



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ANA ELIZABETH RODRIGUES DE FREITAS

**OBTENÇÃO DE UM CATALISADOR MISTO $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ E SEU USO EM
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

JOÃO PESSOA - PB

2017

ANA ELIZABETH RODRIGUES DE FREITAS

**OBTENÇÃO DE UM CATALISADOR MISTO $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ E SEU USO EM
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Trabalho Final de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Engenharia
Química como requisito necessário para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química pela Universidade
Federal da Paraíba.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vivian Stumpf
Madeira

JOÃO PESSOA – PB

2017

F866o Freitas, Ana Elizabeth Rodrigues de

Obtenção de um catalisador misto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e seu uso em Processos Oxidativos Avançados./ Ana Elizabeth Rodrigues de Freitas. – João Pessoa, 2017.

64f. il.:

Orientador: Prof^a. Dr^a. Vivian Stumpf Madeira.

Monografia (Curso de Graduação em Engenharia Química) Campus I - UFPB / Universidade Federal da Paraíba.

1. Fotocatálise 2. Fenton 3. Catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ I. Título.

BS/CT/UFPB

CDU: 2.ed. 66.01(043)

ANA ELIZABETH RODRIGUES DE FREITAS

OBTENÇÃO DE UM CATALISADOR MISTO $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ E SEU USO EM
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

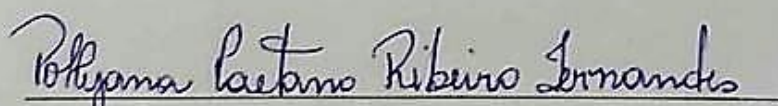
Trabalho Final de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Engenharia
Química como requisito necessário para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química pela Universidade
Federal da Paraíba.

João Pessoa, 05 de dezembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA

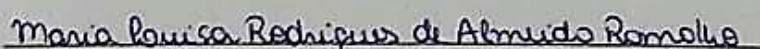

Prof.^a. Dr.^a. Vivian Stumpf Madeira-DEQ/CT/UFPB

(Orientadora)



Prof.^a. Dr.^a. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes

(Avaliadora)



Bacharela Maria Luísa Rodrigues de Almeida Ramalho

(Avaliadora)

Dedico este trabalho aos meus pais, Ivana e Francisco, por todo amor, carinho, dedicação e sobretudo, por nunca permitirem que eu deixasse de acreditar nos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, porque por ele e para ele são todas as coisas.

Aos meus pais, Ivana e Francisco, por serem meus maiores incentivadores, por sempre estarem ao meu lado me encorajando nos momentos mais difíceis e principalmente por fazerem dos meus sonhos os deles.

À minha irmã Laís que abrilhanta minha vida desde o dia em que nasci, obrigada por todos os sorrisos espontâneos e por todo o apoio nessa caminhada.

À minha avó Ana, exemplo de garra e determinação, quem eu muito admiro.

Aos meus avós maternos, Elizabete e Ismael.

Ao meu querido tio Jordão pela torcida e zelo.

Ao meu namorado Hebervert Vital por todo carinho e companheirismo.

À Professora Vivian Stumpf Madeira, exemplo de profissional, pela qual eu tenho muita admiração. Obrigada pela dedicação e por todos os conhecimentos transmitidos.

Aos meus amigos, Ananda, Evanildo, Germano, Mariana e Romário, que tornaram a caminhada mais leve e feliz durante toda graduação, os quais levarei eternamente no coração.

À minha maravilhosa equipe do Laboratório de Cromatografia e Quimiometria Aplicada (LACQUA): Arthur, Antônio, Beatriz, Elton, Felipe, Géssyca, Gicélia, Islany, Jerlan, Maria Luíza, Mariana, Raphael, Rhayane, Romário e Sabino.

Ao meu querido amigo Rodolfo pelas sábias palavras de aconselhamento e por muitas alegrias compartilhadas.

Às minhas amigas, Karina e Laís, por todo apoio nesses anos de convivência.

Às professoras Pollyana e Fabiana que contribuíram de forma significativa para este trabalho, auxiliando na interpretação das análises.

A todos os professores do Curso de Engenharia Química.

Ao Laboratório de Cromatografia e Quimiometria Aplicada (LACQUA).

Ao Laboratório de Bioengenharia (LABIO), ao Laboratório de Saneamento Ambiental (LABSAM) e ao Laboratório de combustíveis (LACOM).

A todos os familiares, colegas de curso e amigos.

“Se o dinheiro for a sua esperança de independência, você jamais a terá. A única segurança verdadeira consiste numa reserva de sabedoria, experiência e de competência.”

Henry Ford

RESUMO

Os Processos de Oxidação Avançada (POAs), aplicados ao tratamento de águas e efluentes, são uma alternativa eficiente para a remoção de compostos orgânicos recalcitrantes. Estes processos se baseiam na geração e uso do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que é um forte agente oxidante. Dentre os POAs destacam-se a fotocatalise solar e as reações do tipo Fenton, seja homogêneo ou heterogêneo. Neste trabalho foi obtido um catalisador contendo $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na proporção 80/20 (% em massa). A síntese do composto foi realizada por meio do método Pechini, com pirólise por 1h a 400°C e posterior calcinação a 400 , 450 e 500°C por 2h. As amostras calcinadas nas diferentes temperaturas foram caracterizadas e avaliadas quanto ao seu uso na fotocatalise solar e em reações do tipo Fenton para a degradação do corante azul de metileno. Os ensaios preliminares mostraram que as amostras não apresentaram eficiência para fotocatalise solar quando utilizada uma concentração de $0,1 \text{ g/L}$ de catalisador, sendo necessária a adição de peróxido de hidrogênio. Posteriormente, testes envolvendo reações do tipo Fenton foram realizados com as amostras calcinadas a 400 , 450 e 500°C . A amostra calcinada a 450°C mostrou melhor eficiência dentre as outras temperaturas de calcinação, uma vez que, apresentou maior velocidade inicial de reação e aumento na porcentagem de remoção de cor, sendo esta utilizada para os demais ensaios realizados. A amostra produzida apresentou eficiência e velocidade de degradação do composto orgânico muito superiores àquelas obtidas para os catalisadores puros (Fe_2O_3 ou TiO_2), comprovando que há um efeito positivo na interação entre o Fe e o Ti, favorável a reação Fenton. A partir da análise da influência da concentração de peróxido de hidrogênio na remoção de cor, observou-se que foi obtida aproximadamente 100% de remoção do corante, com a seguinte relação AM: H_2O_2 :catalisador de $50\text{mg/L}:24\text{mg/L}:0,1\text{g/L}$. Ensaios avaliando o pH inicial da solução aquosa mostraram que o processo Fenton atua em uma ampla faixa de pH ($3,0$ a $9,0$). Analisando a influência da luz solar observou-se que no ensaio realizado na ausência de luz, solar ou artificial, foi obtida uma porcentagem de degradação do corante de $79,2 \%$, enquanto que no ensaio na presença da luz solar esta porcentagem foi de $96,5\%$. Testes comparativos avaliaram a dependência da porcentagem de degradação obtida em função da taxa de irradiação média, estes mostraram que, com uma irradiação média de $3096,2 \text{ KJ/m}^2$ foi possível remover 98% de cor, enquanto que, no ensaio realizado sob irradiação média de $4365,2 \text{ KJ/m}^2$, obteve-se aproximadamente 100% de degradação. O ensaio de reuso do catalisador mostrou que no primeiro ciclo, 98% de remoção de cor foi alcançada, ao passo que, no segundo ciclo apenas 18% do corante foi degradado, o que pode ser atribuído ao fato de uma parcela do ferro presente no catalisador estar sendo lixiviado para a solução. Portanto, a reação Fenton apresenta caráter homogêneo, podendo coexistir também, uma parcela de Fenton heterogêneo.

Palavras-chaves: Fotocatalise. Fenton. Catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

ABSTRACT

Advanced Oxidation Processes (AOP), applied to water and effluent treatment, are an efficient alternative for the removal of recalcitrant organic compounds. These processes are based on the generation and use of the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) which is a strong oxidizing agent. Among the AOP are solar photocatalysis and Fenton-type reactions, either homogeneous or heterogeneous. In this work was obtained a catalyst containing $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ in the proportion 80/20 (% by mass). The synthesis of the compound was performed using the Pechini method, with pyrolysis for 1h at 400°C and subsequent calcination at 400, 450 and 500°C for 2h. The samples calcined at different temperatures were characterized and evaluated for their use in solar photocatalysis and Fenton reactions for the degradation of the methylene blue dye. The preliminary tests showed that the samples did not show efficiency for solar photocatalysis when a concentration of 0.1 g / L of catalyst was used, being necessary the addition of hydrogen peroxide. Subsequently, tests involving Fenton-type reactions were performed with samples calcined at 400, 450 and 500°C . The sample calcineat 450°C showed better efficiency among the others calcination temperatures, since it presented a higher initial reaction rate and an increase in the percentage of color removal, being used for the other tests. The sample yielded an efficiency and degradation rate of the organic compound much higher than those obtained for the pure catalysts (Fe_2O_3 or TiO_2), proving that there is a positive effect on the interaction between Fe and Ti, favorable to the Fenton reaction. From the analysis of the influence of hydrogen peroxide concentration on color removal, it was observed that approximately 100% dye removal was obtained, with the following ratio AM: H_2O_2 : 50mg / L catalyst: 24mg / L: 0,1g/L. Assays evaluating the initial pH of the aqueous solution showed that the Fenton process operates over a broad pH range (3.0 to 9.0). Analyzing the influence of sunlight, it was observed that in the test performed in the absence of light, solar or artificial, a percentage of dye degradation was obtained of 79.2%, whereas in the test in the presence of sunlight this percentage was 96.5%. Comparative tests evaluated the dependence of the percentage of degradation obtained as a function of the average irradiation rate, which showed that, with an average irradiation of $3096.2\text{ KJ} / \text{m}^2$, it was possible to remove 98% of color, whereas, in the experiment performed under average irradiation of $4365.2\text{ KJ} / \text{m}^2$ it was obtainedes approximately 100% degradation. The catalyst reuse assay showed that in the first cycle, 98% color removal was achieved, whereas in the second cycle only 18% of the dye was degraded, which can be attributed to the fact that a portion of the iron present in the catalyst being leached into the solution. Therefore, the Fenton reaction has a homogeneous character, and a heterogeneous Fenton plot can also coexist.

Keywords: Photocatalysis. Fenton. Catalyst $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	16
2.1. Objetivos gerais	16
2.2. Objetivos específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. A indústria têxtil	17
3.2. Processos Oxidativos Avançados	18
3.3. Fotocatálise heterogênea	20
3.4. Processo Fenton	22
3.5. Óxidos de ferro	25
3.6. Hematita	26
3.7. Método Pechini	28
3.8. Catalisador misto Fe₂O₃/TiO₂	31
4. METODOLOGIA	34
4.1. Produção do catalisador	34
4.2. Ensaio de Fotocatálise Solar e reações do tipo Fenton	35
5. RESULTADOS	36
5.1. Análises	36
5.1.1. Difração de Raios X (DRX)	36
5.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho	37
5.1.3. Área Superficial (BET)	38
5.2. Ensaio de fotocatalise solar	39
5.3. Ensaio de reações do tipo Fenton	41
5.3.1. Escolha da melhor temperatura de calcinação	41
5.3.2. Comparação entre o catalisador Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ e TiO ₂ puros	43
5.3.3. Variação na concentração de peróxido de hidrogênio	47
5.3.4. Variação do pH da solução inicial	49
5.4. Ensaio Complementares	50
5.4.1. Influência da luz solar na degradação do corante	50
5.4.2. Influência da taxa média de irradiação solar na degradação do corante	51
5.4.3. Reuso do catalisador	52
6. CONCLUSÕES	57
REFERÊNCIAS	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura molecular do azul de metileno.	18
Figura 2- Reação de adição eletrofílica.	20
Figura 3- Mecanismo simplificado para a ativação do semicondutor TiO ₂	21
Figura 4- Sequência de reações que ocorrem no método Pechini modificado.....	28
Figura 5- Esquema de formação do complexo citrato metálico utilizando a razão ácido cítrico/cátion metálico 3:1.....	29
Figura 6- Figura 6- a) Início da síntese a partir dos precursores: Ácido cítrico, sulfato ferroso e isopropóxido de titânio. b) Adição do etilenoglicol após 24 h de reação. c) Obtenção das amostras calcinadas a 400, 450, 500° C.....	34
Figura 7- Realização de ensaios de fotocatalise/foto-Fenton utilizando jar test e bombas injetoras de ar (início do experimento).....	35
Figura 8-DRX das amostras Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ calcinadas a 400, 450 e 500°C.....	36
Figura 9- Análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho: a) Precursores (Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O e C ₆ H ₈ O ₇), Fe ₂ O ₃ e TiO ₂ ambos sintetizados pelo método Pechini. b) Amostras Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ - 80/20 calcinadas a 400, 450 e 500°C.....	38
Figura 10-Cinética de remoção de azul metileno (C _{AM} =50mg/L; C _{peróxido} =0 mg/L; C _{catalisador} =0,1g/L; pH _{inicial} =6,0).....	39
Figura 11-Cinética de remoção de azul metileno (C _{AM} =50mg/L; C _{peróxido} =0mg/L; C _{catalisador} =1g/L; pH _{inicial} =6,0).....	40
Figura 12-Cinética de remoção de azul metileno (C _{AM} =50mg/L; C _{peróxido} =70mg/L; C _{catalisador} =0,1g/L; pH inicial=6,0).....	41
Figura 13- Cinética de remoção de azul metileno (C _{AM} =50mg/L; C _{peróxido} =10mg/L; C _{catalisador} =0,1g/L; pH inicial=6,0).....	42
Figura 14- Cinética de remoção de azul metileno (C _{AM} =50mg/L; C _{peróxido} =10mg/L; C _{catalisador} =0.1g/L; pH inicial=6,0).....	44
Figura 15- Possível mecanismo para a melhoria da atividade das amostras Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ por fotocatalise e foto-Fenton.....	46
Figura 16- Cinética de remoção de azul metileno (C _{AM} =50mg/L; C _{catalisador} =0,1g/L; pH inicial=6,0).....	48
Figura 17- Cinética de remoção de azul metileno (C _{AM} =50mg/L; C _{peróxido} =20mg/L; C _{catalisador} =0,1g/L).....	49

Figura 18- Cinética de remoção de azul metileno ($C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{peróxido}}=10\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$ e $\text{pH}=6,0$).....	50
Figura 19- Cinética de remoção de azul metileno ($C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{peróxido}}=24\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$ e $\text{pH}=6,0$).....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Comparação de reações Fenton catalíticas homogêneas e heterogêneas.	24
Tabela 2-Reações para degradação de compostos orgânicos utilizando hematita como semicondutor.	27
Tabela 3- Avaliação entre as amostras- Parâmetros: $C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{peróxido}}=10\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; pH inicial=6,0.	42
Tabela 4- Avaliação entre as amostras- Parâmetros: $C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{peróxido}}=10\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; pH inicial=6,0.	44
Tabela 5- Reações para degradação de compostos orgânicos utilizando o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	47
Tabela 6- Variação na concentração de peróxido utilizando a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - 450°C – Parâmetros: $C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; pH inicial=6,0.	48
Tabela 7- Variação no pH da solução inicial utilizando a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -450°C – Parâmetros: $C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; $C_{\text{peróxido}}=20\text{ mg/L}$	49
Tabela 8-Influência da luz solar utilizando a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -450°C – Parâmetros: $C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; $C_{\text{peróxido}}=10\text{mg/L}$ e pH=6,0.	50
Tabela 9- Influência da taxa média de irradiação solar utilizando a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - 450°C – Parâmetros: $C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; $C_{\text{peróxido}}=24\text{ mg/L}$ e pH=6,0.	52
Tabela 10- Velocidade inicial de reação e porcentagem de remoção de cor obtidas no ensaio de reuso da amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -450°C.	53
Tabela 11- Resumo dos ensaios de fotocatalise solar.	54
Tabela 12- Resumo dos ensaios para reações do tipo Fenton.	55
Tabela 13- Resumo dos ensaios complementares.	56

1. INTRODUÇÃO

Desde muito tempo, a água já era considerada como um dos reguladores sociais mais importantes. As estruturas das sociedades camponesas e das comunidades aldeãs, nas quais as condições de vida estavam intimamente ligadas ao solo, eram organizadas em lugares onde haviam água disponível, demonstrando, a dependência do homem em relação a este recurso natural (VICTORINO, 2007).

O Brasil é um país privilegiado em termos de disponibilidade de água, abrangendo 12% das reservas de água do mundo. Em território brasileiro, 72% da água está localizada na bacia amazônica. No entanto, o crescimento da população faz com que o risco de escassez também nos atinja. Entre 1970 e 2000 o Brasil passou de uma população urbana de 55% para 82% do total da população. É sabido que mais de 1,4 bilhão de pessoas não têm acesso à água potável (VICTORINO, 2007).

A poluição da água pode ter origem química, física ou biológica. A presença de compostos poluentes altera também outras características da água. O conhecimento das interações entre os poluentes e a água é de extrema importância, uma vez que, possibilita lidar da melhor forma possível com as fontes de poluição (MOREIRA, 2013).

A indústria têxtil utiliza grandes volumes de água no beneficiamento de seus produtos, insumo que representa 90% do consumo geral da indústria por tonelada de tecido. Elevados volumes de efluentes são gerados por esse segmento econômico contendo contaminantes complexos, quimicamente resistentes e altamente persistentes aos processos de biodegradação. Os efluentes apresentam forte coloração devido à presença de corantes que não se fixam adequadamente às fibras, além de possuírem elevados níveis de Demanda Química de Oxigênio (DQO). Aproximadamente 10 a 20% de corantes são perdidos durante a etapa de lavagem. A remoção dos corantes nos efluentes têxteis deve ocorrer antes do lançamento em corpos aquáticos para evitar a contaminação de reservatórios e elevação do custo em estações de tratamento de água destinadas ao atendimento da população em geral (QUEIROZ, 2016).

A Resolução CONAMA n° 357/05, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, não fixa valores máximos para o parâmetro cor. Entretanto, estabelece que o lançamento não poderá modificar a característica original do corpo receptor (BONÂNCEA, 2010).

O efluente gerado pela indústria têxtil tem sido considerado como o mais poluente entre os setores industriais em termos de volume e composição, além de causar mudança visível na coloração de corpos hídricos e apresentar alta Demanda Química de Oxigênio, os corantes constituem os compostos mais problemáticos nos efluentes têxteis devido a sua alta solubilidade na água e baixa degradabilidade, sendo muitos deles tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (PEIXOTO, MARINHO e RODRIGUES, 2013).

A descarga de águas residuais contendo corantes em rios e lagos leva a uma redução da penetração da luz solar em corpos aquáticos naturais, que por sua vez diminui a atividade fotossintética e a concentração de oxigênio dissolvido. Isso criará condições anaeróbicas, matando assim organismos marinhos aeróbicos (YESILADA, ASMA e CING, 2003).

Dentre as possibilidades de remediação efetiva de efluentes, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs) devido à sua eficiência de mineralização de vários compostos orgânicos, incluindo fenóis e corantes. Esses processos baseiam-se na geração dos radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), espécies altamente reativas e que possuem poder de oxidação suficientemente elevado para promover a degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos (SILVA, et al., 2010).

A geração de radicais hidroxilas pode ser viabilizada por Processos Oxidativos, utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2), irradiação UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, reações 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 ou pela combinação de alguns desses processos.

Na fotocatalise heterogênea uma espécie semicondutora é irradiada para promover um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). A região entre as bandas é denominada “band gap”. Com a promoção do elétron da banda de valência para a de condução, há a formação do par elétron-lacuna e conseqüentemente são criados sítios redutores e oxidantes. As reações podem ocorrer por meio da oxidação de substratos na lacuna ou através da reação entre compostos orgânicos e radicais hidroxilas gerados no sítio oxidante. O elétron fotogerado na banda de condução pode reduzir o oxigênio do meio, evitando a recombinação do par elétron-lacuna. A degradação dos compostos orgânicos dá-se por reações de oxidação, nas quais estes compostos podem ser mineralizados completamente a CO_2 e H_2O (BRITO e SILVA, 2012).

O dióxido de titânio é o catalisador mais utilizado para tratamento de água e efluentes, o qual possui: natureza não tóxica, baixo custo, possibilidade de ativação por

luz solar, reutilização, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em ampla faixa de pH e possibilidade de imobilização entre sólidos. O TiO_2 é um semicondutor que apresenta elevada eficiência para processos fotocatalíticos que objetivam degradação de compostos orgânicos em soluções aquosas (CONG et al., 2012).

Devido ao seu elevado band gap (3,2 eV), o dióxido de titânio abrange comprimentos de onda menores que 387 nm correspondentes a região ultravioleta (UV), colhendo apenas entre 4-5% do espectro solar. Além disso, apresenta alta taxa de recombinação do par elétron-lacuna, o que prejudica sua fotoatividade. Para solucionar tais problemas, a alternativa é realizar a dopagem do TiO_2 com óxidos de ferro, como a hematita (Fe_2O_3) o que pode contribuir para diminuir o tempo de recombinação do par elétron-lacuna, fotossensibilizar o dióxido de titânio e conseqüentemente, aumentar a atividade fotocatalítica do mesmo (TANG et al., 2013).

Na reação do tipo Fenton o peróxido de hidrogênio é empregado para a geração de radicais hidroxilas, sendo necessária a adição de ativadores como sais ferrosos (MORAIVA, LANGE e AMARAL, 2011).

A utilização de óxidos de ferro como catalisadores no processo Fenton é denominado de Fenton heterogêneo, e diversas pesquisas têm sido relatadas nessa área, incluindo a degradação de compostos recalcitrantes como os corantes. Resíduos sólidos com alto teor de ferro podem ser boas fontes de catalisadores em sistemas heterogêneos, diminuindo o consumo de sais de ferro, além da possibilidade de seu reuso (AMORIM, LEÃO E MOREIRA, 2009).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Produzir o catalisador misto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na razão mássica 80/20 e aplicar a amostra produzida para a degradação do corante azul de metileno através da fotocatalise solar e reações do tipo Fenton.

2.2. Objetivos específicos

- Produzir o catalisador misto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na razão mássica 80/20;
- Caracterizar o material obtido por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Difração de Raios X e Área Superficial BET;
- Avaliar a eficiência da amostra produzida na degradação do corante azul de metileno por fotocatalise solar e reações do tipo Fenton.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A indústria têxtil

A indústria têxtil é responsável por utilizar grandes volumes de água nos processos de tingimento e lavagem, sendo o maior desafio deste ramo, conviver pacificamente com o meio ambiente fazendo uso consciente dos recursos hídricos. A geração de grandes quantidades de efluentes industriais em conjunto com o entendimento dos riscos do descarte destes efluentes na natureza tem contribuído para que as indústrias têxteis adotem novas políticas ambientais (SOARES, 2016).

No processo produtivo das indústrias têxteis no qual é utilizado grande quantidade de água, corantes e produtos químicos, há a geração efluentes potencialmente poluidores, com elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO), intensa coloração e pH alcalino. Esses efluentes podem apresentar, concentrações elevadas de metais pesados, compostos halogenados, além da presença de enxofre e fosfato. Estima-se que a cada quilograma de tecido tingido são gerados em torno de 100 L de efluente têxtil (MOREIRA, 2013).

Os resíduos provenientes das indústrias têxteis possuem também, grande quantidade de surfactantes e agentes quelantes que podem provocar a eutrofização, além de perturbações na vida aquática. O processo de eutrofização é ocasionado pelo descarte de efluentes contendo fósforo e nitrogênio, os quais conseqüentemente, modificam populações de algas e peixes, causando o aparecimento de novas espécies e o desaparecimento de outras, além de esgotar o nível de oxigênio dissolvido na água. Existem cerca de 100.000 tipos de corantes e pigmentos, os quais são destinados a atividades industriais, o que equivale a um uso anual de 700 000 toneladas, com geração de 850 m³ de efluentes por dia (AQUINO NETO, 2011; RODRIGUES FILHO, 2012).

Os corantes representam os compostos mais problemáticos nos efluentes têxteis devido a sua alta solubilidade em água e baixa degradabilidade. Quando despejado em ambientes aquáticos, sem prévio tratamento, podem provocar alterações em ciclos biológicos, com formação de espuma na superfície, afetando o processo de fotossíntese, bem como modificação na coloração natural das águas (PIMENTEL, 2015). Devido a sua intensa coloração, os corantes restringem a passagem de irradiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando

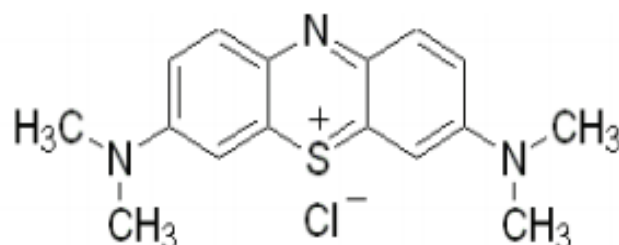
toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas (DALLAGO, SMANIOTTO e OLIVEIRA, 2005).

A descarga de efluentes têxteis pode extinguir a vida aquática, inclusive a de peixes mais susceptíveis aos efeitos tóxicos de outras substâncias presentes nesse efluente. Os compostos tóxicos e metais pesados podem acumular-se em pequenas concentrações nos tecidos dos peixes e de outros invertebrados aquáticos da cadeia alimentar, elevando a toxicidade da água nos rios (RODRIGUES FILHO, 2012).

O azul de metileno é um corante muito utilizado na produção de papel e outros materiais como poliésteres e nylons, sendo classificado como um corante Tiazínico, possui a fórmula química: $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ (FABRÍCIO et al., 2010).

A estrutura molecular do azul de metileno está apresentada na Figura 1, é composta por dois anéis aromáticos e um anel central contendo duplas ligações (C=N e C=S), o que confere alta estabilidade química ao corante, sendo considerado um composto recalcitrante, ou seja, de difícil degradação.

Figura 1- Estrutura molecular do azul de metileno.



Fonte: DUTRA, 2013.

3.2. Processos Oxidativos Avançados

Os Processos de Oxidação Avançada (POAs), aplicados ao tratamento de águas e efluentes, são uma alternativa eficiente para a remoção de compostos orgânicos recalcitrantes. Estes processos se baseiam na geração e uso do radical hidroxila ($\cdot OH$), que é um forte agente oxidante, com potencial de oxidação, $E^0(\cdot OH/H_2O) = +2,8 V_{NHE}$ e com constante cinética da reação com valores entre 10^8 e $10^{11} M^{-1}s^{-1}$ (BOKARE e CHOI, 2014). Sendo esse potencial de oxidação muito superior ao dos oxidantes convencionais,

o que em muitos casos, faz deste radical o meio para degradar ou mineralizar um poluente orgânico (SOARES, 2016).

Esses radicais são eletrófilos e reagem de forma rápida e não seletiva com grande parte dos compostos orgânicos ricos em elétrons transformando-os em CO₂, H₂O, ou produtos mais biodegradáveis ou não tóxicos (MARTINS, 2011; SOUZA, 2012).

A geração dos radicais hidroxilas pode se dar a partir de reações utilizando-se oxidantes fortes como o ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), semicondutores (TiO₂, Fe⁺², ZnO entre outros) e irradiação (luz ultravioleta e ultrassom) (DANG e ZHAO, 2015).

Segundo LEGRINI et al. (1993) as reações de radicais hidroxilas gerados na presença de um substrato orgânico podem ocorrer por diferentes mecanismos: abstração de hidrogênio, adição eletrofílica, transferência de elétrons e radical-radical.

3.2.1. Reações dos radicais hidroxilas

Abstração de Hidrogênio

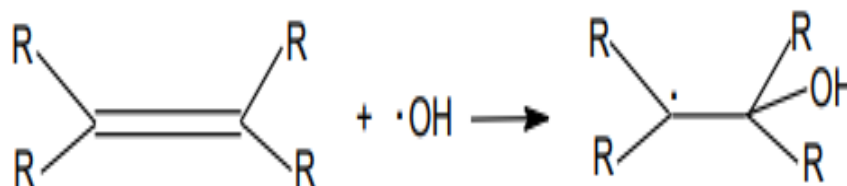
Ocorre a oxidação de compostos orgânicos por abstração de hidrogênio pelo radical hidroxila, havendo a formação de radicais orgânicos (H₂O). Em seguida, há a formação de radicais peróxido a partir da adição de oxigênio molecular que inicia reações térmicas sequenciadas degradando os compostos orgânicos CO₂, H₂O e sais orgânicos. Ocorre geralmente em hidrocarbonetos alifáticos (FIOREZE et. al, 2014).



Adição eletrofílica

Ocorre em compostos com ligações π a exemplo de hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos, tendo como produto radicais orgânicos, como mostrado na Figura 2 (FIOREZE et. al, 2014).

Figura 2-Reação de adição eletrofílica.



Fonte: MARTINS, 2011.

Transferência de elétrons

Ocorrem quando a adição eletrofílica e a abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (MARTINS, 2011).



Reação radical- radical

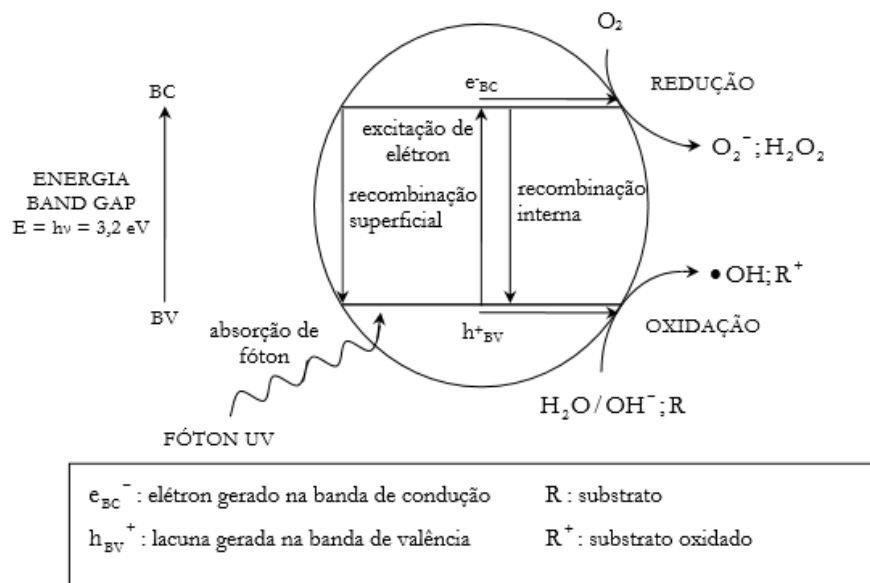
São reações indesejáveis nos processos Oxidativos Avançados, visto que nelas o radical hidroxila é consumido, afetando a eficiência do processo de fotodegradação (MARTINS, 2011).



3.3. Fotocatálise heterogênea

O processo de fotocatálise heterogênea envolve a aceleração de uma fotorreação na presença de um catalisador, normalmente um semicondutor que quando irradiado por fótons de energia igual ou superior a sua energia de band gap (quantidade mínima de energia necessária para excitar um elétron) passa a um estado de excitação eletrônica. Ao sofrer irradiação o elétron é transferido da banda de valência para a banda de condução do fotocatalisador, gerando sítios oxidantes e redutores, e conseqüentemente, mineralizando compostos orgânicos a CO_2 e H_2O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes (Herrmann, 1999).

Figura 3- Mecanismo simplificado para a ativação de um catalisador TiO₂.



Fonte: FERREIRA, 2005.

A fotoativação da partícula semicondutora dá origem a formação de um par elétron/lacuna:



O par elétron/lacuna gerado pode sofrer recombinação interna ou se deslocar para a superfície externa do semicondutor, na qual pode sofrer recombinação externa ou participar de reações redox com a adsorção de espécies H₂O e ⁻OH. A lacuna gerada (h⁺) possuirá potencial suficientemente alto para induzir a formação dos radicais hidroxilas a partir de moléculas de H₂O adsorvidas na superfície do catalisador e de hidroxilas superficiais (FRANÇA, 2011):



O elétron da banda de condução do fotocatalisador é capturado pelo oxigênio, dando origem a formação de radicais superóxido, capazes também de oxidar compostos orgânicos a partir da fotoativação do catalisador. O oxigênio assume um papel importante nos processos fotocatalíticos aprisionando o elétron da banda de condução gerando radical superóxido (O₂^{•-}), diminuindo a recombinação do par elétron/lacuna e

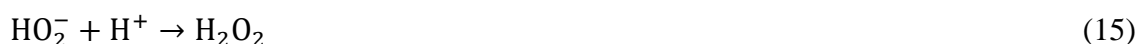
desencadeando uma série de reações que levarão à formação e decomposição do peróxido de hidrogênio (FRANÇA, 2011; KOSERA, 2017).



Formação do íon radical superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais $\cdot\text{OH}$ pela cisão do peróxido de hidrogênio:



Quebra molécula de Peróxido de hidrogênio sobirradiação solar para gerar radical hidroxila:



3.4. Processo Fenton

No sistema Fenton a degradação do composto orgânico é alcançada pelo ataque do radical hidroxila, que é gerado através da reação do Fe^{2+} com o H_2O_2 (eqs. (19) e (20)). Em pH baixo, o Fe^{3+} solúvel, é reduzido a Fe^{2+} , via H_2O_2 , fechando desta maneira um ciclo catalítico $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (eq. (21)). Como a velocidade da reação de oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} é muito mais rápida ($k_1 \gg k_3$), em qualquer instante de tempo, há, no meio, um excesso de Fe^{3+} , frente ao Fe^{2+} . Um sistema catalítico mais eficiente, deve aumentar a velocidade da redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} , regenerando a espécie reduzida, para a reação

Fenton. Irradiação de Luz UV, no processo foto-Fenton atinge este objetivo, com a Foto-redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} e geração adicional de radical hidroxila (eq. (22)) (Du et al., 2014).



O sistema Fenton clássico, ainda que seja eficiente para a degradação de poluentes orgânicos, apresenta algumas dificuldades, como necessidade de pH abaixo de 3 para que os íons de ferro estejam na forma solúvel, formação de resíduo, precipitado de hidróxido de ferro III, decorrente da etapa de neutralização, além da difícil recuperação do catalisador para reutilização (OLIVEIRA et al., 2013).

A substituição do sal solúvel de Fe^{2+} por sistemas catalíticos heterogêneos à base de compostos sólidos de ferro tem atraído a atenção de muitas pesquisas que buscam diminuir as desvantagens do processo Fenton homogêneo. Os trabalhos que envolvem catálise, aplicações tecnológicas e remediação de contaminantes ambientais optam por sistemas heterogêneos em substituição a sistema Fenton homogêneo. Além disso, os óxidos de ferro têm sido aplicados como adsorventes de diferentes moléculas em muitos processos de remediação ambiental (OLIVEIRA, et al., 2013).

A utilização de sistemas heterogêneos, como alternativa ao homogêneo, exclui as dificuldades encontradas neste último. O percussor constitui-se de ferro imobilizado em uma matriz sólida (geralmente óxidos de ferro). Nos sistemas heterogêneos é possível trabalhar com pH próximo da neutralidade, evitando-se etapas de acidificação e posterior neutralização. Diversos óxidos de ferro como magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) ou ferridrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), têm sido usados em substituição ao sistema com o Fe^{2+} solúvel. A utilização destes óxidos objetiva a possibilidade do emprego de um material de baixo custo, que opere em pH próximo da neutralidade, que possa ser reciclado e que diminua a geração de lodo (precipitado de hidróxido de ferro III) (OLIVEIRA et al., 2013). Com o intuito de minimizar a lama contendo hidróxido férrico na reação homogênea, os processos oxidativos usando óxidos metálicos tem sido objeto de muitas pesquisas (REZENDE et al., 2012).

Tabela 1- Comparação de reações Fenton catalíticas homogêneas e heterogêneas.

Fenton homogêneo	Fenton heterogêneo
✓ Taxa de reação rápida.	✗ Reações lentas, cuja taxa pode ser elevada pela aplicação de fonte de irradiação.
✗ Necessidade de pH ácido (aproximadamente 2,5) para a reação, necessitando de ajuste de pH antes e depois.	✓ Atua em ampla faixa de pH.
✗ Grande quantidade de efluente tratado precipita como lodo de hidróxido férrico quando a reação é neutralizada no pós-tratamento.	✓ Hidróxido férrico mínimo é formado devido à lixiviação de componentes ativos para a solução.
✗ O ferro está em solução, logo, o catalisador não é reutilizado.	✓ Recuperação do catalisador.
✗ Alta perda após a reação.	✓ Separação e recuperação do catalisador após o tratamento. A perda de ferro é limitada porque a fase ativa está ancorada na superfície de materiais sólidos porosos.
✓ Pode ser mais barato devido ao baixo custo do ferro.	✗ A depender do catalisador utilizado pode apresentar maior custo.

Fonte: Adaptado de SOON e HAMEED, 2011.

O processo Fenton homogêneo possui relação de dependência com o pH da solução, sendo considerado como ideal quando está próximo de 3, independente da substância a ser degradada. A atividade do reagente Fenton é reduzida a pH maiores devido a formação de precipitado de hidróxido de ferro III. Neste caso, menos radicais hidroxilas são gerados devido à existência de menos íons de ferro livres. O potencial dos radicais hidroxila diminui com o aumento do pH, como no caso do potencial de oxidação do par $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ que é de 2,59V em pH=0 e 1,64V em pH=14. Além disto, a autodecomposição de peróxido de hidrogênio é acelerada em valores elevados de pH. Em

valores de pH abaixo de 3, há uma diminuição na eficiência da degradação, visto que espécies complexas de ferro $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ reagem mais devagar com peróxido de hidrogênio do que outras espécies. O peróxido é solvatado na presença de íons H^+ para formar íons estáveis de oxônio $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$, os quais tornam o peróxido mais estável, reduzindo sua reatividade com íons ferrosos. Portanto o processo Fenton homogêneo pode ter sua eficiência reduzida em pH maiores ou menores que 3 (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2013).

3.5. Óxidos de ferro

O ferro é o elemento mais abundante da terra, equivalendo a 35% da massa total do planeta, sendo encontrado em quase todas as rochas e solos. A maior parte do ferro da crosta terrestre está presente na forma de Fe^{2+} , mas é rapidamente oxidada na superfície a Fe^{3+} . Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com 70% em massa de ferro, goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), 63 % em massa de ferro, e magnetita, 72% em massa de ferro. Tais óxidos possuem uma diversidade de propriedades e uma química muito interessante apresentando propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas, que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e tecnológico (OLIVEIRA et al., 2013).

Os óxidos de ferro estão entre os componentes quimicamente reativos de matéria suspensa em sistemas aquáticos e podem ser facilmente preparados em condições laboratoriais. Além disso, eles são considerados compostos não tóxicos e não poluentes. A maioria dos óxidos de ferro revela propriedades semicondutoras e também podem atuar como fotocatalisadores, embora a eficácia geral pode ser prejudicada por uma rápida combinação do par elétron/lacuna (RUALES-LONFAT et al., 2015).

RUALES-LONFAT et al. (2015) testaram a atividade fotocatalítica de quatro semicondutores de óxido de ferro, hematita (Fe_2O_3), goethita (FeOOH), wustita (FeO) e magnetita (Fe_3O_4) na inativação de bactérias a pH neutro na ausência ou presença de peróxido de hidrogênio. Os resultados obtidos mostraram que os processos de fotocatalise heterogênea e foto-Fenton heterogêneo utilizando baixas concentrações de reagentes (0,6 mg/L Fe^{3+} e 10 mg/L H_2O_2) sob a luz solar podem ser usados para desinfecção de águas. Os autores concluíram que, com exceção da magnetita que necessita de peróxido de

hidrogênio como acceptor de elétrons, todos os outros óxidos de ferro testados apresentaram eficiência para a fotocatalise.

3.6. Hematita

A hematita é a forma cristalina termodinamicamente mais estável dos óxidos de ferro e a forma química mais comum de ferro na natureza. Sua fórmula química é dada por Fe_2O_3 . Sua estrutura é composta de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por Fe^{3+} e um terço é arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros (SILVA, 2013).

Esse óxido de ferro possui um band gap de 2,2 eV, o que possibilita a utilização da luz visível para a geração do para elétron/lacuna tornando viáveis os processos fotocatalíticos, devido ao fato de ativar o material por radiações menos energéticas como a irradiação visível (SILVA, 2013).

Devido às suas propriedades semicondutoras, a hematita tem sido estudada para reações fotocatalíticas de degradação de contaminantes em meio aquoso. As lacunas fotogeradas na banda de valência são capazes de oxidar a molécula de água e formar espécies altamente oxidantes e não seletivas, como os radicais hidroxilas que são capazes de degradar contaminantes orgânicos, tais como compostos organoclorados e corantes têxteis, difíceis de serem degradados por métodos convencionais, formando CO_2 , água e sais minerais (OLIVEIRA et al., 2013).

Tabela 2-Reações para degradação de compostos orgânicos utilizando hematita como semicondutor.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(e_{\text{BC}}^- + h_{\text{BV}}^+)$	Reação 23- Fotoativação do semicondutor.
$e_{\text{BC}}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$	Reação 24- O elétron fotogerado é aprisionado pelo oxigênio com a formação do radical superóxido.
$h_{\text{BV}}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$	Reação 25- A água adsorvida reage com a lacuna gerando radical hidroxila.
$h_{\text{BV}}^+ + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2$	Reação 26- A lacuna reage com o radical superóxido formando oxigênio.
$e_{\text{BC}}^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	Reação 27- Redução do ferro na superfície do catalisador.
$h_{\text{BV}}^+ + \text{RX}_{\text{ads}} \rightarrow \text{RX}_{\text{ads}}^+$	Reação 28 - Oxidação de compostos orgânicos.

Fonte: RUALES-LONFAT et al., 2015.

REZENDE et al. (2012) sintetizaram via método convencional de co-precipitação e caracterizaram compostos de ferro/nióbio para degradação do corante azul de metileno por meio de reação do tipo Fenton heterogêneo. A porcentagem em massa de ferro no catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Fe}$ (III) variou em 0,0; 2,0; 2,4 e 7,6. Foi observada a partir das análises de Difração de Raios X a formação de óxido de nióbio dopado com ferro com deposição da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na superfície do óxido de nióbio quando a porcentagem de ferro aumenta. A presença de óxido de ferro na superfície dos materiais proporcionou um aumento na atividade catalítica dos compósitos quando as reações foram realizadas na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A porcentagem 7,6%-Fe/Nb foi significativamente mais eficaz a partir da primeira meia hora de reação até 90 min, e então ambos, 7,6%-Fe / Nb e 2,4%-Fe/Nb apresentaram quase a mesma atividade atingindo 80% de remoção de cor. Para o 2%-Fe/Nb e o nióbio sintético puro, os experimentos mostraram resultados semelhantes e menor eficiência no processo oxidativo após 120 min.

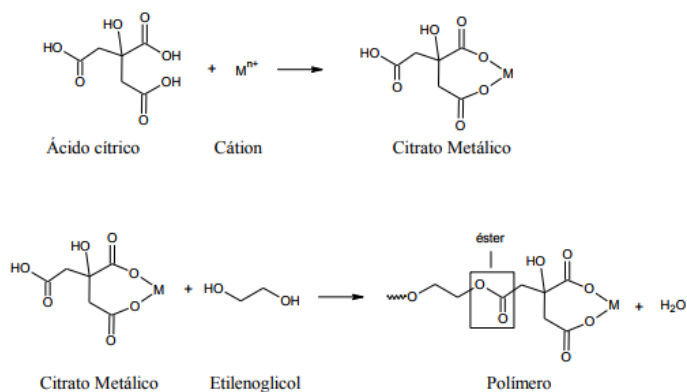
TSEGE et al. (2016) produziram hematitas dopadas com diferentes concentrações de cobre a partir de método hidrotermal com o intuito de avaliar a atividade de

fragmentação molecular da água para a produção de hidrogênio. A dopagem com 1% em mol de cobre na hematita melhorou a atividade fotocatalítica em 4,85 vezes em relação ao uso da hematita pura.

3.7. Método Pechini

O método Pechini também conhecido como método dos precursores poliméricos foi patentado por Magio Pechini em 1967. Esse método se baseia na formação de resinas poliméricas intermediárias resultantes da reação entre um ácido hidrocarboxílico (ácido cítrico) e cátions dissolvidos em uma solução aquosa gerando um complexo e em seguida há a formação de um poliéster obtido pela mistura entre o complexo formado e um poliálcool (geralmente etilenoglicol) com aquecimento entre 80-100°C até a obtenção de uma solução homogênea. Um novo aquecimento da solução obtida dentro de um intervalo entre 100-200°C causa a reação de condensação com formação de uma molécula de água. Se o aquecimento não cessar ocorre a poliesterificação e grande parte da água é removida, como resultado, obtém-se uma resina polimérica sólida com cátions uniformemente distribuídos como representado na Figura 4. A decomposição do poliéster em CO₂ e H₂O ocorre em aproximadamente 300°C, eliminando o excesso de matéria orgânica para obtenção de materiais com alta cristalinidade e distribuição controlada dos constituintes na rede cristalina. A parte orgânica residual pode ser decomposta a temperaturas superiores a 500°C, o que promove a cristalização do produto final (OLIVEIRA, 2013).

Figura 4- Sequência de reações que ocorrem no método dos precursores poliméricos.

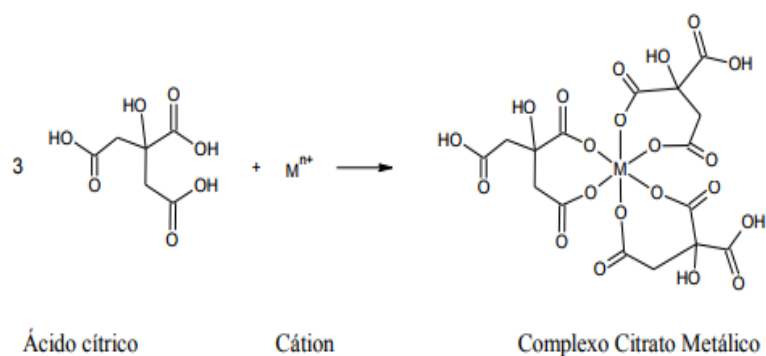


Fonte: OLIVEIRA, 2013.

A síntese a partir do método dos precursores poliméricos pode ser influenciada por diversos fatores, entre eles, a proporção ácido cítrico/metálico, ácido cítrico/etilenoglicol, pH, quantidades em excesso de reagentes, entre outros. A razão ácido cítrico/ cátion metálico está associada à estequiometria dos óxidos para garantir que todos os cátions estejam quelados (LIMA, 2016).

De acordo com a literatura, a proporção ácido cítrico:cátion metálico utilizada é geralmente 2:1 ou 3:1. Com a redução da quantidade de ácido cítrico, menor será a quantidade de matéria orgânica formada. No entanto, mais difícil será a complexação do cátion o que pode levar a uma precipitação depois da mistura das soluções precursoras ou a formação de resina não homogênea. Logo, para garantir a máxima complexação dos cátions presentes na solução, a razão ácido cítrico/cátion metálico de 3:1 é usualmente a mais utilizada em diversos trabalhos, assim favorecendo a quelação dos cátions como mostrado na Figura 5 (OLIVEIRA, 2013).

Figura 5- Esquema de formação do complexo citrato metálico utilizando a razão ácido cítrico/cátion metálico 3:1.



Fonte: OLIVEIRA, 2013.

A utilização de ácido cítrico no método Pechini é explicada pelo fato de a maioria dos íons metálicos formarem complexos do tipo estável com este ácido. Quanto ao uso do etilenoglicol, o mesmo pode estabilizar o complexo metal-ácido cítrico formado devido aos grupos funcionais hidróxi-álcool presentes na estrutura do etilenoglicol, que apresenta uma forte afinidade de esterificação com grupos carboxílicos (OLIVEIRA, 2013).

O método Pechini destaca-se entre os demais por ser simples de ser realizado, com controle da fase de interesse, controle no tamanho e distribuição dos poros, mistura

homogênea dos reagentes em nível molecular, bom controle estequiométrico, baixa temperatura de processamento, homogeneidade composicional, menor toxicidade e menor custo, quando comparado com outros procedimentos experimentais, além de permitir a obtenção de pó de elevada pureza (ARAÚJO et al., 2017; COSTA et al., 2007).

As desvantagens do método Pechini são a grande quantidade de massa perdida e a formação de aglomerados durante a calcinação. A decomposição de matéria orgânica na etapa de calcinação pode provocar um aquecimento local, formando agregados parcialmente sinterizados. Portanto, a redução da perda de massa e o controle da decomposição térmica dos precursores torna o método mais eficiente. Outro problema nesse método é a formação de carbonatos com fases intermediárias (OLIVEIRA, 2013; SILVA, 2010).

RIBEIRO e colaboradores (2012) avaliaram a estrutura, morfologia e atividade fotocatalítica na degradação do corante vermelho de metila por amostras de TiO_2 sintetizadas pelo método Pechini com relação ácido cítrico/cátion metálico de 4:1 e 6:1. As amostras sintetizadas foram calcinadas a 500°C por 1 hora e caracterizadas pela técnica de difração de raios X em amostras policristalinas com o uso do método de refinamento Rietveld, análise textural e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos mostraram que a amostra 4:1 levou à formação das duas fases, com 89% da fase anatásio e 11% da fase rutilo, enquanto a amostra 6:1 levou apenas à formação da fase anatásio. Quanto à morfologia o aumento da relação entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 4:1 e 6:1 não alterou os aspectos morfológicos das amostras sendo formadas de agregados (aparência mais rígida) e não uniformes, de formato irregular constituídas de nanopartículas. Ao término do teste foi observado que a solução contendo a amostra sintetizada na razão ácido cítrico/cátion metálico 4:1 continha 25% da concentração inicial do corante, enquanto que, a solução com amostra sintetizada na razão ácido cítrico/cátion metálico 6:1 apresentava 50%. A elevada área específica da amostra 4:1 de $84,03 \text{ m}^2/\text{g}$ pode ter influenciado numa maior separação de cargas inibindo a recombinação elétron/lacuna. Além disso, o percentual de 11% da fase rutilo pode ter favorecido o melhor desempenho fotocatalítico desta amostra que apresentou praticamente alta taxa de fotodescoloração em 5 horas de reação.

SILVA (2017) investigou a influência da dopagem do TiO_2 com o Cu^{+2} nas propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas. Os materiais foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) com posteriores tratamentos térmicos. Experimentos fotocatalíticos para avaliação das atividades fotocatalíticas dos materiais

foram feitos para descoloração do corante Rodamina B. Com o intuito de observar a transição de fase cristalográfica no TiO_2 , os materiais foram calcinados em três diferentes temperaturas, sendo estas, 500, 600 e 700°C por 4 horas. Em seguida foi feita a dopagem do TiO_2 com cobre, na qual quantidade estequiométricas de nitrato de cobre foram adicionadas na resina polimérica de titânio, a fim de se obter 0,3%, 0,5% e 0,7% em mol de Cu/Ti. A dopagem em diferentes concentrações de cobre foi efetuada com a finalidade de estudar a influência deste metal nas propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do TiO_2 . O método Pechini foi eficiente para obtenção de materiais de TiO_2 com eficiência fotocatalítica superior ao anatase comercial na descoloração do corante Rodamina B. A introdução do cobre nos materiais tratados à 500 e 600 °C, promoveu a estabilização da fase anatase, enquanto que para a temperatura de 700 °C, a introdução do dopante favoreceu a transição da fase anatase para rutilo. Para todas as temperaturas de tratamento, a introdução do dopante provocou diminuições das energias de band gap, e também, distorções à ordem local, as quais levaram à formação de estados de energia, favorecendo a atividade fotocatalítica devido à diminuição da taxa de recombinação e aumento do tempo de recombinação dos elétrons. A amostra contendo 0,5% de cobre tratada termicamente à 500°C apresentou maior atividade fotocatalítica, permitindo aproximadamente 98,3% de descoloração da Rodamina B em 60 minutos de reação.

3.8. Catalisador misto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

O dióxido de titânio frequentemente usado como fotocatalisador é encontrado em abundância, apresenta baixa toxicidade, boa estabilidade química em diferentes pH, fotossensibilidade e fotoestabilidade. Na natureza é encontrado principalmente sob a forma do mineral ilmenita (BATISTA, 2010).

Apesar de bastante empregado nos processos fotocatalíticos, o largo intervalo de banda do TiO_2 limita a sua reflexão a região ultravioleta (UV). Sabe-se que apenas 4% do espectro solar compreende essa região. Para solucionar esse problema e aproveitar a região visível da luz solar, muitas pesquisas foram realizadas buscando sensibilizar o dióxido de titânio. Assim, estas pesquisas propuseram modificar o TiO_2 com outros materiais de faixa estreita, capazes de absorver fótons na região do visível. A hematita é um material promissor para o fim desejado, além de apresentar baixo band gap (2,2 eV),

possui baixo custo, constitui a forma mais estável entre os óxidos de ferro, e também, pode absorver e utilizar a luz visível (CONG et al., 2012).

Muitos pesquisadores relataram que o TiO_2 modificado por Fe_2O_3 mostrou maior fotoatividade quando comparado ao TiO_2 puro, dentre eles: PALASAMY et al. (2013), TANG et al. (2016), MAHADIK et al. (2014), HASSAN et al. (2016).

PALASAMY et al. (2013), produziram através do método sol-gel fotocatalisadores mesoporosos de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nas proporções 10, 30, 50, 70 e 90% (em massa de Fe_2O_3). O material produzido foi calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 6h. A atividade fotocatalítica das amostras foram testadas na degradação do 4-clorofenol em meio aquoso utilizando a luz solar. Os ensaios de fotocatalise com os catalisadores em diferentes proporções (10, 30, 50, 70 e 90% em massa de Fe_2O_3) tiveram duração de 180 min e o progresso da reação foi monitorado pela determinação de carbono orgânico total em diferentes intervalos de tempo para examinar a atividade fotocatalítica. Os autores observaram que a diminuição de carbono orgânico total para as reação que continham meso- TiO_2 e meso- Fe_2O_3 como catalisadores foi baixa quando comparada com as reações cujos catalisadores foram $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mesoporoso. A menor atividade fotocatalítica foi verificada para o TiO_2 , visto que, o mesmo absorve apenas 5% da irradiação solar. O Fe_2O_3 mesoporoso mostrou uma atividade ligeiramente maior do que o TiO_2 mesoporoso, pois o band gap da hematita corresponde a 2,2 eV, portanto, pode absorver a luz na região visível. Embora o Fe_2O_3 possa absorver a luz na região visível, exibiu menor atividade do que os catalisadores provenientes de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mesoporoso. A síntese pelo método sol-gel de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mesoporoso na presença de diferentes porcentagens em massa de hematita produziu Fe^{3+} incorporado ao TiO_2 e Fe_2O_3 incorporado ao Ti^{4+} mesoporoso. Os autores concluíram que a presença da hematita contribuiu para aumentar a fotoatividade do dióxido de titânio, uma vez que, Fe^{3+} incorporado ao TiO_2 absorveu luz na região visível mostrando-se mais eficiente na degradação fotocatalítica do 4-clorofenol. A presença de Fe_2O_3 livre também contribuiu para a fotossensibilização de TiO_2 , portanto, alcançando efeitos sinérgicos da absorção de luz visível e fotossensibilização de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na degradação do 4-clorofenol sob luz solar.

TANG et al. (2016) sintetizaram compósitos de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, variando a razão molar Fe/Ti em 2:1, 2:1,5, 2:2 e 2:3. A síntese dos compósitos foi realizada por uma reação de precipitação utilizando uréia como agente precipitante e esferas de carbono dissolvidas em solvente água/etanol. O material obtido foi calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h. Os autores avaliaram a atividade fotocatalítica das amostras preparadas para a descoloração

do corante Rodamina B, nos testes foram empregados 0,05 g do catalisador, 20 mL de solução aquosa do corante com concentração de 4,8 mg/L. O material sintetizado apresentou área superficial de 31,8 m²/g. As amostras compostas de Fe₂O₃/TiO₂ exibiram uma absorção mais forte não apenas na região ultravioleta como também na região de luz visível, indicando que estas Fe₂O₃/TiO₂ também podem ser usadas sob a luz visível. Os ensaios fotocatalíticos utilizando TiO₂-P25 e Fe₂O₃ puros quando comparado com as esferas ocas de Fe₂O₃/TiO₂, mostraram que após 180 min a taxa de descoloração do corante Rodamina B foi de cerca de 50, 75 e 98%, respectivamente. A partir destes resultados, os autores também chegaram à conclusão que na presente condição, TiO₂ dopado com Fe³⁺, teve como resultado a redução do intervalo de banda do dióxido de titânio. Portanto, a presença de um semicondutor de faixa estreita como a hematita, cujo intervalo de banda é de 2,2 eV, atuou reduzindo o band gap do TiO₂, melhorando significativamente a absorção de luz visível pelos compósitos Fe₂O₃/TiO₂.

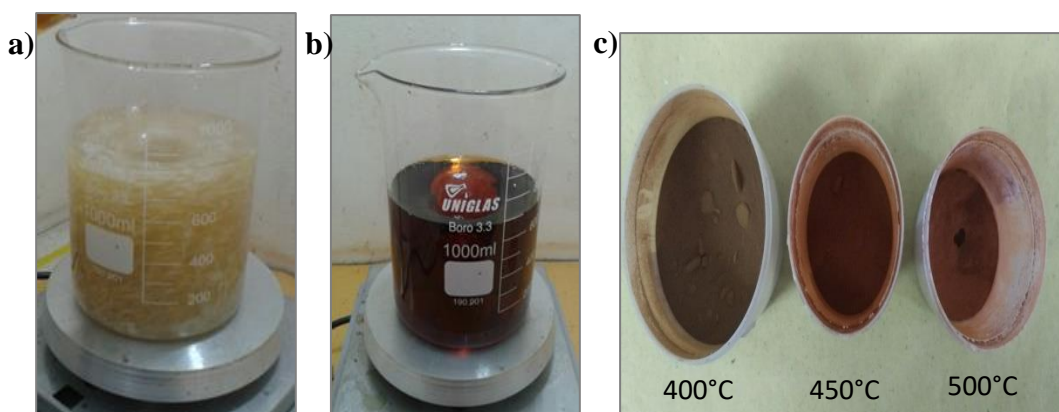
MAHADIK et al. (2014) produziram filmes compostos por Fe₂O₃, TiO₂ e Fe₂O₃/TiO₂ utilizando método de pirólise por pulverização. A atividade dos filmes foi testada quanto à degradação do corante Rodamina B em meio aquoso. Os autores constataram que o efeito de degradação fotocatalítica foi relativamente maior para Fe₂O₃/TiO₂ do que nos fotoeletrodos de película fina de TiO₂ e Fe₂O₃. Foi obtida uma eficiência de remoção de 98,86% do corante após 20 min de reação para o filme composto Fe₂O₃/TiO₂, 89% em 320 min para a película de TiO₂ e 97,8% em 60 min para a película de Fe₂O₃. Os autores atribuíram esse desempenho fotocatalítico do filme Fe₂O₃/TiO₂ as suas multicamadas que ajudam a separar significativamente os pares elétron-lacuna devido ao aumento da profundidade de penetração da luz, enquanto na película Fe₂O₃ a recombinação do par elétron-lacuna é rápida, inibindo a formação de radicais hidroxila necessários para degradar o poluente. Foram testados também a fotoestabilidade e reutilização dos catalisadores que continham película fina Fe₂O₃.

4. METODOLOGIA

4.1. Produção do catalisador

A síntese dos catalisadores foi realizada pelo método Pechini modificado (Pechini, 1967). Em um béquer de 1L, foram adicionados 600 mL de água destilada e mantido aquecimento em torno de 80°C. O ácido cítrico, na razão ácido cítrico/cátion metálico de 3:1, foi adicionado ao béquer, com vigorosa agitação, seguido da adição de sulfato ferroso. A adição do isopropóxido de titânio foi feita de forma suave mantendo-se a temperatura entre 70 e 80°C. A reação foi mantida sob aquecimento e agitação por 24 h. Após isto, o etilenoglicol foi adicionado e a temperatura da reação foi elevada para mais ou menos 110°C. Atingindo-se um ponto de viscosidade elevada (resina polimérica), a reação foi finalizada e a amostra pirolisada a 400°C por 1h. O material foi desaglomerado, peneirado (malha ABNT nº200 mesh), e calcinado a 400°C, 450°C e 500°C por 2 h. Amostras puras de Fe₂O₃ e TiO₂, foram produzidas pelo mesmo método, a fim de compará-las com a amostra de Fe₂O₃/TiO₂ - 80/20. As amostras foram caracterizadas por Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Área Superficial (BET).

Figura 6- a) Início da síntese a partir dos precursores: Ácido cítrico, sulfato ferroso e isopropóxido de titânio. b) Adição do etilenoglicol após 24 h de reação. c) Obtenção das amostras calcinadas a 400, 450, 500° C.



Fonte: Autor.

4.2. Ensaios de Fotocatálise Solar e reações do tipo Fenton

Os ensaios para avaliar a atividade fotocatalítica das amostras foram realizados em batelada, sob irradiação solar, no período das 10:00 h da manhã até as 14:00 h da tarde. Em um ensaio típico, 500 mL da solução aquosa, contendo 50 mg/L do corante azul de metileno, foram submetidos ao contato de 0,05 g do catalisador, com a introdução de 0,5 L de ar/min e pH inicial igual a 6. Para verificar se as amostras de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 - 80/20$, calcinadas a diferentes temperaturas (400, 450 e 500°C), apresentavam atividade fotocatalítica, foram realizados ensaios preliminares sem adição de peróxido de hidrogênio. Posteriormente, foram feitos experimentos do tipo Fenton com as mesmas amostras (calcinadas a 400, 450 e 500°C) do catalisador produzido. Seleccionada a amostra com maior eficiência na reação Fenton, realizaram-se experimentos comparativos entre essa amostra e as amostras puras de TiO_2 , Fe_2O_3 . Outros ensaios foram feitos com a melhor amostra obtida, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2-80/20$ calcinada a 450°C, avaliando a influência quando da variação dos parâmetros: concentração de peróxido de hidrogênio e pH inicial da solução aquosa. Ensaios complementares também foram realizados: influência da luz solar, influência da taxa de irradiação média solar e reuso do catalisador. Em todos os experimentos de fotocatalise solar/Fenton alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-definidos, centrifugadas e analisadas em um espectrofotômetro de UV-Visível (Shimadzu1280) no comprimento de onda 665 nm.

Figura 7- Realização de ensaios de Fotocatálise/foto-Fenton utilizando jar test e bombas injetoras de ar (início do experimento).



Fonte: Autor.

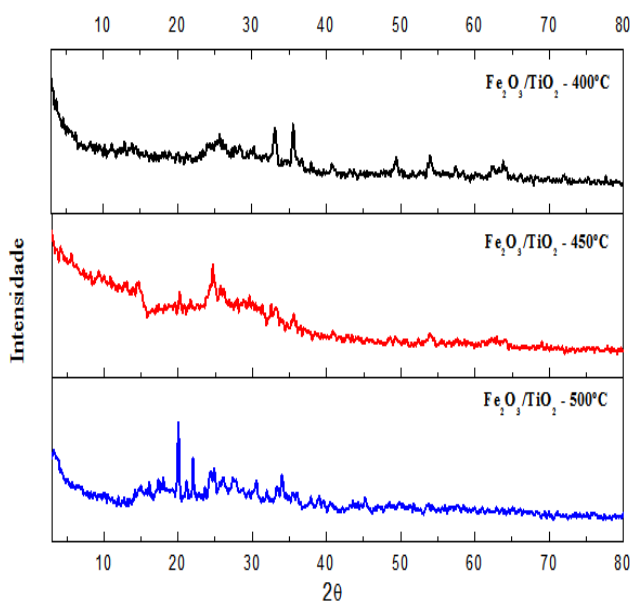
5. RESULTADOS

5.1. Análises

5.1. 1. Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 8 observa-se os difratogramas de raios X para as amostras de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - 80/20, calcinadas em diferentes temperaturas. As amostras produzidas apresentaram baixa cristalinidade, sendo possível identificar somente os picos característicos da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), nas amostras calcinadas a 450°C e 500°C . Os picos presentes nas amostras $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ estão em concordância com os descritos na literatura para a hematita. Para a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-}450^\circ\text{C}$ foram encontrados (2θ igual a $24,1^\circ$ e $33,16^\circ$). Na amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-}500^\circ\text{C}$ foram achados os picos (2θ igual $33,16^\circ$, $35,65^\circ$, $49,7^\circ$ e $53,97^\circ$), correspondentes a forma estrutural romboédrica da hematita (JCPDS n° 33-0664). Não foram encontradas fases referentes ao dióxido de titânio, fato que pode ser atribuído à baixa proporção deste no catalisador misto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, entretanto os picos localizados em $2\theta=25,281$ e $2\theta = 27,5$ podem representar indícios de formação das fases anatásio e rutilo, respectivamente.

Figura 8- DRX das amostras de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - 80/20 calcinadas à 400 , 450 e 500°C .



5.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

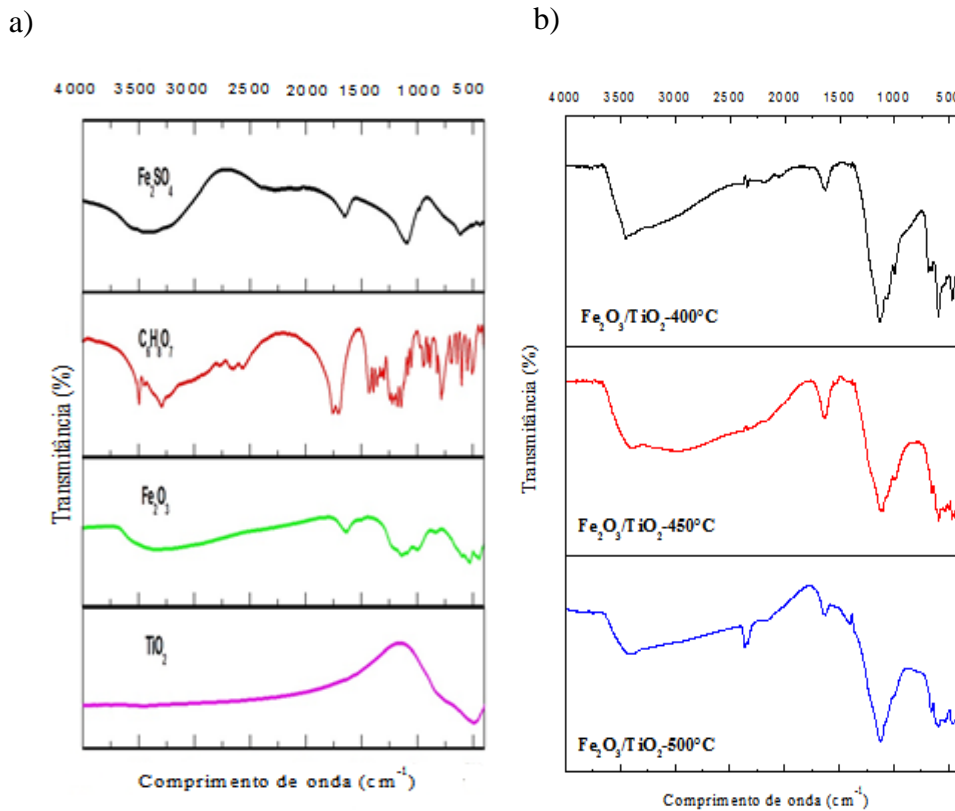
Pela análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho para a amostra de sulfato ferroso heptahidratado, mostrada na Figura 9 (letra a), é possível observar uma banda de baixa intensidade na região em torno de 420 cm^{-1} correspondente ao dissulfeto de ferro. Os comprimentos de onda localizados em 1094 e 628 cm^{-1} representam regiões características de absorção de sulfato de ferro (DUNN et al., 1992).

No espectro de absorção na região do infravermelho para o ácido carboxílico apresentado na Figura 9 (letra a), aparecem duas bandas de forte intensidade para o grupo C=O aproximadamente em 1750 e 1700 cm^{-1} . O alongamento O-H aparece no espectro como uma faixa muito larga que se estende de 3480 a 3280 cm^{-1} . As ligações C-O encontram-se na faixa de 1300 a 1000 cm^{-1} (PAVIA, 2008).

No espectro de absorção na região do infravermelho para a hematita (Fe_2O_3) (Figura 9, letra a), as bandas referentes aos comprimentos de onda de 580 e 634 cm^{-1} representam ligações Fe-O. Na análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho para o dióxido de titânio, as vibrações da ligação Ti-O, correspondem a região 400 - 600 cm^{-1} de acordo com COSTA et al. (2006).

Os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - 80/20, calcinadas em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 9 (letra b). As vibrações de hidroxila (O-H) na região de 3431 a 1624 cm^{-1} são mais intensas para a amostra calcinada a 450°C . Observa-se, para as amostras em diferentes temperaturas de calcinação, absorções em comprimentos de onda abaixo de 574 cm^{-1} correspondente às vibrações de estiramento Fe-O são referente às principais bandas relativas à estrutura da hematita. Além disso, a análise apresenta bandas no comprimento de onda em torno de 1100 cm^{-1} associada ao sulfato de ferro, indicando que há a presença do precursor no material. As vibrações da ligação Ti-O, correspondentes a região 400 - 600 cm^{-1} , da fase TiO_2 , de acordo com Costa et al. (2006), podem estar camufladas pelos picos da hematita, uma vez que possui aproximadamente a mesma banda característica.

Figura 9- Análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho: a) Precursores ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), Fe_2O_3 e TiO_2 ambos sintetizados pelo método Pechini.. b) Amostras $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - 80/20 calcinadas a 400, 450 e 500°C.



5.1.3. Área Superficial (BET)

A área BET das amostras calcinadas a 400, 450 e 500°C foram respectivamente, 26,31, 61,51 e 1,33 m^2 de superfície/ g de catalisador.

5.2. Ensaios de fotocatalise solar

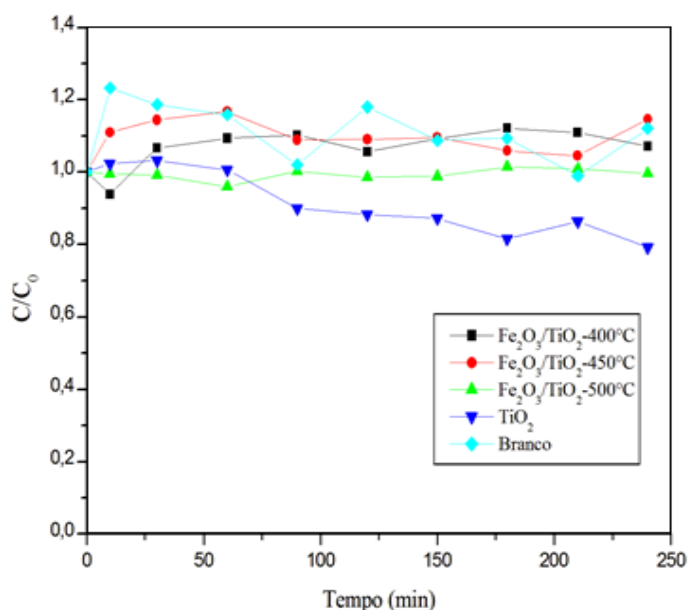
Os testes de fotocatalise solar utilizando o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sintetizado pelo método Pechini, na proporção mássica 80/20 foram realizados com o objetivo de avaliar se os catalisadores produzidos a partir de diferentes temperaturas de calcinação, 400, 450 e 500°C apresentavam eficiência fotocatalítica.

Inicialmente foi realizado um ensaio preliminar no dia 07 de dezembro de 2016, sob irradiação solar média de 3200,6 KJ/m^2 , segundo dados do INMET, concentração de catalisador de 0,1 g/L, pH da solução inicial de aproximadamente 6 e concentração de azul de metileno de 50 mg/L.

Nos testes de fotocatalise, com 0,1g/L de catalisador, as amostras $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, em qualquer temperatura de calcinação, não apresentaram eficiência fotocatalítica. Entretanto, mesmo nessa baixa concentração de catalisador, a amostra de TiO_2 , apresentou 20,79% de remoção, obtendo-se uma curva com decaimento constante.

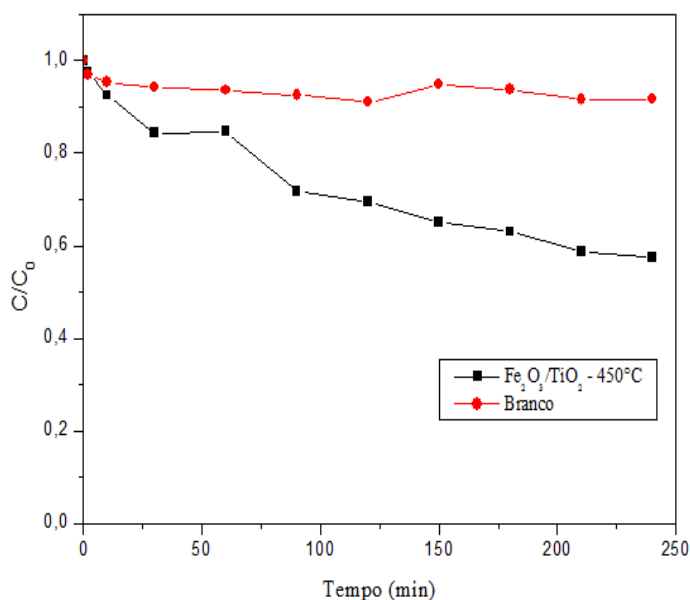
Na Figura 10, está apresentada a cinética de remoção de cor do corante azul de metileno para as amostras $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, calcinadas a 400, 450 e 500°C, e TiO_2 puro, todas sintetizadas pelo método Pechini.

Figura 10-Cinética de remoção de azul metileno ($C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{peróxido}}=0\text{ mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; pH inicial=6,0).



Buscando-se avaliar o efeito alcançado com o aumento da concentração de catalisador, no dia 02 de outubro de 2017, sob irradiação solar média de $3112,6 \text{ KJ/m}^2$ (INMET), foi realizado um ensaio de fotocatalise com a amostra de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -80/20 calcinada a 450°C . Foi utilizada uma concentração de catalisador de 1 g/L , pH da solução inicial em torno de 6 e concentração de azul de metileno de 50 mg/L . A Figura 11 mostra a remoção de cor alcançada com o uso da amostra. Observa-se que foi obtida uma degradação de aproximadamente 42,5%, ao término de 4h de reação.

Figura 11-Cinética de remoção de Azul Metileno ($C_{\text{AM}}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{peróxido}}=0\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=1\text{g/L}$; pH inicial=6,0).



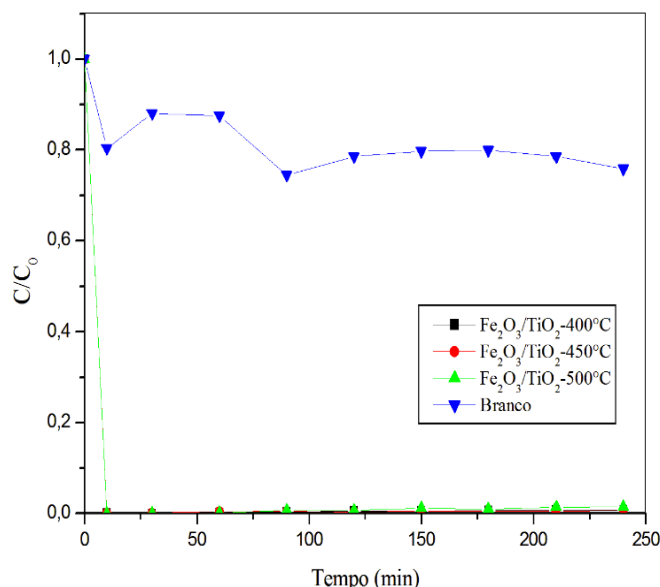
O aumento na concentração de catalisador, de $0,1$ para 1 g/L , tornou possível a degradação do corante via fotocatalise solar, entretanto, foi alcançada uma baixa porcentagem de remoção de cor (42,5%). Pela avaliação da eficiência do TiO_2 puro quando comparado com a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na fotocatalise solar, foi observado na Figura 9 que apenas o dióxido de titânio em uma concentração bem menor, $0,1 \text{ g/L}$ consegue remover 20,79% de cor, sendo preferível utilizar somente o TiO_2 ao invés do catalisador misto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ em reações fotocatalíticas. Este resultado explica a utilização da adição do peróxido de hidrogênio, via reações do tipo Fenton nos demais ensaios, nos quais foram utilizados uma concentração de catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de $0,1 \text{ g/L}$.

5.3. Ensaios de reações do tipo Fenton

5.3.1. Escolha da melhor temperatura de calcinação

No dia 07 de novembro de 2016, foi realizado um ensaio de foto-Fenton cujos parâmetros foram 70 mg/L de peróxido de hidrogênio, 50mg/L de azul de metileno, 0,1 g/L de catalisador e pH da solução inicial de aproximadamente 6. Foi observado que todas as amostras de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, alcançaram 100% de degradação com igual velocidade inicial. A cinética de remoção de cor pode ser observada na Figura 12.

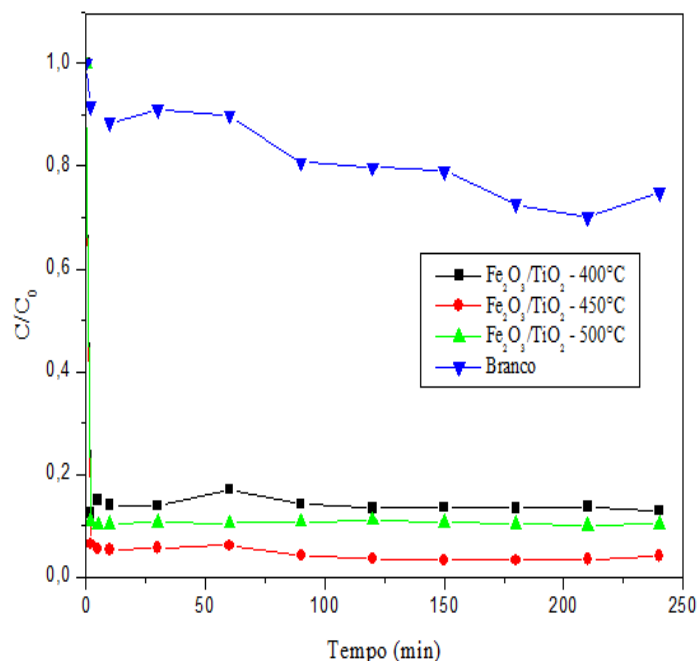
Figura 12- Cinética de remoção de azul metileno ($C_{\text{AM}}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{peróxido}}=70\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; pH inicial=6,0).



Buscando-se escolher dentre as amostras calcinadas em diferentes temperaturas àquela que apresentaria melhor eficiência em reações do tipo Fenton, diminuimos a concentração de peróxido de hidrogênio, de 70 mg/L para 10 mg/L. O ensaio utilizando apenas 10 mg/L de H_2O_2 foi realizado no dia 13 de dezembro de 2016, sob irradiação solar média de $3465,2 \text{ KJ/m}^2$ (INMET) com as amostras de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -80/20, calcinadas a 400°C, 450°C e 500°C, com concentração de catalisador de 0,1 g/L, em pH 6 e concentração do corante de 50 mg/L. Todas as amostras apresentaram elevadas taxas e eficiências na remoção de cor, sendo a amostra calcinada a 450°C ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -450°C), aquela que apresentou o melhor resultado, com 96,5% de remoção da cor em apenas 10 minutos de reação. As amostras calcinadas a 400 e 500°C apresentaram respectivamente,

86,0 e 89,6% de degradação de cor em 10 min. O branco, amostra sem catalisador, apresentou 10% de remoção de cor, associada à fotólise do corante além da oxidação homogênea com o H_2O_2 . A cinética de remoção de cor está apresentada na Figura 13.

Figura 13-Cinética de remoção de azul metileno ($C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{peróxido}}=10\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; pH inicial=6.0).



Na Tabela 3 é apresentada a velocidade inicial de reação e a porcentagem de remoção de cor para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas, 400, 450 e 500°C.

Tabela 3- Avaliação entre as amostras- Parâmetros: $C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{peróxido}}=10\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; pH inicial=6,0.

Amostras	Remoção (%)	pH final	Velocidade (mg/L/min)
Fe/Ti – 80/20-400 °C	86,6%	3,2	21,9
Fe/Ti – 80/20-450 °C	96,5%	2,9	23,7
Fe/Ti - 80/20-500 °C	89,5%	2,9	4,6

De acordo com as análises de infravermelho, apresentada na Figura 8, as vibrações (O-H) na região de 3431 a 1624 cm^{-1} são mais intensas para a amostra calcinada a 450°C

indicando maior quantidade de hidroxilas superficiais. Sabe-se que as lacunas fotogeradas reagem com as hidroxilas superficiais para formar radicais hidroxilas, os quais através de uma sequência de reações degradam compostos orgânicos mineralizando-os em CO₂ e H₂O. Portanto, quanto maior o número de hidroxilas superficiais, maior será a porcentagem de degradação do corante, uma vez que, mais radicais hidroxilas serão formados.

De acordo com FRANÇA (2011) a lacuna gerada (h⁺) possuirá potencial suficientemente alto para induzir a formação dos radicais hidroxilas a partir de moléculas de hidroxilas superficiais como mostrado na reação 29:



Utilizando 10mg/L de H₂O₂, foi observado que a amostra calcinada a 450°C teve maior eficiência e velocidade inicial de degradação, conforme Tabela 3 e Figura 12. Este resultado pode estar associado ao maior número de hidroxilas superficiais, gerando mais rapidamente e eficientemente radicais hidroxilas ([•]OH) ou a maior velocidade e capacidade de lixiviação de ferro para solução aquosa (se houver lixiviação). A amostra Fe₂O₃/TiO₂-450°C apresentou maior área superficial dentre todas amostras sintetizadas (61,51 m²/g), de acordo com a análise de área superficial BET, logo, esta amostra dispõe de uma maior superfície de contato sendo mais eficiente na degradação do corante. Portanto, a amostra Fe₂O₃/TiO₂-450°C foi escolhida dentre as demais para ser utilizada nos ensaios posteriores.

5.3.2. Comparação entre o catalisador Fe₂O₃/TiO₂, Fe₂O₃ e TiO₂ puros

As amostras de Fe₂O₃ e TiO₂ puros foram sintetizadas a partir do método Pechini a fim de serem comparadas com a amostra Fe₂O₃/TiO₂, calcinada a 450°C e obtida a partir do mesmo método. O ensaio foi realizado no dia 23 de março de 2017, cuja irradiação solar média de acordo com o INMET foi de 3262,2 kJ/m², com concentração de catalisador de 0,1 g/L, pH da solução aquosa em torno de 6, concentração de azul de metileno de 50 mg/L e concentração de peróxido de hidrogênio de 10 mg/L.

Observa-se na Figura 14 e na Tabela 4 que a amostra de Fe₂O₃/TiO₂.80/20,

calcinada a 450°C, apresentou eficiência e velocidade de degradação do corante, superiores às encontradas para os dois catalisadores isolados (Fe_2O_3 ou TiO_2).

Figura 14- Cinética de remoção de azul metileno ($C_{\text{AM}}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{peróxido}}=10\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; pH inicial=6,0).

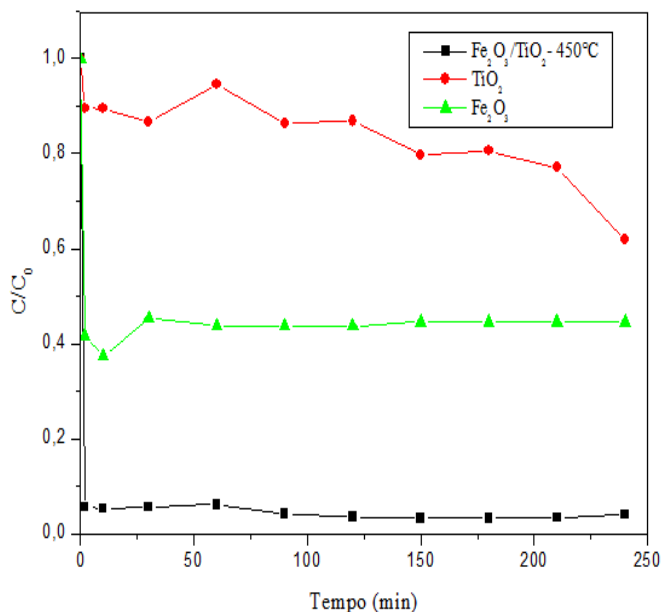


Tabela 4- Avaliação entre as amostras- Parâmetros: $C_{\text{AM}}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{peróxido}}=10\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; pH inicial=6,0.

Amostras	% remoção	pH final	Velocidade (mg/L/min)
Fe/Ti – 80/20-450 °C	96,5%	2,9	23,7
Fe_2O_3 - 500 °C	55,6%	3,0	4,3
TiO_2 - 500 °C	22,3%	4,2	1,3

Comparando-se Fe/Ti (amostra calcinada a 450°C), versus Fe_2O_3 , conforme Tabela 4 e Figura 14, a interação do ferro com o titânio foi favorável a reação Fenton, seja heterogênea ou homogênea, ou seja, independentemente de haver ou não a lixiviação. Houve uma maior geração de radicais hidroxilas (melhor aproveitamento do peróxido), o que pode ter ocorrido pela redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} via oxidação/interação com o TiO_2 na estrutura do sólido (eq. 30). Uma vez que o TiO_2 é ativado pela luz solar, o que foi visto nos ensaios de fotocatalise, essa reação pode ocorrer com o ferro estando no estado sólido ou líquido.



Comparando-se a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -450°C, versus Fe_2O_3 versus TiO_2 , observa-se que o dióxido de titânio não apresenta eficiência em uma reação do tipo Fenton, seja heterogênea ou homogênea (se houver lixiviação de Titânio). Ou seja, a reação abaixo, no caso do titânio, não é significativa.



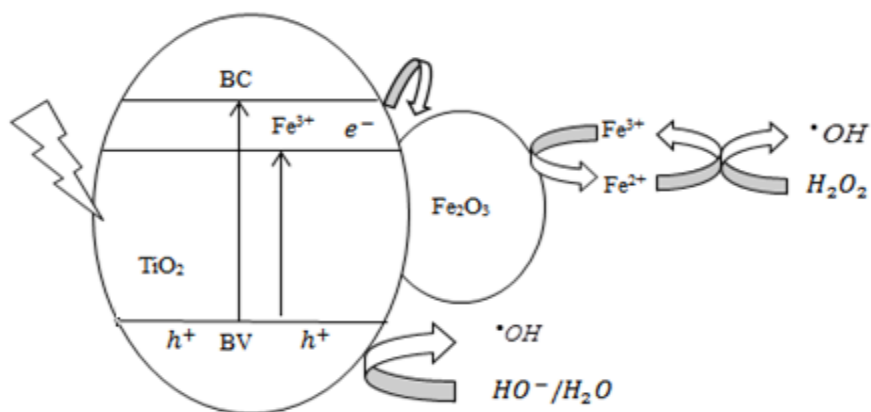
HASSAN et al. (2016) produziram um catalisador misto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ utilizando o método sol-gel. A eficiência da amostra sintetizada foi avaliada em relação a degradação do corante alaranjado de metila. O catalisador produzido foi testado para a fotocatalise solar e reações do tipo foto-Fenton heterogênea. Foram realizadas comparações entre o TiO_2 puro e a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, sintetizados pelo mesmo método. Foi utilizada uma concentração de catalisador de 0,5 g/L para degradar 2 mg/L da solução do corante na presença de 300 mg/L de peróxido de hidrogênio. Não houve degradação relevante do corante quando utilizado apenas TiO_2 , este resultado foi atribuído pelos autores a pouca atividade apresentada pelo TiO_2 sob a luz visível. Com o uso apenas de peróxido de hidrogênio a porcentagem de remoção de cor foi de 8% após 180 min de reação. Quando adicionados TiO_2 e peróxido de hidrogênio atingiu-se uma degradação de 70% de alaranjado de metila após 180 min de reação, assim, o peróxido de hidrogênio atuou como um aceitador de elétrons, diminuindo a taxa de recombinação do par elétron-lacuna. Adicionando-se peróxido de hidrogênio e o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ a eficiência de remoção de cor da amostra atingiu 98% após 60 min de reação. Os autores justificaram essa maior porcentagem de degradação do corante à quantidade de radical H_2O_2 , produzida pelo Fe_2O_3 por meio de reações foto-Fenton. Foi realizada também, análise de Carbono Orgânico Total para mensurar a atividade do catalisador em relação a mineralização do alaranjado de metila. Os resultados indicaram maior atividade de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ em comparação com outras amostras. As porcentagens de mineralização do corante após 3h de reação foram de 100%, 48,55% e 19,81% para $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e TiO_2 , respectivamente.

BARBOSA et. al (2017) sintetizaram um catalisador com propriedades magnéticas composto por diatomita/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ para a aplicação em processo foto-Fenton heterogêneo visando degradar Azul de Metileno sob pH neutro. Os sólidos

magnéticos foram sintetizados por co-precipitação com $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na presença de diatomita, seguido de impregnação de TiO_2 , após a síntese, o material foi calcinado a temperatura de 600°C por 8h. Os autores testaram diferentes concentrações de catalisador, 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 g/L. Foi observado que a degradação do corante acelerou quando a quantidade de catalisador aumentou de 0,5 g/L para 2,0 g/L, mas diminuiu com um aumento da concentração para 2,5 g/L. Esse fenômeno foi atribuído pelos autores à formação de agregados de catalisadores em suspensão, o que reduziu a quantidade de sítios ativos durante o processo foto-Fenton. Portanto, a concentração ótima de catalisador utilizada no processo foto-Fenton foi 2,0 g/L para degradar uma solução de azul de metileno de concentração 9,3 mg/L na presença de peróxido de hidrogênio 30% (v/v), cuja quantidade empregada não foi especificada pelos autores, alcançou mais de 96% de degradação de azul de metileno em 120 min de reação.

Na Figura 15 é apresentado um possível mecanismo para a melhoria da atividade das amostras $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ por Fotocatálise e foto-Fenton.

Figura 15- Possível mecanismo para a melhoria da atividade das amostras $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ por Fotocatálise e foto-Fenton.



Fonte: Adaptado de HASSAN et al., 2016.

Tabela 5- Reações para degradação de compostos orgânicos utilizando o catalisador Fe₂O₃/TiO₂.

$\text{Fe/Ti} + h\nu \rightarrow \text{Fe/Ti}(h^+, e^-) \rightarrow \text{Fe}(e^-)/\text{Ti}(h^+)$	<p>Reação 32- Fotoativação do dióxido de titânio com geração do par elétron-lacuna e transferência do elétron foto gerado para a banda de condução da hematitata com a redução do ferro (Fe³⁺/Fe²⁺).</p>
$\text{Fe}(e^-)/\text{Ti}(h^+) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet + \text{Fe/Ti}(h^+)$	<p>Reação 33- O Fe²⁺ reage com o peróxido de hidrogênio gerando radical hidroxila.</p>
$\text{Fe/Ti}(h^+) \rightarrow \text{Fe}(h^+)/\text{Ti}$	<p>Reação 34- A lacuna presente no dióxido de titânio é transferida para a hematita.</p>
$\text{Fe}(h^+)/\text{Ti} + \text{OH}^-/\text{H}_2 \rightarrow \text{Fe/Ti} + \text{OH}^\bullet$	<p>Reação 35- A vacância da hematita reage com a água adsorvida e com a hidroxila superficial gerando radical hidroxila.</p>

5.3.3. Variação na concentração de peróxido de hidrogênio

Utilizando-se como catalisador a amostra de Fe₂O₃/TiO₂-80/20 calcinada a 450°C, variou-se a concentração de peróxido de hidrogênio em 0, 4, 6, 12, 18 e 24mg/L. O pH inicial da solução aquosa foi ajustado para 6, concentração de azul de metileno de 50 mg/L e concentração de catalisador de 0,1 g/L. O ensaio foi realizado no dia 08 de fevereiro de 2017 sob irradiação solar média de 4365,2 KJ/m² (INMET).

Os resultados expostos na Figura 16 e Tabela 6 indicam uma grande dependência da velocidade e eficiência da reação com a concentração de H₂O₂, obtendo-se aproximadamente 100% de remoção da cor para uma concentração de 24 mg/L em apenas dois minutos de reação. Observa-se que na solução sem peróxido não houve remoção de cor.

Pela análise da amostra sem H₂O₂ (somente com o sólido), juntamente com o branco obtido nos ensaios anteriores, conclui-se que não há adsorção do corante no

catalisador, pelo menos nessa faixa de pH (6,0) e para a concentração de corante utilizada (50 mg/L).

Figura 16- Cinética de remoção de azul metileno ($C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; pH inicial=6,0).

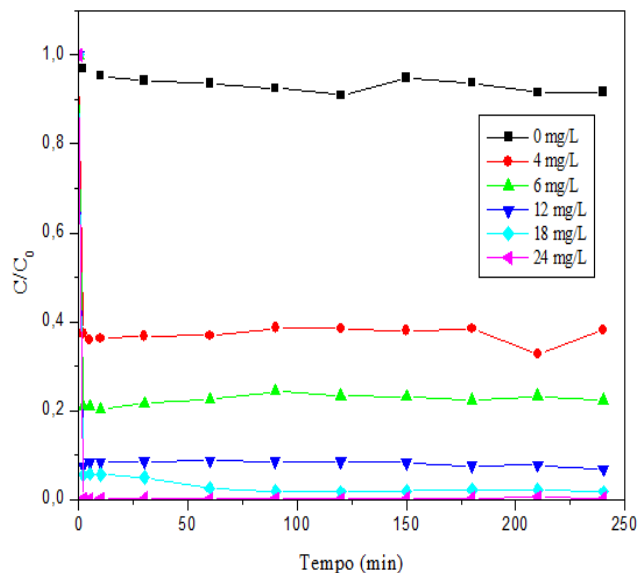


Tabela 6- Variação na concentração de peróxido utilizando a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - 450°C – Parâmetros: $C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; pH inicial=6,0.

H_2O_2 (mg/L)	-Vi (mg/L)/min	Remoção (%)	pH final	Quantidade removida (mg AM/ mg H_2O_2)
4,00	16,78	63,21	2,81	8,48
6,00	21,20	77,20	2,70	6,90
12,00	24,81	92,61	2,93	4,14
18,00	25,31	98,00	2,86	2,92
24,00	26,76	99,70	2,53	2,23

Após a avaliação da influência da concentração de peróxido de hidrogênio na remoção de cor, observa-se que foi obtida aproximadamente 100% de remoção do corante, com a seguinte relação azul de metileno: H_2O_2 :catalisador de 50mg/L:24mg/L:0,1g/L.

Portanto, transformando a concentração de corante em Demanda Química de Oxigênio, é possível estimar o ponto inicial para um tratamento de efluentes com a relação DQO: H_2O_2 :catalisador de 63,83mg/L:24mg/L:0,1 g/L.

5.3.4. Variação do pH da solução inicial

O ensaio avaliando a influência do pH inicial da solução na remoção do corante foi realizado no dia 13 de junho de 2017, cuja taxa de irradiação média segundo dados do INMET foi de 2489,2 KJ/ m². Os parâmetros do teste foram: concentração de azul de metileno de 50 mg/L, concentração de peróxido de hidrogênio de 20 mg/L, concentração de catalisador de 0,1 g/L e pH variável (3,0; 4,5; 6,0; 7,5; e 9,0).

Na Figura 17 está apresentada a cinética de remoção de cor do azul de metileno considerando a variação do pH inicial da solução. É possível observar que o processo Fenton atuou de maneira eficiente em ampla faixa de pH. A partir da análise dos dados Tabela 7, nota-se que em pH maiores (7,5 e 9,0) foram obtidas maiores velocidades de reação e aumentos significativos nas porcentagens de remoção de cor.

Figura 17- Cinética de remoção de azul metileno ($C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{peróxido}}=20\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$).

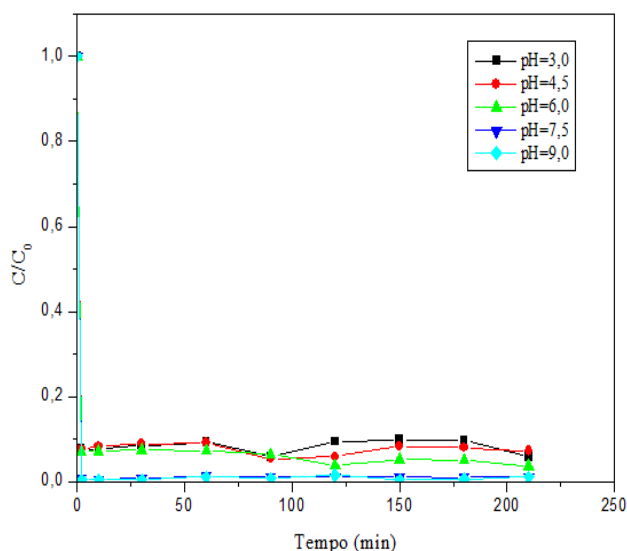


Tabela 7- Variação no pH da solução inicial utilizando a amostra Fe₂O₃/TiO₂-450°C – Parâmetros: $C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; $C_{\text{peróxido}}=20\text{mg/L}$.

pH inicial	pH final	Remoção (%)	-Vi (mg/L)/min
3,00	2,85	91,84	25,70
4,50	3,32	92,99	25,76
6,00	3,46	95,13	25,36
7,50	3,26	98,86	27,01
9,00	3,34	99,07	26,43

5.4. Ensaios Complementares

5.4.1. Influência da luz solar na degradação do corante

Foi realizado um ensaio na ausência de luz para avaliar a relevância do processo Fenton em comparação ao foto-Fenton. O teste ocorreu no interior do laboratório, sem que houvesse a presença de luz artificial ou solar, com concentração de catalisador de 0,1 g/L, concentração de azul de metileno de 50 mg/L, concentração de peróxido de 10 mg/L e pH da solução inicial 6.

Na Figura 18 e Tabela 8 é apresentada uma comparação entre dois ensaios, um realizado na ausência e o outro na presença de luz sob os mesmos parâmetros.

Figura 18- Cinética de remoção de azul metileno ($C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{peróxido}}=10\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$ e $\text{pH}=6,0$).

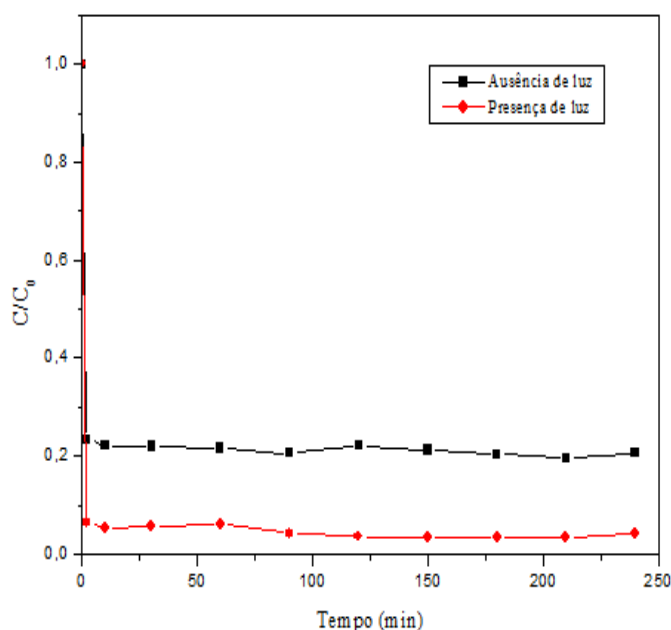


Tabela 8-Influência da luz solar utilizando a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2-450^\circ\text{C}$ – Parâmetros: $C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; $C_{\text{peróxido}}=10\text{mg/L}$ e $\text{pH}=6,0$.

Ensaio	Remoção (%)	pH final	Velocidade (mg/L/min)
Sem irradiação	79,2%	3,1	16,9
Com irradiação	96,5%	2,9	23,7

Observa-se que a irradiação solar aumentou a eficiência na remoção do corante (de 79,2 para 96,5%), assim como a velocidade inicial da reação (aumento em 40%). Isto pode estar associado a reação de foto redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} , através da qual é gerada adicional quantidade de radical hidroxila (reação 36).



Embora a luz desempenhe grande importância no processo Fenton, aumentando a velocidade inicial de reação e a porcentagem de remoção de cor, ainda assim, o processo pode ser realizado na ausência de luz, alcançando uma porcentagem considerável de degradação, o que pode ser considerado como uma vantagem quando aplicado em escala industrial e/ou em lugares cujas taxas de irradiação solar apresentam-se baixas.

5.4.2. Influência da taxa média de irradiação solar na degradação do corante

A fim de avaliar a influência da taxa média de irradiação solar na porcentagem de degradação do corante foram comparados os resultados de dois ensaios realizados sob os mesmos parâmetros: concentração de sólidos de 0,1g/L, concentração de peróxido de hidrogênio de 24 mg/L, concentração de azul de metileno de 50 mg/L, vazão de ar de 0,5 L/min e pH inicial 6. Os ensaios foram realizados no dia 08 de fevereiro e 29 de setembro de 2017, para o primeiro a taxa de irradiação média foi 4365,2 KJ/m², enquanto que no teste posterior, a irradiação média foi de 3096,2 KJ/m², segundo dados meteorológicos do INMET. No ensaio com maior taxa de irradiação solar obteve-se 100% de degradação do corante, já o para o teste sob menor irradiação esta porcentagem foi de 98%. Na Figura 19 e Tabela 9 é possível observar a eficiência na remoção de cor em relação a taxa de irradiação solar média de cada ensaio.

Figura 19- Cinética de remoção de azul metileno ($C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{peróxido}}=24\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$ e $\text{pH}=6,0$).

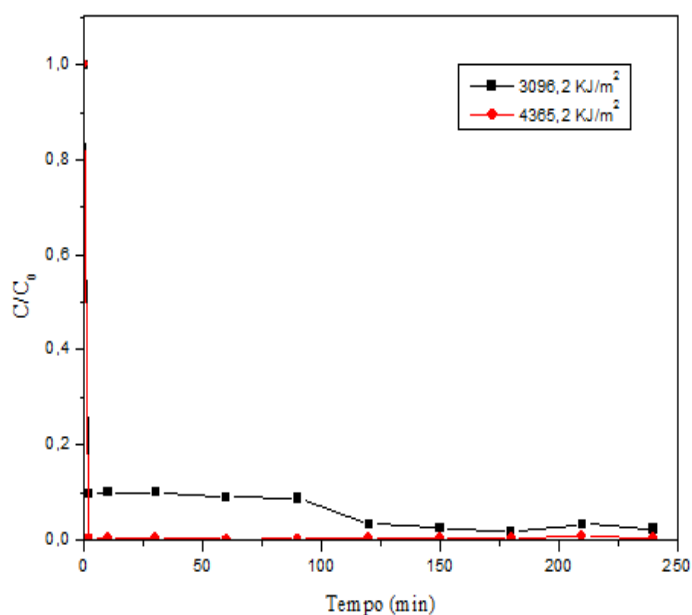


Tabela 9- Influência da taxa média de irradiação solar utilizando a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - 450°C – Parâmetros: $C_{AM}=50\text{mg/L}$; $C_{\text{catalisador}}=0,1\text{g/L}$; $C_{\text{peróxido}}=24\text{mg/L}$ e $\text{pH}=6,0$.

Ensaio	Taxa de irradiação média (KJ/m ²)	Remoção (%)
29/09/2017	3096,2 KJ/m ²	98%
08/02/2017	4365,2 KJ/m ²	100%

5.4.3. Reuso do catalisador

Um ensaio foi realizado no dia 10 de novembro de 2017, cuja irradiação solar média foi de $3390,8\text{ KJ/m}^2$ segundo dados do INMET. O objetivo desse ensaio consistiu em testar o reuso do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -80/20- 450°C . Foram utilizados 50 mg/L de azul de metileno, $0,1\text{ g/L}$ de catalisador, 24 mg/L de peróxido de hidrogênio e pH inicial 6.

No primeiro ciclo de uso do catalisador foi utilizada a amostra virgem, esperou-se 30 min de reação, para que a máxima remoção de cor fosse obtida, fechando-se o ciclo inicial. Para o segundo ciclo de reação foi utilizado o mesmo catalisador, o pH da solução foi ajustado para 6, em seguida foi adicionada uma massa de azul de metileno necessária

para que a concentração do corante fosse igual a concentração inicial (50 mg/L). Após a adição do corante, a solução foi agitada por 5 min, posteriormente, foi adicionada uma concentração de 24 mg/L de peróxido de hidrogênio, iniciando assim, o segundo ciclo do catalisador, via reação foto-Fenton, a qual foi encerrada ao término de 30 min.

Obteve-se 98% e 18% ao final dos ciclos 1 e 2, respectivamente. A velocidade inicial de reação para o primeiro ciclo foi de 22,61(mg/L)/min, enquanto que para o segundo ciclo essa velocidade foi de 4,94 (mg/L)/min, o que evidencia que a amostra produzida não foi eficiente quando reusada. Foi observado que com ajuste do pH da solução, após o primeiro ciclo, houve a formação de uma espécie de lodo, o que pode ser atribuído ao fato de uma parcela do ferro presente no catalisador está sendo lixiviada para a solução, logo, a reação Fenton apresenta caráter homogêneo, podendo coexistir também, uma parcela de Fenton heterogêneo.

Tabela 10- Velocidade inicial de reação e porcentagem de remoção de cor obtidas no ensaio de reuso da amostra Fe₂O₃/TiO₂-450°C.

Ensaio de reuso	-Vi (mg/L)/min	Remoção (%)
1° ciclo (amostra virgem)	22,61	98%
2° ciclo	4,94	18%

Tabela 11- Resumo dos ensaios de fotocatalise solar.

Ensaio- fotocatalise solar	
Parâmetros	Resultados obtidos
<p>Comparação entre as amostras Fe₂O₃/TiO₂ calcinadas a 400, 450 e 500°C</p> <p>CAM=50 mg/L; C_{catalisador}= 0,1 g/L; C_{peróxido}=0 mg/L; pH≈ 6; vazão de ar= 0,5 L/min.</p>	<p>As amostras em qualquer temperatura de calcinação não mostraram atividade fotocatalítica.</p>
<p>Fotocatalise para amostra Fe₂O₃/TiO₂ - 450</p> <p>CAM=50 mg/L; C_{catalisador}= 1 g/L; C_{peróxido}=0 mg/L; pH≈ 6; vazão de ar= 0,5 L/min.</p>	<p>Foi alcançada 42,5% de degradação, sendo mais conveniente utilizar o TiO₂ puro, o qual removeu 20,79% de cor com apenas 0,1 g/L no ensaio anterior.</p>

Tabela 12- Resumo dos ensaios para reações do tipo Fenton.

Ensaio- Fenton	
Parâmetros	Resultados obtidos
<p>Comparação entre as amostras Fe₂O₃/TiO₂ calcinadas a 400, 450 e 500°C</p> <p>CAM=50 mg/L; C_{catalisador}=0,1 g/L; C_{peróxido}=70 mg/L; pH≈ 6; vazão de ar= 0,5 L/min.</p>	Todas as amostras de Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , alcançaram 100% de degradação com igual velocidade inicial.
<p>Comparação entre as amostras Fe₂O₃/TiO₂ calcinadas a 400, 450 e 500°C</p> <p>CAM=50 mg/L; C_{catalisador}= 0,1 g/L; C_{peróxido}=10 mg/L; pH≈ 6; vazão de ar= 0,5 L/min.</p>	A amostra calcinada a 450°C teve maior eficiência e velocidade inicial de degradação, sendo, portanto, utilizada nos demais ensaios.
<p>Comparação entre as amostras Fe₂O₃/TiO₂-450°C, Fe₂O₃ e TiO₂ puros</p> <p>CAM=50 mg/L; C_{catalisador}= 0,1 g/L; C_{peróxido}=10 mg/L; pH≈ 6; vazão de ar= 0,5 L/min.</p>	A amostra Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ -450°C mostrou maior eficiência e velocidade inicial de degradação do que quando utilizados Fe ₂ O ₃ e TiO ₂ puros
<p>Variação na concentração de H₂O₂ (Fe₂O₃/TiO₂-450°C)</p> <p>CAM=50 mg/L; C_{catalisador}=0,1 g/L; C_{peróxido} =0, 6, 12, 18 e 24 mg/L; pH≈ 6; vazão de ar= 0,5 L/min.</p>	Foi obtida aproximadamente 100% de remoção do corante, com a seguinte relação azul de metileno:H ₂ O ₂ :catalisador de 50mg/L:24mg/L:0,1g/L.
<p>Variação do pH da solução inicial (Fe₂O₃/TiO₂-450°C)</p> <p>CAM=50 mg/L; C_{catalisador}= 0,1 g/L; C_{peróxido}=20 mg/L; pH≈ 6; vazão de ar= 0,5 L/min.</p>	Em pH maiores foram obtidas maiores velocidades de reação e aumentos significativos nas porcentagens de remoção de cor.

Tabela 13- Resumo dos ensaios complementares.

Ensaio complementar	
Parâmetros	Resultados obtidos
<p>Influência da luz (Fe₂O₃/TiO₂-450°C) CAM=50 mg/L; C_{catalisador}= 0,1 g/L; C_{peróxido} =10 mg/L; pH≈ 6; vazão de ar= 0,5 L/min.</p>	<p>O ensaio realizado na ausência de luz, seja ela natural ou artificial, apresentou uma porcentagem de remoção 17,3% a menor quando comparado ao ensaio realizado na presença de luz.</p>
<p>Influência da taxa média de irradiação (Fe₂O₃/TiO₂-450°C) CAM=50 mg/L; C_{catalisador}= 0,1 g/L; C_{peróxido}=24 mg/L; pH≈ 6; vazão de ar= 0,5 L/min.</p>	<p>No ensaio realizado sob taxa de irradiação média maior, obteve-se um aumento de 2% na porcentagem de remoção de cor.</p>
<p>Reuso do catalisador (Fe₂O₃/TiO₂-450°C) CAM=50 mg/L; C_{catalisador}= 0,1 g/L; C_{peróxido}=24 mg/L; pH≈ 6; vazão de ar= 0,5 L/min.</p>	<p>1° Ciclo- 98% de remoção de cor. 2° Ciclo-18% de remoção de cor. A reação Fenton apresenta caráter homogêneo, podendo coexistir também, uma parcela de Fenton heterogêneo.</p>

6. CONCLUSÕES

O aumento na temperatura e no tempo de calcinação da amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na proporção 80/20, pode contribuir para que os compostos orgânicos sejam eliminados na etapa de calcinação, uma vez que, os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras calcinadas a 400, 450 e 500° C apresentaram bandas referentes ao precursor sulfato ferroso.

A elevação do tempo e o aumento na temperatura de calcinação podem favorecer a formação de fases da hematita e do dióxido de titânio, visto que, no difratograma de raios X da amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -400°C não foi observada formação de fases do óxido de ferro ou do dióxido de titânio. Na amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -450°C apenas dois picos foram associados à fase romboédrica da hematita, enquanto que na amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -500°C foram encontrados quatro picos referentes a essa mesma fase do óxido de ferro.

As amostras produzidas não demonstraram eficiência para fotocatalise quando utilizadas baixas concentrações de catalisador (0,1 g/L). No ensaio de fotocatalise para a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -450°C, com 1g/L de catalisador foi obtida uma remoção de cor de 42,5%. Apesar deste resultado, considerando a eficiência do TiO_2 puro que conseguiu degradar 20,79% de cor com uma concentração de 0,1 g/L, torna-se viável utilizar apenas o TiO_2 para fotocatalise, ao invés do catalisador misto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

O catalisador produzido, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na proporção 80/20, apresentou eficiência e velocidade de degradação do composto orgânico superiores àquelas obtidas para os catalisadores puros (Fe_2O_3 ou TiO_2).

Com uma relação de AM:H₂O₂:Ferro de 50mg/L:24mg/L:56mg/L, obtêm-se aproximadamente 100% de degradação do corante em apenas 2 min de reação.

O processo Fenton, atuou em ampla faixa de pH (3 a 9), alcançando altas porcentagens de remoção de cor.

A amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -450°C mostrou baixa eficiência para reuso, sendo alcançada uma porcentagem de remoção de cor do corante de 18%, o que pode ser atribuído ao fato de que uma parcela do ferro presente no catalisador pode estar sendo lixiviada para a solução. Portanto, a reação Fenton apresenta caráter homogêneo, podendo coexistir também, uma parcela de Fenton heterogêneo.

REFERÊNCIAS

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. **Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo.** 2005, 158 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

AQUINO NETO, S.; MAGRI T. C.; SILVA, G. M.; Andrade, A. R. Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para curso de graduação em Química. **Quim. Nova**, v. 34, n. 8, p. 1468-1471, 2011.

ARAÚJO, D.S.; DINIZ, V.C.S.; DANTAS, J.; ARAÚJO, P.M.A.G.; VIANA, R.S.; JUNIOR, S.A.; TORQUATO, R.A.; COSTA, A.C.F.M. Avaliação da fotoluminescência do TiO₂ sintetizado pelo método Pechini. **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 350-360, 2017.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 186, p.1-16, 2013.

BARBOSA, A. I.; ZANATTA, L. D.; ESPIMPOLO, D. M.; SILVA, D. L.; NASCIMENTO, L. F.; ZANARDI, F. B.; FILHO, P. C. S.; SERRA, O. A.; IAMAMOTO, Y. Magnetic diatomite (Kieselguhr)/Fe₂O₃/TiO₂ composite as an efficient photo-Fenton system for dye degradation. **Solid State Sciences**, v. 72, p. 14-20, 2017.

BATISTA, P. S. **Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio.** 2010, 122 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

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

BONANCÊA, C. E. **Estudo espectroscópico de processo de degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de corantes.** 2010, 154f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

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

CONG, Y.; LI, Z.; ZHANG, Y.; WANG, Q.; XU, Q. Synthesis of α -Fe₂O₃/TiO₂ nanotube arrays for photoelectro-Fenton degradation of Phenol. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 356-363, 2012.

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 pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2.3, p. 14-19, 2007.

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

DU, Y.; ZHAO, L.; ZHANG, Y. Roles of TaON and Ta₃N₅ in the visible-Fento-like degradation of atrazine. **Journal of Hazardous Materials**, v. 267, 55-61, 2014.

DUNN, J. G.; GONG, W.; SHI, D. A Fourier transform infrared study of the oxidation of pyrite. **Thermochimica acta**, v. 208, p. 293-303, 1992.

DUTRA, D. A. M. **Avaliação do Fotossensibilizador Azul de Metileno em Diferentes Formulações Para Uso em Terapia Fotodinâmica.** 2013, 62 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Odontológicas) - Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

FABRÍCIO, T. N. R.; BRAGA, M. A.; GOMES, T. R. S.; VASCONCELOS, A. K. P.; AQUINO, M. D., ARAÚJO, R. Produção de biossurfactante e biodegradação no cultivo

de *Geobacillus stearothermophilus* com corante Azul de Metileno. **Anais do V CONNEPI**, 2010.

FERREIRA, I.V.L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 2005, 160 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) -Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

IOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBER, N. Processos Oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Gestão, Educação e Tecnologia Digital**, V. 18, n.1, p. 79-91, 2014.

FRANÇA. M.D. **Degradação de paracetamol empregando Tecnologia Oxidativa Avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar**. 2011, 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2011.

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.

HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, p. 115-129, 1999.

INMET, In. Instituto nacional de meteorologia. 2017.

KOSERA, V. S. **Estudo da degradação de triclosan via fotocatalise heterogênea utilizando semicondutor livre e imobilizado**. 2017, 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2017.

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

LIMA, L. C. **Espinélios do sistema Mg_2TiO_4 - Mg_2SnO_4 obtidos pelo método Pechini-modificado: propriedades fotocatalíticas e antiadesão microbiana.** 2016, 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, 2016.

MAHADIK, M.A.; SHINDE, S.S.; MOHITE, V.S.; KUMBHAR, S.S.; MOHOLKAR, A.V.; RAJPURE, K.Y.; GANESAN, V.; NAYAK, J.; BARMAN, S.R.; BHOSALE, C.H. Visible light catalysis of rhodamine B using nanostructured Fe_2O_3 , TiO_2 and TiO_2/Fe_2O_3 thin films. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 133, p. 90-98, 2014.

MARTINS, L.M. **Estudo da aplicação de Processos Oxidativos Avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reuso.** 109 f. 2011. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente), Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2011.

MORAIVA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, C. S. Avaliação de Processo Oxidativo Avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitária com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Quim. Nova**, v. 34, n. 8, p. 1370-1377, 2011.

MOREIRA, E. I. R. **Remoção de compostos recalcitrantes de água para consumo humano pelo processo Fenton heterogêneo.** 2013, 84 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia e Qualidade Alimentar) - Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2013.

OLIVEIRA, A.L.M. **Síntese e Caracterização de pós e filmes finos de $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$.** 2013, 213 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, 2013.

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

PALANISAMY, B.; BABU, C. M.; SUNDARAVEL, B.; ANANDAN, S.; MURUGESAN, V. Sol-gel synthesis of mesoporous mixed Fe_2O_3/TiO_2 photocatalyst:

Application for degradation of 4-chlorophenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 252-253, p. 233-242, 2013.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, Ano 29, v. 5, 2013.

PIMENTEL, J. G.; BICALHO, S. F.; GONÇALVES, O. R. R.; BONOMO, R. C. F.; FONTAN, R. C. I.; RODRIGUES, L. B. Obtenção de dados de equilíbrio de sistemas aquosos bifásicos formados por álcool e sais para extração de corantes têxteis. **Revista Acadêmica Digital Blucher Chemical Engineering Proceedings**, n. 1, v. 2, 2015.

QUEIROZ, M. T. A. et al. Gestão de resíduos na indústria têxtil e sua relação com a qualidade da água: estudo de caso. **Iberoamerican Journal of Industrial Engineering**, v. 8, n. 15, p. 114-135, 2016.

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

RIBEIRO, P.C.; LIRA, H.L.; SASAKI, J.M.; COSTA, A.C.F.M. Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO₂ obtido pelo método Pechini. **Revista Matéria**, v.17, n.2, p. 988-996, 2012.

RODRIGUES FILHO, G. M. **Adsorção do corante amarelo reativo BF-4G 200% por argila esmectita**. 2012, 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

RUALES-LONFAT. C.; BARONA, J.F.; SIENKIEWICZ, A. BENSIMON, M.; VÉLEZ-COLMENARES, J.; BENÍTEZ, N.; PULGARÍN, C. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 497–508, 2015.

SANTOS, L. M. **Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea.** 2017, 135 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, 2017.

SILVA, A. C. **Fotocatalisadores heterogêneos magnéticos baseados em óxidos de ferro para produção de hidrogênio via fotólise da água ou para oxidação de compostos orgânicos.** 2013, 121 f. Tese (Doutorado em Ciências-Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

SILVA, M.R.S. **Obtenção de pós e filmes finos do sistema SrTiO₃:Nd.** 2010, 88 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade federal da Paraíba, 2010.

SILVA, T. C. F.; SILVA, C. M.; REIS, C.; BELLATO, C. R.; LUCIA, L. A. Application of Photo-oxidative Processes for the Remediation of Bleached Kraft Pulp Effluent. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 11214-11220, 2010.

SILVA, V.T. **Influência da dopagem com Cu²⁺ no TiO₂ em suas propriedades fotocatalíticas.** 2017, 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, 2017.

SOARES, I.C.C. **Estudo da influência de diferentes grupos funcionais em corantes têxteis na aplicação de processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) para descoloração e remediação dos seus efluentes.** 2016, 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

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

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 International**, v.39, p. 8633-8640, 2013.

TSEGE, E.L.; ATABAEV, T.S.; HOSSAIN, M.A. LEE, D.; KIM, Hyung-Kook.; HWANG, Yoon-Hwae. Cu-doped flower-like hematite nanostructures for efficient water splitting applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 98, p. 283-289, 2016.

VICTORINO, C. J. A. **Planeta água morrendo de sede: uma visão analítica na metodologia do uso e abuso dos recursos hídricos**. EDIPUCRS, 2007.

YESILADA, O.; ASMA, D. CING, S. Decolorization of textile dyes by fungal pellets. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 933-938, 2003