic to lettuce seeds.

Keywords: Photo-Fenton. Catalysis. TiO_2 . $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura molecular do corante têxtil Preto Reativo 5.....	24
Figura 2 –	Esquema da fotoativação de um semicondutor.....	28
Figura 3 –	Mecanismo interfacial do sistema Fenton heterogêneo.....	31
Figura 4 –	Esquema da morfologia da planta <i>L. sativa</i>	37
Figura 5 –	Transferência de carga entre os semicondutores acoplados FeTiO ₃ /TiO ₂	39
Figura 6 –	Reações da síntese do método Pechini modificado com sais de titânio e ferro.....	44
Figura 7 –	Esquema geral do preparo da resina polimérica pelo método Pechini modificado.....	44
Figura 8 –	Esquema do sistema reacional para fotodegradação do corante RB5.....	50
Figura 9 –	Preparação das placas Petri para o teste de fitotoxicidade.....	56
Figura 10 –	Germinação das sementes e crescimento das plântulas da placa com 12% de efluente.....	57
Figura 11 –	Curvas de TG e DTG das amostras precursoras (a) 60Fe/Ti e (b) 80Fe/Ti.....	59
Figura 12 –	Difratogramas de raios-X das amostras (a) 60Fe/Ti e (b) 80Fe/Ti (h: α - Fe ₂ O ₃ ; m: Fe ₃ O ₄ ; a: TiO ₂ anatase; r: TiO ₂ rutilo; p: pseudobroquita Fe ₂ TiO ₁).....	61
Figura 13 –	Espectros de infravermelho das amostras calcinadas em diferentes temperaturas (a) 60Fe/Ti e (b) 80Fe/Ti.....	64
Figura 14 –	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ e distribuição dos poros dos óxidos (a) 60Fe/Ti-1, (b) 60Fe/Ti-2 e (c) 60Fe/Ti-3.....	67
Figura 15 –	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ e distribuição dos poros dos óxidos (a) 80Fe/Ti-1, (b) 80Fe/Ti-2 e (c) 80Fe/Ti-3.....	68
Figura 16 –	Micrografias com resolução 50.000 X e gráfico EDS das amostras (a) 60Fe/Ti-1 (b) 60Fe/Ti-2 e (c) 60Fe/Ti-3.....	70
Figura 17 –	Micrografias com resolução 50.000 X e gráfico EDS das amostras (a) 80Fe/Ti-1 (b) 80Fe/Ti-2 e (c) 80Fe/Ti-3.....	71

Figura 18 –	Espectros de absorção (a) e gráfico de Tauc (b) calculados a partir do método de transição permitida indireta das amostras 60Fe/Ti e dos óxidos puros.....	72
Figura 19 –	Espectros de absorção (a) e gráfico de Tauc (b) calculados a partir do método de transição permitida indireta das amostras 80Fe/Ti e dos óxidos puros.....	73
Figura 20 –	Ponto de carga zero das amostras (a) 60Fe/Ti-1 e (b) 80Fe/Ti-1.....	76
Figura 21 –	Eficiência de degradação do corante RB5 por meio de fotocatalise heterogênea com [catalisador] = 1 g L ⁻¹ e pH = 3 para as amostras (a) 60Fe/Ti e (b) 80Fe/Ti.....	77
Figura 22 –	Eficiência de degradação do corante RB5 por foto-Fenton heterogêneo com [H ₂ O ₂] = 6,5 mM, [catalisador] = 0,5 g L ⁻¹ e pH inicial 3 para as amostras (a) 60Fe/Ti e (b) 80Fe/Ti.....	78
Figura 23 –	Diagrama de Pareto para eficiência de degradação do corante RB5 com nível de confiança de 95%.....	80
Figura 24 –	Gráfico dos efeitos estimados em função das variáveis independentes...	81
Figura 25 –	Superfície de resposta da interação [Cat.] × [RB5] para (a) [H ₂ O ₂] = 12 mM e (b) [H ₂ O ₂] = 36 mM.....	82
Figura 26 –	Superfície de resposta da interação [H ₂ O ₂ .] × [RB5] para (a) [Cat.] = 0,4 g L ⁻¹ e (b) [Cat.] = 1,2 g L ⁻¹	83
Figura 27 –	Superfície de resposta da interação [Cat.] × [H ₂ O ₂] para (a) [RB5] = 10 mg L ⁻¹ e (b) [RB5] = 50 mg L ⁻¹	83
Figura 28 –	Cinética de degradação do corante RB5 em relação a variação da concentração do corante com [catalisador] = 0,4 g L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 12 mM e pH 2,5.....	87
Figura 29 –	Relação entre a velocidade inicial de reação com a concentração inicial de RB5.....	87
Figura 30 –	Cinética de degradação do corante RB5 em relação a variação da concentração de catalisador com [RB5] ₀ = 10 mg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 12 mM e pH 2,5.....	88
Figura 31 –	Relação entre a velocidade inicial da reação com a concentração de catalisador.....	89

Figura 32 –	Eficiência de reação com o uso de sequestrantes de radicais $\cdot\text{OH}$ e de h^+ , e na ausência de O_2	91
Figura 33 –	Cinética de degradação do corante RB5 usando os óxidos puros e o óxido misto 60Fe/Ti-1.....	93
Figura 34 –	Ciclos de reuso com $[\text{RB5}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12 \text{ mM}$ e $\text{pH } 2,5$	94
Figura 35 –	Inibição do crescimento relativo (ICR) das plantas em função da porcentagem de efluente tratado na solução.....	96
Figura 36 –	Porcentagem de germinação (AG) e índice de germinação (IG) em função da porcentagem de efluente tratado na solução.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Codificação das amostras de α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ sintetizadas pelo método Pechini modificado.....	45
Tabela 2 –	Matriz de experimentos referente ao planejamento 2 ³ com triplicada no ponto central.....	52
Tabela 3 –	Composição química dos compostos α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ nas proporções mássicas 60:40 e 80:20 (%)......	60
Tabela 4 –	Tamanho de cristalitos dos catalisadores calculados pela equação de Scherrer.....	63
Tabela 5 –	Caracterização textural dos catalisadores determinados pelo método de isotermas de adsorção e dessorção BET.....	65
Tabela 6 –	Valores de bandgap determinados pelo gráfico de Tauc.....	75
Tabela 7 –	Planejamento experimental 2 ³ com triplicata no ponto central.....	79
Tabela 8 –	Relação entre capacidade remoção do corante RB5 em diferentes processos.....	85
Tabela 9 –	Eficiência de degradação do corante RB5 em dois ciclos consecutivos...	86
Tabela 10 –	Germinação e crescimento das plantas expostas às soluções determinadas.....	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
BC	Banda de Condução
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
BV	Banda de Valência
CBZ	Carbendazim
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CPRH	Agência Estadual do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DTA	Análise Diferencial Térmica
DTG	Termogravimetria Derivada
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
ERD	Espectroscopia de Reflectância Difusa
FWHM	Largura à meia altura
FRX	Fluorescência de Raios-X
ICDD	Centro Internacional de Dados de Difração
IEMI	Instituto de Estudos e Marketing Industrial
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
L-H	Langmuir-Hinshelwood
MB	Azul de Metileno
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPP	Método do Precursor Polimérico

POA	Processo Oxidativo Avançado
PZC	Ponto de Carga Zero
RB5	Preto Reativo 5
RhB	Rodamina B
RNL	Reativo Amarelo Ouro
TC	Tamanho de Cristalito
TG	Termogravimetria
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

c	Velocidade da luz	$m^2 s^{-1}$
C_{A0}	Concentração molar de um reagente A	$g L^{-1}$
D_{BET}	Diâmetro de partícula	nm
D_p	Diâmetro de poro	nm
E°	Energia potencial	V
E	Energia de um fóton	J
e^-_{BC}	Elétron fotogerado na Banda de Condução	-
h^+_{BV}	Lacuna fotogerada na Banda de Valência	-
H	Constante de Plack	J s
k	Constante cinética	s^{-1}
K	Constante de equilíbrio	$L g^{-1}$
$\cdot OH$	Radical hidroxila	-
Q	Capacidade de remoção de cor	$mg g^{-1}$
$-r_{A0}$	Velocidade inicial de reação do reagente A	$g L^{-1} min^{-1}$
S_{BET}	Área superficial específica	$m^2 g^{-1}$
V_p	Volume de poro	$cm^3 g^{-1}$
α	Coefficiente de absorção	-
β	Fator que relaciona a largura à meia altura do pico difratado da amostra	-
ν	Frequência	s^{-1}
λ	Comprimento de onda	nm
θ	Ângulo entre o plano de rede e a direção de incidência dos raios	-

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	INDUSTRIA TÊXTIL EM PERNAMBUCO	22
2.2	EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL	23
2.2.1	Corantes têxteis	23
2.2.2	Processos de tratamento de efluente têxtil	25
2.3	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	26
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)	27
2.4.1	Fotocatálise heterogênea	27
2.4.2	Processo Fenton	29
2.4.3	Fatores que influenciam a fotocatalise e Fenton heterogêneo	32
2.4.3.1	<i>Concentração de catalisador</i>	32
2.4.3.2	<i>Concentração de peróxido de hidrogênio</i>	33
2.4.3.3	<i>Concentração do corante</i>	33
2.4.3.4	<i>pH da solução aquosa</i>	34
2.4.3.5	<i>Intensidade da luz</i>	35
2.5	TOXICIDADE	35
2.6	CATALISADORES DE FERRO E TITÂNIO	37
2.7	MÉTODO PECHINI	40
3	METODOLOGIA	43
3.1	SÍNTESE DOS CATALISADORES	43
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	45
3.2.1	Análise térmica	45
3.2.2	Fluorescência de raios-X	46
3.2.3	Difração de raios-X	46

3.2.4	Espectroscopia no infravermelho	47
3.2.5	Análise textural	47
3.2.6	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva	48
3.2.7	Espectroscopia de reflectância difusa	48
3.2.8	Ponto de carga zero	49
3.3	TESTES PRELIMINARES DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE RB5.....	50
3.4	PLANEJAMENTO FATORIAL	51
3.5	CINÉTICA DA REAÇÃO	53
3.6	REUSO DO CATALISADOR.....	55
3.7	TESTE DE TOXICIDADE.....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES.....	58
4.1.1	Análise térmica	58
4.1.2	Fluorescência de raios-X	60
4.1.3	Difração de raios-X	61
4.1.4	Espectroscopia no infravermelho	63
4.1.5	Análise textural	65
4.1.6	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva	69
4.1.7	Espectroscopia de reflectância difusa	72
4.1.8	Ponto de carga zero	75
4.2	TESTES FOTOCATALÍTICOS PRELIMINARES.....	76
4.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	79
4.4	ESTUDO CINÉTICO DE REAÇÃO	84
4.4.1	Premissas para estudo cinético	84
4.4.2	Efeito da concentração de corante	86
4.4.3	Efeito da concentração de catalisador	88

4.5	ESTUDO DO MECANISMO DE REAÇÃO.....	90
4.5.1	Efeito dos sequestradores de radicais.....	90
4.5.2	Efeito do acoplamento dos óxidos.....	92
4.6	REUSO DO CATALISADOR.....	94
4.7	TESTE DE TOXICIDADE.....	94
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	98
	REFERÊNCIAS	100
	APÊNDICE A – DADOS DO CORANTE RB5	109
	APÊNDICE B – VARREDURA DE ABSORÇÃO DO CORANTE RB5.....	110
	ANEXO – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS.....	111

1 INTRODUÇÃO

Uma das consequências do acelerado crescimento populacional ao redor do mundo é o aumento do consumo de bens industrializados, gerados através da manipulação dos recursos naturais pelas indústrias de transformação. O esgotamento dos recursos naturais pela exploração desenfreada é uma questão ambiental de grande importância, principalmente quando se trata da água, pelo fato dela participar, de forma direta e indireta, da grande maioria dos processos industriais (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018). A indústria têxtil se caracteriza como sendo um dos setores que mais utilizam água em seus processos, gerando grandes quantidades de efluentes coloridos e com elevada carga de sais e compostos recalcitrantes que alteram a biota aquática e, por consequência, a saúde dos seres humanos (DOUMIC *et al.*, 2015; SOARES *et al.*, 2015).

O agreste pernambucano abriga um grande número de pequenas e médias indústrias têxteis em cidades como Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe, que geram muitos empregos diretos e indiretos (SEBRAE/PE, 2013). Porém, além de movimentar o setor financeiro regional, elas causam alto impacto ambiental devido ao aumento da poluição dos rios que abastecem essas regiões pela liberação do efluente têxtil. Os maiores problemas dos efluentes têxteis ocorrem nas etapas de tingimento e lavagem dos tecidos, devido à utilização de corantes reativos de difícil degradação, além de diversos outros compostos químicos orgânicos e inorgânicos (CARMEN; DANIELA, 2012). Os corantes reativos são especialmente prejudiciais porque possuem grupos azo, que são formados por ligações duplas de nitrogênio, e anéis aromáticos (AMORIM *et al.*, 2013). Os métodos tradicionais de tratamento, tal como a coagulação, floculação e sedimentação, atuam apenas na transferência desses poluentes de uma fase para outra, gerando poluição secundária e não degradando de forma efetiva esses compostos.

Em contrapartida, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são processos que conseguem, a partir da geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), altamente reativos e com elevado potencial oxidativo, destruir os contaminantes até a sua mineralização, produzindo compostos não tóxicos, como CO_2 , água e sais inorgânicos. Esse tipo de processo químico vem sendo amplamente estudado para o tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos (MARSCHALL; WANG, 2014).

A utilização da luz intensifica a geração de radicais oxidativos e eleva a eficiência de degradação dos poluentes através de processos de fotocatalise e foto-Fenton (PALANISAMY

et al., 2013). Além disso, a aplicação de radiação solar contribui para a sustentabilidade do processo, sendo o sol uma fonte de energia renovável, de grande disponibilidade na região Nordeste do Brasil.

Os processos catalíticos heterogêneos utilizando luz visível apresentam baixo custo e facilidade de operação. Outra vantagem apresentada é a possibilidade de reutilizar o catalisador sólido, que pode ser recuperado após o tratamento. Os catalisadores sólidos podem ser sintetizados a partir de diversos métodos. O método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos (MPP), tem a vantagem de ter um procedimento experimental simples e produzir um catalisador com cátions metálicos uniformemente distribuídos (NERIS *et al.*, 2018).

Compostos contendo ferro têm sido investigados para uso em POAs heterogêneos (LIANG *et al.*, 2017; MI *et al.*, 2013). Trabalhos da literatura mostram que a interação entre ferro e titânio é favorável em reações fotocatalíticas para degradação de corantes têxteis, pois diminui o efeito de recombinação do par elétron-lacuna fotogerado durante o processo de fotocatalise, aumentando a eficiência de degradação dos contaminantes orgânicos (PENG *et al.*, 2012; MAHADIK *et al.*, 2014).

Dessa forma, o objetivo geral deste trabalho consistiu em sintetizar e caracterizar catalisadores sólidos de óxidos de ferro e titânio para aplicação em processos oxidativos avançados, especificamente, em processo foto-Fenton heterogêneo, para degradação do azocorante têxtil Preto reativo 5 (RB5), sob luz solar simulada. Os objetivos específicos são apresentados a seguir:

- Sintetizar catalisadores de óxidos de ferro e titânio, a partir de uma modificação do método Pechini, em duas proporções mássicas distintas: 60:40 e 80:20 de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$;
- Caracterizar os catalisadores preparados através de análise termogravimétrica (TG/DTG), difração de Raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho, análise das isotermas de adsorção de N_2 , microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia de reflectância difusa (ERD) e ponto de carga zero (PZC).
- Avaliar a eficiência dos catalisadores para a degradação do corante têxtil comercial RB5 por meio de aplicação nos processos foto-Fenton heterogêneo e fotocatalise heterogênea (utilizando uma fonte de luz com espectro similar à luz solar);

- Encontrar os parâmetros operacionais que apresentem a melhor eficiência para degradação do corante RB5, através de planejamento fatorial, com o catalisador de melhor desempenho;
- Avaliar a cinética da reação fotoquímica, ajustar um modelo cinético para a obtenção da lei de velocidade e propor um mecanismo para a reação;
- Avaliar a estabilidade química do catalisador através de testes de reuso;
- Avaliar a toxicidade do efluente tratado usando sementes de alface (*Lactuca sativa*).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa seção, serão apresentados dados e informações importantes a respeito da atuação da indústria têxtil no Estado de Pernambuco e o impacto ambiental do lançamento do seu efluente na região. Também serão apresentados conceitos a respeito de processos de tratamento convencionais e avançados, fotocatalise heterogênea e foto-Fenton heterogêneo, bem como dados sobre o uso de catalisadores heterogêneos em processos de tratamento de efluentes contendo corantes.

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL EM PERNAMBUCO

A indústria têxtil é bastante expressiva no mundo e possui diversas etapas de processo produtivo, divididas entre a cadeia têxtil e a cadeia de confecção. A contribuição do setor na geração de empregos é de grande importância para o desenvolvimento econômico de muitos países ao redor do mundo (MENDES JÚNIOR, 2017).

No Brasil, o setor de tecidos também ocupa uma posição de destaque na economia. De acordo com o Brasil Têxtil (2017), relatório setorial da indústria têxtil brasileira, produzido pelo Instituto de Estudos e Marketing Industrial (IEMI) em parceria com Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), a cadeia têxtil brasileira teve produção de R\$ 137 bilhões em 2016, o que corresponde a 6,1% da quantidade total da produção da indústria de transformação do país, com exceção das atividades exercidas pelas indústrias de extração mineral e de construção civil, gerando 1,5 milhões de empregos (18,3% dos empregos de produção industrial).

O polo têxtil do estado de Pernambuco tem grande importância no mercado regional, sendo ele um dos mais importantes do Nordeste. Em 2017, Pernambuco registrou faturamento de R\$ 4,9 bilhões, correspondendo a 3% do total no Brasil. No estado, foram contabilizadas 2.561 empresas do setor têxtil que geraram 24.596 empregos formais, divididos entre a indústria têxtil e a indústria de confecção (DANTAS, 2018).

As empresas do setor têxtil de Pernambuco se localizam em maior concentração na Região Metropolitana do Recife e na Região do Agreste. O polo do Agreste compreende as cidades de Toritama, Caruaru, Santa Cruz do Capibaribe, Surubim e outras cidades circunvizinhas como Cupira, Brejo da Madre de Deus, Agrestina e Taquaritinga do Norte. As

idades Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe concentram o maior número de unidades produtivas do estado (77%) (unidades produtivas compreendem estabelecimentos que produzem e manipulam confecções) (SEBRAE/PE, 2013).

2.2 EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL

Dentre as etapas dos processos da indústria de tecidos, aquelas que geram maior impacto ambiental são as etapas de tingimento e lavagem. No tingimento, o tecido passa por soluções de um corante determinado que vão dar cor à fibra do tecido. Na lavagem, o corante que não se ligou à fibra será removido juntamente com outra variedade de compostos químicos como sais, metais, surfactantes e sulfetos. Uma grande quantidade de água é requerida tanto no tingimento quanto na lavagem do tecido (ARCANJO, 2017).

As indústrias têxteis produzem um efluente bastante complexo por ter em sua composição elevada carga de compostos orgânicos e inorgânicos. A grande maioria desses compostos, tal como sais inorgânicos não biodegradáveis e corantes reativos, é representada pela alteração nos parâmetros que caracterizam a qualidade do efluente para o seu lançamento no corpo hídrico, como demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), pH, cor, temperatura, turbidez e toxicidade (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012; CARMEN; DANIELA, 2012).

Dentre as diversas espécies químicas presentes no efluente gerado na fabricação têxtil, uma das substâncias mais complexas e difíceis de serem tratadas são os corantes têxteis. Durante o processo de lavagem do tecido, a perda de corante que não foi fixado à fibra têxtil pode variar de 2% a 50%, dependendo do tipo de corante, gerando um efluente com cor intensa, devido à mistura de corantes e outros produtos, como agentes fixantes, agentes redutores, ácidos orgânicos e diluentes (PUNZI; MATTIASSON; JONSTRUP, 2012; SOARES *et al.*, 2015).

2.2.1 Corantes têxteis

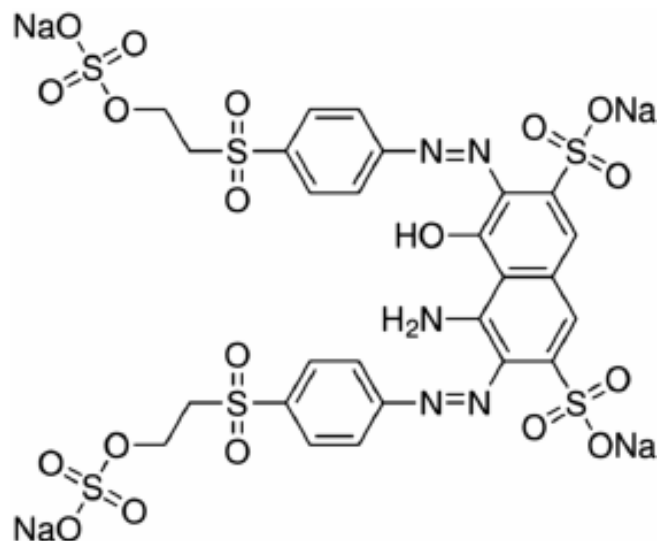
Os corantes são compostos químicos que podem ser de origem natural ou sintética. Aqueles utilizados no tingimento de tecidos são os corantes sintéticos orgânicos, e estão relacionados com problemas ambientais devido à suas características xenobióticas. Os corantes

orgânicos são compostos aromáticos, que além do anel aromático, também possuem diversos grupos funcionais em suas estruturas (SUTEU *et al.*, 2009).

A cor que caracteriza os corantes é devida à sua estrutura cromófora aceitadora de elétrons e sua capacidade de colorir é devida ao grupo auxocromo doador de elétrons. As estruturas cromóforas são representadas pelo grupo azo ($-N=N-$), grupo etileno ($-C=C-$), grupo carbonila ($-C=O$), grupo carbono-nitrogênio ($=C=NH$; $-CH=N-$), entre outros grupos funcionais. Os grupos auxocromáticos são grupos ionizáveis, que conferem aos corantes a capacidade de ligação ao material têxtil, sendo eles o grupo amina ($-NH_2$), carboxila ($-COOH$), sulfônico ($-SO_3H$) e hidroxila ($-OH$) (SUTEU *et al.*, 2009).

Existem diversas classes de corantes orgânicos, dentre eles os corantes reativos, que são os mais utilizados para tingimento de fibras de algodão e fibras sintéticas, como a viscose, podendo também ser usados para tingir lã, caxemira e seda. Esse grupo de corantes possui elevada solubilidade em água e também pode apresentar em sua estrutura cromófora metais pesados, o que eleva sua toxicidade. Um corante azo do tipo reativo, fortemente utilizado na indústria têxtil, é o Preto Reativo 5 (RB5), que possui peso molecular de $991,8 \text{ g mol}^{-1}$ e dois comprimentos de onda de absorção máxima, em 310 e em 595 nm. A sua estrutura molecular está representada na Figura 1 (LUCAS; PERES, 2006; DIAS *et al.*, 2016).

Figura 1– Estrutura molecular do corante têxtil Preto Reativo 5.



Fonte: MOKHTAR, LAU e ISMAIL, 2017.

Os efeitos negativos que os corantes causam ao atingir ambientes aquáticos são diversos e abrangentes. Mesmo estando muito diluído no meio, o seu alto poder colorante pode alterar a cor dos corpos hídricos, levando a prejuízos estéticos e à biota do meio aquático, visto que

diminui a penetração da luz solar, interferindo em processos bioquímicos, tal como a fotossíntese. Os corantes conferem toxicidade ao corpo hídrico, podem causar efeitos mutagênicos e carcinogênicos em seres humanos e são difíceis de serem tratados por tratamentos de efluentes convencionais, devido à sua elevada estabilidade química, conferida pela presença dos grupos aromáticos, e também pela sua estabilidade à luz (BYBERG *et al.*, 2013).

2.2.2 Processos de tratamento de efluente têxtil

O método físico-químico que combina processos de coagulação e floculação para o tratamento de efluentes é o mais utilizado pelas indústrias. Na coagulação/floculação, os compostos que se encontram em suspensão ou em estado coloidal no meio aquoso serão aglomerados pela adição de produtos químicos, para em seguida, serem removidos. Esse processo ocorre em duas etapas: desestabilização das cargas elétricas superficiais pela adição de coagulantes, gerando hidróxidos insolúveis que concentram as impurezas, e aglomeração dos colóides para formação de flocos mais densos do que a água, fazendo com que eles sedimentem, formando o lodo do processo (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

Os sais de ferro e alumínio são os compostos mais comumente usados como agentes coagulantes. O processo de coagulação/floculação seguido de filtração é bastante eficaz para remover sólidos em suspensão do efluente, mas não remove de forma adequada os corantes orgânicos. Além disso, é um processo que não degrada os poluentes, apenas transfere-os de uma fase líquida para uma fase sólida (GILPAVAS *et al.*, 2017).

Além dos tratamentos físico-químicos, os processos biológicos também possuem ampla aplicação em tratamentos de efluentes. Nesses processos são usados bactérias e outros microrganismos que vão consumir a matéria orgânica como parte da sua cadeia respiratória. O tratamento biológico pode ocorrer de forma aeróbica, anaeróbica ou facultativa, dependendo da qualidade do efluente a ser tratado. No caso de efluentes têxteis, que contém elevada presença de corantes, os processos biológicos possuem aplicação limitada devido à baixa resistência biológica das bactérias usadas no processo a determinados tipos de corantes, principalmente os corantes reativos (LUCAS; PERES, 2006).

2.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão brasileiro que legisla, a partir de critérios e normas técnicas, a proteção dos recursos ambientais do Brasil. A Resolução CONAMA n° 357 de 2005 dispõe sobre a classificação de corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Os parâmetros de lançamento variam de acordo com o enquadramento do corpo hídrico.

A Resolução CONAMA n° 430 de 2011 complementa e altera a Resolução CONAMA 357/2005. Em seu Art. 5°, estabelece que os efluentes lançados por fontes antrópicas não podem alterar as características de qualidade do corpo receptor para características diferentes da classe em que ele está enquadrado, dessa forma, o efluente só será lançado no meio hídrico após receber o tratamento específico de acordo com a fonte poluidora. No Art. 18°, a resolução diz que o efluente lançado não poderá causar efeitos tóxicos aos organismos naturais do corpo hídrico, devendo seguir os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente de cada estado brasileiro.

Em Pernambuco, a norma técnica da Agência Estadual de Meio Ambiente CPRH n° 2.001 de 2003 dispõe sobre o controle de carga orgânica em efluentes líquidos industriais. A exigência de controle apresentada pela norma estabelece a remoção mínima de DQO e DBO, segundo tipologia industrial. As fontes poluidoras com carga igual ou superior a 100 kg DBO/dia, deverão remover no mínimo 90% de DBO. Para a indústria têxtil, o percentual mínimo de redução da DQO deve ser 80%.

Além disso, a Poder Legislativo do Estado de Pernambuco criou a Lei n° 15.241 de 2014, em que proíbe o lançamento de efluentes que contenham corantes em rios, lagos, represas e demais corpos d'água e determina a classificação dos corantes como contaminantes ambientais. O Estado de Pernambuco ainda não possui norma específica para quantificar o parâmetro cor, porém, a Resolução CONAMA 357/2005 estabelece que os corantes provenientes de fontes humanas devem estar visualmente ausentes no meio aquático.

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

A oxidação química tem se mostrado bastante eficiente para o tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes, porém, a natureza do corante e o tipo de oxidação são fatores determinantes para a eficiência do processo, podendo até mesmo causar a inviabilização do tratamento. Sendo assim, é necessário que o tratamento aja degradando os compostos orgânicos até sua mineralização, ou seja, convertendo as moléculas ao seu mais alto estado de oxidação estável: água, dióxido de carbono, ânions inorgânicos e ácidos inorgânicos (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

Os processos oxidativos avançados são um conjunto de processos oxidativos nos quais irão ocorrer uma série de reações químicas ocasionadas pela interação entre os compostos orgânicos e os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$). Os radicais hidroxilas são espécies altamente reativas, de baixa seletividade e com elevado potencial de oxidação, superior à maioria dos agentes oxidantes ($E^\circ = +2,8 \text{ V}$). Essas características especiais fazem dos radicais hidroxilas espécies químicas bastante eficientes para aplicação em POAs (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018). Os processos oxidativos avançados podem ocorrer de forma homogênea, em que o catalisador da reação e o substrato compartilham apenas uma fase, e heterogênea, onde o catalisador e o substrato se encontram em fases distintas.

Os POAs abrangem uma grande variedade de processos, que geralmente utilizam O_3 e H_2O_2 como agentes oxidantes na presença de luz, catalisadores (TiO_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+}), métodos ultrassônicos e combinações como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV) (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

2.4.1 Fotocatálise heterogênea

Na fotocatalise heterogênea, a geração de radicais hidroxilas é dada pela reação catalítica que ocorre na superfície de um semicondutor quando este é fotoativado. Um semicondutor é um material sólido caracterizado pela existência de duas regiões distintas, uma banda de valência (BV), de energia mais baixa, e uma banda de condução (BC), de energia mais alta, separadas por uma diferença de energia denominada *bandgap*.

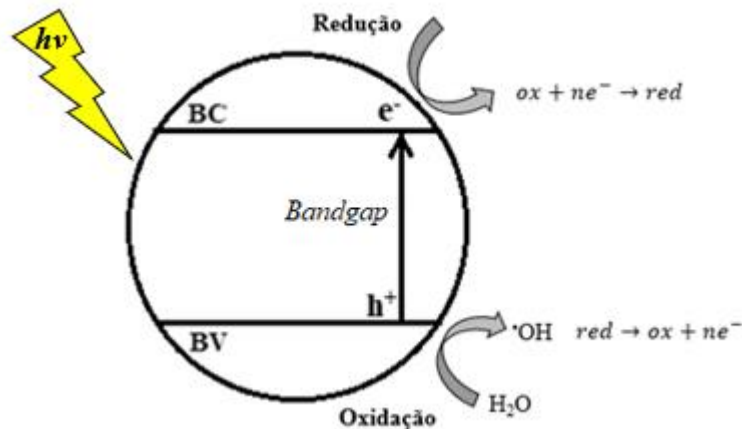
Quando o semicondutor é submetido a uma energia radiante ($h\nu$) igual ou superior ao seu *bandgap*, ocorre a excitação de um elétron da BV para a BC e a formação de uma região

com potencial oxidante na BV, gerando um par elétron/lacuna (e^-_{BC}/h^+_{BV}) (Equação 1) (BERBERIDOU *et al.*, 2012).



Com a formação do par elétron/lacuna, as cargas se movimentam na superfície do semicondutor criando sítios oxidantes e redutores que possuem potencial para degradar uma grande variedade de compostos orgânicos. A Figura 2 esquematiza o mecanismo.

Figura 2 – Esquema da fotoativação de um semicondutor.



Fonte: Adaptado de PALANISAMY *et al.*, 2013.

Em semicondutores que possuem *bandgap* estreitos, pode ocorrer a recombinação do par elétron/lacuna devido à proximidade das suas bandas de valência e de condução, o que pode levar à desativação do catalisador, pois as cargas não irão se movimentar para criar os sítios de oxidação e redução. A geração de cargas positivas e negativas, e por consequência, a geração de radicais hidroxilas, pode ser otimizada pela adição de elementos no meio que irão reagir com o elétron e/ou a lacuna gerados, impedindo a recombinação do par elétron/lacuna. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o gás oxigênio (O_2) atuam na forma de aceptores dos elétrons fotogerados, podendo aumentar a eficiência da degradação dos compostos orgânicos pela geração do radical hidroxila e do radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), conforme Equação 2 e Equação 3, respectivamente. Já a lacuna pode reagir oxidando a água adsorvida na superfície do catalisador e formando $\bullet OH$ (Equação 4) (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018).





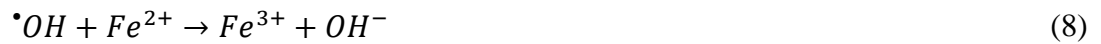
O mecanismo da fotocatalise heterogênea envolve um conjunto de etapas relacionadas ao transporte das moléculas e à reação em si. São elas: transferência dos reagentes da fase fluida para a superfície do sólido, adsorção na superfície do sólido, reação na fase adsorvida, dessorção dos produtos e remoção dos produtos da região de interface. A fotocatalise heterogênea se apresenta como uma reação na superfície do semiconductor (BERBERIDOU *et al.*, 2012)

O semiconductor adequado para uso em fotocatalise deve possuir determinadas características que irão viabilizar o processo, sendo ele afetado por muitas variáveis como: tamanho de partícula, área superficial, porosidade, cristalinidade, capacidade de adsorção, energia de *bandgap*, entre outras (MISHRA; CHUN, 2015).

2.4.2 Processo Fenton

O processo Fenton consiste na reação entre a espécie Fe^{2+} e o agente oxidante H_2O_2 em pH ácido, a fim de gerar, em quantidade suficiente, radicais hidroxilas para degradação de compostos orgânicos (FENTON, 1894 *apud* NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010). O agente oxidante vai capturar um elétron do Fe^{2+} para a formação das espécies Fe^{3+} , OH^- (carregado negativamente) e o radical hidroxila (Equação 5). A decomposição do H_2O_2 pode ser catalisada pelo íon Fe^{3+} , essa reação ocorre em menor proporção em relação à reação Fenton, por ter uma cinética mais lenta, permitindo a regeneração da espécie Fe^{2+} (Equação 6). Outras reações podem ocorrer de forma paralela. Essas reações são consideradas indesejáveis porque competem para reagir com os radicais hidroxilas, interferindo na degradação dos corantes, e ocorrem quando há excesso de H_2O_2 (Equação 7), de Fe^{2+} (Equação 8) e de radicais $\bullet OH$ (Equação 9) (NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010).





Apesar da elevada eficiência do processo Fenton homogêneo, algumas desvantagens podem limitar sua aplicação. O principal ponto negativo é a grande formação de hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$), que por ser insolúvel em meio básico, precipita no meio e forma um lodo quando o pH do meio é superior a 4, interferindo no processo do tratamento do efluente e tornando-o dependente de um controle rigoroso de pH. Além disso, existe a inviabilidade de reutilizar o reagente Fenton, pois ele se encontra no lodo formado. Na tentativa de contornar essas limitações, vários estudos têm aplicado o processo Fenton heterogêneo no tratamento de compostos orgânicos (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; PEREIRA *et al.* 2011; DIAS *et al.*, 2016; PUNZI; MATTIASSON; JONSTRUP, 2012).

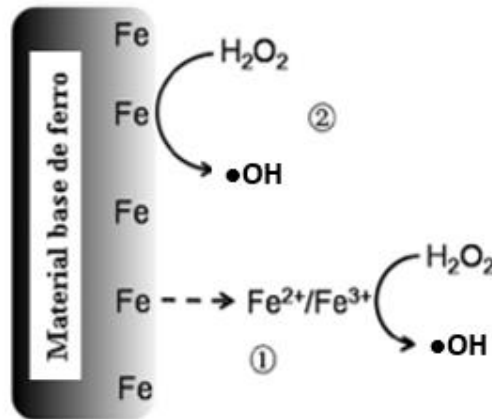
No processo Fenton heterogêneo um catalisador em fase sólida contém o ferro que vai participar da reação de degradação dos compostos recalcitrantes sem que haja a geração excessiva de um precipitado de hidróxido férrico, possibilitando a recuperação do catalisador e a sua reutilização em diversos ciclos de processo. Um inconveniente do processo Fenton heterogêneo, é que sua cinética é mais lenta que a do processo homogêneo. Dessa forma, pesquisas têm sido realizadas com finalidade de sintetizar um catalisador sólido com maior área superficial específica e elevada atividade de degradação (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

De acordo com Tyre *et al.* (1991), um possível mecanismo que ocorre no processo Fenton heterogêneo, usando ferro de valência zero (Fe^0), é que uma pequena parcela do ferro é lixiviado do material sólido para a solução, onde a espécie lixiviada vai atuar como catalisador homogêneo para ativação do H_2O_2 . Dessa forma, o Fenton heterogêneo pode atuar de forma eficiente na remoção de corante, aliando a adsorção química de corante no sólido de ferro (necessária para reações catalíticas heterogêneas) à reação Fenton homogênea.

A quimissorção ocorre quando grupos de nitrogênio e oxigênio do composto orgânico se ligam às espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes no catalisador sólido, e dessa maneira, a quantidade de íons de ferro presentes na solução podem diminuir em até 50% num processo heterogêneo em relação a um processo homogêneo. Pode-se dizer então que os dois processos ocorrem de forma simultânea, o Fenton homogêneo induzido pela lixiviação do ferro da superfície do catalisador e Fenton heterogêneo ocorrendo na superfície do catalisador (PUNZI; MATTIASSON; JONSTRUP, 2012; HE *et al.*, 2016).

A Figura 3 esquematiza esse mecanismo, onde pode-se observar o mecanismo Fenton homogêneo induzido pelo ferro lixiviado da superfície do material (Etapa 1) e o mecanismo de catálise heterogênea na superfície do material sólido (Etapa 2).

Figura 3 – Mecanismo interfacial do sistema Fenton heterogêneo.



Fonte: Adaptado de HE *et al.* (2016).

Apesar de poder operar numa ampla faixa de pH, em alguns sistemas Fenton heterogêneo, o catalisador heterogêneo contendo ferro (fase sólida) serve como uma contínua fonte de ferro que pode ser transferido para o meio líquido, especialmente sob pH ácido, por meio de lixiviação. Nesse caso, o mecanismo Fenton homogêneo pode ser predominante (HE *et al.*, 2016).

Mecanismos similares ao Fenton são observados em outros metais, na ausência de ferro. De forma a aumentar a eficiência de oxidação, algumas modificações na reação Fenton clássica têm sido feitas, sendo coletivamente chamadas de reações *Fenton-like*. Essas reações buscam um catalisador que exiba múltiplos estados de oxidação, tais como o cromo, cobre, cobalto e manganês, pois uma espécie catalítica com um estado de oxidação específico pode facilmente se regenerar para a espécie inativa através de um único ciclo de reações de oxidação-redução (BOKARE; CHOI, 2014).

Compostos sequestrantes de radicais são utilizados como forma de identificar as espécies reativas e estudar o mecanismo de reação de processos Fenton heterogêneo. Fei *et al.* (2017) estudaram o mecanismo de reação do catalisador *heteropoly blue* em processo *Fenton-like* para degradação de fenol através do uso de sequestrantes de radicais hidroxilas pelo butanol (t-BuOH), isopropanol e cloreto de sódio (NaCl), sequestrante de lacuna pelo formiato

de sódio (HCOONa), sequestrante do O_2 singleto pela azida de sódio (NaN_3) e sequestrante de radicais superóxido $O_2^{\cdot-}$ pela 1,4-benzoquinona.

2.4.3 Fatores que influenciam a fotocatalise e Fenton heterogêneo

Processos oxidativos avançados como a fotocatalise e o Fenton heterogêneo podem ter suas eficiências diretamente afetadas por determinados fatores, que podem favorecer, ou não, a conversão dos compostos orgânicos em água, CO_2 e sais inorgânicos. Trabalhos da literatura reportam estudos do efeito da concentração de catalisador em suspensão na solução aquosa (LIN *et al.*, 2017), da concentração de peróxido de hidrogênio (KAHOUSH *et al.*, 2018), do pH da solução aquosa (CHEN *et al.*, 2010), da presença de luz, entre outros parâmetros. O estudo da variação desses fatores possibilita a investigação do mecanismo de reação do catalisador na degradação do poluente orgânico.

2.4.3.1 Concentração de catalisador

A concentração de catalisador é um fator que está relacionado com a geração de radicais hidroxilas no meio, pois, geralmente, uma maior quantidade de catalisador leva a uma maior quantidade de sítios ativos, que irão interagir com os reagentes para formação das espécies $\cdot OH$. Dessa forma, espera-se que o aumento da concentração de catalisador leve ao aumento da eficiência de degradação dos poluentes orgânicos. Porém, Chong *et al.* (2010) reportou em seu trabalho a existência de um ponto ótimo na concentração de catalisador, a partir do qual a eficiência de reação diminui.

Kansal *et al.* (2009) realizaram estudos com óxido de zinco (ZnO) na descoloração de uma solução de 25 mg L^{-1} de RB5, com concentração de catalisador variando de 0,25 a 1,5 g L^{-1} . Foi observado um grande aumento de eficiência de remoção de cor com aumento na concentração de catalisador de 0,25 para 1,25 g L^{-1} , porém o aumento de 1,25 para 1,5 g L^{-1} levou à redução da velocidade da reação. Essa diminuição na eficiência foi explicada pelo aumento da turbidez do sistema reacional, devido ao excesso de catalisador no meio, que diminuiu a penetração de luz, e conseqüentemente, o número de partículas fotoativadas.

2.4.3.2 Concentração de peróxido de hidrogênio

O estudo da concentração ideal de peróxido de hidrogênio possui grande importância tanto no processo de fotocatalise como no processo de Fenton heterogêneo, pois ele atua como um agente oxidante das moléculas orgânicas, atua diminuindo a recombinação do par elétron-lacuna (capturando o elétron foto gerado) e ainda reage diretamente com a espécie Fe^{2+} para formação de radicais hidroxilas. Dessa maneira, o controle do peróxido de hidrogênio em solução está associado ao grau de mineralização do composto orgânico, dependendo do tipo e da concentração desse composto presente na solução (KUO, 1992). Porém, o excesso de H_2O_2 no meio pode desencadear reações competitivas através da captura dos $\cdot\text{OH}$ gerados pelo H_2O_2 , diminuindo a eficiência da reação, como já mostrado anteriormente, na Equação 6.

Hassani *et al.* (2018) aplicaram nanopartículas de magnetita para degradação do antibiótico ciprofloxacino (CIP). Os resíduos desse antibiótico, mesmo em baixa concentração, podem causar grandes prejuízos para ecossistemas aquáticos e para a saúde humana. Nesse estudo, o efeito da concentração de H_2O_2 foi estudado usando $1,75 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador, concentração de CIP de 10 mg L^{-1} e pH 3, com concentração de H_2O_2 variando de 2,4 a 30 mM. Observou-se um aumento na remoção de CIP de 77,03 para 88,92% em 120 minutos ao se elevar a concentração de H_2O_2 de 2,4 para 12 mM, dada pelo aumento na geração de radicais pela decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de ferro. Entretanto, quando a concentração foi elevada para 24 mM e 30 mM, a eficiência na degradação de CIP foi reduzida, dada pela reação do H_2O_2 presente em excesso com os radicais gerados.

2.4.3.3 Concentração do corante

A concentração inicial do composto orgânico na solução indica a quantidade de moléculas a serem degradadas em um determinado volume. Para uma boa eficiência de remoção e mineralização desse composto, o mesmo deve reagir estequiometricamente com todos os reagentes presentes no meio (LUCAS; PERES, 2006).

Kaur *et al.* (2018) realizaram estudos de degradação do fungicida carbendazim (CBZ) utilizando TiO_2 e TiO_2 revestido com ferro sob luz solar e observaram que a concentração inicial de CBZ tem papel fundamental na porcentagem final de degradação, visto que o aumento na concentração desse poluente acarreta na diminuição da eficiência do processo. Esse efeito foi

explicado pelo aumento da competição de moléculas orgânicas pelos sítios ativos dos pós de TiO_2 e Fe-TiO_2 e pelo o aumento da intensidade de cor da solução que dificultou a penetração da luz e a ativação dos catalisadores.

2.4.3.4 pH da solução aquosa

O pH tem grande importância em reações heterogêneas, especificamente na etapa de adsorção do substrato na superfície do catalisador, que ocorre de acordo com a interação entre suas cargas superficiais. Dessa forma, a dependência das cargas superficiais do catalisador com o pH da solução e com a carga do substrato a ser aderido deve ser investigada. Para tanto, é necessário se obter o ponto de carga zero (pH_{PZC}) do catalisador, que é definido como sendo o pH em que a soma das cargas em sua superfície é nula. Em um pH abaixo do pH_{PZC} , a densidade eletrônica superficial é positiva e a superfície do catalisador se encontra protonada, acima do pH_{PZC} a superfície do catalisador adquire carga negativa (AGIAR *et al.*, 2014).

Os corantes estão distribuídos em grupos que vão variar de acordo com sua carga eletrônica, dependendo do seu pK_a , podendo ser aniônicos, catiônicos ou neutros. Corantes como o RB5 são aniônicos e possuem valores de pK_a próximos a zero devido aos seus dois grupos sulfonato e dois grupos sulfato-etil-sulfona (AGIAR *et al.*, 2014). Dessa forma, a adsorção de RB5 é favorecida em quando o pH da solução está abaixo do pH_{PZC} (meio ácido), favorecendo assim a degradação do corante em reações catalíticas.

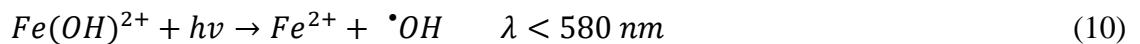
Lee *et al.* (2017) estudaram o uso da ilmenita natural (FeTiO_3) para fotodegradação do corante RB5 e investigaram a relação da eficiência de remoção do corante com o pH inicial da solução aquosa. Foi observado que a remoção de RB5, com concentração inicial de 5 ppm, foi negligente em pH 4, 6 e 9 e teve apenas 10% de remoção em pH 3. A maior remoção do corante observada foi de 25%, para pH 2. Ao se adicionar luz UV-visível no meio, a porcentagem de remoção em pH 2 foi de aproximadamente 56%. Sabendo que o pH_{PZC} da ilmenita é 4,5, tem-se que em meios fortemente ácidos a adsorção do corante aniônico RB5 na superfície da ilmenita é favorecida.

Além disso, o processo Fenton é favorecido em meios ácidos, visto que, em meios básicos, ocorre a precipitação dos íons de ferro na forma de hidróxidos, retirando do meio reacional a espécie ativa da reação Fenton.

2.4.3.5 Intensidade da luz

No processo de fotocatalise heterogênea, a presença de luz atua ativando os catalisadores semicondutores para geração dos pares elétron/lacuna, para que eles reajam em reações de oxidação e redução, gerando os radicais que irão degradar os poluentes da solução.

Nos processos Fenton, a radiação UV-visível aumenta a quantidade de radicais hidroxilas gerados no meio, através de duas reações adicionais: fotorredução da espécie Fe^{3+} para Fe^{2+} (regenerando o reagente Fenton) (Equação 10) e fotólise do H_2O_2 ao receber energia radiante em baixos comprimentos de onda (Equação 11) (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). No primeiro caso, o processo é denominado foto-Fenton.



Dias *et al.* (2016) utilizaram catalisador de ferro à base do rejeito lama vermelha para degradação de corante RB5 em processo foto-Fenton heterogêneo e observaram que o aumento da radiação de 8,5 para 36 $W \text{ m}^{-2}$ acarretou o aumento da eficiência de degradação do corante de 20% para 100%, usando 11 mM de H_2O_2 e pH 3, indicando que a radiação atua de forma bastante positiva na degradação do corante.

2.5 TOXICIDADE

Nos POAs, pode ocorrer dos compostos orgânicos não serem completamente degradados, ocorrendo apenas uma oxidação parcial, resultando na formação de espécies intermediárias que vão conferir toxicidade ao efluente após o tratamento, ao invés da desejada mineralização do composto orgânico (RIZZO, 2011).

As reações que promovem a remoção de cor dos corantes envolvem a hidroxilação do grupo cromóforo azo rico em elétrons. Reações seguintes de hidroxilação dos anéis aromáticos e dessulfonação ocorrem durante o processo de degradação das moléculas dos corantes (LUNA *et al.*, 2014). Konstantinou e Albanis (2004) estudaram o uso do TiO_2 para degradação de corantes azo por meio de fotocatalise heterogênea e reportaram a formação espécies intermediárias como: compostos fenólicos, aminas aromáticas e derivados hidroxilados.

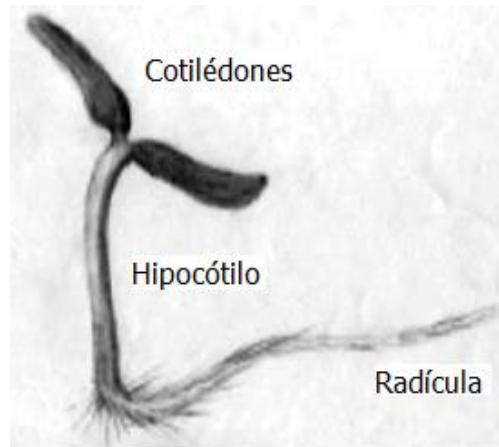
A toxicidade afeta negativamente os corpos hídricos e pode ameaçar a vida aquática, em especial, organismos aquáticos de águas superficiais, visto que são os principais meios receptores de efluentes industriais. Dessa forma, testes de toxicidade são uma importante ferramenta para avaliar se o POA aplicado foi efetivo para tornar o efluente livre de espécies potencialmente tóxicas a organismos vivos (MELO *et al.*, 2013; LUNA *et al.*, 2014).

Bioensaios são testes de toxicidade que se baseiam na resposta de um organismo biológico quando exposto a um contaminante, em relação a um controle. Os bioensaios podem ser agrupados de acordo com os organismos biológicos utilizados no teste, podendo ser: seres invertebrados (*Daphnia magna*, *Paracentrotus lividus*, *Artemia salina*), plantas e algas (*Lactuca sativa*, *Chorella vulgaris*, *Allium cepa*) microrganismos (*Vibrio fischeri*) e peixes (*Danio rerio*, *Pimephales promelas*) (RIZZO, 2011).

Michael *et al.* (2018) estudaram a remoção de uma mistura de antibióticos de dois tipos de efluentes urbanos, um proveniente de um sistema de lodo ativado convencional, e outro, de um biorreator de membrana, por meio da combinação dos processos foto-Fenton solar em meio ácido e adsorção com carbono ativado. Eles reportaram, através da aplicação de bioensaios com *Daphnia magna* (invertebrado) e três espécies de plantas diferentes, que a aplicação apenas do foto-Fenton solar aumentava a toxicidade do meio, mas, ao ser combinando com adsorção usando carbono ativado, os resultados indicaram remoção quase completa da toxicidade e eliminação dos antibióticos, garantindo a descontaminação do efluente tratado.

O teste de toxicidade usando sementes de alface (*Lactuca sativa*) oferece vantagens por utilizar organismos sensíveis às mudanças ambientais, ter aplicação de baixo custo e ser de fácil manipulação e armazenamento. O desenvolvimento da plântula, após a germinação da semente, se inicia com o surgimento das estruturas: hipocótilo, radícula e cotilédones (Figura 4). Os efeitos fitotóxicos dos poluentes são observados na inibição da germinação das sementes, no surgimento de necroses e inibição do crescimento da raiz durante os primeiros dias de crescimento da plântula (SOBRERO; RONCO, 2004).

Figura 4 – Esquema da morfologia da planta *L. sativa*.



Fonte: Adaptado de SOBRERO e Ronco (2004).

Palácio *et al.* (2009) investigaram a remoção de poluentes de efluente têxtil por meio de processo de eletrocoagulação usando eletrodos de ferro. Utilizando semente de alfafa (*L. sativa*) e organismo invertebrado (*A. salina*), os autores avaliaram a toxicidade do efluente no processo de tratamento e puderam observar que um nível mínimo de toxicidade foi atingido em 5 minutos de eletrólise e que após esse período, a toxicidade do meio foi elevada, permanecendo alta mesmo após 30 min de tratamento, sugerindo que o processo eletroquímico utilizado não foi adequado para promover a descontaminação do efluente têxtil.

2.6 CATALISADORES DE FERRO E TITÂNIO

Os óxidos de ferro são compostos comumente encontrados na natureza e facilmente sintetizados em laboratório. Os minérios de ferro de ocorrência natural mais abundante são a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e a magnetita (Fe_3O_4). Devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas, esses materiais têm sido bastante aplicados em processos envolvendo adsorção e catálise (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Em sistemas catalíticos, os óxidos de ferro se aplicam na substituição do sal solúvel de ferro (Fe^{2+}) em processos heterogêneo, como o Fenton heterogêneo. Os óxidos de ferro possuem vantagens pela possibilidade de empregar nos processos de tratamento um material de baixo custo e de grande disponibilidade (XU *et al.*, 2012). Além disso, esses materiais também se destacam por possuir um baixo valor de *bandgap* ($\sim 2,2$ eV), possibilitando absorção de energia com comprimento de onda na faixa da luz visível para formar pares elétron/lacuna,

possibilitando, dessa forma, o emprego da luz solar (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; JIAO *et al.*, 2015).

Apesar de ser ativado pela luz solar, o desempenho fotocatalítico dos óxidos de ferro pode ser reduzido pela recombinação elétron/lacuna (e^-/h^+). Isso ocorre devido à dificuldade de se remover o elétron fotogerado da superfície do óxido de ferro, causada por sua estreita energia de *bandgap*. Dentre as alternativas estudadas para a solução desse problema, tem-se: o desenvolvimento de nanoestruturas; a obtenção de polimorfos de óxido de ferro que tenham propriedades mais favoráveis (como ϵ -Fe₂O₃); a dopagem com metais e a produção de heteroestruturas compostas por dois ou mais semicondutores (MI *et al.*, 2013).

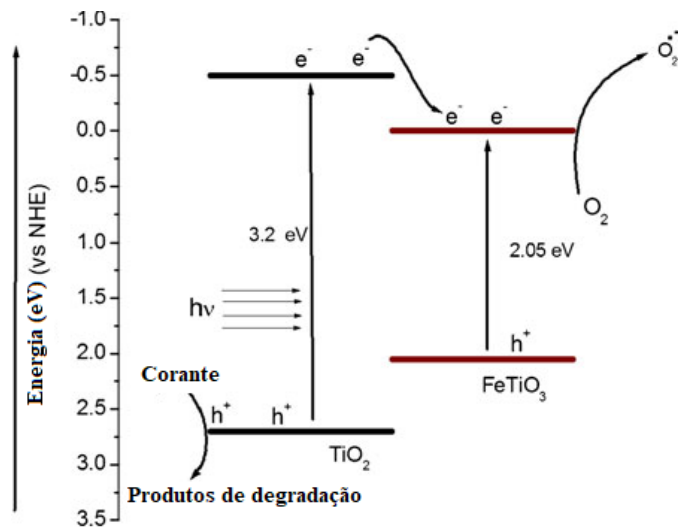
O dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor muito utilizado em aplicações de fotocatalise heterogênea para o tratamento de efluentes, podendo ser encontrado em três formas cristalinas: anatase, rutilo e brookita, onde cada fase possui características químicas e físicas próprias. Do ponto de vista fotocatalítico, a fase anatase é a mais eficiente para degradação de contaminantes orgânicos. O seu elevado *bandgap* (~3,2 eV) possibilita a absorção de radiação UV, mas limita a sua aplicação com luz solar, devido à baixa taxa de radiação UV presente no espectro da energia solar (aproximadamente 5%) (SOO *et al.*, 2016).

Novos sistemas envolvendo a formação de dois ou mais semicondutores acoplados, utilizando óxidos de ferro com diferentes metais de transição, são estudados com a finalidade de facilitar as transferências eletrônicas e otimizar a atividade catalítica do processo heterogêneo (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Os semicondutores acoplados, ou heterojunções, podem ser formados pela deposição de uma ou mais camadas de um semicondutor sobre a superfície de outro semicondutor hospedeiro. Uma das consequências desse acoplamento, é o alinhamento das bandas de valência e das bandas de condução entre os dois semicondutores, o que permite mecanismos conjuntos de transferência de cargas, onde tanto os elétrons quanto as lacunas possam participar das fotorreações, pois ambos estão expostos aos reagentes (BASSI *et al.*, 2016; ALMEIDA *et al.*, 2018)

Muitos trabalhos da literatura já constataram que a união entre óxidos de ferro, como a hematita (α -Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), e o dióxido de titânio melhorou a eficiência de degradação de compostos orgânicos em processos catalíticos, devido aos efeitos sinérgicos entre o ferro e o titânio, bem como a otimização das propriedades ópticas do material, que permite a diminuição de custos do processo através do uso de energia solar (ZOU *et al.*, 2017; LIN *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2018; KAUR *et al.*, 2018; SUN *et al.*, 2018).

Sivakumar *et al.* (2013) sintetizaram a heterojunção $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$, variando a proporção mássica entre 1 e 5%. A amostra $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ 3% apresentou o melhor desempenho fotocatalítico na degradação dos corantes Amarelo Reativo 84 e Preto Reativo 5, com 100% de eficiência, sob radiação UV-Visível, com ou sem a presença de H_2O_2 . O catalisador foi regenerado e manteve sua estabilidade por 5 ciclos consecutivos. A posição das bandas favoreceu a transferência do elétron fotogerado da banda de condução do TiO_2 , de maior energia, para a banda de condução do FeTiO_3 , de menor energia, reduzindo a recombinação elétron/lacuna e aumentando o tempo de meia vida da lacuna, de acordo com a Figura 5.

Figura 5 – Transferência de carga entre os semicondutores acoplados $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$.



Fonte: Adaptado de SIVAKUMAR *et al.*, 2013.

Deng, Xing e Zhang (2017) sintetizaram uma tripla heterojunção de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ usando o método de troca iônica, e utilizaram-na para degradação do corante alaranjado de metila e de fenol pelo processo foto-Fenton heterogêneo sob luz visível. Os materiais foram produzidos variando a razão molar de Fe/Ti de 0,5% até 50%. A tripla heterojunção de proporção Fe/Ti 20% alcançou o melhor desempenho, atingindo eficiência de degradação de 100% e remoção de carbono orgânico total (COT) de 87%. As melhores condições de operação do material para remoção de cor de uma solução de 10 mg L^{-1} do corante foram: pH 4, concentração de catalisador 1 g L^{-1} e 24 mM de H_2O_2 . O catalisador se manteve estável por 10 ciclos. Foi proposto pelos autores que o mecanismo é iniciado quando o elétron fotogerado se transfere da banda de condução de maior energia do TiO_2 para a banda de condução do Fe_2TiO_5 e, em seguida, para a banda de condução do Fe_2O_3 , de menor energia. O

Fe_2O_3 e Fe_2TiO_5 , por terem energias de *bandgap* mais estreitas, são ativados pela luz visível, havendo a transferência da lacuna do Fe_2O_3 para o Fe_2TiO_5 . Essa separação de cargas aumentou o tempo de meia vida dos elétrons que reduzem a espécie Fe^{3+} a Fe^{2+} e, conseqüentemente, aumentou a eficiência da reação foto-Fenton heterogênea.

Neris *et al.* (2018) sintetizaram pelo sistema semente/casca nanopartículas de $(\text{Co,Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ pelo método Pechini modificado. Foi variada a relação TiO_2 :ferrita, a temperatura da síntese e o tempo de reação para avaliar o desempenho do catalisador na fotodegradação dos corantes azo remazol amarelo ouro (RNL) e azul de metileno (MB). A porcentagem de remoção do corante mais elevada (76,3%) foi obtida para o corante RNL com sistema $(\text{Co,Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ sintetizado com 90% de TiO_2 e calcinado a 500°C por 8 h, após 16 h de exposição à luz UV, usando 10 mg do catalisador e 15 mL da solução de RNL 10 mg L^{-1} em pH 6.

Zhang *et al.* (2018) prepararam, por um método hidrotermal modificado, nanocompósitos aerogel de Fe_2O_3 - TiO_2 -grafeno variando a proporção mássica de ferro nas amostras de 5 a 35%. As propriedades fotocatalíticas e adsorventes dos materiais foram estudadas na degradação de corante rodamina B (RhB) (20 mg L^{-1}) usando $0,2\text{ g L}^{-1}$ dos nanocompósitos sob luz visível. Os materiais produzidos apresentaram elevada área superficial específica (sendo de $190,8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ para o material com 25% de Fe_2O_3), em que o material com 30% em massa de Fe_2O_3 atingiu 95% de remoção de cor por adsorção e aquele com 25% em massa de Fe_2O_3 atingiu 97,7% de remoção incluindo adsorção e fotocatalise, em 60 min de reação. Quanto à estabilidade do catalisador, houve uma gradativa redução na eficiência de fotodegradação do corante, de 97,7% de remoção no primeiro ciclo, 90%, 85% até 81,1% no quarto.

2.7 MÉTODO PECHINI

Uma grande variedade de métodos pode ser empregada na síntese de nanopartículas de óxidos semicondutores, tais como o método sol-gel, método de combustão, método hidrotermal, método solvotermal e método do precursor polimérico. Tais rotas sintéticas envolvem circunstâncias especiais, como a necessidade de elevadas temperaturas, remoção de impurezas e até mesmo o uso de equipamentos especiais que podem encarecer o processo (WU; WANG, 2011). O método de Pechini, ou método do precursor polimérico (MPP), é um método de síntese

química onde há a formação de um quelato de cátions misturados através de adição de um ácido policarboxílico.

Diversos sais podem ser utilizados como fontes catiônicas, tais como: cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos. O método é conduzido por meio da formação de uma resina polimérica intermediária produzida pela poliesterificação entre o ácido policarboxílico, normalmente ácido cítrico, e um álcool polihidróxido, normalmente etilenoglicol (PECHINI, 1967)

Primeiramente, é feita uma solução entre o sal metálico (fonte de cátion) e o ácido cítrico. Essa solução é misturada com um álcool polihidroxilado sob aquecimento entre 90 °C e 100 °C, até que se obtenha uma solução translúcida completamente homogênea. O álcool esterifica as moléculas complexadas e não-complexadas do ácido carboxílico gerando água, que será removida através da evaporação. Tanto o ácido como o álcool são polifuncionais, ocasionando, dessa forma, a formação de uma resina polimérica onde os cátions quelados se distribuem ao longo da sua estrutura molecular (BRITO, 2009).

Em seguida, a resina passa por um tratamento térmico de combustão parcial em atmosfera de oxigênio, provocando o colapso do polímero e a carbonização por volta de 400 °C. O produto dessa queima é oxidado para formar os cristalitos dos óxidos com cátions misturados em temperaturas entre 500 e 950 °C, onde haverá também a liberação da matéria orgânica.

O método Pechini se destaca em relação a outros métodos de síntese química, pois permite maior interação entre os reagentes, a obtenção de pós com elevada pureza e homogeneidade química (BRITO, 2009). Além disso, esse método apresenta melhor controle estequiométrico dos reagentes, baixa toxicidade e custo (WU; WANG, 2011).

Mendonça *et al.* (2014) avaliaram a capacidade de fotodegradação do corante RhB, sob radiação UV, a partir da produção da heterojunção TiO₂/SnO₂ pelo método sol-gel e pelo método do precursor polimérico, variando as proporções em massa de TiO₂ e SnO₂. Nesse trabalho, foi possível observar a formação de picos bem definidos de SnO₂ nas amostras produzidas a partir do método sol-gel, indicando que houve a formação de cristais bem definidos, o que pode ter dificultado a formação de uma interface entre os óxidos, em contraste com as amostras produzidas a partir do MPP, que apresentaram picos pouco definidos de SnO₂. Isso pode ter acontecido, pelo fato de que nesse método as partículas são formadas lentamente durante a fase do tratamento térmico, sendo assim, capaz de dispersar maiores quantidades de

SnO₂ durante a formação da heterojunção, o que contribui para a formação de SnO₂ sob o TiO₂. Na cinética de degradação do corante, a amostra produzida a partir do MPP exibiu uma melhora significativa em relação ao TiO₂ puro usado como referência.

3 METODOLOGIA

Nesta seção, os principais materiais e instrumentos utilizados para a elaboração do estudo de degradação do corante têxtil RB5 foram expostos, bem como as técnicas utilizadas para a preparação dos catalisadores e suas caracterizações.

3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

A síntese dos catalisadores α -Fe₂O₃/TiO₂ através do método Pechini modificado foi feita seguindo uma rota experimental com razão de ácido cítrico/cátion metálico de 3:1, objetivando duas composições mássicas distintas: 60:40 e 80:20 (%) de α -Fe₂O₃:TiO₂. Os sais precursores utilizados foram o tetraisopropóxido de titânio (Ti(OCH(CH₃)₂)₄, 98%, Merck, Alemanha), como fonte de cátions de titânio (Ti⁴⁺), e sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O, Química Moderna, Brasil), como fonte de cátions de ferro (Fe²⁺). Foi utilizado como álcool polihidróxido, o etilenoglicol (C₂H₆O₂, Química Moderna, Brasil), e como ácido policarboxílico, o ácido cítrico monohidratado (C₆H₈O₇.H₂O, Vetec, Brasil).

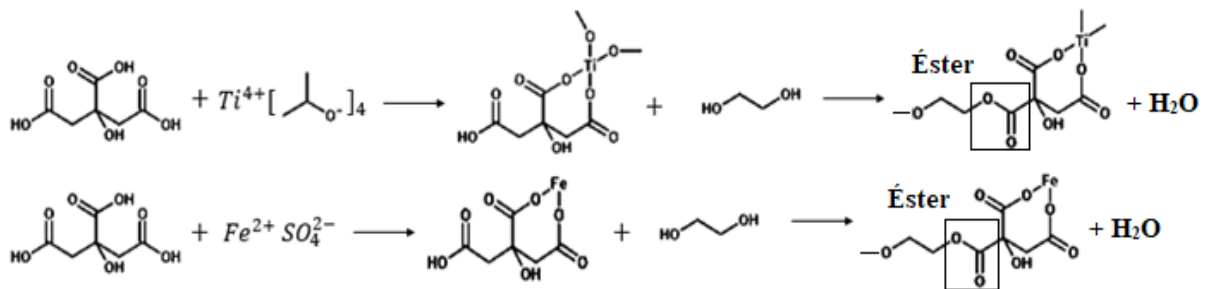
Foram preparadas soluções de ácido cítrico e dos sais metálicos em 600 mL de água destilada. A fim de obter a proporção mássica 60:40 (%) de α -Fe₂O₃:TiO₂, foram dissolvidos, para a solução de citrato de ferro, 62,6 g de sulfato ferroso e 129,9 g de ácido cítrico e para a solução de citrato de titânio, foram dissolvidos 86,6 g de ácido cítrico e adicionado, lentamente, 45,8 mL de tetraisopropóxido de titânio

A fim de obter a proporção mássica 80:20 (%) de α -Fe₂O₃:TiO₂, foram dissolvidos, para a solução de citrato de ferro, 83,6 g de sulfato ferroso e 173,2 g de ácido cítrico e para a solução de citrato de titânio, foram dissolvidos 43,3 g de ácido cítrico e, aos poucos, adicionado 22,9 mL de tetraisopropóxido de titânio. As soluções foram mantidas sob aquecimento, entre 70 e 80 °C, e agitação vigorosa, para a formação dos citratos metálicos.

Após 12 h de agitação, para cada proporção mássica definida, as duas soluções (citrato de ferro e citrato de titânio) foram misturadas em um único béquer para formação do citrato de ferro e titânio, tendo sido mantida a agitação e o controle de temperatura por mais 12 h. Dessa forma, a formação dos quelatos metálicos ocorreu em um total de 24 h, em sistema parcialmente fechado com vidro de relógio.

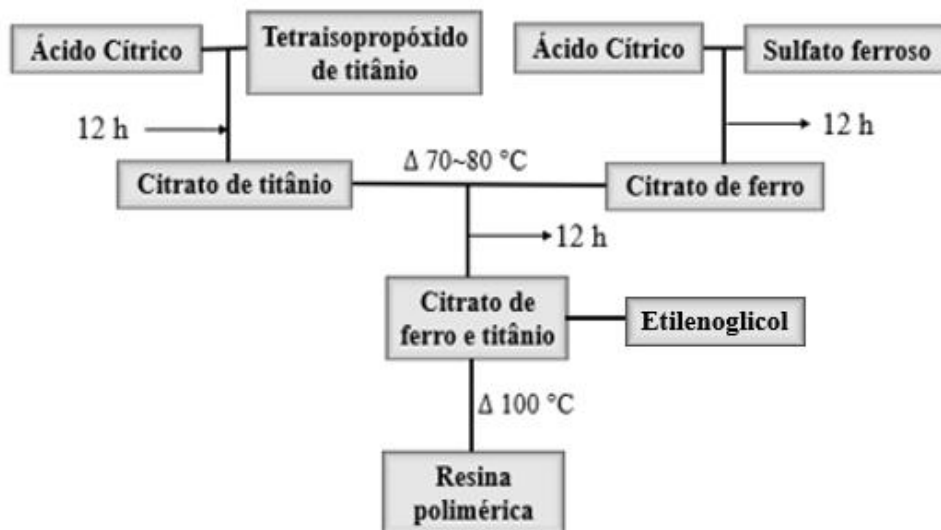
Após a formação dos quelatos metálicos de ferro e titânio, o etilenoglicol foi adicionado lentamente, na razão mássica 40:60 (%) em relação ao ácido cítrico. A temperatura da reação foi então elevada até 100 °C, com finalidade de evaporar a água e obter a resina polimérica. A Figura 6 ilustra a reação de formação dos citratos metálicos de titânio e ferro, e a posterior adição do agente polimerizante e a Figura 7 esquematiza as etapas do método de síntese Pechini modificado.

Figura 6 – Reações da síntese do método Pechini modificado com sais de titânio e ferro.



Fonte: A Autora (2018).

Figura 7 – Esquema geral do preparo da resina polimérica pelo método Pechini modificado.



Fonte: A Autora (2018).

Seguindo metodologia adotada por Ribeiro *et al.* (2012), a resina polimérica recebeu tratamento térmico através de uma combustão em forno mufla em atmosfera de oxigênio a uma temperatura de 400 °C por 1 h, a 10 °C min⁻¹. O material foi desaglomerado com almofariz e pistilo e peneirado em malha #200 (74 μm), para em seguida ser calcinado nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C por 4 h, a 10 °C min⁻¹, em atmosfera de oxigênio.

Ao total, foram produzidas seis amostras de ferro e titânio. O código das amostras é detalhado na Tabela 1.

Tabela 1 – Codificação das amostras de α -Fe₂O₃/TiO₂ sintetizadas pelo método Pechini modificado.

Proporção mássica (%)	Temperatura de calcinação (°C)	Código da amostra
60:40 α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	500	60Fe/Ti-1
	600	60Fe/Ti-2
	700	60Fe/Ti-3
80:20 α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	500	80Fe/Ti-1
	600	80Fe/Ti-2
	700	80Fe/Ti-3

Fonte: A Autora (2018).

Foram preparadas, também pelo método Pechini, amostras dos óxidos puros, hematita (α -Fe₂O₃) e dióxido de titânio (TiO₂), na qual foram usados unicamente os sais do metal para a síntese do composto isolado, sendo o sulfato ferroso heptahidratado para a síntese da hematita e o tetraisopropóxido de titânio para a síntese do dióxido de titânio. Ambas as amostras foram submetidas à combustão a 400 °C por 1 h (atmosfera de oxigênio, 10 °C min⁻¹), foram desaglomeradas em peneira malha #200 (74 μ m) e calcinadas a 500 °C por 4 h (atmosfera de oxigênio, 10 °C min⁻¹), em forno mufla.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por meio de diversas técnicas. Esta seção apresenta estas técnicas utilizadas, a metodologia de preparo das amostras e os cálculos necessários para a obtenção dos resultados desejados.

3.2.1 Análise térmica

A análise termogravimétrica (TG) e a termogravimetria derivada (DTG) da amostra precursora (resina polimérica após combustão a 400 °C h⁻¹) foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Limpas (LATECLIM) da Universidade Federal de Pernambuco em equipamento

Perkin Elmer STA 6000, sob fluxo de ar sintético de 20 mL min⁻¹. Aproximadamente 50 mg da amostra foi aquecida até 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, a fim de identificar os eventos consequentes da decomposição térmica da amostra.

3.2.2 Fluorescência de raios-X

A análise de fluorescência de raios-X (FRX) foi utilizada para determinação quantitativa da composição química das amostras precursoras e foi realizada no Laboratório de Ensaio de Materiais e Estruturas (LABEME) da Universidade Federal da Paraíba. Foi utilizado o espectrômetro Shimadzu modelo XRF – 1800 operando com corrente de 95 mA e tensão de 40 kV. Os pós das amostras foram prensados a 300 kgf cm⁻² para formação de pastilhas com 1 g.

3.2.3 Difração de raios-X

Como forma de identificar as fases cristalinas presentes, os catalisadores foram caracterizados via difração de raios-X (DRX) com o auxílio de um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD 6000, usando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A taxa de varredura foi de 0,02° min⁻¹ e as medidas foram feitas na faixa entre 5° e 80° (2θ), com corrente 10 mA e voltagem 30 kV. A análise de DRX foi realizada no Laboratório de Ensaio de Materiais e Estruturas (LABEME) da Universidade Federal da Paraíba.

As fases cristalinas dos difratogramas obtidos foram identificadas por *software* específico, por comparação dos picos da amostra com os picos padrões correspondentes a cada fase. Os padrões utilizados para comparação estão reportados na base de dados publicada pelo Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD). A qualidade dessa análise é qualitativa, visto que identifica apenas as possíveis fases presentes nas amostras.

A Lei de Bragg (Equação 12) relaciona o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram de forma proporcional. A distância entre os planos é uma propriedade característica de cada fase cristalina:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (12)$$

sendo, n a ordem de difração, λ o comprimento de onda dos raios X, d a distância entre os planos e θ o ângulo entre o plano de rede e a direção de incidência dos raios.

Outro parâmetro que pode ser investigado a partir dos difratogramas de raios-X é o tamanho de cristalito. A equação de Scherrer (Equação 13) possibilita o cálculo do tamanho do cristalito (SCHERRER, 1918):

$$TC = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (13)$$

em que 0,9 é um fator de correção que depende da forma do cristalito. Ao desconhecer a sua forma, adota-se o valor 0,9 que corresponde a um formato esférico. TC é o tamanho médio do cristalito e β é um fator que relaciona a largura à meia altura ($FWHM_{amostra}$) do pico difratado da amostra.

3.2.4 Espectroscopia no infravermelho

A fim de detectar os grupos funcionais existentes na superfície das amostras, a técnica de espectroscopia no infravermelho médio foi empregada. A análise foi feita em espectrômetro Shimadzu IR-Prestige 21. As amostras foram dispersadas em KBr numa concentração de aproximadamente 1% em massa e foram prensadas hidraulicamente com 6 toneladas para a obtenção das pastilhas. Os espectros de absorção foram obtidos na faixa de 400–4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . A análise de Infravermelho foi realizada no Núcleo de Pesquisa e Extensão Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) da Universidade Federal da Paraíba.

3.2.5 Análise textural

Análise textural foi feita com a fim de determinar a área superficial específica e avaliar a estrutura porosa das amostras. Para isso, foi utilizado o método de adsorção de nitrogênio (N_2) sobre as amostras usando o modelo matemático desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). Para obtenção das isotermas de adsorção foi utilizado N_2 a -196°C (77 K), na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,01 e 0,98 com 18 pontos para adsorção e entre 0,98 e 0,10 com 10 pontos para dessorção. O volume e o tamanho dos poros foram determinados de acordo com o método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH). O equipamento utilizado nessa análise foi o

microporosímetro ASAP 2020 da Micrometritics do Laboratório de Carvão Ativado (LCA) da Universidade Federal da Paraíba.

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise de espectroscopia energia dispersiva (EDS) foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais, localizado na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, e tiveram a finalidade de observar a estrutura morfológica das partículas e identificar a composição química das amostras. A análise consistiu na deposição das amostras em uma superfície de alumínio aderidas por fita de carbono dupla-face e recobertas com ouro. O equipamento utilizado foi um microscópio de varredura eletrônica modelo Auriga da Zeiss com emissor do tipo FEG, operado com feixe de elétrons incidente de 5 kV. Um equipamento de detecção de energia dispersiva de raios-X (EDS) modelo X-Flash Detector 410-M (Bruker) foi acoplado ao MEV e operado com feixe de elétrons incidente de 15 kV.

3.2.7 Espectroscopia de reflectância difusa

Como forma de calcular o *bandgap* das amostras produzidas, foi empregada a análise de espectroscopia de reflectância difusa (ERD) realizada em espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 no Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LABMAQ) da Universidade Federal da Paraíba. Os espectros foram obtidos na região entre 220 e 1400 nm do espectro eletromagnético e as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando como amostra de referência para as medidas de reflectância o sulfato de bário (BaSO_4).

O *bandgap* das amostras foi calculado pelo gráfico de Tauc, que relaciona o coeficiente de absorção calculado pela função de Kubella-Munk com a densidade de absorção óptica da energia de transição. A energia de absorção é calculada de acordo com a teoria da quantização da energia fundamentada por Max Planck, que afirma que a energia de um fóton é dada pela Equação 14:

$$E = h\nu \tag{14}$$

em que h é a constante de Planck ($4,14 \cdot 10^{-15}$ eV.s) e ν é a frequência (s^{-1}). Sabendo que a frequência é dada pela velocidade da luz ($3,00 \cdot 10^{17}$ nm s^{-1}), c , dividida pelo comprimento de onda, λ , tem-se a Equação 15.

$$E \text{ (eV)} = h \frac{c}{\lambda} \cong \frac{1240 \text{ (eV.nm)}}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (15)$$

A partir dos espectros de absorção na região do UV-visível, é possível identificar o coeficiente de absorção do material por meio da medição da reflectância difusa usando a função de Kubella-Munk, sendo ela diretamente proporcional ao coeficiente de absorção α . A função é dada pela Equação 16:

$$F(R) = \alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (16)$$

Dessa forma, utilizando o método de Wood & Tauc (1972), é possível calcular a energia de *bandgap* de um óxido semiconductor, relacionando a energia de fótons com o coeficiente de absorção da maneira exposta na Equação 17:

$$\alpha(h\nu) = A \cdot (h\nu - E_{gap})^n \quad (17)$$

Em que A é a constante relacionada ao estado de densidade eletrônica do material e n pode ser $1/2$, 2, $3/2$ e 3, dependendo da sua natureza de transição eletrônica. No caso de um material composto de óxidos de ferro e titânio, sua natureza de transição eletrônica se relaciona a uma transição permitida indireta, onde $n = 2$ (WU; WANG, 2011; LARUMBE; MONGE; GÓMEZ-POLO, 2015). O valor da E_{gap} do gráfico $(F(R)h\nu)^{1/2}$ versus energia do fóton $h\nu$ é dado pela extrapolação da região linear da curva no eixo das abcissas.

3.2.8 Ponto de carga zero

Para determinação do ponto de carga zero (PZC) dos catalisadores foi empregada a metodologia descrita por Regalbutto e Robles (2004). Foi preparado um litro de uma solução aquosa de NaCl 0,1 M, a qual foi dividida em 12 erlenmeyers, com 50 mL da solução em cada erlenmeyer. As soluções tiveram o pH ajustado, variando de 1 a 12, com soluções de HCl (0,1

M) e NaOH (0,1 M). Foram adicionados 50 mg dos catalisadores em cada solução. Esse sistema foi deixado por 24 h em mesa agitadora a 200 rpm e temperatura ambiente. Ao final do processo, os valores finais de pH foram medidos e o valor do pH_{PZC} foi calculado a partir da média aritmética dos valores finais de pH que se mantiveram constantes.

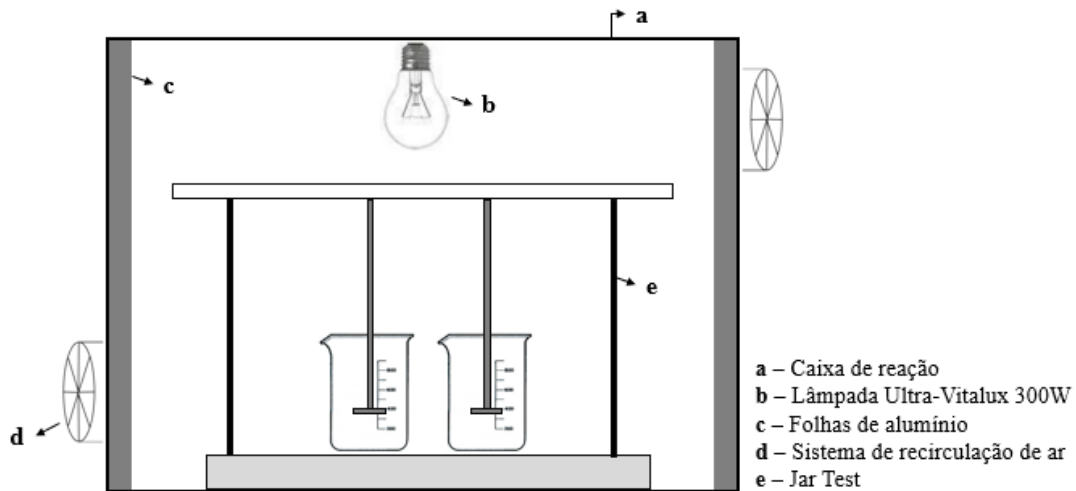
3.3 TESTES PRELIMINARES DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE RB5

Os materiais de ferro e titânio sintetizados tiveram suas eficiências catalíticas avaliadas em testes de fotodegradação do corante têxtil comercial Preto Reativo 5 (RB5) fornecido pela empresa DyStar (Brasil). Os reagentes usados nos ensaios incluem: peróxido de hidrogênio (30%, Química Moderna, Brasil), ácido sulfúrico (H_2SO_4) (98%, Química Moderna, Brasil) e hidróxido de sódio (NaOH) ($\geq 99\%$, Merck, Alemanha) para regular o pH das soluções.

Os testes fotocatalíticos foram realizados no Laboratório de Catálise Ambiental (LACAM) da Universidade Federal da Paraíba. As reações ocorreram em batelada, em béqueres de vidro de 300 mL, utilizando equipamento Jar Test (Alfakit, modelo 403) para agitação mecânica da solução aquosa.

Para simular a luz solar, uma lâmpada de tungstênio de alta pressão (Ultra-Vitalux 300 W, Osram), emitindo radiação na faixa do UV ao visível ($280 \text{ nm} \leq \lambda \leq 780 \text{ nm}$), foi acoplada à parte superior de uma caixa de reação com interior coberto por folhas de alumínio, para melhor aproveitamento da radiação emitida, e com sistema de recirculação de ar, para manter a temperatura interna próxima à ambiente. Em determinados intervalos de tempo, alíquotas de 4 mL foram coletadas e as fases foram separadas por meio de centrifugação a 4000 rpm por 10 min (centrífuga digital microprocessada, Spinplus). A medida da concentração do RB5 foi feita através da leitura do comprimento de onda máximo em 595 nm utilizando espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV-1280) utilizando curva analítica previamente determinada para o corante (APÊNDICE A). O esquema do sistema reacional é representado na Figura 8.

Figura 8 – Esquema do sistema reacional para fotodegradação do corante RB5.



Fonte: A Autora (2018).

Os ensaios preliminares foram realizados a fim de definir o catalisador e o POA a ser aplicado nos testes seguintes do trabalho. Neste caso, os catalisadores sintetizados foram avaliados para degradação do corante RB5, 50 mg L^{-1} , em dois processos fotocatalíticos: fotocatalise heterogênea (realizada na ausência de H_2O_2) e foto-Fenton heterogêneo, em 240 min de reação.

Para avaliar o processo de fotocatalise heterogênea, foram utilizados 1 g L^{-1} de catalisador, pH 3 e vazão de ar inserido no meio reacional de $0,5 \text{ L min}^{-1}$, já para o processo de foto-Fenton heterogêneo, foram utilizados $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador, pH 3, vazão de ar inserido de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ e $6,5 \text{ mM}$ de H_2O_2 . A faixa desses parâmetros foi escolhida com base em trabalhos da literatura, que utilizaram valores similares de pH, concentração de catalisador, concentração de poluente orgânico e concentração de peróxido de hidrogênio (WANG *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2017; DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2018; MIAO *et al.*, 2018).

3.4 PLANEJAMENTO FATORIAL

Com o melhor desempenho obtido nos testes preliminares, em relação ao catalisador e ao processo fotocatalítico, foram escolhidos o POA e o catalisador para o estudo com planejamento fatorial experimental. Nesse trabalho, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central. As variáveis independentes estudadas em dois níveis diferentes, correspondendo ao nível (-) e (+), foram: concentração inicial de H_2O_2 (12 e 36 mM), concentração de catalisador ($0,4$ e $1,2 \text{ g L}^{-1}$) e concentração inicial do corante RB5

(10 e 50 mg L⁻¹). Os pontos centrais (0) foram de 24 mM para concentração de H₂O₂, 0,8 g L⁻¹ para a concentração de catalisador e 30 mg L⁻¹ para a concentração inicial de RB5. As demais condições da reação foram mantidas constantes, temperatura ambiente aproximadamente 30 °C, pH inicial da solução 2,5, vazão de ar inserida no sistema 0,5 L min⁻¹ e tempo de reação de 240 min.

Condições de reação similares às condições aplicadas neste trabalho também podem ser encontradas em trabalhos da literatura. Belayachi *et al.* (2015) reportaram a síntese de TiO₂ imobilizado em carvão ativado para degradação de RB5 em solução de 50 mg L⁻¹ através de fotocatalise heterogênea com concentração de catalisador de 2 g L⁻¹ e pH inicial da solução igual a 2 sob radiação UV. Wang *et al.* (2016) observaram elevada eficiência de degradação do corante RB5 (98,02%) de uma solução 50 mg L⁻¹ utilizando processo Fenton heterogêneo, com catalisador de ferro e manganês suportado em γ -Al₂O₃, em pH 3, com concentração de peróxido de 7 mM e concentração de catalisador de 2,5 g L⁻¹. Miao *et al.* (2018) utilizaram concentração de catalisador (α -FeOOH) de 1 g L⁻¹, concentração inicial de H₂O₂ de 10 mM, em pH 3 e controle de temperatura em 30 °C, para degradar uma solução de 70 mg L⁻¹ de Alaranjado de Metila sob luz UV e obtiveram 100% de eficiência de degradação em 120 min de reação.

O sistema com a solução do corante e o catalisador foi mantido inicialmente em agitação no escuro por 30 min, a fim de atingir o equilíbrio adsorção-dessorção, para em seguida, a luz ser ligada, o ar ser injetado e o peróxido de hidrogênio ser adicionado. A matriz que representa o planejamento está apresentada na Tabela 2. O planejamento fatorial 2³ foi gerado por um *software* específico para este fim.

Tabela 2 – Matriz de experimentos referente ao planejamento 2^3 com triplicada no ponto central.

Experimento	[H ₂ O ₂] (mM)	[Catalisador] (g L ⁻¹)	[RB5] (mg L ⁻¹)
1	–	–	–
2	+	–	–
3	–	+	–
4	+	+	–
5	–	–	+
6	+	–	+
7	–	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Fonte: A Autora (2018).

As variáveis independentes foram codificadas de acordo com a Equação 18, utilizando as condições experimentais descritas anteriormente.

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{A/2} \quad (18)$$

em que x_i corresponde ao valor da variável codificado (+1 ou –1), x_i ao nível máximo ou mínimo da variável, x_{i0} ao valor médio entre os níveis e A à amplitude da variação entre os níveis.

A variável dependente utilizada como resposta para a avaliação da eficiência do processo foi a eficiência de degradação do corantes, quantificada por leitura em espectrofotometria na região do UV-visível.

3.5 CINÉTICA DA REAÇÃO

O estudo da cinética de uma reação é fundamental para a investigação do mecanismo de funcionamento de um catalisador, para determinação da etapa limitante de uma reação e, conseqüentemente, para obtenção da sua lei de velocidade, requisito básico para o projeto de qualquer sistema de reação.

Existem diversos métodos para obtenção e análise de dados cinéticos que se adequam a determinado tipo de reação e ao sistema utilizado, como o método diferencial, o método integral, o método das velocidades iniciais, o método das meias-vidas, análise dos mínimos quadrados, entre outros. (FOGLER, 2002)

A avaliação cinética dos experimentos foi feita com o catalisador de melhor desempenho selecionado nas etapas preliminares, variando os seguintes parâmetros da solução aquosa, de acordo com o que foi observado no planejamento fatorial, em 120 min de reação: concentração de RB5 (5; 10; 15; 20; 30 e 50 mg L⁻¹), a concentração de catalisador (0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,2 g L⁻¹) e a concentração de H₂O₂ (1, 3, 6, 12, 18, 24 e 36 mM).

O método cinético aplicado foi o método das velocidades iniciais, que é utilizado quando existem reações reversíveis no meio. Para a elaboração do método, diversos experimentos são feitos variando apenas a concentração de um único reagente e mantendo os outros fixos (OLIVEIRA; FARIAS, 2010). As velocidades iniciais do consumo de um determinado reagente A, $-r_{A0}$ (mg L⁻¹min⁻¹), são determinadas a partir da diferença dos perfis de conversão do reagente em função do tempo, extrapolando até o tempo zero (Equação 19). A Equação 20 apresenta uma lei de velocidade genérica. Aplicando o logaritmo natural (dos dois lados da equação), pode-se determinar a ordem da reação (α) e o valor da constante cinética k , pelo método da velocidade inicial.

$$-r_{A0} = \frac{(C_{A,t} - C_{A,0})}{(t_t - t_0)} \quad (19)$$

$$-r_{A0} = kC_{A0}^\alpha \quad (20)$$

O modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) é bastante utilizado para explicar a cinética de reações catalíticas heterogêneas. A premissa desse modelo é que ocorre a adsorção dos reagentes (e produtos), na superfície do catalisador, para uma posterior reação superficial, que normalmente, é tida como a etapa lenta do processo (KUMAR; PORKODI; ROCHA, 2008). Uma equação algébrica que descreve o modelo de L-H está apresentada na Equação 21:

$$-r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{KC+1} \quad (21)$$

k_r é a constante de velocidade da reação, K (L mg^{-1}) é a constante de equilíbrio de adsorção do substrato na superfície do catalisador e C (mg L^{-1}) é a concentração de substrato em qualquer tempo.

Para baixas concentrações do contaminante, essa equação pode ser simplificada para uma equação de pseudoprimeira ordem, como visto na Equação 22:

$$-r = -\frac{dC}{dt} \cong k_{ap}C \quad (22)$$

k_{ap} (min^{-1}) é a constante cinética aparente da reação de pseudoprimeira ordem.

A fim de propor um mecanismo simplificado para a reação, foi avaliado desempenho do catalisador em diferentes processos: adsorção (ausência de luz, de H_2O_2 e de O_2), Fenton heterogêneo (ausência de luz), na ausência de O_2 (aceptor do elétron fotogerado), na ausência de catalisador (luz/ H_2O_2) e na ausência de H_2O_2 (fotocatálise heterogênea).

A melhor condição de reação para o catalisador preparado foi comparada com a eficiência de remoção dos óxidos puros sintetizados pelo mesmo método, com a finalidade de confirmar se os óxidos acoplados apresentam melhor desempenho em relação aos óxidos puros. Para observar as espécies reativas no meio, foram os adicionados sequestrantes EDTA 0,1 M (sequestra a lacuna h^+) e isopropanol 0,1 M (sequestra radical hidroxila), seguindo metodologia descrita por Fei *et al.* (2017).

3.6 REUSO DO CATALISADOR

A estabilidade química do catalisador foi avaliada através de testes de reuso. Para esses ensaios, ao final do primeiro ciclo de reação, o catalisador foi recuperado por filtração em papel de filtro analítico (22 μm) e lavado diversas vezes com água destilada para remoção da matéria orgânica remanescente. Em seguida, o catalisador foi seco em estufa (Solab SL-100) a 105°C por 12 h. Os ciclos seguintes foram feitos sob as mesmas condições de reação iniciais, para tanto, foi necessário o ajuste dos parâmetros em função da massa de catalisador que foi coletada ao fim de cada ciclo.

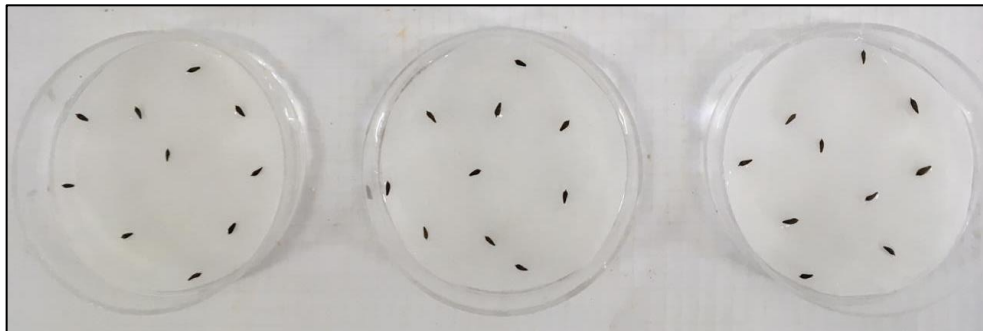
3.7 TESTE DE TOXICIDADE

A metodologia aplicada para a análise da toxicidade da solução de RB5 após o processo de tratamento foto-Fenton heterogêneo foi adaptada de Sobrero e Ronco (2004), utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*) como organismo biológico para avaliar os efeitos fitotóxicos dos poluentes no período de germinação e nos primeiros dias de crescimento da plântula. As sementes de alface foram do tipo alface crespa, adquiridas comercialmente, com as seguintes características: germinação 92%, pureza 99%.

Foi avaliada a toxicidade do efluente de RB5 tratado utilizando a melhor condição obtida pelo planejamento fatorial. Após 240 min de reação, a suspensão foi centrifugada (4000 rpm, 10 min) e o efluente tratado foi separado do catalisador. Foram preparadas soluções com diferentes percentuais do efluente de RB5 tratado: 100%, 50%, 25%, 12%, 6%, 3% e 1,5%. Para análise de sensibilidade das sementes, foi também avaliado o controle negativo (água destilada).

Para a realização do bioensaio, discos de papel de filtro qualitativo (Unifil), usados como meio de suporte, foram colocados em placas de Petri (diâmetro 60 mm × altura 15 mm), previamente lavadas e identificadas com a porcentagem da solução tratada a ser estudada. O papel de filtro foi saturado com 2 mL das soluções do efluente tratado, evitando a formação de bolhas de ar. Em seguida, 10 sementes de alface foram uniformemente distribuídas em cada placa. As placas foram fechadas, vedadas com filme plástico para evitar a perda de umidade e armazenadas em uma câmara escura onde a temperatura foi mantida a 22 ± 2 °C, por 120 h (5 dias). O teste foi realizado em triplicata, totalizando 30 sementes por solução. A Figura 9 representa o experimento preparado.

Figura 9 – Preparação das placas Petri para o teste de fitotoxicidade.



Fonte: A Autora (2018).

Ao final do período de 5 dias, foi avaliada a porcentagem de germinação das sementes e de inibição do crescimento das raízes das plantas por meio das respostas: inibição do crescimento relativo (ICR) (Equação 23), porcentagem de germinação (AG) (Equação 24) e índice de germinação (IG) (Equação 25) (YOUNG *et al.*, 2012):

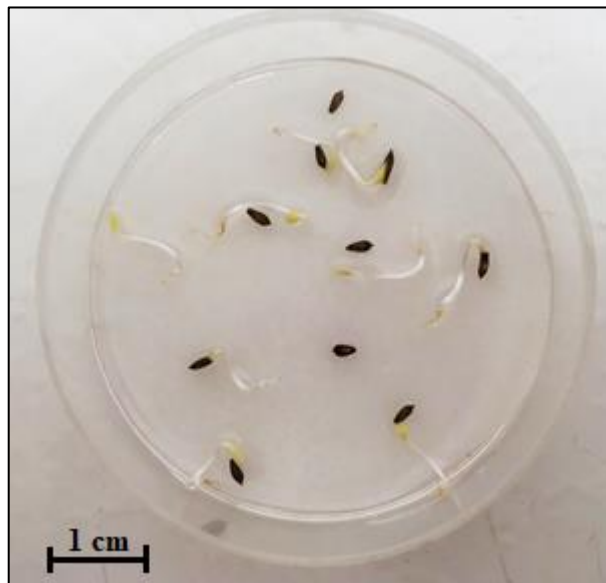
$$ICR (\%) = \frac{L_{germ}}{L_{(0)}} \cdot 100 \quad (23)$$

$$AG (\%) = \frac{N_{germ}}{N_{t.sem}} \cdot 100 \quad (24)$$

$$IG (\%) = \frac{N_{germ}}{N_{(0)}} \cdot \frac{L_{germ}}{L_{(0)}} 100 \quad (25)$$

Sendo $L_{(0)}$ o comprimento médio da planta no controle negativo, L_{germ} o comprimento médio da planta na solução, $N_{(0)}$ o número de sementes germinadas no controle, N_{germ} o número de sementes germinadas na solução. O comprimento médio das plantas foi feito a partir do hipocótilo até o fim da radícula, usando régua graduada em 1 mm. A Figura 10 apresenta as sementes germinadas e o crescimento das plantas.

Figura 10 – Germinação das sementes e crescimento das plântulas da placa com 12% de efluente.



Fonte: A autora (2018).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção foram apresentados e discutidos os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização de todos os catalisadores sintetizados, pelo estudo feito através de planejamento experimental e pela cinética de degradação do corante têxtil RB5.

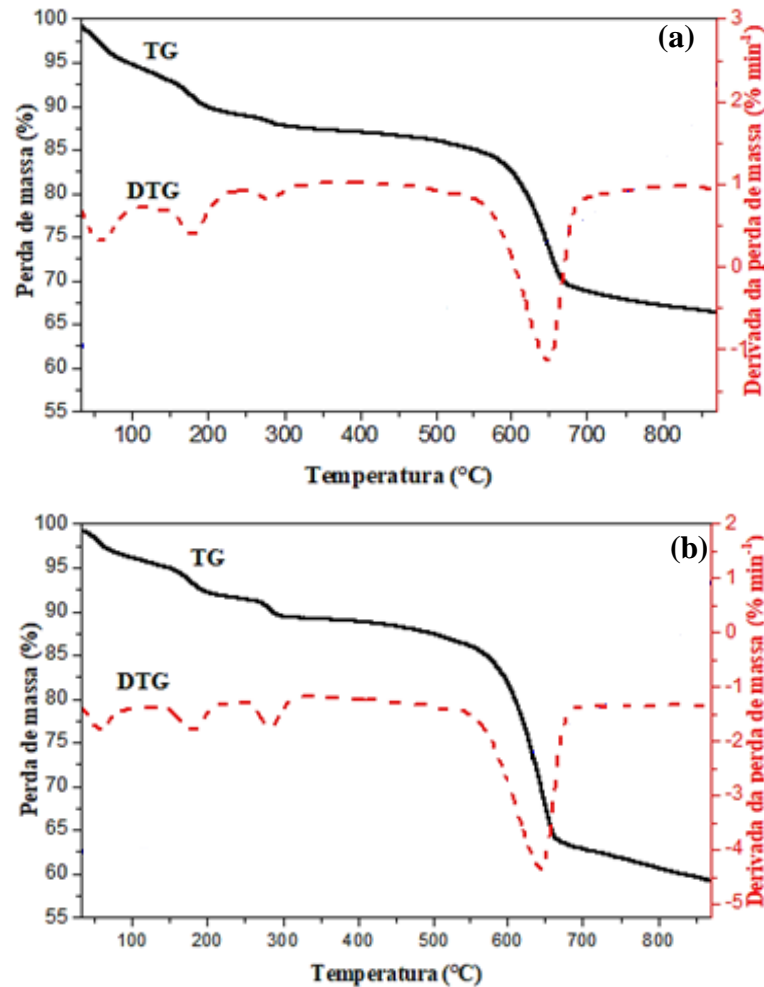
4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

As técnicas de caracterização dos catalisadores permitem um entendimento mais profundo e detalhado do material de interesse e de como ele atua no mecanismo de reação de degradação do poluente orgânico. Os resultados obtidos por meio destas técnicas foram apresentados nesta seção.

4.1.1 Análise térmica

A análise de decomposição térmica dos materiais precursores (resina polimérica que sofreu combustão a 400 °C por 1 h) pode ser observada na Figura 11 (a) e (b).

Figura 11 – Curvas de TG e DTG das amostras precursoras (a) 60Fe/Ti e (b) 80Fe/Ti.

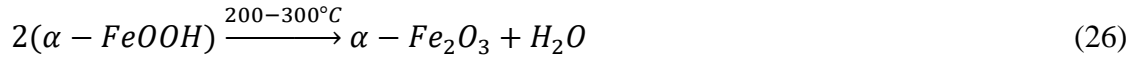


Fonte: A Autora (2018).

Observa-se a partir das curvas de TG e DTG que as amostras 60Fe/Ti e 80Fe/Ti exibiram quatro eventos bastante similares de perda de massa. O primeiro evento nas curvas TG ocorreu na faixa de temperatura entre 30 e 100 °C, com 3,6% de perda de massa para amostra 60Fe/Ti e 2,5% para amostra 80Fe/Ti, com pico máximo de perda de massa, nas curvas DTG, em 55 °C, referente à saída da água fisicamente adsorvida no material. O segundo evento ocorreu na faixa de aproximadamente 100 a 200 °C, no qual se observa perda de massa de 5,8% para amostra 60Fe/Ti e 4,5% para amostra 80Fe/Ti, correspondente também a perda de água das amostras, com pico na curva DTG em 177 °C, conforme descrito por Wu e Wang (2011).

Entre aproximadamente 200 e 320 °C, a decomposição térmica das amostras (2,3% de perda de massa na amostra 60Fe/Ti e 3,0% de perda de massa na amostra 80Fe/Ti) pode estar associada à saída da matéria orgânica, remanescentes da síntese dos catalisadores, como também observado por Wu e Wang (2011). Esse evento também pode estar relacionado, de acordo com Cornell e Schwertmann (2003), com a formação de hematita (Equação 26), a partir

de goetita, com pico máximo perda de massa em 280 °C na curva DTG, para as duas amostras, tendo sido mais evidente na amostra 80Fe/Ti.



É importante observar que não há perda de massa significativa entre 400 e 500 °C, tanto na amostra 60Fe/Ti, quanto na amostra 80Fe/Ti, ou seja, amostras calcinadas a 500 °C não diferem em grande proporção das amostras precursoras à calcinação (resina polimérica carbonizada a 400 °C). A maior perda de massa dos materiais se encontra entre as temperaturas de 500 e 670 °C, relacionado a acentuados picos na curva DTG, em 648 °C, para amostra 60Fe/Ti (com 16,6% de perda de massa), e em 643 °C, para amostra 80Fe/Ti (com perda de massa de 23,7%). De acordo com Nadar *et al.* (2018), esses picos podem estar associados à oxidação de grupos organometálicos, como a forma titânio oxissulfato (TiOSO₄), que ocorre quando há titânio na presença de grupos sulfatos. A decomposição desse composto produz TiO₂ e gases SO₂ e O₂, que são liberados do meio (Equação 27).



4.1.2 Fluorescência de raios-X

Os resultados obtidos das análises de fluorescência de raios-X estão apresentados na Tabela 3. Esta análise foi realizada nas amostras da resina polimérica carbonizada precursora à calcinação

Tabela 3 – Composição química dos compostos □-Fe₂O₃/TiO₂ nas proporções mássicas 60:40 e 80:20 (%).

Catalisador	% Fe ₂ O ₃	% Fe	% TiO ₂	% Ti
60Fe/Ti	62,8	44	37,2	22
80Fe/Ti	80,5	57	19,5	11

Fonte: A Autora (2018).

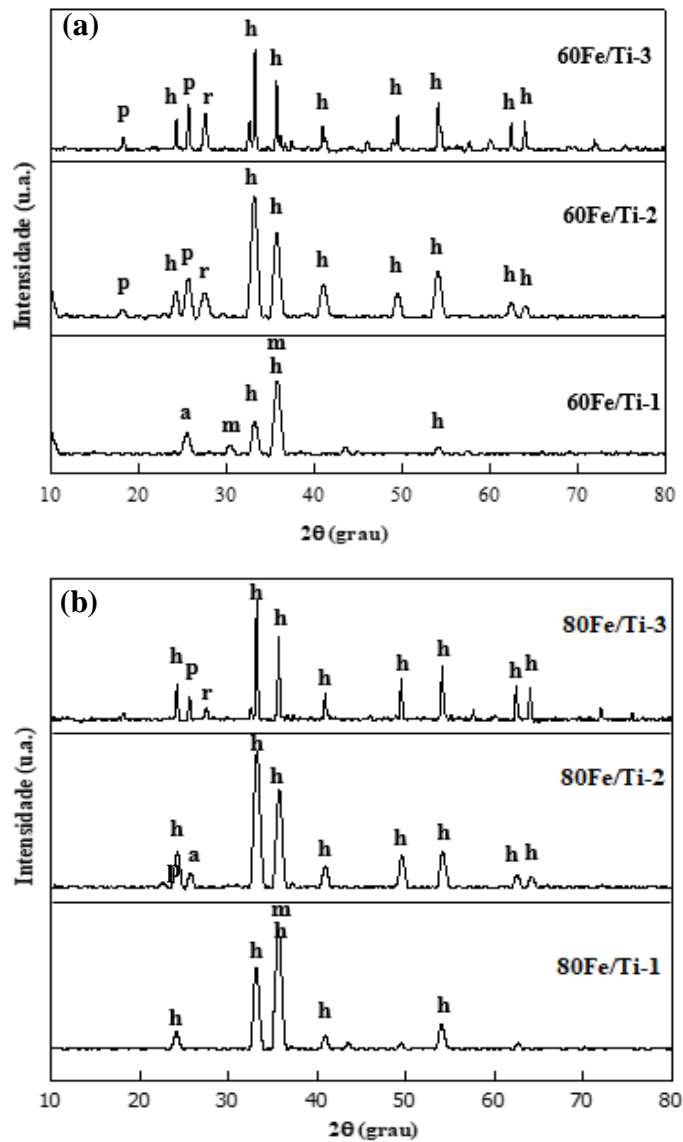
Como observado, pode-se dizer que as proporções mássicas dos compostos analisados se assemelham à proporção teórica estabelecida nos cálculos prévios às suas preparações, sugerindo que a metodologia utilizada para a síntese dos catalisadores foi bem-sucedida nesse critério. Além disso, por meio dessa análise também foi possível obter as proporções mássicas

dos elementos de ferro e titânio nas amostras 60Fe/Ti e 80Fe/Ti, tendo assim a relação Fe/Ti/O em cada amostra.

4.1.3 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X das amostras 60Fe/Ti e 80Fe/Ti, calcinadas em diferentes temperaturas, são apresentados na Figura 12 (a) e (b), respectivamente. Os padrões de difração das fases encontradas podem ser observados no APÊNDICE B.

Figura 12 – Difratogramas de raios-X das amostras (a) 60Fe/Ti e (b) 80Fe/Ti (h: α -Fe₂O₃; m: Fe₃O₄; a: TiO₂ anatase; r: TiO₂ rutilo; p: pseudobroquita Fe₂TiO₅).



Fonte: A Autora (2018).

É possível observar que o aumento da temperatura de calcinação proporcionou a transição de amostras com características amorfas e picos mais largos para amostras com maior cristalinidade e picos mais estreitos. Nas amostras calcinadas a 500 °C, observam-se picos referentes à fase hexagonal da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (ICDD: 01-084-0307) em $2\theta = 33,2^\circ$, $35,7^\circ$ e $54,1^\circ$ para 60Fe/Ti-1, e em $2\theta = 24,1^\circ$, $33,2^\circ$, $35,7^\circ$, $40,9^\circ$ e $54,1^\circ$ para 80Fe/Ti-1. Um pequeno pico em aproximadamente $2\theta = 63^\circ$ na amostra 80Fe/Ti-1 também pode ser atribuído à fase da hematita.

Também nas amostras calcinadas na menor temperatura, foram observados picos da fase cúbica da magnetita (Fe_3O_4) (ICDD: 01-075-0449) em $2\theta = 30,3^\circ$, apenas na amostra 60Fe/Ti-1, e sobreposto com o pico 2θ igual a $35,7^\circ$ da fase da hematita em ambas as amostras. A magnetita é uma fase do óxido de ferro que apresenta estrutura de espinélio invertido e possui tanto a espécie Fe^{2+} como a espécie Fe^{3+} em sua estrutura cristalina. Um pico referente à fase tetragonal anatase do TiO_2 (ICDD: 01-086-1157) foi encontrado em $2\theta = 25,3^\circ$ na amostra 60Fe/Ti-1.

Nas amostras de ambas proporções, calcinadas a 600 °C e 700 °C, observam-se o surgimento de novos picos da fase hexagonal da hematita e picos da fase rutilo tetragonal (ICDD: 00-034-0180), fase mais estável do TiO_2 , com menor atividade fotocatalítica, que surge a partir da transição da fase anatase em temperaturas mais elevadas. Soo *et al.* (2016) observaram que o aumento da concentração de ferro dopante na estrutura do TiO_2 inibiu a transformação da fase anatase para a fase rutilo. O presente trabalho está em concordância com esse resultado, visto que na amostra de maior concentração de ferro calcinada a 600 °C (80Fe/Ti-2) foi encontrado pico referente à fase anatase ($2\theta = 25,3^\circ$), enquanto que na amostra com menor concentração de ferro calcinada à 600 °C (60Fe/Ti-2) não houve indicação desse pico, já tendo havido transição para fase rutilo ($2\theta = 27,4^\circ$).

Os discretos picos observados em $2\theta = 18,1^\circ$ e $25,6^\circ$ em 60Fe/Ti-2 e $2\theta = 25,6^\circ$ em 80Fe/Ti-2 (sobreposto com o pico da fase anatase TiO_2) são característicos da fase mista dos óxidos de ferro e titânio, pseudobroquita (Fe_2TiO_5) (ICDD: 00-003-0374). A formação dessa fase ocorre a partir de um mecanismo de transferência de massa do tipo sólido-sólido, onde o Ti^{4+} se difunde na rede cristalina do Fe_2O_3 (DJURIC *et al.*, 2014). Com o aumento da temperatura de 600 °C para 700 °C, nota-se que essa fase se torna mais presente nas amostras apresentando novos picos nos difratogramas ($2\theta = 32,6^\circ$ para 60Fe/Ti-3 e $2\theta = 18,1^\circ$ e $32,6^\circ$

para 80Fe/Ti-3). De acordo com o observado por Tang et al. (2013), a formação dessa fase mista indica a existência uma camada rica de ferro sobre a superfície do TiO₂.

Os tamanhos de cristalito das amostras foram calculados de acordo com a equação de Scherrer a partir do pico mais cristalino das amostras, localizado em $2\theta = 33,2^\circ$, relativo à fase hematita do óxido de ferro (Tabela 4).

Tabela 4 – Tamanho de cristalitos dos catalisadores calculados pela equação de Scherrer.

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)
60Fe/Ti-1	12,7
60Fe/Ti-2	9,7
60Fe/Ti-3	42,5
80Fe/Ti-1	12,7
80Fe/Ti-2	11,4
80Fe/Ti-3	42,1

Fonte: A Autora (2018).

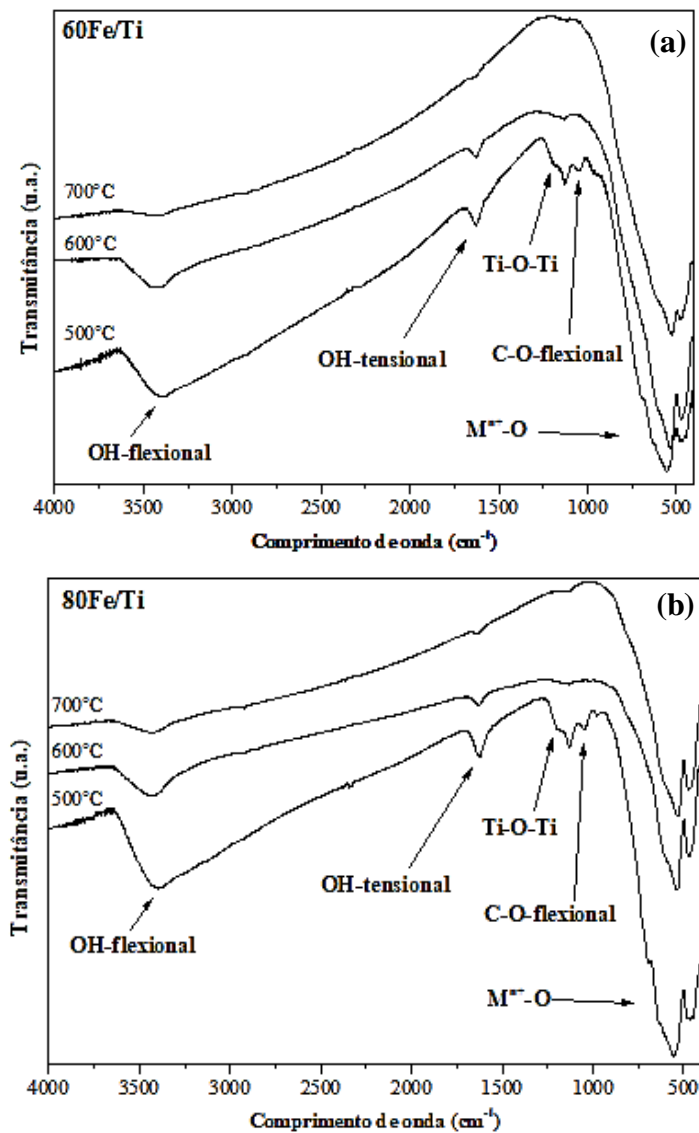
Na Tabela 4, observa-se que o aumento na temperatura de 500 a 700 °C, levou ao crescimento dos cristais, porém a diferença da proporção dos metais nas amostras não ocasionou grandes diferenças nos tamanhos.

4.1.4 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho das amostras 60Fe/Ti e 80Fe/Ti calcinadas em diferentes temperaturas (Figura 13 (a) e (b)) apresentaram comportamento bastante similar e exibiram largas bandas de absorção em 3400 cm^{-1} , características de modo de vibração flexional ν O-H, indicando a presença de grupos hidroxilas (OH⁻) na superfície dos materiais e de água quimissorvida nas amostras. Outra banda relacionada à presença de água ocorre em 1627 cm^{-1} , característica de modo de vibração tensional da água (δ O-H). Porém, nas amostras calcinadas a 500 °C, a presença de hidroxilas superficiais pode estar também associada à presença de matéria orgânica remanescente da síntese dos catalisadores. Como observado por Miranda *et al.* (2014) e Belhadj *et al.* (2017), a presença desses grupos possui grande importância para as reações fotocatalíticas, pois eles podem reagir com as lacunas fotogeradas na superfície do

catalisador, gerando radicais hidroxilas. Observa-se que a intensidade dessas bandas nas amostras diminui com o aumento da temperatura de calcinação, sendo praticamente inexistente nas amostras calcinadas a 700 °C.

Figura 13 – Espectros de infravermelho das amostras calcinadas em diferentes temperaturas (a) 60Fe/Ti e (b) 80Fe/Ti.



Fonte: A Autora (2018).

Nota-se também a presença de bandas de absorção nas amostras 60Fe/Ti-1 e 80Fe/Ti-1, que indicam vibrações de flexão γ C-O relacionadas aos precursores orgânicos utilizados no preparo dos catalisadores, em 1047 cm^{-1} , resultados estes que também foram reportados por Belayachi *et al.* (2015). A presença de matéria orgânica nos catalisadores 60Fe/Ti-1 e 80Fe/Ti-1 concorda com a análise de TG/DTG das amostras, visto que a perda de massa em 500 °C não foi significativa, sugerindo que os precursores orgânicos não foram completamente degradados

em 500 °C. Nas amostras 60Fe/Ti-1 e 80Fe/Ti-1, também foi possível observar bandas absorção em 1200 cm⁻¹, que segundo Ghorai *et al.* (2011), correspondem às vibrações de flexão do Ti-O-Ti. Em todas as amostras, observam-se em 450 e 560 cm⁻¹ bandas de absorção de grande intensidade que, de acordo com Palanisamy *et al.* (2013), são atribuídas às ligações metal-oxigênio (Mⁿ⁺-O), tal como Fe-O e Ti-O.

4.1.5 Análise textural

Tratando-se de catalisadores, propriedades estruturais como área superficial e volume de poros são fundamentais para a eficiência da reação, e elas podem ser observadas a partir de isotermas de adsorção de N₂. Os valores obtidos a partir da caracterização textural dos catalisadores sintetizados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Caracterização textural dos catalisadores determinados pelo método de isotermas de adsorção e dessorção BET.

Catalisador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	D _p (nm)	D _{BET} (nm)	D _{BET} /TC
60Fe/Ti-1	115,57	0,26	7,35	9,83	0,77
60Fe/Ti-2	54,50	0,21	12,05	20,85	2,15
60Fe/Ti-3	12,80	0,11	24,02	88,78	2,10
80Fe/Ti-1	82,53	0,24	10,74	14,47	1,14
80Fe/Ti-2	48,19	0,21	11,75	23,58	2,07
80Fe/Ti-3	55,27	0,17	12,00	42,41	1,01
α-Fe ₂ O ₃ (500 °C)	32,00	0,23	24,62	35,51	1,00
TiO ₂ (500 °C)	17,55	0,07	8,60	75,97	7,34

Fonte: A Autora (2018).

Em que S_{BET} é a área superficial específica calculada pelo método BET, V_p é o volume total de poros obtido pelo método BJH, D_p é o diâmetro de poros obtido pelo método BJH, D_{BET} é o diâmetro de partículas calculado pela equação $D_{BET} = 6/(\rho \cdot S_{BET})$, onde ρ (cm³ g⁻¹) é a massa específica da fase hematita (fase de maior ocorrência em todas as amostras), sendo de 5,28 cm³ g⁻¹ de acordo com a ficha ICDD n° 01-084-0307, e TC é o tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer.

Como esperado, o aumento da temperatura de calcinação de 500 a 700 °C favoreceu a diminuição da área superficial e do volume de poro e aumentou o tamanho de partícula das

amostras. Isso provavelmente ocorre devido ao processo de sinterização das partículas em temperaturas elevadas, que se aglomeram formando partículas de maiores diâmetros. Essa tendência é observada mais claramente para as amostras na proporção mássica $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 60:40 (%) do que para as amostras na proporção 80:20 (%), onde houve um pequeno aumento da área superficial com o aumento da temperatura de 600 para 700 °C.

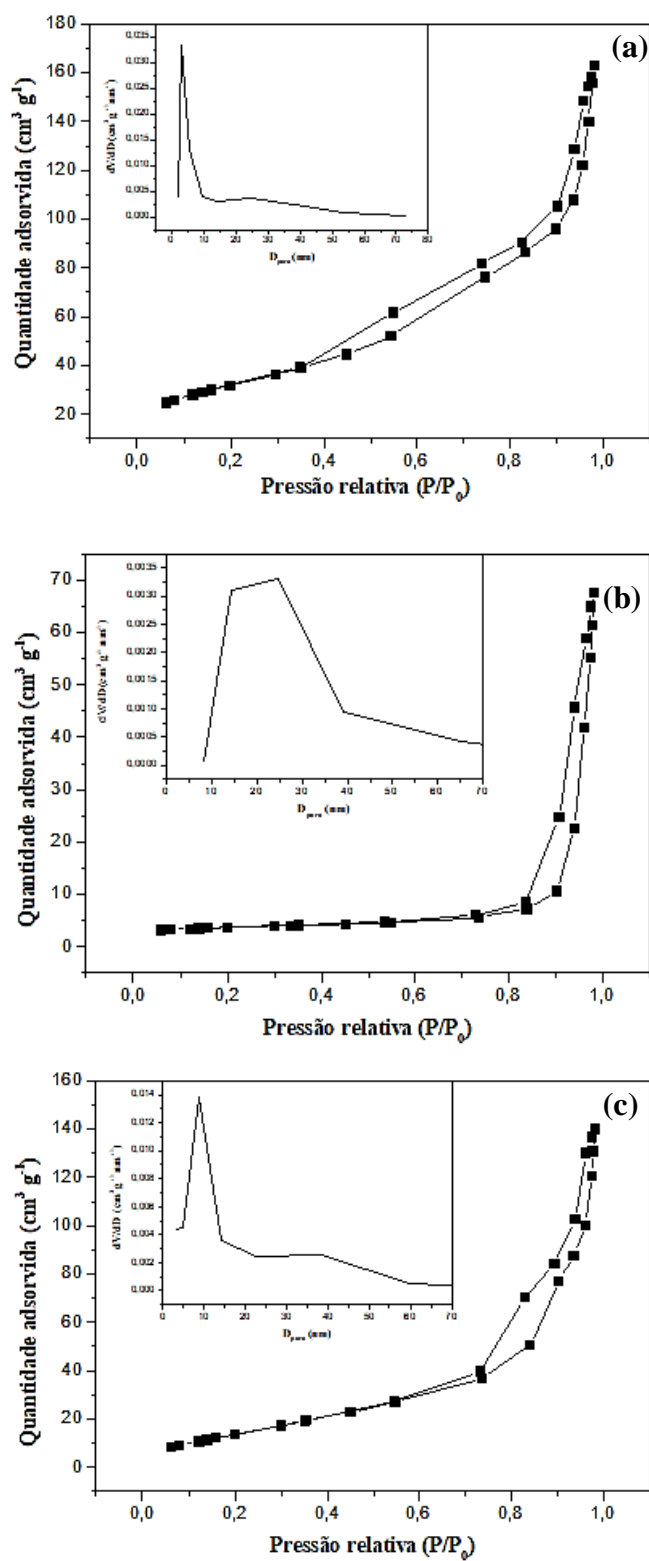
Também foi possível constatar que o aumento na quantidade de titânio levou a um aumento na área superficial específica do catalisador, sendo de $115,57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a amostra 60Fe/Ti-1 e de $82,53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a amostra 80Fe/Ti-1. Esse resultado concorda com o que foi observado por Zhong *et al.* (2012), que reportaram o aumento da área superficial específica da titanomagnetita com o aumento da proporção de titânio das amostras. De acordo com Nassoko *et al.* (2012) e Tang *et al.* (2013), para uma boa eficiência em reações fotocatalíticas, os poros das nanopartículas devem ser acessíveis de tal forma que ocorra a adsorção dos poluentes orgânicos em sua superfície, sendo assim, espera-se que partículas de menores tamanhos, com maiores áreas superficiais e maiores volumes de poros apresentem melhores atividades catalíticas.

As amostras 60Fe/Ti-1 e 80Fe/Ti-1 apresentaram elevadas áreas superficiais específicas em relação aos óxidos puros TiO_2 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calcinados a 500 °C, sugerindo que a união dos metais favoreceu esse aumento. A amostra 60Fe/Ti-3 apresentou área superficial específica bastante inferior em relação aos outros catalisadores.

A relação entre o tamanho de partícula (D_{BET}) e o tamanho de cristalito (TC) é calculada como forma de observar a aglomeração das partículas. Observa-se na Tabela 4.3 que essa razão é próxima a 1 para as amostras 60Fe/Ti-1, 80Fe/Ti-1 e 80Fe/Ti-3, sugerindo que o estado de aglomeração é baixo e que, possivelmente, os sistemas são constituídos por partículas dicristalinas. Já as amostras 60Fe/Ti-2, 60Fe/Ti-3 e 80Fe/Ti-2 possuem $D_{\text{BET}}/\text{TC} > 1$, que de acordo com Costa *et al.* (2007), caracteriza sistemas com estado de aglomeração alto, constituído por nanopartículas policristalinas.

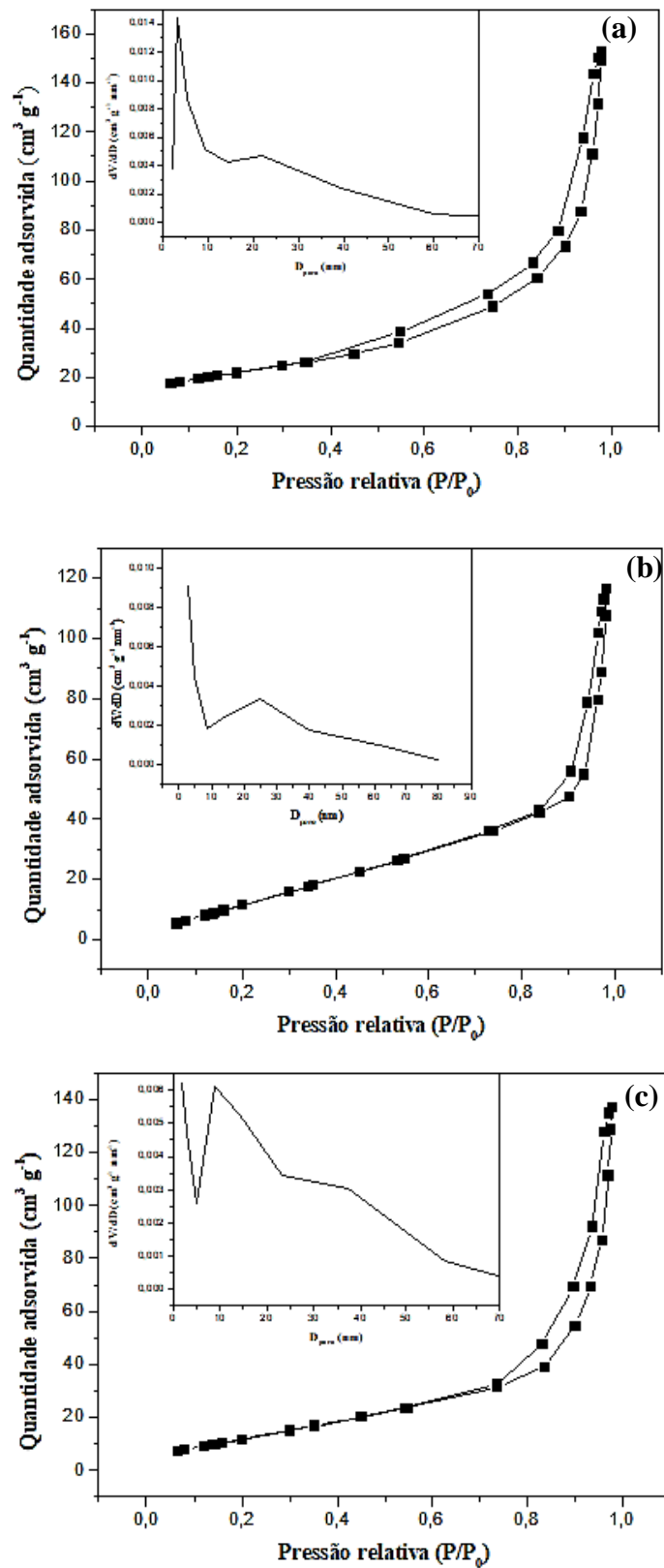
A fim de estudar a porosidade e estrutura dos materiais, as isotermas de fisissorção de N_2 e a distribuição dos poros foram analisadas na Figura 14 para as amostras 60Fe/Ti e Figura 15 para as amostras 80Fe/Ti.

Figura 14 – Isotermas de adsorção e desorção de N_2 e distribuição dos poros dos óxidos (a) 60Fe/Ti-1, (b) 60Fe/Ti-2 e (c) 60Fe/Ti-3.



Fonte: A Autora (2018).

Figura 15 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e distribuição dos poros dos óxidos (a) 80Fe/Ti-1, (b) 80Fe/Ti-2 e (c) 80Fe/Ti-3.



Fonte: A Autora (2018).

Todas as amostras exibem isotermas de adsorção do tipo IV de acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), o que significa que as amostras possuem estrutura mesoporosa, com loop de histerese H3 associado à condensação capilar em poros na forma de fendas. Pode-se observar também que as histereses de dessorção foram pequenas, caracterizando uma porosidade interpartícula ao invés de intrapartícula, o que pode estar associada com a presença de matéria orgânica.

De acordo com Tang *et al.* (2013), as curvas íngremes de adsorção e dessorção sugerem que os poros se distribuem homoganeamente nas amostras. Segundo Liu *et al.* (2011), a estrutura mesoporosa favorece uma rápida difusão dos reagentes e dos produtos na reação catalítica, conseqüentemente aumentando a velocidade da reação.

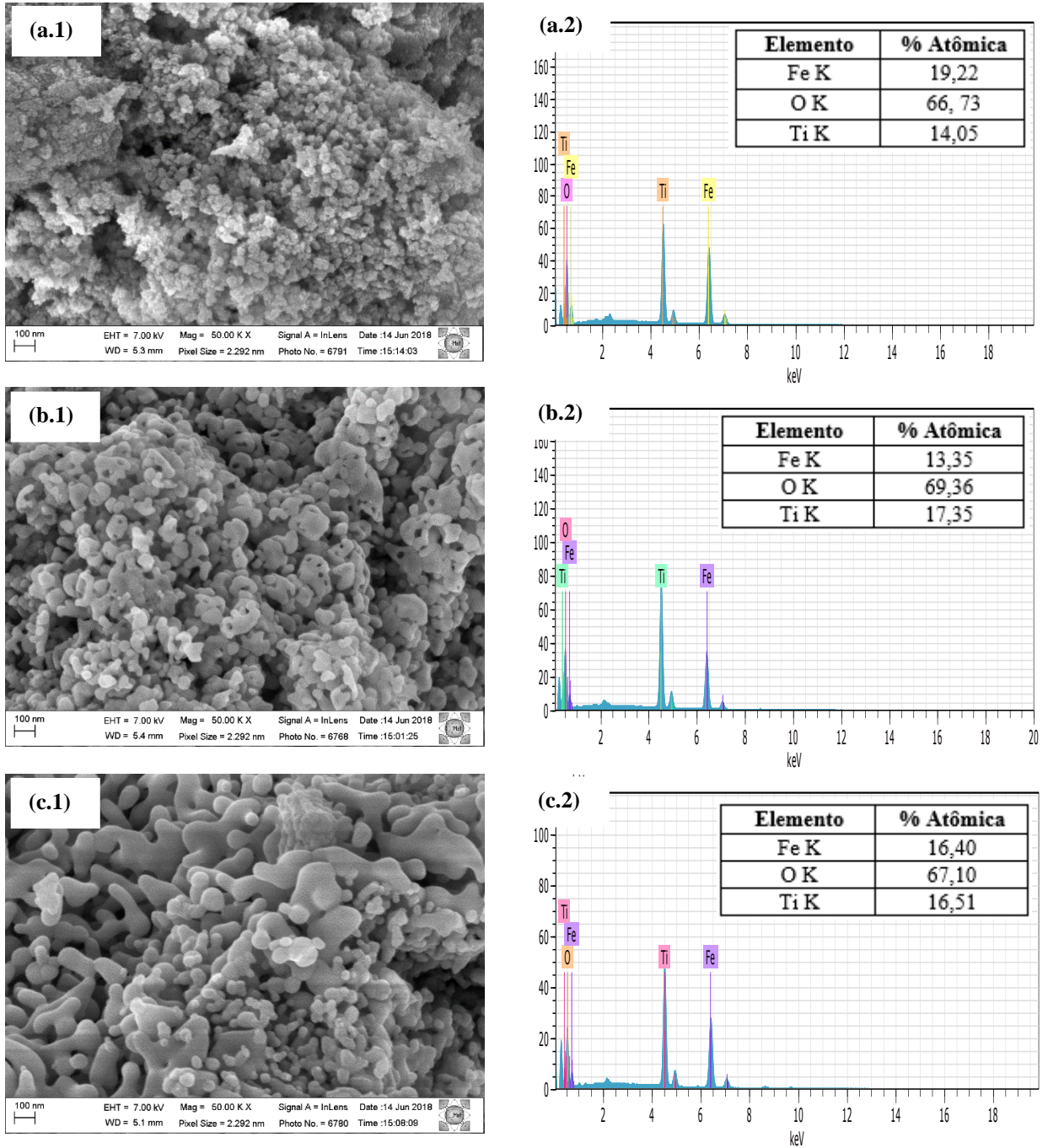
4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva

As imagens obtidas pela análise de MEV das amostras 60Fe/Ti e 80Fe/Ti são apresentadas nas Figuras 16 e 17, respectivamente. Todas as amostras apresentaram estruturas irregulares e uma grande variedade de pequenos aglomerados que se distribuem pelo material de forma não-uniforme. As partículas que compõe o material possuem dimensões nanométricas, formato esférico-hexagonal e crescem em alta densidade com o aumento da temperatura.

Nota-se também que o nível de aglomeração aumenta com o aumento da temperatura de calcinação, o que aumenta o tamanho de partícula e diminui a área superficial do material. Tem-se que as amostras 60Fe/Ti-1 e 80Fe/Ti-1 possuem estado de aglomeração inferior às demais amostras, sendo formadas por uma grande densidade de partículas dispersas e de tamanho reduzido. Esses resultados corroboram os resultados obtidos pela análise textural do material e pela análise de DRX.

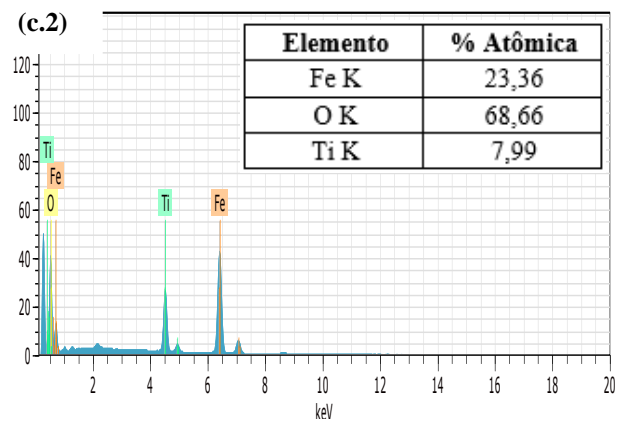
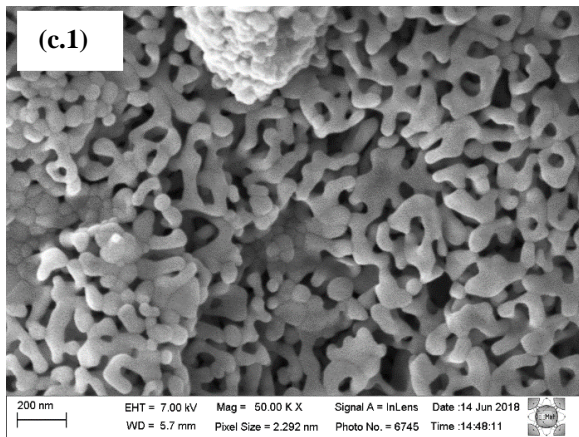
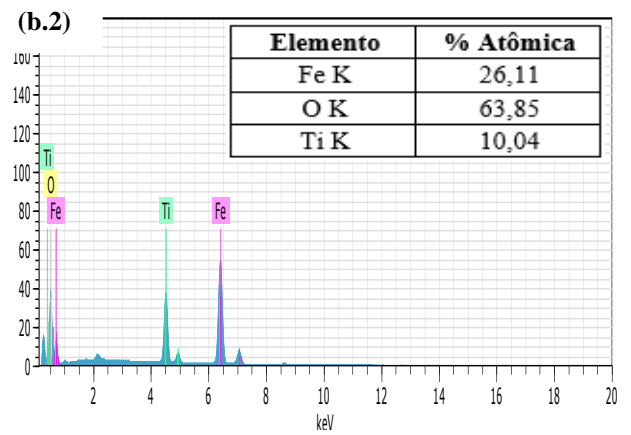
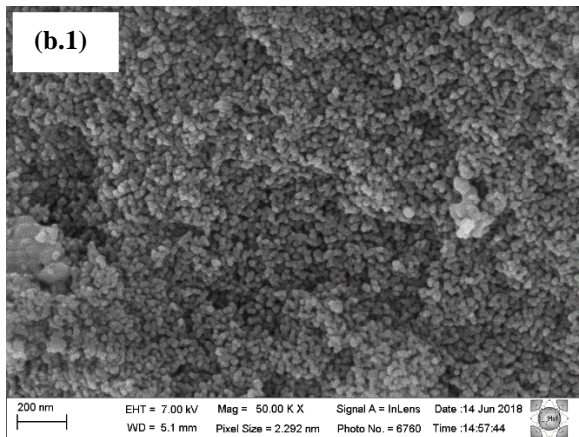
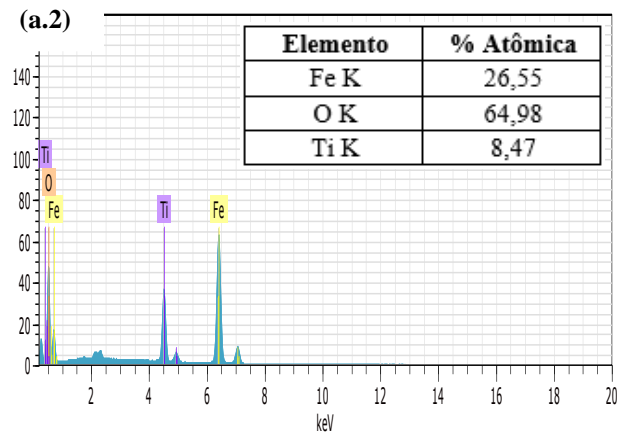
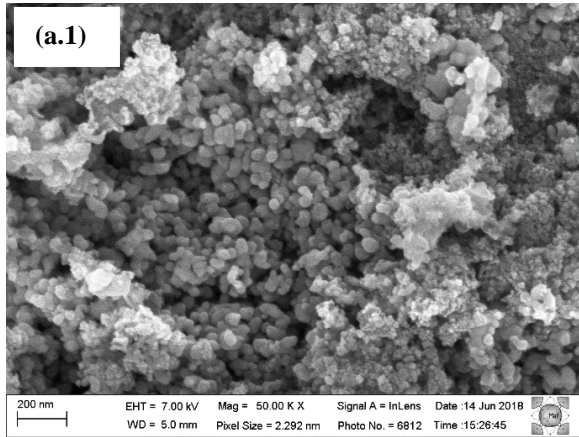
Os gráficos de EDS inseridos nas Figuras 16 (a.2), (b.2) e (c.2) e 17 (a.2), (b.2) e (c.2) confirmam os elementos presentes na amostra e apresentam a relação atômica entre eles, mostrando a baixa proporção de titânio em relação ao ferro em valores que se aproximam aos obtidos pela análise FRX.

Figura 16 – Micrografias com resolução 50.000 X e gráfico EDS das amostras (a) 60Fe/Ti-1 (b) 60Fe/Ti-2 e (c) 60Fe/Ti-3.



Fonte: A Autora (2018).

Figura 17 – Micrografias com resolução 50.000 X e gráfico EDS das amostras (a) 80Fe/Ti-1 (b) 80Fe/Ti-2 e (c) 80Fe/Ti-3.

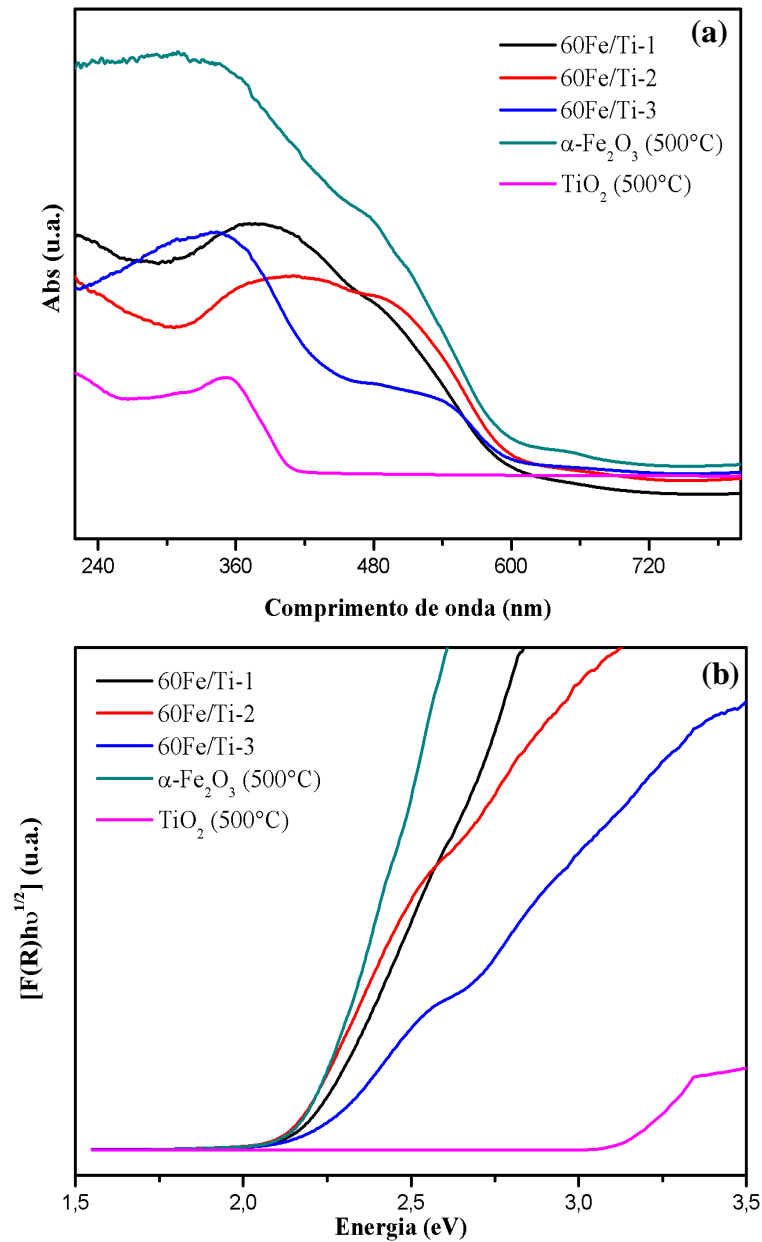


Fonte: A Autora (2018).

4.1.7 Espectroscopia de reflectância difusa

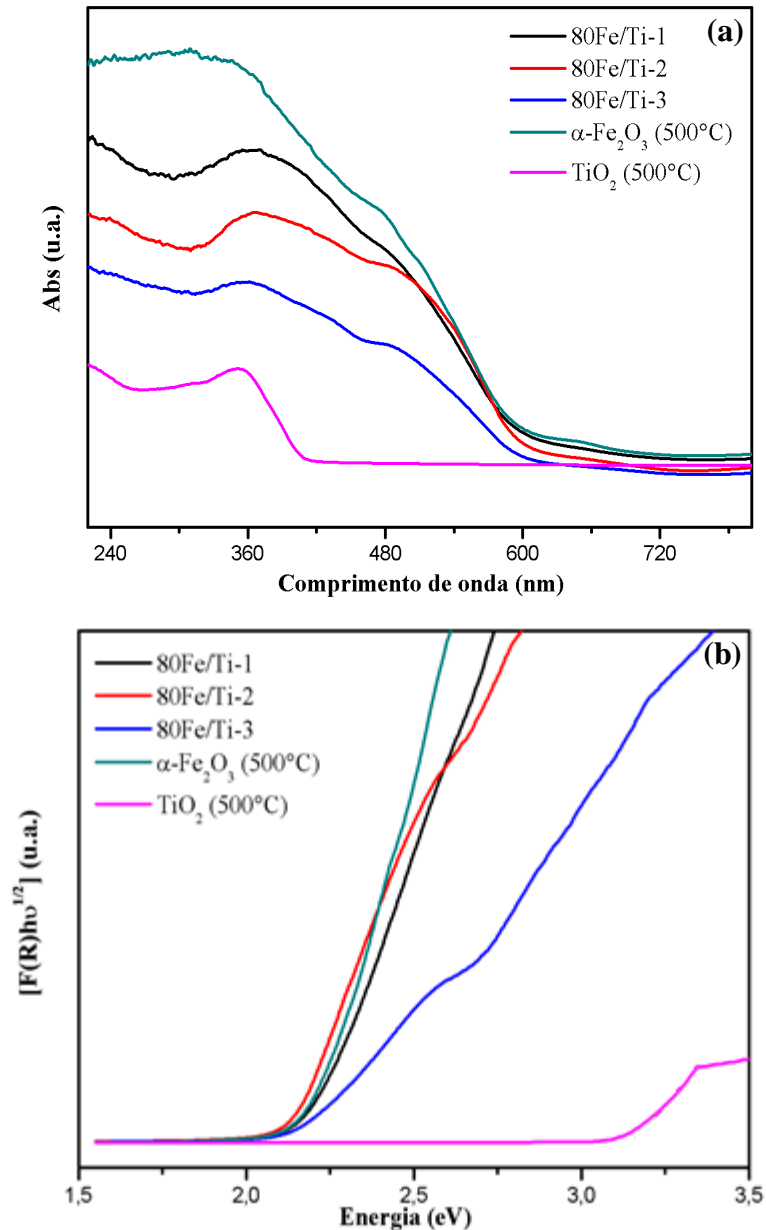
Os espectros de absorção UV-Vis das amostras 60Fe/Ti, 80Fe/Ti e dos óxidos puros α -Fe₂O₃ e TiO₂ calcinados a 500 °C, bem como o gráfico de Tauc dessas amostras, são mostrados na Figura 18 (a) e (b) e Figura 19 (a) e (b), respectivamente.

Figura 18 – Espectros de absorção (a) e gráfico de Tauc (b) calculados a partir do método de transição permitida indireta das amostras 60Fe/Ti e dos óxidos puros.



Fonte: A Autora (2018).

Figura 19 – Espectros de absorção (a) e gráfico de Tauc (b) calculados a partir do método de transição permitida indireta das amostras 80Fe/Ti e dos óxidos puros.



Fonte: A Autora (2018).

Como esperado, uma larga absorção de energia na faixa da luz visível, entre 400 e 600 nm (atribuída à presença de Fe^{3+} da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), foi observada em todas as amostras de óxidos de ferro e titânio, havendo um aumento de absorção nessa faixa ao se comparar as amostras com menor proporção de ferro (60Fe/Ti) com as amostras com maior proporção de ferro (80Fe/Ti). Resultado similar foi observado por Deng *et al.* (2017), em que amostras de óxidos acoplados de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{Fe}_2\text{O}$ foram sintetizadas variando a proporção de Fe/Ti e obtiveram maior absorção de luz visível ao se aumentar a quantidade de ferro nas amostras.

Nota-se também que a presença de uma banda relativa ao TiO_2 puro é mais evidente nas amostras 60Fe/Ti. Esses resultados concordam com aqueles obtidos nas análises de FRX e DRX.

Observando os espectros de absorção das amostras 60Fe/Ti (Figura 18 (a)), houve um alargamento da banda correspondente ao TiO_2 da amostra 60Fe/Ti-1, localizado em 380 nm, em relação à banda característica da amostra do TiO_2 puro calcinado à 500 °C, localizado em 353 nm, e que o aumento da temperatura de calcinação nessas amostras levou a uma discreta diminuição da absorção em comprimentos de ondas na faixa do visível e ao aparecimento de outra banda de absorção em aproximadamente 481 nm, tanto para as amostras 60Fe/Ti-2 e 60Fe/Ti-3, quanto para as amostras 80Fe/Ti-2 e 80Fe/Ti-3, o que pode estar associado às mudanças na estrutura cristalina do material, conforme demonstrado na análise de DRX.

Todas as amostras 80Fe/Ti apresentaram a banda de absorção entre 350 e 380 nm, característico do TiO_2 , apenas com pequeno deslocamento para faixa do visível. Resultados semelhantes a este foram apresentados por Liu *et al.* (2010) e Sierra-Pereira, Urquieta-González (2014). A absorção de radiação UV representa um papel fundamental na captura de lacunas e elétrons gerados no semicondutor, que podem aumentar a atividade catalítica do material na degradação do composto orgânico (HUNG *et al.*, 2008)

Os espectros obtidos foram convertidos à função de Kubelka-Munk (1931), que é proporcional ao coeficiente de absorção. As energias de *bandgap* foram estimadas por extrapolação da curva do gráfico de Tauc (1968) (Figuras 18 (b) e 19 (b)), relacionando o coeficiente de absorção à energia de transição de absorção óptica das amostras (Tabela 6). O gráfico de Tauc sugere que existe no material a presença de duas energias de transição, o que foi observado ao se obter dois valores de *bandgap* para as amostras mistas. Isso pode ser interpretado como sendo resultado da introdução de níveis de energia *intra-gap*, tal como reportado nos trabalhos de Larumbe, Monge e Gómez-Polo (2015) e Vasiljevic *et al.* (2015).

Tabela 6 – Valores de bandgap determinados pelo gráfico de Tauc.

Catalisador	Bandgap (eV)	
60Fe/Ti-1	1,96	2,34
60Fe/Ti-2	2,10	3,00
60Fe/Ti-3	2,15	3,30
80Fe/Ti-1	1,88	2,17
80Fe/Ti-2	1,86	2,13
80Fe/Ti-3	1,96	2,22
α -Fe ₂ O ₃ (500 °C)	2,21	–
TiO ₂ (500 °C)	3,02	–

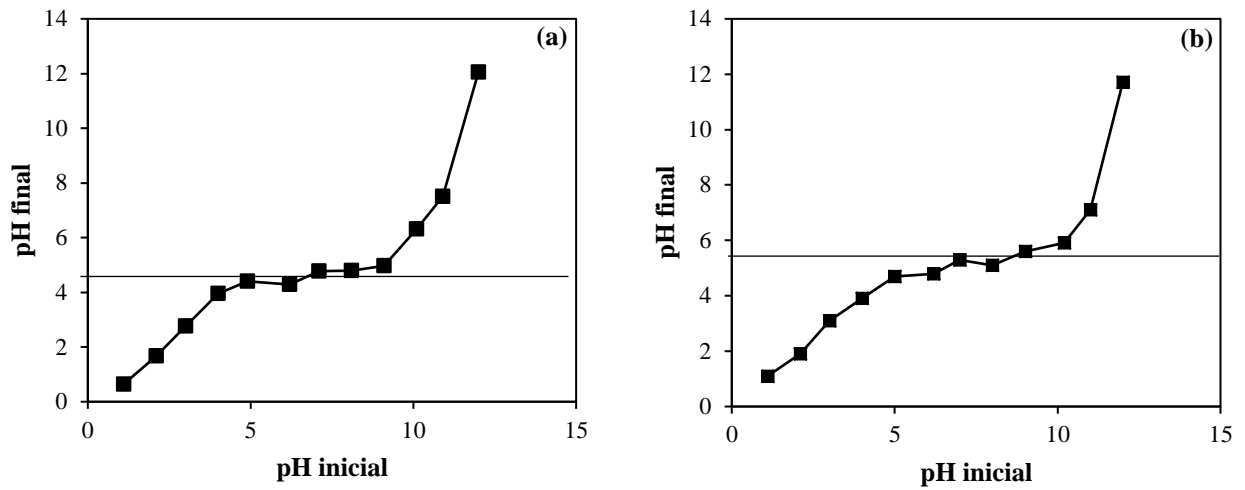
Fonte: A Autora (2018).

As energias de *bandgap* encontradas indicam uma energia de transição menor relacionada ao *bandgap* do óxido de ferro (~2,20 eV) que corresponde a uma maior absorção na região de luz visível, próximo ao infravermelho, e uma energia de transição maior relacionada ao *bandgap* do TiO₂ (~3,20 eV) que corresponde a uma maior absorção na região UV, as quais podem favorecer as transferências de cargas entre as fases do catalisador. As amostras 80Fe/Ti apresentaram energias de *bandgap* estreitas quando comparadas com as amostras 60Fe/Ti.

4.1.8 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PZC) foi obtido para as amostras 60Fe/Ti-1 e 80Fe/Ti-1, devido as suas maiores áreas superficiais específicas, que apresentam maior contribuição em processos adsorptivos. O PZC calculado foi obtido a partir dos gráficos da Figura 20 (a) e (b).

Figura 20 – Ponto de carga zero das amostras (a) 60Fe/Ti-1 e (b) 80Fe/Ti-1.



Fonte: A Autora (2018).

O ponto de carga zero pode ser obtido como sendo o pH que corta o eixo y com $\Delta\text{pH} = 0$, mas também pode ser obtido a partir da média dos valores de pH que tendem a ser manterem constantes. Usando a segunda forma de cálculo, os valores de ponto de carga zero foram 4,65 e 5,30 para as amostras 60Fe/Ti-1 e 80Fe/Ti-1, respectivamente. Isso significa que a um pH 6,0, por exemplo, a superfície da amostra 60Fe/Ti-1 apresenta maior densidade de cargas negativas do que a superfície da amostra 80Fe/Ti-1.

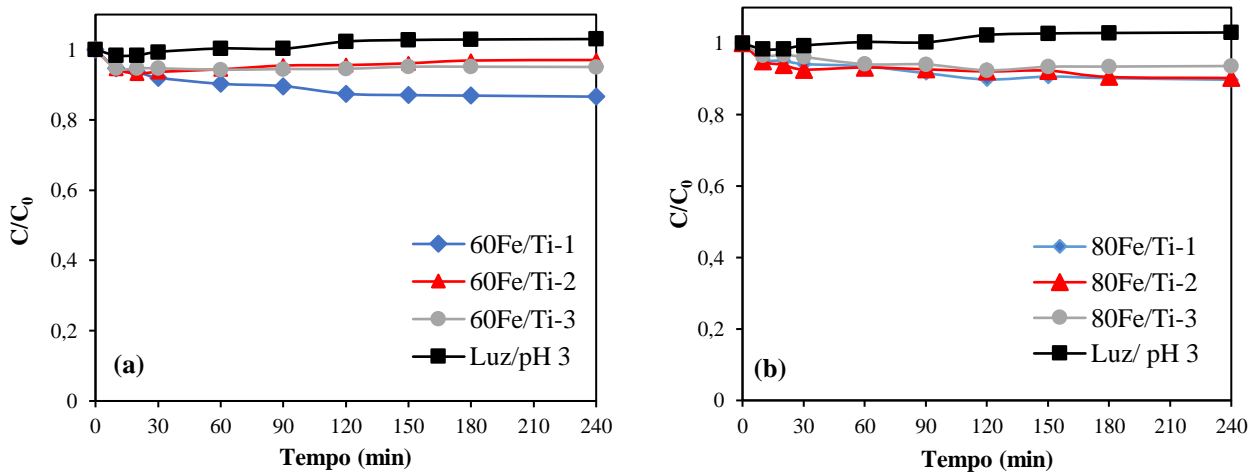
O corante RB5 tem caráter aniônico, dessa forma, pode-se dizer que a sua adsorção física na superfície dos catalisadores é favorecida quando o pH da solução é menor do que o pH_{PZC} dos catalisadores. Além disso, sabendo também que o pK_a do corante RB5 é próximo a zero, podendo possuir variados valores de pK_a (devido à presença do grupo amina, grupo hidroxila, e quatro grupos sulfônicos), tem-se que mesmo em meio altamente ácido, o corante se encontra totalmente ionizado no meio.

4.2 TESTES FOTOCATALÍTICOS PRELIMINARES

A fim de avaliar as propriedades fotocatalíticas das amostras preparadas, a eficiência de degradação de cor do corante RB5 (50 mg L^{-1}), sob luz solar simulada e meio reacional oxigenado por meio de injeção de ar, foi obtida nos processos de fotocatalise heterogênea, sem H_2O_2 (Figura 21 (a) e (b)), e foto-Fenton heterogêneo (Figura 22 (a) e (b)), com H_2O_2 .

O pH inicial das soluções foi fixado em 3 de acordo com o que foi observado pelo PZC dos catalisadores calcinados a 500 °C (60Fe/Ti-1 e 80Fe/Ti-1). A Figura 21 (a) e (b) apresenta as curvas cinéticas obtidas na degradação do corante RB5 por fotocatalise heterogênea.

Figura 21 – Eficiência de degradação do corante RB5 por meio de fotocatalise heterogênea com [catalisador] = 1 g L⁻¹ e pH = 3 para as amostras (a) 60Fe/Ti e (b) 80Fe/Ti.



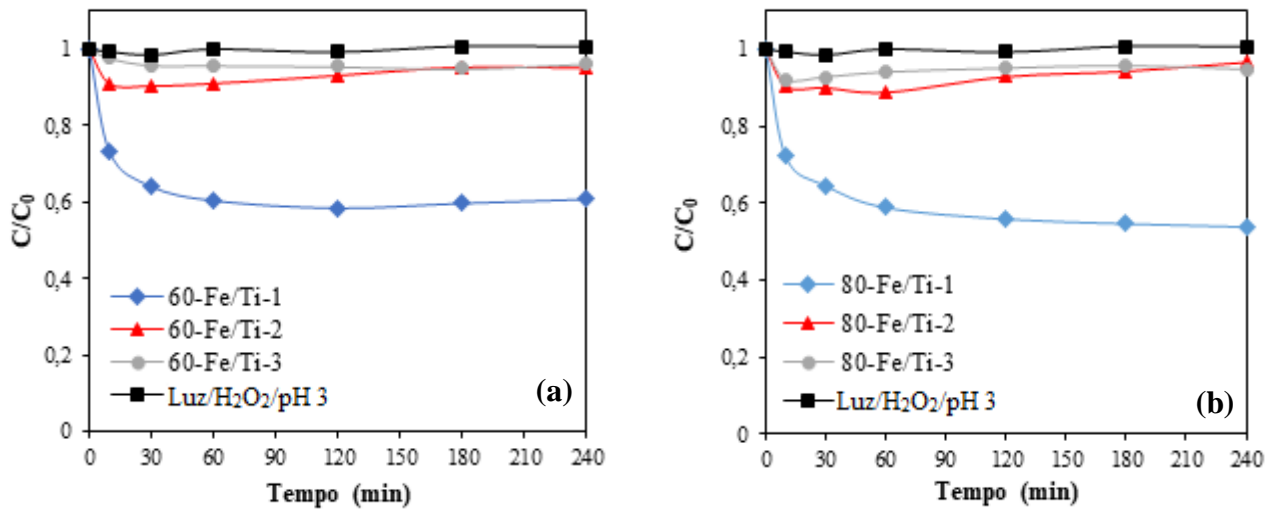
Fonte: A Autora (2018).

Pode-se observar que o desempenho das amostras na fotocatalise heterogênea não foi satisfatório, visto que em 240 min de reação, não houve uma eficiência de degradação de corante significativa, tendo atingido um valor constante em 90 min de reação. Todavia, as amostras calcinadas a 500 °C alcançaram eficiência de reação superior às demais, sendo de 13,5% (60Fe/Ti-1) e 10,2% (80Fe/Ti-1). A degradação do corante da solução por fotólise (luz solar sem catalisador) também foi avaliada nas mesmas condições de pH e concentração de corante, na qual não houve nenhuma degradação do corante em 240 min de processo.

Observando as amostras 60Fe/Ti-1 e 80Fe/Ti-1, tem-se que ambas apresentaram eficiência de reação similar. O discreto desempenho dessas amostras pode estar associado à área superficial específica elevada, fazendo com que o corante adsorva em suas superfícies. Porém, tendo em vista que os catalisadores são sensíveis à luz solar (tal como foi observado nos espectros de absorção UV-vis), é possível que uma elevada taxa de recombinação elétron/lacuna esteja impedindo o movimento das cargas superficiais, sendo o motivo da baixa eficiência fotocatalíticas das amostras. Além disso, a baixa eficiência da reação também sugere que o O₂ do ar inserido no meio não está sendo eficiente na captura do elétron foto gerado, contribuindo para a recombinação e⁻/h⁺.

Dessa forma, a adição de H₂O₂ ao processo foi avaliada. A Figura 22 (a) e (b) apresenta as curvas cinéticas obtidas na degradação do corante RB5 por foto-Fenton heterogêneo.

Figura 22 – Eficiência de degradação do corante RB5 por foto-Fenton heterogêneo com $[H_2O_2] = 6,5$ mM, $[catalisador] = 0,5$ g L^{-1} e pH inicial 3 para as amostras (a) 60Fe/Ti e (b) 80Fe/Ti.



Fonte: A Autora (2018).

Observou-se que as amostras 60Fe/Ti-1 e 80Fe/Ti-1 apresentaram desempenhos muito superiores em relação aos demais catalisadores. Em 240 minutos de reação, a amostra 60Fe/Ti-1 atingiu 39,2%, e amostra 80Fe/Ti-1 46% de degradação de cor. O processo luz/H₂O₂ (sem catalisador) também foi avaliado nas mesmas condições de pH, concentração de H₂O₂ e concentração de corante, não tendo alcançado eficiência de reação significativa ao fim do processo.

Sabe-se que a introdução do peróxido de hidrogênio no sistema catalítico aumenta o número de radicais hidroxilas no meio, conseqüentemente, aumentando a eficiência na degradação dos compostos orgânicos, visto que ele é um agente oxidante, acceptor de elétrons, tal qual é demonstrado na Equação 2.2. Além disso, ele pode atuar em sistemas com a presença de íons férricos e ferrosos em reações de oxidação e redução na forma do processo Fenton, onde há a formação dos radicais hidroxilas no meio.

As amostras 60Fe/Ti-1 e 80Fe/Ti-1 apresentaram resultados similares nas aplicações fotocatalise heterogênea e foto-Fenton heterogêneo, porém, devido à sua maior área superficial específica, por apresentar baixo nível de aglomeração e por apresentar em sua estrutura picos definidos da fase anatase do TiO₂, hematita e magnetita, além de propriedades ópticas promissoras, a amostra 60Fe/Ti-1 foi selecionada para os estudos posteriores, bem como o processo foto-Fenton heterogêneo foi selecionado como POA a ser aplicado.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Na Tabela 7 são apresentados os resultados do planejamento experimental 2^3 realizado em 240 minutos de reação, utilizando processo foto-Fenton heterogêneo, com valores de pH e de vazão de ar fixos em 2,5 e 0,5 L min⁻¹, respectivamente.

Tabela 7 – Planejamento experimental 2^3 com triplicata no ponto central.

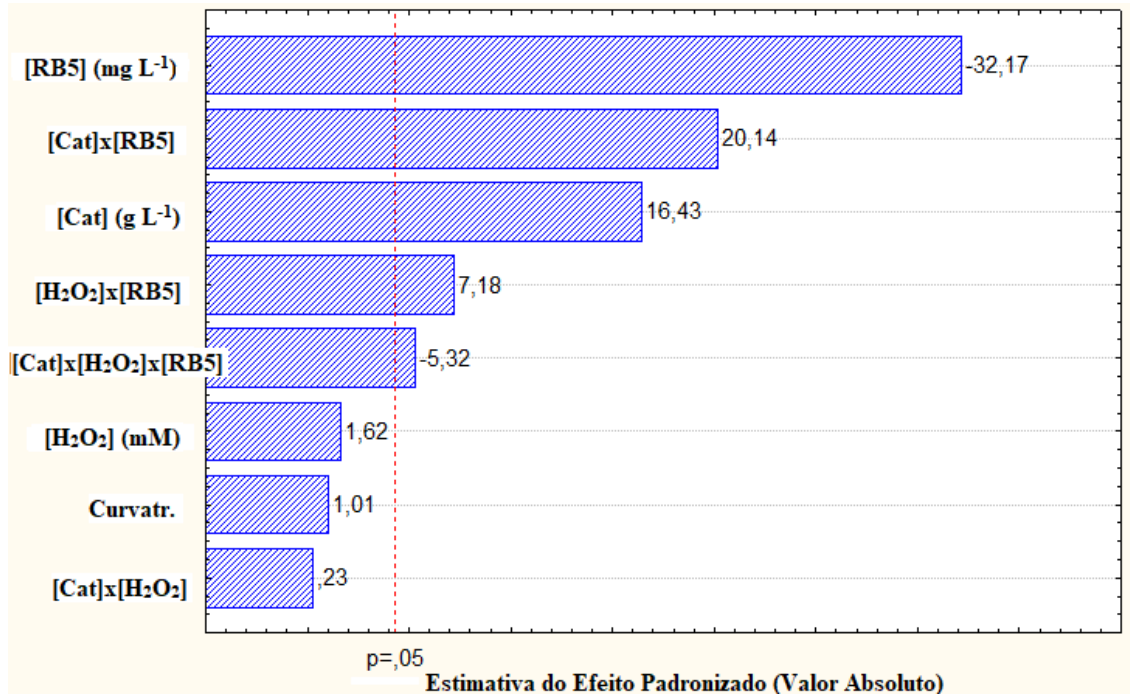
Experimento	[Catalisador] (g L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mM)	[RB5] (mg L ⁻¹)	%Eficiência
1	0,4	12	10	100
2	1,2	12	10	90
3	0,4	36	10	88
4	1,2	36	10	90
5	0,4	12	50	30
6	1,2	12	50	75
7	0,4	36	50	45
8	1,2	36	50	79
9	0,8	24	30	74
10	0,8	24	30	77
11	0,8	24	30	76

Fonte: A Autora (2018).

Nota-se que a diminuição da concentração de corante, de 50 para 10 mg L⁻¹, favoreceu significativamente o aumento da eficiência da reação, sendo a maior eficiência de degradação do corante (100%) obtida com 0,4 g L⁻¹ de catalisador, 12 mM de H₂O₂ e 10 mg L⁻¹ de concentração de RB5 (experimento 1) e a menor eficiência de degradação (30%) foi obtida no experimento 5, em que foi utilizada a mesma concentração de catalisador e de H₂O₂, porém com concentração de corante de 50 mg L⁻¹.

O diagrama de Pareto (Figura 23) indica os efeitos que apresentaram significância estatística no processo, com limite de confiança de 95%.

Figura 23 – Diagrama de Pareto para eficiência de degradação do corante RB5 com nível de confiança de 95%.



Fonte: A Autora (2018).

O efeito negativo da concentração de corante RB5 foi o que se mostrou mais significativo para a eficiência do processo. Esse efeito negativo pode estar relacionado com o excesso de cor no meio, o que dificulta a penetração da luz e a fotoativação do catalisador. Além disso, os sítios do catalisador presentes no meio se tornam insuficientes para reagir com o elevado número de moléculas orgânicas, diminuindo a eficiência do processo.

Outro efeito que se mostrou negativo foi a interação entre os três fatores independentes. Uma provável explicação para esse resultado é que o excesso de corante satura a superfície dos pós do catalisador e, devido à sua elevada concentração em solução, impede a penetração de luz suficiente na solução. O excesso de catalisador não é suficiente para remover completamente a cor da solução, além de contribuir para o aumento da turbidez da suspensão. Além disso, a elevada concentração de peróxido de hidrogênio pode contribuir para ocorrência de reações competitivas indesejadas com os radicais hidroxilas gerados, implicando no decréscimo da porcentagem final de remoção de cor.

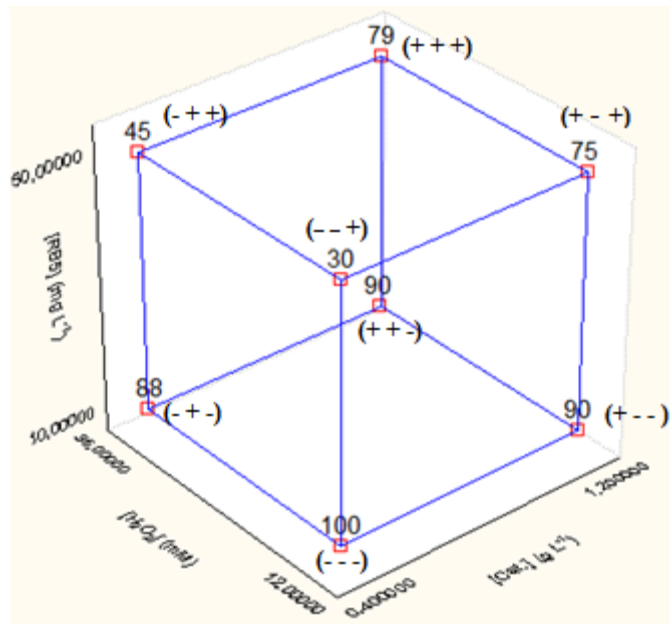
O efeito da interação entre a concentração de catalisador e a concentração de corante foi positivo e significativo. Esse resultado sugere que a adsorção de corante na superfície do catalisador possui grande influência no processo de remoção da cor da solução. Observou-se

também que foram significativos e positivo o efeito da concentração de catalisador e o efeito da interação da concentração inicial de H_2O_2 e o da concentração de corante.

Ainda é importante salientar que o efeito da variação da concentração de H_2O_2 não foi estatisticamente significativo nesse processo, bem como o efeito da interação entre a concentração de catalisador e a concentração de peróxido de hidrogênio.

O gráfico dos efeitos estimados de acordo com a variação dos fatores independentes (Figura 24) apresenta de forma objetiva a influência que cada variável apresenta sobre a resposta do processo.

Figura 24 – Gráfico dos efeitos estimados em função das variáveis independentes.



Fonte: A Autora (2018).

O comportamento negativo da concentração de RB5 pode ser visualizado em todos os experimentos que comparam o nível inferior (-) com o nível superior (+) da concentração de RB5, mantendo os outros níveis constantes, como por exemplo, o experimento 1 (---) *versus* experimento 5 (--+) e o experimento 2 (+--) *versus* experimento 6 (+-+). Chen *et al.* (2010) degradaram o corante RB5 via processo de ozonização na presença de catalisador magnético e observaram que a variação da concentração do corante de 25 a 300 ppm diminuiu a eficiência de mineralização de 98% para 55%, concordando com o resultado obtido neste trabalho.

O efeito significativo das três interações (Catalisador \times H_2O_2 \times RB5) é observado ao se analisar que o efeito de duas interações (Catalisador \times RB5) terá um comportamento quando estiver no nível inferior (-) de $[H_2O_2]$ e outro comportamento quando estiver no nível superior

(+) de $[H_2O_2]$. Esse resultado pode ser observado ao comparar os experimentos 1 (---) e 2 (+ - -), onde o aumento da concentração de catalisador tem influência negativa, com os experimentos 7 (- + +) e 8 (+ + +), onde o aumento da concentração de catalisador tem influência positiva.

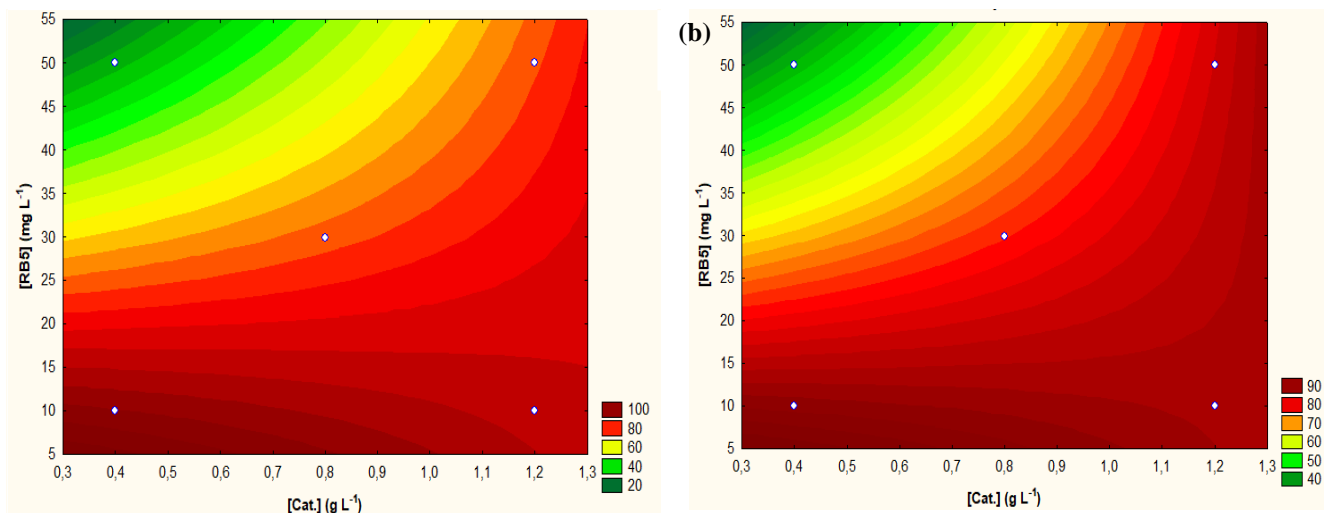
A grande influência positiva da concentração de catalisador pode ser facilmente visualizada ao se comparar os experimentos 5 (- - +) e 6 (+ - +), onde o aumento da concentração de 0,4 para 1,2 $g L^{-1}$, acarretou a elevação da porcentagem de remoção de cor de 30 para 75%.

Nota-se a pequena contribuição que o aumento na concentração inicial de peróxido de hidrogênio apresenta na degradação do corante ao se observar a face superior do cubo, mantendo fixo $[RB5] = 50 mg L^{-1}$. Tem-se que com 1,2 $g L^{-1}$ de catalisador, o aumento da concentração de H_2O_2 de 12 (+ - +) para 36 mM (+ + +) ocasionou na diferença de apenas 4% na eficiência da reação.

Um ponto de melhor desempenho para degradação do corante pode ser destacado em 0,4 $g L^{-1}$ de catalisador, 12 mM de H_2O_2 e 10 $mg L^{-1}$ de RB5, onde foi alcançado 100% de eficiência de degradação de cor.

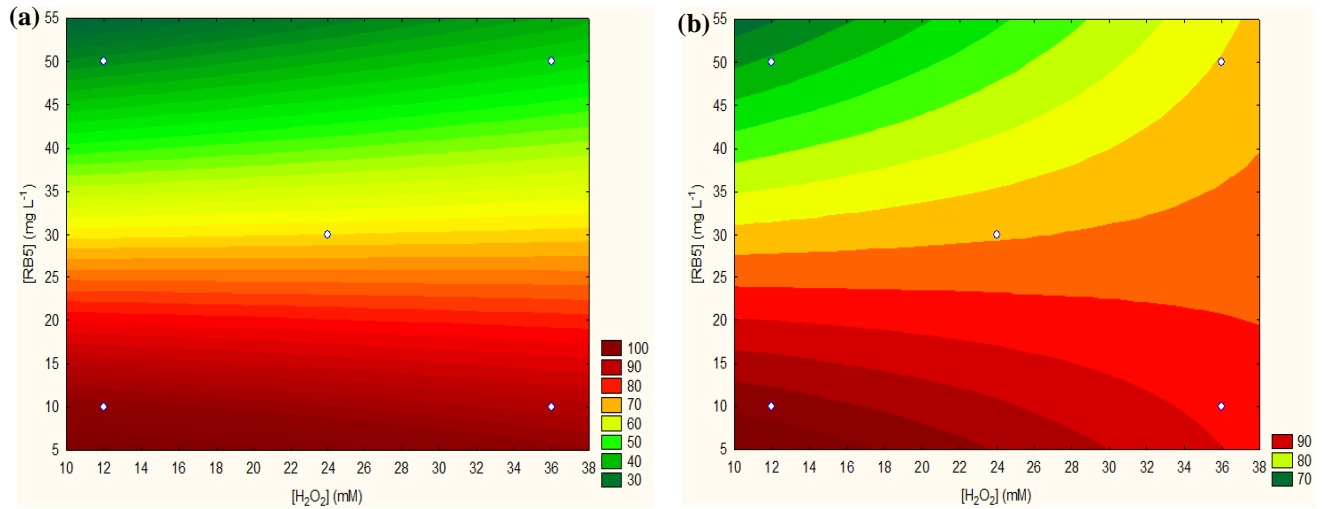
Sendo assim, como forma de observar melhor o efeito das interações entre as variáveis que apresentaram significância na análise estatística, foram plotados gráficos da superfície de resposta para avaliar a interação $[Cat.] \times [RB5]$ (Figura 25), $[H_2O_2] \times [RB5]$. (Figura 26) e $[Cat.] \times [H_2O_2]$ (Figura 27).

Figura 25 – Superfície de resposta da interação $[Cat.] \times [RB5]$ para (a) $[H_2O_2] = 12 mM$ e (b) $[H_2O_2] = 36 mM$.



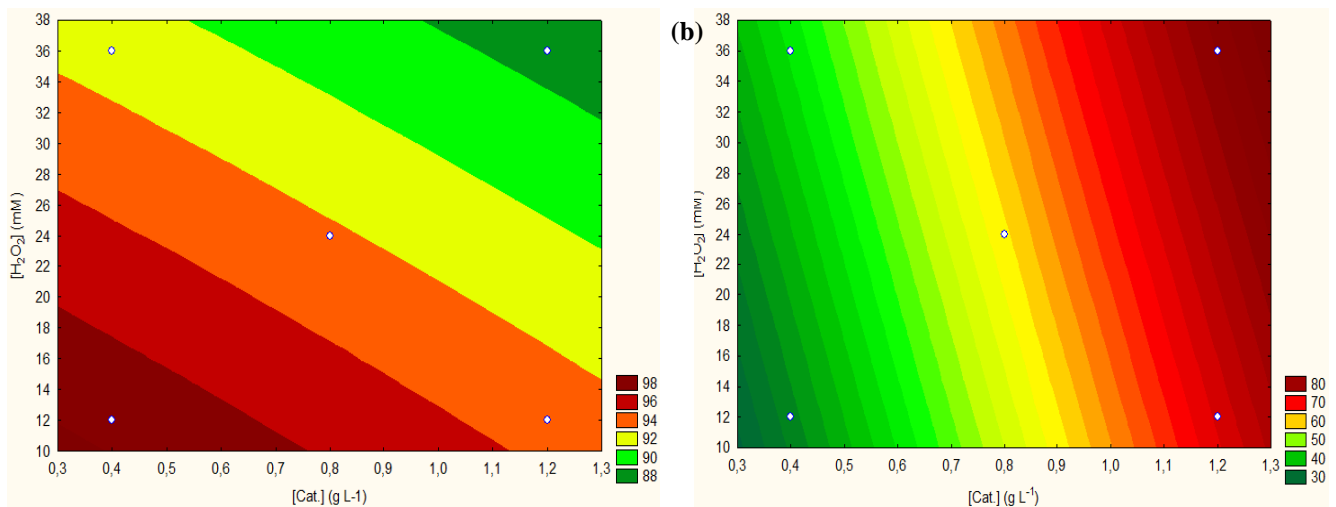
Fonte: A Autora (2018).

Figura 26 – Superfície de resposta da interação $[H_2O_2] \times [RB5]$ para (a) $[Cat.] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ e (b) $[Cat.] = 1,2 \text{ g L}^{-1}$.



Fonte: A Autora (2018).

Figura 27 – Superfície de resposta da interação $[Cat.] \times [H_2O_2]$ para (a) $[RB5] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e (b) $[RB5] = 50 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: A Autora (2018).

Através da análise da superfície de resposta da relação significativa entre a concentração de catalisador e a concentração de corante, para a concentração de H_2O_2 tanto no nível inferior como no superior (Figura 25), foi observada uma tendência de aumento na eficiência da reação, ao se diminuir a concentração de corante inicial e mantendo a concentração de catalisador no nível inferior. Já com a concentração de catalisador em $1,2 \text{ g L}^{-1}$, a variação da eficiência da reação com a variação da concentração de corante é negativa, apesar de bastante discreta

Pelas superfícies de resposta da Figura 26, tem-se que para a concentração de catalisador no nível inferior ($0,4 \text{ g L}^{-1}$) praticamente não houve variação na eficiência de reação com o aumento da concentração de H_2O_2 tanto para o nível inferior quanto superior de [RB5]. Porém, é possível observar que o aumento conjunto dos dois fatores, levam ao aumento da eficiência da reação.

O efeito não significativo da interação entre as variáveis $[\text{Cat.}] \times [\text{H}_2\text{O}_2]$ pode ser claramente observado na Figura 27, onde aumento conjunto dos fatores analisados, tanto com a concentração de corante no nível inferior quanto no nível superior, não levou a variações significativas na eficiência de degradação de cor.

4.4 ESTUDO CINÉTICO DE REAÇÃO

A fim de avaliar a contribuição do processo foto-Fenton heterogêneo na degradação do corante RB5, testes de comparação foram feitos nas mesmas condições e com diferentes processos para remoção do corante e os resultados obtidos foram utilizados como premissas para o estudo cinético posterior, onde foi feita a variação da concentração inicial de corante e catalisador.

4.4.1 Premissas para estudo cinético

A Tabela 8 fornece informações a respeito da porcentagem de remoção de cor, da capacidade de remoção de cor, q , e da capacidade de remoção de cor por área superficial específica do catalisador, q/S_{BET} , usando os processos de adsorção do corante na superfície do catalisador, Fenton heterogêneo (sem luz solar) e foto-Fenton heterogêneo, e os mesmo parâmetros de reação, $[\text{RB5}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0,6 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12 \text{ mM}$ e pH inicial 2,5, em 120 min. A capacidade de remoção de cor é dada pela Equação 28:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m_{\text{cat}}} \quad (28)$$

em que C_0 concentração de corante inicial; C concentração de corante no equilíbrio; V volume da solução e m_{cat} massa de catalisador

Tabela 8 – Relação entre capacidade remoção do corante RB5 em diferentes processos.

Processo	q (mg g ⁻¹)	q/S _{BET} (mg m ⁻²)	%Remoção de cor	[RB5] _{t=120 min} (mg L ⁻¹)
Adsorção	10,8	0,093	65	3,5
Fenton heterogêneo	9,1	0,078	57	4,3
Foto-Fenton heterogêneo	17,0	0,147	100	0,01

Fonte: A Autora (2018).

Foi possível observar, pelo processo em que foi aplicada apenas a adsorção, que a adsorção do corante tem grande influência na remoção de cor da solução, atingindo 65% de eficiência em 120 min, com concentração final do corante de 3,53 mg L⁻¹. Contudo, percebe-se que, ao final dos 120 min, somente a adsorção não foi suficiente para remover a quantidade total de corante existente na solução, ou seja, possivelmente, todos os sítios do catalisador ficaram saturados, não havendo mais sítios disponíveis para adsorção. Sendo assim, pode-se dizer que a capacidade de adsorção do catalisador 60Fe/Ti-1, nessas condições, é de 10,8 mg de RB5 por g de catalisador. Através da análise textural do material, sabe-se que sua área superficial é 115,57 m² g⁻¹, sendo assim, a relação de capacidade de remoção do corante RB5 por área no processo de adsorção é 0,093 mg de RB5 por m².

Considerando o processo Fenton heterogêneo, observou-se que tanto a eficiência de remoção do cor, como a capacidade de remoção de cor e a capacidade de remoção por área foram menores do que no processo que aplicou apenas a adsorção, sendo de 57%, 9,1 mg g⁻¹ e 0,078 mg m⁻², respectivamente. Com esse resultado, pode-se concluir que não há reação Fenton heterogênea, bem como não há (ou há uma parcela muito pequena) reação Fenton homogênea, na ausência de luz, visto que, se houvesse, a eficiência de remoção do corante da solução seria superior à do processo somente de adsorção. Isso também é um indicativo de que a lixiviação do catalisador em pH 2,5 é pequena. Dessa forma, pode-se dizer que a remoção do corante com processo Fenton heterogêneo na ausência de luz se deve apenas à adsorção do corante na superfície do catalisador e que essa adsorção do corante foi menor em relação ao processo de apenas adsorção devido à ocupação dos sítios também pelo H₂O₂, diminuindo a quantidade das moléculas de corante adsorvidas na sua superfície.

O processo foto-Fenton heterogêneo foi realizado sob as mesmas condições do Fenton, porém, na presença de luz solar simulada (radiação UV-visível). A eficiência de remoção de cor, a capacidade de remoção e a capacidade de remoção por área foram, respectivamente, 100%, 17,01 mg g⁻¹ e 0,147 mg m⁻². Sendo assim, verifica-se que a luz irradiada na suspensão

promove uma fotoativação do catalisador que reage com o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{RB5}$ por meio de uma reação foto-Fenton heterogênea e que nesse processo há uma combinação dos processos de adsorção do corante, uma pequena adsorção do H_2O_2 e reação heterogênea do tipo foto-Fenton.

Dessa forma, foi realizado nesta etapa inicial um teste de reuso em dois ciclos de reação, a fim de observar se o catalisador apresenta estabilidade química e se regenera para um novo ciclo, com a finalidade de justificar a continuidade do uso desse sólido como catalisador. Esses testes foram realizados na melhor condição de reação definida pelo planejamento experimental. A Tabela 9 apresenta os dados de eficiência de degradação do corante nos dois ciclos, com os parâmetros de reação $[\text{RB5}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12 \text{ mM}$ e pH inicial 2,5, em 120 min.

Tabela 9 – Eficiência de degradação do corante RB5 em dois ciclos consecutivos.

	$q \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$q/S_{\text{BET}} \text{ (mg m}^{-2}\text{)}$	%Eficiência de degradação de cor
Ciclo 1	23,50	0,20	90
Ciclo 2	22,16	0,19	90

Fonte: A Autora (2018).

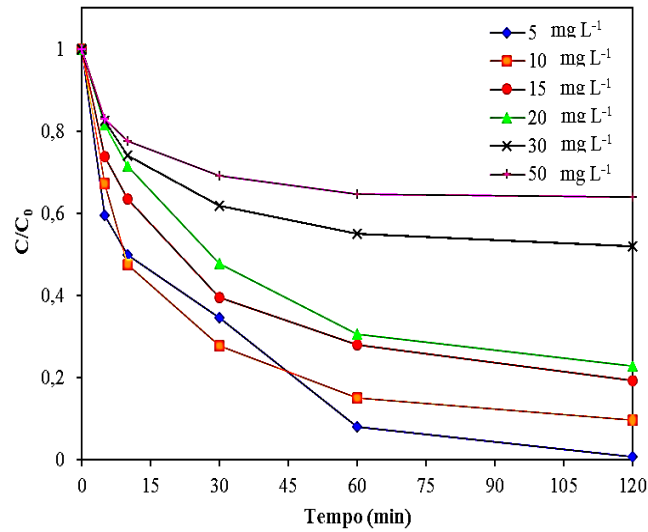
Sendo assim, foi possível observar que o catalisador 60Fe/Ti-1 foi regenerado no segundo ciclo do processo, tendo alcançado a mesma porcentagem de remoção (90%) em 120 minutos de reação em relação ao primeiro ciclo. Posteriormente, neste trabalho, a estabilidade do catalisador será abordada de forma mais detalhada.

Pelos resultados preliminares apresentados acima, ficou constatado que foi sintetizado um catalisador sólido, que é fotoativado pela luz solar, capaz de degradar um corante têxtil aniônico com estrutura complexa, que reage por meio de um processo do tipo foto-Fenton heterogêneo e que se regenera em um segundo ciclo. Em função disso, as próximas etapas do trabalho se dedicaram à obtenção do mecanismo da reação fotoquímica, bem como obtenção da lei de velocidade para esta reação.

4.4.2 Efeito da concentração de corante

O efeito da variação da concentração inicial de RB5 variando de 5 mg L^{-1} a 50 mg L^{-1} , mantendo-se os demais parâmetros fixos nas condições estabelecidas pelo planejamento fatorial, pode ser observado na Figura 28.

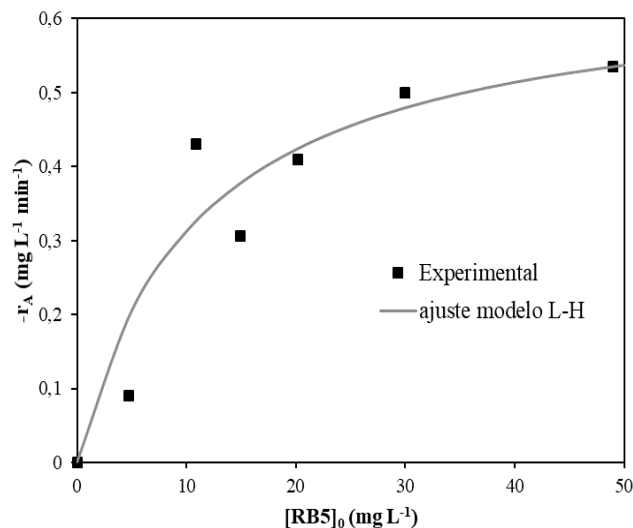
Figura 28 – Cinética de degradação do corante RB5 em relação a variação da concentração do corante com [catalisador] = 0,4 g L⁻¹, [H₂O₂] = 12 mM e pH 2,5.



Fonte: A Autora (2018).

Concordando com o que foi observado no planejamento experimental, o aumento da concentração inicial de corante na solução possui influência negativa na eficiência da reação. A eficiência de reação utilizando concentração inicial de corante de 50 mg L⁻¹ foi de apenas 36% contra 100% utilizando 5 mg L⁻¹, em 120 minutos de reação. A Figura 29 mostra a relação entre a velocidade inicial da reação em função da concentração inicial do corante RB5.

Figura 29 – Relação entre a velocidade inicial de reação com a concentração inicial de RB5.



Fonte: A Autora (2018).

Observa-se pelos pontos experimentais que para baixas concentrações de corante (≤ 20 mg L⁻¹), a relação entre a velocidade inicial ($-r_{A0}$) e a $[RB5]_0$ apresenta comportamento que se

aproxima a uma tendência linear, e para altas concentrações de corante ($20 < [\text{RB5}]_0 \leq 50 \text{ mg L}^{-1}$), essa dependência diminui e a velocidade inicial torna-se aproximadamente constante com o aumento da concentração de RB5. Esse comportamento segue um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood, pois se aproxima ao ajuste observado no gráfico, em linha sólida. Dessa forma, o mecanismo é regido de acordo com a Equação 29:

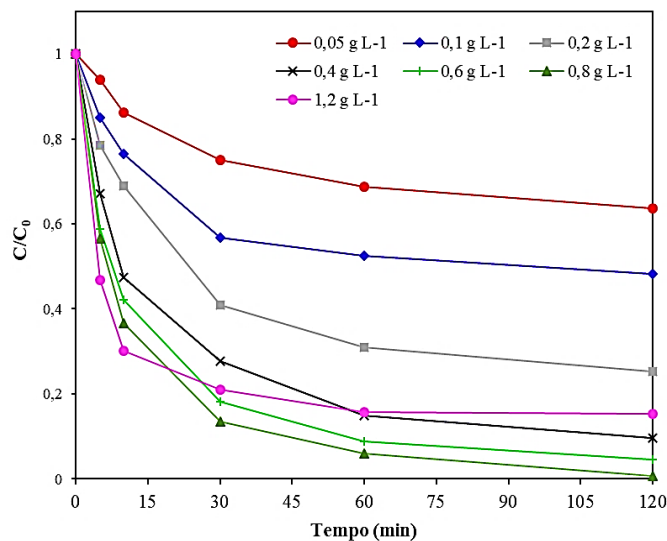
$$(-r_{\text{RB50}}) = \frac{k(\text{radiação solar}, C_{\text{cat}}, \text{pH}, C_{\text{H}_2\text{O}_2})C_{\text{RB50}}}{1+k_{\text{RB5}}C_{\text{RB50}}} \quad (29)$$

em que k é a constante cinética da reação para uma determinada radiação solar, concentração de catalisador, pH inicial da solução e concentração inicial de H_2O_2 . C_{RB50} (mg L^{-1}) é a concentração inicial de corante RB5 e k_{RB5} é a constante de equilíbrio em relação ao corante RB5.

4.4.3 Efeito da concentração de catalisador

A influência da variação da concentração de catalisador na cinética de reação de degradação do corante RB5 é apresentada na Figura 30, que mostra a eficiência da degradação do corante em função do tempo de reação para concentrações de catalisador variando de $0,05 \text{ g L}^{-1}$ a $1,2 \text{ g L}^{-1}$, mantendo-se os demais parâmetros constantes.

Figura 30 – Cinética de degradação do corante RB5 em relação a variação da concentração de catalisador com $[\text{RB5}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12 \text{ mM}$ e pH 2,5.

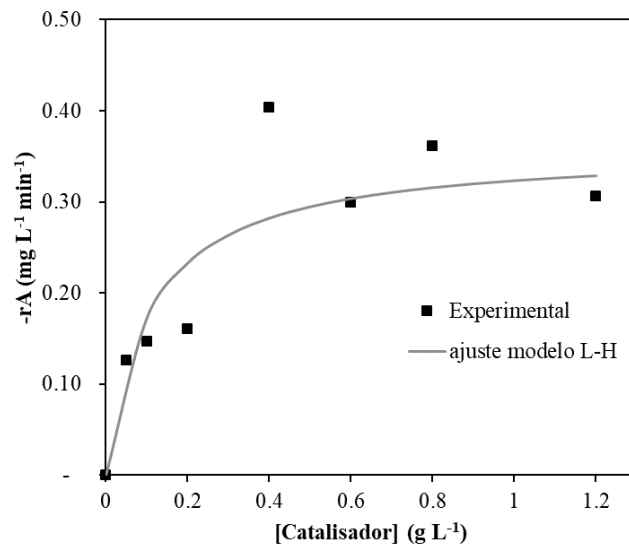


Fonte: A Autora (2018).

O aumento da concentração de catalisador de 0,05 até 0,8 g L⁻¹, favoreceu a degradação da cor, sendo a eficiência de reação bastante similar para as concentrações 0,4 a 0,8 g L⁻¹. A maior quantidade de sítios ativos leva a uma maior remoção do corante por meio de adsorção, bem como uma maior geração de espécies oxidativas que irão atuar na degradação do corante.

Porém, ao se elevar a concentração do catalisador de 0,8 para 1,2 g L⁻¹, a eficiência da reação é reduzida, decrescendo de 100% para 85% em 120 min de reação. Isso é atribuído, possivelmente, ao aumento da turbidez do meio reacional provocado pelo excesso de partículas em suspensão, que diminui a penetração da luz e, conseqüentemente, a eficiência da fotoativação do catalisador. Esse resultado também pode ser observado nos dados obtidos pelo planejamento experimental ao se comparar os experimentos 1 e 2 da Tabela 4.5, onde foram utilizados 10 mg L⁻¹ de RB5 e 12 mM de H₂O₂ e foram alcançados 100% e 90% de degradação do corante, respectivamente, em 240 min de reação. A Figura 31 apresenta o gráfico das velocidades iniciais em função da concentração de catalisador.

Figura 31 – Relação entre a velocidade inicial da reação com a concentração de catalisador.



Fonte: A Autora (2018).

De acordo com ajuste, em linha sólida, da Figura 31, observa-se que a velocidade inicial da reação segue uma tendência que indica um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood, ou seja, para concentrações de catalisador maiores que 0,6 g L⁻¹, a velocidade da reação é praticamente constante com o aumento da concentração de catalisador. Já para concentrações baixas ($\leq 0,40$ g L⁻¹), uma tendência aproximadamente linear é observada na relação entre (-r_{A0}) e [catalisador]. A Equação 30 descreve a equação do modelo.

$$(-r_{RB50}) = \frac{k(\text{radiação solar, pH, } C_{H_2O_2}, C_{RB50})C_{Cat}}{1 + k_{RB5} \cdot C_{RB50} + k_{Cat} \cdot C_{Cat}} \quad (30)$$

Sendo k a constante cinética da reação para uma determinada radiação solar, pH inicial da solução, concentração inicial de H_2O_2 e concentração inicial de RB5. C_{Cat} ($mg\ L^{-1}$) é a concentração inicial de catalisador na suspensão aquosa e k_{Cat} é uma constante relacionada à atuação do catalisador.

A presença da concentração de catalisador no denominador da equação da lei de velocidade tem um efeito negativo na velocidade da reação, da mesma maneira que altas concentrações de espécies adórces teriam no modelo de L-H. Entretanto, este efeito pode ser atribuído a redução da infiltração da luz pela elevada turbidez da suspensão, o que diminui a fotoativação do catalisador.

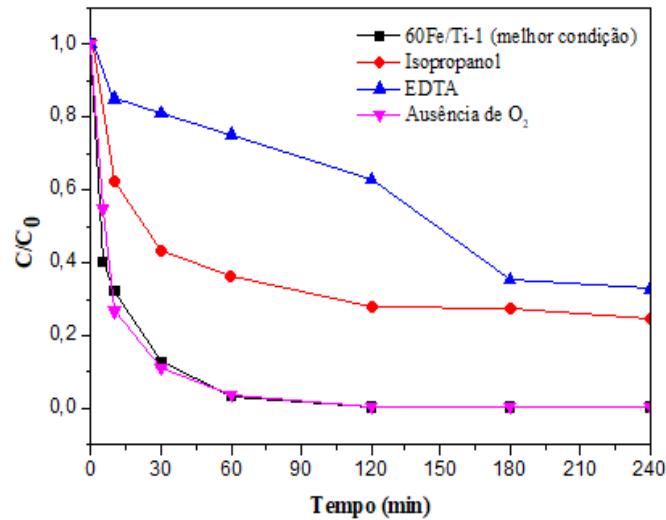
4.5 ESTUDO DO MECANISMO DE REAÇÃO

Neste tópico, foi apresentado o estudo realizado com a finalidade de se propor um mecanismo de reação para a degradação do corante RB5 utilizando o catalisador 60Fe/Ti-1.

4.5.1 Efeito dos sequestradores de radicais

Os sequestrantes de radicais foram adicionados na reação com a finalidade de observar quais as espécies reativas que contribuem para o mecanismo de degradação do corante. Os sequestrantes de $\cdot OH$ (isopropanol) e de h^+ (EDTA) foram utilizados nas concentrações de 0,1 M em soluções de RB5, nas melhores condições de reação. Além disso, um teste foi realizado na ausência de ar inserido no meio com a finalidade de avaliar a importância do O_2 como um acceptor dos elétrons fotogerados na ativação do catalisador. A Figura 32 apresenta a eficiência obtida nos processos em função do tempo de reação.

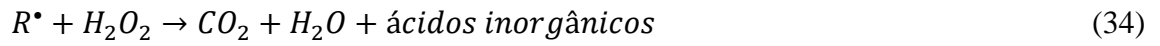
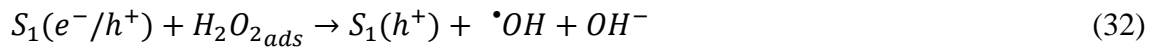
Figura 32 – Eficiência de reação com o uso de sequestrantes de radicais $\cdot\text{OH}$ e de h^+ , e na ausência de O_2 .



Fonte: A Autora (2018).

Nota-se que tanto o radical hidroxila quanto a lacuna possuem papéis significativos na eficiência de degradação do corante, diminuindo de 100% (na melhor condição) para 75%, com o uso do isopropanol, e 65%, com o uso de EDTA. A ausência do oxigênio inserido no meio não alterou a eficiência da reação, indicando que ele não participa do processo como acceptor do elétron foto gerado. Possivelmente, esse resultado está associado a baixa eficiência da fotocatalise heterogênea (sem H_2O_2 como acceptor de elétron na reação) para a degradação do corante da solução. O O_2 não captura o elétron da banda de condução do semiconductor, fazendo com que ele recombinde com a lacuna na banda de valência e inative o processo.

Nas melhores condições de reação, um mecanismo proposto para a degradação do corante RB5 com o catalisador sintetizado 60Fe/Ti-1 se apresenta a seguir: o catalisador é fotoativado, gerando o par elétron/lacuna (Equação 31); o elétron foto gerado é capturado pelo H_2O_2 adsorvido na superfície do catalisador, formando o radical hidroxila (Equação 32). Os radicais hidroxilas reagem diretamente com o corante (Equação 33), dando continuidade à formação dos radicais até a transformação do composto orgânico em produtos de reação (Equação 34). Também foi observado que a lacuna tem importante influência no processo, podendo reagir com a água na superfície do catalisador para formar $\cdot\text{OH}$ (Equação 35) ou com o próprio corante (Equação 36), quebrando-o, formando radicais que darão continuidade à reação e regenerando os sítios do catalisador. Um excesso H_2O_2 atua, provavelmente, diminuindo a eficiência da reação devido à decomposição do H_2O_2 pela reação com o $\cdot\text{OH}$ (Equação 37–38).

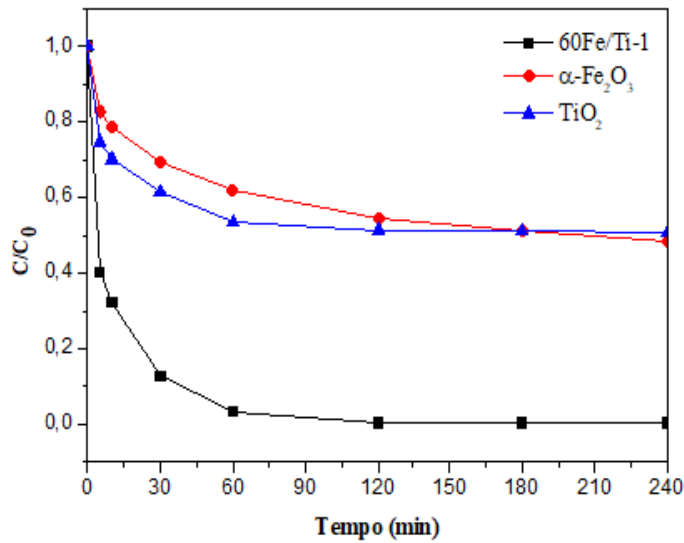


S_1 é o sítio ativo do catalisador e R é o substrato orgânico, o corante.

4.5.2 Efeito do acoplamento dos óxidos

Os óxidos puros α -Fe₂O₃ e TiO₂, sintetizados pelo mesmo método e calcinados na mesma temperatura, foram avaliados e tiveram suas eficiências de reação comparadas com a eficiência de reação do material de óxido de ferro e titânio de melhor desempenho (amostra 60Fe/Ti-1) preparado neste trabalho, nas melhores condições. A Figura 33 apresenta os resultados obtidos nessa comparação.

Figura 33 – Cinética de degradação do corante RB5 usando os óxidos puros e o óxido misto 60Fe/Ti-1.



Fonte: A Autora (2018).

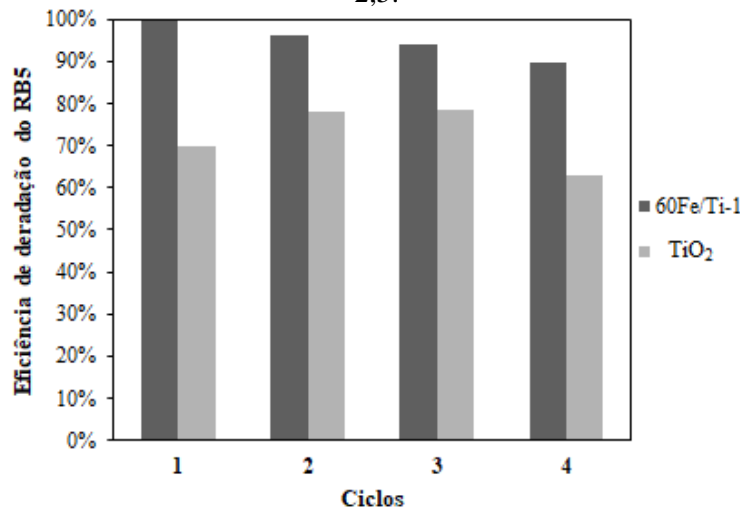
Observando-se que a união entre os óxidos de ferro e titânio favoreceu bastante a eficiência da reação. Enquanto que, em 240 min, a amostra 60Fe/Ti-1 apresentou eficiência de cor de 100%, os óxidos puros $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e TiO_2 apresentaram eficiência de degradação de cor de 52% e 49%, respectivamente. Esse resultado também confirma que interação entre os óxidos otimiza as transferências de carga nos compostos, elevando o desempenho do catalisador em reações fotocatalíticas. Possivelmente, uma reação do tipo Fenton pode estar ocorrendo facilitada pela troca de cargas entre o ferro e o titânio. Uma fotorredução preferencial do Fe^{3+} para Fe^{2+} com oxidação do Ti^{3+} para Ti^{4+} , é dada de acordo com os potenciais padrão de redução do sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^\circ = + 0.770 \text{ V}$) e $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ ($E^\circ = + 0.202 \text{ V}$) (Equação 39), formando a espécie ativa no processo Fenton, Fe^{2+} , que reage com o H_2O_2 da solução, regenerando a espécie Fe^{3+} e formando radicais hidroxilas (Equação 40).



4.6 REUSO DO CATALISADOR

A estabilidade química do catalisador 60Fe/Ti-1 foi testada ao longo de quatro ciclos consecutivos de reação e comparada com a estabilidade química do óxido puro do TiO₂, nas mesmas condições de reação (Figura 34).

Figura 34 – Ciclos de reuso com [RB5] = 10 mg L⁻¹, [catalisador] = 0,4 g L⁻¹, [H₂O₂] = 12 mM e pH 2,5.



Fonte: A Autora (2018).

Nota-se que tanto a amostra 60Fe/Ti-1 quanto o TiO₂ apresentaram boa estabilidade química ao longo dos ciclos. A amostra 60Fe/Ti-1 teve uma diminuição na eficiência de reação de 100% no primeiro ciclo para 90% no quarto ciclo. Já o TiO₂ apresentou diminuição na eficiência de reação de 7%, passando de 70% no primeiro ciclo para 63% no quarto ciclo. Esses resultados indicam que mesmo a amostra 60Fe/Ti-1 possuindo elevada quantidade de ferro em sua composição e estando em meio fortemente ácido, a lixiviação na superfície da amostra de Fe³⁺ para Fe²⁺ é pequena, fazendo com que ela possa ser utilizada em diversos ciclos de reação com baixa perda de eficiência.

4.7 TESTE DE TOXICIDADE

Na Tabela 10 são observados os resultados para as germinações das sementes e a média de crescimento das plantas em função da porcentagem de efluente tratado presente das soluções, para todas replicatas, e para o controle negativo.

Tabela 10 – Germinação e crescimento das plantas expostas às soluções determinadas.

Solução	Nº médio de germinações	Crescimento médio (cm)
100% (Efluente tratado puro)	7	1,16±0,30
50%	8	0,91±0,46
25%	9	0,95±0,39
12%	8	0,93±0,43
6%	8	1,08±0,40
3%	8	1,21±0,35
1,5%	9	1,38±0,48
Controle negativo	10	1,57±0,45

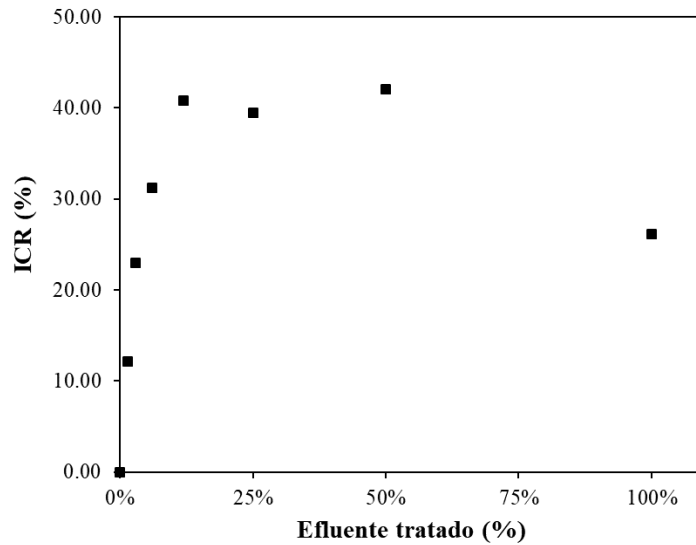
Fonte: A Autora (2018).

De acordo com o número total de germinações para cada solução de estudo, observa-se que mesmo no teste com a maior concentração de efluente tratado, 70% das sementes germinaram.

Também é possível observar que o crescimento médio das plântulas aumenta à medida que a concentração do efluente no meio diminui, sugerindo que o efluente tratado, nas melhores condições (10 mg L⁻¹ RB5, 12 mM H₂O₂, pH 2,5, 0,40 g L⁻¹ catalisador), após 240 min de reação, apresenta um determinado nível de toxicidade que interfere no crescimento das plântulas de alface. Isso pode ser justificado pela formação de compostos intermediários tóxicos após o período de fotodegradação, que pode ser observada nas curvas de varreduras de absorção do corante RB5 em função do tempo, no processo foto-Fenton heterogêneo (APENDICÊ D).

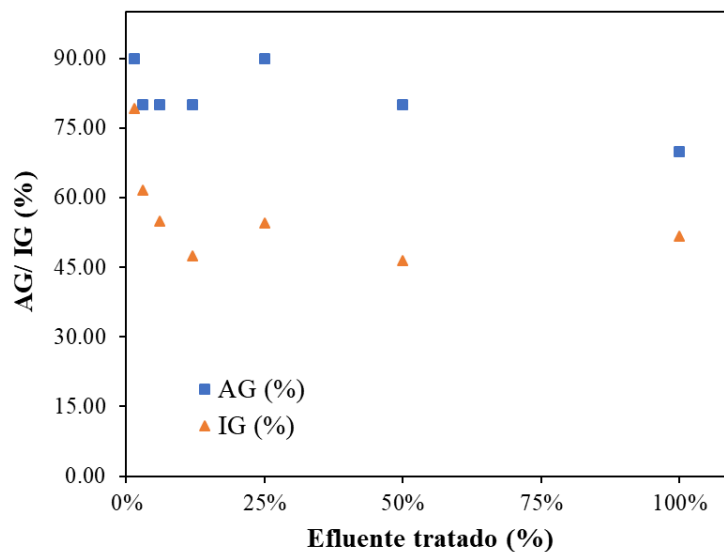
Nas Figuras 35 e 36 são apresentados os dados de porcentagem de inibição do crescimento relativo (ICR), e porcentagem de germinação (AG) e índice de germinação (IG).

Figura 35 – Inibição do crescimento relativo (ICR) das plantas em função da porcentagem de efluente tratado na solução.



Fonte: A Autora (2018).

Figura 36 – Porcentagem de germinação (AG) e índice de germinação (IG) em função da porcentagem de efluente tratado na solução.



Fonte: A Autora (2018).

Na Figura 35, percebe-se que a inibição ao crescimento relativo da planta aumenta rapidamente da solução contendo 1,5% do efluente tratado até a solução contendo 12% de efluente tratado. As soluções entre 12 e 100% obtiveram aproximadamente a mesma porcentagem de ICR de aproximadamente 40%, com exceção a solução com 100% do efluente tratado, que apresentou um decaimento no índice de inibição.

Na Figura 36, a porcentagem de germinação e o índice de germinação diminuem com o aumento da concentração do efluente tratado na solução. De acordo com Tiquia *et al.* (1996), valores de IG acima de 80% sugerem desaparecimento da toxicidade do composto. O IG para a solução tratada de RB5 sem diluição é de 51,7%, dessa forma, pode-se dizer que o efluente tratado apresenta caráter tóxico para a sementes de alface.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O método de Pechini modificado foi bem-sucedido para a síntese de catalisadores de óxidos de ferro e titânio, obtendo catalisadores nas proporções mássicas desejadas e com propriedades catalíticas promissoras. A caracterização das amostras pelo DRX indicou a presença de fases de óxido de ferro (α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄, na qual a fase magnetita foi encontrada apenas nas amostras calcinadas a 500 °C) e de titânio (anatase e rutilo), além de uma fase mista de ferro e titânio (Fe₂TiO₅), que foi encontrada apenas nas temperaturas de 600 e 700 °C. As análises texturais indicaram amostras de elevadas áreas superficiais específicas (115,57 m² g⁻¹ 60Fe/Ti-1, e 82,53 m² g⁻¹ 80Fe/Ti-1), pequenos diâmetros de partículas e estruturas mesoporosas e aglomeradas de forma não-uniforme, que foram corroboradas posteriormente pelas imagens obtidas pela análise de MEV. A ERD mostrou que os espectros de absorção apresentaram grande absorção na região da luz visível, principalmente nas amostras calcinadas à 500 °C (60Fe/Ti-1 e 80Fe/Ti-1), favorecendo a aplicação sob luz solar.

Os catalisadores preparados apresentaram baixa eficiência de degradação de corante (RB5 50 mg L⁻¹) por meio de fotocatalise heterogênea, atingindo apenas 13,5% com a amostra de melhor desempenho, 60Fe/Ti-1, em pH 3, concentração de catalisador de 1 g L⁻¹ e ar inserido com vazão 0,5 L min⁻¹. Isso provavelmente ocorreu devido ao estreito *bandgap* das amostras e pelo fato de que o O₂ não atuou capturando os elétrons foto-gerados, levando à recombinação dos pares elétron/lacuna. Por outro lado, o processo foto-Fenton heterogêneo foi selecionado pela elevada eficiência da reação na presença do H₂O₂ e a amostra 60Fe/Ti-1 foi selecionada por ser a amostra de melhor desempenho e devido às suas características estruturais, texturais e ópticas.

Foi verificado que a adsorção possui grande importância para a reação catalítica e a presença de luz e de H₂O₂ são fundamentais para o desenvolvimento da reação. Sendo assim, constatou-se que foi sintetizado um catalisador sólido, que é fotoativado pela luz solar, sendo capaz de degradar o corante têxtil RB5, do tipo aniônico e de estrutura complexa, que reage por meio de um processo do tipo foto-Fenton heterogêneo e apresenta estabilidade química.

Através do planejamento experimental, pôde-se concluir que a concentração inicial elevada do corante e do catalisador tem efeito negativo na eficiência de degradação da cor, devido ao excesso de cor no meio (diminui a fotoativação do catalisador), e que a concentração de H₂O₂ não foi estatisticamente significativa, o que foi comprovado pelo estudo cinético das

reações. O ponto de melhor desempenho de reação foi obtido, alcançando 100% de remoção de cor, com 10 mg L⁻¹ de RB5, 0,4 g L⁻¹ de catalisador, 12 mM de H₂O₂ e pH 2,5.

A cinética de reação da variação da concentração inicial de RB5 e do catalisador seguiram um modelo do tipo L-H, apresentando tendência linear para baixas concentrações e se tornando constante para altas concentrações. A cinética de reação da variação da concentração de H₂O₂ apresentou comportamento diferente, sendo ajustada por um modelo de pseudoprimeira ordem que indicou um aumento na eficiência da reação para baixas concentrações de H₂O₂ e uma diminuição na eficiência da reação para altas concentrações de H₂O₂ (reações competitivas que consomem o H₂O₂).

Com a avaliação da eficiência de reação na presença dos sequestrantes de radicais, concluiu-se, com mecanismo simplificado proposto, que o catalisador é fotoativado e que o radical hidroxila e a lacuna fotogerada têm grande participação na degradação do corante RB5, comprovando a participação do H₂O₂ na reação e a regeneração do catalisador, além da sua superioridade de eficiência de reação em relação aos óxidos puros, devido à transferência de cargas entre o ferro e o titânio. A regeneração do catalisador foi observada através de testes de reuso, havendo perda de eficiência de apenas 10% do primeiro para o quarto ciclo, sugerindo uma baixa lixiviação do Fe³⁺ presente na superfície do catalisador, mesmo em meio ácido.

Avaliação fitotoxicológica indicou que a solução de RB5, após 4 h do processo de tratamento, apresentou toxicidade para as sementes de alface *Lactuca sativa* sugerindo a formação de compostos intermediários ao final do processo, que conferem essa toxicidade à solução.

Como sugestões de estudos em trabalhos futuros, tem-se:

- Realizar estudo do pH da solução de RB5, observando o efeito dessa variável na reação de degradação do corante;
- Realizar estudo cinético mais aprofundado, confrontando os resultados com novos dados de caracterização, como por exemplo, através de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), como forma de analisar os estados de oxidação do ferro e titânio antes e após a reação, a fim de obter a lei de velocidade global e um mecanismo de reação mais detalhado;
- Investigar os produtos intermediários que são formados durante a reação de degradação do corante por meio de cromatografia líquida de alta eficiência.

REFERÊNCIAS

- AGIAR, J.E.; BEZERRA, B.T.C.; SSIQUEIRA, A.C.A.; BARRERA, D.; SPAG, K.; AZEVEDO, D.C.S.; LUCENA, S.M.P.; SILVA JÚNIOR, I.J. Improvement in the adsorption of anionic and cationic dyes from aqueous solutions: A comparative study using aluminium pillared clays and active carbon. **Separation Science and Technology**, v. 49, p. 741-751, 2014.
- ALMEIDA, C.G.; TRINDADE, T.N.S.; SILVA, M.V.S.; SILVA, L.A. Evaluation of the graphene oxide (GO) role in the photocatalytic generation of hydrogen in binary (GO-CdS) and ternary (Pt-GO-CdS) systems. **Química Nova**, v. 41, n. 7, p. 748-755, 2018.
- AMORIM, C.C.; LEÃO, M.M.D.; MOREIRA, R.F.P.M.; FABRIS, J.D.; HENRQUES, A.B. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. **Journal of Chemical Engineering**, v. 224, p. 59-66, 2013.
- ARCANJO, Gemima Santos. **Fotocatálise heterogênea com hidrotalcita e óxido de ferro para a remoção de cor e toxicidade do efluente secundário de uma fábrica têxtil**. Dissertação de Mestrado. Viçosa, MG: UFV, 2017.
- BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951,
- BASSI, P.S.; ANTONY, R.P.; BOIX, P.P.; FANG, Y.; BARBER, J.; WONG, L.H. Crystalline Fe₂O₃/Fe₂TiO₅ heterojunction nanorods with efficient charge separation and hole injection as photoanode for solar water oxidation. **Nano Energy**, v. 22, p. 310-318, 2016.
- BELAYACHI, H.; BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N.; BELHAKEM, M. (In press) The use of TiO₂ immobilized into grape marc-based active carbon for RB-5 Azo dye photocatalytic degradation. **Arabian Journal of Chemistry**. DOI: 10.1016/j.ara.bjc.2015.06.040, 2015.
- BELHADJ, H.; ALSALKA, Y.; ROBERTSON, P.K.J.; BAHNERMANN, D. In situ ATR-FTIR investigation of the effects of H₂O and D₂O adsorption on the TiO₂ surface. **ESC Transactions**, v. 75, p. 101-113, 2017.
- BERBERIDOU, C.; PASPALTSIS, L.; PAVLIDOU, E.; SKLAVIADIS, T.; POULIOS, L. Heterogenous photocatalytic inactivation of *B. stearothermophilus* endospores in aqueous suspensions under artificial and solar irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 375-382, 2012.
- BOKARE, A.D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in Advanced Oxidation Processes. **Journal of Hazardous Materials**. v. 275, p.121-135, 2014.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2005.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

BRITO Silvio Luiz Miranda. **Síntese, caracterização e modificação superficial de nanopartículas de titanato de bário produzidas pelo método Pechini**. Tese de Doutorado. São Paulo, SP: USP, 2009.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BYBERG, R.; COBB, J.; MARTIN L.D.; THOMPSON, R.W.; CAMESANO, T.A.; ZAHRAA, O.; PONS, M.N. Comparison of photocatalytic degradation of dyes in relation to their structure. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 3570-3581, 2013.

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S.C. Recent Advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 3531-3555, 2018.

CARMEN, A.; DANIELA, S. Textile organic dyes – characteristic, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents – a critical overview. **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update**. Intech, 2012.

CHEN, H.; KUO, Y.; CHIOU, C.; YOU, S.; MA, C.; CHANG, C. Mineralization of β in aqueous solution by ozone/ H_2O_2 in the presence of a magnetic catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 795-800, 2010.

CHONG, M.N.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE (CPRH). CPRH n° 2.001: Controle de carga orgânica em efluentes líquidos industriais. Recife, 2003.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**, Weinheim: WILEY-VCH, 2003.

COSTA, A.C.F.M.; RAMALHO, M.A.F.; NEIVA, L.S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R.H.G.A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, p. 14-19, 2007.

DANTAS, R. **Pernambuco tem papel de destaque no setor têxtil**. Diário de Pernambuco, 2018. Disponível em: <http://www.diariodepernambuco.com.br/app/noticia/economia/2018/11/25/internas_economia,768975/pernambuco-tem-papel-de-destaque-no-setor-textil.shtml>. Acesso em 10 jan. 2019.

DENG, Y.; XING, M.; ZHANG, J. An Advanced $Fe_2O_3/Fe_2TiO_5/TiO_2$ triple-heterojunction with enhanced and stable visible-light-driven fenton reaction for the removal of organic pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 211, p. 157-166, 2017.

DIAS, F.F.; OLIVEIRA, A.A.S.; ARCANJO, A.P.; MOURA, F.C.C. PACHECO, J.G.A. Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogenous photo-Fenton. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 186, p. 136-142, 2016.

DÍEZ, A.M.; SANROMÁN, M.A.; PAZOS, M. Fenton-based processes for the regeneration of catalytic adsorbents. **Catalysis Today**, v. 313, p. 122-127, 2018.

DJURIC, Z.Z.; ALEKSIC, O.S.; NIKOLIC, M.V.; LABUS, N.; RADOVANOVIC, M.; LUKOVIC, M.D. Structural and electrical properties of sintered Fe₂O₃/TiO₂ nanopowder mixtures. **Ceramics Internacional**, v. 40, p. 15131-15141, 2014.

DOUMIC, L. I.; SOARES, P. A.; AYUDE, M. A.; CASSANELLO, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 86-96, 2015.

FEI, B.; DENG, N.; WANG, J.; LIU, Q.; LONG, J.; LI, Y.; MEI, X. A heteropoly blue as environmental friendly material: An excellent heterogeneous Fenton-like catalyst and flocculent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 340, p. 326-335, 2017.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3^a ed, LTC, Rio de Janeiro, 2002.

GHORAI, T.K.; CHAKRABORTY, M.; PRAMANIK, P. Photocatalytic performance of nano-photocatalyst from TiO₂ and Fe₂O₃ by mechanochemical synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 8158-8164, 2011.

GILPAVAS E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M.A. Coagulation-flocculation sequential whit Fenton or photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 189-197, 2017.

HASSAN, M.E.; CHEN, Y.; LIU, G.; ZHU, D.; CAI, J. Heterogeneous photo-Fenton degradation of methyl orange by Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles under visible light. **Journal of Water Process Engineering**, v. 12, p. 52-57, 2016.

HASSANI, A.; KARACA, M.; KHATAEE, A.; AÇISH, O.; YILMAZ, B. Preparation of magnetite nanoparticles by high-energy planetary ball mill and its application for ciprofloxacin degradation through heterogeneous Fenton process. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 53-62, 2018.

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

HUNG, W.; CHEN, Y.; CHU, H.; TSENG, T. Synthesis and characterization of TiO₂ and Fe/TiO₂ nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2205-2213, 2008.

INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL (IEMI); ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL (ABIT). **Brasil Têxtil 2017**, São Paulo, 2017.

JIAO, Y.; LIU, Y.; QU, F.; UMAR, A.; WU, W. Visible-light-drive photocatalytic properties of simply synthesized α -Iron(III)oxide nanourchins. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 451, p. 93-100, 2015.

KAHOUSH, M.; BEHARY, N.; CAYLA, A.; NIERSTRASZ, V. Bio-Fenton and Bio-electro-Fenton as sustainable methods for degrading organic pollutants in wastewater. **Process Biochemistry**, v. 64, p. 237-247, 2018.

KANSAL, S.K.; KAUR, N.; SINGH, S. Photocatalytic degradation of two commercial reactive dyes in aqueous phase using nanophotocatalysts. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, p. 709-716, 2009.

KAUR, T.; SRAW, A.; WANCHOO, R.K.; TOOR, A.P. Solar assisted degradation of carbendazim in water using clay beads immobilized with TiO₂ & Fe doped TiO₂. **Solar Energy**, v. 162, p. 45-56, 2018.

KONSTANTINOOU, I.K.; ALBANIS, T.A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 1-14, 2004.

KUMAR, K.V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 82-84, 2008.

KUO, W.G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. **Water Research**, v. 26, n 7, p. 991-886, 1992.

LARUMBE, S.; MONGE, M.; GÓMEZ-POLO, C. Comparative study of (N, Fe) doped TiO₂ photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 327, p. 490-497, 2015.

LEE, R.; JUAN, J.; LAI, C.; LEE, K. Ilmenite: Properties and photodegradation kinetic on Reactive Black 5 dye. **Chinese Chemical Letters**, v. 28, n. 7, p. 1613-1618, 2017.

LIANG, C.; LIU, Y.; LI, K.; WEN, J.; XING, S.; MA, Z.; WU, Y. Heterogeneous photo-Fenton degradation of organic pollutants with amorphous Fe-Zn-oxide/hydrochar under visible light irradiation. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 105-111, 2017.

LIN, L.; WANG, H.; JIANG, W.; MKAOUAR, A.R.; XU, P. Comparison study on photocatalytic oxidation of pharmaceuticals by TiO₂-Fe and TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites immobilized on optical fibers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 333, p. 162-168, 2017.

LIU, H.; ZHANG, Z.; WANG, X.; NIE, G.; ZHANG, J.; ZHANG, S.; CAO, N.; YAN, S.; LONG, Y. Highly flexible Fe₂O₃/TiO₂ composite nanofibers for photocatalysis and ultraviolet detection. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 121, p. 236-246, 2018

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, p. 236-244, 2006.

LUNA, L.A.V.; SILVA, T.H.G.; 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.

MAHADIK, M.A.; SHINDE, S.S; MOHITE, V.S.; KUMBHAR, S.S.; MOHLKAR, A.V.; RAJPURE, K.Y.; GANESAN, J.N.; BARMAN, S.R.; BHOSALE, C.H. Visible light catalysis

of rhodamine B using nanostructured Fe₂O₃, TiO₂ and TiO₂/Fe₂O₃ thin films. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 133, p. 90-98, 2014.

MARSCHALL, R.; WANG, L. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 225, p. 111-135, 2014.

MENDONÇA, V.R.; LOPES, O.F.; FREGONESI R.P.; GIRALDI, T.R.; RIBEIRO, C. TiO₂-SnO₂ heterostructures applied to dye photodegradation: The relationship between variables of synthesis and photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 298, p. 182-191, 2014.

MELO, E.D.; MOUNTEER, A.H.; LEÃO, L.H.S.; BAHIA, R.C.B.; CAMPOS, I.M.F. Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244-245, p. 329-334, 2013.

MENDES JÚNIOR, B.O. Setor têxtil. **Caderno Setorial ETENE**, ano 2, n. 16, 2017.

MI, Y.; CAO, Y.H.; LIU, X.L.; YI, J.B.; TAN, H.R.; MA, P.; HAO, H.; ZHANG, X.; FAN, H.M. Synthesis of hierarchical Fe₂O₃/SnO₂ hollow heterostructures and their improved photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, p.311-321, 2013.

MIAO, X.; DAI, H.; CHEN, J.; ZHU, J. The enhanced method of hydroxyl radical generation in the heterogeneous UV-Fenton system with α -FeOOH as catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 200, p. 36-43, 2018.

MICHAEL, S.G.; MICHAEL-KORDOTOU, I.; VASILIKI, G.B.; JÄGER, T.; MICHAEL, C.; SCHWARTZ, T.; KASSINOS-FATTA, D. Solar photo-Fenton oxidation followed by adsorption on active carbon for the minimization of antibiotic resistance determinants and toxicity present in urban waste. **Applied Catalysis B: Environmental**. Article in Press. Doi: 10.1016/j.apcatb.2018.12.030, 2018

MIRANDA, L.D.I.; BELLATO, C.K.; FONTES, M.P.F.; ALMEIDA, M.F.; MILAGRES, J.L.; MINIM, L.A. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 88-97, 2014.

MISHRA, M.; CHUN, D. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 498, p. 126-141, 2015.

MOKHTAR, N.M.; LAU, W.J.; ISMAIL, A.F. Dye wastewater treatment by direct contact membrane distillation using polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes. **Journal of Polymer Engineering**, v. 35, p. 471-479, 2017.

NADAR, A.; BANERJEE, A.M.; PAI, M.R.; PAI, R.V.; MEENA, S.S.; TEWARI, R.; TRIPATHI, A.K. Catalytic properties of dispersed iron oxides Fe₂O₃/MO₂ (M = Zr, Ce, Ti and Si) for sulfuric acid decomposition reaction: Role of support. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 37-52, 2018.

NASSOKO D.; LI Y.; LI J.; LI X.; YU Y. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 10, 2012

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 99, p. 1-26, 2010.

NERIS, A.M.; SCHREINER, W.H.; SALVADOR, C.; SILVA, U.C.; CHESMAN, C.; LONGO, E.; SANTOS, I.M.G. Photocatalytic evaluation of the magnetic core@shell system (Co,Mn)Fe₂O₄@TiO₂ obtained by the modified Pechini method. **Materials Science & Engineering B**, v. 229, p. 218-226, 2018.

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

OLIVEIRA, A.P.; FARIAS, R.B. Non-integer orders in chemical kinetics. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1412-1415, 2010.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, No. 1, p. 123-130, 2013.

ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 536-551, 2018

PALÁCIO, S.M.; ESPINOZA-QUINONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; OLIVEIRA, C.C.; BORBA, F.H.; SILVA Jr, F.G. Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 330-337, 2009.

PALANISAMY, B.; BABU, C.M.; SUNDARAVEL, B.; ANANDAN, S.; MURUGESAN, V. Sol-gel synthesis of mesoporous mixed Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst: Application for degradation of 4-chlorophenol. **Journal of Hazardous Material**, v. 252-253, p. 233-242, 2013.

PECHINI, M.P. **Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor**. *US Patent 3.330.697*, 11 jul 1967.

PENG, L.; XIE, T.; LU, Y.; FAN, H.; WANG, D.; Synthesis, photoelectric properties and photocatalytic activity of the Fe₂O₃/TiO₂ heterogeneous photocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 8033-8041, 2012.

PEREIRA, M.C.; CAVALCANTE, L.C.D.; MAGALHÃES, F.; FABRIS, J.D.; STUCKI, J.W.; OLIVEIRA, L.C.A.; MURAD, E. Composites prepared from natural oxides and sucrose: A highly reactive system for the oxidation of organic contaminants in water. **Chemical Engineering Journal**. v. 166, p. 962-969, 2011.

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

PUNZI, M.; MATTIASSON, B.; JONSTRUP, M. Treatment of synthetic textile wastewater by homogeneous and heterogeneous photo-Fenton oxidation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 248, p. 30-35, 2012.

TIQUIA, S.M.; TAM, N.F.Y.; HODGKISS, I.J. Effects of composting on phytotoxicity of spent pig-manure sawdust litter. **Environmental Pollution**, v. 93, p. 249-256, 1996.

TYRE, B.W.; WATTS, R.J.; MILLER, G.C. Treatment of 4 biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen-peroxide. **Journal of Environmental Quality**, v. 20, p. 832-838, 1991.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in a water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, p. 4311-4340, 2011.

REGALBUTO, J.R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon catalyst preparation**. University of Illinois: Chicago, 2004.

SCHERRER, P. Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Gottingen. **Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 2, p. 98-100, 1918.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS (SEBRAE). Estudo econômico do arranjo produtivo local de confecções do agreste pernambucano em 2012. Recife, 2013.

SIERRA-PEREIRA, C.A.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A. **Fuel**, v. 118, p.137-147, 2014.

SOARES, P. A.; BATALHA, M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILLAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 152, p. 120-131, 2015.

SILVA, S.S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIEIRO, M.T.C. ZnO/TiO₂ semiconductor nanocomposites photocatalytic tests. **Química Nova**, v. 33, n. 11, p. 85-89, 2010.

SIVAKUMAR, S.; SELVARAJ, A.; RAMASAMY, A.K.; BALASUBRAMANIAN, V. Enhanced photocatalytic degradation of reactive dyes FeTiO₃/TiO₂ heterojunction in the presence of H₂O₂. **Water Ais Soil Pollut**, v. 224, p. 1529, 2013.

SOBRERO, M.C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.). In: MORALES, G. C. **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. México: IMTA, 2004.

SOO, C.W.; JUAN, J.C.; LAI, C.W.; HAMID, S.B.A.; YUSOP, R.M. Fe-doped mesoporous anatase-brookite titania in the solar-light photodegradation of Reactive Black 5 dye. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 0, p. 1-9, 2016.

SUN, Q.; HONG, Y.; LIU, Q.; DONG, L. Synergistic operation of photocatalytic degradation and Fenton process by magnetic Fe₃O₄ loaded TiO₂. **Applied Surface Science**, v. 410, p. 399-406, 2018.

SUTEU, D.; ZAHARIA, C.; BILBA, D.; MURESAN, A.; MURESAN, R.; POPESCU, A. Decolorization wastewaters from the textile industry – physical methods, chemical methods. **Industria Textila**, v. 60, n. 5, p. 254-263, 2009.

RIBEIRO, P.C.; LIRA, H.L.; SASAKI, J.M.; COSTA, A.C.F.M. Photocatalysis methyl red dye with TiO₂ obtained by the Pechini method. **Matéria**, v. 17, n. 2, p. 988-996, 2012.

TANG, H.; ZHANG, D.; TANG, G.; JI, X.; LI, W.; LI, C.; YANG, X. Hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of α -Fe₂O₃/TiO₂ composite hollow microspheres. **Ceramics Internacional**, v. 39, p. 8633-8640, 2013.

VASILJEVIC, M.D.L.; NIKOLIC, M.V.; TASIC, N.B.; MITRIC, M.; ALEKSIC, O.S. Nanostructured Fe₂O₃/TiO₂ thick films: Analysis of structural and electronic properties. **Ceramics Internacional**, v. 41, p. 6880-6897, 2015.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of color from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154-168, 2012.

WANG, Y.; WANG, J.; ZOU, H.; XIE, Y. Heterogeneous activation of hydrogen peroxide using γ -Al₂O₃ supported bimetallic Fe. Mn for the degradation of reactive black 5. **Royal Society of Chemistry**, v. 6, p. 15394-15401, 2016.

WOOD, D.L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, p.31-44, 1972.

WU, H.T.; WU, W.B.; YUE, Y.L.; CHEN, Y.M.; YANG, F. Synthesis and microwave dielectric properties of pseudobrookite structure Mg₅Nb₄O₁₅ ceramics by aqueous sol-gel technique. **Ceramics Internacional**, v. 38, p. 4271-4276, 2012.

WU, Y.; WANG, X. Preparation and characterization of single-phase α -Fe₂O₃ nano-powders by Pechini sol-gel method. **Materials Letters**, v. 65, p. 2062-2065, 2011.

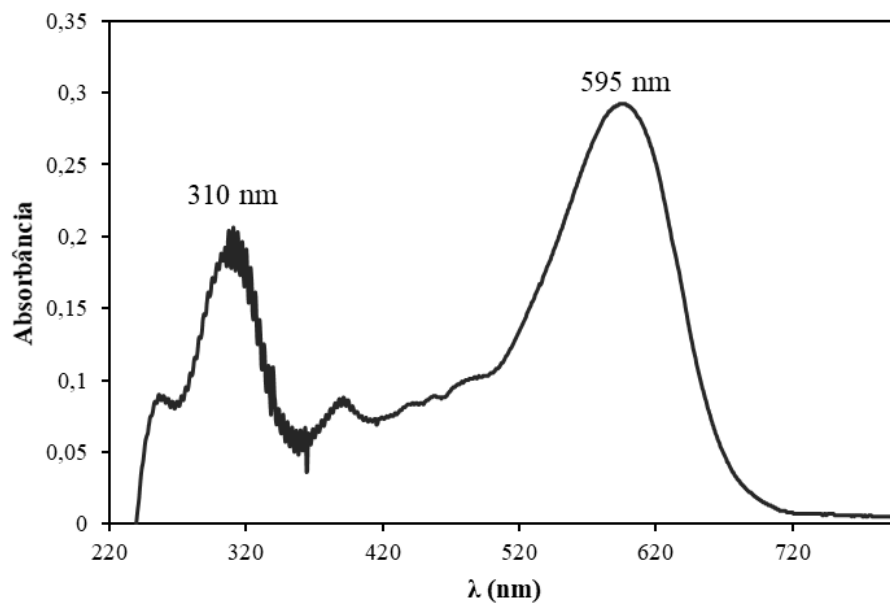
XU, P.; ZENG, G.M.; HUANG, D.L.; FENG, C.L.; HU, S.; ZHAO, M.H.; LAI, C.; WEI, Z.; HUANG, C.; XIE, G.X.; LIU, Z.F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 424, p. 1-10, 2012.

YOUNG, B.J.; RIERA, N.I.; BEILY, M.E.; BRES, P.A.; CRESPO, D.C.; RONCO, A.E. Toxicity on the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, p. 182-186, 2012.

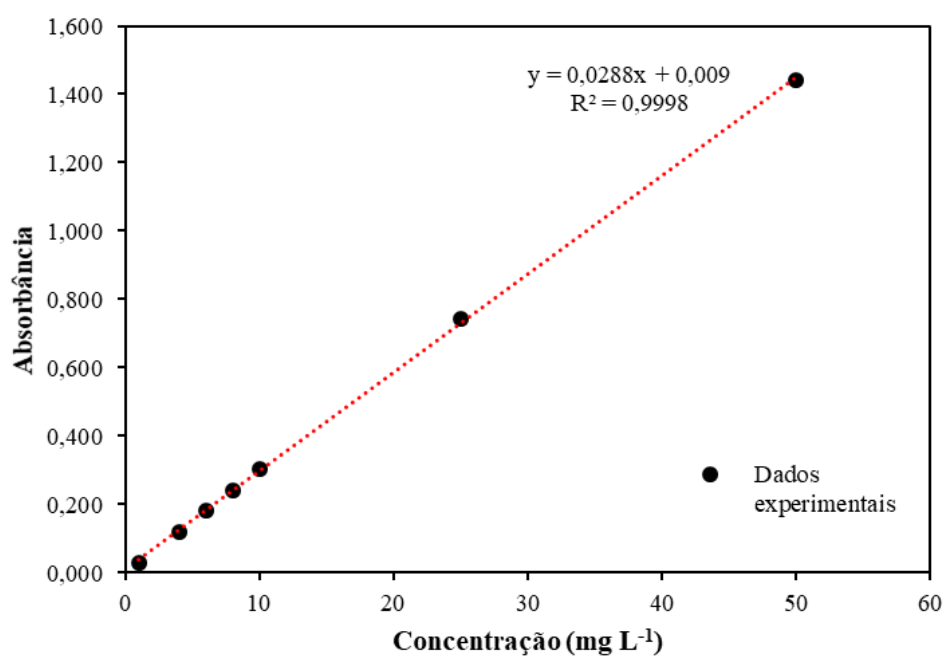
ZHANG, J.; QI, P.; LI, J.; ZHENG, X.; LIU, P.; GUAN, X.; ZHENG, G. Three-dimensional Fe₂O₃-TiO₂-graphene aerogel nanocomposites with enhanced adsorption and visible light-driven photocatalytic performance in the removal of RhB dyes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 61, p. 407-415, 2018.

ZHONG, Y.; LIANG, X.; ZHONG, Y.; 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, p. 4633-4644, 2012.

ZOU, M.; XIONG, F.; GANESHRAJA, A.S.; FENG, X.; WNAG, C.; THOMAS, T.; YANG, M. Visible light photocatalysts (Fe,N):TiO₂ from ammonothermally processed, solvothermal self-assembly derived Fe-TiO₂ mesoporous microspheres. **Materials Chemistry and Physics**, v. 195, p. 259-267, 2017.

APÊNDICE A – DADOS DO CORANTE RB5**Figura 37** – Espectro de absorção do corante RB5.

Fonte: A Autora (2018).

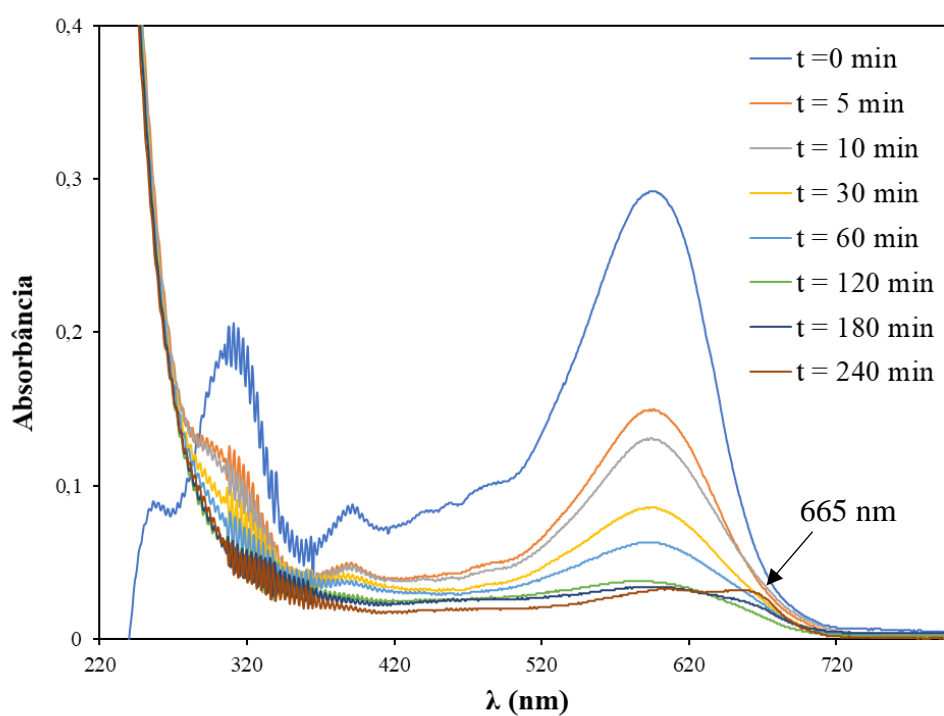
Figura 38 – Curva de calibração do corante sintético RB5.

Fonte: A Autora (2018).

APÊNDICE B – VARREDURA DE ABSORÇÃO DO CORANTE RB5

A Figura 38 apresenta as curvas de varredura de absorção do corante RB5 durante o processo foto-Fenton heterogêneo, sob as condições 10 mg L^{-1} RB5, $12 \text{ mM H}_2\text{O}_2$, pH 2,5 e $0,40 \text{ g L}^{-1}$ catalisador. É possível observar que os picos máximos de absorção do corante, em 595 nm e em 310 nm , reduziram ao longo do tempo. Porém, a partir de 180 min , houve um surgimento de um pico discreto localizado em aproximadamente 665 nm , que aumentou no tempo 240 min (4 h), podendo indicar o surgimento de um composto intermediário não degradado ao fim do processo.

Figura 39 – Varredura de absorção do corante RB5 em função do tempo.



Fonte: A Autora (2018).

ANEXO – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS

Figura 40 – Fichas cristalográficas das fases padrões (a) α - Fe_2O_3 ; (b) Fe_3O_4 ; (c) TiO_2 -anatase; (d) TiO_2 -rutilo; (e) Fe_2TiO_5 (Continua).

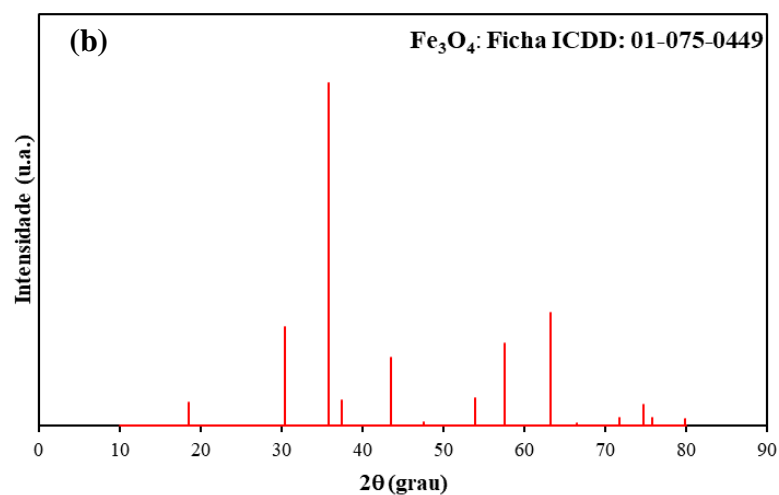
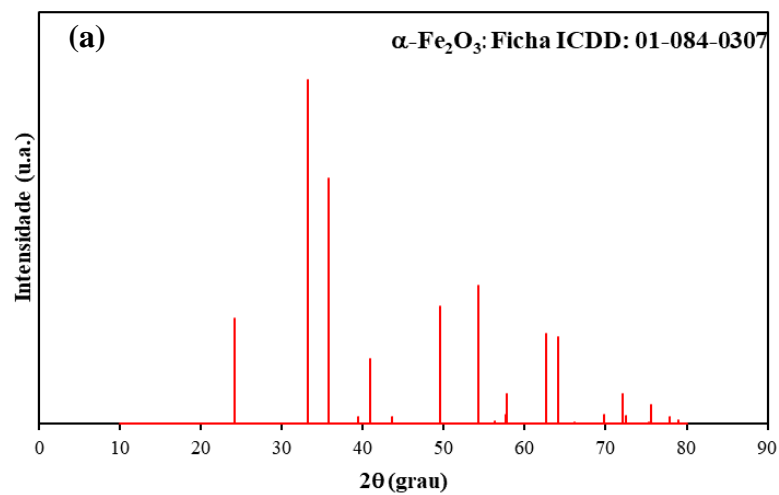


Figura 40 – Continuação.

